



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112103514 A

(43) 申请公布日 2020.12.18

(21) 申请号 202010885599.7

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.08.28

H01M 10/058 (2010.01)

(71) 申请人 深圳供电局有限公司

G01B 32/312 (2017.01)

地址 518001 广东省深圳市罗湖区深南东路4020号电力调度通信大楼

(72) 发明人 李艳 赵宇明 丁庆 谢佳
李书萍

(74) 专利代理机构 广州华进联合专利商标代理有限公司 44224

代理人 纪婷婧

(51) Int. Cl.

H01M 4/80 (2006.01)

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

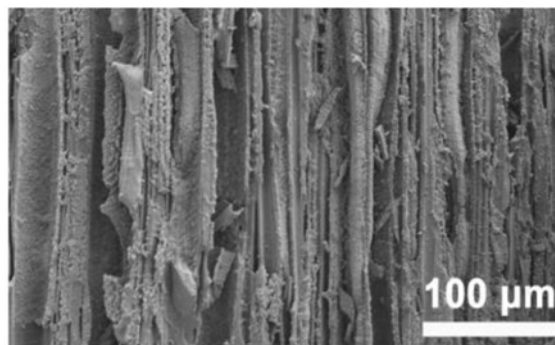
权利要求书1页 说明书9页 附图4页

(54) 发明名称

集流体、电池电极、制备方法及电池

(57) 摘要

本发明公开了一种电池电极、其制备方法、电池及锂离子电池。该集流体具有相对的第一端面和第二端面，集流体中具有若干贯穿第一端面和第二端面的孔道，相邻的孔道的轴向之间的夹角 $\leq 15^\circ$ ，且相邻的孔道之间以厚度 $\leq 5 \mu\text{m}$ 的导电孔壁间隔。上述集流体中导电孔壁构成了集流体的骨架，此结构大大增大了集流体的比表面积。电极活性材料能够附着于该孔道的内壁上，使得电极活性材料在充放电过程中能够快速将电子导向集流体，提高电极活性材料的电子传导能力。并且，电解液能够进入该集流体的孔道中，提高电极活性材料的离子传导能力。



1. 一种集流体,其特征在于,所述集流体具有相对的第一端面和第二端面,所述集流体中具有若干贯穿且两端分别开口于所述第一端面和所述第二端面的孔道,任意两个所述孔道的轴向之间的夹角 $\leq 15^\circ$,且相邻的所述孔道之间以厚度 $\leq 5\mu\text{m}$ 的导电孔壁间隔。

2. 根据权利要求1所述的集流体,其特征在于,所述导电孔壁上存在连通相邻的所述孔道的孔洞;和/或

所述导电孔壁由包括碳材料和金属材料的复合材料构成。

3. 根据权利要求1任一项所述的集流体,其特征在于,所述孔道的径向宽度的最大值为 $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$;和/或

所述集流体的孔隙率为 $50\%\sim 95\%$ 。

4. 一种电池电极,其特征在于,包括集流体和电极活性材料;所述集流体是根据权利要求1~3任一项所述的集流体,所述电极活性材料附着于所述集流体中孔道的内壁上,所述电极活性材料沿所述孔道的轴向自所述孔道的一端向相对的另一端延伸,附着有所述电极活性材料的所述孔道中存在沿轴向贯通的孔隙。

5. 根据权利要求4所述的电池电极,其特征在于,所述电极活性材料附着于所述孔道的部分内壁上,且所述孔隙位于所述电极活性材料与所述孔道的另一部分内壁之间;

优选地,所述电极活性材料附着于所述孔道的一侧内壁上,所述孔隙位于所述电极活性材料与所述孔道的另一侧内壁之间,且所述电极活性材料附着于所有孔道的同一侧内壁上。

6. 一种集流体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

将包括冻结剂和聚合物材料的原料混合均匀,制备混合物;降温使所述冻结剂在所述混合物内冻结为若干条状冰晶,再进行冷冻干燥处理使所述条状冰晶升华,制备集流体骨架前驱体;将所述集流体骨架前驱体于保护性气体氛围中煅烧,使其中的聚合物材料碳化。

7. 一种电池电极的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:将集流体浸入包括电极活性材料的浆料中后取出进行干燥,在所述干燥的过程中,控制所述集流体的放置方向使所述集流体中的孔道的轴向方向水平设置或倾斜设置,以在附着了所述电极活性材料的所述孔道中形成沿轴向贯通的孔隙;所述集流体是根据权利要求1~3任一项所述的集流体,或是根据权利要求6所述的集流体的制备方法制备的集流体。

8. 根据权利要求7所述的电池电极的制备方法,其特征在于,重复进行将所述集流体浸入包括电极活性材料的浆料中后取出进行干燥多次。

9. 一种电池,其特征在于,包括正极、负极和电解液;所述电解液浸润所述正极和所述负极,所述正极和/或所述负极是根据权利要求4~5任一项所述的电池电极,或是由根据权利要求7~8任一项所述的电池电极的制备方法制备所得的电池电极。

