



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113161623 B

(45) 授权公告日 2023. 08. 04

(21) 申请号 202110407005.6

(22) 申请日 2021.04.15

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113161623 A

(43) 申请公布日 2021.07.23

(73) 专利权人 宇恒电池股份有限公司
地址 323300 浙江省丽水市遂昌县妙高街
道凯恩路998号

(72) 发明人 张俊 曾臻 金哲宇 徐建平
朱文正 陈靖 雷鸽飞 刘伟
徐玉兰

(74) 专利代理机构 杭州丰禾专利事务所有限公
司 33214
专利代理师 王静

(51) Int. Cl.
H01M 10/058 (2010.01)
H01M 10/052 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(56) 对比文件

- CN 102473901 A, 2012.05.23
- CN 103931039 A, 2014.07.16
- CN 106229508 A, 2016.12.14
- CN 106654130 A, 2017.05.10
- CN 107004928 A, 2017.08.01
- CN 108365255 A, 2018.08.03
- CN 110168796 A, 2019.08.23
- CN 110707371 A, 2020.01.17
- CN 112216875 A, 2021.01.12
- CN 1423844 A, 2003.06.11
- CN 202217740 U, 2012.05.09
- CN 209515809 U, 2019.10.18
- JP 2009129769 A, 2009.06.11
- JP 2014026886 A, 2014.02.06
- JP 2017016950 A, 2017.01.19
- US 2014186696 A1, 2014.07.03
- US 2017271731 A1, 2017.09.21
- US 2019088981 A1, 2019.03.21
- US 2019362906 A1, 2019.11.28

审查员 罗婷

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

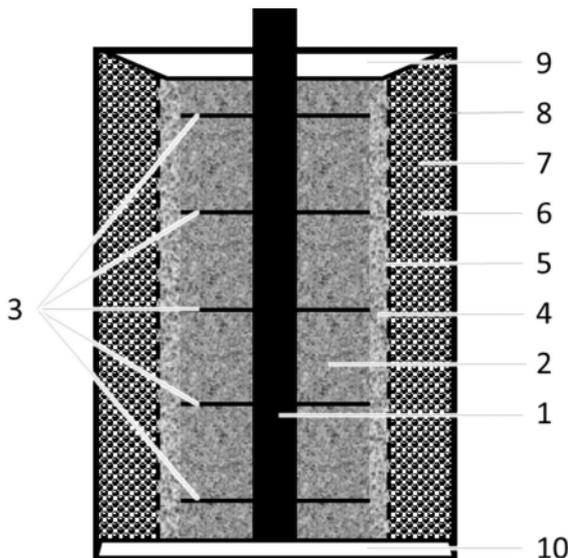
(54) 发明名称

一种高安全性高比能低自放电可充电电池

(57) 摘要

本发明提供一种高安全性高比能低自放电可充电电池,该电池的外壳为柱状,外壳的底部设置绝缘垫,外壳的中心配置有沿其长度方向延伸的负极柱,该负极柱的外侧填充负极,负极的外侧配置隔膜层,所述隔膜层与外壳之间填充正极与电解液的混合物,所述隔膜层朝向负极的一侧涂覆有多孔碳;所述负极柱的外壁上套设有多个间隔设置的环状层隔板,该环状层隔板与负极柱相导通,该环状层隔板与隔膜层配合对负极进行导流及限域。本发明电压适中,锂离子扩散能力强,且该电池结构可降低穿梭效应,提高倍率性能。

CN 113161623 B



1. 一种高安全性高比能低自放电可充电电池,其特征在于,其外壳为柱状,外壳的底部设置绝缘垫,外壳的中心配置有沿其长度方向延伸的负极柱,该负极柱的外侧填充负极,负极的外侧配置隔膜层,所述隔膜层与外壳之间填充正极与电解液的混合物,所述隔膜层朝向负极的一侧涂覆有多孔碳;

