



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110660966 B

(45) 授权公告日 2021.06.25

(21) 申请号 201810687494.3

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2018.06.28

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 102714291 A, 2012.10.03

申请公布号 CN 110660966 A

CN 102844917 A, 2012.12.26

(43) 申请公布日 2020.01.07

US 2005175901 A1, 2005.08.11

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院

审查员 孙蕊

地址 518057 广东省深圳市南山区高新园

南区粤兴一道18号香港理工大学产学

研大楼205室

(72) 发明人 姚海民 郭镇斌 高阳

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所

44237

代理人 官建红

(51) Int. Cl.

H01M 4/134 (2010.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

非均匀锂离子电池负极片及锂离子电池

(57) 摘要

本发明涉及锂离子电池技术领域,具体提供一种非均匀锂离子电池负极片、锂离子电池。所述非均匀锂离子电池负极片,包括负极集流体以及附着于所述负极集流体表面的负极活性材料层,所述负极活性材料层中含有在锂化和脱锂过程中体积发生变化的合金型负极活性材料,且自所述负极集流体表面向外,所述合金型负极活性材料的含量逐渐增多。本发明的负极片结构能够有效减轻锂化和脱锂过程中合金型负极活性材料巨大的体积变化对电池性能的负面影响,从而改善锂离子电池的电化学性能。



1. 一种非均匀锂离子电池负极片,包括负极集流体以及附着于所述负极集流体表面的负极活性材料层,其特征在于,所述负极活性材料层中含有在锂化和脱锂过程中体积发生变化的合金型负极活性材料,且该电极中负极活性物质在紧邻于集流体表面的区域含量为0%,且自所述负极集流体表面向外,所述合金型负极活性材料在负极活性材料层中的含量越来越高。

2. 如权利要求1所述的非均匀锂离子电池负极片,其特征在于,所述合金型负极活性材料为硅基材料、锗基材料、砷基材料、铝基材料、锡基材料中的任一种。

3. 如权利要求1或2所述的非均匀锂离子电池负极片,其特征在于,所述负极活性材料层中,所述合金型负极活性材料的含量为线性增加或者梯度增加。

4. 如权利要求1~2任一项所述的非均匀锂离子电池负极片,其特征在于,距所述集流体表面最远处,所述合金型负极活性材料的最高质量含量不超过85%。

5. 如权利要求2所述的非均匀锂离子电池负极片,其特征在于,所述硅基材料为纳米硅颗粒、纳米硅合金颗粒、硅氧碳复合材料、纳米硅/二氧化硅复合材料中的任一种。

6. 如权利要求2所述的非均匀锂离子电池负极片,其特征在于,所述锡基材料为锡基氧化物、锡基复合氧化物、锡基合金、锡基复合物中的任一种。

7. 如权利要求2所述的非均匀锂离子电池负极片,其特征在于,所述锗基材料为纳米锗颗粒、纳米锗合金颗粒、纳米锗复合材料、锗氮碳复合材料、锗碳纳米纤维复合材料中的任一种;

和/或,所述砷基材料为纳米砷颗粒、砷基合金、砷基复合物中的任一种;

