



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 114792804 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 26

(21) 申请号 202210456509.1

(22) 申请日 2022.04.28

(71) 申请人 北京理工大学重庆创新中心

地址 401120 重庆市渝北区龙兴镇曙光路9号9幢

(72) 发明人 王萌 苏岳峰 李宁 陈来 卢赞
黄擎 曹端云 吴锋

(74) 专利代理机构 成都九鼎天元知识产权代理有限公司 51214

专利代理师 胡东东

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

H01M 4/136 (2010.01)

H01M 4/1391 (2010.01)

H01M 4/1397 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

B33Y 10/00 (2015.01)

B33Y 70/00 (2020.01)

B33Y 70/10 (2020.01)

B33Y 80/00 (2015.01)

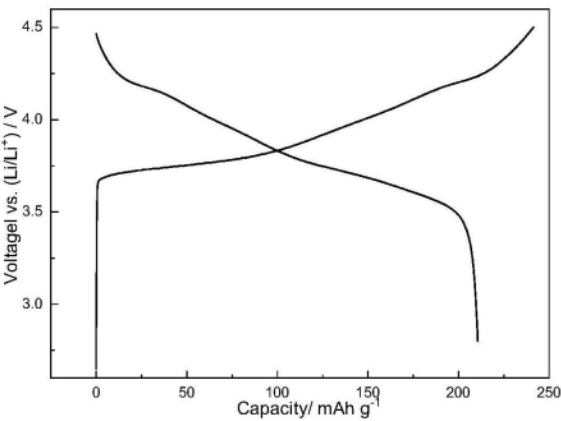
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种3D打印正极墨水及应用其的正极成型方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种3D打印正极墨水及应用其的正极成型方法和应用,以质量百分数计,所述正极墨水包括以下组分:正极活性材料40—85%、粘结剂2—15%、溶剂5—30%,所述粘结剂选自聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙二醇、羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、羧基甲基纤维素、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯中的一种或几种。本发明通过选用一些特定的粘结剂材料,在满足3D打印成型要求的同时,有效减少了粘结剂的用量,本发明的粘结剂既可以发挥出粘结作用,其热处理碳化后还能够发挥出导电作用,提高了正极活性材料的占比量,获得的锂离子电池具有较高的电化学性能,克服了现有3D打印技术制备锂离子电池所存在的不足。



1. 一种3D打印正极墨水,其特征在于,以质量百分数计,所述正极墨水包括以下组分:正极活性材料40—85%、粘结剂2—15%、溶剂5—30%,所述粘结剂选自聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙二醇、羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、羧基甲基纤维素、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯中的一种或几种。

2. 如权利要求1所述的3D打印正极墨水,其特征在于,所述正极活性材料选自钴酸锂正极材料、磷酸铁锂正极材料、锰酸锂正极材料、镍钴锰三元正极材料、镍钴铝正极材料、富锂锰基正极材料中的一种或几种。

3. 如权利要求1所述的3D打印正极墨水,其特征在于,所述溶剂选自N-甲基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮、去离子水、乙醇、丙三醇中的一种或几种。

4. 如权利要求1所述的3D打印正极墨水,其特征在于,所述3D打印正极墨水还包括质量分数为0—10%的导电剂,所述导电剂选自导电炭黑、导电石墨、碳纳米管、乙炔黑、石墨烯、碳纤维中的一种或几种。

5. 如权利要求1所述的3D打印正极墨水,其特征在于,以质量百分数计,所述正极墨水由以下组分组成:镍钴锰三元正极材料60—85%、羧基甲基纤维素4—7%,余量为溶剂,其中,溶剂由乙醇和去离子水按照质量比1:1配制得到。

6. 一种3D打印正极的成型方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、按照权利要求1—5任一所述的3D打印墨水的配比量,将正极活性材料、粘结剂和溶剂混合,搅拌混合均匀后得到混合物;

S2、将混合物置于3D打印机料筒中,设置打印机参数,在铝箔集流体上打印得到半成品电极;

