



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109494351 A

(43)申请公布日 2019.03.19

(21)申请号 201811397863.1

H01M 10/0562(2010.01)

(22)申请日 2018.11.22

H01M 10/0565(2010.01)

(71)申请人 罗伯特·博世有限公司

地址 德国斯图加特

申请人 复旦大学

(72)发明人 夏永姚 董晓丽 李潘龙 陈赟华

王蕾 郝小昱

(74)专利代理机构 永新专利商标代理有限公司

72002

代理人 王冬慧 于辉

(51)Int.Cl.

H01M 4/134(2010.01)

H01M 4/66(2006.01)

H01M 4/80(2006.01)

H01M 10/052(2010.01)

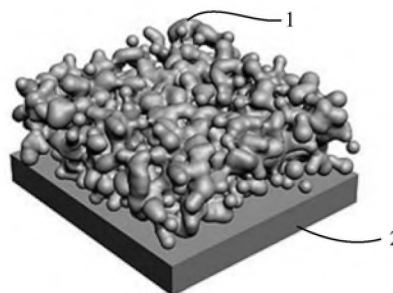
权利要求书2页 说明书10页 附图4页

(54)发明名称

全固态锂电池、用于全固态锂电池的负极及它们的制备方法

(57)摘要

本发明提供了一种全固态锂电池、用于全固态锂电池的负极及它们的制备方法。所述用于全固态锂电池的负极包含：多孔集流体；离子导体，所述离子导体位于所述多孔集流体的孔中；以及任选存在的锂，锂位于所述多孔集流体的孔中。



1. 用于全固态锂电池的负极,其包含:
多孔集流体;
离子导体,所述离子导体位于所述多孔集流体的孔中;以及
任选存在的锂,锂位于所述多孔集流体的孔中。
2. 根据权利要求1所述的负极,其中,所述离子导体选自无机陶瓷、有机聚合物和锂盐的混合物、及它们的组合。
3. 根据权利要求1或2所述的负极,其中,所述多孔集流体包含铜、镍、铜镍合金、碳或它们的组合,其中碳优选多孔碳,特别是碳纤维布和/或碳纳米管。
4. 根据权利要求3所述的负极,其中,所述多孔集流体的表面具有镀层,所述镀层包含硅、氧化锌、铜、银、氧化石墨烯或它们的组合,其中所述多孔集流体和所述镀层不同时为铜。
5. 根据前述权利要求中任一项所述的负极,其中,所述多孔集流体的孔隙率为约60%-约99%,优选约85%-约98%,更优选约90%-约95%。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的负极,其中,当所述负极含有锂时,锂分布于所述离子导体中以及所述离子导体与所述多孔集流体之间。
7. 制备根据权利要求1-6中任一项所述的负极的方法,其包括以下步骤:
 - a) 将离子导体施加于多孔集流体的孔中;以及
 - b) 任选地,将负载有所述离子导体的多孔集流体预锂化。
8. 根据权利要求7所述的方法,其中,当所述离子导体是无机陶瓷时,步骤a) 包括将所述无机陶瓷分散于有机溶剂中,并且将得到的分散体施加于所述多孔集流体的孔中;或者当所述离子导体是有机聚合物和锂盐的混合物时,步骤a) 包括将所述混合物加热熔融,并且将熔融的混合物施加于所述多孔集流体的孔中;或者将所述混合物分散于有机溶剂中,并且将得到的分散体施加于所述多孔集流体的孔中。
9. 全固态锂电池,其包含:
正极,所述正极包含正极集流体和锂基活性材料;
根据权利要求1-6中任一项所述的负极或者根据权利要求7或8所述的方法制得的负极;以及
固体电解质,所述固体电解质位于所述正极与所述负极之间。
10. 制备根据权利要求9所述的全固态锂电池的方法,其包括以下步骤:
 - i) 提供正极,所述正极包含正极集流体和锂基活性材料;
 - ii) 提供负极,其包括以下步骤:
 - a) 将离子导体施加于多孔集流体的孔中,以及
 - b) 任选地,将负载有所述离子导体的多孔集流体预锂化;
 - iii) 提供固体电解质;以及
 - iv) 将所述正极、所述固体电解质和所述负极组装成全固态锂电池,使得所述固体电解质位于所述正极与所述负极之间。
11. 根据权利要求10所述的方法,其中,当所述离子导体是无机陶瓷时,步骤a) 包括将所述无机陶瓷分散于有机溶剂中,并且将得到的分散体施加于所述多孔集流体的孔中;或者

当所述离子导体是有机聚合物和锂盐的混合物时,步骤a)包括将所述混合物加热熔融,并且将熔融的混合物施加于所述多孔集流体的孔中;或者将所述混合物分散于有机溶剂中,并且将得到的分散体施加于所述多孔集流体的孔中。

12. 根据权利要求10或11所述的方法,其中,步骤b)是原位预锂化或非原位预锂化。

全固态锂电池、用于全固态锂电池的负极及它们的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及全固态锂电池、用于全固态锂电池的负极及它们的制备方法。所述用于全固态锂电池的负极包含：多孔集流体；离子导体，所述离子导体位于所述多孔集流体的孔中；以及任选存在的锂，锂位于所述多孔集流体的孔中。

背景技术

[0002] 锂电池因其高能量密度(3860mAh/g)和低电化学电势(-3.04V vs标准氢电极SHE)受到广泛关注。

[0003] 在传统锂电池的制备过程中，通常采用金属箔作为集流体，例如采用铝箔作为正极集流体，以及采用铜箔作为负极集流体。将包含正极活性材料和粘合剂的正极浆料涂覆在正极集流体上形成正极。将包含负极活性材料和粘合剂的负极浆料涂覆在负极集流体上形成负极。然后，将正极、隔膜和负极组装起来，使得隔膜位于正极与负极之间。在正极与隔膜之间和负极与隔膜之间分别注入电解液，封装后形成锂电池。