和/或,所述铝基材料为铝基薄膜、铝基合金、铝基复合物中的任一种。

8. 如权利要求1~2任一项所述的非均匀锂离子电池负极片,其特征在于,所述负极活性材料层中还含有导电剂和粘结剂。

9. 一种锂离子电池,包括正极极片、隔膜、负极片、非水电解液和电池外壳,其特征在于,所述负极片为如权利要求1~8任一项所述的非均匀锂离子电池负极片。

## 非均匀锂离子电池负极片及锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种非均匀锂离子电池负极片及锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池 (LIBs) 于20世纪60年代发明,并于1990年开始商业化。当前,用于锂离子电池的活性负极材料是理论容量仅为372mAh/g的石墨,而每单位质量或体积可存储在电极材料中的锂离子量通常被活性物质的理论比容量所限制。因此,大容量锂离子电池负极材料的研究与应用已成为提高电池性能的关键。在理论上,一些可以与锂组成合金系统的金属或类金属都可作为锂离子电池负极材料。这些负极材料统称为合金型负极活性材料。与传统的石墨负极相比,合金型负极活性材料由于其具有更高的锂离子存储容量和更低的贮锂电位而被广泛研究。在已知的合金型负极活性材料中,硅因其具有4200mAh/g的超高理论质量比容量、低脱锂电位、地壳含量丰富、低成本等特点而被认为可以作为下一代锂离子电池极的负极材料。然而,超高理论比容量的硅基锂离子电池的使用寿命却比碳基锂离子电池的寿命更短。其主要原因归因于在锂化和脱锂过程中,硅颗粒巨大的体积变化,经常达到300~400%,导致电极材料发生破裂、粉碎以及和粘合剂和导电剂脱离。随着负极材料微裂纹的出现,更多的硅与电解质接触并发生反应,形成固体电解质相 (SEI膜) 层。由于在锂化和脱锂过程中,硅颗粒的循环体积变化,SEI膜层反复破裂和再次形成,不断的消耗硅和电解质,导致锂离子电池容量发生衰减。同样的巨大的体积变化问题也出现在多数活性材料中,例如锡基负极材料 (包括锡基氧化物、锡基复合氧化物、锡基合金和锡基复合物4类) 的体积变化可达300%。为了延长锂离子电池的使用寿命,保持其高容量的优点,以硅基锂离子电池为例,人们发展了以下技术:

[0003] (1) 通过施加碳包覆外涂层来抑制锂化和脱锂过程中硅颗粒的体积变化。然而这种策略的应用有限,原因在于有研究表明碳包覆会促进而不是抑制锂化器件硅颗粒的断裂。

[0004] (2) 采用中空结构,如多孔硅或卵黄-壳结构 (yolk-shell structured) 的硅,以适应锂化引起的体积变化。这种方法需要复杂的制造工艺,目前仅在实验室可以生产,并不适用于工业化的大规模批量生产。

[0005] (3) 将整体的负极材料分成许多较小的离散负极材料,从而降低硅颗粒在循环过程中巨大的体积变化所带来的影响。但是这种方法会大大降低锂离子电池中硅的负载量,不利于电池的应用。

[0006] (4) 改变集流体的表面形貌,从而改善电极材料与集流体的界面粘结强度,使电极材料不会与集流体分层。这种技术制造工艺复杂,生产成本高昂,同样不利于工业化生产。

[0007] 综上,无论是硅基锂离子电池还是锡基锂离子电池,均未能够提出一种有效抑制体积膨胀对锂离子电池使用寿命的影响。

## 发明内容

[0008] 针对目前硅基锂离子电池或锡基锂离子电池在使用过程中容量衰减快速、循环性能差以及硅或锡负载量低且难以提升等问题,本发明提供一种非均匀锂离子电池负极片。

[0009] 进一步地,本发明还提供以本发明非均匀锂离子电池负极片作为负极的锂离子电池。

[0010] 为实现上述发明目的,本发明的技术方案如下:

[0011] 一种非均匀锂离子电池负极片,包括负极集流体以及附着于所述负极集流体表面的负极活性材料层,所述负极活性材料层中含有在锂化和脱锂过程中体积发生变化的合金型负极活性材料,且自所述负极集流体表面向外,所述合金型负极活性材料的含量逐渐增加。

[0012] 进一步地,一种锂离子电池,包括正极片、隔膜、负极片、非水电解液和电池外壳,所述负极片为如上所述的非均匀锂离子电池负极片。

[0013] 本发明提供的非均匀锂离子电池负极片的技术效果为:

[0014] 相对于现有技术,本发明上述提供的非均匀锂离子电池负极片,通过对负极集流体表面上对在锂化和脱锂过程中体积发生巨大的变化的合金型负极活性材料进行非均匀化,组装成锂离子电池时,锂离子电池的容量保留率相对于合金型负极活性材料均匀分布的锂离子电池的容量保留率更高,即本发明的非均匀分布结构能够有效减轻锂化和脱锂过程中负极活性材料巨大的体积变化对电池性能的负面影响,从而改善锂离子电池的电化学性能。

[0015] 本发明提供的锂离子电池的技术效果为:

[0016] 本发明的锂离子电池,由于采用上述非均匀化的锂离子电池负极片,锂离子电池具有更好的容量保持率,从而具有更长的使用寿命。

## 附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0018] 图1为常规合金型负极活性材料负极片截面示意图,其中,均一的颜色表示合金型负极活性材料的含量均匀分布;

[0019] 图2为本发明合金型负极活性材料负极片结构示意图,其中,颜色的深浅表示合金型负极活性材料含量的高低,颜色越淡表示合金型负极活性材料的含量越低;

[0020] 图3为对比例(常规硅基负极片)截面的SEM和硅元素能量色散X射线光谱(EDS)图;

[0021] 图4为本发明实施例硅基负极片截面的SEM和硅元素能量色散X射线光谱(EDS)图;

[0022] 图5为由对比例(常规硅基负极片)制备得到的锂离子半电池在210mA/g电流密度和电压范围从0.01~1.2V下第1、2、10、30、50、100、200、300次循环之后的电压曲线;

[0023] 图6为本发明实施例硅基负极片制备得到的锂离子半电池在210mA/g电流密度和电压范围从0.01~1.2V下第1、2、10、30、50、100、200、300次循环之后的电压曲线;

[0024] 图7为本发明实施例的硅基负极片和对比例的硅基负极片分别组装成锂离子半电

池的循环曲线；

[0025] 图8为本发明硅基负极片与常规硅基负极片在第一次循环时随硅负载量增加其面积比容量变化曲线；

[0026] 图9为本发明硅基负极片与常规硅基负极片对比随硅负载量增加在循环过程中的面积比容量的变化曲线；

[0027] 其中,1-负极集流体;2-负极活性材料层。

### 具体实施方式

[0028] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0029] 如图2所示,本发明实例提供一种非均匀锂离子电池负极片。该非均匀锂离子电池负极片包括负极集流体1以及附着于该负极集流体1表面的负极活性材料层2,所述负极活性材料层2中含有在锂化和脱锂过程中体积发生变化的合金型负极活性材料,且自所述负极集流体1表面向外,所述合金型负极活性材料的含量逐渐增加。

[0030] 下面对本发明的技术方案做进一步的详细解释。

[0031] 本发明中,涉及的所述合金型负极活性材料为硅基材料、锆基材料、砷基材料、铝基材料、锡基材料中的任一种。

[0032] 为了便于说明,以硅基负极片作为例子进行解释。常规的硅基负极片结构可以如图1的模拟截面所示,具体是将硅基负极浆料涂覆于负极集流体1表面经干燥、辊压等工序形成一层附着于负极集流体1表面的硅负极活性材料层2,由于硅基负极浆料是搅拌均匀的,形成的硅基负极活性材料层2中,硅均匀地分布在硅基负极活性材料层2内,因此可将常规的硅基负极片称作均匀硅基负极片。而本发明所提供的非均匀锂离子电池负极片,具体可以如图2的模拟截面图所示,自负极集流体1表面向外,合金型负极活性材料如硅基材料在负极活性材料层2中的含量越来越高,即在靠近负极集流体1表面的负极活性材料中,硅基材料的含量低,而越远离负极集流体1的表面,硅基材料的含量越来越高。由于硅基电极(硅基负极片)的体积变化与硅含量成正比,锂化后非均匀分布硅基电极体积膨胀也不均匀。在靠近负极集流体的位置,电极材料的硅含量较低,体积膨胀很小,而在远离负极集流体的位置上,电极材料的硅含量较高,那么其体积变化相对较大,而硅基负极片的整体硅材料可达到常规含量,如60~80%,总体上,降低了电极材料的体积变化幅度,保证电极材料的牢固,从而有利于延长锂离子电池的使用寿命。同样地,其他合金型负极活性材料如锡基电极(锡基负极片)的体积变化也与锡含量成正比,因此也具有类似的效果。锆基材料、砷基材料、铝基材料中的任一种,均有类似的效果。

[0033] 优选地,所述硅基材料为纳米硅颗粒、纳米硅合金颗粒、硅氧碳复合材料、纳米硅/二氧化硅复合材料中的任一种。当然,硅材料不局限于上述这几种,也可以是硅的其他形式的材料。

