(19)国家知识产权局

(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 115911405 A
(43)申请公布日 2023.04.04

(21)申请号 202310053561.7

(22)申请日 2023.02.03

(71)申请人 湖北亿纬动力有限公司
地址 448000 湖北省荆门市荆门高新区掇刀区荆南大道68号

(72)发明人 张旭 谭小芳 张欢 王超

(74)专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332
专利代理师 王艳斋

(51)Int.Cl.
H01M 4/66(2006.01)
H01M 10/0525(2010.01)
H01M 50/581(2021.01)

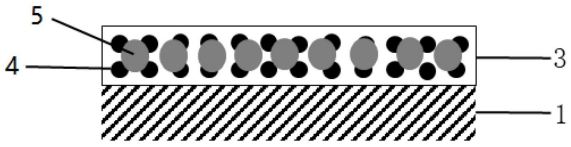
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

一种复合集流体及含有其的锂离子电池包

(57)摘要

本发明提供一种复合集流体及含有其的锂离子电池包。所述复合集流体包括基材和位于所述基材至少一面上的功能涂层，所述功能涂层包括导电剂和功能聚合物，以导电剂和功能聚合物的混合物的质量为100％计，所述混合物中功能聚合物的质量分数为20～95％。本发明复合集流体在100℃及以上能使锂离子电池极片的电阻瞬间增大，在110℃及以上条件下，极片的电阻瞬间增大100％及以上，导电能力急剧下降，可有效防止锂离子电池因内部短路而进一步发生热失控。



CN 115911405 A

1.一种复合集流体,其特征在于,所述复合集流体包括基材和位于所述基材至少一面上的功能涂层,所述功能涂层包括导电剂和功能聚合物,以导电剂和功能聚合物的混合物的质量为100%计,所述混合物中功能聚合物的质量分数为20～95%。

2.根据权利要求1所述的复合集流体,其特征在于,所述功能聚合物的热响应时间<300s,优选为1～120s;

优选地,所述功能聚合物的热响应温度为90～130℃,优选为95～120℃。

3.根据权利要求1或2所述的复合集流体,其特征在于,所述功能涂层的厚度为0.5～20μm,优选为0.5～10μm。

4.根据权利要求1-3任一项所述的复合集流体,其特征在于,所述功能聚合物包括功能聚合物单体的均聚物、共聚物、均聚物的改性化合物或共聚物的改性化合物中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述功能聚合物单体包括非氟烯基单体、烯烃基单体、不饱和腈类单体、烯酸基单体或酯基单体中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述功能聚合物单体包括乙烯、丙烯、丁烯、苯乙烯、氯乙烯、丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈或甲基丙烯腈的任意一种或至少两种的组合。

5.根据权利要求1-4任一项所述的复合集流体,其特征在于,所述功能聚合物的粒径为0.005～5μm,优选为0.01～3μm。

6.根据权利要求1-5任一项所述的复合集流体,其特征在于,所述基材包括第一基材或第二基材;

优选地,所述第一基材包括铝箔和/或铝合金箔;

优选地,所述第二基材包括铜箔和/或铜合金箔。

7.根据权利要求1-6任一项所述的复合集流体,其特征在于,所述基材的厚度为3～30μm,优选为5～20μm。

8.根据权利要求1-7任一项所述的复合集流体,其特征在于,所述导电剂包括炭黑类、石墨类或碳纳米管中的任意一种或至少两种的组合;

优选地,所述导电剂的形貌为球形、菱形、片状、线状或管状中的任意一种。

9.根据权利要求1-8任一项所述的复合集流体,其特征在于,所述导电剂的粒径为0.01～10μm,优选为0.1～3μm。

10.一种锂离子电池包,其特征在于,所述锂离子电池包包括电池模块,所述电池模块包括锂离子电池,所述锂离子电池包括电极、隔膜和电解液,所述电极包括如权利要求1-9任一项所述的复合集流体和位于所述复合集流体上的活性材料。