所述负极柱的外壁上套设有多个间隔设置的环状层隔板,该环状层隔板与负极柱相导通,该环状层隔板与隔膜层配合对负极进行导流及限域;

负极包括活性物质、粘结剂及导电剂;所述活性物质选自硫、硫化铁、硫化钴、硫化镍、硫化钼、硫化钨、硫化聚丙烯腈中的至少一种;

粘结剂选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、氟橡胶、羧甲基纤维素、聚丙烯酸、聚乙烯醇中的至少一种;

导电剂选自活性炭、有序介孔碳、乙炔黑、石墨烯、碳纳米管中的至少一种,所述电解液包括锂盐、溶剂及添加剂;

其中,锂盐选自六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双乙二酸硼酸锂、硝酸锂、硫酸锂中的至少一种。

2. 根据权利要求1所述的一种高安全性高比能低自放电可充电电池,其特征在于,所述外壳和负极柱均为圆柱状,材质是选自铝、钢、铜、镍、锌、石墨中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的一种高安全性高比能低自放电可充电电池,其特征在于,负极柱的径向尺寸为外壳内侧径向尺寸的 $1/20\sim 1/5$,且负极柱的径向尺寸不小于1mm。

4. 根据权利要求1所述的一种高安全性高比能低自放电可充电电池,其特征在于,所述环状层隔板的材质为铝、钢、铜、镍、锌、石墨中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的一种高安全性高比能低自放电可充电电池,其特征在于,所述环状层隔板沿负极柱的长度方向均匀分布,环状层隔板的外径为外壳内径尺寸的 $1/10\sim 1/5$;环状层隔板的厚度为0.1~0.6mm。

6. 根据权利要求1所述的一种高安全性高比能低自放电可充电电池,其特征在于,所述隔膜层选自聚丙烯、聚乙烯、玻璃纤维纸、聚偏氟乙烯中的至少一种;

所述多孔碳选自活性炭、有序介孔碳、乙炔黑、石墨烯、碳纳米管中的至少一种。

7. 根据权利要求1所述的一种高安全性高比能低自放电可充电电池,其特征在于,所述正极包括活性物质和导电剂;

所述活性物质选自磷酸铁锂、钴酸锂、锰酸锂、镍锰钴酸锂中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的一种高安全性高比能低自放电可充电电池,其特征在于,

溶剂选自水、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、1,3-二氧戊环、乙二醇二甲醚中的至少一种。

一种高安全性高比能低自放电可充电电池

技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池领域,特别涉及一种以硫和硫化物为负极的高安全性高比能低自放电的可充电锂电池。

背景技术

[0002] 便携式电子设备和电动汽车的发展对电池的比能量、循环性能、倍率性能、安全性能提出了更高要求。在候选的二次电池体系中,主要有锂离子电池、镍氢电池等。其中,镍氢电池具有较低的成本、较高的功率特性、较高的安全性,但电压较低、能量密度偏低、自放电率较大。传统的锂离子电池一般以过渡金属氧化物或磷酸盐,例如钴酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂等为正极材料,以石墨或硅碳为负极材料,以溶有锂盐的有机溶剂为电解液,所组成的锂离子电池具有较高的电压,因而具有较高的比能量。但是较高的单体电压,会造成有机电解液的分解,很多溶剂分子还会嵌入石墨中导致其崩解,这些因素造成了电池较差的循环稳定性;后来,研究者发现当电解液中含有碳酸乙烯酯(EC)等成分时,在石墨负极表面会生成较为稳定的固态电解质界面层(SEI),使锂离子电池具有较好的循环稳定性,并在1990年代走向商用化。但是,有机电解液的易挥发易燃特性,使其在较高的单体电压下,仍然具有潜在的起火风险,安全性较差。可行的改进技术包括使用不燃的电解液、使用高容量的但电压适中的电极活性物质。硫和硫化物材料的对锂电位大约在2V左右,显著小于过渡金属氧化物或磷酸盐等材料,并且具有较高的理论比容量。例如,硫的储锂容量高达1672mAh/g,是磷酸铁锂的10倍。但是由于硫和硫化物不含有锂,用作正极时,必须使用金属锂为负极,即组成锂硫电池,而金属锂的活性过高,也会导致严重的安全隐患。