10. 根据权利要求9所述的电池,其特征在于,所述正极是包括锂离子电池正极材料的电池电极。

集流体、电池电极、制备方法及电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,特别是涉及一种集流体、电池电极、制备方法及电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度高、电压高、自放电率低、寿命长和无记忆效应等优点,在消费类电子产品、电动交通工具以及智能电网等领域有着广泛的应用。能量密度和成本是衡量动力电池或储能电池性能的重要指标。考虑到电极活性材料的具体种类以及生产成本,对电极活性材料的选取及改进已经难以有效提升活性物质单位质量的能量密度。

[0003] 电池结构设计能够在不改变基本电池化学体系的前提下,提高电池整体的单位体积或单位质量的能量密度。电池结构设计的核心思想是最小化非活性材料的比例,提高电极的厚度从而提升活性物质在电池整体中的质量占比是其中一种较为可行且有效的方式。

[0004] 然而,在传统技术的电池电极中,活性材料通常需要通过粘结剂形成层状并粘附于集流体上,当增加电池的电极的厚度时,极片表面的活性物质层易开裂,活性物质容易脱落。更重要的是,随着电极厚度增加,电池的电化学性能也会变差,主要原因是:极片的顶部接近隔膜,容易被电解液浸润,离子传导通畅,但远离集流体,电子传导受阻;极片的底部靠近集流体,电子传导通畅,但远离隔膜,难以被电解液浸润,离子传导受阻。电池的离子传导性能和电子传导性能难以同时满足动力学条件,从而使得较厚的电极的电化学性能并不理想。

发明内容

[0005] 基于此,有必要提供一种能够提高电池电极的离子传导性能和电子传导性能的集流体,进一步,提供一种电池电极及其制备方法、电池。

[0006] 根据本发明的一个实施例,一种集流体,所述集流体具有相对的第一端面和第二端面,所述集流体中具有若干贯穿且两端分别开口于所述第一端面和所述第二端面的孔道,任意两个所述孔道的轴向之间的夹角 $\leq 15^\circ$,且相邻的所述孔道之间以厚度 $\leq 5\mu\text{m}$ 的导电孔壁间隔。

[0007] 在其中一个实施例中,所述导电孔壁上存在连通相邻的所述孔道的孔洞;和/或

[0008] 所述导电孔壁由包括碳材料和金属材料的复合材料构成。

[0009] 在其中一个实施例中,所述孔道的径向宽度的最大值为 $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$;和/或

[0010] 所述集流体的孔隙率为 $50\%\sim 95\%$ 。

[0011] 进一步,一种电池电极,其包括集流体和电极活性材料;所述集流体是根据上述任一实施例所述的集流体,所述电极活性材料附着于所述集流体中的孔道的内壁上,所述电极活性材料沿所述孔道的轴向自所述孔道的一端向相对的另一端延伸,附着了所述电极活性材料的所述孔道中存在沿轴向贯通的孔隙。

[0012] 在其中一个实施例中,所述电池电极的厚度为 $0.3\text{mm}\sim 2\text{mm}$ 。

[0013] 在其中一个实施例中,所述电极活性材料附着于所述孔道的部分内壁上,且所述

孔隙位于所述电极活性材料与所述孔道的另一部分内壁之间。

[0014] 在其中一个实施例中,所述电极活性材料附着于所述孔道的一侧内壁上,所述孔隙位于所述电极活性材料与所述孔道的另一侧内壁之间,且所述电极活性材料附着于所有孔道的同一侧内壁上。

[0015] 另一方面,根据本发明的一个实施例,一种集流体的制备方法,包括如下步骤:

[0016] 将包括冻结剂和聚合物材料的原料混合均匀,制备混合物;降温使所述冻结剂在所述混合物内冻结为若干条状冰晶,再进行冷冻干燥处理使所述条状冰晶升华,制备集流体骨架前驱体;将所述集流体骨架前驱体于保护性气体氛围中煅烧,使其中的聚合物材料碳化。

[0017] 在其中一个实施例中,所述聚合物材料选自聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚苯乙烯和聚苯基丙烯酸甲酯中的一种或多种

[0018] 在其中一个实施例中,在所述混合物中,还包括金属粉末,所述金属粉末选自镍粉、铁粉、钴粉、镁粉和铝粉中的一种或多种;金属粉末的质量含量为5wt%~20wt%。

[0019] 进一步,一种电池电极的制备方法,其包括如下步骤:将集流体浸入包括电极活性材料的浆料中后取出进行干燥,在所述干燥的过程中,控制所述集流体的放置方向使所述集流体中的孔道的轴向方向水平设置或倾斜设置,以在附着了所述电极活性材料的所述孔道中形成沿轴向贯通的孔隙;所述集流体是根据上述任一实施例所述的集流体,或上述任一实施例所述的集流体的制备方法制备所得的集流体。

[0020] 在其中一个实施例中,重复进行将所述集流体浸入包括电极活性材料的浆料中后取出进行干燥多次。

[0021] 再一方面,一种电池,其包括正极、负极和电解液;所述电解液浸润所述正极和/或所述负极,所述正极和/或所述负极是根据上述任一实施例所述的电池电极,或是由根据上述任一实施例所述的电池电极的制备方法制备所得的电池电极。