一种复合集流体及含有其的锂离子电池包

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域，涉及一种复合集流体及含有其的锂离子电池包。

背景技术

[0002] 集流体作为锂离子电池极片组成物质之一，对极片中的电子传输起关键作用。锂离子电池发生过充、短路等安全事故时，会导致电池内部温度升高进而引发热失控。目前，锂离子电池中常用的集流体并不能在电池内部温度升高时及时中断电子传输，不能阻止电池的失效。

[0003] CN104241595A公开了一种锂离子电池的负极，包括负极集流体，结合在负极集流体上的负极活性物质涂层和负极活性涂层上的绝缘涂层，绝缘涂层包含具有导锂离子能力的玻璃材料。但是在高温异常的情况下并无法阻止电池的充放电，电池充电中发生异常，温度升高时，电池会继续放电，电池的温度会进一步升高，导致安全问题。

[0004] CN103311500B公开了一种锂离子电池负极极片及其制备方法，负极极片包括涂有活性物质的第一涂层，设置于所述第一涂层表面的第二涂层，以及设置于所述第二涂层表面的第三涂层，其中所述第二涂层为陶瓷隔膜涂层，厚度为10～25微米，第三涂层为多孔聚偏乙烯类涂层，厚度为2～6微米。但是电池发生故障，内部高温时不能及时中断电子传输，导致安全问题。

[0005] 因此，如何制备一种在电池内部温度升高时及时中断电子传输，防止电池热失控的集流体是本领域重要的研究方向。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种在电池内部温度升高时及时中断电子传输，防止电池热失控复合集流体及含有其的锂离子电池包。

[0007] 为达到此发明目的，本发明采用以下技术方案：

[0008] 本发明的目的之一在于提供一种复合集流体，所述复合集流体包括基材和位于所述基材至少一面上的功能涂层，以导电剂和功能聚合物的混合物的质量为100％计，所述混合物中功能聚合物的质量分数为20～95％，其中所述质量分数可以是20％、25％、30％、35％、40％、45％、50％、55％、60％、65％、70％、75％、80％、85％、90％或95％等，但不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0009] 作为本发明优选的技术方案，所述功能聚合物的热响应时间<300s，其中，所述热响应温度可以是1s、10s、20s、30s、40s、50s、60s、70s、80s、90s、100s、110s、120s、140s、160s、180s、200s、220s、240s、260s、280s或290s等，但不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用，优选为1～120s；

[0010] 优选地，所述功能聚合物的热响应温度为90～130℃，其中，所述功能聚合物的热响应温度为90～130℃。其中所述热响应温度可以是90℃、95℃、100℃、105℃、110℃、115℃、120℃、125℃或130℃等，但不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同

样适用，优选为95～120℃。

[0011] 本发明中功能聚合物在90～130℃下可以迅速熔融成膜并实现和锂电池隔膜一样的热关闭功能，热关闭功能使得复合集流体的电阻瞬间增大，导电能力急剧下降，可以有效防止锂离子电池因内部短路而进一步发生的热失控。

[0012] 作为本发明优选的技术方案，以导电剂和功能聚合物的混合物的质量为100％计，所述混合物中功能聚合物的质量分数为30～70％。

[0013] 优选地，所述功能涂层的厚度为0.5～20μm，其中所述厚度可以是0.5μm、2μm、4μm、6μm、8μm、10μm、12μm、14μm、16μm、18μm或20μm等，但不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用，优选为0.5～10μm。

[0014] 本发明中功能涂层过厚，会阻碍电子在集流体上正常的传输速度，从而影响电池正常工作的性能，也会导致锂离子电池的能量密度降低，功能涂层过薄，则涂覆工艺困难，也会使得功能聚合物热响应性能下降。

[0015] 作为本发明优选的技术方案，所述功能聚合物包括功能聚合物单体的均聚物、共聚物、均聚物的改性化合物或共聚物的改性化合物中的任意一种或至少两种的组合，其中所述组合典型但非限制性实例有：均聚物和共聚物的组合、共聚物和均聚物的改性化合物的组合或均聚物的改性化合物和共聚物的改性化合物的组合等。