[0004] 然而，在充/放电过程中，当在铜箔上沉积金属锂时，从一开始就容易发生不均匀的锂颗粒沉积，进而在锂颗粒上不期望地生长锂枝晶，导致锂电池的循环性能下降，并且容易发生内部短路，制约了锂电池的商业化。

[0005] 而且，电解液包含有机溶剂和用作电解质的锂盐。锂盐不可避免地与金属锂发生副反应，不期望地产生锂枝晶，容易引发内部短路。易燃的有机溶剂会带来漏液、爆炸等安全性问题。

[0006] 随着行业的发展，人们对锂电池提出了越来越苛刻的要求。因此，亟待提升锂电池的各种性能，例如，充/放电效率、循环稳定性和安全性等。

发明内容

[0007] 针对上述问题，根据本发明的一个方面，提供了用于全固态锂电池的负极，其包含：

[0008] 多孔集流体；

[0009] 离子导体，所述离子导体位于所述多孔集流体的孔中；以及

[0010] 任选存在的锂，锂位于所述多孔集流体的孔中。

[0011] 根据本发明的另一个方面，提供了制备负极的方法，其包括以下步骤：

[0012] a) 将所述离子导体施加于所述多孔集流体的孔中；以及

[0013] b) 任选地，将负载有所述离子导体的多孔集流体预锂化。

[0014] 根据本发明的另一个方面，提供了全固态锂电池，其包含：

[0015] 正极，所述正极包含正极集流体和锂基活性材料；

[0016] 根据本发明的负极或者根据本发明的方法制得的负极；以及

[0017] 固体电解质，所述固体电解质位于所述正极与所述负极之间。

[0018] 根据本发明的另一个方面，提供了全固态锂电池的制备方法，其包括以下步骤：

- [0019] i) 提供正极,所述正极包含正极集流体和锂基活性材料;
- [0020] ii) 提供负极,其包括以下步骤:
- [0021] a) 将所述离子导体施加于所述多孔集流体的孔中,以及
- [0022] b) 任选地,将负载有所述离子导体的多孔集流体预锂化;
- [0023] iii) 提供固体电解质;以及
- [0024] iv) 将所述正极、所述固体电解质和所述负极组装成全固态锂电池,使得所述固体电解质位于所述正极与所述负极之间。
- [0025] 根据本发明的锂电池可用于能量储存系统和电动车辆中。
- [0026] 本发明采用多孔集流体代替传统的金属箔,为锂离子迁移提供三维通道,为锂的均匀沉积提供足够的空间。由此,可以缓冲充/放电过程中的体积膨胀,极大地避免锂枝晶的产生和生长。而且,单位体积的集流体可以负载更多锂,从而改善了锂电池的循环稳定性、安全性和能量密度。
- [0027] 本发明的多孔集流体不仅可以容纳作为负极活性材料的锂,还容纳离子导体。其中,位于多孔集流体的孔中的离子导体可以起电解质的作用,促进锂离子在负极的迁移。
- [0028] 本发明采用固体电解质来代替电解液,首先可以避免使用有机溶剂,有利地改善了电池的安全性、循环稳定性和能量密度,并且环境友好。而且,固体电解质避免了电解液中的锂盐与金属锂之间的副反应,抑制了锂枝晶的生长。
- [0029] 本发明通过充/放电循环来完成预锂化,产生和存储用作负极活性材料的锂,不需要单独的施加负极浆料的步骤,也不需要使用粘合剂,操作简单,对于工业生产来说代表着可观的成本节约和劳动节约。
- [0030] 参考以下附图,本发明的各种其它特征、方面和优点会变得更加显而易见。这些附图并非按比例绘制,旨在示意性地解释说明各种结构及位置关系,并且不应理解为限制性的。

附图说明

- [0031] 图1是根据本发明的负载有离子导体的多孔集流体的示意图。
- [0032] 图2示出了未负载离子导体的泡沫铜的横截面的SEM图像。
- [0033] 图3示出了根据本发明实施例的负载有有机聚合物和锂盐的多孔集流体的横截面的SEM图像。
- [0034] 图4示出了根据本发明实施例的负载有无机陶瓷的多孔集流体的横截面的SEM图像。
- [0035] 图5提供了根据本发明实施例的电池的循环性能曲线。
- [0036] 图6提供了根据本发明实施例的电池的充/放电性能曲线。
- [0037] 图7提供了对比例的电池的循环性能曲线。
- [0038] 图8提供了对比例的电池的循环性能曲线。

具体实施方式

- [0039] 除非另有说明,在本公开中,“全固态锂电池”、“全固态电池”、“锂电池”和“电池”可互换使用。

[0040] 除非另外定义,本文使用的所有技术和科学术语均为与本发明所属领域技术人员通常理解的含义。若存在不一致的地方,则以本申请提供的定义为准。

[0041] 除非另外指出,本文所列出的数值范围旨在包括范围的端点,和该范围内的所有数值和所有子范围。

[0042] 本文的材料、含量、方法、设备、附图和实例均是示例性的,除非特别说明,不应理解为限制性的。

[0043] 本文所用属于“包含”、“包括”和“具有”均表示可以将不影响最终效果的其他组分或其他步骤包括在内。这些术语涵盖“由……组成”和“基本上由……组成”的含义。根据本发明的产品和方法可以包含或包括本公开中描述的必要技术特征,以及额外的和/或任选存在的组分、成分、步骤或本文描述的其他限制性特征;或者可以由本公开中描述的必要技术特征,以及额外的和/或任选存在的组分、成分、步骤或本文描述的其他限制性特征组成;或者基本上由本公开中描述的必要技术特征,以及额外的和/或任选存在的组分、成分、步骤或本文描述的其他限制性特征组成。

