



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116741993 A

(43) 申请公布日 2023. 09. 12

(21) 申请号 202210209397.X

(22) 申请日 2022.03.03

(71) 申请人 比亚迪股份有限公司

地址 518118 广东省深圳市坪山区比亚迪路3009号

(72) 发明人 葛立萍 郝嵘 庄明昊 苏碧哲 许占

(74) 专利代理机构 深圳市慧实专利代理有限公司 44480

专利代理师 李莉

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 10/052 (2010.01)

权利要求书1页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

一种电极极片及其制备方法和锂电池

(57) 摘要

本申请提供了一种电极极片及其制备方法和锂电池,该电极极片包括电极活性材料层,所述电极活性材料层包括三维导电网络基体及负载在所述三维导电网络基体上的电极活性材料和粘结剂,所述三维导电网络基体与所述电极活性材料之间满足以下关系式:

d×6D²×(m/ρ)/πD³ ≤ V ≤ (D³ - πD³/6)×(m/ρ)/πD³ 其中,V为所述三

维导电网络基体的实际体积,单位为cm³;m是所述电极活性材料的质量,单位为g;D为所述电极活性材料的D50粒径,单位为μm,ρ为所述电极活性材料的真密度,单位为g/cm³;d为单层碳原子层厚度,d的值为0.334nm。上述三维导电网络基体可以优化电极极片中的导电网络,从而提高克容量的发挥,进而有利于电池能量密度的发挥,并提高电池的容量保持率。



1. 一种电极极片,其特征在于,所述电极极片为正极极片或负极极片,所述电极极片包括电极活性材料层,所述电极活性材料层包括三维导电网络基体及负载在所述三维导电网络基体上的电极活性材料和粘结剂,所述三维导电网络基体与所述电极活性材料之间满足以下关系式:

$$d \times 6D^2 \times \left( \frac{m}{\rho} / \frac{\pi D^3}{6} \right) \leq V \leq (D^3 - \frac{\pi D^3}{6}) \times \left( \frac{m}{\rho} / \frac{\pi D^3}{6} \right)$$

其中,V为所述三维导电网络基体的实际体积,单位为 $\text{cm}^3$ ;m是所述电极活性材料的质量,单位为g;D为所述电极活性材料的D50粒径,单位为 $\mu\text{m}$ , $\rho$ 为所述电极活性材料的真密度,单位为 $\text{g}/\text{cm}^3$ ;d为单层碳原子层厚度,d的值为0.334nm。

2. 根据权利要求1所述的电极极片,其特征在于,所述D在 $0.1\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 的范围内。

3. 根据权利要求1所述的电极极片,其特征在于,所述电极极片中,每100g所述电极活性材料对应的所述V在 $0.01\text{cm}^3$ - $20\text{cm}^3$ 的范围内。

4. 根据权利要求1所述的电极极片,其特征在于,所述三维导电网络基体为具有三维网络结构的集流体。

5. 根据权利要求1所述的电极极片,其特征在于,所述电极极片还包括集流体,所述三维导电网络基体位于所述集流体的至少一侧表面。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的电极极片,其特征在于,所述三维导电网络基体的形状包括笼状。

7. 根据权利要求1所述的电极极片,其特征在于,所述三维导电网络基体的至少部分材料包括导电聚合物、金属材料、导电碳材料中的至少一种。

8. 根据权利要求1所述的电极极片,其特征在于,所述电极活性材料包括正极活性材料或负极活性材料;所述正极活性材料包括磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、磷酸钒锂、磷酸钴锂、钴酸锂、锰酸锂、镍锰酸锂、锂镍钴锰氧层状三元材料、锂镍钴铝氧层状三元材料、锂镍锰钴铝氧四元材料中的至少一种;所述负极活性材料包括石墨、天然石墨、中间相碳微球、硅碳负极材料中的至少一种。

9. 一种电极极片的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 构建三维导电网络基体;

(2) 将含电极活性材料与粘结剂的混合物料形成在所述三维导电网络基体上,以使所述电极活性材料和粘结剂负载在所述三维导电网络基体上,得到电极极片前驱体;

(3) 将所述电极极片前驱体进行辊压、分切,得到如权利要求1-8任一项所述的电极极片。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中还包括将所述电极极片前驱体置于集流体上,再进行所述辊压。

11. 根据权利要求9所述的制备方法,其特征在于,所述构建三维导电网络基体的方法包括三维打印、粉末冶金、电沉积或对集流体进行蚀刻。

12. 一种锂电池,其特征在于,所述锂电池带有如权利要求1-8任一项所述的电极极片。

## 一种电极极片及其制备方法和锂电池

### 技术领域

[0001] 本申请涉及锂电池技术领域,具体涉及一种电极极片及其制备方法和锂电池。

### 背景技术

[0002] 随着新能源产业的发展,市场锂电池的能量与功率的要求也日益增加,有文献报道业界通过提高电极活性材料的面密度、压实密度及其质量占比来提高锂电池的能量密度与功率。但在传统电极极片的生产过程中,业界一般通过添加过量的导电剂来保证电池充放电过程中电极极片的电子导电率,过量的导电剂势必会导致极片中活性材料含量过小,进而抑制电池能量密度的发挥。此外,过量的导电剂在极片中的分布及形态均难以控制。