S3、将打印得到的半成品电极在一定气氛下的管式炉内热处理1—6h,然后随炉冷却至室温,即得到正极。

7. 如权利要求6所述的3D打印正极的成型方法,其特征在于,在铝箔集流体下放置加热垫板,实现一边打印一边加热干燥成型半成品电极,加热垫板的温度控制在35—100℃。

8. 如权利要求6所述的3D打印正极的成型方法,其特征在于,管式炉内的气氛为氮气、氩气、氧气、空气中的一种,热处理温度为80—500℃。

9. 一种3D打印正极,其特征在于,所述3D打印正极通过权利要求6—8任一所述的成型方法制备得到。

10. 一种3D打印正极在锂离子电池中的应用,所述锂离子电池包括正极、负极、电池隔膜和电解质,其特征在于,所述正极采用权利要求9所述的3D打印正极。

一种3D打印正极墨水及应用其的正极成型方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,特别涉及一种3D打印正极墨水及应用其的正极成型方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来,随着工业化的发展,全球能源和环境面临巨大挑战,如何保护环境、节约能源是人们关注的热点。锂离子电池因其优异的电化学性能、安全绿色等优点被广泛应用于电动汽车、新型储能、3c产品、电动工具等领域。研究者们为了开发适应市场需求的二次电池,提高其电化学性能、降低成本、扩大应用范围,不断探索新的电化学材料、电解质、电池结构和制造方法。近年来兴起的3D打印技术由于其具有复杂形状定制、快速成型的特点,为快速制造具有高性能的复杂3D结构电池开辟了新的技术途径。

[0003] 在锂离子电池中,传统的电极结构是二维平面结构,这不利于电池能量密度和电化学性能的提高。而采用3D打印可以彻底改变锂离子电池组件及内部结构,不仅可以提高电极中活性物质含量,而且能够缩短锂离子充放电过程中的迁移距离,从而大大提高电池的放电容量和倍率性能。目前3D打印用电极墨水制备工艺复杂且成型过程中需加入多种非电化学活性的添加剂,非电化学活性的添加剂占比量高,其很不利于电化学性能的充分发挥。

[0004] 中国专利CN111477843A公开了一种3D打印正极材料及其制备方法和应用,该专利采用3D打印方法,将活性物质、导电剂、粘结剂和溶剂混匀制得电极浆料(即3D打印墨水),然后在打印基底上进行打印,得到正极材料,在该电极浆料中,活性物质、导电剂以及粘结剂的质量占比为7:2:1~6:3:1,除活性物质外,其他组分占比达到30%以上,虽然能够成功打印出合格的正极,但是其得到的正极电化学性能并不高,不是优选的实施方案。

发明内容

[0005] 本发明的发明目的在于:针对上述存在的问题,提供一种3D打印正极墨水及应用其的正极成型方法和应用,本发明基于3D打印技术,通过选用一些特定的粘结剂材料,在满足3D打印成型要求的同时,有效减少了粘结剂的用量,同时,基于使用的粘结剂材料,还节省了导电剂的使用,粘结剂既可以发挥出粘结作用,其热处理碳化后还能够发挥出导电作用,进一步减少了非电化学活性添加剂的使用量,提高了正极活性材料的占比量,克服了现有技术所存在的不足。

[0006] 本发明采用的技术方案如下:一种3D打印正极墨水,以质量百分数计,所述正极墨水包括以下组分:正极活性材料40—85%、粘结剂2—15%、溶剂5—30%,所述粘结剂选自聚乙烯基吡咯烷酮、聚乙二醇、羟丙基纤维素、羟乙基纤维素、羧基甲基纤维素、聚丙烯酸、聚丙烯酸酯中的一种或几种。

[0007] 在本发明中,正极活性材料的质量占比上限为85%,下限为40%,实际应用时,最好选择在50—85%之间,优选为60—85%之间。进一步,粘结剂的用量优选为3—12%,更优

