



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116154093 A

(43) 申请公布日 2023.05.23

(21) 申请号 202211289591.X

(22) 申请日 2017.12.20

(62) 分案原申请数据

201711387971.6 2017.12.20

(71) 申请人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路2号

(72) 发明人 王钺汶 黄起森 黄华锋 梁成都

(74) 专利代理机构 北京华进京联知识产权代理
有限公司 11606

专利代理师 王永莉

(51) Int. Cl.

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

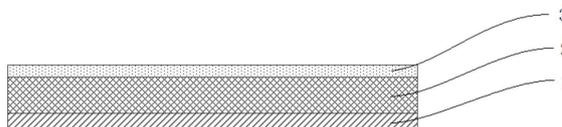
权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种负极极片,其制备方法及电化学装置

(57) 摘要

本申请涉及储能领域,具体讲,涉及一种负极极片,其制备方法及电化学装置。本申请的负极极片包括负极集流体和设置于负极集流体至少一个表面上的、含有负极活性物质的负极膜片,在至少一个负极膜片远离集流体的一侧的表面上设置有多孔无机介电层;多孔无机介电层的厚度为20nm~2000nm,多孔无机介电层中不含有粘结剂。本申请的负极极片可以缓解大电流充电下负极表面析锂、稳定负极界面、减轻负极与电解液副反应,从而提高电芯的循环寿命、降低电芯内短风险并提高电芯高温寿命。



1. 一种负极极片,包括负极集流体和设置于所述负极集流体至少一个表面上的、含有负极活性物质的负极膜片,其特征在于,

在至少一个所述负极膜片远离所述集流体的一侧的表面上设置有多孔无机介电层;所述多孔无机介电层的厚度为20nm~2000nm,所述多孔无机介电层中不含有粘结剂,单位面积所述多孔无机介电层的质量为 $0.03\text{g}/\text{m}^2\sim 7.0\text{g}/\text{m}^2$;

所述多孔无机介电层为多层复合结构,包括至少设置于所述负极膜片表面的第一多孔无机层,以及远离所述负极膜片的第二多孔无机层;所述第二多孔无机层的平均孔径大于等于所述第一多孔无机层的平均孔径;所述第一多孔无机层中含有 AlO_x ,所述 AlO_x 的质量占所述第一多孔无机层质量的100%。

2. 根据权利要求1所述的负极极片,其特征在于,所述第二多孔无机层中含有 AlO_x ,所述 AlO_x 的质量占所述第二多孔无机层质量的50%~100%,所述第二多孔无机层中还含有Si的氧化物。

3. 根据权利要求1所述的负极极片,其特征在于,所述多孔无机介电层的厚度为30nm~1000nm,优选为50nm~500nm。

4. 根据权利要求1所述的负极极片,其特征在于,所述多孔无机介电层为纳米团簇堆积的多孔结构,所述纳米团簇之间孔隙的构成供离子传输的通道,所述孔隙的平均孔径为0.1nm~20nm。

5. 根据权利要求1所述的负极极片,其特征在于,所述多孔无机介电层的孔隙率为10%~70%,优选为20%~40%。

6. 根据权利要求1所述的负极极片,其特征在于,所述第一多孔无机层为连续状设置于所述负极膜片表面。

7. 根据权利要求6所述的负极极片,其特征在于,所述第二多孔无机层为片状或岛状分布于第一多孔无机层远离所述负极膜片一侧的表面。

8. 根据权利要求1所述的负极极片,其特征在于,所述多孔无机介电层为采用气相法制备而成,优选的,所述气相法选自原子层沉积法、化学气相沉积法、物理气相沉积法、热蒸发法中的至少一种。

9. 根据权利要求1所述的负极极片,其特征在于,所述多孔无机介电层中含有 AlO_x , $1.35\leq x\leq 1.54$,优选的,x的含量为1.45~1.5;

优选的,所述多孔无机介电层中所述 AlO_x 的质量占所述多孔无机介电层质量的50%~100%,优选为80%~100%;

更优选的,所述多孔无机介电层中还含有Si的氧化物、Si的氮化物、Si的氟化物、Ti的氧化物、Ti的氮化物、Ti的氟化物、Zn的氧化物、Zn的氮化物、Zn的氟化物、Mg的氧化物、Mg的氮化物、Mg的氟化物、Zr的氧化物、Zr的氮化物、Zr的氟化物、Ca的氧化物、Ca的氮化物、Ca的氟化物、Zn的氧化物、Zn的氮化物、Zn的氟化物、Ba的氧化物、Ba的氮化物和Ba的氟化物中的至少一种。

10. 根据权利要求1所述的负极极片,其特征在于,所述负极活性物质包括天然石墨、人造石墨、软碳、硬碳、硅、硅氧化合物、硅碳复合物和锂金属中的至少一种。

11. 一种负极极片的制备方法,其特征在于,至少包括以下步骤:

在负极集流体的至少一个表面上制备负极膜片;

在所述负极膜片远离所述集流体的一侧的表面上采用气相沉积的方法制备多孔无机介电层；

所述多孔无机介电层的厚度为20nm~2000nm,所述多孔无机介电层中不含有粘结剂；单位面积所述多孔无机介电层的质量为 $0.03\text{g}/\text{m}^2\sim 7.0\text{g}/\text{m}^2$ ；

