



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110429325 A

(43)申请公布日 2019.11.08

(21)申请号 201910727666.X

(22)申请日 2019.08.07

(71)申请人 宁德国泰华荣新材料有限公司

地址 355208 福建省宁德市福鼎市龙安开发区东玉路18号

(72)发明人 尤春琴 甘朝伦 王峰 徐凯辰

钱雨涛 赵世勇

(74)专利代理机构 苏州创元专利商标事务所有

限公司 32103

代理人 周敏

(51)Int.Cl.

H01M 10/052(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/058(2010.01)

H01M 10/0565(2010.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种可室温运行的固态电池及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种可室温运行的固态电池及其制备方法,固态电池包括正极、负极、固态电解质膜,负极包括金属锂以及形成在金属锂表面的界面保护膜,界面保护膜通过处理液处理金属锂形成,处理液包括溶质和溶剂,溶质为二氟磷酸锂、六氟磷酸锂、二氟双(草酸根)磷酸锂、四氟草酸磷酸锂中的一种或几种组合,溶剂为二甲基亚砷、二甲基甲酰胺中的一种或几种;固态电池还包括滴加在固态电解质膜上的液态物质,液态物质为碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、碳酸乙烯酯中的一种或多种组合。本发明的固态电池能够在室温下运行,从而能够降低热管理成本,同时提升固态电池的安全性;正负极片与固态电解质膜的相容性好,界面阻抗低,锂离子迁移速率高。

1. 一种可室温运行的固态电池,包括正极、负极、位于所述的正极和所述的负极之间的固态电解质膜,其特征在于:

所述的负极包括金属锂以及形成在所述的金属锂表面的界面保护膜,所述的界面保护膜通过处理液处理所述的金属锂形成,所述的处理液包括溶质和溶剂,所述的溶质为二氟磷酸锂、六氟磷酸锂、二氟双(草酸根)磷酸锂、四氟草酸磷酸锂中的一种或几种组合,所述溶剂为二甲基亚砷、二甲基甲酰胺中的一种或几种;

所述的固态电池还包括滴加在所述的固态电解质膜上的液态物质,所述的液态物质为碳酸丙烯酯、*r*-丁内酯、碳酸乙烯酯中的一种或多种组合。

2. 根据权利要求1所述的可室温运行的固态电池,其特征在于:所述的处理液中,所述的溶质的浓度为0.06~0.1mol/L。

3. 根据权利要求1所述的可室温运行的固态电池,其特征在于:所述的处理液还包括六甲基二硅氮烷。

4. 根据权利要求3所述的可室温运行的固态电池,其特征在于:所述的六甲基二硅氮烷在所述的处理液中的浓度为50~100ppm。

5. 根据权利要求1所述的可室温运行的固态电池,其特征在于:所述的液态物质的添加量为所述的固态电解质膜质量的5~15%。

6. 根据权利要求1所述的可室温运行的固态电池,其特征在于:所述的正极的正极材料为LFP、LCO、NCM523、NCM622、硫材料中的一种或多种。

7. 一种如权利要求1至6中任一项所述的可室温运行的固态电池的制备方法,其特征在于:包括如下步骤:

(1) 将所述的金属锂浸没在所述的处理液中,或者将所述的处理液喷涂在所述的金属锂上制得所述的负极;

(2) 将所述的液态物质滴加在所述的固态电解质膜上,然后将所述的负极、处理后的所述的固态电解质膜和所述的正极组装成所述的固态电池;或者,向形成有所述的固态电解质膜的正极的固态电解质膜上滴加所述的液体物质,然后与所述的负极组装成所述的固态电池。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:所述的处理液处理所述的金属锂的时间为5min~12h,处理温度为20~30℃。

9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:步骤(1)的具体实施方式为:在干燥房中,将所述的金属锂浸没在所述的处理液中,在20~30℃下,反应5min~12h,取出后,去除表面浮液,得到所述的负极。

10. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:步骤(2)的具体实施方式为:将形成有所述的固态电解质膜的正极加热使所述的固态电解质膜软化,然后将所述的液态物质滴加在所述的固态电解质膜上。

一种可室温运行的固态电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于新能源领域,具体涉及一种可室温运行的固态电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前商用锂离子电池一般采用有机液态电解质和凝胶态电解质,不可避免的在电池体系中引入了易挥发、易燃、易爆的有机液体,给电池体系带来严重的安全隐患。因此,将电解液替换成固态电解质,开发全固态锂离子电池是从根本上解决安全问题的必经之路。全固态电池的结构包括正极、固态电解质、负极,其中固态电解质在传导锂离子的同时起到了隔膜阻碍电子传输的作用,使得电池构建过程得到大幅简化。