[0016] 优选地，所述功能聚合物单体包括非氟烯基单体、烯烃基单体、不饱和腈类单体、烯酸基单体或酯基单体中的任意一种或至少两种的组合，其中所述组合典型但非限制性实例有：非氟烯基单体和烯烃基单体的组合、烯烃基单体和不饱和腈类单体的组合、不饱和腈类单体和烯酸基单体的组合或烯酸基单体和酯基单体的组合等。

[0017] 优选地，所述功能聚合物单体包括乙烯、丙烯、丁烯、苯乙烯、氯乙烯、丙烯酸、丙烯酸酯、甲基丙烯酸酯、丙烯腈或甲基丙烯腈的任意一种或至少两种的组合，其中所述组合典型但非限制性实例有：乙烯和丙烯的组合、丙烯和丁烯的组合、丁烯和苯乙烯的组合、苯乙烯和氯乙烯的组合、氯乙烯和丙烯酸的组合、丙烯酸和丙烯酸酯的组合、丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯的组合、甲基丙烯酸酯和丙烯腈的组合或丙烯腈和甲基丙烯腈的组合等。

[0018] 作为本发明优选的技术方案，所述功能聚合物的粒径为0.005～5μm，其中所述粒径可以是0.005μm、0.05μm、0.5μm、1μm、1.5μm、2μm、2.5μm、3μm、3.5μm、4μm、4.5μm或5μm等，但不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用，优选为0.01～3μm。

[0019] 本发明中功能聚合物的粒径过大，会增加功能涂层的厚度，从而导致锂离子电池的能量密度降低，功能聚合物的粒径过小，热响应发生时，不能有效去阻碍电子在集流体上的阐述，进而不能使含有该功能聚合物的集流体对应的极片电阻瞬间变大，使得导电能力下降，不能有效防止锂离子电池内部短路而进一步发生热失控。

[0020] 作为本发明优选的技术方案，所述基材包括第一基材或第二基材。

[0021] 优选地，所述第一基材包括铝箔和/或铝合金箔。

[0022] 优选地，所述第二基材包括铜箔和/或铜合金箔。

[0023] 作为本发明优选的技术方案，所述基材的厚度为3～30μm，其中所述厚度可以是3μm、6μm、9μm、12μm、15μm、18μm、21μm、24μm、27μm或30μm等，但不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用，优选为5～20μm。

[0024] 本发明中基材过厚会导致锂离子电池的能量密度降低，基材过薄会导致在电池循

环过程中，基材发生断裂从而引起安全问题。作为本发明优选的技术方案，所述导电剂包括炭黑类、石墨类或碳纳米管中的任意一种或至少两种的组合，其中所述组合典型但非限制性实例有：炭黑类和石墨类的组合、石墨类和碳纳米管的组合或炭黑类和碳纳米管的组合等。

[0025] 优选地，所述导电剂的形貌为球形、菱形、片状、线状或管状中的任意一种。

[0026] 作为本发明优选的技术方案，所述导电剂的粒径为0.01～10μm，其中所述尺寸可以是0.01μm、0.1μm、1μm、2μm、3μm、4μm、5μm、6μm、7μm、8μm、9μm、10μm等，但不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用，优选为0.1～3μm。

[0027] 本发明中的导电剂构成导电网络，用以提高活性物质与集流体之间的导电性，提高锂离子电池中电子的迁移速率，降低电池的极化。如果导电剂的尺寸过大，导电剂不能嵌入到活性物质中，降低导电剂的导电作用，如果导电剂的尺寸过小，则导电剂容易发生团聚，不能与活性物质充分接触，会降低导电剂的导电作用。

[0028] 本发明的目的之二在于提供一种锂离子电池包，所述锂离子电池包包括电池模块，所述电池模块包括锂离子电池，所述锂离子电池包括电极、隔膜和电解液，电极包括如目的之一所述的复合集流体和位于所述复合集流体上的活性材料。

[0029] 相对于现有技术，本发明具有以下有益效果：

[0030] 本发明复合集流体在100℃及以上能使锂离子电池极片的电阻瞬间增大，在110℃及以上条件下，极片的电阻瞬间增大100％及以上，导电能力急剧下降，可有效防止锂离子电池因内部短路而进一步发生热失控。