### 发明内容

[0003] 鉴于此,本申请提供了一种电极极片及其制备方法、锂电池。该电极极片带有三维导电网络基体,且控制三维导电网络基体的实际体积与电极活性材料之间满足特定的关系,可以优化电极极片中的导电网络,从而提高克容量的发挥,进而有利于电池能量密度的发挥,并提高电池的容量保持率。

[0004] 本申请第一方面提供了一种电极极片,所述电极极片为正极极片或负极极片,所述电极极片包括电极活性材料层,所述电极活性材料层包括三维导电网络基体及负载在所述三维导电网络基体上的电极活性材料和粘结剂,所述三维导电网络基体与所述电极活性材料之间满足以下关系式:

$$[0005] \quad d \times 6D^2 \times \left( \frac{m}{\rho} / \frac{\pi D^3}{6} \right) \leq V \leq (D^3 - \frac{\pi D^3}{6}) \times \left( \frac{m}{\rho} / \frac{\pi D^3}{6} \right)$$

[0006] 其中,V为所述三维导电网络基体的实际体积,单位为 $\text{cm}^3$ ;m是所述电极活性材料的质量,单位为g;D为所述电极活性材料的D50粒径,单位为 $\mu\text{m}$ , $\rho$ 为所述电极活性材料的真密度,单位为 $\text{g}/\text{cm}^3$ ;d为单层碳原子层厚度,d的值为0.334nm。

[0007] 可选地,所述D在0.1 $\mu\text{m}$ -20 $\mu\text{m}$ 的范围内。

[0008] 可选地,所述电极极片中,每100g所述电极活性材料对应的所述V在0.01 $\text{cm}^3$ -20 $\text{cm}^3$ 的范围内。

[0009] 可选地,钴酸锂的真密度为5.1 $\text{g}/\text{cm}^3$ ;所述三元材料的真密度为4.8 $\text{g}/\text{cm}^3$ ;锰酸锂的真密度为4.2 $\text{g}/\text{cm}^3$ ;磷酸铁锂的真密度为3.6 $\text{g}/\text{cm}^3$ ;石墨的真密度为2.26 $\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0010] 可选地,所述三维导电网络基体为具有三维网络结构的集流体。

[0011] 可选地,所述电极极片还包括集流体,所述三维导电网络基体位于所述集流体的至少一侧表面。

[0012] 可选地,所述三维导电网络基体的形状包括笼状。

[0013] 可选地,所述三维导电网络基体的至少部分材料包括导电聚合物、金属材料、导电碳材料中的至少一种。

[0014] 可选地,所述电极活性材料包括正极活性材料或负极活性材料;所述正极活性材

料包括磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、磷酸钒锂、磷酸钴锂、钴酸锂、锰酸锂、镍锰酸锂、锂镍钴锰氧层状三元材料、锂镍钴铝氧层状三元材料、镍锰钴铝四元材料中的至少一种；所述负极活性材料包括石墨、天然石墨、中间相碳微球、硅碳负极材料中的至少一种。

[0015] 相应地，本申请第二方面提供了一种电极极片的制备方法，包括以下步骤：

[0016] (1) 构建三维导电网络基体；

[0017] (2) 将含电极活性材料与粘结剂的混合物料形成在所述三维导电网络基体上，以使所述电极活性材料负载在三维导电网络基体上，得到电极极片前驱体。

[0018] (3) 将所述电极极片前驱体进行辊压、分切，得到本申请第一方面提供的电极极片。

[0019] 可选地，步骤(3)中还包括将所述电极极片前驱体置于集流体上，再进行所述辊压。

[0020] 可选地，所述构建三维导电网络基体的方法包括三维打印、粉末冶金、电沉积或对集流体进行蚀刻。

[0021] 本申请第三方面提供了一种锂电池，所述锂电池带有本申请第一方面提供的电极极片。

## 附图说明

[0022] 图1A和图1B为本申请实施例提供的电极极片截面的结构示意简图；

[0023] 图2为实施例1制得的三维导电网络基体的结构示意图。

[0024] 附图标记说明：100-电极极片；10-集流体；11-三维导电网络基体；12-三维导电网络基体。

## 具体实施方式

[0025] 本申请实施例提供了一种电极极片，该电极极片为正极极片或负极极片，电极极片包括电极活性材料层，电极活性材料层包括三维导电网络基体及负载在三维导电网络基体上的电极活性材料和粘结剂，三维导电网络基体与电极活性材料之间满足以下关系式：

$$[0026] \quad d \times 6D^2 \times \left( \frac{m}{\rho} / \frac{\pi D^3}{6} \right) \leq V \leq \left( D^3 - \frac{\pi D^3}{6} \right) \times \left( \frac{m}{\rho} / \frac{\pi D^3}{6} \right)$$