[0003] 除了固态电解质膜性能,正负极与电解质膜界面阻抗对固态电池的影响也至关重要。虽然固态电解质与电极材料界面基本不存在固态电解质分解的副反应,但是固体特性使得电极/电解质界面相容性不佳,高的界面阻抗严重影响了离子的传输,最终导致固态电池的实际容量难以发挥完全。

[0004] 为了解决固态电池高的界面阻抗,现有技术中,固态电池通常在高温下(一般60℃)下运行,即在高温下充放电,从而使得固态电池的热管理成本高。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种能够室温下运行的固态电池及其制备方法。

[0006] 为达到上述目的,本发明采用的技术方案是:

[0007] 本发明的一个目的是提供一种可室温运行的固态电池,包括正极、负极、位于所述的正极和所述的负极之间的固态电解质膜,

[0008] 所述的负极包括金属锂以及形成在所述的金属锂表面的界面保护膜,所述的界面保护膜通过处理液处理所述的金属锂形成,所述的处理液包括溶质和溶剂,所述的溶质为二氟磷酸锂、六氟磷酸锂、二氟双(草酸根)磷酸锂、四氟草酸磷酸锂中的一种或几种组合,所述溶剂为二甲基亚砷、二甲基甲酰胺中的一种或几种;

[0009] 所述的固态电池还包括滴加在所述的固态电解质膜上的液态物质,所述的液态物质为碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、碳酸乙烯酯中的一种或多种组合。

[0010] 本发明首先通过对锂金属进行处理,使其形成界面保护膜,该界面保护膜一方面可使金属锂均匀沉积,减少死锂的形成,另一方面可有效的抑制锂枝晶的生长。同时,本发明在固态电解质膜上滴加液态物质,使固态聚合物电解质膜溶胀,增加了正极与固态电解质膜之间的接触面积,降低了界面阻抗,有效的增加了正极与固态电解质膜间的相容性。本发明通过上述两个方面的有机配合,协同作用,使得固态电池能够在室温下运行,从而能够降低电池热管理成本,同时提升固态电池的安全性。

[0011] 本发明的界面保护膜含有含氟磷酸锂,界面保护膜是平整致密或者不致密的,优选为平整致密的。

[0012] 优选地,所述的处理液中,所述的溶质的浓度为0.06~0.1mol/L,进一步优选为0.06~0.08mol/L。

[0013] 优选地,所述的处理液还包括六甲基二硅氮烷,从而能够去除处理液及整个电池体系中的水份,减少副反应的发生,使得电池性能进一步提高。

[0014] 进一步优选地,所述的六甲基二硅氮烷在所述的处理液中的浓度为50~100ppm。

[0015] 优选地,所述的液态物质的添加量为所述的固态电解质膜质量的5~15%。

[0016] 优选地,所述的液态物质为 γ -丁内酯或碳酸乙烯酯。

[0017] 优选地,所述的正极的正极材料为LFP、LCO、NCM523、NCM622、硫材料中的一种或多种。

[0018] 本发明中,固态电解质膜为传统的聚合物电解质膜(SPE),例如聚氧化乙烯膜。称取聚合物PEO 2.3g,锂盐LiTFSI0.7g,缓慢加入溶剂乙腈中,乙腈的用量为13.8g,在500rpm/min的转速下磁力搅拌5h得到固态电解质浆料(SPE)。

[0019] 本发明的另一目的是提供一种所述的可室温运行的固态电池的制备方法,包括如下步骤:

[0020] (1)将所述的金属锂浸没在所述的处理液中,或者将所述的处理液喷涂在所述的金属锂上制得所述的负极;

[0021] (2)将所述的液态物质滴加在所述的固态电解质膜上,然后将所述的负极、处理后的所述的固态电解质膜和所述的正极组装成所述的固态电池;或者,向形成有所述的固态电解质膜的正极的固态电解质膜上滴加所述的液体物质,然后与所述的负极组装成所述的固态电池。

[0022] 本发明中,形成有所述的固态电解质膜的正极按照专利CN109119591A实施例2的方法进行制备。

[0023] 优选地,所述的处理液处理所述的金属锂的时间为5min~12h,处理温度为20~30℃。

[0024] 进一步优选地,所述的处理液处理所述的金属锂的时间为5min~10h,更优选为5min~2h,最优选为20~40min。

[0025] 优选地,步骤(1)的具体实施方式为:在干燥房中,将所述的金属锂浸没在所述的处理液中,在20~30℃下,反应5min~12h,取出后,去除表面浮液,得到所述的负极。