[0044] 除非另有明确说明,本公开中所用的所有材料和试剂均商购可得。

[0045] 除非另外指出或者明显矛盾,本文进行的操作都可以在室温和常压下进行。

[0046] 除非另外指出或者明显矛盾,可以任何合适的次序进行本公开中的方法步骤。

[0047] 以下将详细描述本公开的实例。

[0048] 负极

[0049] 在一些实例中,提供用于全固态锂电池的负极,其包含:

[0050] 多孔集流体;

[0051] 离子导体,所述离子导体位于所述多孔集流体的孔中;以及

[0052] 任选存在的锂,锂位于所述多孔集流体的孔中。

[0053] 优选地,负极不包含粘合剂。

[0054] 在一些实例中,负极不含锂。负极不含锂的电池也可以称为未预锂化的电池。未预锂化的全固态锂电池的负极包含:

[0055] 多孔集流体;以及

[0056] 离子导体,所述离子导体位于所述多孔集流体的孔中,

[0057] 其中,所述负极不含锂。

[0058] 在一些实例中,负极包含锂,锂位于多孔集流体的孔中。在这种情况下,锂可以通过预锂化产生的,相应的全固态锂电池也可以称为预锂化的全固态锂电池。预锂化是指,对于锂电池,在头几次充/放电循环期间,例如在第1次至第5次充/放电循环期间,金属锂沉积在多孔集流体的孔中,沉积的锂在后续的充/放电循环中用作负极活性材料。由此,负极被预锂化。预锂化的全固态锂电池的负极包含:

[0059] 多孔集流体;

[0060] 离子导体,所述离子导体位于所述多孔集流体的孔中;以及

[0061] 锂,锂位于所述多孔集流体的孔中。

[0062] 理想地,通过预锂化产生的锂位于多孔集流体与离子导体之间。实际上,通过预锂化产生的锂并不能全部到达多孔集流体,而是会有一部分分布在离子导体中。所以,当负极含有锂时,锂可以分布于所述离子导体中以及所述离子导体与所述多孔集流体之间。

[0063] 负极的制备方法

[0064] 在一些实例中,提供负极的制备方法,其包括以下步骤:

[0065] a) 将所述离子导体施加于所述多孔集流体的孔中;以及

[0066] b) 任选地,将负载有所述离子导体的多孔集流体预锂化。

[0067] 其中,当所述离子导体是无机陶瓷时,步骤a) 包括将所述无机陶瓷分散于有机溶剂中,并且例如通过滴加或浸渍,优选通过滴加,将得到的分散体施加于所述多孔集流体的孔中。有机溶剂可以是醇,例如异丙醇、乙醇或它们的混合物。

[0068] 当所述离子导体是有机聚合物和锂盐的混合物时,步骤a) 包括将所述混合物加热熔融,并且例如通过浸渍的方式,将熔融的混合物施加于所述多孔集流体的孔中;或者将所述混合物分散于有机溶剂中,并且例如通过滴加或浸渍,将得到的分散体施加于所述多孔集流体的孔中。优选将所述混合物加热熔融并施加于所述多孔集流体的孔中。有机溶剂可以是醇,例如异丙醇、乙醇或它们的混合物。

[0069] 负极集流体

[0070] 在本发明的一些实例中,负极集流体为多孔结构,例如泡沫状或三维网状结构。

[0071] 如前所述,本发明采用多孔集流体代替传统的金属箔,为锂离子迁移提供三维通道,为锂的均匀沉积提供足够的空间。由此,可以缓冲充/放电过程中的体积膨胀,极大地避免锂枝晶的产生和生长。而且,单位体积的集流体可以负载更多锂,从而改善了锂电池的循环稳定性、安全性和能量密度。

[0072] 本发明的多孔集流体不仅可以容纳作为负极活性材料的锂,还容纳离子导体。

[0073] 对多孔集流体的材料没有特别限制,只要其对锂电化学稳定,并且可以导电而不导离子即可。在一些实例中,多孔集流体包含铜、镍、铜镍合金、碳或它们的组合,其中碳优选多孔碳,特别是碳纤维布和/或碳纳米管。在一些实例中,多孔集流体是泡沫铜。泡沫铜例如可购自国药集团化学试剂有限公司。

[0074] 在一些实例中,多孔集流体的表面具有镀层,所述镀层可以包含亲锂的物质,从而有助于锂的传导和沉积。在一些实例中,所述镀层包含硅、氧化锌、铜、银、氧化石墨烯或它们的组合,其中所述多孔集流体和镀层不同时为铜。

[0075] 图1是根据本发明的负载有离子导体的多孔集流体的示意图。如图1所示,在本发明的一些实例中,多孔集流体是三维网状结构,在三维网状结构的骨架上负载有离子导体1,多孔集流体的面向正极的表面覆盖有用作隔膜的固体电解质膜2,例如包含有机聚合物的柔性固体电解质膜。

[0076] 在本发明的一些实例中,多孔集流体可以是开孔结构,这样的结构有利于容纳锂和离子导体。

[0077] 在本发明的一些实例中,多孔集流体的孔径可以是约0.1mm-约0.5mm,例如约0.2mm。这样的孔径有利于容纳锂和离子导体。

[0078] 在本发明的一些实例中,多孔集流体的孔隙率可以为约60%-约99%,优选约85%-约98%,更优选约90%-约95%,例如约90%。这样的孔隙率有利于容纳锂和离子导体。孔隙率是指多孔材料的内部孔隙的体积占多孔材料的总体积的百分数。