所述多孔无机介电层为多层复合结构,包括至少设置于所述负极膜片表面的第一多孔无机层,以及远离所述负极膜片的第二多孔无机层；所述第二多孔无机层的平均孔径大于等于所述第一多孔无机层的平均孔径；所述第一多孔无机层中含有 AlO_x ,所述 AlO_x 的质量占所述第一多孔无机层质量的100%。

12. 根据权利要求11所述的制备方法,其特征在于,所述负极膜片的制备方法至少包括以下方式：

方式1:将负极活性物质、粘结剂和导电剂混合,形成负极浆料；将所述负极浆料制备于所述负极集流体表面,得到负极膜片；

方式2:将锂金属薄片制备于所述负极集流体上,得到负极膜片。

13. 根据权利要求11所述的制备方法,其特征在于,所述气相沉积法为原子层沉积法、化学气相沉积法、物理气相沉积法、热蒸发法中的至少一种。

14. 一种电化学装置,包含正极极片、负极极片、隔离膜和电解液,其特征在于,所述负极极片为权利要求1~10任一项所述的负极极片。

一种负极极片,其制备方法及电化学装置

[0001] 相关申请

[0002] 本申请为2017年12月20日申请的,申请号为CN2017113879716,名称为“一种负极极片,其制备方法及电化学装置”的中国专利申请的分案申请,在此将其全文引入作为参考。

技术领域

[0003] 本申请涉及储能领域,具体讲,涉及一种负极极片,其制备方法及电化学装置。

背景技术

[0004] 锂离子电池因具有工作电压高、能量密度大、无记忆效应、绿色环保等特点,已成为各类消费电子产品、动力产品、能源存储的主力电源,应用于人们生活的方方面面。近年来,随着市场,特别是动力电池市场对电池能量密度和充电效率要求越来越高,高容量的硅负极、以及快充技术发展迅速。

[0005] 然而,由于嵌锂反应放热的热量累积以及锂离子在负极扩散能力有限,高密度的锂离子(>2C时)快速嵌入负极不仅会导致电解液与负极界面副反应加剧,由此引起SEI增厚、电解液分解产气,还会增加析锂风险,最终反映为电芯容量快速衰减和电芯安全性能降低。此外,当高温下存储或者使用电池时,电解液与负极界面副反应加剧,同样会恶化电池产气、加剧电芯不可逆容量损失,导致电池寿命提早结束。对于锂金属电池而言,即使低密度锂离子(例如0.5C时)也足以导致锂金属表面枝晶的形成,增加电池内短路风险。

[0006] 因此,不管是锂金属,还是含硅负极或者石墨负极,都需要减少副反应,避免发生析锂。

发明内容

[0007] 本申请第一方面提出一种负极极片,

[0008] 包括负极集流体和设置于所述负极集流体至少一个表面上的、含有负极活性物质的负极膜片,

[0009] 在至少一个所述负极膜片远离所述集流体的一侧的表面上设置有多孔无机介电层;所述多孔无机介电层的厚度为20nm~2000nm,所述多孔无机介电层中不含有粘结剂,单位面积所述多孔无机介电层的质量为0.03g/m²~7.0g/m²。从而可稳定负极界面,减轻负极与电解液副反应。

[0010] 本申请第二方面提出该负极极片的制备方法,至少包括以下步骤:

[0011] 在负极集流体上制备负极膜片;

[0012] 在至少一个所述负极膜片远离所述集流体的一侧的表面上采用气相沉积的方法制备多孔无机介电层,所述多孔无机介电层的厚度为20nm~2000nm,所述多孔无机介电层中不含有粘结剂;单位面积所述多孔无机介电层的质量为0.03g/m²~7.0g/m²。

[0013] 本申请第三方面还提出含有该负极极片的化学装置。在本申请的一些实施方式

中,所述电化学装置包含正极极片、该负极极片、隔离膜和电解液。

[0014] 本申请的技术方案至少具有以下有益的效果:

[0015] 本申请的负极极片可以缓解大电流充电下负极表面析锂、稳定负极界面、减轻负极与电解液副反应,从而提高电芯的循环寿命、降低电芯内短风险并提高电芯高温寿命。

附图说明

[0016] 图1为本申请实施例中某一具体负极膜片的结构示意图,

[0017] 图2为本申请实施例中又一具体负极膜片的结构示意图,

[0018] 图3为本申请实施例中又一具体负极膜片的结构示意图,

[0019] 图4为本申请实施例中又一具体负极膜片的结构示意图。

[0020] 其中:

[0021] 1-负极集流体;

[0022] 2-负极膜片;

[0023] 3-多孔无机介电层;

[0024] 31-第一多孔无机层;

[0025] 32-第二多孔无机层。

具体实施方式

[0026] 下面通过实施例和对比例进一步说明本发明,这些实施例只是用于说明本发明,本发明不限于以下实施例。凡是对本发明技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的范围,均应涵盖在本发明的保护范围内。

[0027] 本申请实施例的目的在于提供一种负极极片,其制备方法及电化学装置。

[0028] 首先说明根据本申请实施例第一方面的负极极片。

[0029] 根据本申请实施例第一方面的负极极片,包括负极集流体和设置于负极集流体至少一个表面上的、含有负极活性物质的负极膜片,在至少一个负极膜片远离所述集流体的一侧的表面上设置有多孔无机介电层;多孔无机介电层的厚度为20nm~2000nm,多孔无机介电层中不含有粘结剂,单位面积多孔无机介电层的质量为 $0.03\text{g}/\text{m}^2\sim 7.0\text{g}/\text{m}^2$ 。

