



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 104332657 B

(45) 授权公告日 2016.06.22

(21) 申请号 201410412801.9

(22) 申请日 2014.08.20

(73) 专利权人 东莞新能源科技有限公司

地址 523808 广东省东莞市松山湖科技产业  
园区北部工业园工业西路1号

专利权人 宁德新能源科技有限公司

(72) 发明人 李白清 张盛武 陶兴华 张柏清

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司

44202

代理人 王基才 王冬华

(51) Int. Cl.

H01M 10/058(2010.01)

H01M 4/04(2006.01)

H01M 4/139(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(56) 对比文件

CN 102623745 A, 2012.08.01, 全文.

CN 102668182 A, 2012.09.12, 全文.

CN 202678456 U, 2013.01.16, 全文.

US 2013/0260239 A1, 2013.10.03, 全文.

审查员 崔海洋

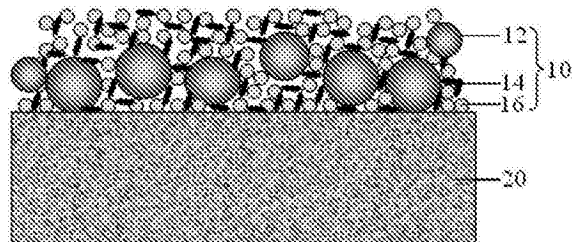
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

锂离子电池富锂工艺及使用该工艺制备的锂离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池富锂工艺及使用该工艺制备的锂离子电池,所述富锂工艺的步骤为:在低于EC熔点的温度下,将锂粉与EC粉末在干粉状态下预混均匀,然后再升温到高于EC熔点的温度,以使EC粉末溶剂化,从而得到锂粉均匀分散在EC溶剂中的锂粉浆料;将制得的锂粉浆料涂覆在锂离子电池正极片、负极片、隔离膜中的至少一种上,然后冷却至低于EC熔点的温度,得到表层为富锂层的正极片、负极片和/或隔离膜。与现有技术相比,本发明的富锂工艺不仅具有制备方法简单、分散效果均匀、分散过程对锂粉表层保护膜无破坏的优点,而且富锂层涂覆后无需烘干,有效地避免了锂粉在高温烘烤过程中的氧化和漂浮到空气中。



1. 一种锂离子电池富锂工艺,其特征在于,包括以下步骤:

1) 在低于EC熔点的温度下,将锂粉与EC粉末在干粉状态下预混均匀,然后再升温到高于EC熔点的温度,以使EC粉末溶剂化,从而得到锂粉均匀分散在EC溶剂中的锂粉浆料;

2) 将制得的锂粉浆料涂覆在锂离子电池正极片、负极片、隔离膜中的至少一种上,然后冷却至低于EC熔点的温度,得到表层为富锂层的正极片、负极片和/或隔离膜;

3) 使用上述富锂处理过的正极片、负极片和/或隔离膜制备锂离子电池。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池富锂工艺,其特征在于,在步骤2)中,所述锂粉浆料的涂覆温度控制在 $39^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池富锂工艺,其特征在于,在步骤2)中,所述锂粉浆料的涂覆温度控制在 $40^{\circ}\text{C}\sim 60^{\circ}\text{C}$ 。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池富锂工艺,其特征在于,所述锂粉浆料中还包括陶瓷粉末和高分子粘结剂粉末,陶瓷粉末和高分子粘结剂粉末在锂粉与EC粉末预混时加入,或者在EC粉末溶剂化后加入。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池富锂工艺,其特征在于,所述锂粉浆料中锂粉所占质量百分比为 $20\%\sim 80\%$ 。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池富锂工艺,其特征在于,所述锂粉浆料中锂粉所占质量百分比为 $40\%\sim 60\%$ 。

7. 根据权利要求4所述的锂离子电池富锂工艺,其特征在于,所述锂粉浆料中还包括导电剂粉末,导电剂粉末在锂粉与EC粉末预混时加入,或者在EC粉末溶剂化后加入。

8. 根据权利要求7所述的锂离子电池富锂工艺,其特征在于,所述锂粉浆料中锂粉所占质量百分比为 $20\%\sim 80\%$ ,陶瓷粉末所占质量百分比为 $10\%\sim 75\%$ ,导电剂所占质量百分比为 $1\%\sim 10\%$ ,高分子粘结剂所占质量百分比为锂粉、陶瓷粉末、导电剂三者质量百分比之和的 $10\%\sim 40\%$ 。

9. 根据权利要求4所述的锂离子电池富锂工艺,其特征在于,所述步骤3)使用富锂处理过的正极片、负极片和/或隔离膜制备锂离子电池的步骤为:将正极片、负极片和/或隔离膜制成电芯,封装、注液后得到锂离子电池,然后辅助通以电流来促进富锂层中锂粉的溶解;锂粉溶解后,再对所述锂离子电池在 $0.7\text{MPa}\sim 1.2\text{MPa}$ 的面压下重新进行整形,促使富锂层中剩下的陶瓷粉末颗粒成为一层致密的陶瓷保护层。

10. 根据权利要求1所述的锂离子电池富锂工艺,其特征在于,所述锂粉的颗粒粒径D50范围为 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ ;锂粉的表层有包覆层或无包覆层,对于无包覆层的锂粉,操作环境中的含水量需要控制在 $1\text{ppm}$ 以下;所述EC粉末的颗粒粒径D50范围为 $10\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ 。

11. 根据权利要求10所述的锂离子电池富锂工艺,其特征在于,所述锂粉的颗粒粒径D50的优选范围为 $3\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

12. 根据权利要求10所述的锂离子电池富锂工艺,其特征在于,所述EC粉末的颗粒粒径D50的优选范围为 $30\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 。

13. 根据权利要求1所述的锂离子电池富锂工艺,其特征在于,所述锂粉浆料中还包括沸点在 $100^{\circ}\text{C}$ 以下的溶剂。

14. 一种锂离子电池,包括正极片、负极片、间隔于相邻正负极片之间的隔离膜,以及电解液,其特征在于:所述正极片、负极片、隔离膜中的至少一种是使用权利要求1至13中任一