[0027] 其中，V为三维导电网络基体的实际体积，单位为 $\text{cm}^3$ ；m是电极活性材料的质量，单位为g；D为电极活性材料的D50粒径，单位为 $\mu\text{m}$ ， $\rho$ 为电极活性材料的真密度，单位为 $\text{g}/\text{cm}^3$ ；d为单层碳原子层厚度，d的值为0.334nm。

[0028] 本申请中，首先为该三维导电网络基体的实际体积设定数学计算模型：从三维导电网络基体的功能出发，该基体为电极活性材料之间的导电网络，需要将所有的电极活性材料连接在一起，并使之定型。因此，将电极活性材料预设成直径均为D的球体，众多球体相互紧密排列，可以理解，此时将用于形成三维导电网络基体的材料填充在紧密排列的球体的缝隙之间，则三维导电网络基体材料将形成相互连接的三维导电网络（即，该3D网络可以理解成球体中空或其他形状中空的类棱柱相互交错连接而成）。或首先形成预设的三维网络结构，随后可将电极活性材料（预设成直径均为D的球体）填充于三维网络结构空隙中。因此，上述数学计算模型可以看成以直径为D的球体及其外接正六面体为最小体积单元的组

合物。

[0029] 在上述关系式中,  $6D^2$ 代表以电极活性材料D50粒径为直径的球体的外接正六面体(直径为D)的表面积,  $d \times 6D^2$ 则代表构成上述外接空心正六面体所用3D导电网络结构基材的最小体积(即, 最小体积单元中所用3D导电网络结构基材的最小体积)。  $\frac{\pi D^3}{6}$ 代表以电极活性材料D50粒径为直径的球体的体积,  $D^3$ 可以代表棱长为D的实心正六面体的体积,  $D^3 - \frac{\pi D^3}{6}$ 则可以代表棱长为D的实心正六面体中挖去一个直径为D的球体后剩下的不规则物体的体积(即, 最小体积单元中所用3D导电网络结构基材的最大体积)。可见, 在每个最小体积单元中, 3D网络基体的最小单元体积 $V_i$ 满足:  $d \times 6D^2 \leq V_i \leq D^3 - \frac{\pi D^3}{6}$ , 将上述关系式同

时乘以所用电极活性材料小球的总个数( $\frac{m}{\rho} / \frac{\pi D^3}{6}$ ), 即可得到整个3D导电网络基体的实际

体积与电极活性材料D50粒径的关系式:  $d \times 6D^2 \times (\frac{m}{\rho} / \frac{\pi D^3}{6}) \leq V \leq (D^3 - \frac{\pi D^3}{6}) \times (\frac{m}{\rho} / \frac{\pi D^3}{6})$ 。

[0030] 当三维导电网络基体的实际体积V更接近上述关系式中限定的下限值时, 能够将导电剂的用量降到最低, 即, 能在保证电极极片具有良好的导电通路以使极片的倍率性能较优、内阻较小的同时, 最大限度地提高电极极片中活性材料占比。当上述V更接近上述关系式的上限值时, 能够降低3D导电网络基体的制备中对参数控制要求的精准度, 在提高电极极片的生产效率的同时, 可提高电极极片中活性材料的占比, 从而提高克容量发挥, 进而有利于电池能量密度的发挥, 并提高电池的容量保持率。

[0031] 此外, 在使三维导电网络基体的实际体积满足上述关系式的情况下, 还可以根据所使用的电极活性材料的物化特性(例如, 粒径、压实密度等)来设计上述三维导电网络基体的具体形状、棱柱的尺寸、棱柱的连接方式等参数, 来帮助实现电极活性材料颗粒的定向堆积(即, 限定活性材料颗粒的堆积方式和位置), 以帮助设计电极极片和电芯的面密度、压实密度, 以使电极极片的活性材料具有高面密度和高压实密度, 而提高克容量发挥, 进而有利于电池能量密度的发挥, 提高电池的容量保持率。

[0032] 本申请中, 上述电极活性材料的D50粒径指的是电极活性材料的平均粒径, 单位为 $\mu\text{m}$ , 而上述D50粒径的具体定义包括以下几种情况: (1) D50粒径可以是粉末电极活性材料累计体积百分数达到50%时所对应的粒径; (2) D50粒径可以是粉末电极活性材料累计数量百分数达到50%时所对应的粒径; (3) D50粒径可以是对粉末状电极活性材料或极片进行随机取样, 在扫描电镜(scanning electron microscopy, SEM)下观测其中电极活性材料颗粒的粒度情况(取样对象中的电极活性材料颗粒数目一般在500以上, 最好在1000以上), 测定电极活性材料颗粒的累计体积百分数达到50%时所对应的粒径或累计数量百分数达到50%时所对应的粒径。

[0033] 当对极片中的电极活性材料颗粒进行随机取样测定其D50粒径时, 测试方法具体包括以下步骤: a) 将放电完全的电池进行拆解得到极片, 然后通过氩离子切割敷料区域的任意位置, 得到极片截面样品; b) 将上述极片截面样品置于SEM中进行观测, 根据实际需求