[0030] 其中,单位面积多孔无机介电层的质量的测定方法为差重法:在气相沉积制备无机介电层参数确定之前,先取负极极片调试设备参数。在该极片上裁剪20片 $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 方片,用六位数精密天平,准确称量每片质量并求得平均值,作为铜箔方片质量,记为 m_0 ;待设备参数确定后,在负极极片上沉积多孔无机介电层,并裁剪沉积了多孔无机介电层的极片20片 $50\text{mm}\times 50\text{mm}$ 方片,称量每片质量并求得平均值,记为 m_1 ,因此,单位面积多孔无机介电层质量= $(m_1-m_0)/25\text{cm}^2$ 。

[0031] 本申请实施例的负极极结构的示意图如图1~图3所示。在图1中,负极集流体1的一个表面上设置有负极膜片2,负极膜片2的表面上设置有多孔无机介电层3;在图2和图3中,负极集流体1的两个表面上均设置有负极膜片2,在图2所示的负极极片中,两个负极膜片2的表面上均设置有多孔无机介电层3,在图3所示的负极极片中,仅有一个负极膜片3上设置有多孔无机介电层3。

[0032] 本申请实施例中的负极膜片表面上设置有多孔无机介电层,首先,多孔无机介电

层的厚度为20nm~2000nm,其厚度很小,可以在几乎不改变负极极片厚度的前提下,隔绝电解液和负极活性物质,避免在高温以及快速充电情况下,电解液与负极界面发生副反应,起到了人工SEI膜的作用,有效抑制电解液分解产气问题。其次,本申请实施例的多孔无机介电层具有多孔结构,在大电流充放电时,在稳定负极界面的同时也不影响锂离子的嵌入和脱出,因此可以有效缓解大电流充电下负极表面析锂问题。再次,本申请实施例的多孔无机介电层具有介电性,即在外电场作用下具有不导电的性质,从而达到稳定负极界面,减轻负极与电解液副反应的效果。最后,多孔无机介电层中不含有粘结剂,不靠粘结剂与负极膜片粘合,避免了负极膜片表面的多孔无机介电层在循环过程中因粘结剂溶胀失效而导致剥落。

[0033] 其中,多孔无机介电层的厚度上限可为2000nm、1990nm、1950nm、1900nm、1850nm、1800nm、1750nm、1720nm、1700nm、1680nm、1650nm、1600nm、1550nm、1500nm、1450nm、1400nm、1350nm、1300nm、1250nm、1200nm、1150nm、1100nm、1050nm、1000nm、990nm、950nm、900nm、850nm、800nm、750nm、720nm、700nm、680nm、650nm、600nm、550nm、500nm、490nm、450nm、430nm、400nm、380nm、350nm、300nm;多孔无机介电层的厚度的下限可为1nm、5nm、10nm、12nm、15nm、20nm、30nm、40nm、43nm、45nm、50nm、55nm、60nm、70nm、80nm、90nm、100nm、110nm、150nm、200nm、250nm、280nm。多孔无机介电层的范围可由上限、下限的任意数据组成。如果多孔无机介电层过薄时,无法对负极膜片起到有效的保护作用;当多孔无机介电层过厚时,会影响离子在负极的嵌入和脱出,影响电池的倍率性能,并且还会降低电池的能量密度。

[0034] 作为本申请实施例的一种改进,多孔无机介电层的厚度为30nm~1000nm,优选为50nm~500nm。

[0035] 在本申请实施例中,单位面积多孔无机介电层的质量为 $0.03\text{g}/\text{m}^2\sim 7.0\text{g}/\text{m}^2$ 。单位面积多孔无机介电层的质量由多孔无机介电层的厚度、多孔无机介电层的空隙率、多孔无机介电层的孔径大小等参数有关,因此,单一控制多孔无机介电层的厚度并无法从根本上保证负极膜片表面的活性物质与电解液能够有效隔绝。本申请发现,通过控制多孔无机介电层的质量,可以保证负极膜片表面的活性物质与电解液能够有效隔绝,从而有效保证电池的动力学性能。当单位面积无机层质量过低时,负极膜片表面的介电物质含量较少,容易与电解液中的HF发生反应部分溶解,影响后续性能优化。当单位面积无机层质量过高时,容易降低无机层孔隙率,影响锂离子进入膜片,动力学性能变差。

[0036] 作为本申请实施例的一种改进,多孔无机介电层具有用于离子传输的孔隙,在微观下,本申请实施例的多孔无机介电层为纳米团簇堆积的多孔结构,纳米团簇之间孔隙的构成供离子传输的通道。多孔无机介电层的平均孔径为 $0.1\text{nm}\sim 20\text{nm}$ 。如果孔隙的平均孔径过小,容易影响离子传输性能,对电池的动力学性能带来一定的不利影响;如果孔隙的平均孔径过大,在保证上述孔隙率的基础上,造成多孔无机介电层结构过于疏松,易于塌陷,其机械性能较差,从而造成长期使用时电池的可靠性降低。

[0037] 在本申请的一些实施方式中,所述多孔无机介电层为纳米团簇堆积的多孔结构,所述纳米团簇之间孔隙的构成供离子传输的通道,所述孔隙的平均孔径为 $0.1\text{nm}\sim 20\text{nm}$ 。

[0038] 作为本申请实施例的一种改进,多孔无机介电层的孔隙率为 $10\%\sim 70\%$,多孔无机介电层的孔隙率的上限为 $70\%、68\%、65\%、60\%、55\%、50\%、45\%、42\%$,多孔无机介电层的孔隙率的下限为 $10\%、15\%、20\%、22\%、25\%、28\%、30\%、35\%、40\%$ 。多孔无机介电层