发明内容

[0003] 为了解决上述技术问题,本发明的目的是提供一种高安全性高比能低自放电可充电电池,该电池电压适中,锂离子扩散能力强,且该电池结构可降低穿梭效应,提高倍率性能。

[0004] 基于上述目的,本发明提供一种高安全性高比能低自放电可充电电池,该电池的外壳为柱状,外壳的底部设置绝缘垫,外壳的中心配置有沿其长度方向延伸的负极柱,该负极柱的外侧填充负极,负极的外侧配置隔膜层,所述隔膜层与外壳之间填充正极与电解液的混合物,所述隔膜层朝向负极的一侧涂覆有多孔碳;

[0005] 所述负极柱的外壁上套设有多个间隔设置的环状层隔板,该环状层隔板与负极柱相导通,该环状层隔板与隔膜层配合对负极进行导流及限域。

[0006] 作为优选,所述外壳和负极柱均为圆柱状,材质是选自铝、钢、铜、镍、锌、石墨中的至少一种。

[0007] 作为优选,负极柱的径向尺寸为外壳内侧径向尺寸的 $1/20\sim 1/5$,且负极柱的径向尺寸不小于1mm。

[0008] 作为优选,所述环状层隔板的材质为铝、钢、铜、镍、锌、石墨中的至少一种。

- [0009] 作为优选,所述环状层隔板沿负极柱的长度方向均匀分布,环状层隔板的外径为外壳内径尺寸的1/10~1/5;环状层隔板的厚度为0.1~0.6mm。
- [0010] 作为优选,负极包括活性物质、粘结剂及导电剂。
- [0011] 作为优选,所述活性物质选自硫、硫化铁、硫化钴、硫化镍、硫化钼、硫化钨、硫化聚丙烯腈中的至少一种;
- [0012] 粘结剂选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、氟橡胶、羧甲基纤维素、聚丙烯酸、聚乙烯醇中的至少一种;
- [0013] 导电剂选自活性炭、有序介孔碳、乙炔黑、石墨烯、碳纳米管中的至少一种。
- [0014] 作为优选,所述隔膜层选自聚丙烯、聚乙烯、玻璃纤维纸、聚偏氟乙烯中的至少一种;
- [0015] 所述多孔碳选自活性炭、有序介孔碳、乙炔黑、石墨烯、碳纳米管中的至少一种。
- [0016] 作为优选,所述正极包括活性物质和导电剂;
- [0017] 所述活性物质选自磷酸铁锂、钴酸锂、锰酸锂、镍锰钴酸锂中的至少一种。
- [0018] 作为优选,所述电解液包括锂盐、溶剂及添加剂;
- [0019] 其中,锂盐选自六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双乙二酸硼酸锂、硝酸锂、硫酸锂中的至少一种;
- [0020] 溶剂选自水、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、1,3-二氧戊环、乙二醇二甲醚中的至少一种。
- [0021] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:
- [0022] 本发明以硫和硫化物为负极材料,与氧化物基锂离子电池正极匹配,避免使用高成本铜箔铝箔集流体以及卷绕工艺,获得电压适中的柱状可充电电池;此外,针对该电池体系可能存在的穿梭效应、倍率性能差等缺点,设置了环状层隔板和涂覆有多孔碳的隔膜以实现导流与限域的作用;并将正极设置为与电解液的混合状态,实现更高的锂离子扩散能力,从而实现高比能、高功率的特性。