项所述的锂离子电池富锂工艺处理得到的。

## 锂离子电池富锂工艺及使用该工艺制备的锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池领域,更具体地说,本发明涉及一种锂离子电池富锂工艺及使用该工艺制备的锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池大规模商用化以来,凭借其能量密度高、功率密度高等优点,已在便携式电器如手提电脑、摄像机、移动通讯中得到了普遍应用。然而,随着消费类电子产品设计的不断更新和集成功能的逐渐增多,其对电池能量密度和性能的提升要求也越来越高。

[0003] 为了提高锂离子电池的能量密度,一个重要的方向就是采用高克容量的负极材料,如硅碳负极、合金负极等。然而,这些高克容量的负极材料都存在首次效率比较低的问题,如果不能通过富锂的方法将其首次效率提升上来,锂离子电池的能量密度就得不到明显地实际提升。

[0004] 尽管富锂是提升锂离子电池首次效率的有效手段,但目前的工艺手段都存在诸多问题,需要进一步改善,例如:1)有人提出将锂金属、负极材料和非水液体混合形成浆料,再将浆料涂覆到集流体上并干燥浆液,从而实现富锂的目的;但是,以这种工艺制备的极片中的锂粉被负极活性材料吸收后,会在极片中原锂粉位置留下孔洞而导致极片中颗粒之间的接触阻抗恶化;2)有人提出通过振动和电场作用,将锂粉从过滤网中滤过后洒到极片表面形成富锂层;该方法具有工艺简单、无需制备浆料的优点,但是其生产效率比较低,而且实际操作过程中极片宽度方向存在锂粉洒落不均匀的问题,另外还因易于造成锂粉漂浮而形成很大的安全隐患;3)也有人提出通过在负极片表层覆盖一层锂片的方式进行富锂,但是由于目前可用锂片的厚度都远远超过负极片需求的富锂量,因此多余的锂会在电池里面造成很大的安全隐患,而且会增加电池的厚度;4)还有人提出采用真空蒸镀的方法在极片表面沉积一层锂金属层进行富锂,但是该方法需要在高真空的环境下进行,而且具有效率低下、整体工艺成本昂贵的缺点;5)又有人提出将锂粉加入NMP等溶剂中制备得到锂粉浆料,然后将锂粉浆料涂覆到极片或者隔离膜上,再加热干燥使溶剂挥发而得到富锂层;该工艺的问题之一在于锂粉很轻、容易上浮,直接加入到溶剂中很难分散均匀,若要分散均匀就必须采用高强度搅拌或者捏合搅拌方式,但这两种搅拌方式都容易对锂粉表面的保护层造成破坏;该工艺的问题之二在于溶剂的去除需要加热干燥,而加热干燥容易导致锂粉快速氧化,而且由于EC、PC类溶剂的加热干燥温度需要达到200℃以上,因此还会对隔离膜和极片的性能造成一定程度的损伤;6)有人通过将锂粉浆料在50℃氮气保护下进行干燥来解决方法5)中存在的问题,这确实能够避免高温干燥对锂粉、极片、隔离膜的损伤,但是又带来了另外两个问题:一是氮气本身会和锂发生反应;二是氮气作为干燥气氛,会在氮气消耗和配套设备方面带来较大的成本增加。

[0005] 有鉴于此,确有必要提供一种能够克服上述各种技术问题的锂离子电池富锂工艺。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的在于：提供一种安全、高效、高品质、低成本、环境友好、同时还能提高电芯安全性的锂离子电池富锂工艺，并提供使用上述工艺制备的锂离子电池。

[0007] 为了实现上述发明目的，本发明提供了一种锂离子电池富锂工艺，其包括以下步骤：

[0008] 1)在低于EC熔点的温度下，将锂粉与EC粉末在干粉状态下预混均匀，然后再升温到高于EC熔点的温度，以使EC粉末溶剂化，从而得到锂粉均匀分散在EC溶剂中的锂粉浆料；

[0009] 2)将制得的锂粉浆料涂覆在锂离子电池正极片、负极片、隔离膜中的至少一种上，然后冷却至低于EC熔点的温度，得到表层为富锂层的正极片、负极片和/或隔离膜；

[0010] 3)使用上述富锂处理过的正极片、负极片和/或隔离膜制备锂离子电池。

[0011] 与现有技术相比，本发明具有以下优点：

[0012] 首先，本发明步骤1)利用了EC在室温下为固态、在39℃以上为液态的特殊性质，先将锂粉与EC粉末在固体状态下混合均匀，然后才升温到39℃以上，使EC粉末熔化为EC溶液。因为两种粉末已经在干混状态下混合均匀，所以EC溶剂化后，锂粉就会以一种分散均匀的形式存在于EC溶剂中。相比之下，现有技术中锂粉浆料的制备工艺都是将锂粉直接加入到EC等溶剂中，因为锂金属的密度只有 $0.534\text{g}/\text{cm}^3$ ，所以锂粉很容易上浮，需要采用强力搅拌或者捏合方式才能确保锂粉均匀分散到EC等溶剂中，但强力搅拌或者捏合方式都很容易破坏锂粉表面的保护层；而本发明只需要一些柔和的搅拌方式即可将锂粉和EC粉末混合均匀，因此对锂粉表层的保护层基本上没有损伤。

[0013] 其次，因为溶剂EC本身就是电解液的溶剂之一，因此本发明步骤2)制备富锂层后无需去除锂粉浆料中的溶剂EC，涂覆系统也就无需配备溶剂回收系统，从而简化了生产工艺，降低了生产成本；

[0014] 再者，因为溶剂EC冷却下来后本身就是固态形式，因此在本发明步骤2)的涂覆过程后无需加热干燥，涂覆系统也就无需配备烘箱加热系统，从而进一步简化了工艺并降低了生产成本。

[0015] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进，在步骤2)中，所述锂粉浆料的涂覆温度控制在39℃~80℃，优选范围为40℃~60℃。这是因为温度太高会导致锂粉的氧化速率加快，温度太低又会因EC固化而导致无法涂布。

[0016] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进，所述锂粉浆料中锂粉所占质量百分比为20%~80%之间，优选范围为40%~60%。这是因为锂粉浆料固含量太低会使涂覆得到的富锂层中EC含量太多，锂粉浆料固含量太高又会导致浆料流动性差，不利于浆料涂布。