调整电镜电压和放大倍数,以保证能够清晰地看到上述样品中的足够多的颗粒并拍照,得到SEM照片;c)可将得到的SEM照片导入灰度调试软件(例如Geodict),以对颗粒的粒径进行统计,也可直接采用人工肉眼识别统计颗粒的粒径;d)累积进行20-30次实验,每次实验中统计的颗粒数不少于500pcs,对上述结果进行统计后,得到该极片中的电极活性材料颗粒的粒径分布范围以及D50粒径。

[0034] 本申请一些实施方式中,D在 $0.1\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 的范围内(即,电极活性材料的D50粒径在 $0.1\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 的范围内)。控制电极活性材料的D50粒径在上述范围内,有利于抑制电极活性材料在电池工作过程中发生副反应,也有利于保证电极极片具有较大的压实密度,进而有利于保证电池的能量密度。

[0035] 本申请一些实施方式中,电极极片中,每100g电极活性材料对应的三维导电网络基体的实际体积V在 $0.01\text{cm}^3$ - $20\text{cm}^3$ 的范围内。对于每100g电极活性材料来说,控制对应的三维导电网络基体的实际体积V在合适范围内,即是控制了每单位体积的三维导电网络基体上负载的电极活性材料的质量,这有利于保证电极活性材料在电极极片中的物质质量占比以及电极极片的可制备性,进而保证电池具有合适的能量密度以及较高的电池容量、较优的倍率特性以及较长的使用寿命。

[0036] 下面介绍本申请实施例中电极极片的具体结构,请参见图1A和图1B。

[0037] 本申请一些实施方式中,三维导电网络基体为具有三维网络结构的集流体。此时的三维导电网络基体可通过对集流体进行蚀刻得到。可以理解的是,此时为了便于承载电极活性材料,集流体并非在其整个厚度方向均具有三维网络结构,而是靠近电极活性材料层的一侧具有三维网络结构。具体地,如图1A所示,电极极片100由集流体10,以及对部分集流体基体进行蚀刻后得到的三维导电网络基体11构成。在一些具体实施例中,集流体沿其厚度方向可以包括两部分,一部分为实心状,另一部分具有三维网络结构;换句话说该集流体包括一定厚度的实心集流体基底及具有三维网络结构的集流体(即三维导电网络基体)。在另一些实施例中,集流体沿其厚度方向可以包括三部分,中间为实心状,两侧具有三维网络结构。具体地,可参见图1B,电极极片100由集流体10,以及对部分集流体基体进行蚀刻后得到的三维导电网络基体11以及12共同构成,三维导电网络基体11以及12分别位于三维导电网络基体11的两侧。还可以理解的是,上述三维导电网络基体11以及12的形状可以相同,也可以不同;上述所有的三维导电网络基体上均负载有电极活性材料,三维导电网络基体11以及12上负载的电极活性材料可以相同也可以不同。

[0038] 本申请另外一些实施方式中,电极极片还包括集流体,三维导电网络基体位于集流体的至少一侧表面。此时的集流体可以为普通的实心集流体,不具有三维网络结构。具体地,可参见图1A。此时,电极极片100由集流体10,以及位于其一侧表面的三维导电网络基体11。进一步地,可以是集流体的一侧表面上设有三维导电网络基体,还可以是集流体的两侧表面上均设有三维导电网络基体。具体地,可参见图1B。此时,电极极片100包括集流体10,以及分别位于其两侧表面的三维导电网络基体11以及12。上述三维导电网络基体11以及12的形状可以相同,也可以不同。上述所有的三维导电网络基体上均负载有电极活性材料,三维导电网络基体11以及12上负载的电极活性材料可以相同也可以不同。将上述负载有电极活性材料的三维导电网络基体负载在集流体上,才能保障电池的正常工作。

[0039] 本申请一些实施方式中,三维导电网络基体的形状包括笼状。笼状结构有利于其

与集流体的复合,也有利于简化三维网络基体在设计的过程中相对于电极的纵向及横向的参数设定。另一些实施方式中,笼状的三维导电网络基体的形状还可以是三维泡沫状、N面体网格状、三维球形网格状等其他一些呈三维网状的结构。

[0040] 本申请实施方式中,三维导电网络基体的至少部分材料包括导电聚合物、金属材料、导电碳材料中的至少一种。其中,金属材料可以是金属单质、金属合金。在一些具体实施例中,三维导电网络基体的材料全部为导电材料,具体可以为导电聚合物、金属材料、导电碳材料中的至少一种。另一些实施例中,三维导电网络基体的部分材料为不可导电的材料,具体可以为不导电聚合物、陶瓷材料等。在上述情况下,可以在上述材料中混入导电剂,也可以在上述材料的表面形成导电涂层。其中,上述导电剂可以是碳纳米管、石墨烯、富勒烯、石墨炔、导电炭黑、科琴黑等材料。特别地,当上述材料为不导电聚合物时,还可以其表面进行轻微碳化处理,以使最终的三维导电网络基体中的至少部分材料为可导电的材料。进一步地,使得至少三维导电网络基体的外表面导电,这样才可以与电极活性材料充分接触,从而可以在电极极片中形成高效的导电网络。

