



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709473 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210396654.5

(22) 申请日 2022.04.15

(71) 申请人 广东马车动力科技有限公司

地址 510799 广东省广州市黄埔区镇东路
202号自编A栋3楼301单元

(72) 发明人 苏威同 成小康 田冰冰 李真棠

(74) 专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事
务所(普通合伙) 44268

专利代理师 徐凯凯 庄敏芳

(51) Int.Cl.

H01M 10/0562 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

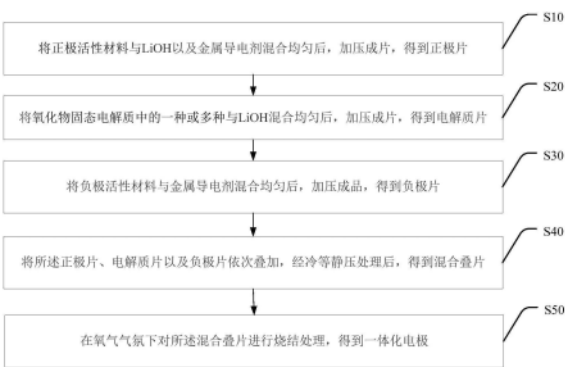
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种一体化电极及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开一种一体化电极及其制备方法与应用,其中,制备方法包括步骤:将正极活性材料与LiOH以及金属导电剂混合均匀后,加压成片,得到正极片;将氧化物固态电解质中的一种或多种与LiOH混合均匀后,加压成片,得到电解质片;将负极活性材料与金属导电剂混合均匀后,加压成品,得到负极片;将所述正极片、电解质片以及负极片依次叠加,经冷等静压处理后,得到混合叠片;在氧气气氛下对所述混合叠片进行烧结处理,得到一体化电极。本发明制备的一体化电极极大地消除了传统氧化物电池材料中存在的界面问题,以及电极中胶对电池阻抗的影响,且所述一体化电极致密性高、能量密度更高;将该一体化电极用于制备固体电池可有效提升电池的倍率及循环性能。



1. 一种一体化电极的制备方法,其特征在于,包括步骤:
将正极活性材料与LiOH以及金属导电剂混合均匀后,加压成片,得到正极片;
将氧化物固态电解质中的一种或多种与LiOH混合均匀后,加压成片,得到电解质片;
将负极活性材料与金属导电剂混合均匀后,加压成品,得到负极片;
将所述正极片、电解质片以及负极片依次叠加,经冷等静压处理后,得到混合叠片;
在氧气气氛下对所述混合叠片进行烧结处理,得到一体化电极。
2. 根据权利要求1所述一体化电极的制备方法,其特征在于,所述正极活性材料为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{OH}_2$,其中, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 且 $0 < x+y < 1$ 。
3. 根据权利要求1所述一体化电极的制备方法,其特征在于,所述金属导电剂为Pt金属导电剂或Pd金属导电剂。
4. 根据权利要求1所述一体化电极的制备方法,其特征在于,所述氧化物固态电解质为钙钛矿型电解质、反钙钛矿型电解质、石榴石型电解质、NASICON型电解质和LISICON型电解质中的一种或多种。
5. 根据权利要求1所述一体化电极的制备方法,其特征在于,所述负极活性材料为 SiO_x 、 TiO_2 、 WO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 Li_3VO_4 中的一种或多种。
6. 根据权利要求1所述一体化电极的制备方法,其特征在于,在氧气气氛下对所述混合叠片进行烧结处理的步骤中,烧结温度为700-900℃。
7. 一种一体化电极,其特征在于,采用权利要求1-6任一所述的制备方法制得。
8. 一种一体化电极的应用,其特征在于,将权利要求7所述的一体化电极用于制备固体电池。

一种一体化电极及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电池电极技术领域,特别涉及一种一体化电极及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 随着能源革命,全球通信加快了步伐。目前,锂电池在电动汽车、混合动力汽车和智能电网等领域显示出了广泛的应用前景。然而,传统液态锂电池能量密度低、电池中含有大量易燃易爆的有机电解液,这使得电池在安全性能方面面临着极大挑战。固态电池作为新一代锂电池,极大地提升了电池的安全性能,同时减少了隔膜使用并极大提高了电池的能量密度。