[0079] 未填充的多孔集流体的厚度可以为0.1mm至约1mm。这样的厚度有利于改善全固态电池的能量密度。

[0080] 离子导体/固体电解质

[0081] 根据本发明,在多孔集流体的孔中具有离子导体,在正极与负极之间具有固体电解质。

[0082] 在本文中,固体电解质是与电解液相对而言的。术语“固体电解质”包括纯固体电解质,也包括凝胶电解质。

[0083] 本发明采用固体电解质来代替电解液,首先可以避免使用有机溶剂,有利地改善了电池的安全性、循环稳定性和能量密度,并且环境友好。而且,固体电解质避免了电解液中的锂盐与金属锂之间的副反应,抑制了锂枝晶的生长。

[0084] 位于多孔集流体的孔中的离子导体可以起电解质的作用,促进锂离子在负极的迁移。

[0085] 位于正极与多孔集流体之间的固体电解质可以起隔膜的作用,既促进锂离子在正负极之间的迁移,又避免正负极之间短路。固体电解质膜的厚度可以为约0.01mm至约1mm,例如约0.01mm至约0.5mm。这样的厚度有利于改善全固态电池的能量密度。

[0086] 多孔集流体孔中的离子导体和正极与负极之间的固体电解质是相同或不同的,优选相同;并且选自无机陶瓷、有机聚合物和锂盐的混合物、及它们的组合。当多孔集流体孔中的离子导体和正极与负极之间的固体电解质相同时,负极与隔膜之间的界面均匀,有利于减小界面电阻,从而改善锂电池的倍率性能和循环稳定性。

[0087] 在本公开中,离子导体能够传导离子,但是对电子绝缘。

[0088] 对作为离子导体和/或固体电解质的无机陶瓷和有机聚合物均没有特别限制,常用于锂电池的那些均可用于本发明。

[0089] 在一些实例中,无机陶瓷可以包括但不限于钙钛矿型(如 $\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$,缩写为LLTO)、反钙钛矿型、NASICON型($\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$,缩写为LATP)、 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ge}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (缩写为LAGP)、Garnet型(如 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$,缩写为LLZO)、硫化物型(如 $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ 、 $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 等)、以及它们的掺杂或取代的衍生物。例如,LLZO的掺杂衍生物包括 $\text{Li}_{6.4}\text{La}_3\text{Zr}_{1.4}\text{Ta}_{0.6}\text{O}_{12}$ (缩写为LLZTO); $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ 的掺杂衍生物包括 $\text{Li}_{9.54}\text{Si}_{1.74}\text{P}_{1.44}\text{S}_{11.7}\text{Cl}_{0.3}$ 。

[0090] 对用作离子导体的无机陶瓷的形式和粒径没有特别限制,常见的无机陶瓷的形式和粒径都适用本发明。在一些实例中,用作离子导体的无机陶瓷可以是颗粒状或粉末状。在一些实例中,用作离子导体的无机陶瓷的粒径可以是纳米级(即,从大于等于1纳米至小于1微米)或微米级(即,从大于等于1微米至小于1毫米)。在一些实例中,用作离子导体的无机陶瓷的粒径可以是10nm至20 μm ,优选20nm至5 μm ,更优选50nm至500nm等。这样的无机陶瓷有利于得到均匀分散的离子导体。

[0091] 有机聚合物可以包括但不限于聚乙二醇(PEG);聚氧化乙烯(PEO);聚酯类,如聚碳酸丙烯酯(PPC)、聚碳酸乙烯酯(PEC)、聚碳酸亚乙烯酯(PVCA)、聚(三亚甲基碳酸酯)(PTMC);交联聚合物如聚乙烯/聚氧化乙烯(PE/PEO)等。有机聚合物可以是柔性、弹性和/或多孔的,其有助于减小电极(例如负极)与隔膜之间的界面电阻,从而改善锂电池的倍率性能和循环稳定性。

[0092] 在一些实例中,有机聚合物可以与选自以下的一种或多种无机锂盐组合使用:双(三氟甲基磺酰)亚胺锂 $\text{Li}[(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}]$ (缩写为LiTFSI)、六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、三氟甲基磺酸

锂 (LiCF_3SO_3)、双草酸硼酸锂 (LiBOB) 和二氟草酸硼酸锂 (LiDFOB)。

[0093] 正极

[0094] 在一些实例中,正极包含正极集流体和锂基正极活性材料(下文简称“正极活性材料”)。

[0095] 对正极集流体没有特别限制,在一些实例中,可以采用铝箔作为正极集流体。

[0096] 在充/放电循环中,正极活性材料可以可逆地脱嵌/嵌入锂离子。对正极活性材料没有特别限制,常用于锂电池的正极活性材料均可用于本发明。例如,正极活性材料可选自锂-金属氧化物、锂-金属磷酸盐、锂-金属硅酸盐、硫化物和它们的组合,优选锂-过渡金属复合氧化物、锂-过渡金属磷酸盐、锂-过渡金属硅酸盐、过渡金属硫化物和它们的组合。对过渡金属没有特别限制,第IIIB族、第IVB族、第VB族、第VIB族、第VIIB族和第VIII族的过渡金属元素均可用于本发明。在一些实例中,过渡金属可以选自钛、矾、铬、锰、铁、钴、镍、铈、钼、钨、钽和它们的组合。在一些实例中,正极活性材料可以是锂镍氧化物、锂钴氧化物、锂锰氧化物、镍锰酸锂、镍钴酸锂、镍钴锰酸锂(NCM)、镍钴铝酸锂(NCA)、镍钴锰酸锂/ Li_2MnO_3 复合物(也称为富锂NCM)、磷酸锂铁、磷酸锂锰、磷酸锂锰铁或它们的组合。在一些实例中,正极活性材料的粒径为1微米至几十微米。

[0097] 除了锂基正极活性材料之外,用于形成正极的正极组合物还可以包含碳材料。碳材料可以是包含碳元素的材料。碳材料可用于增强正极组合物的导电性和/或正极组合物的分散性。对碳材料没有特别限制,常用于锂电池的那些碳材料均可用于本发明。在一些实例中,碳材料可以包括但不限于炭黑、超导电炭黑(Super P)、乙炔黑、科琴黑(Ketjen black)、石墨、石墨烯、碳纳米管、碳纤维、气相法生长碳纤维和它们的组合。