[0041] 本申请实施方式中,电极活性材料包括正极活性材料或负极活性材料。可以理解的是,当上述电极极片为正极极片时,电极活性材料为正极活性材料;当上述电极极片为负极极片时,电极活性材料为负极活性材料。正极活性材料、负极活性材料为电池领域的常用材料。

[0042] 其中,正极活性材料包括但不限于磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、磷酸钒锂、磷酸钴锂、钴酸锂、锰酸锂、镍锰酸锂、锂镍钴锰氧层状三元材料(NCM)、锂镍钴铝氧层状三元材料(NCA)、锂镍锰钴铝氧四元材料(NCMA)中的至少一种。负极活性材料包括但不限于石墨、天然石墨、中间相碳微球、硅碳负极材料中的至少一种。其中,NCM代表锂镍钴锰氧三元层状材料;在一些实施方式中,其结构通式可以表示为 $\text{Li}_{1+m}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $x \geq 0.33, 0 \leq y \leq 0.4, 0 \leq m \leq 0.1$ )。NCA代表锂镍钴铝氧三元层状材料;在一些实施方式中,其结构通式可以表示为 $\text{Li}_{1+m}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $x \geq 0.33, 0 \leq y \leq 0.4, 0 \leq m \leq 0.1$ )。NCMA代表锂镍锰钴铝氧四元材料;在一些实施方式中,其结构通式可以表示为 $\text{Li}_{1+m}\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Al}_{1-x-y-z}\text{O}_2$  ( $x \geq 0.33, 0 \leq y \leq 0.4, 0 \leq z \leq 0.4, 0 \leq m \leq 0.1$ )。

[0043] 本申请一些具体实施例中,钴酸锂的真密度可以为 $5.1\text{g}/\text{cm}^3$ ;上述三元材料的真密度可以为 $4.8\text{g}/\text{cm}^3$ ;锰酸锂的真密度可以为 $4.2\text{g}/\text{cm}^3$ ;磷酸铁锂的真密度可以为 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ ;石墨的真密度可以为 $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0044] 相应地,本申请实施例还提供了一种电极极片的制备方法,包括以下步骤:

[0045] (1) 构建三维导电网络基体;

[0046] (2) 将含电极活性材料与粘结剂的混合物料形成在三维导电网络基体上,以使电极活性材料负载在三维导电网络基体上,得到电极极片前驱体。

[0047] (3) 将电极极片前驱体进行辊压、分切,得到本申请提供的电极极片。

[0048] 该制备方法可控性强,操作简单,可进行大规模的工业化生产。

[0049] 本申请一些实施方式中,步骤(2)中还包括将三维导电网络基体置于集流体上,再将含电极活性材料与粘结剂的混合物料涂布在三维导电网络基体上。另一些实施方式中,步骤(3)中还包括将电极极片前驱体置于集流体上,再进行辊压。

[0050] 本申请实施方式中,步骤(1)中的构建三维导电网络基体的方法包括但不限于三

维打印、粉末冶金、电沉积或对集流体进行蚀刻。其中,构建方法可根据制备三维导电网络基体时使用的原材料来调整。例如,在一些具体实施例中,三维导电网络基体采用的原材料为金属材料,则可以采用三维激光选取烧结或粉末冶金的方法制备。在一些实施例中,三维导电网络基体为具有三维网络结构的集流体,则对集流体进行蚀刻来进行制备。当三维导电网络基体采用的原材料为导电的聚合物、导电的无机碳材料时,可以采用三维打印或电沉积的方法制备。

[0051] 在一些实施方式中,当制备三维导电网络基体时使用的原材料为不可导电的材料时(例如不导电的陶瓷、不导电的聚合物时),上述方法还包括导电化处理。该导电化处理包括但不限于:在构建三维导电网络基体之前,在该原材料中混入导电剂后,直接采用三维打印或电沉积的方法制备三维导电网络基体;或在采用三维打印或电沉积的方法制得不导电的三维网络基体后,对其进行表面轻微碳化处理或在其表面形成导电层,以得到三维导电网络基体。其中,导电层适合在任意不导电的三维网络基体上设置,碳化处理适合对上述原材料为聚合物的不导电的三维网络基体进行处理。

[0052] 当制备三维导电网络基体时使用的原材料本身就为可导电材料(例如,导电聚合物、导电无机碳材料、金属材料)时,可直接构建得到三维导电网络基体,当然,也可以对其进行上述导电化处理,具体的导电化处理方式可根据材料的形态以及制备方法进行确定,此处不再赘述。

[0053] 本申请实施方式中,步骤(2)中形成的方式包括涂布,上述涂布包括滴涂、刷涂、喷涂、浸涂、刮涂、旋涂。具体的涂布方式可根据电极活性材料与粘结剂的混合物料来定。该混合物料可以是液态或固态。本申请一些实施方式中,上述混合物料为含有溶剂的液态混合物料,可将该液态混合物料通过滴涂、刷涂、喷涂、浸涂、刮涂、旋涂等方式形成在三维导电网络基体上。另一些实施方式中,上述混合物料为固态混合物料,可将该固态混合物料通过粉末喷涂等方式形成在三维导电网络基体上。