[0034] 优选地,所述锡基材料为锡基氧化物、锡基复合氧化物、锡基合金、锡基化合物中的任一种。

[0035] 优选地,所述锆基材料为纳米锆颗粒、纳米锆合金颗粒、纳米锆复合材料、锆氮碳

复合材料、锗碳纳米纤维复合材料中的任一种。

[0036] 优选地,所述砷基材料为纳米砷颗粒、砷基合金、砷基复合物中的任一种。

[0037] 优选地,所述铝基材料为铝基薄膜、铝基合金、铝基复合物中的任一种。

[0038] 优选地,合金型负极活性材料的含量变化可以线性增加,也可以呈梯度增加。通过逐渐增加合金型负极活性材料的含量,可以有效减轻锂化和脱锂过程中合金型负极活性材料巨大的体积变化对电池性能的负面影响。

[0039] 优选地,距所述集流体表面最远处,所述合金型负极活性材料的最高质量含量不超过85%。合金型负极活性材料含量过高,其他辅助性的材料如导电剂、粘结剂含量偏低,不利于导电、粘结及束缚合金型负极活性材料,合金型负极活性材料的体积变化同样会导致负极活性材料容易发生脱落。

[0040] 进一步优选地,负极活性材料层2中还含有导电剂、粘结剂。通过导电剂的作用,提高负极片的导电性;而粘结剂则起到将负极活性层中各个组分进行粘合,并与负极集流体进行粘结的作用。根据需要还可以添加增塑剂,增塑剂一方面起到提高负极浆料的粘稠度,便于涂覆,另一方面则起到提高对合金型负极活性材料的束缚强度,提高电极韧性。

[0041] 在具体的锂离子电池中,导电剂可以是乙炔黑、Super P、碳纳米管,也可以是其他适用于锂离子电池的导电剂。粘结剂、增塑剂的类型为锂离子电池领域常用的材料类型,在此不展开详细的描述。

[0042] 优选地,所述负极集流体1为铜箔。

[0043] 正由于本发明提供的非均匀锂离子电池负极片所具有的上述优点,本发明还进一步提供一种锂离子电池。所述锂离子电池包括正极片、负极片、用于隔离所述正极片和负极片的隔膜、非水电解液和电池外壳,所述的负极片为如上所述的非均匀锂离子电池负极片。

[0044] 优选地,在所提供的锂离子电池中,涉及的非均匀锂离子电池负极片中,距负极集流体最远处,合金型负极活性材料的质量含量为60~85%。

[0045] 其中,所述隔膜为常见的聚乙烯、聚丙烯为主的隔膜,如Celgard 2400隔膜,也可以是陶瓷隔膜。

[0046] 所述正极片为锂离子电池常规技术和常规材料,为节约篇幅,在此不再详加论述。

[0047] 所述非水电解液中的电解质为 $\text{LiPF}_6$ ,溶剂为EC、PC、EMC、DMC和DEC中至少一种,所述电解质浓度为0.8~1.5mol/L,具体如1mol/L  $\text{LiPF}_6$ 的EC、DEC (v/v=1:1) 混合溶液。锂离子电池的制作方法按照本领域技术人员常见的方法制作即可,因此,为了节约篇幅,在此不再详加论述。

[0048] 为更有效的说明本发明的技术方案,下面通过多个具体实施例说明本发明的技术方案。

[0049] 实施例

[0050] 一种锂离子电池,其负极片为非均匀锂离子电池负极片,实施例制备过程可以描述如下:

[0051] (a). 通过在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中直接混合乙炔黑和粘合剂聚偏氟乙烯(PVDF)来制备不含硅的混合物浆液。

[0052] (b). 将浆液涂布在铜箔上,为了增强颗粒间的接触,将复合电极浆液辊压,接着在模具中以80℃聚合固化。

[0053] (c).通过在NMP中直接混合较低含量的纳米硅颗粒、乙炔黑和粘合剂PVDF来制备混合物浆液。

[0054] (d)将浆液涂布在步骤(a)所获含一层电极材料的铜箔上,为了增强颗粒间的接触,将复合电极辊压,接着在模具中以80℃聚合固化。

[0055] (e).进一步提高混合物中纳米硅颗粒的质量含量,重复制备浆液、涂布在步骤(d)所获含两层电极材料的铜箔上,为了增强颗粒间的接触,将复合电极辊压,接着在模具中以80℃聚合固化;