[0098] 在一些实例中,正极组合物还可以包含粘合剂。粘合剂可用于将正极组合物固定在一起,并且将正极组合物粘附于正极集流体上。在重复的充/放电循环中,粘合剂有助于保持正极的良好稳定性和整体性,由此促进最终电池产品的电化学性能(包括倍率性能和循环稳定性)。对粘合剂没有特别限制,常用于锂电池的那些粘合剂均可用于本发明。在一些实例中,粘合剂可以包括但不限于聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚丙烯酸(PAA)、羧甲基纤维素钠(CMC),优选PVDF。

[0099] 在一些实例中,正极组合物包含锂基正极活性材料、碳材料和粘合剂。此外,正极组合物中还可以包含常用于锂电池的其他添加剂,只要它们不会对电池的期望性能产生不利影响即可。

[0100] 对正极组合物中各组分的类型、形状、尺寸和/或含量都没有特别限制。

[0101] 全固态锂电池

[0102] 在一些实例中,提供全固态锂电池,其包含:

[0103] 正极,所述正极包含正极集流体和锂基活性材料;

[0104] 负极;以及

[0105] 固体电解质,所述固体电解质位于所述正极与所述负极之间。

[0106] 在一些实例中,负极不含锂。在这种情况下,全固态锂电池可以称为未预锂化的全固态锂电池,其包含:

[0107] 正极,所述正极包含正极集流体和锂基活性材料;

[0108] 负极,所述负极包含:

- [0109] 多孔集流体;以及
- [0110] 离子导体,所述离子导体位于所述多孔集流体的孔中,
- [0111] 其中,所述负极不含锂;以及
- [0112] 固体电解质,所述固体电解质位于所述正极与所述负极之间。
- [0113] 在一些实例中,负极包含锂,锂位于多孔集流体的孔中。在这种情况下,全固态锂电池可以是预锂化的全固态锂电池,所述全固态锂电池包含:
- [0114] 正极,所述正极包含正极集流体和锂基活性材料;
- [0115] 负极,所述负极包含
- [0116] 多孔集流体;以及
- [0117] 离子导体,所述离子导体位于所述多孔集流体的孔中;以及
- [0118] 锂,锂位于所述多孔集流体的孔中;以及
- [0119] 固体电解质,所述固体电解质位于所述正极与所述负极之间。
- [0120] 如前所述,在预锂化的全固态电池中,锂可以分布于离子导体中以及离子导体与多孔集流体之间。
- [0121] 全固态电池的制备方法
- [0122] 在一些实例中,提供全固态锂电池的制备方法,其包括以下步骤:
- [0123] i) 提供正极,所述正极包含正极集流体和锂基活性材料;
- [0124] ii) 提供负极,其包括以下步骤:
- [0125] a) 将所述离子导体施加于所述多孔集流体的孔中,以及
- [0126] b) 任选地,将负载有所述离子导体的多孔集流体预锂化;
- [0127] iii) 提供固体电解质;以及
- [0128] iv) 将所述正极、所述固体电解质和所述负极组装成全固态锂电池,使得所述固体电解质位于所述正极与所述负极之间。
- [0129] 在本文中,除非另外之处或有明显矛盾,可以任何合适的次序进行各方法步骤。例如,步骤i)、ii)和iii)可以同时进行,也可以任意的先后次序进行,而不仅仅限于依次进行步骤i)、ii)和iii)。例如,可以在步骤iv)之前或之后进行步骤b)的预锂化,也可以在步骤iv)之前和之后都进行步骤b)。
- [0130] 如前所述,当所述离子导体是无机陶瓷时,步骤a)包括将所述无机陶瓷分散于有机溶剂中,并且例如通过滴加或浸渍,优选通过滴加,将得到的分散体施加于所述多孔集流体的孔中。
- [0131] 当所述离子导体是有机聚合物和锂盐的混合物时,步骤a)包括将所述混合物加热熔融,并且例如通过浸渍的方式,将熔融的混合物施加于所述多孔集流体的孔中;或者将所述混合物分散于有机溶剂中,并且例如通过滴加或浸渍,将得到的分散体施加于所述多孔集流体的孔中。优选将所述混合物加热熔融并施加于所述多孔集流体的孔中。
- [0132] 当负极包含锂时,步骤b)可以是原位预锂化或非原位预锂化。
- [0133] 如前所述,预锂化是指,对于锂电池,在头几次充/放电循环期间,例如在第1次至第5次充/放电循环期间,金属锂沉积在多孔集流体的孔中,沉积的锂在后续的充/放电循环中用作负极活性材料。由此,负极被预锂化。
- [0134] 原位预锂化是指,在步骤iv)中组装成全固态锂电池之后,使由此得到全固态锂电

池进行一次或多次充/放电循环,从而在所述多孔集流体的孔中产生并储存锂。

[0135] 非原位预锂化是指,将在别的电池中经过预锂化处理的负极用于组装本发明的全固态锂电池。具体地,在步骤iv)之前,将步骤a)中制得的负载有离子导体的多孔集流体组装在不同于本发明全固态锂电池的另外的电池(例如包含电解液的锂电池)中,将该另外的电池进行预锂化处理,得到预锂化的负极。然后,将预锂化的负极用于步骤iv)中组装本发明的全固态锂电池。

[0136] 如前所述,本发明通过充/放电循环来完成预锂化,产生和存储用作负极活性材料的锂,不需要单独的施加负极浆料的步骤,也不需要使用粘合剂,操作简单,对于工业生产来说代表着可观的成本节约和劳动节约。