选为3—10%，进一步优选为5—10%。相应地，溶剂的用量一般不特别限定，其根据实际情况酌情使用即可。

[0008] 进一步，所述正极活性材料选自钴酸锂正极材料、磷酸铁锂正极材料、锰酸锂正极材料、镍钴锰三元正极材料、镍钴铝正极材料、富锂锰基正极材料中的一种或几种。

[0009] 进一步，所述溶剂选自N-甲基吡咯烷酮、聚乙烯吡咯烷酮、去离子水、乙醇、丙三醇中的一种或几种。

[0010] 在发明中，所述3D打印正极墨水可以添加或不添加导电剂，当3D打印墨水需要较高导电率时，其可以包括质量分数为0—10%的导电剂，所述导电剂选自导电炭黑、导电石墨、碳纳米管、乙炔黑、石墨烯、碳纤维中的一种或几种。

[0011] 进一步，以质量百分数计，所述正极墨水由以下组分组成：镍钴锰三元正极材料60—85%、羧基甲基纤维素4—7%，余量为溶剂，其中，溶剂由乙醇和去离子水按照质量比1:1配制得到。

[0012] 进一步，本发明还包括一种3D打印正极的成型方法，包括以下步骤：

[0013] S1、按照权利要求1—5任一所述的3D打印墨水的配比量，将正极活性材料、粘结剂和溶剂混合，搅拌混合均匀后得到混合物；

[0014] S2、将混合物置于3D打印机料筒中，设置打印机参数，在铝箔集流体上打印得到半成品电极；

[0015] S3、将打印得到的半成品电极在一定气氛下的管式炉内热处理1—6h，然后随炉冷却至室温，即得到正极。

[0016] 进一步，在铝箔集流体下放置加热垫板，可实现一边打印一边加热干燥成型半成品电极，加热垫板的温度控制在35—100℃。

[0017] 进一步，管式炉内的气氛为氮气、氩气、氧气、空气中的一种，热处理温度为80—500℃。

[0018] 进一步，本发明还包括一种3D打印正极，所述3D打印正极通过上述成型方法制备得到。

[0019] 进一步，本发明还包括一种3D打印正极在锂离子电池中的应用，所述锂离子电池包括正极、负极、电池隔膜和电解质，所述正极采用上述3D打印得到的正极。

[0020] 综上所述，由于采用了上述技术方案，本发明的有益效果是：

[0021] 1、本发明基于3D打印技术，通过选用一些特定的粘结剂材料，在满足3D打印成型要求的同时，有效减少了粘结剂的用量，同时，基于使用的粘结剂材料，还节省了导电剂的使用，导电剂组分不再是必选组分，本发明的粘结剂既可以发挥出电极成型作用，其热处理碳化后还能够发挥出导电作用，进一步减少了非电化学活性添加剂的使用量，提高了正极活性材料的占比，获得的锂离子电池具有较高的电化学性能，克服了现有3D打印技术制备锂离子电池添加剂过多导致电化学性能不能充分发挥的缺点；

[0022] 2、本发明3D打印得到的正极，经组装成半电池进行电化学性能测试发现3D打印电极的循环性能和倍率性能有明显提升。

附图说明

[0023] 图1是实施例1在0.1C倍率下的充放电曲线；

[0024] 图2是实施例2在1C倍率下循环50周的容量保持率曲线;

[0025] 图3是实施例3在0.1、1.0、2.0、3.0、4.0和5.0C倍率下的放电容量曲线;图4是实施例4在1C倍率下循环50周的容量保持率曲线。

具体实施方式

[0026] 下面结合附图,对本发明作详细的说明。

[0027] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0028] 实施例1

[0029] 一种3D打印正极,其制备方法包括以下步骤:

[0030] S1、以 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 作为正极活性材料,溶剂采用乙醇和去离子水的混合溶液(质量比1:1),粘结剂采用羧基甲基纤维素,三者按照在质量比为70:20:10的比例,在磁力搅拌机上搅拌2h,混合均匀后得到3D打印正极墨水;