的孔隙率的范围可由上限、下限的任意数值组成。本申请实施例中的多孔无机介电层,在微观下为多个纳米颗粒无序堆积形成的,颗粒间隙构成了可供离子穿梭的孔洞,若孔隙率过小,容易影响离子传输性能,对电池的动力学性能带来一定的不利影响;若孔隙率过大,电解液与负极活性物质接触面积过大,抑制电解液副反应的效果不明显,同时,多孔无机介电层结构过于疏松,其机械性能较差,长期使用电池的可靠性降低。

[0039] 在本申请的一些实施方式中,所述多孔无机介电层的孔隙率为10%~70%,优选为20%~40%。

[0040] 其中,多孔无机层孔隙率的测定方法为:将多孔基底裁剪出两块相同面积的基底原膜,一片做任何处理,一片制备无机层,将上述两片样品分别在105℃真空干燥箱中烘干2h,取出置于干燥器中冷却后再测试,将样品用A4纸包裹平整,平铺在刀模上,用冲压机冲压,备好样品做测试用。先使用万分尺测量样品的厚度,根据样品表面积和厚度来计算样品的表观体积,多孔基底和制备了无机层的多孔基底分别记为V1、V2,再使用AccuPyc II 真密度仪测得样品的真实体积,多孔基底和制备了无机层的多孔基底分别记为V3、V4,可以得出:无机层的孔隙率=[V2-V4-(V1-V3)]/(V2-V1)*100%。

[0041] 进一步可选的,多孔无机介电层的孔隙率为20%~40%。

[0042] 作为本申请实施例的一种改进,多孔无机介电层为多层复合结构,包括至少设置于负极膜片表面的第一多孔无机层,以及远离所述负极膜片的第二多孔无机层。其结构示意图如图4所示,在图4中,负极集流体1的一个表面上设置有负极膜片2,负极膜片2的表面上设置依次有第一多孔无机层31和第二多孔无机层32。

[0043] 作为本申请实施例的一种改进,第二多孔无机层的平均孔径大于等于第一多孔无机层的平均孔径,这样的表面结构有利于电解液进入极片,提高电池动力学性能,进一步避免电解液在负极活性物质表面发生副反应,优化电芯的界面稳定性、抑制析锂问题。

[0044] 作为本申请实施例的一种改进,第一多孔无机层为连续状设置于负极膜片表面,第二多孔无机层为片状或岛状分布于第一多孔无机层远离负极膜片一侧的表面,这样的结构一方面不仅可以避免电解液与负极活性物质接触,还增加了极片表面粗糙度,增加了表层孔隙率,有利于粒子传输。

[0045] 作为本申请实施例的一种改进,多孔无机介电层为采用气相沉积法(Vapor Deposition)制备,活化的气体分子与负极膜片之间通过化学键键合,因此形成的多孔无机介电层与负极膜片的结合力较强、不易剥落,远高于常规陶瓷颗粒与粘结剂复合的涂层,避免了在长期循环过程和机械滥用情况下,无机颗粒脱落引发的电性能变差以及安全问题。同时负极膜片经过冷压处理后表面平整,因此多孔无机介电层在负极膜片表面膜层均一性良好,厚度偏差可以控制在±5%以内。

[0046] 具体的,气相沉积法包括原子层沉积法(Atomic Layer Deposition,ALD)、化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition,CVD)、物理气相沉积法(Physical Vapor Deposition,PVD)和热蒸发法(Thermal Evaporation Deposition)。作为优选的,可以采用等离子体辅助热蒸发沉积法、反应离子束溅射沉积法、电子束蒸发法、磁控溅射法、等离子体弧镀膜法。

[0047] 在本申请的一些实施方式中,所述多孔无机介电层为采用气相法制备而成,优选的,所述气相法选自原子层沉积法、化学气相沉积法、物理气相沉积法、热蒸发法中的至少

一种。

[0048] 作为本申请实施例的一种改进,多孔无机介电层中含有 AlO_x , $1.35 \leq x \leq 1.54$,优选的,x的含量为1.45~1.5。具体x的含量,可通过采用X射线光电子能谱(XPS)技术,精确分析无机层物质中Al、O的元素含量,计算得到。当采用气相法沉积的多孔无机介电层时,由于负极膜片含有粘结剂和负极活性物质,耐热性较差,因此无法对其高温加热,导致很难得到理想化学计量比的 Al_2O_3 薄膜,而 AlO_x 的化学性质与O/Al的计量比有着密切关系:当O/Al值为亚化学剂量或超化学剂量时,容易导致薄膜中含有过量的氧缺陷或氧活性离子,影响氧化铝薄膜的介电性和耐腐蚀性。本申请实施例含有O/Al值范围在1.45~1.55的 AlO_x 无机氧化物,保证负极极片外侧的多孔无机介电层具有高介电性、高硬度、耐磨性强的性质。

[0049] 作为本申请实施例的一种改进,多孔无机介电层中 AlO_x 的质量占多孔无机介电层总质量的50%~100%,进一步可以为80%~100%。由于氧化铝具有化学性质稳定、机械强度高、热传导性好、绝缘性好等优点,因此本申请实施例中负极表面的多孔无机介电层的无机物以氧化铝为主。