[0056] (f).继续提高混合物中纳米硅颗粒的质量含量制备浆液、涂布在上一步骤所获含多层电极材料的铜箔上,直至最外层硅纳米颗粒的含量为70%。接着在模具中以80℃聚合固化3小时。最后,将得到的复合电极在120℃的真空烘箱中干燥过夜。

[0057] 所得的非均匀锂离子电池负极片的截面结构如图4所示。图4为左侧为扫描电镜(SEM)图,右侧为EDS能谱图。从EDS能谱图中可知自铜箔向外,黑点越来越密集,也就是硅纳米颗粒的含量逐渐升高,最高含量为70%,负极粘结剂为聚偏氟乙烯(PVDF)、导电剂为乙炔黑。以金属锂片为对电极,Celgard 2400为隔膜,1mol/L  $\text{LiPF}_6$ 的EC、DEC(v/v=1:1)及添加剂5%FEC、1%VC混合溶液为电解质溶液,装配成纽扣型半电池。

[0058] 对比例

[0059] 一种锂离子电池,其负极片为均匀硅基负极片,对比例制备过程可以描述如下。首先,通过在N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中直接混合纳米硅颗粒,乙炔黑和粘合剂PVDF来制备混合物浆液。然后,将浆液涂布在铜箔上,为了增强颗粒间的接触,将复合电极辊压,接着在模具中以80℃聚合固化3小时。最后,将得到的复合电极在120℃的真空烘箱中干燥过夜。以金属锂片为对电极,Celgard 2400为隔膜,以1mol/L  $\text{LiPF}_6$ 的EC、DEC(v/v=1:1)及添加剂5%FEC、1%VC混合溶液为电解质溶液,装配成纽扣型半电池。

[0060] 为了比较实施例及对比例所提供的锂离子电池中硅基负极片,下面对它们进行相关的性能测试。

[0061] (一)扫描电镜观测和硅元素EDS能谱分析

[0062] 对实施例和对比例的硅基负极片进行SEM、EDS测试,结果如图4所示;对比例的结果如图3所示。

[0063] 从图3和图4可知,对比例的硅元素均匀分布在硅基负极活性材料层中,而实施例的硅元素呈非均匀分布,自负极集流体表面向外,含量依次增多。具体可查阅图3和图4中的黑点,图3中的黑点自界面交界处向外,密集程度均匀,而图4的黑点,自界面交界处向外,密集程度越来越高。

[0064] (二)锂离子电池电化学性能测试

[0065] 分别对比例的锂离子半电池及实施例的锂离子半电池进行测试,具体如下:

[0066] 采用武汉蓝电公司生产的型号为CT 2001A的电池测试系统进行电化学性能测试,采用武汉蓝电公司生产的型号为CT 2001A的电池测试系统进行电化学性能测试,测试条件:210mA/g电流密度;电压范围0.01~1.2V(相对于 $\text{Li}/\text{Li}^+$ );记录第1、2、10、30、50、100、200、300次循环之后的电压曲线,具体如图5、6所示;同时整理出两者的循环曲线,具体如图7所示。

[0067] 从图5、6中可知,实施例的锂离子电池初始放电和充电容量分别为3868mAh/g和

2930mAh/g,而对比例(均匀硅基电极)的锂离子电池分别为3939mAh/g和2589mAh/g。本发明实施例提供的锂离子电池第一次循环库仑效率为76%,相比对比例(均匀硅基电极)的锂离子电池第一次循环库仑效率66%提高了10%。

[0068] 由图7可知,在500次循环之后,本发明实施例的锂离子电池容量为384mAh/g,比对比例(均匀硅基电极)的锂离子电池提高了19倍。同时,比较两组电极的容量保留率,在500次循环之后,本发明实施例的锂离子电池的容量(脱锂过程中)保留率为13.2%,比对比例(均匀硅基电极)的锂离子电池高约17倍。

[0069] 同时,本发明还研究了硅基负极片中硅负载量对其电化学性能的影响,具体如图8和图9所示。从图8和图9可知,在一定范围内随着硅负载量的增加,非均匀锂离子电池负极片的面积比容量(areal capacity)将显著增加。而均匀硅基电极的面积比容量对于硅负载量的增加不敏感。图8和9中计算硅负载量是指集流体单位面积上的硅质量,即硅负载量=硅质量/集流体面积,研究比较了均匀电极与非均匀电极中硅负载量从约0.5mg/cm<sup>2</sup>增加至约4.0mg/cm<sup>2</sup>对电池性能的影响(使用中希望电池容量越大越好);同样的,面积比容量表示集流体上单位面积所能提供的容量,即面积比容量=电池总容量/集流体面积。