[0031] S2、将3D打印正极墨水置于3D打印机料筒中,设置打印机参数,在铝箔集流体上打印得到电极初品;同时,铝箔集流体下方放置加热垫板,设置温度为60℃,集流体上成型的电极边打印边加热固化成型,得到半成品电极;其中,打印参数为注射速度6mL/min,针头打印速度50mm/s;

[0032] S3、将半成品置于管式炉中进行热处理,热处理气氛为氮气,温度为200℃,时间为3h,最终得到3D打印正极。

[0033] CR2025扣式电池的组装:将制备的正极片在氩气手套箱(水<0.01ppm,氧<0.01ppm)中组装成CR2025型扣式半电池,对电极为锂片,隔膜为Celgard2500,电解液是以体积比为1:1:1的碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯为溶剂,以1mol/L的 LiPF_6 为溶质制成的溶液。

[0034] 对组装得到的扣式电池进行电化学性能测试,测试截止电压为2.5V—4.8V(1C=200mAh/g)。如图1所示,其在0.1C倍率下放电容量达到210.7mAh/g,库伦效率为89.8%;其在1C倍率下循环50周后的容量保持率达到96.9%;5C下放电容量仍有172.3mAh/g。可见3D打印制备得到的电极具有较高的放电容量和优异的循环稳定性能。实施例2

[0035] 一种3D打印正极,其制备方法包括以下步骤:

[0036] S1、以 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 作为正极活性材料,溶剂采用乙醇和去离子水的混合溶液(质量比1:1),粘结剂采用羟乙基纤维素,三者按照在质量比为80:20:10的比例,在磁力搅拌机上搅拌2h,混合均匀后得到3D打印正极墨水;

[0037] S2、将3D打印正极墨水置于3D打印机料筒中,设置打印机参数,在铝箔集流体上打印得到电极初品;同时,铝箔集流体下方放置加热垫板,设置温度为80℃,集流体上成型的电极边打印边加热固化成型,得到半成品电极;其中,打印参数为注射速度12mL/min,针头打印速度80mm/s;

[0038] S3、将半成品置于管式炉中进行热处理,热处理气氛为氩气,温度为350℃,时间为3h,最终得到3D打印正极。

[0039] CR2025扣式电池的组装:将制备的正极片在氩气手套箱(水<0.01ppm,氧<

0.01ppm) 中组装成CR2025型扣式半电池,对电极为锂片,隔膜为Celgard2500,电解液是以体积比为1:1:1的碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯为溶剂,以1mol/L的 LiPF_6 为溶质制成的溶液。

[0040] 对组装得到的扣式电池进行电化学性能测试,测试截止电压为2.5V—4.8V (1C=200mAh/g)。其在0.1C倍率下放电容量达到218.2mAh/g,库伦效率为95.3%;如图2所示,其在1C倍率下循环50周后的容量保持率达到97.3%;5C下容量仍有179.6mAh/g。可见3D打印制备得到的电极具有较高的放电容量和优异的循环稳定性能。

[0041] 实施例3

[0042] 一种3D打印正极,其制备方法包括以下步骤:

[0043] S1、以 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 作为正极活性材料,溶剂采用乙醇和去离子水的混合溶液(质量比1:1),粘结剂采用聚丙烯酸,三者按照在质量比为70:20:10的比例,在磁力搅拌机上搅拌2h,混合均匀后得到3D打印正极墨水;

[0044] S2、将3D打印正极墨水置于3D打印机料筒中,设置打印机参数,在铝箔集流体上打印得到电极初品;同时,铝箔集流体下方放置加热垫板,设置温度为100℃,集流体上成型的电极边打印边加热固化成型,得到半成品电极;其中,打印参数为注射速度20mL/min,针头打印速度120mm/s;

[0045] S3、将半成品置于管式炉中进行热处理,热处理气氛为氮气,温度为210℃,时间为3h,最终得到3D打印正极。

[0046] CR2025扣式电池的组装:将制备的正极片在氩气手套箱(水<0.01ppm,氧<0.01ppm)中组装成CR2025型扣式半电池,对电极为锂片,隔膜为Celgard2500,电解液是以体积比为1:1:1的碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯为溶剂,以1mol/L的 LiPF_6 为溶质制成的溶液。