[0003] 目前有应用前景的固态电解质主要有三个方向:无机硫化物固体电解质、无机氧化物固体电解质和聚合物固体电解质。但目前聚合物是有机物,而硫化物接触空气就会发生反应,两者的安全隐患同样很大,另外,聚合物和硫化物固体电解质的电化学窗口较窄,不利于高电压正极材料的应用。传统的氧化物固态电池制备方式将氧化物涂覆在正负极表面或将氧化物压成片状,该种方式不仅会降低电池的能量密度,同时材料间的致密性较低界面阻抗较大,极大影响了电池的电性能。

[0004] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

发明内容

[0005] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种一体化电极及其制备方法与应用,旨在解决现有固态电池中,由于电解质致密性差以及电解质与电极之间存在较大界面阻抗,导致电池性能较差的问题。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种一体化电极的制备方法,其中,包括步骤:

[0008] 将正极活性材料与LiOH以及金属导电剂混合均匀后,加压成片,得到正极片;

[0009] 将氧化物固态电解质中的一种或多种与LiOH混合均匀后,加压成片,得到电解质片;

[0010] 将负极活性材料与金属导电剂混合均匀后,加压成品,得到负极片;

[0011] 将所述正极片、电解质片以及负极片依次叠加,经冷等静压处理后,得到混合叠片;

[0012] 在氧气气氛下对所述混合叠片进行烧结处理,得到一体化电极。

[0013] 所述一体化电极的制备方法,其中,所述正极活性材料为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{OH}_2$,其中, $0 < x < 1, 0 < y < 1$ 且 $0 < x+y < 1$ 。

[0014] 所述一体化电极的制备方法,其中,所述金属导电剂为Pt金属导电剂或Pd金属导电剂。

[0015] 所述一体化电极的制备方法,其中,所述氧化物固态电解质为钙钛矿型电解质、反钙钛矿型电解质、石榴石型电解质、NASICON型电解质和LISICON型电解质中的一种或多种。

[0016] 所述一体化电极的制备方法,其中,所述负极活性材料为 SiO_x 、 TiO_2 、 WO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 Li_3VO_4 中的一种或多种。

[0017] 所述一体化电极的制备方法,其中,在氧气气氛下对所述混合叠片进行烧结处理的步骤中,烧结温度为700-900℃。

[0018] 一种一体化电极,其中,采用本发明所述的制备方法制得。

[0019] 一种一体化电极的应用,其中,将本发明所述一体化电极用于制备固体电池。

[0020] 有益效果:本发明将正极片、电解质片以及负极片叠层后通过高温共烧结的方式形成一体化电极,所述一体化电极极大地消除了传统氧化物电池材料中存在的界面问题,以及电极中胶对电池阻抗的影响,且所述一体化电极致密性高、能量密度更高;将该一体化电极用于制备固体电池可有效提升电池的倍率及循环性能。

附图说明

[0021] 图1为本发明一种一体化电极的制备方法流程图。

具体实施方式

[0022] 本发明提供一种一体化电极及其制备方法与应用,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0023] 请参阅图1,图1为本发明提供的一种一体化电极的制备方法流程图,如图所示,其包括步骤:

[0024] S10、将正极活性材料与 LiOH 以及金属导电剂混合均匀后,加压成片,得到正极片;

[0025] S20、将氧化物固态电解质中的一种或多种与 LiOH 混合均匀后,加压成片,得到电解质片;

[0026] S30、将负极活性材料与金属导电剂混合均匀后,加压成片,得到负极片;

[0027] S40、将所述正极片、电解质片以及负极片依次叠加,经冷等静压处理后,得到混合叠片;

[0028] S50、在氧气气氛下对所述混合叠片进行烧结处理,得到一体化电极。

[0029] 具体来讲,传统固态电池更多采用的是较多的是将固态电解质制成薄膜或者制成浆料涂覆在正负极表面,这种工艺使得固态电解质的致密性差,电解质-电解质、电解质-电极材料间的界面阻抗大不利于离子传导。而本实施例通过将正极片、电解质片以及负极片叠层后通过高温共烧结的方式形成一体化电极,所述一体化电极极大地消除了传统氧化物电池材料中存在的界面问题,以及电极中胶对电池阻抗的影响,且所述一体化电极致密性高、能量密度更高;将该一体化电极用于制备固体电池可有效提升电池的倍率及循环性能。