[0017] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进，所述锂粉浆料中还包括陶瓷粉末，陶瓷粉末优选为在锂粉与EC粉末预混时加入，但是也可以在EC粉末溶剂化后加入。加入陶瓷粉末的目的是为了提高电芯的安全性：富锂层中锂粉转化为锂离子并嵌入到负极活性物质中去后，富锂层中的陶瓷颗粒可以在正极片、负极片或隔离膜上起到与陶瓷涂层相同的安全保护作用。因此，引入陶瓷颗粒的锂粉浆料，即可以起到富锂作用，也可以达到提高电芯安全性能的功效；而现有公开的富锂工艺和陶瓷工艺都只具有单一的功效，无法同时起到富锂和安全保护的双重作用。

[0018] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述陶瓷粉末为 $Al_2O_3$ 、 $TiO_2$ 、 $SiO_2$ 、 $MgO$ 、 $BeO$ 、 $Y_2O_3$ 、 $ZrO_2$ 、 $Al(OH)_3$ 、 $Mg(OH)_2$ 、 $Ti(OH)_4$ 、 $Si_3N_4$ 、 $BN$ 、 $AlPO_4$ 中的至少一种。

[0019] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述锂粉浆料中陶瓷粉末的颗粒粒径 $D_{50}$ 在 $0.01\mu m\sim 5\mu m$ 之间,优选范围为 $0.2\mu m\sim 1\mu m$ 。这是因为陶瓷颗粒太小会使制备难度加大,陶瓷颗粒太大又会导致富锂层中锂粉溶解后所剩下的陶瓷颗粒层厚度超厚。

[0020] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述锂粉浆料中陶瓷粉末的质量百分比为 $10\%\sim 75\%$ ,优选范围为 $25\%\sim 50\%$ 。这是因为陶瓷粉末所占百分比太少会使富锂层脱锂后所剩下的陶瓷颗粒不足以形成连续的陶瓷保护层,陶瓷粉末所占百分比太多则会使富锂层中锂粉含量太少而导致富锂效率降低。

[0021] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述锂粉浆料中还包括高分子粘结剂粉末,高分子粘结剂粉末优选为在锂粉与EC粉末预混时加入,但是也可以在EC粉末溶剂化后加入。加入高分子粘结剂粉末是为了使形成的锂粉浆料具有一定粘度。

[0022] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述高分子粘结剂可以为聚硅氧烷、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚偏二氟乙烯与六氟丙烯的共聚物、聚丙烯酸酯、聚醚酰亚胺(PEI)中的至少一种。

[0023] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述锂粉浆料中还包括导电剂粉末,导电剂粉末优选为在锂粉与EC粉末预混时加入,但是也可以在EC粉末溶剂化后加入。

[0024] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述导电剂可以为碳粉、碳纳米管、气相生长碳纤维、纳米碳纤维、乙炔黑、石墨烯、科琴黑中的至少一种。

[0025] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述锂粉浆料中锂粉所占质量百分比为 $20\%\sim 80\%$ ,陶瓷粉末所占质量百分比为 $10\%\sim 75\%$ ,导电剂所占质量百分比为 $1\%\sim 10\%$ ,高分子粘结剂所占质量百分比为锂粉、陶瓷粉末、导电剂三者质量百分比之和的 $10\%\sim 40\%$ 。这是因为锂粉所占百分比太低会使富锂效率降低,锂粉所占百分比太高则会导致富锂层中陶瓷颗粒太少,使得富锂层脱锂后所剩下的陶瓷颗粒不足以形成连续的陶瓷保护层;而高分子粘结剂的作用一方面是用来提高EC溶剂的粘度从而稳定锂粉和陶瓷粉末,另一方面是用来提供陶瓷颗粒之间的粘结以及锂粉颗粒之间的粘结,使后续形成不易脱落的陶瓷保护层,因此,粘结剂用量太少会导致粘结效果不好,粘结剂用量太多又会影响到电池的动力学性能。

[0026] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述锂粉浆料中导电剂的质量百分比为 $1\%\sim 10\%$ ,优选范围为 $3\%\sim 7\%$ 。这是因为导电剂的加入是为了给富锂层中锂粉的电子提供通道,所以导电剂的含量太少会导致提供给富锂层中锂粉的电子通道不够,造成部分锂粉无法锂离子化,导电剂的含量太多又会影响到锂粉溶解后陶瓷保护层对安全性的改善效果。

[0027] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述锂粉浆料中的锂粉颗粒粒径 $D_{50}$ 在 $1\mu m\sim 100\mu m$ 之间,优选范围为 $3\mu m\sim 30\mu m$ 。这是因为锂粉颗粒太小会使制备难度加大,同时反应活性增强;锂粉颗粒太大又容易造成局部区域补锂过量。

[0028] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述锂粉浆料中的锂粉可以是表面有包覆层的,也可以是表面没有包覆层的;对于无包覆层的锂粉,操作环境中的水含量需要控制在 $1ppm$ 以下。

[0029] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述EC粉末的颗粒粒径D50在 $10\mu\text{m}$ ~ $1000\mu\text{m}$ 之间,优选范围为 $30\mu\text{m}$ ~ $100\mu\text{m}$ 。这是因为EC粉末粒径太小会使锂粉浆料的制备难度加大,EC粉末粒径太大又会导致分散效果变差。

[0030] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述富锂层的厚度控制在 $5\mu\text{m}$ ~ $50\mu\text{m}$ 之间,优选为 $10\mu\text{m}$ ~ $30\mu\text{m}$ 之间。这是因为富锂层厚度太薄时,提供的锂源不够;富锂层太厚时,锂源又无法完全吸收,从而导致锂粉和电芯有效厚度空间的损失。

[0031] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述锂粉浆料涂覆到隔离膜、极片上的涂覆方式是采用挤压涂布、转移涂布、凹版印刷、喷涂、丝网印刷中的任一种。

[0032] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述步骤1)所制备的锂粉浆料中还可以加入适量DMC、EMC等 $100^\circ\text{C}$ 以下就可以挥发掉的溶剂来调节EC的用量。

[0033] 作为本发明锂离子电池富锂工艺的一种改进,所述步骤3)使用富锂处理过的正极片、负极片和/或隔离膜制备锂离子电池的步骤为:将正极片、负极片和/或隔离膜制成电芯,封装、注液后得到锂离子电池,然后辅助通以电流来促进富锂层中锂粉的溶解;锂粉溶解后,再对所述锂离子电池在 $0.7\text{MPa}$ ~ $1.2\text{MPa}$ 的面压下重新进行整形,促使富锂层中剩下的陶瓷粉末颗粒成为一层致密的陶瓷保护层。