[0137] 实施例

[0138] 材料

[0139] 泡沫铜:多孔集流体,孔隙率90%,孔径0.2mm,厚度0.5mm,可购自国药集团化学试剂有限公司。

[0140] LLZTO粉末:掺杂铈的锂镧锆氧,无机陶瓷,离子导体,粒径100-200nm,可购自合肥科晶材料技术有限公司。

[0141] LLZTO膜:掺杂铈的锂镧锆氧,无机陶瓷,固体电解质膜,厚度1mm,可购自合肥科晶材料技术有限公司。

[0142] PEG:聚乙二醇,有机聚合物,离子导体,可购自国药集团化学试剂有限公司。

[0143] LiTFSI:双(三氟甲基磺酰)亚胺锂,锂盐,离子导体,可购自Sigma-Aldrich试剂公司。

[0144] 电池的制备

[0145] 实施例1

[0146] 采用泡沫铜作为负极集流体。将3g PEG和1g LiTFSI混合,将得到的混合物加热到80℃以熔融。在80℃,将0.1955g泡沫铜浸入熔融的混合物中并保持60秒。然后,将泡沫铜取出,冷却至25℃以使混合物凝固,得到均匀负载有PEG和LiTFSI的泡沫铜。负载有PEG和LiTFSI的泡沫铜的总厚度为0.7mm,总质量为0.25g。

[0147] 在氩气填充的手套箱(MB-10compact,MBraun)中制备硬币电池(CR2016),采用负载有PEG和LiTFSI的泡沫铜作为负极,采用纯锂金属箔作为对电极,采用LLZTO膜作为固体电解质。

[0148] 实施例2

[0149] 以与实施例1相同的方式制备电池,不同之处在于用1g LLZTO粉末代替3g PEG和1g LiTFSI来制备负极。具体地,在50mL血清瓶中,将1g LLZTO粉末添加在20mL毫升的异丙醇或者乙醇中,超声分散20分钟,得到均匀的分散体。用滴管将分散体逐滴滴加至泡沫铜集流体,然后在单温区管式电炉SK-G06143(天津中环电炉股份有限公司)中,在900℃和Ar气氛中烧结4小时,得到均匀负载有LLZTO的泡沫铜。负载有LLZTO的泡沫铜的总厚度为约0.5mm,总质量为0.25g。

[0150] 对比例1

[0151] 以与实施例1相同的方式制备电池,不同之处在于直接将泡沫铜用作负极,而不采用PEG和LiTFSI填充泡沫铜。

[0152] 对比例2

[0153] 以与实施例1相同的方式制备电池,不同之处在于采用铜箔代替泡沫铜作为负极集流体,并且不采用PEG和LiTFSI涂覆铜箔。

[0154] 图2示出了未负载离子导体的泡沫铜的横截面的SEM图像。图3示出了实施例1的负载有有机聚合物和锂盐的多孔集流体的横截面的SEM图像。图4示出了实施例2的负载有无机陶瓷的多孔集流体的横截面的SEM图像。可以看出,实施例1的有机聚合物和锂盐的混合物、以及实施例2的无机陶瓷都分别均匀地负载在泡沫铜的三维骨架上。

[0155] 电化学性能测试

[0156] 对实施例2、对比例1和对比例2制备的全固态锂电池进行如下的电化学性能测试。

[0157] 在Arbin电池测试系统(型号:Arbin BT-G;供应商:Arbin)中,在25°C测量各电池的循环性能。

[0158] 将实施例2中制备的电池静置2小时。在第1-20个充/放电循环中,在0-2V(vs Li/Li⁺)的电压范围内,以0.1mA/cm²的电流密度进行充/放电。在第21个充/放电循环中,以0.1mA/cm²的电流密度放电5小时,并以相同的电流密度充电至2V。在第22个充/放电循环之后(即,在第22-1200个充/放电循环中),均以0.5mA/cm²的电流密度放电1小时,并以相同的电流密度充电至2V。图5提供了实施例2的电池的循环性能曲线。图6提供了实施例2的电池充/放电曲线。图7提供了对比例1的电池的循环性能曲线。图8提供了对比例2的电池的循环性能曲线。对比例1和对比例2的充/放电条件与实施例2相同。表1记录了图5中的一些点的库伦效率-循环圈数值。表2记录了图7和图8中的一些点的库伦效率-循环圈数值。

[0159] 表1-实施例2的电池的循环性能

[0160]

编号	负极集流体	离子导体	库伦效率(%) / 循环次数							
			第1次(初始库伦效率)	第100次	第160次	第300次	第500次	第700次	第1000次	第1200次
实施例2	泡沫铜	LLZTO	94.5	97.4	99.2	97.7	98.5	97.9	98.2	95.1

[0161] 表2-对比例1和2的电池的循环性能

编号	负极集流体	离子导体	库伦效率(%) / 循环次数			
			第1次(初始库伦效率)	第100次	第300次	第500次
[0162] 对比例1	泡沫铜	无	90.6	96.6	97.1	96.8
对比例2	铜箔	无	70.0	/	/	/

[0163] 可以看出,采用无机陶瓷填充的泡沫铜的实施例2能够实现1200圈的长循环和高达99.2%的库伦效率。与分别采用泡沫铜和铜箔的对比例1和对比例2相比,实施例2采用无机陶瓷填充的泡沫铜作为负极,库伦效率和循环稳定性得到明显改善。不希望受到理论的限制,推测这可能是因为无机陶瓷促进了锂离子在负极的迁移,而且,无机陶瓷材料具有高