附图说明

- [0023] 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本申请的进一步理解,本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请,并不构成对本申请的限定。
- [0024] 图1是本发明实施例中可充电电池结构示意图一;
- [0025] 图2是本发明实施例中可充电电池结构示意图二。
- [0026] 其中,1、负极柱;2、负极;3、环状层隔板;4、多孔碳;5、隔膜层;6、电解液;7、正极;8、外壳;9、顶盖;10、绝缘垫。

具体实施方式

- [0027] 下面结合附图与实施例对本发明作进一步说明。
- [0028] 应该指出,以下详细说明都是例示性的,旨在对本申请提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本申请所属技术领域的普通技术人员通常理解相同含义。
- [0029] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根

据本申请的示例性实施方式。如在这里所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也意图包括复数形式,此外,还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

[0030] 本实施例提供一种高安全性高比能低自放电可充电电池,该电池的外壳为柱状,外壳的底部设置绝缘垫,外壳的中心配置有沿其长度方向延伸的负极柱,该负极柱的外侧填充负极,负极的外侧配置隔膜层,所述隔膜层与外壳之间填充正极与电解液的混合物,所述隔膜层朝向负极的一侧涂覆有多孔碳;

[0031] 所述负极柱的外壁上套设有多个间隔设置的环状层隔板,该环状层隔板与负极柱相导通,该环状层隔板与隔膜层配合对负极进行导流及限域。

[0032] 作为一种较优的实施方式,所述外壳和负极柱均为圆柱状,材质是选自铝、钢、铜、镍、锌、石墨中的至少一种。

[0033] 作为一种较优的实施方式,负极柱的径向尺寸为外壳内侧径向尺寸的 $1/20\sim 1/5$,且负极柱的径向尺寸不小于1mm。

[0034] 作为一种较优的实施方式,所述环状层隔板的材质为铝、钢、铜、镍、锌、石墨中的至少一种。

[0035] 作为一种较优的实施方式,所述环状层隔板沿负极柱的长度方向均匀分布,环状层隔板的外径为外壳内径尺寸的 $1/10\sim 1/5$;环状层隔板的厚度为 $0.1\sim 0.6\text{mm}$;优选地,相邻两环状层隔板之间的间距为 $3\sim 15\text{mm}$ 。

[0036] 作为一种较优的实施方式,负极包括活性物质、粘结剂及导电剂。

[0037] 作为一种较优的实施方式,所述活性物质选自硫、硫化铁、硫化钴、硫化镍、硫化钼、硫化钨、硫化聚丙烯腈中的至少一种;

[0038] 粘结剂选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、氟橡胶、羧甲基纤维素、聚丙烯酸、聚乙烯醇中的至少一种;

[0039] 导电剂选自活性炭、有序介孔碳、乙炔黑、石墨烯、碳纳米管中的至少一种。

[0040] 作为一种较优的实施方式,所述隔膜层选自聚丙烯、聚乙烯、玻璃纤维纸、聚偏氟乙烯中的至少一种;

[0041] 所述多孔碳选自活性炭、有序介孔碳、乙炔黑、石墨烯、碳纳米管中的至少一种。

[0042] 作为一种较优的实施方式,所述正极包括活性物质和导电剂;

[0043] 所述活性物质选自磷酸铁锂、钴酸锂、锰酸锂、镍锰钴酸锂中的至少一种。

[0044] 作为一种较优的实施方式,所述电解液包括锂盐、溶剂及添加剂;

[0045] 其中,锂盐选自六氟磷酸锂、高氯酸锂、四氟硼酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双乙二酸硼酸锂、硝酸锂、硫酸锂中的至少一种;

[0046] 溶剂选自水、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、1,3-二氧戊环、乙二醇二甲醚中的至少一种。

[0047] 下面,结合详细实例对本发明进行进一步说明:

[0048] 实施例一:

[0049] 一种高安全性高比能低自放电可充电电池,电池的结构横截面结构如图1所示,纵剖面结构如图2所示。以标准18650型圆柱状钢壳为外壳8,外壳8底部设有橡胶绝缘垫10;中心放置铝质负极柱1,负极柱的长度为68毫米,直径为3毫米;沿着负极柱的轴向设置5个铝