[0034] 为了实现上述发明目的,本发明还提供了一种锂离子电池,其包括正极片、负极片、间隔于相邻正负极片之间的隔离膜,以及电解液,其中的正极片、负极片、隔离膜中的至少一种是使用以上任一段落所述的锂离子电池富锂工艺处理得到的。

[0035] 与现有技术相比,本发明的富锂工艺不仅具有制备方法简单、分散效果均匀、分散过程对锂粉表层保护膜无破坏的优点;而且制备出的富锂层同时具有提供补锂和提高电池安全性能的双重作用;另外,本发明的富锂工艺无需烘干过程,有效避免了锂粉在高温烘烤过程中的氧化和漂浮到空气中。

## 附图说明

[0036] 下面结合附图和具体实施方式,对本发明锂离子电池富锂工艺、使用该工艺制备的锂离子电池及其有益效果进行详细说明。

[0037] 图1为使用本发明实施例3的锂离子电池富锂工艺制备得到的、涂覆于极片或隔离膜上的富锂层微观结构示意图,其中的EC和高分子粘结剂未示出。

[0038] 图2为具有图1中的富锂层的锂离子电池在锂粉离子化后,所剩下的陶瓷颗粒在整形压力下形成的陶瓷保护层微观结构示意图,其中的高分子粘结剂未示出。

## 具体实施方式

[0039] 为了使本发明的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解的是,本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本发明,并非为了限定本发明,实施例的配方、比例等可因地制宜做出选择而对结果并无实质性影响。

[0040] 实施例1

[0041] 先在室温即 $25^\circ\text{C}$ 下,将锂粉(有 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 包覆层,颗粒粒径D50为 $3\mu\text{m}$ )与EC粉末(颗粒粒径D50为 $30\mu\text{m}$ )按照20:20的质量比加入到混料罐中,然后采用塑料搅拌浆以30转/分的转

速对粉体混合物搅拌30min。通过对粉体混合物采用统计方法多次取样,然后用目检(基于不同粉体具有不同颜色)和高倍光学显微镜(基于不同粉体具有不同形貌)的检测方法检查,确保混合粉体分散均匀后,将混合均匀的粉末加热到45℃,使EC粉末熔化为EC溶液:由于上述粉体的混合物已经在干混状态下混合均匀,因此EC溶剂化后锂粉已经以一种分散均匀的形式存在于EC溶剂中。通过颗粒度测量监控,确认本实施例所制备得到的锂粉浆料颗粒度和预期相符;将浆料静置24小时后,无锂粉上浮现象发生。

[0042] 之后,采用挤压涂布的方式,将配制得到的锂粉浆料涂布到正极片、负极片和隔离膜上,制备得到厚度为10μm的富锂层:涂布过程中,涂布温度控制在45℃附近;涂布出来的富锂层通过自然冷却的方式冷却至室温(即25℃)。

[0043] 利用SEM观察制得的富锂层,可以发现富锂层均匀地涂覆于载体(正极片、负极片和隔离膜)上,而且富锂层中的锂粉分散均匀。

[0044] 最后,将上述经过富锂处理的正极片、负极片和隔离膜卷绕形成锂离子电芯,经过封装、注液(质量比EC:DEC=3:7;1.0mol/L的LiPF<sub>6</sub>)后得到锂离子电池。

[0045] 对比例1

[0046] 在45℃的温度下,将7质量份锂粉(有Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>包覆层,颗粒粒径D<sub>50</sub>为3μm)加入到20质量份EC溶液中,然后在2000转/分的转速下进行搅拌分散:搅拌过程中,每30min监控一次浆料的颗粒度,达到预期浆料颗粒度后,停止继续搅拌;基于上述判断表征,最终浆料搅拌耗时240min,其中在前期的搅拌过程中,可以看到锂粉不断上浮的现象。

[0047] 之后,采用挤压涂布的方式,将配制得到的锂粉浆料涂布到正极片、负极片和隔离膜上,制备得到厚度为10μm的富锂层:涂布过程中,涂布温度控制在45℃附近;涂布出来的富锂层通过自然冷却的方式冷却至室温。

[0048] 利用SEM观察制得的富锂层,可以发现富锂层均匀地涂覆于载体(正极片、负极片和隔离膜)上,但富锂层中锂粉的分散均匀程度较实施例1稍差。

[0049] 最后,将上述经过富锂处理的正极片、负极片和隔离膜卷绕形成锂离子电芯,经过封装、注液(质量比EC:DEC=3:7;1.0mol/L的LiPF<sub>6</sub>)后得到锂离子电池。

[0050] 对实施例1和对比例1富锂层的制作过程和结果进行比较,可以看出本发明锂离子电池富锂工艺无需进行高强度搅拌,仅通过升降温即可将锂粉均匀分散在EC中,具有过程简便、锂粉分散均匀的优点,而且不会对锂粉表面的保护层造成破坏。

[0051] 另外,为了进一步增强锂离子电池的各种性能,还可以在锂粉浆料中加入陶瓷粉末、高分子粘结剂粉末、导电剂粉末等物质中的一种或多种,以下将通过具体实施例和试验数据对其步骤和有益效果进行详细说明。

[0052] 实施例2

[0053] 先在室温即25℃下,将锂粉(有Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>包覆层,颗粒粒径D<sub>50</sub>为10μm)、SiO<sub>2</sub>陶瓷粉末(颗粒粒径D<sub>50</sub>为0.2μm)、PAANa粉末、EC粉末(颗粒粒径D<sub>50</sub>为100μm)按照9:4:4:22的质量比加入到混料罐中,然后采用塑料搅拌浆以30转/分的转速对粉体混合物搅拌45min。通过对粉体混合物采用统计方法多次取样,然后用目检(基于不同粉体具有不同颜色)和高倍光学显微镜(基于不同粉体具有不同形貌)的检测方法检查,确保混合粉体分散均匀后,将混合均匀的粉末加热到45℃,使EC粉末熔化为EC溶液,同时,PAANa粉末溶解到EC溶液中形成具有一定粘度的EC溶剂:由于上述粉体的混合物已经在干混状态下混合均匀,因此EC溶剂化



后锂粉和陶瓷粉末就已经以一种分散均匀的形式存在于EC溶剂中。通过颗粒度测量监控,确认本实施例所制备得到的锂粉浆料颗粒度和预期相符;将浆料静置24小时后,无锂粉上浮现象发生。