[0047] 对组装得到的扣式电池进行电化学性能测试,测试截止电压为2.5V—4.8V (1C=200mAh/g)。其在0.1C倍率下放电容量达到221.2mAh/g,库伦效率为96.5%;其在1C倍率下循环50周后的容量保持率达到98.6%;如图3所示,5C下容量仍有189.6mAh/g。可见3D打印制备得到的电极具有较高的放电容量和优异的循环稳定性能。

[0048] 实施例4

[0049] 一种3D打印正极,其制备方法包括以下步骤:

[0050] S1、以 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 作为正极活性材料,溶剂采用乙醇和去离子水的混合溶液(质量比1:1),粘结剂采用羧基甲基纤维素和聚丙烯酸(羧基甲基纤维素和聚丙烯酸的质量比为1:1),三者按照在质量比为70:20:10的比例,在磁力搅拌机上搅拌2h,混合均匀后得到3D打印正极墨水;

[0051] S2、将3D打印正极墨水置于3D打印机料筒中,设置打印机参数,在铝箔集流体上打印得到电极初品;同时,铝箔集流体下方放置加热垫板,设置温度为50℃,集流体上成型的电极边打印边加热固化成型,得到半成品电极;其中,打印参数为注射速度5mL/min,针头打印速度20mm/s;

[0052] S3、将半成品置于管式炉中进行热处理,热处理气氛为空气,温度为200℃,时间为2h,最终得到3D打印正极。

[0053] CR2025钮扣电池的组装:将制备的正极片在氩气手套箱(水<0.01ppm,氧<

0.01ppm) 中组装成CR2025型扣式半电池,对电极为锂片,隔膜为Celgard2500,电解液是以体积比为1:1:1的碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯为溶剂,以1mol/L的 LiPF_6 为溶质制成的溶液。

[0054] 对组装得到的扣式电池进行电化学性能测试,测试截止电压为2.5V—4.8V (1C=200mAh/g)。其在0.1C倍率下放电容量达到219.9mAh/g,库伦效率为95.8%;如图4所示,其在1C倍率下循环50周后的容量保持率达到97.6%;5C下容量仍有185.3mAh/g。可见3D打印制备得到的电极具有较高的放电容量和优异的循环稳定性能。

[0055] 实施例5

[0056] 一种3D打印正极,其制备方法包括以下步骤:

[0057] S1、以 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 作为正极活性材料,溶剂采用乙醇和去离子水的混合溶液(质量比1:1),粘结剂采用羧基甲基纤维素,导电剂采用碳纳米管,三者按照在质量比为75:10:10:5的比例,在磁力搅拌机上搅拌2h,混合均匀后得到3D打印正极墨水;

[0058] S2、将3D打印正极墨水置于3D打印机料筒中,设置打印机参数,在铝箔集流体上打印得到电极初品;同时,铝箔集流体下方放置加热垫板,设置温度为90℃,集流体上成型的电极边打印边加热固化成型,得到半成品电极;其中,打印参数为注射速度25mL/min,针头打印速度200mm/s;

[0059] S3、将半成品置于管式炉中进行热处理,热处理气氛为氮气,温度为200℃,时间为3h,最终得到3D打印正极。

[0060] CR2025扣式电池的组装:将制备的正极片在氩气手套箱(水<0.01ppm,氧<0.01ppm)中组装成CR2025型扣式半电池,对电极为锂片,隔膜为Celgard2500,电解液是以体积比为1:1:1的碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯为溶剂,以1mol/L的 LiPF_6 为溶质制成的溶液。

[0061] 对组装得到的扣式电池进行电化学性能测试,测试截止电压为2.5V—4.8V (1C=200mAh/g)。其在0.1C倍率下放电容量达到213.8mAh/g,库伦效率为96.0%;其在1C倍率下循环50周后的容量保持率达到98.9%。可见3D打印制备得到的电极具有较高的放电容量和优异的循环稳定性能。