[0050] 具体的,多孔无机介电层中还含有Si的氧化物、Si的氮化物、Si的氟化物、Ti的氧化物、Ti的氮化物、Ti的氟化物、Zn的氧化物、Zn的氮化物、Zn的氟化物、Mg的氧化物、Mg的氮化物、Mg的氟化物、Zr的氧化物、Zr的氮化物、Zr的氟化物、Ca的氧化物、Ca的氮化物、Ca的氟化物、Zn的氧化物、Zn的氮化物、Zn的氟化物、Ba的氧化物、Ba的氮化物、Ba的氟化物中的至少一种。从而调节多孔无机介电层的介电性、机械强度和微观形貌。

[0051] 具体可列举为:氧化硅、氧化钛、氧化镁、氧化锆、氧化钙、氧化锌、氧化钡、氮化硅。

[0052] 作为本申请实施例的一种改进,负极活性物质包括天然石墨、人造石墨、软碳、硬碳、硅、硅化合物、硅碳复合物和锂金属中的至少一种。

[0053] 其中,硅化合物指 SiO_x , $x < 2$,包括氧化亚硅等,硅碳化合物包括碳包覆的硅材料、碳包覆的硅化合物、硅材料或者硅化合物两者中的至少一种与石墨、软碳、硬碳三者中的至少一种的混合物。

[0054] 其次说明根据本申请实施例第二方面的负极极片的制备方法。

[0055] 根据本发明第二方面的一种负极的制备方法,至少包括以下步骤:

[0056] 在负极集流体的至少一个表面上制备负极膜片;

[0057] 在负极膜片远离集流体的一侧的表面上采用气相沉积的方法制备多孔无机介电层;多孔无机介电层的厚度为20nm~2000nm,多孔无机介电层中不含有粘结剂;单位面积所述多孔无机介电层的质量为 $0.03g/m^2 \sim 7.0g/m^2$ 。

[0058] 可选的,负极膜片的制备方法包括以下方式:

[0059] 方式1:将负极活性物质、粘结剂和导电剂混合,形成负极浆料;将负极浆料制备于负极集流体表面,得到负极膜片;

[0060] 方式2:将锂金属薄片制备于负极集流体上,得到负极膜片。

[0061] 具体的,在方式1中:将负极浆料涂覆或喷涂于集流体表面,经烘干、冷压、切片、干燥等步骤后,得到负极膜片。在方式2中:将锂金属薄片以一定厚度或质量压合到负极集流体上,得到负极膜片。

[0062] 可选的,气相沉积法包括原子层沉积法(Atomic Layer Deposition,ALD)、化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition,CVD)、物理气相沉积法(Physical Vapor

Deposition, PVD) 和热蒸发法 (Thermal Evaporation Deposition)。作为优选的, 可以采用等离子体辅助热蒸发沉积法、反应离子束溅射沉积法、电子束蒸发法、磁控溅射法、等离子体弧镀膜法。

[0063] 在本申请的一些实施方式中, 所述气相沉积法为原子层沉积法、化学气相沉积法、物理气相沉积法、热蒸发法中的至少一种。

[0064] 当多孔无机介电层采用热蒸发气相反应法制备时, 包括以下步骤:

[0065] 步骤(1)、将沉积腔抽真空至气压为0.001Pa以下;

[0066] 步骤(2)、在沉积腔中, 通入反应活性气体a;

[0067] 步骤(3)、在加热腔中将多孔无机介电层的前躯体b加热成气态前躯体, 通入沉积腔;

[0068] 步骤(4)、在沉积腔中, 调节气源浓度、温度和沉积距离, 反应活性气体a与气态前躯体b发生化学反应, 在沉积膜片表面形成多孔无机介电层。

[0069] 其中, 反应活性气体a可选自氧气、臭氧、二氧化碳、水蒸汽、氮气、一氧化氮、二氧化氮、氨气中的一种或多种; 无机物相应的前躯体b可选自Al、Si、Ti、Zn、Mg、Zr、Ca、Ba相应的金属单质、合金、金属烷基化合物、金属硝酸化合物、金属醋酸化合物、金属硫酸物中的一种或多种。

[0070] 再次说明根据本申请实施例第三方面的电化学装置。本申请的电化学装置可以为锂离子二次电池、锂一次电池、钠离子电池、镁离子电池中的一种。但并不局限于此。

[0071] 下面以锂离子二次电池为例, 进一步说明本申请实施例。

[0072] 锂离子二次电池包括正极极片、负极极片、隔离膜和电解液。其中, 隔离膜为本申请实施例第一方面的负极极片。

[0073] 接下来说明根据本申请实施例的负极极片、制备方法以及锂离子二次电池的实施例和对比例。

[0074] 本申请实施例中, 对负极极片的活性物质无特殊限定, 可以为天然石墨、人造石墨、软碳、硬碳、硅、硅化合物、硅碳复合物以及锂金属中的一种或几种, 具体的, 本申请实施例以天然石墨为例。

[0075] 负极极片的制备

[0076] (1) 将负极活性物质人造石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶(SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)按照重量比96:1:2:1混合, 加入溶剂去离子水, 搅拌混合均匀后得到负极浆料;

[0077] (2) 将上述负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上, 涂覆后在80℃-90℃下烘干后, 进行冷压、切边、裁片、分条, 之后在110℃真空条件下干燥4h;