[0054] 本申请实施例还提供了一种锂电池,该锂电池带有本申请提供的电极极片。一些实施方式中,锂电池中的正极极片为本申请提供的电极极片,负极极片为传统的电极极片。一些实施方式中,锂电池中的负极极片为本申请提供的电极极片,正极极片为传统的电极极片。一些实施方式中,锂电池中的正、负极极片均为本申请提供的电极极片。

[0055] 上述电池具有较高的克容量和优异的电池容量保持率,且电池的能量密度较高。

[0056] 下面结合具体实施例进一步详细说明本申请技术方案。

[0057] 实施例1

[0058] (1) 3D导电网络基体的构建:采用3D打印技术,制备由碳纤维复合材料构成的3D导电网络基体。具体地,使碳纤维通过盛有的聚乳酸(PLA)的槽中,并使表面涂覆有PLA的碳纤维通过具有一定孔径的孔洞中,刮去碳纤维表面多余的PLA。对上述丝材进行3D打印,经固化后得到由碳纤维复合材料构成的3D网络基体,再对其表面进行轻微碳化,得到三维导电网络基体。该三维网络基体的实际体积为 $1.13\text{cm}^3$ 。

[0059] (2) 正极极片的制备:将100g的D50为 $1\mu\text{m}$ 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ (NCM811),真密度为 $4.8\text{g}/\text{cm}^3$ ,与0.5g粘结剂PVDF5130溶解在N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,混合均匀后得到正极活性浆料。将三维导电网络基体置于正极集流体-铝箔之上,并将上述正极活性浆料涂覆在3D导电网络基体上,干燥后对其进行辊压,得到正极极片。

[0060] (3) 负极极片的制备:将100g的石墨负极活性材料、1g的增稠剂、1g的乳液、2g导电碳黑按一定顺序加入水中,混合均匀后得到负极活性浆料。将上述负极活性材料均匀地涂覆在负极集流体-铜箔的表面。烘干后,经过辊压机压片后得到负极极片。即得到负极极片。

[0061] (4) 电池的制备

[0062] 采用步骤(2)获得的正极极片与步骤(3)获得的负极极片与隔膜一起交替层叠,通过叠片方式制备电池,其中正、负极极片交替排布,且相邻正、负极极片之间被隔膜隔开,获得干电芯。将干电芯置于铝塑膜外包装中,注入电解液,然后抽真空密封后,在60℃下搁置48h后,于60℃下加压化层、二次封装、排气、分容后得到容量为2.2Ah的叠片软包全电池。制得的电池记作S1。

[0063] 实施例2

[0064] 使用激光刻蚀技术,对正极集流体(铝箔)进行3D网络刻蚀,使得集流体基底中三维导电网络基体的实际体积为 $1.13\text{cm}^3$ 。将100g的D50为 $1\mu\text{m}$ 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ (NCM811),与0.5g的粘结剂PVDF5130溶解在NMP中,混合均匀后得到正极活性浆料。将上述正极活性浆料均匀地涂敷于三维导电网络基体之上,干燥后对其进行辊压,得到正极极片。制得的电池记作S2。

[0065] 实施例3

[0066] 采用3D打印技术,将聚(3,4-亚乙二氧基噻吩)-聚(苯乙烯磺酸)(PEDOT:PSS)导电聚合物打印成3D导电网络基体,使得三维导电网络基体的实际体积为 $1.13\text{cm}^3$ 。将100g的D50为 $1\mu\text{m}$ 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ (NCM811),与0.5g的粘结剂PVDF5130溶解在NMP中,混合均匀后得到正极活性浆料,将3D导电网络基体置于铝箔之上,并将上述正极活性浆料涂覆在三维导电网络基体上,干燥后对三维导电网络基体和铝箔进行辊压,得到正极极片。制得的电池记作S3。

[0067] 实施例4

[0068] 采用3D打印技术,铝粉作为打印材料,通过激光选取烧结在正极集流体-铝箔上打印3D导电网络基体,3D网络体积为 $1.13\text{cm}^3$ 。将100g的D50为 $1\mu\text{m}$ 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ (NCM811),与0.5g的粘结剂PVDF5130溶解在NMP中,混合均匀后得到正极活性浆料,并将上述正极活性浆料涂覆在三维导电网络基体上,干燥后对3D导电网络基体和铝箔进行辊压,得到正极极片。制得的电池记作S4。

[0069] 实施例5

[0070] 制备过程同实施例3,不同的是:三维导电网络基体打印完成后,将其置于高温炉中,在200℃下对其表面进行轻微碳化。制得的电池记作S5。

[0071] 实施例6

[0072] 制备过程同实施例3,不同的是:在3D打印的原材料PEDOT:PSS导电聚合物中加入碳纳米管,得到的混合物中碳纳米管的质量百分数为20%。制得的电池记作S6。

[0073] 实施例7

[0074] 制备过程同实施例3,不同的是:在3D打印的原材料PEDOT:PSS导电聚合物中加入石墨烯,得到的混合物中石墨烯的质量百分数为20%。制得的电池记作S7。