[0054] 之后,采用挤压涂布的方式,将配制得到的锂粉浆料涂布到负极片上,制备得到厚度为20 $\mu\text{m}$ 的富锂层:涂布过程中,涂布温度控制在60 $^{\circ}\text{C}$ 附近;涂布出来的富锂层通过自然冷却的方式冷却至室温。

[0055] 利用SEM观察制得的富锂层,可以发现富锂层均匀地涂覆于载体(负极片)上,而且富锂层中的锂粉和陶瓷粉末都分散均匀。

[0056] 将上述经过富锂处理的负极片与未经过富锂处理的正极片和隔离膜卷绕制成电芯,封装、注液(质量比EC:DEC=3:7;1.0mol/L的LiPF<sub>6</sub>)后得到锂离子电池;然后辅助通以小电流(0.01C)10min,来促进富锂层中锂粉的溶解;10min后(即在锂粉溶解后),再对所述锂离子电池在0.7MPa的面压下重新进行整形,促使富锂层中剩下的SiO<sub>2</sub>陶瓷粉末成为一层致密的保护层。

[0057] 实施例3

[0058] 先在室温即25 $^{\circ}\text{C}$ 下,将锂粉(同实施例2)、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷粉末(颗粒粒径D50为0.5 $\mu\text{m}$ )、PVDF粉末、Super P导电粉末、EC粉末(颗粒粒径D50为60 $\mu\text{m}$ )按照9:7:3:1:20的质量比加入到混料罐中,然后采用塑料搅拌浆以30转/分的转速对粉体混合物搅拌30min。通过对粉体混合物采用统计方法多次取样,然后用目检(基于不同粉体具有不同颜色)和高倍光学显微镜(基于不同粉体具有不同形貌)的检测方法检查,确保混合粉体分散均匀后,将混合均匀的粉末加热到45 $^{\circ}\text{C}$ ,使EC粉末熔化为EC溶液,同时,PVDF粉末溶解到EC溶液中形成具有一定粘度的EC溶剂:由于上述粉体的混合物已经在干混状态下混合均匀,因此EC溶剂化后锂粉和陶瓷粉末就已经以一种分散均匀的形式存在于EC溶剂中。通过颗粒度测量监控,确认本实施例所制备得到的锂粉浆料颗粒度和预期相符;将浆料静置24小时后,无锂粉上浮现象发生。

[0059] 之后,采用挤压涂布的方式,将配制得到的锂粉浆料涂布到正极片、负极片和隔离膜上,制备得到厚度为10 $\mu\text{m}$ 的富锂层:涂布过程中,涂布温度控制在45 $^{\circ}\text{C}$ 附近;涂布出来的富锂层通过自然冷却的方式冷却至室温。

[0060] 请参阅图1,使用本发明实施例3制备得到的富锂层10涂覆于载体20上。其中,富锂层10包括锂粉12、导电剂14、陶瓷颗粒16、EC(图未示)和高分子粘结剂(图未示);载体20为正极片、负极片或者隔离膜。

[0061] 将上述经过富锂处理的负极片、正极片和隔离膜卷绕制成电芯,封装、注液(质量比EC:DEC=3:7;1.0mol/L的LiPF<sub>6</sub>)后得到锂离子电池;然后辅助通以小电流(0.01C)10min,来促进富锂层中锂粉的溶解;10min后(即在锂粉溶解后),再对所述锂离子电池在0.7MPa的面压下重新进行整形,促使富锂层中剩下的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷粉末、导电剂等成为一层致密的保护层。富锂层下负极膜片中活性物质为石墨和SiO<sub>x</sub>的混合物,其中石墨比重为85%,SiO<sub>x</sub>的比重为15%;除了活性物质外,负极膜片中还有2%的导电剂和4%的高分子粘结剂(负极膜片中活性物质比重为94%)。富锂层下正极膜片中的活性物质为钴酸锂,比重为97%,另外还有2%的高分子粘结剂和1%的导电剂。在本实施例设计中,单个电芯正极活性物质的质量为11.2g。

[0062] 请参阅图2,使用本发明实施例3制备得到的富锂层10中的锂粉12离子化后,所剩下的陶瓷颗粒16将在整形压力下与导电剂14、高分子粘结剂(图未示)一起形成陶瓷保护层18(此时,原富锂层10中的EC已完全溶解于电解液溶剂中)。

[0063] 实施例4

[0064] 先在室温即25℃下,将锂粉(有包覆)、SiO<sub>2</sub>陶瓷粉末(颗粒粒径D50为0.2μm)、PAANa粉末、EC粉末(颗粒粒径D50为10μm)按照11:14:5:20的质量比加入到混料罐中,然后采用塑料搅拌浆以30转/分的转速对粉体混合物搅拌45min。通过对粉体混合物采用统计方法多次取样,然后用目检(基于不同粉体具有不同颜色)和高倍光学显微镜(基于不同粉体具有不同形貌)的检测方法检查,确保混合粉体分散均匀后,将混合均匀的粉末加热到45℃,使EC粉末熔化为EC溶液,同时,PAANa粉末溶解到EC溶液中形成具有一定粘度的EC溶剂:由于上述粉体的混合物已经在干混状态下混合均匀,因此EC溶剂化后锂粉和陶瓷粉末就已经以一种分散均匀的形式存在于EC溶剂中。通过颗粒度测量监控,确认本实施例所制备得到的锂粉浆料颗粒度和预期相符;将浆料静置24小时后,无锂粉上浮现象发生。

[0065] 之后,采用挤压涂布的方式,将配制得到的锂粉浆料涂布到正极片和隔离膜上,制备得到厚度为20μm的富锂层:涂布过程中,涂布温度控制在45℃附近;涂布出来的富锂层通过自然冷却的方式冷却至室温。

[0066] 将上述经过富锂处理的负极片、隔离膜与未经富锂处理的正极片卷绕制成电芯,封装、注液(质量比EC:DEC=3:7;1.0mol/L的LiPF<sub>6</sub>)后得到锂离子电池;然后辅助通以小电流(0.01C)10min,来促进富锂层中锂粉的溶解;10min后(即在锂粉溶解后),再对所述锂离子电池在0.7MPa的面压下重新进行整形,促使富锂层中剩下的陶瓷粉末、导电剂等成为一层致密的保护层。富锂层下负极膜片中活性物质为石墨和SiO<sub>x</sub>的混合物,其中石墨比重为85%,SiO<sub>x</sub>的比重为15%;除了活性物质外,负极膜片中还有2%的导电剂和4%的高分子粘结剂(负极膜片中活性物质比重为94%)。正极膜片中的活性物质为钴酸锂,比重为97%,另外还有2%的高分子粘结剂和1%的导电剂。在本实施例设计中,单个电芯正极活性物质的质量为11.2g。