[0078] (3) 多孔无机介电层的制备方法, 以等离子体辅助热蒸发沉积技术为例: 其中加热源为电子束, 加热靶材为多孔无机介电层中除氧以外相应的元素单质(如Al、Si、Mg等), 在真空条件下, 以含氧的活化气体(如氧气、臭氧、氧离子、一氧化氮、二氧化氮、二氧化碳、水蒸气等)为反应气体, 控制基材温度小于100℃, 通过调节电子束电压(6~12kV)、工艺腔真空度(10^{-1} ~ 10^{-3} Pa)、氧流量(8000~12000sccm)、等离子体功率(300W~600W)以及工艺时间, 调节多孔无机介电层在负极膜片表面的沉积速率, 进一步调节多孔无机介电层的厚度、组分和微观形貌。

[0079] 正极极片制备

[0080] 将正极活性物质、导电剂乙炔黑 (SP)、粘结剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 混合,三者混合的重量比为96:2:2。加入溶剂N-甲基吡咯烷酮,混合搅拌均匀后得到正极浆料。将正极浆料均匀的涂覆在正极集流体铝箔上,随后在85℃下烘干后进行冷压、切边、裁片、分条,之后在85℃真空条件下干燥4h,得到正极极片。其中使用的正极活性物质可以为层状锂过渡金属氧化物、富锂锰基氧化物、磷酸铁锂、钴酸锂或其掺杂或包覆后的正极活性物质。本申请实施例中以层状锂过渡金属氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 为例。

[0081] 电解液制备

[0082] 配置基础电解液,其中包括碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸甲乙酯 (EMC) 和碳酸乙烯酯 (EC),三者的质量比为5:2:3。然后加入电解质盐,使电解液中六氟磷酸锂浓度为1mol/L。

[0083] 锂离子二次电池制备

[0084] 将负极极片、隔离膜、正极极片依次叠放,隔离膜处于正极极片和负极极片中间,且隔离膜一侧表面的涂层朝向正极极片,然后卷绕成厚度为8mm、宽度为60mm、长度为130mm的方形裸电芯。将裸电芯装入铝箔包装袋,在75℃下真空烘烤10h,注入非水电解液、经过真空封装、静置24h,之后用0.1C (160mA) 的恒定电流充电至4.2V,然后以4.2V恒压充电至电流下降到0.05C (80mA),然后以0.1C (160mA) 的恒定电流放电至3.0V,重复2次充放电,最后以0.1C (160mA) 的恒定电流充电至3.8V,即完成锂离子二次电池的制备。

[0085] 实施例

[0086] 采用上述方法制备锂离子二次电池,具体的,采用等离子体辅助热蒸发沉积技术,在其负极膜片的上下表面用气相沉积法制备具有一定参数的多孔无机介电层。

[0087] 其中在双层多孔无机介电层的实施例中,采用等离子体辅助热蒸发沉积技术分别沉积具有不同孔隙率与厚度的第一多孔无机层和第二多孔无机层。

[0088] 具体工艺参数为:靶材为金属铝材(也可掺杂其他元素,例如Si),沉积腔真空度小于 1×10^{-3} Pa,靶材加热温度600℃~650℃,氧流量300sccm,等离子体功率约300W活化反应气体,工艺时间5min。

[0089] 经电子显微镜观察,制备得到的多孔氧化铝层由纳米团簇堆积形成,多个颗粒间隙构成孔隙,并测量孔隙的平均孔径。

[0090] 制备得到负极膜片的具体参数如表1所示。

[0091] 对比例

[0092] 负极膜片表面不制备无机层,即得负极极片D1;在负极膜片表面采用气相沉积法,通过降低沉积速率和基底温度,制备致密、没有孔隙率的无机层,即得负极极片D2;将氧化铝粉末与聚丙烯酸粘结剂或者羧甲基纤维素粘结剂(粘结剂含量50%)混合,涂覆于负极膜片表面,即得负极极片D3。

[0093] 制备得到对比例的负极膜片的具体参数如表1所示。

[0094] 表1

| 编号 | 多孔无机介电层形态 | 成分 | 厚度 | 单位面积多孔无机介电层的质量 (g/m ²) | 孔隙率 | 平均孔径 (nm) |
|----------------|------------------------|--|-------------|------------------------------------|-------|-----------|
| 负极极片 1 | 单层 | AlO _{1.48} | 20nm | 0.06 | 40.5% | 3.3 |
| 负极极片 2 | 单层 | AlO _{1.48} | 30nm | 0.09 | 40.2% | 4 |
| 负极极片 3 | 单层 | AlO _{1.49} | 50nm | 0.15 | 40.4% | 3.7 |
| 负极极片 4 | 单层 | AlO _{1.5} | 500nm | 1.56 | 40.2% | 11.2 |
| 负极极片 5 | 单层 | AlO _{1.5} | 1000nm | 2.99 | 40.5% | 19.1 |
| 负极极片 6 | 单层 | AlO _{1.5} | 2000nm | 6.13 | 39.5% | 13.4 |
| 负极极片 7 | 双层:两层连续状均匀分布 | AlO _{1.49} | 200nm+300nm | 1.51 | 40.5% | 18.4/9.1 |
| [0095] 负极极片 8 | 双层: 底层连续状均匀分布, 顶层为岛状分布 | AlO _{1.49} | 200nm+300nm | 1.47 | 40.7% | 11.9 |
| 负极极片 9 | 双层: 底层连续状均匀分布, 顶层为岛状分布 | AlO _{1.48} +SiO _{1.97} | 200nm+300nm | 1.58 | 40.2% | 13.7 |
| 负极极片 10 | 单层 | AlO _{1.48} | 10nm | 0.03 | 39.7% | 4.7 |
| 负极极片 11 | 单层 | AlO _{1.5} | 2200nm | 6.65 | 39.4% | 14.4 |
| 负极极片 12 | 单层 | AlO _{1.5} | 500nm | 2.25 | 10.4% | 3.3 |
| 负极极片 13 | 单层 | AlO _{1.5} | 500nm | 1.99 | 20.1% | 15.1 |
| 负极极片 14 | 单层 | AlO _{1.5} | 500nm | 1.03 | 60.6% | 7.8 |
| 负极极片 15 | 单层 | AlO _{1.49} | 500nm | 0.77 | 69.6% | 5.7 |
| 负极极片 16 | 单层 | AlO _{1.48} | 500nm | 0.54 | 79.5% | 6.1 |
| 负极极片 17 | 单层 | AlO _{1.5} | 500nm | 2.32 | 7.1% | 23.2 |
| 负极极片 18 | 单层 | AlO _{1.48} | 500nm | 1.49 | 40.2% | 8.4 |
| [0096] 负极极片 D1 | — | — | — | — | — | — |
| 负极极片 D2 | 单层 | AlO _{1.48} | 500nm | 2.55 | 0.0% | — |
| 负极极片 D3 | 单层 | AlO _{1.5} +粘结剂 | 500nm | 2.48 | 0.0% | — |