[0030] 在一些实施方式中,所述正极活性材料为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{OH}_2$,其中, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$ 且 $0 < x+y < 1$ 。

[0031] 在一些实施方式中,所述金属导电剂为Pt金属导电剂或Pd金属导电剂。

[0032] 在一些实施方式中,所述氧化物固态电解质为钙钛矿型电解质、反钙钛矿型电解质、石榴石型电解质、NASICON型电解质和LISICON型电解质中的一种或多种,但不限于此。作为举例,所述钙钛矿型电解质为 $\text{Li}_{3-x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$,其中, $0.04 < x$;所述石榴石型电解质选自

掺杂或未掺杂的锂镧锆氧电解质,其中,所述掺杂元素选自Al、Ga、Fe、Ge、Ca、Ba、Sr、Y、Nb、Ta、W、Sb元素中的至少一种;优选地,所述石榴石型电解质选自 $\text{Li}_{7-m}\text{La}_3\text{Zr}_{2-m}\text{Ta}_m\text{O}_{12}$ ($0 \leq m \leq 0.6$)、 $\text{Li}_{7-y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{Nb}_y\text{O}_{12}$ ($0 \leq y \leq 0.6$) 和 $\text{Li}_{6.4-p}\text{La}_3\text{Zr}_{2-p}\text{Ta}_p\text{Al}_{0.2}\text{O}_{12}$ ($0.2 \leq p \leq 0.5$) 中的至少一种;所述NASICON型电解质选自 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_3$ 中的至少一种,其中, $0.2 \leq x \leq 0.5$, $0.2 \leq x \leq 0.5$, $M = \text{Al}$ 、 Cr 、 Ga 、 Fe 、 Sc 、 In 、 Lu 、 Y 或 La ;更优选的,选自 $\text{Li}_{1+x}\text{Ti}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 或 $\text{Li}_{1+x}\text{Ge}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 中的至少一种,其中, $0.2 \leq x \leq 0.5$, $0.4 \leq x \leq 0.5$ 。其中,所述LISICON型电解质为 $\text{Li}_{4-r}\text{Ge}_{1-r}\text{PrS}_4$ ($0.3 < r < 0.7$, 例如为0.4或0.6)。

[0033] 在一些实施方式中,所述负极活性材料为 SiO_x 、 TiO_2 、 WO_3 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 和 Li_3VO_4 中的一种或多种,但不限于此。

[0034] 在一些实施方式中,在氧气气氛下对所述混合叠片进行烧结处理的步骤中,烧结温度为700-900℃。

[0035] 在一些实施方式中,还提供一种一体化电极,其采用本发明所述的制备方法制得。

[0036] 在一些实施方式中,还提供一种一体化电极的应用,其中,将本发明所述一体化电极用于制备固体电池。

[0037] 下面通过具体实施例对本发明做进一步的解释说明:

[0038] 实施例1

[0039] 步骤一:复合正极配置:将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$: LiOH (摩尔比1:1)、金属导电剂占比5%混合均匀后加压成片;

[0040] 步骤二:电解质 (LATP) 配置:将 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: Al_2O_3 : TiO_2 : LiOH (摩尔比3:0.3:1.7:1.3) 混合均匀加压成片;

[0041] 步骤三:负极配置: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、金属导电剂占比5%混合均匀加压成片;

[0042] 步骤四:将片状的样品按复合正极/电解质/负极混料极片顺序叠加,经冷等静压压实;

[0043] 步骤五:将步骤四加压成片的样片放置于管中在氧气气氛的添加下在800℃条件下烧结,获得高度致密的化电极-电解质一体化电极;

[0044] 步骤六:将步骤五得到的电极-电解质一体化电极在正负极上镀金属电极得到一体化电池。

[0045] 实施例2

[0046] 步骤一:复合正极配置:将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$: LiOH (摩尔比1:1)、金属导电剂金属占比5%,混合均匀后加压成片;