附图说明

[0031] 图1是本发明实施例1、实施例3-9和对比例1中复合集流体的结构。

[0032] 图2是本发明实施例2中复合集流体的结构。

[0033] 图中：1-第一基材；2-第二基材；3-功能涂层；4-导电剂；5-功能聚合物。

具体实施方式

[0034] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本发明，不应视为对本发明的具体限制。

[0035] 实施例1

[0036] 本实施例提供一种如图1所示的复合集流体，复合集流体包括第一基材1和位于所述第一基材1表面上的功能涂层3，所述功能涂层3包括导电剂4和功能聚合物5。

[0037] 本实施例中第一基材1的材料为铝箔，第一基材1的厚度为12μm，功能涂层3的厚度为5μm。

[0038] 功能涂层3中：导电剂4的形貌为球形，导电剂4的材料为碳纳米管，导电剂4的尺寸为1.5μm。功能聚合物5为乙烯的均聚物聚乙烯。以导电剂4和功能聚合物5的混合物的质量为100％计，所述混合物中功能聚合物5的质量分数为50％，功能聚合物5的大小为3μm。热响应温度为110℃。

[0039] 实施例2

[0040] 本实施例提供一种如图2所示的复合集流体，复合集流体包括第二基材2和位于所

述第二基材2表面上的功能涂层3，所述功能涂层3包括导电剂4和功能聚合物5。

[0041] 本实施例中第二基材2的材料为铜箔，第二基材2的厚度为5μm。功能涂层3的厚度为0.5μm。

[0042] 功能涂层3中：导电剂4的形貌为菱形，导电剂4包括石墨类。导电剂4的尺寸为0.1μm。功能聚合物5为甲基丙烯腈的均聚物聚甲基丙烯腈，以导电剂4和功能聚合物5的混合物的质量为100％计，所述混合物中功能聚合物5的质量分数为40％。功能聚合物5的大小为0.5μm，热响应温度为130℃。

[0043] 实施例3

[0044] 本实施例提供一种如图1所示的复合集流体，复合集流体包括第一基材1和位于所述第一基材1表面上的功能涂层3，所述功能涂层包括导电剂4和功能聚合物5。

[0045] 本实施例中第一基材1的材料为铝合金箔，第一基材1的厚度为20μm。功能涂层3的厚度为10μm。

[0046] 导电剂4的形貌为球形，导电剂4包括炭黑类、石墨类或碳纳米管。导电剂4的尺寸为2μm。

[0047] 功能涂层3中：功能聚合物5为氯乙烯的均聚物聚氯乙烯，以导电剂4和功能聚合物5的混合物的质量为100％计，所述混合物中功能聚合物5的质量分数为60％，功能聚合物5的大小为3μm，热响应温度为95℃。

[0048] 实施例4

[0049] 本实施例除将功能聚合物5的尺寸为3μm替换为5μm外，其他条件均与实施例1相同。

[0050] 实施例5

[0051] 本实施例除将功能聚合物5在功能涂层3中的质量占比为50％替换为95％外，其他条件均与实施例1相同。

[0052] 实施例6

[0053] 本实施例除将功能聚合物5在功能涂层3中的质量占比为50％替换为10％外，其他条件均与实施例1相同。

[0054] 实施例7

[0055] 本实施例除将功能聚合物5为聚乙烯，替换为乙烯和丙烯的共聚物外，其他条件均与实施例1相同。

[0056] 实施例8

[0057] 本实施例除将功能涂层3的厚度替换为15μm外，其他条件均与实施例1相同。

[0058] 实施例9

[0059] 本实施例除将导电剂4碳纳米管的尺寸替换为3μm外，其他条件均与实施例1相同。

[0060] 对比例1

[0061] 本对比例除不使用具有响应温度性能的聚合物聚苯醚外，其他条件均与实施例1相同。

[0062] 对比例2

[0063] 本对比例除不在基材上制备功能涂层3外，其他条件均与实施例1相同。

[0064] 将实施例1-9和对比例1-2中制备得到的复合集流体组装为电池包进行热失控时

极片电阻的试验测试结果如表1所示。

[0065] 极片电阻的测试方法:采用ACCFILM膜片电阻测试仪器,该仪器采用可控压双探头电阻直接测试极片的整体电阻,输出的测量值为极片电阻。

[0066] 过充测试的测试方法:采用星云动力锂电池组测试系统,正负极连接于恒压电源,调节电流和电压,充电至电压不再增加,记录现象。

[0067] 表1

[0068]