[0097] 其中,在负极极片7~负极极片9中,多孔无机介电层的厚度“200nm+300nm”表示第一多孔无机层的厚度为200nm,第二多孔无机层的厚度为300nm;在负极极片7中,平均孔径“18.4/9.1”表示第一多孔无机层的平均孔径为18.4,第二多孔无机层的平均孔径为9.1;在负极极片8中,平均孔径“11.9”表示第一多孔无机层、第二多孔无机层的平均孔径均为

11.9;在负极极片9中,平均孔径“13.7”表示第一多孔无机层、第二多孔无机层的平均孔径均为13.7。

[0098] 最后说明隔离膜及锂离子二次电池的测试过程以及测试结果。

[0099] (1) 锂离子二次电池的容量测试

[0100] 在25℃恒温箱中,以0.5C倍率恒流充电至电压为4.2V,之后以4.2V恒压充电至电流为0.05C,然后以0.3C倍率恒定电流放电至电压为2.8V,得到的放电容量即为电池容量。

[0101] (2) 锂离子二次电池的高温循环容量保有率测试

[0102] 在25℃下,以1C倍率恒流充电至电压为4.2V,之后以4.2V恒压充电至电流为0.05C,然后以1C倍率恒定电流放电至电压为2.8V,此为一个充放电循环过程,反复500次这种充放电循环过程。

[0103] 1000次循环后的容量保持率=第1000次循环后的放电容量/第一次循环后的放电容量×100%。

[0104] (3) 高温存储产气测试

[0105] 待测电池每组各取5块,在常温下以0.3C倍率的恒定电流充电至电压高于4.2V,进一步在4.2V恒定电压下充电至电流低于0.05C,使其处于4.2V满充状态。测试存储前的满充电池内压并记为 P_0 。再将满充状态的电池置于80℃烘箱中,存储15D后取出,冷却电芯1h后测试电芯存储后的内压并记为 P_n 。

[0106] 根据公式: $\Delta P = P_n - P_0$,计算电池存储前后的压力变化值。

[0107] (4) 过充测试

[0108] 待测电池每组各取10块,将电芯置于安全测试箱中,对电芯进行1C充电以电压达到10V为止,并维持30分钟,记录电芯的温度和电压并观察电芯是否失效起火或爆炸。

[0109] (5) 析锂测试

[0110] 常温1.5C满充后电芯拆解含硅阳极表面析锂情况。

[0111] 得到的实验结果如表2所示:

[0112] 表2

| 编号 | 电池容量 | 1000次循环后的容量保持率 % | 平均压力变化值 Mpa | 过充性能 (通过测试电池数量/电池总数) | 析锂 | |
|--------|---------|------------------|-------------|----------------------|-------|----------|
| [0113] | 负极极片 1 | 2081.3 | 90.2 | 0.37 | 1/10 | 无析锂 |
| | 负极极片 2 | 2070.5 | 89.9 | 0.31 | 3/10 | 无析锂 |
| | 负极极片 3 | 2072.9 | 89.6 | 0.29 | 5/10 | 无析锂 |
| | 负极极片 4 | 2083.1 | 90.5 | 0.13 | 10/10 | 无析锂 |
| | 负极极片 5 | 2062.1 | 91.1 | 0.15 | 10/10 | 无析锂 |
| | 负极极片 6 | 2063.8 | 86.1 | 0.09 | 10/10 | 局部析锂 |
| | 负极极片 7 | 2098.0 | 93.1 | 0.11 | 10/10 | 无析锂 |
| | 负极极片 8 | 2062.4 | 91.7 | 0.12 | 9/10 | 无析锂 |
| | 负极极片 9 | 2102.9 | 91.1 | 0.14 | 9/10 | 无析锂 |
| | 负极极片 10 | 2089.6 | 89.9 | 0.43 | 0/10 | 无析锂 |
| | 负极极片 11 | 2087.7 | 87.2 | 0.11 | 10/10 | 轻微析锂 |
| | 负极极片 12 | 2098.0 | 87.6 | 0.14 | 7/10 | 轻微析锂 |
| | 负极极片 13 | 2053.1 | 89.1 | 0.17 | 5/10 | 局部轻微析锂 |
| | 负极极片 14 | 2064.4 | 90.8 | 0.29 | 9/10 | 无析锂 |
| | 负极极片 15 | 2073.2 | 91.4 | 0.25 | 7/10 | 无析锂 |
| | 负极极片 16 | 2077.5 | 90.8 | 0.29 | 7/10 | 无析锂 |
| [0114] | 负极极片 17 | 2069.4 | 85.3 | 0.44 | 6/10 | 局部严重析锂 |
| | 负极极片 18 | 2048.7 | 89.3 | 0.16 | 10/10 | 无析锂 |
| | 负极极片 D1 | 2093.3 | 88.7 | 0.45 | 0/10 | 褶皱部位轻微析锂 |
| | 负极极片 D2 | 1431.7 | 61.5 | 0.41 | 9/10 | 严重析锂 |
| | 负极极片 D3 | 1618.5 | 63.4 | 0.23 | 8/10 | 严重析锂 |