[0075] 实施例8-实施例19

[0076] 按照实施例7的制备方法,制备实施例8-实施例19的正极极片,实施例8-19中各正

极极片的参数的改变汇总在表1中,请参见表1。其中,磷酸铁锂(LFP)的真密度为 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。制得的电池分别记作S8-S19。

[0077] 实施例20

[0078] 实施例20的负极极片也符合本申请的限定,具体地,将100g石墨负极活性材料(真密度为 $2.26\text{g}/\text{cm}^3$ )、1g增稠剂、1g乳液按一定顺序加入水中,混合均匀后得到负极活性浆料。将三维导电网络基体置于负极集流体-铜箔之上,并将上述负极活性浆料涂覆在上述三维导电网络基体上,干燥后对其进行辊压,得到负极极片。将上述负极极片与正极极片组装成电池S20,需要说明的是,电池S20的正极极片为实施例7制得的正极极片。

[0079] 为突出本申请实施例的有益效果,设置以下对比例。

[0080] 对比例1

[0081] 与实施例7的区别为:制得的三维导电网络基体的实际体积为 $0.06\text{cm}^3$ 。制得的电池记作DS1。

[0082] 对比例2

[0083] 与实施例7的区别为:制得的三维导电网络基体的实际体积为 $20\text{cm}^3$ 。制得的电池记作DS2。

[0084] 对比例3

[0085] 与实施例1的区别为:将100g的D50为 $1\mu\text{m}$ 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ (NCM811),与0.5g的粘结剂PVDF5130溶解于NMP中,得到正极活性浆料。混合均匀后将上述正极活性浆料涂覆在体积为 $1.13\text{cm}^3$ 的表面经过碳化的碳纤维复合板材上,并将其放置在铝箔上,干燥后对其进行辊压,得到正极极片。制得的电池记作DS3。

[0086] 对比例4

[0087] 与实施例1的区别为:将100g的D50为 $1\mu\text{m}$ 的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}$ (NCM811)、0.5g的粘结剂PVDF5130、2.486g的碳纤维导电剂(HV)一起溶解于NMP中,得到正极活性浆料。混合均匀后将上述正极活性浆料均匀地涂覆在铝箔上,干燥后对其进行辊压,得到正极极片。制得的电池记作DS4。

[0088] 表1各实施例与对比例制得的电极极片的参数汇总表

实验编号	三维导电网络				
	三维导电网络基体主材	D50 ( $\mu\text{m}$ )	电极活性材料的质量 $m(\text{g})$	电极活性材料的真密度 $\rho(\text{g}/\text{cm}^3)$	三维导电网络基体的实际体积 $V(\text{cm}^3)$
实施例 1	NCM811	1	100	4.8	1.13
实施例 2	NCM811	1	100	4.8	1.13
实施例 3	NCM811	1	100	4.8	1.13
实施例 4	NCM811	1	100	4.8	1.13
实施例 5	NCM811	1	100	4.8	1.13
实施例 6	NCM811	1	100	4.8	1.13
实施例 7	NCM811	1	100	4.8	1.13
实施例 8	LFP	0.5	100	3.6	1.13
实施例 9	NCM811	1	100	4.8	0.4
实施例 10	NCM811	1	100	4.8	18.98
实施例 11	NCM811	1	100	4.8	3.8
实施例 12	NCM811	1	100	4.8	9.52
实施例 13	NCM811	1	100	4.8	15.7
实施例 14	NCM523	1	100	4.8	1.13
实施例 15	NCM622	1	100	4.8	1.13
实施例 16	NCM712	1	100	4.8	1.13
实施例 17	NCM811	5	100	4.8	1.13
实施例 18	NCM811	15	100	4.8	1.13
实施例 19	NCM811	20	100	4.8	1.13
实施例 20	石墨(负极)	15(负极)	100 (负极)	2.26(负极)	0.56(负极)
对比例 1	NCM811	1	100	4.8	0.06
对比例 2	NCM811	1	100	4.8	20
对比例 3	NCM811	1	100	4.8	0
对比例 4	NCM811	1	100	4.8	0

[0091] 对上述各实施例及对比例制得的电极极片及电池进行电化学性能测试,包括以下步骤:

[0092] (1) 电极极片的纵向电阻率测试:使用纵向电阻率仪测试所得正极极片的纵向电阻率,测试压强设置为25Mpa,保压时间为30s,每组电极极片取10个点测试后取平均值。将所得数据汇总在表2中。

[0093] (2) 电极极片的极限压实密度测试:不断增大辊压机压力,并使用万分尺测试电极极片的厚度,直到电极极片厚度不会再减少,得到电极极片的极限压实密度。将所得数据汇总在表3中。

[0094] (3) 电池容量测试:容量测试步骤如下:环境温度25℃,以2.2Ah为1C,(1)充电:1/3C恒流恒压充到4.25V/Ce11,截止电流0.05C,搁置30min;(2)放电:1/3C恒流放到2.5V/Ce11,搁置30min;(3)循环3次,记录第3次放电容量为电池的真实容量。测定的结果汇总在表3中。