[0070] 综合实施例、对比例及硅负载量对电化学性能的影响研究结果可知,与均匀电极相比,非均匀锂离子电池负极片可以提高硅基锂离子电池的第一次循环库仑效率、提高锂离子电池容量和锂离子电池容量保留率,还能有效提高负极的硅负载量,并且提高相同硅负载条件下的面积比容量,从而整体上改善硅基锂离子电池的电化学性能。

[0071] 以上所述为本发明较佳的实施例,并不用以限制本发明。凡在本发明所提出的利用非均匀化活性材料含量来提高电化学性能的概念之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包括在本发明的保护范围之内。





图1



图2

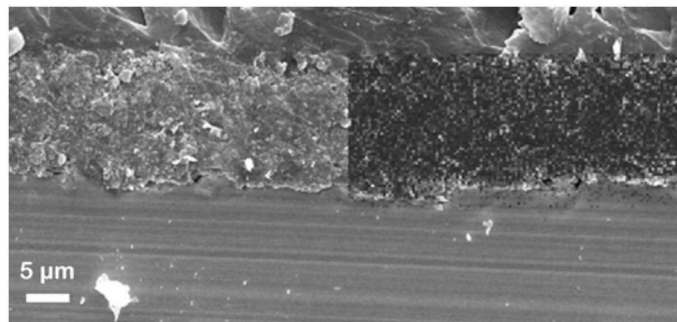


图3

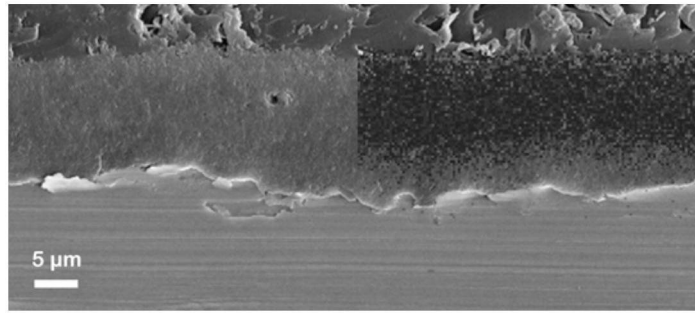


图4

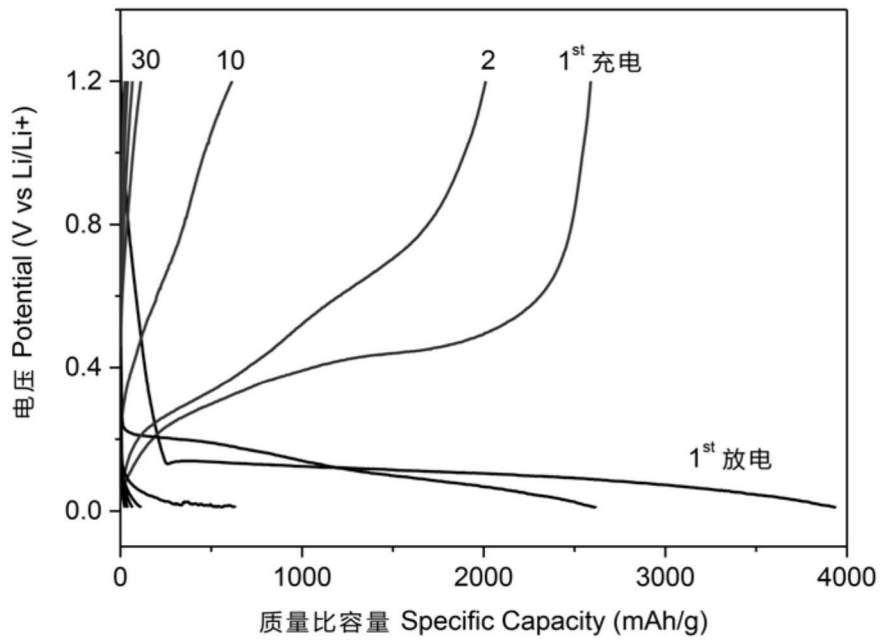