[0115] 根据对比例负极极片可知,不设置多孔无机介电层的负极极片,其循环性能、高温存储性能、安全性能以及析锂测试均显著低于本申请实施例。如果负极极片表面的无机介电层不为多孔结构,虽然安全性能得到改进,但其循环性能、高温存储性能、析锂现象均发生进一步的恶化。而如果在负极极片表面通过粘结剂的形式设置无机介电层,虽然安全性能得到一定的改进,但其循环性能、高温存储性能、析锂现象均发生进一步的恶化。

[0116] 并且,根据负极极片8~负极极片9可知,设置双层多孔无机介电层可进一步提高电池的循环性能和高温存储性能。

[0117] 本申请虽然以较佳实施例公开如上,但并不是用来限定权利要求,任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下,都可以做出若干可能的变动和修改,因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。

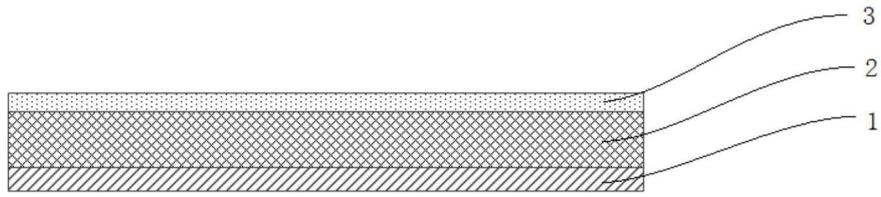


图1

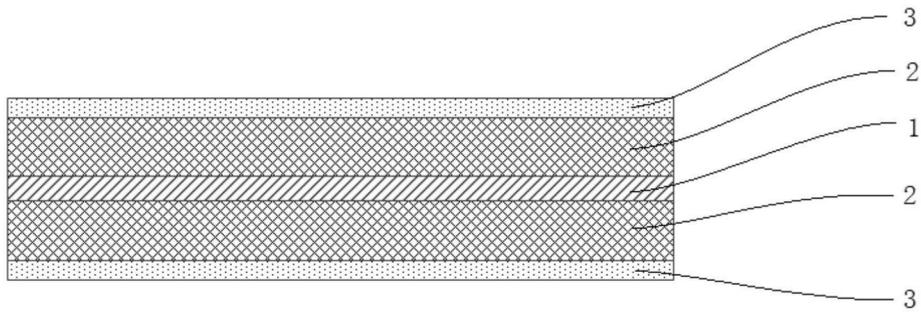


图2

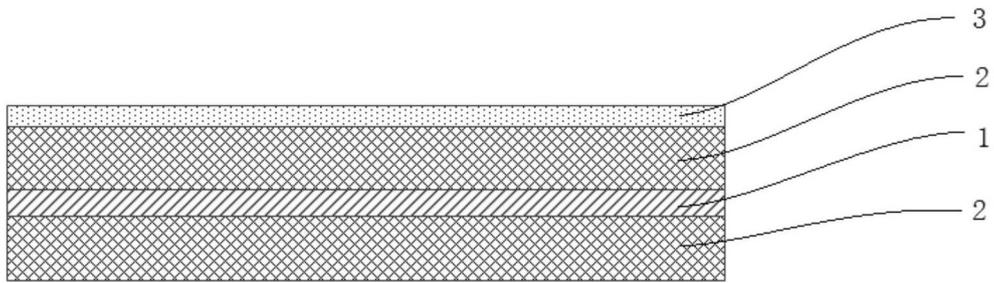


图3

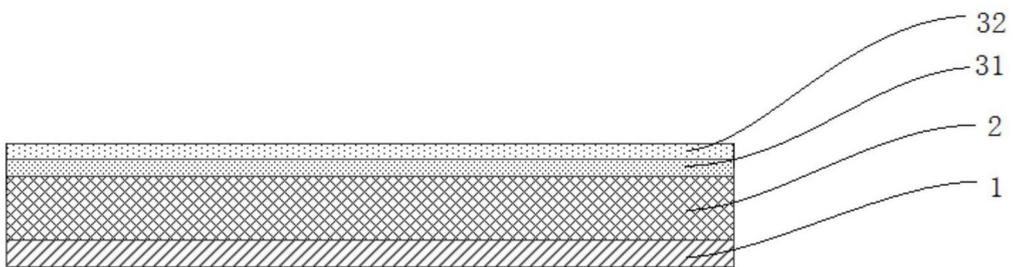


图4