[0067] 实施例5

[0068] 先在室温即25℃下,将锂粉(有包覆)、MgO陶瓷粉末(颗粒粒径D50为1μm)、PEI粉末、石墨烯导电粉末、EC粉末(颗粒粒径D50为80μm)按照21:5:3:1:20的质量比加入到混料罐中,然后采用塑料搅拌浆以30转/分钟的转速对粉体混合物搅拌60min。通过对粉体混合物采用统计方法多次取样,然后用目检(基于不同粉体具有不同颜色)和高倍光学显微镜(基于不同粉体具有不同形貌)的检测方法检查,确保混合粉体分散均匀后,将混合均匀的粉末加热到45℃,使EC粉末熔化为EC溶液,同时,PEI粉末溶解到EC溶液中形成具有一定粘度的EC溶剂:由于上述粉体的混合物已经在干混状态下混合均匀,因此EC溶剂化后锂粉和陶瓷粉末就已经以一种分散均匀的形式存在于EC溶剂中。通过颗粒度测量监控,确认本实施例所制备得到的锂粉浆料颗粒度和预期相符;将浆料静置24小时后,无锂粉上浮现象发生。

[0069] 之后,采用挤压涂布的方式,将配制得到的锂粉浆料涂布到正极片上,制备得到厚度为30μm的富锂层;涂布过程中,涂布温度控制在45℃附近;涂布出来的富锂层通过自然冷却的方式冷却至室温。

[0070] 将上述经过富锂处理的正极片和未经富锂处理的负极片、隔离膜卷绕制成电芯，封装、注液(质量比EC:DEC=3:7;1.0mol/L的LiPF<sub>6</sub>)后得到锂离子电池;然后辅助通以小电流(0.01C)10min,来促进富锂层中锂粉的溶解;10min后(即在锂粉溶解后),再对所述锂离子电池在0.7MPa的面压下重新进行整形,促使富锂层中剩下的陶瓷粉末、导电剂等成为一层致密的陶瓷保护层。所使用负极片的膜片中活性物质为石墨和SiO<sub>x</sub>的混合物,其中石墨比重为85%,SiO<sub>x</sub>的比重为15%;除了活性物质外,负极膜片中还有2%的导电剂和4%的高分子粘结剂(负极膜片中活性物质比重为94%)。富锂层下正极膜片中的活性物质为钴酸锂,比重为97%,另外还有2%的高分子粘结剂和1%的导电剂。在本实施例设计中,单个电芯正极活性物质的质量为11.2g。

[0071] 对比例2

[0072] 在45℃的温度下,将7质量份锂粉(有包覆)、7质量份Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷粉末、5质量份PVDF粉末、1质量份Super P导电粉末加入到20质量份EC溶液中,然后在2000转/分的转速下进行搅拌分散:搅拌过程中,每30min监控一次浆料的颗粒度,达到预期浆料颗粒度后,停止继续搅拌;基于上述判断表征,最终浆料搅拌耗时240min,其中在前期的搅拌过程中,可以看到锂粉不断上浮的现象。

[0073] 之后,采用挤压涂布的方式,将配制得到的锂粉浆料涂布到正极片、负极片和隔离膜上,制备得到厚度为10μm的富锂层:涂布过程中,涂布温度控制在45℃附近;涂布出来的富锂层通过自然冷却的方式冷却至室温。

[0074] 对比例3

[0075] 在45℃的温度下,先将5质量份PVDF粉末、1质量份Super P导电粉末加入到20质量份EC溶液中分散均匀,再将7质量份锂粉(有包覆)、7质量份Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷粉末加入其中,在2000转/分的转速下进行搅拌分散:搅拌过程中,每30min监控一次浆料的颗粒度,达到预期浆料颗粒度后,停止继续搅拌;基于上述判断表征,最终浆料搅拌耗时210min,其中在前期的搅拌过程中,可以看到锂粉不断上浮的现象。

[0076] 之后,采用挤压涂布的方式,将配制得到的锂粉浆料涂布到正极片、负极片和隔离膜上,制备得到厚度为10μm的富锂层;涂布过程中,涂布温度控制在45℃附近;涂布出来的富锂层通过自然冷却的方式冷却至室温。

[0077] 实施例6

[0078] 本实施例制备的锂离子电池包括正极片、负极片、设置于正负极片之间的隔离膜,以及电解液;其中负极片的表面上设置有20μm厚的富锂层,除厚度外,负极片富锂层的制备方法与实施例3的制备方法完全相同。

[0079] 富锂层下负极膜片中的活性物质为石墨和SiO<sub>x</sub>的混合物,其中石墨比重为85%,SiO<sub>x</sub>的比重为15%;除了活性物质外,负极膜片中还有2%的导电剂和4%的高分子粘结剂(负极膜片中活性物质比重为94%)。正极膜片中的活性物质为钴酸锂,比重为97%,另外还有2%的高分子粘结剂和1%的导电剂。在本实施例设计中,单个电芯正极活性物质的质量为11.2g,富锂层设计厚度为20μm并经过冷压。

[0080] 正极片、负极片、隔离膜卷绕成电芯,然后封装、注液、并辅助通以小电流来促进富锂层中锂粉的溶解;锂粉溶解后,再对电芯在0.7MPa~1.2MPa的面压下重新进行整形,促使富锂层中剩下的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷颗粒成为一层致密的陶瓷保护层存在负极片表面。

[0081] 最后,对电芯进行容量测试、首次效率测试、穿钉安全测试,并将测试数据记录于表1中。

[0082] 实施例7

[0083] 本实施例制备的锂离子电池包括正极片、负极片、设置于正负极片之间的隔离膜,以及电解液;其中负极片的表面上设置有20 $\mu$ m厚的富锂层,负极片富锂层是采用实施例3的方法和材料、利用未包覆锂粉制成的。