图5

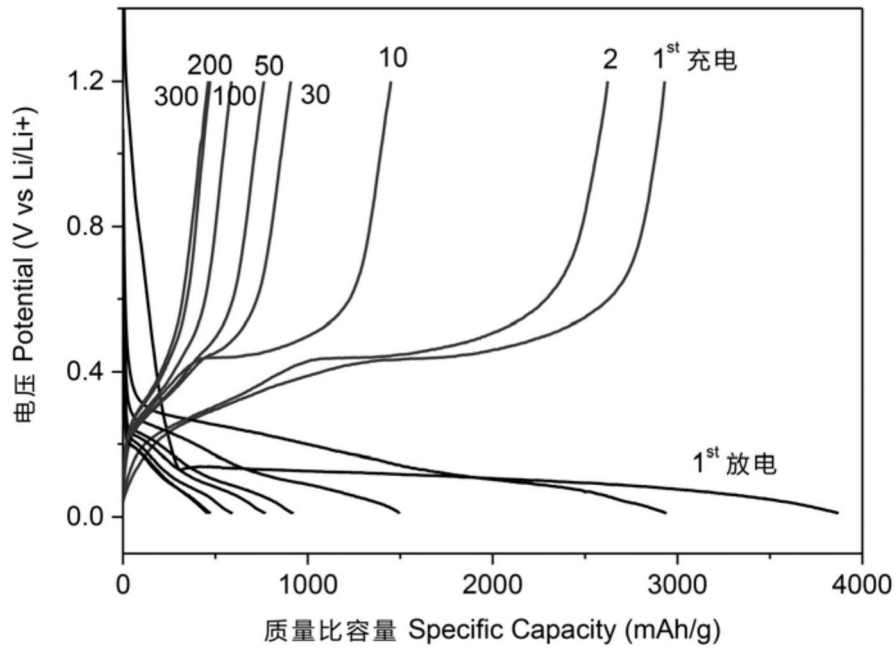


图6

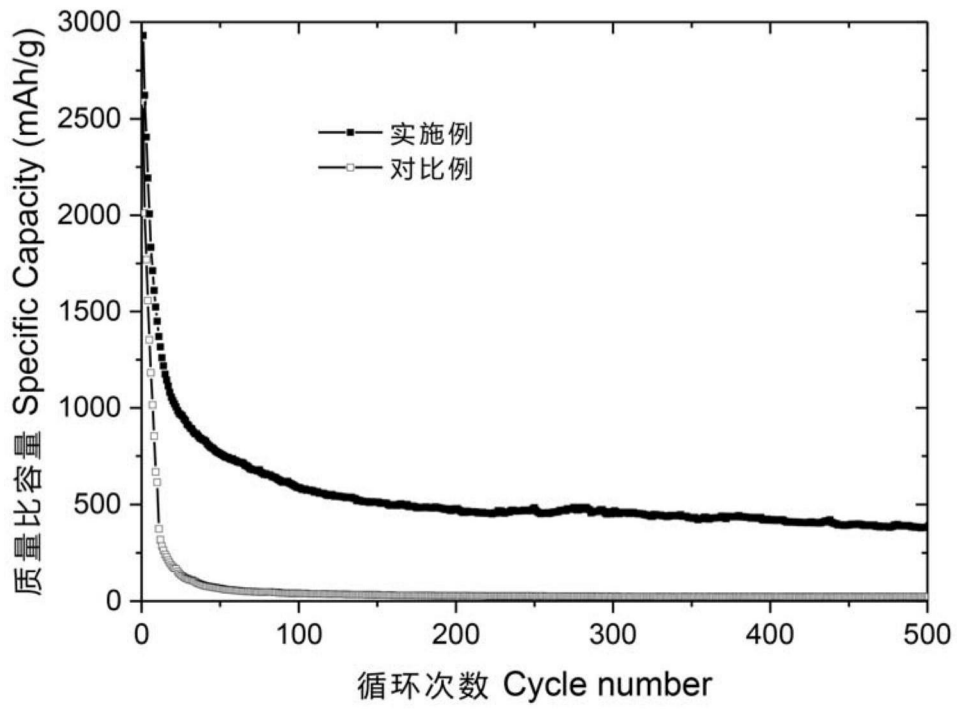


图7

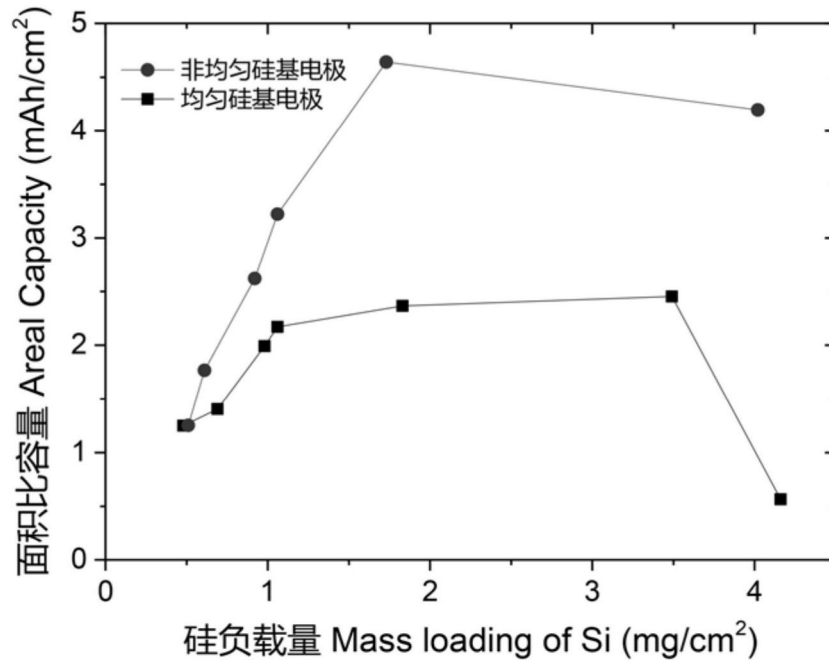


图8

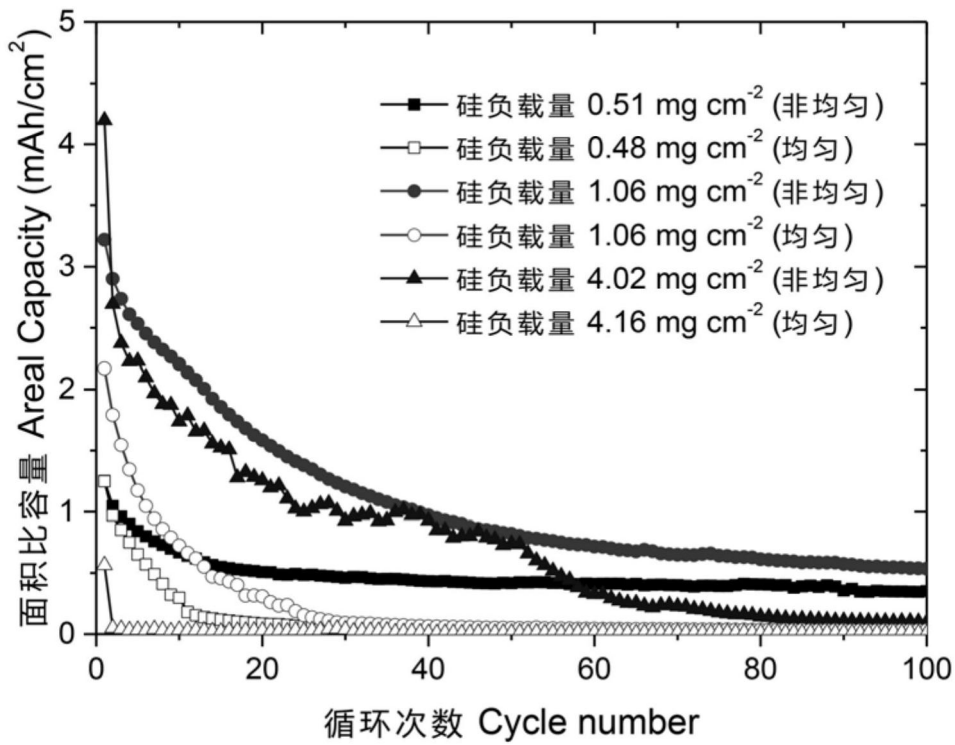


图9