质环状层隔板3套在负极柱1外侧并与其相导通,相邻的环状层隔板3之间的间距约为9毫米;环状层隔板3的内径为3毫米,外径为12毫米,厚度为0.2毫米。在负极柱1的外侧环状层隔板3之间填充硫/活性炭复合材料为负极2,硫与活性炭的质量比为70:30,以含2%质量分数的聚偏氟乙烯为粘结剂,以含8%质量分数的乙炔黑为导电剂,逐层压实,干燥后形成圆柱状负极2。在圆柱状负极2外侧包裹多孔聚丙烯材质的隔膜层5,隔膜层5朝向内侧涂覆有活性炭层4。隔膜层5与外壳8之间填充正极7和电解液6的混合物,二者质量比为90:10;正极7为磷酸铁锂与乙炔黑的混合物,二者的质量比为80:20;电解液6的成分为溶有1摩尔每升的双三氟甲烷磺酰亚胺锂的1,3-二氧戊环与乙二醇二甲醚(体积比为1:1)溶液。该电池的比能量为40瓦时每千克,自放电率低于1%每月,具有较高的倍率性能、循环性能和安全性能。

[0050] 实施例二:

[0051] 以标准AA型圆柱状铝壳为外壳8,外壳底部设有橡胶绝缘垫;中心放置石墨负极柱,负极柱的长度为51毫米,直径为2.5毫米;设置铜质环状层隔板3套在负极柱1外侧并与其相导通,沿着负极柱1的轴向设置5个环状层隔板3,即相邻的环状层隔板3之间的间距约为8毫米;环状层隔板3的内径为3毫米,外径为12毫米,厚度为0.15毫米。在负极柱1的外侧环状层隔板3之间填充硫化铁/乙炔黑/碳纳米管复合材料为负极2,三者的质量比为70:28:2,以含3%质量分数的氟橡胶为粘结剂,以含7%质量分数的乙炔黑为导电剂,逐层压实,干燥后形成圆柱状负极2。在圆柱状负极2外侧包裹多孔聚丙烯/聚乙烯复合材质的隔膜层5,隔膜层5朝向内侧涂覆有乙炔黑层4。隔膜层5与外壳8之间填充正极7与电解液6的混合物,二者质量比为95:5;正极7为钴酸锂与乙炔黑的混合物,二者的质量比为85:15;电解液6的成分为溶有1摩尔每升的六氟磷酸锂的碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和碳酸二乙酯(体积比为1:1:1)溶液。该电池的比能量为60瓦时每千克,自放电率低于0.8%每月,具有较高的倍率性能、循环性能和安全性能。

[0052] 实施例三:

[0053] 以标准AAA型圆柱状钢壳为外壳8,外壳底部设有橡胶绝缘垫10;中心放置铜负极柱1,负极柱1的长度为45毫米,直径为1.5毫米;设置铜质环状层隔板3套在负极柱1外侧并与其相导通,沿着负极柱1的轴向设置3个环状层隔板3,即相邻的环状层隔板3之间的间距约为11毫米;环状层隔板3的内径为1.5毫米,外径为5毫米,厚度为0.15毫米。在负极柱1的外侧环状层隔板3之间填充硫化钛/乙炔黑复合材料为负极2,二者的质量比为85:15,以含2%质量分数的聚四氟乙烯为粘结剂,以含1%质量分数的石墨烯为导电剂,逐层压实,干燥后形成圆柱状负极2。在圆柱状负极2外侧包裹多孔聚偏氟乙烯材质的隔膜层5,隔膜层5朝向内侧涂覆有石墨烯层4。隔膜层5与外壳8之间填充正极7与电解液6的混合物,二者质量比为92:8;正极7为镍锰钴酸锂(NCM111)与碳纳米管的混合物,二者的质量比为99:1;电解液6的成分为溶有1摩尔每升的高氯酸锂的碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯和碳酸二甲酯(体积比为1:1:1)溶液。该电池的比能量为55瓦时每千克,自放电率低于0.6%每月,具有较高的倍率性能、循环性能和安全性能。