[0084] 富锂层下负极膜片中的活性物质为石墨和SiO<sub>x</sub>的混合物,其中石墨比重为85%,SiO<sub>x</sub>的比重为15%;除了活性物质外,负极膜片中还有2%的导电剂和4%的高分子粘结剂(负极膜片中活性物质比重为94%)。正极膜片中的活性物质为钴酸锂,比重为97%,另外还有2%的高分子粘结剂和1%的导电剂。在本实施例设计中,单个电芯正极活性物质的质量为11.2g,富锂层设计厚度为20 $\mu$ m并经过冷压。

[0085] 正极片、负极片、隔离膜卷绕成电芯,然后封装、注液、并辅助通以小电流促进富锂层中的锂粉的溶解;锂粉溶解后,再对电芯在0.7MPa~1.2MPa的面压下重新进行整形,促使富锂层中剩下的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷颗粒成为一层致密的陶瓷保护层存在负极片表面。

[0086] 最后,对电芯进行容量测试、首次效率测试、穿钉安全测试,并将测试数据记录于表1中。

[0087] 实施例8

[0088] 本实施例制备的锂离子电池包括正极片、负极片、设置于正负极片之间的隔离膜,以及电解液;其中正极片表面和负极片表面上分别设置有10 $\mu$ m厚的富锂层,正负极片的富锂层都是采用实施例3的方法和材料制成的。

[0089] 富锂层下负极膜片中的活性物质为石墨和SiO<sub>x</sub>的混合物,其中石墨比重为85%,SiO<sub>x</sub>的比重为15%;除了活性物质外,负极膜片中还有2%的导电剂和4%的高分子粘结剂(负极膜片中活性物质比重为94%)。正极膜片中的活性物质为钴酸锂,比重为97%,另外还有2%的高分子粘结剂和1%的导电剂。在本实施例设计中,单个电芯正极活性物质的质量为11.2g,富锂层设计厚度为10 $\mu$ m并经过冷压。

[0090] 正极片、负极片、隔离膜卷绕成电芯,然后封装、注液、并辅助通以小电流促进富锂层中的锂粉的溶解;锂粉溶解后,再对电芯在0.7MPa~1.2MPa的面压下重新进行整形,促使富锂层中剩下的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷颗粒成为一层致密的陶瓷保护层存在正负极片表面。

[0091] 最后,对电芯进行容量测试、首次效率测试、穿钉安全测试,并将测试数据记录于表1中。

[0092] 实施例9

[0093] 本实施例制备的锂离子电池包括正极片、负极片、设置于正负极片之间的隔离膜,以及电解液;其中隔离膜的表面上设置有10 $\mu$ m厚的富锂层,隔离膜富锂层是采用实施例3的方法和材料制成的。

[0094] 负极片中的活性物质为石墨和SiO<sub>x</sub>的混合物,其中石墨比重为85%,SiO<sub>x</sub>的比重为15%;除了活性物质外,负极膜片中还有2%的导电剂和4%的高分子粘结剂(负极膜片中活性物质比重为94%)。正极膜片中的活性物质为钴酸锂,比重为97%,另外还有2%的高分子粘结剂和1%的导电剂。在本实施例设计中,单个电芯正极活性物质的质量为11.2g,富锂层设计厚度为20 $\mu$ m并经过冷压。

[0095] 正极片、负极片、隔离膜卷绕成电芯,然后封装、注液、并辅助通以小电流促进富锂层中的锂粉的溶解;锂粉溶解后,再对电芯在0.7MPa~1.2MPa的面压下重新进行整形,促使富锂层中剩下的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷颗粒成为一层致密的陶瓷保护层存在隔离膜表面。

[0096] 最后,对电芯进行容量测试、首次效率测试、穿钉安全测试,并将测试数据记录于表1中。

[0097] 实施例10

[0098] 本实施例制备的锂离子电池包括正极片、负极片、设置于正负极片之间的隔离膜,以及电解液;其中正极片、负极片和隔离膜的表面上分别设置有 $5\mu\text{m}$ 厚的富锂层,正极片、负极片和隔离膜的富锂层都是采用实施例3的方法和材料制成的。

[0099] 富锂层下负极膜片中的活性物质为石墨和 $\text{SiO}_x$ 的混合物,其中石墨比重为85%, $\text{SiO}_x$ 的比重为15%;除了活性物质外,负极膜片中还有2%的导电剂和4%的高分子粘结剂(负极膜片中活性物质比重为94%)。正极膜片中的活性物质为钴酸锂,比重为97%,另外还有2%的高分子粘结剂和1%的导电剂。在本实施例设计中,单个电芯正极活性物质的质量为11.2g,各富锂层的设计厚度都为 $5\mu\text{m}$ 并经过冷压。

[0100] 正极片、负极片、隔离膜卷绕成电芯,然后封装、注液、并辅助通以小电流促进富锂层中的锂粉的溶解;锂粉溶解后,再对电芯在0.7MPa~1.2MPa的面压下重新进行整形,促使富锂层中剩下的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷颗粒成为一层致密的陶瓷保护层存在正负极片和隔离膜的表面。

[0101] 最后,对电芯进行容量测试、首次效率测试、穿钉安全测试,并将测试数据记录于表1中。

[0102] 对比例4

[0103] 本对比例制备的锂离子电池包括正极片、负极片、设置于正负极片之间的隔离膜,以及电解液;其中负极片的表面上设置有 $20\mu\text{m}$ 厚的富锂层,负极片富锂层是采用对比例2的方法和材料制成的。

[0104] 富锂层下负极膜片中的活性物质为石墨和 $\text{SiO}_x$ 的混合物,其中石墨比重为85%, $\text{SiO}_x$ 的比重为15%;除了活性物质外,负极膜片中还有2%的导电剂和4%的高分子粘结剂(负极膜片中活性物质比重为94%)。正极膜片中的活性物质为钴酸锂,比重为97%,另外还有2%的高分子粘结剂和1%的导电剂。在本对比例设计中,单个电芯正极活性物质的质量为11.2g,富锂层设计厚度为 $20\mu\text{m}$ 并经过冷压。

[0105] 正极片、负极片、隔离膜卷绕成电芯,然后封装、注液、并辅助通以小电流促进富锂层中的锂粉的溶解;锂粉溶解后,再对电芯在0.7MPa~1.2MPa的面压下重新进行整形,促使富锂层中剩下的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 陶瓷颗粒成为一层致密的陶瓷保护层存在负极片表面。