[0062] 对比例1

[0063] 对比例1与实施例1相同,其不同之处在于, $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 正极活性材料、溶剂和羧基甲基纤维素三者的质量比为65:20:15。

[0064] 对比例2

[0065] 常规方法制备正极片

[0066] S1、以 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 作为正极活性材料,导电剂采用乙炔黑,粘结剂采用聚偏氟乙烯,三者按照在质量比为85:10:5的比例,溶剂采用适量N-甲基吡咯烷酮混合上述三种物质,在磁力搅拌机上搅拌2h均匀得到电极浆料;

[0067] S2、将电极浆料放在涂布机上进行涂布,涂布的基底为铝箔集流体;

[0068] S3、将涂布好的铝箔集流体经80℃干燥后得到正极片。

[0069] CR2025扣式电池的组装:将制备的正极片在氩气手套箱(水<0.01ppm,氧<0.01ppm)中组装成CR2025型扣式半电池,对电极为锂片,隔膜为Celgard2500,电解液是以体积比为1:1:1的碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯为溶剂,以1mol/L的 LiPF_6 为溶质制成

的溶液。

[0070] 对比例3

[0071] 一种3D打印正极,其制备方法包括以下步骤:

[0072] S1、以 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 作为正极活性材料,溶剂采用N-甲基吡咯烷酮,粘结剂采用聚偏氟乙烯,导电剂采用乙炔黑,四者按照在质量比为65:10:20:5的比例,在磁力搅拌机上搅拌2h,混合均匀后得到3D打印正极墨水;

[0073] S2、将3D打印正极墨水置于3D打印机料筒中,设置打印机参数,在铝箔集流体上打印得到电极初品;同时,铝箔集流体下方放置加热垫板,设置温度为 90°C ,集流体上成型的电极边打印边加热固化成型,得到半成品电极;其中,打印参数为注射速度 $25\text{mL}/\text{min}$,针头打印速度 $200\text{mm}/\text{s}$;

[0074] S3、将半成品置于管式炉中进行热处理,热处理气氛为氮气,温度为 200°C ,时间为3h,最终得到3D打印正极。

[0075] CR2025扣式电池的组装:将制备的正极片在氩气手套箱(水 $<0.01\text{ppm}$,氧 $<0.01\text{ppm}$)中组装成CR2025型扣式半电池,对电极为锂片,隔膜为Celgard2500,电解液是以体积比为1:1:1的碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸乙酯为溶剂,以 $1\text{mol}/\text{L}$ 的 LiPF_6 为溶质制成的溶液。

[0076] 对比例1—3的试验结果

[0077] 按照上述电化学性能测试的条件,对对比例1—2组装得到的扣式电池进行电化学性能测试。测试结果如表1所示:

[0078] 表1对比例1—2组装的扣式电池电化学性能测试结果

[0079]	项目	对比例 1	对比例 2	对比例 3
	初始放电容量, mAh/g	190.2	205.1	187.6
	库伦效率, %	85.6	88.5	83.9
	1.0C 下循环 50 周容量保持率, %	87.3	92.6	85.2

[0080] 通过对比试验结果可以得到,本发明所打印的电极具有良好的电化学性能,其有效减少了粘结剂的用量,同时经后续热处理粘结剂转成导电剂,从而节省了电极浆料中导电剂的使用,该发明具有显著的应用价值。