[0054] 实施例四:

[0055] 以直径为20毫米高度为15毫米的圆柱状不锈钢壳为外壳8,外壳底部设有橡胶绝缘垫10;中心放置铝负极柱1,负极柱1的长度为18毫米,直径为1毫米;设置铝质环状层隔板

3套在负极柱1外侧并与之相导通,沿着负极柱1的轴向设置2个环状层隔板,即相邻的环状层隔板3之间的间距约为5毫米;环状层隔板3的内径为1毫米,外径为12毫米,厚度为0.1毫米。在负极柱1的外侧环状层隔板3之间填充硫/有序介孔碳/石墨烯复合材料为负极2,三者的质量比为65:30:5,以含3%质量分数的聚丙烯酸为粘结剂,以含2%质量分数的石墨烯为导电剂,逐层压实,干燥后形成圆柱状负极2。在圆柱状负极2外侧包裹多孔聚丙烯/聚乙烯复合材质的隔膜层5,隔膜层5朝向内侧涂覆有活性炭层4。隔膜层5与外壳8之间填充正极7与电解液6的混合物,二者质量比为80:20;正极7为镍锰钴酸锂(NCM811)与石墨烯的混合物,二者的质量比为95:5;电解液6的成分为溶有1摩尔每升的双三氟甲烷磺酰亚胺锂和0.1摩尔每升的硝酸锂的1,3-二氧戊环与乙二醇二甲醚(体积比为1:1)溶液。该电池的比能量为90瓦时每千克,自放电率低于1.5%每月,具有较高的倍率性能、循环性能和安全性能。

[0056] 实施例五:

[0057] 以直径为21毫米高度为70毫米的圆柱状不锈钢壳为外壳8,外壳底部设有橡胶绝缘垫10;中心放置镍负极柱1,负极柱1的长度为72毫米,直径为3毫米;设置镍质环状层隔板3套在负极柱1外侧并与之相导通,沿着负极柱1的轴向设置5个环状层隔板,即相邻的环状层隔板3之间的间距约为11毫米;环状层隔板3的内径为3毫米,外径为15毫米,厚度为0.2毫米。在负极柱1的外侧环状层隔板3之间填充硫化钼/乙炔黑/石墨烯复合材料为负极2,三者的质量比为75:20:5,以含5%质量分数的聚乙烯醇为粘结剂,以含1%质量分数的石墨烯为导电剂,逐层压实,干燥后形成圆柱状负极2。在圆柱状负极2外侧包裹玻璃纤维纸材质的隔膜层5,隔膜层5朝向内侧涂覆有石墨烯层4。隔膜层5与外壳8之间填充正极7与电解液6的混合物,二者质量比为75:25;正极7为锰酸锂与乙炔黑的混合物,二者的质量比为85:15;电解液6的成分为溶有21摩尔每千克的双三氟甲烷磺酰亚胺锂的水溶液。该电池的比能量为65瓦时每千克,自放电率低于1%每月,具有较高的倍率性能、循环性能和安全性能。

[0058] 综上,本发明以硫和硫化物为负极材料,与氧化物基锂离子电池正极匹配,避免使用高成本铜箔铝箔集流体以及卷绕工艺,获得电压适中的柱状可充电电池;此外,针对该电池体系可能存在的穿梭效应、倍率性能差等缺点,设置了环状层隔板和涂覆有多孔碳的隔膜以实现导流与限域的作用;并将正极设置为与电解液的混合状态,实现更高的锂离子扩散能力,从而实现高比能、高功率的特性。

[0059] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在不脱离本发明的原理和宗旨的情况下在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型,凡是依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