[0047] 步骤二:电解质 (LLZO) 配置:将 La_2O_3 : ZrO_2 : LiOH (摩尔比1.5:2:7) 混合均匀加压成片;

[0048] 步骤三:负极配置: $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、金属导电剂占比5%混合均匀加压成片;

[0049] 步骤四:将片状的样品按复合正极/电解质/负极混料极片顺序叠加,经冷等静压压实;

[0050] 步骤五:将步骤四加压成片的样片放置于管中在氧气气氛的添加下在800℃条件下烧结,获得高度致密的化电极-电解质一体化电极;

[0051] 步骤六:将步骤五得到的电极-电解质一体化电极在正负极上镀金属电极得到一体化电池。

[0052] 实施例3

[0053] 步骤一:复合正极配置:将 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$:LiOH(摩尔比1:1)、金属导电剂占比5%混合均匀后加压成片;

[0054] 步骤二:电解质(LATP)配置:将 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$: Al_2O_3 : TiO_2 :LiOH(摩尔比3:0.3:1.7:1.3)混合均匀加压成片;

[0055] 步骤三:负极配置: SiO_x 、金属导电剂占比5%混合均匀加压成片;

[0056] 步骤四:将片状的样品按复合正极/电解质/负极混料极片顺序叠加,经冷等静压压实;

[0057] 步骤五:将步骤四加压成片的样片放置于干锅后者石英管中在氧气气氛的添加下在800℃条件下烧结,获得高度致密的化电极-电解质一体化电极;

[0058] 步骤六:将步骤五得到的电极-电解质一体化电极在正负极上镀金属电极得到一体化电池。

[0059] 实施例4

[0060] 步骤一:复合正极配置:将 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$:LiOH(摩尔比1:1)、金属导电剂占比5%混合均匀后加压成片;

[0061] 步骤二:电解质(LLZO)配置:将 La_2O_3 : ZrO_2 :LiOH(摩尔比1.5:2:7)混合均匀加压成片;

[0062] 步骤三:负极配置: SiO_x 、金属导电剂占比5%混合均匀加压成片;

[0063] 步骤四:将片状的样品按复合正极/电解质/负极混料极片顺序叠加,经冷等静压压实;

[0064] 步骤五:将步骤四加压成片的样片放置于干锅后者石英管中在氧气气氛的添加下在700℃条件下烧结,获得高度致密的化电极-电解质一体化电极;

[0065] 步骤六:将步骤五得到的电极-电解质一体化电极在正负极上镀金属电极得到一体化电池。

[0066] 实施例5

[0067] 步骤一:复合正极配置:将 $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$:LiOH(摩尔比1:1)、金属导电剂占比5%混合均匀后加压成片;

[0068] 步骤二:电解质(LLZO)配置:将 La_2O_3 : ZrO_2 :LiOH(摩尔比1.5:2:7)混合均匀加压成片;

[0069] 步骤三:负极配置: Li_3VO_4 、金属导电剂占比5%混合均匀加压成片;

[0070] 步骤四:将片状的样品按复合正极/电解质/负极混料极片顺序叠加,经冷等静压压实;

[0071] 步骤五:将步骤四加压成片的样片放置于干锅后者石英管中在氧气气氛的添加下在900℃条件下烧结,获得高度致密的化电极-电解质一体化电极;

[0072] 步骤六:将步骤五得到的电极-电解质一体化电极在正负极上镀金属电极得到一体化电池。

[0073] 对比例1

[0074] 步骤一:复合正极配置:将NCM811:SP:LLZO:PVDF(质量比例90:5:3:2)混合均匀涂覆在铝箔上,并进行辊压制成极片;

[0075] 步骤二:电解质配置:LLZO:PVDF (质量比例96:4) 配成浆料,均匀涂覆在正极面上;

[0076] 步骤三:负极配置:将 SiO_x :SP:LLZO:PVDF (质量比例90:5:3:2) 混合混合均匀涂覆在铝箔上,并进行辊压制成极片;