的机械强度高,有助于抑制锂枝晶的生长。

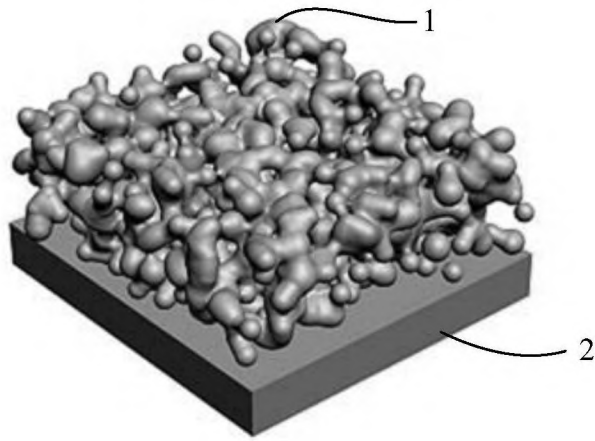


图1

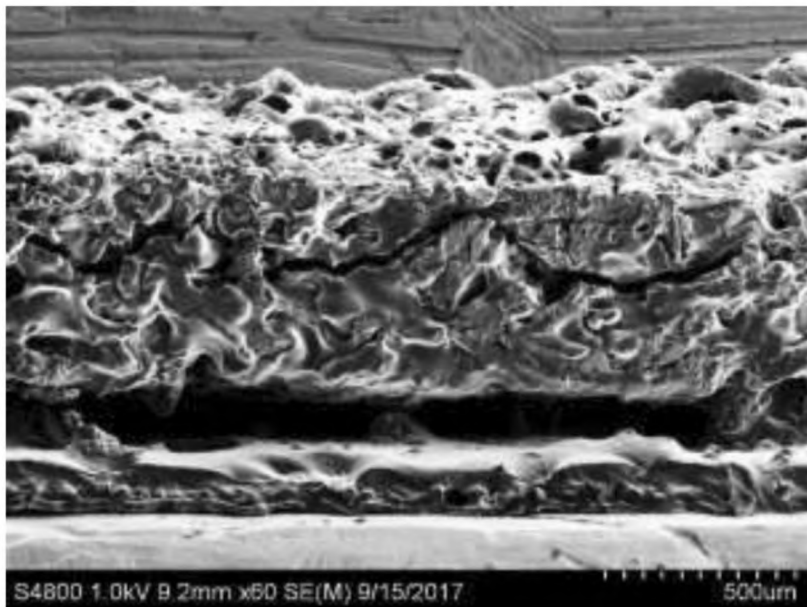


图2

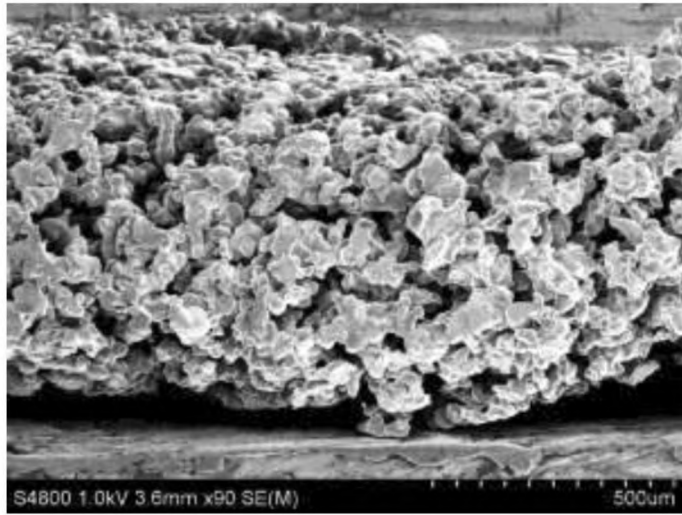


图3

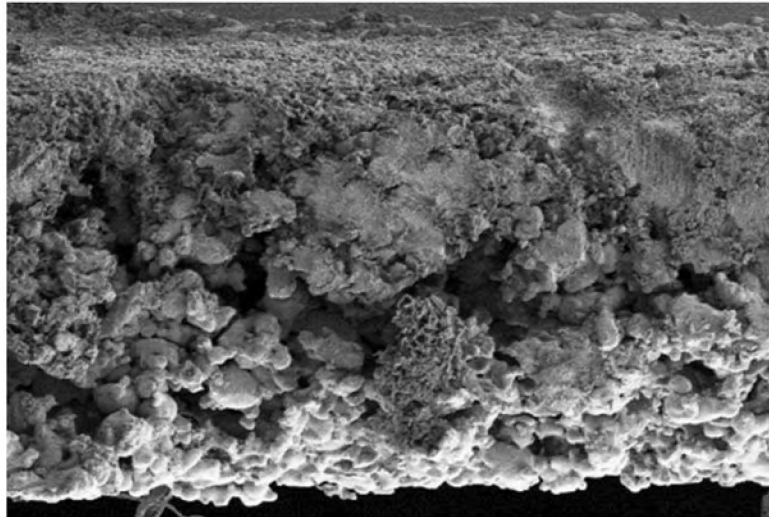