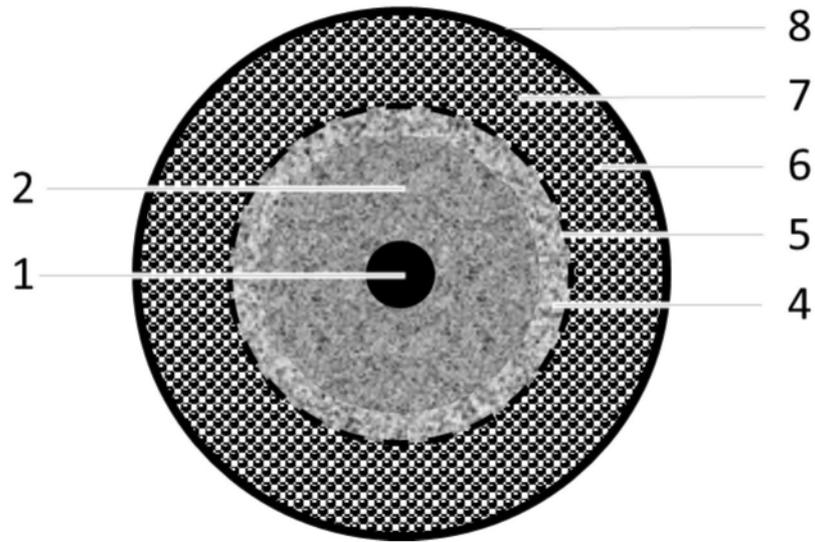


图1

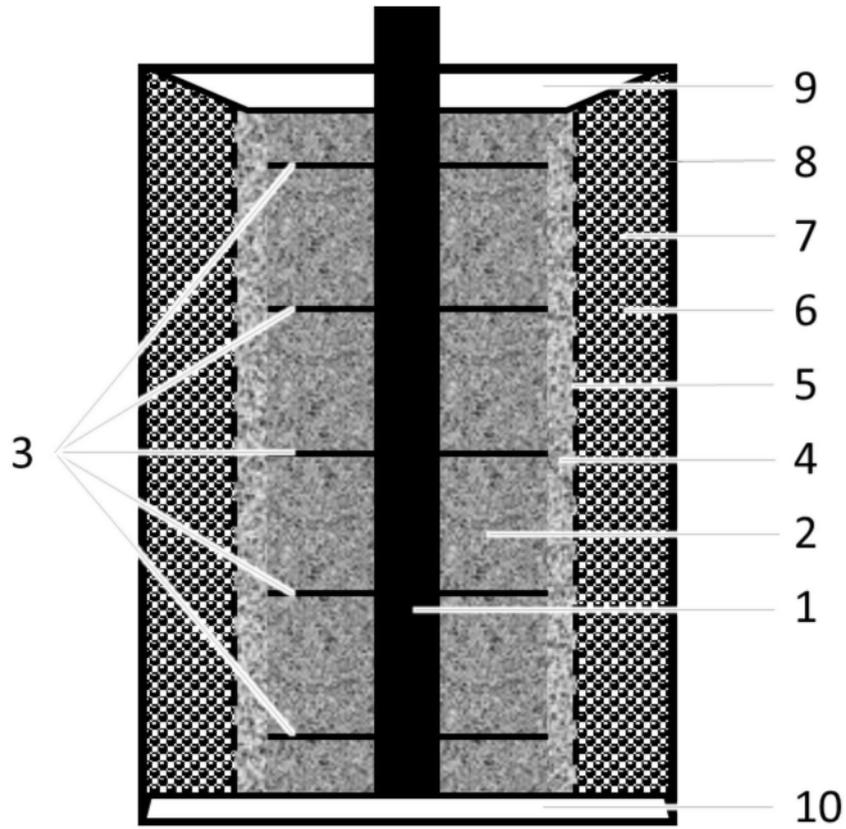


图2