[0081] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

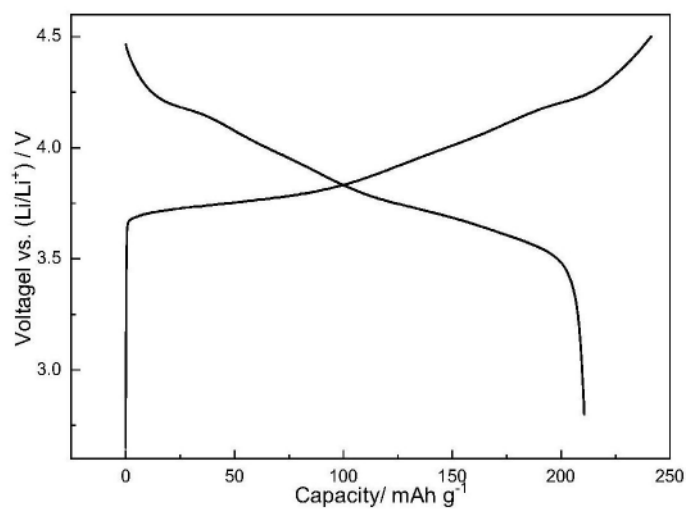


图1

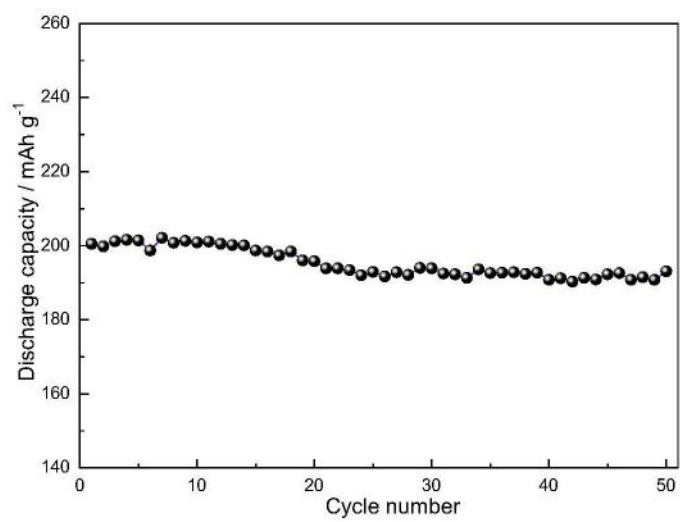


图2

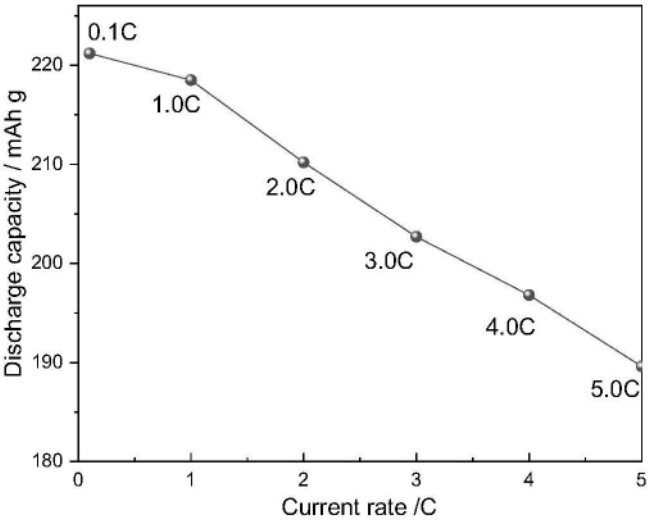


图3

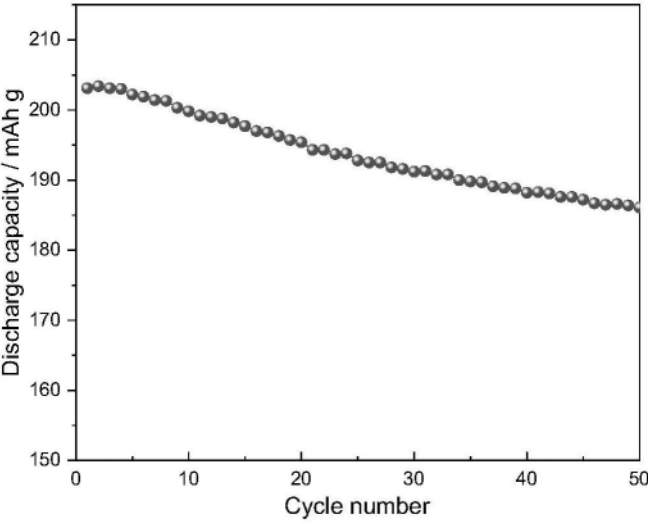


图4