图4

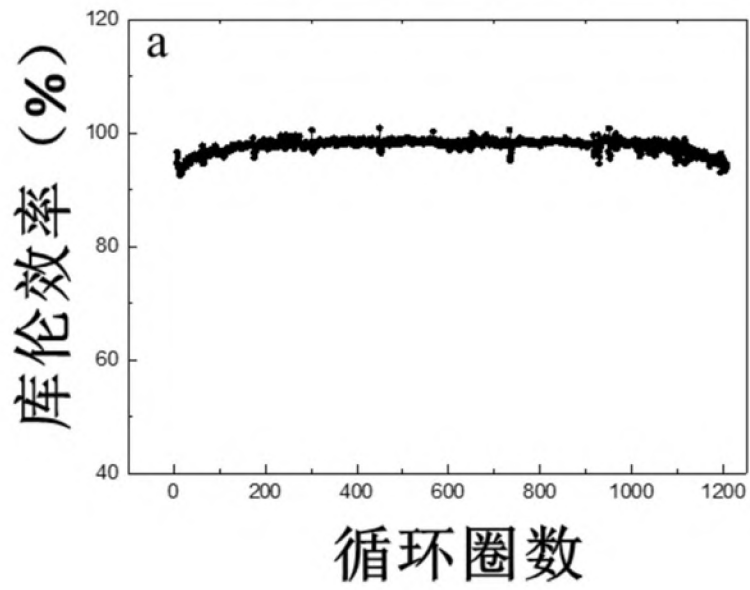


图5

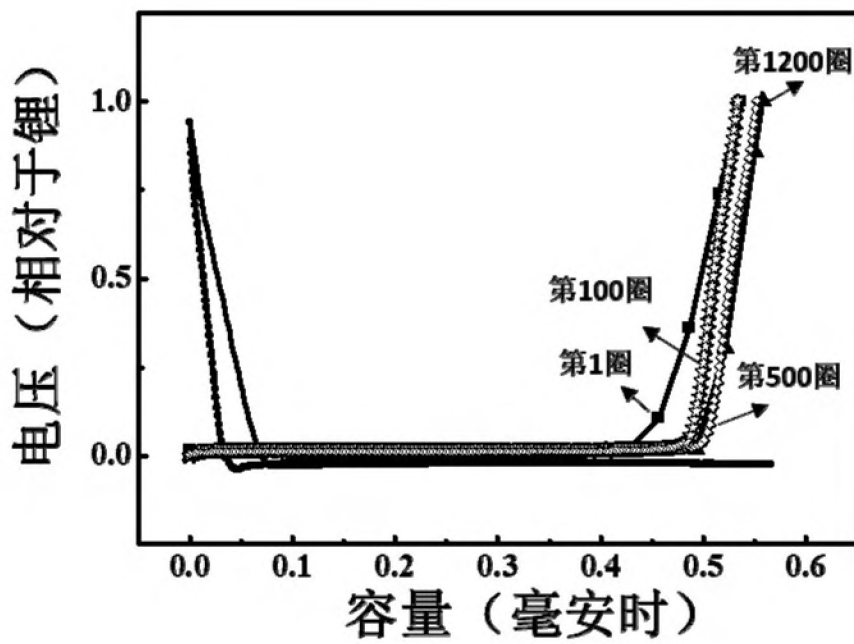


图6

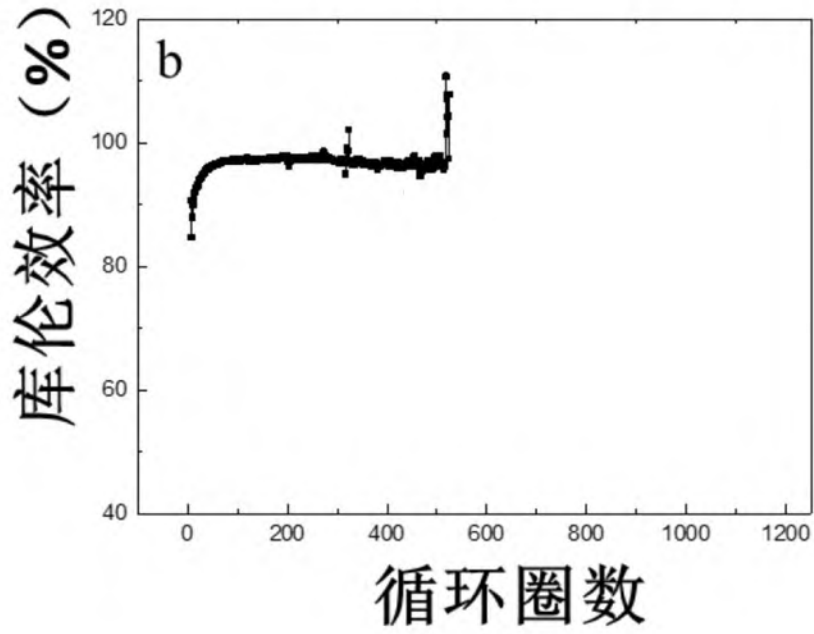


图7

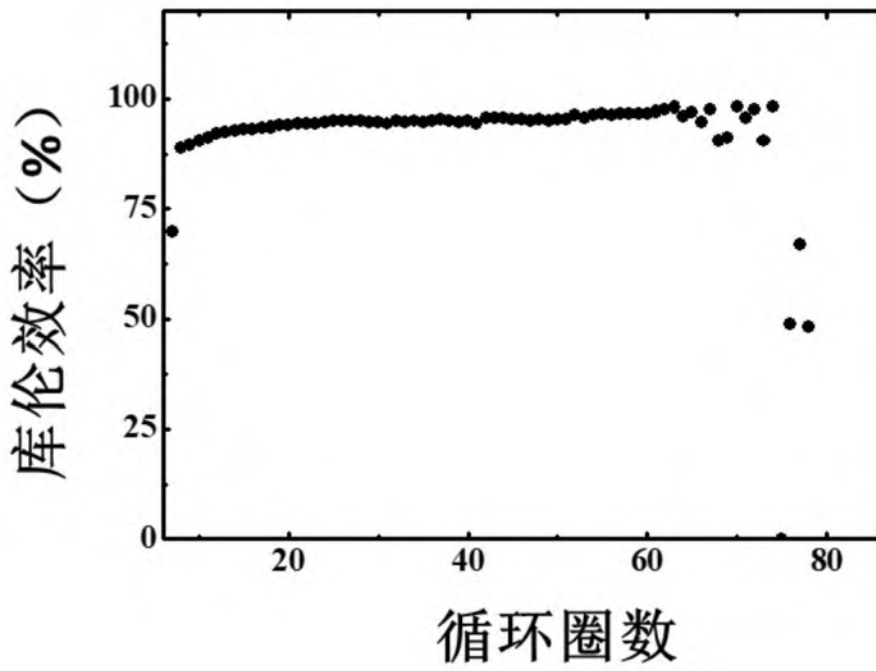


图8