[0077] 步骤四:将片状的样品按涂覆有氧化物复合正极/复合负极极片顺序叠片后热压

[0078] 步骤五:将步骤四叠好片的裸电芯进行封装获得全固态电池

[0079] 对比例1、实施例1-实施例5制备得到的固态电池进行性能测试,结果如表1所示。

[0080] 表1固态电池性能测试结果

实施 例	2C 放电容量保 持率	针刺	200℃加 热	50%形变 挤压	循环后容量保持 率 80%
实 施 例 1	83.1%	通过 28℃	通过	通过 28℃	623Cycle
实 施 例 2	76.3%	通过 28℃	通过	通过 28℃	562Cycle
实 施 例 3	72.8%	通过 28℃	通过	通过 28℃	522Cycle
实 施 例 4	70.4%	通过 28℃	通过	通过 28℃	489Cycle
实 施 例 5	68.8%	通过 28℃	通过	通过 28℃	413Cycle
对 比 例 1	45.3%	通过 30℃	通过	通过 28℃	327Cycle

[0082] 从表1结果可以看出,相对于传统复合固态电池,本发明实施例制备成的一体化固态电池具有更佳的倍率性能和循环性能。

[0083] 应当理解的是,本发明的应用不限于上述的举例,对本领域普通技术人员来说,可以根据上述说明加以改进或变换,所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保

护范围。

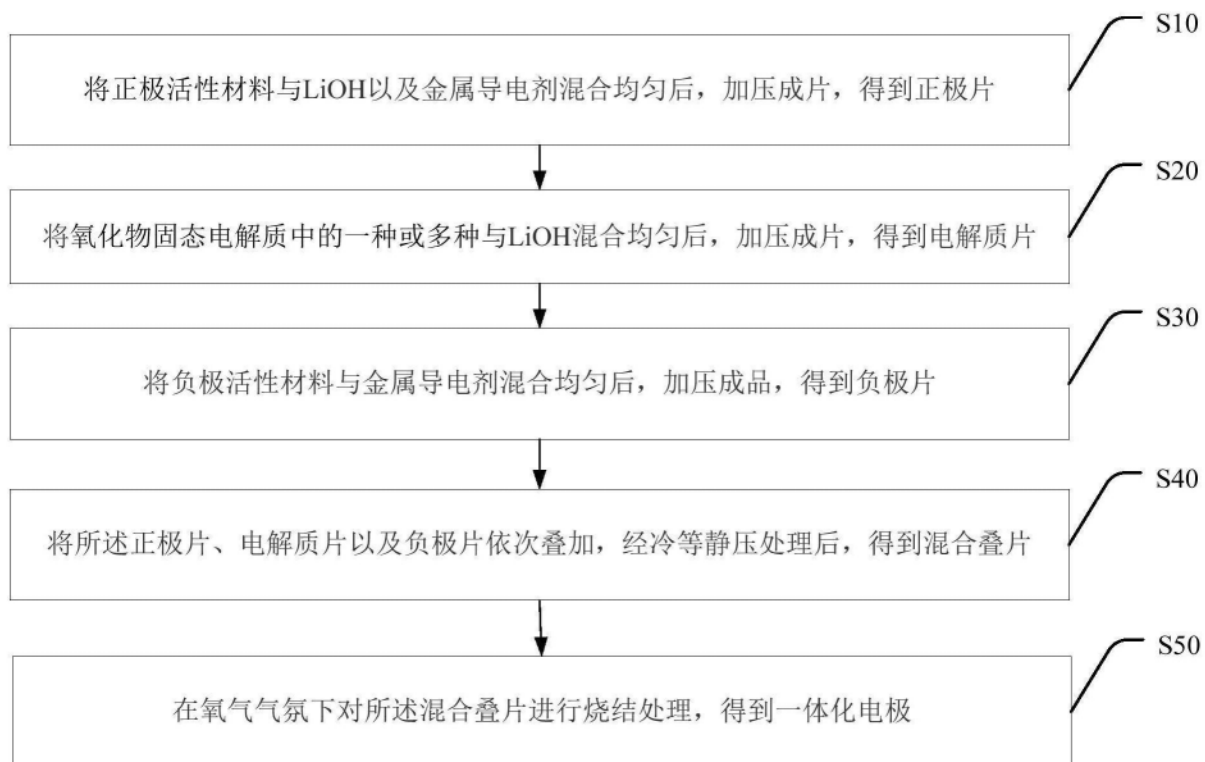


图1