[0026] 优选地,步骤(2)的具体实施方式为:将形成有所述的固态电解质膜的正极加热使所述的固态电解质膜软化,然后将所述的液态物质滴加在所述的固态电解质膜上。

[0027] 由于上述技术方案运用,本发明与现有技术相比具有下列优点:

[0028] 本发明的固态电池能够在室温下运行,从而能够降低热管理成本,同时提升固态电池的安全性。另外,本发明的固态电池的正负极片与固态电解质膜的相容性好,界面阻抗低,锂离子迁移速率高。

[0029] 本发明的制备方法简单、易于控制,制备条件不苛刻,实际应用化程度高,适于大规模生产。

附图说明

[0030] 图1为固态电池的充放电曲线。

具体实施方式

[0031] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。本文中若未特殊说明,“%”代表质量百分比,比例代表质量比。下述室温为25℃。

[0032] 实施例1、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0033] 在干燥房中(湿度<5%),称取二氟磷酸锂溶于DMSO中,二氟磷酸锂的浓度为0.06M,加入除水剂六甲基二硅氮烷50ppm,搅拌成均一溶液,在室温下将金属锂片浸泡其中5min,用镊子取出后,在无尘纸上粘掉锂片表面浮液,得到试样A。

[0034] 取涂覆有固态电解质膜的正极片,其中固态电解质膜的质量为0.02g,在真空干燥箱中30℃烘烤20min后,使固态电解质膜处于软化状态,用进样针吸取0.002g的液态碳酸丙烯酯滴加到正极片的固态电解质膜上,得到试样B。

[0035] 按照负极壳、垫片、试样A、试样B、垫片、弹片、正极壳的顺序组装成扣式全固态电池。

[0036] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,发现其实际容量发挥率明显提高,测试结果见表1-1。

[0037] 实施例2、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0038] 其他条件与实施例1相同,不同之处在于浸泡时间提高到10min。

[0039] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,测试结果见表1-1。

[0040] 实施例3、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0041] 其他条件与实施例1相同,不同之处在于浸泡时间提高到30min。

[0042] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,测试结果见表1-1。

[0043] 实施例4、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0044] 其他条件与实施例1相同,不同之处在于浸泡时间提高到1h。

[0045] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,测试结果见表1-1。

[0046] 实施例5、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0047] 其他条件与实施例1相同,不同之处在于浸泡时间提高到2h。

[0048] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,测试结果见表1-1。

[0049] 实施例6、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0050] 其他条件与实施例1相同,不同之处在于浸泡时间提高到10h。

[0051] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,测试结果见表1-1。

[0052] 实施例7、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0053] 其他条件与实施例1相同,不同之处在于浸泡时间提高到12h。

[0054] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,测试结果见表1-1。

[0055] 实施例8、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0056] 其他条件与实施例3相同,不同之处在于二氟磷酸锂的浓度为0.08M。

[0057] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,测试结果见表1-1。

[0058] 实施例9、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0059] 其他条件与实施例3相同,不同之处在于二氟磷酸锂的浓度为0.1M。

[0060] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,测试结果见表1-1。

[0061] 实施例10、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0062] 在干燥房中(湿度<5%),称取二氟磷酸锂溶于DMSO中,二氟磷酸锂的浓度为0.06M,加入除水剂六甲基二硅氮烷50ppm,搅拌成均一溶液,在室温下将金属锂片浸泡其中30min,用镊子取出后,在无尘纸上粘掉锂片表面浮液,得到试样A。

[0063] 取涂覆有固态电解质膜的正极片,其中固态电解质膜的质量为0.02g,在真空干燥箱中30℃烘烤20min后,使固态电解质膜处于软化状态,用进样针吸取0.002g的液态r-丁内酯滴加到正极片的固态电解质膜上,得到试样B。

[0064] 按照负极壳、垫片、试样A、试样B、垫片、弹片、正极壳的顺序组装成扣式全固态电池。

[0065] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,发现其实际容量发挥率明显提高,测试结果见表1-1。

[0066] 实施例11、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0067] 其他条件与实施例10相同,不同之处在于滴加到正极侧膜上的溶剂为碳酸乙烯酯。

[0068] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,发现其实际容量发挥率明显提高,测试结果见表1-1。