实施例	极片电阻/Ω	过充测试（2C@25V）
实施例 1	10^7	未出现起火、爆炸及漏液现象
实施例 2	10^6	未出现起火、爆炸及漏液现象

[0069]

实施例 3	10^8	未出现起火、爆炸及漏液现象
实施例 4	10^7	未出现起火、爆炸及漏液现象
实施例 5	10^8	未出现起火、爆炸及漏液现象
实施例 6	25	80%测试组电池发生起火
实施例 7	10^6	未出现起火、爆炸及漏液现象
实施例 8	10^7	未出现起火、爆炸及漏液现象
实施例 9	10^8	未出现起火、爆炸及漏液现象
对比例 1	0.051	95%测试组电池发生起火
对比例 2	0.043	95%测试组电池发生起火

[0070] 由表1可以看出,本发明所述电池具有优异的安全性能,实施例1-9和对比例1-2比较,实施例1-9的集流体的功能涂层中加入具有热响应功能的聚合物,电池发生热失控时,有热响应功能的聚合物可以显著提高锂离子电池的安全性能。过充测试时,实施例1-5和7-9未出现起火、爆炸及漏液现象。实施例6功能聚合物在涂层中含量有10%,含量较低,效果较差,有80%测试组电池发生起火。对比例1和对比例2未加入有热响应功能的聚合物,有95%测试组电池发生起火。最终结果表明,集流体功能涂层中加入适当的具有响应温度功能的聚合物,可以提高电池的安全性。

[0071] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

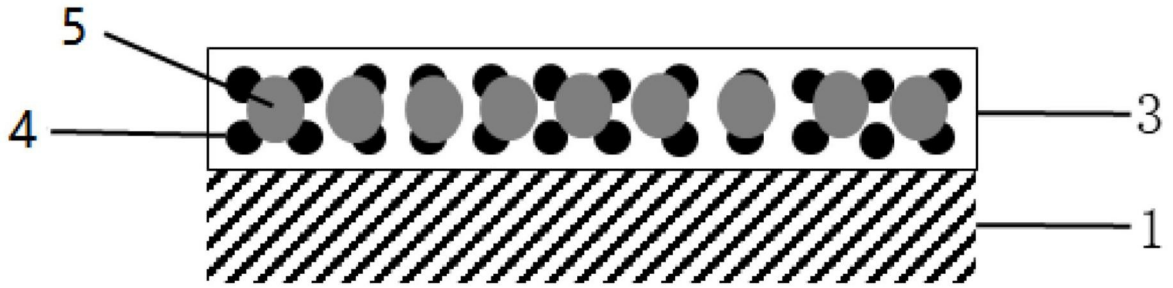


图1

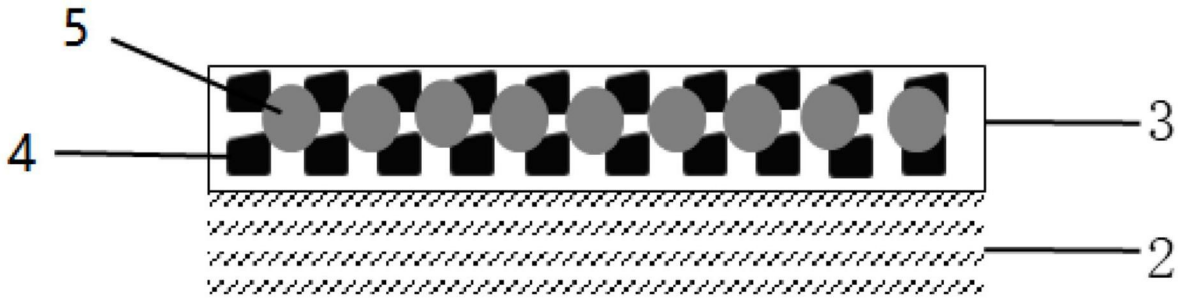


图2