[0095] (4) 电池循环性能测试:以2.2Ah为1C,1) 充电:1/3C恒流恒压充到4.25V/Ce11,截止电流0.05C,搁置30min;2) 放电:1/3C恒流放到2.5V/Ce11,搁置30min;3) 循环3次,记录第3次放电容量为电池的真实容量C0;4) 充电:以电池真实容量C0为1C,1C恒流恒压充电至4.25V,截止电流0.05C;5) 搁置30min;6) 放电:以电池真实容量C0为1C,1C恒流放电至2.5V;7) 搁置30min;8) 循环4)到7)共计500次。(其中,因实施例8使用的正极活性材料为LFP,因此

测试过程中设置上限电压为3.8V,下限电压为2.0V)。测定的结果汇总在表3中。

[0096] 表2实施例和对比例制得的电极极片的纵向电阻率和极限压实密度

实验编号	电极极片的电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	电极极片的极限压实 密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
实施例1	24.5	3.71
实施例2	24.8	3.68
实施例3	26.1	3.73
实施例4	24.7	3.69
实施例5	25.6	3.70
实施例6	23.7	3.73
实施例7	24.9	3.72
实施例8	43.6	2.68
实施例9	26.4	3.73
实施例10	24.3	3.67
实施例11	24.9	3.70
实施例12	24.7	3.69
实施例13	25.1	3.68
实施例14	25.4	3.71
实施例15	25.1	3.72
实施例16	24.8	3.71
实施例17	25.7	3.68
实施例18	25.3	3.65
实施例19	25.0	3.63
实施例20	18.3(负极)	1.65(负极)
对比例1	96.5	3.73
对比例2	23.9	3.65
对比例3	346.2	3.62
对比例4	35.7	3.68

[0099] 表3实施例和对比例制得的电池的克容量及容量保持率

电池编号	克容量 (mAh/g)	循环500次后容量保持 率 (%)	
[0100]	S1	195.4	93.9
	S2	195.0	93.7
	S3	195.1	94.1
	S4	195.5	93.2
[0101]	S5	194.7	94.9
	S6	195.4	94.3
	S7	195.3	95.0
	S8	142.3	98.4
	S9	195.8	94.8
	S10	193.5	95.1
	S11	194.9	94.8
	S12	195.3	95.7
	S13	195.0	96.0
	S14	173.1	98.7
	S15	178.8	97.4
	S16	185.3	96.9
	S17	196.4	93.1
	S18	199.7	91.4
	S19	201.3	89.6
	S20	354.6(负极)	96.8
	DS1	195.9	89.3
	DS2	190.5	94.6
	DS3	194.3	88.2
	DS4	195.0	87.4

[0102] 由表2中数据可知,具有三维导电网络基体的正极极片(实施例1-19)的纵向电阻率远远小于无三维导电网络基体的正极极片(对比例3)。此外,3D导电网络基体的实际体积在设计规则的限定值之内时,相应的正极极片(实施例1-19)的纵向电阻率远小于实际体积低于设计规则用量的正极极片(对比例1),而三维导电网络基体的实际体积超出设计规则用量的正极极片(对比例2)则对电阻率无明显改善,并且其势必会导致极片中正极活性材料的质量占比降低,从而影响电池性能。而从正极极片的极限压实密度数据中可以看出,具有三维导电网络基体的正极极片(实施例1-19以及对比例1-2)的极限压实密度大于不含三

维导电网络基体的正极极片(对比例3),但当三维导电网络基体的实际体积超出三维网络设计规则用量时,对应的正极极片的极片压实密度会有所降低(对比例2)。

[0103] 从表3中数据可以看出,具有本申请提供的三维导电网络结构的电极极片的电池,其在克容量发挥及循环后容量保持率方面有着比较均衡的表现,而当3D导电网络结构的实际体积超过本申请限定时,会导致克容量较低(电池DS2)。当3D导电网络结构的实际体积低于本申请限定时,会导致容量保持率较差(电池DS1)。当电池的正、负极极片同时为本申请限定的电极极片时(电池S20),相较于使用相同正极极片的电池S7,电池S20循环500次后容量保持率更高,说明当电池的正、负极极片同为本申请限定的电极极片时,其电池循环容量保持率更优。此外,从实施例电池S1-S20和对比例电池DS3-DS3的数据可以看出,不具有三维导电网络基体的电极极片,其在克容量方面无任何优势,并且电池的容量保持率下降极快。

[0104] 以上是本申请的示例性实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请原理的前提下,还可以对其做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本申请的保护范围。



图1A



图1B

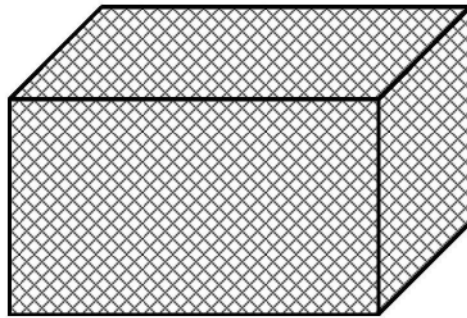


图2