[0069] 实施例12、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0070] 其他条件与实施例10相同,不同之处在于滴加到正极侧膜上的溶剂为碳酸乙烯酯与碳酸丙烯酯的组合物,比例为1:1。

[0071] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,发现其实际容量发挥率明显提高,测试结果见表1-1。

[0072] 实施例13、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0073] 其他条件与实施例10相同,不同之处在于滴加到正极侧膜上的溶剂为r-丁内酯与碳酸丙烯酯的组合物,比例为1:1。

[0074] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,发现其实际容量发挥率明显提高,测试结果见表1-1。

[0075] 对比例1、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0076] 取涂覆有固态电解质膜的正极片,在真空干燥箱中30℃烘烤20min后,使膜处于软化状态,按照负极壳、垫片、常规锂片、涂膜正极片、垫片、弹片、正极壳的顺序组装成扣式全固态电池。

[0077] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,测试结果见表1-1。

[0078] 对比例2、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0079] 其他条件与对比例1相同,不同之处在于正极片的固态电解质膜一侧滴加碳酸丙烯酯。

[0080] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,测试结果见表1-1。

[0081] 对比例3、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0082] 其他条件与对比例1相同,不同之处在于正极片的固态电解质膜一侧滴加r-丁内酯。

[0083] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,测试结果见表1-1。

[0084] 对比例4、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0085] 其他条件与对比例1相同,不同之处在于正极片的固态电解质膜一侧滴加碳酸乙烯酯与碳酸丙烯酯的组合物,比例为1:1。

[0086] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,测试结果见表1-1。

[0087] 对比例5、一种可室温运行的固态电池的制备方法:

[0088] 其他条件与对比例1相同,不同之处在于正极片的固态电解质膜一侧滴加r-丁内酯与碳酸丙烯酯的组合物,比例为1:1。

[0089] 使用新威测试仪器对固态电池进行室温的充放电测试,测试结果见表1-1。

[0090] 表1-1

	容量(mAh/g)	实际容量发挥率	
实施例 1	120.4	75.2%	
实施例 2	122.3	76.4%	
实施例 3	136.1	85.0%	
实施例 4	113.2	70.7%	
实施例 5	118.2	73.9%	
实施例 6	123.3	77.1%	
实施例 7	103.8	64.9%	
[0091] 实施例 8	107.3	67.1%	
实施例 9	98.7	61.7%	
实施例 10	146.5	91.6%	
实施例 11	138.3	86.4%	
实施例 12	136.6	85.4%	
实施例 13	127.2	79.5%	
对比例 1	8.1	5.1%	
对比例 2	21.2	20.4%	
	对比例 3	72.3	45.2%
[0092]	对比例 4	16.8	42.6%
	对比例 5	20.2	48.9%

[0093] 备注:表中实验结果的测试条件为:正极为磷酸铁锂,测试温度为25℃,充放电区间为3.7V~2.5V,电流为±0.2C,恒压截止电流为0.02C。

[0094] 上述实施例只为说明本发明的技术构思及特点,其目的在于让熟悉此项技术的人士能够了解本发明的内容并据以实施,并不能以此限制本发明的保护范围,凡根据本发明

精神实质所作的等效变化或修饰,都应涵盖在本发明的保护范围之内。

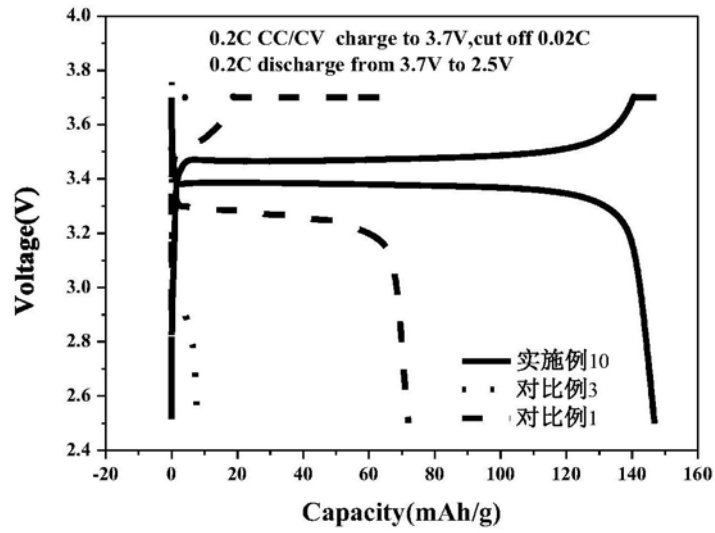


图1