[0106] 最后,对电芯进行容量测试、首次效率测试、穿钉安全测试,并将测试数据记录于表1中。

[0107] 对比例5

[0108] 本对比例制备的锂离子电池包括正极片、负极片、设置于正负极片之间的隔离膜,以及电解液;其中负极片的表面上设置有 $20\mu\text{m}$ 厚的富锂层,负极片富锂层是采用对比例3的方法和材料制成的。

[0109] 富锂层下负极膜片中的活性物质为石墨和 $\text{SiO}_x$ 的混合物,其中石墨比重为85%, $\text{SiO}_x$ 的比重为15%;除了活性物质外,负极膜片中还有2%的导电剂和4%的高分子粘结剂

(负极膜片中活性物质比重为94%)。正极膜片中的活性物质为钴酸锂,比重为97%,另外还有2%的高分子粘结剂和1%的导电剂。在本对比例设计中,单个电芯正极活性物质的质量为11.2g,富锂层设计厚度为20 $\mu$ m并经过冷压。

[0110] 正极片、负极片、隔离膜卷绕成电芯,然后封装、注液、并辅助通以小电流促进富锂层中的锂粉的溶解;锂粉溶解后,再对电芯在0.7MPa~1.2MPa的面压下重新进行整形,促使富锂层中剩下的Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>陶瓷颗粒成为一层致密的陶瓷保护层存在负极片表面。

[0111] 最后,对电芯进行容量测试、首次效率测试、穿钉安全测试,并将测试数据记录于表1中。

[0112] 对比例6

[0113] 本对比例制备的锂离子电池包括正极片、负极片、设置于正负极片之间的隔离膜,以及电解液;其中正极片、负极片和隔离膜表面都没有涂覆富锂层。

[0114] 负极片中的活性物质为石墨和SiO<sub>x</sub>的混合物,其中石墨比重为85%,SiO<sub>x</sub>的比重为15%;除了活性物质外,负极膜片中还有2%的导电剂和4%的高分子粘结剂(负极膜片中活性物质比重为94%)。正极膜片中的活性物质为钴酸锂,比重为97%,另外还有2%的高分子粘结剂和1%的导电剂。在本对比例设计中,单个电芯正极活性物质的质量为11.2g。

[0115] 最后,对电芯进行容量测试、首次效率测试、穿钉安全测试,并将测试数据记录于表1中。

[0116] 表1、实施例和对比例电池的性能测试结果

	容量 (mAh)	首次效率	穿钉测试通过情况 pass/total
实施例3	1888	94%	17/20
实施例4	1879	92%	18/20
实施例5	1881	93%	16/20
实施例6	1880	93%	15/20
[0117] 实施例7	1820	90%	15/20
实施例8	1878	93%	18/20
实施例9	1879	93%	18/20
实施例10	1880	93%	20/20
对比例4	1800	89%	15/20
对比例5	1805	89%	15/20
对比例6	1650	81%	0/20

[0118] 由表1可以看出,和对比例相比较,实施例3-10的电池容量、首次效率、电芯穿钉测试情况都有显著的提高,这说明经本发明富锂工艺处理后的极片和隔离膜都能起到提供补锂和提高电池安全性能的双重作用;和实施例6相比较,对比例4-5的电芯容量和首次效率都有一定的损失,说明将锂粉直接加入到EC溶剂中分散,所需的强力搅拌会对锂粉表层保护膜造成损伤,导致电池容量和首次效率的损失,由于本发明的富锂工艺是先将锂粉和EC粉末干混、然后再进行升温熔化EC,因此可以避免这个问题。

[0119] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方

式进行适当的变更和修改。因此,本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式,对本发明的一些修改和变更也应当落入本发明的权利要求的保护范围内。此外,尽管本说明书中使用了一些特定的术语,但这些术语只是为了方便说明,并不对本发明构成任何限制。

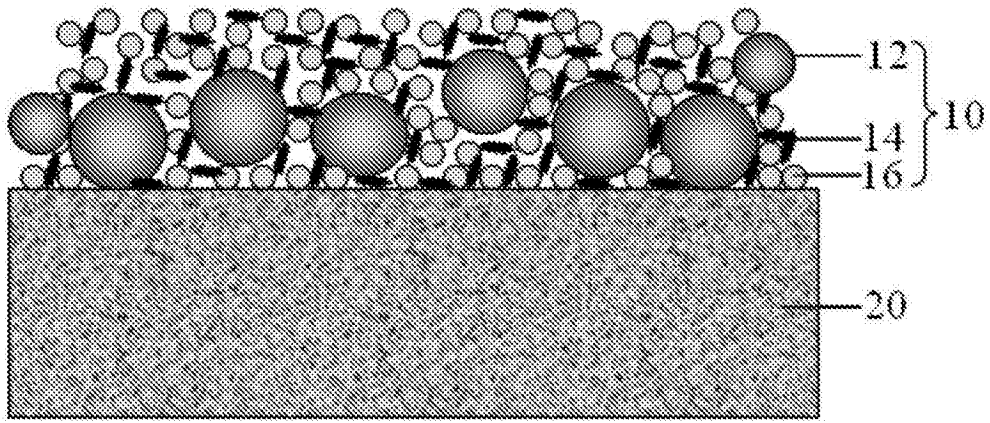


图1

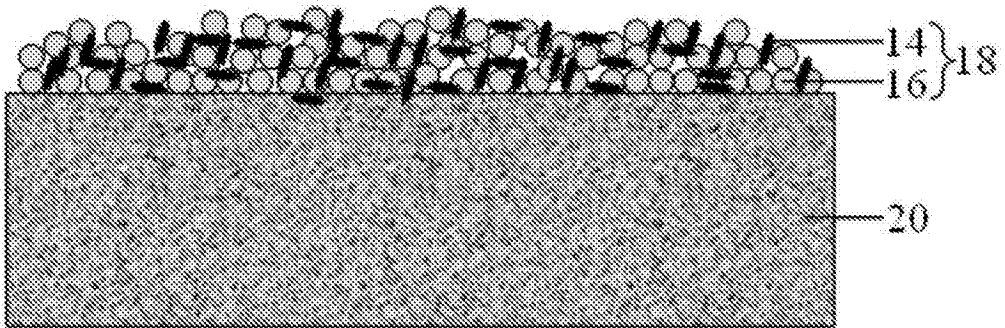


图2