[0022] 更具体地,在其中一个实施例中,所述正极是包括锂离子电池正极材料的电池电极。

[0023] 上述电池电极中的集流体中具有若干贯穿第一端面和第二端面的孔道,相邻的孔道的轴向之间的夹角 $\leq 15^\circ$,且相邻的孔道之间以厚度 $\leq 5\mu\text{m}$ 的导电孔壁间隔,则孔道的导电孔壁构成了集流体的导电骨架,此结构大大增大了集流体的比表面积。电极活性材料能够附着于该孔道的内壁上,使得电极活性材料在充放电过程中能够快速将电子导向集流体,提高电极活性材料的电子传导能力。进一步,电解液在浸润电极时能够进入该集流体的孔道中,充分浸润该集流体的导电孔壁上的电极活性材料,提高电极活性材料的离子传导能力。得益于该电极的结构,即使增加该电极的厚度,也不会面临传统的电极中的离子传导性能和电子传导性能难以同时满足动力学条件这一问题,具有极佳的应用潜力。

附图说明

[0024] 图1为一实施例的锂离子电池电极结构及工作原理示意图;

[0025] 图2为一实施例的锂离子电池电极结构的制备过程示意图;

[0026] 图3为实施例1所制备的厚电极的SEM截面图;

[0027] 图4实施例1制备的厚电极磷酸铁锂电池的充放电过程的电压-比容量曲线;

[0028] 图5为实施例1制备的厚电极的电导率测试曲线。

具体实施方式

[0029] 为了便于理解本发明,下面将参照相关附图对本发明进行更全面的描述。附图中给出了本发明的较佳实施例。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施例。相反地,提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。

[0030] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合,本文所使用的“多”包括两个或两个以上的项目。

[0031] 在本发明中,如果没有相反的说明,组合物中各组分的份数之和可以为100重量份。如果没有特别指出,本发明所述的百分数(包括重量百分数)的基准都是所述组合物的总重量,另,本文中的“wt%”表示质量百分数。

[0032] 在本文中,除非另有说明,各个反应步骤可以顺序进行,也可以不按顺序进行。例如,各个反应步骤之间可以包含其他步骤,而且反应步骤之间也可以调换顺序。这是技术人员根据常规知识和经验可以确定的。优选地,本文中的反应方法是顺序进行的。

[0033] 传统技术中的电极往往是以集流体作为基底,在其上涂覆一层电极活性材料,电解液接触活性物质表面。显然远离电解液、靠近集流体的电极活性材料电子传导较为容易但离子传导较难,而靠近电解液、远离集流体的电极活性材料离子传导较为容易但电子传导较难,这限制了充放电过程的电化学反应的速度。传统电极活性材料整体厚度较薄,例如 $\leq 0.2\text{mm}$,上述问题并不突出,但若要增加电极活性材料的厚度,则必须寻求一种解决上述问题的方法。

[0034] 为了解决上述问题,根据本发明的其中一个实施例,一种集流体,该集流体具有相对的第一端面和第二端面,该集流体中具有若干贯穿第一端面和第二端面的孔道,相邻的孔道的轴向之间的夹角 $\leq 15^\circ$,且相邻的孔道之间以厚度 $\leq 5\mu\text{m}$ 的导电孔壁间隔。

[0035] 可以理解,集流体用于作为电极活性材料的载体并进一步组装电池。在一个具体示例中,该集流体的第一端面是靠近电池另一侧电极的一面,第二端面与第一端面相对,是远离电池另一侧电极的一面,靠近电池在该集流体侧的壳体。

[0036] 进一步,一种电池电极,其包括集流体和电极活性材料,集流体即上述集流体,所述电极活性材料附着于所述集流体中的孔道的内壁上,电极活性材料沿孔道的轴向自孔道的一端向相对的另一端延伸,附着了所述电极活性材料的孔道中存在沿轴向贯通的孔隙。

[0037] 在一个具体示例中,电极活性材料附着于孔道的部分内壁上,且孔隙位于电极活性材料与孔道的另一部分内壁之间。在一个更为具体的示例中,电极活性材料附着于孔道的一侧内壁上,孔隙位于电极活性材料与孔道的另一侧内壁之间;且电极活性材料附着于所有孔道的同一侧内壁上。

[0038] 请参照图1,其为上述电极结构的一个更具体的纵切面示意图,包括若干轴向沿竖直方向、阵列排布的孔道,位于孔道一侧的内壁110和附着于内壁110上的电极活性材料200,电极活性材料200与孔道另一侧的内壁120之间存在孔隙130。可以理解,内壁构成了集

流体的骨架,具有传导电子的作用,电极活性材料200附着于内壁110上,从而具有较快的电子传导速率。进一步,电极活性材料200与内壁120之间留有孔隙,该孔隙可用于填充电解液,从而电极活性材料也具有较快的离子传导速率。增加该电极的厚度可以是沿孔道的轴向进行增加,即延长孔道的长度,但基本不影响位于孔道中的电子传导和离子传导,因此该电池电极兼具较好的电子传导速率和离子传导速率,有效解决传统电极面临的问题。应当理解,上述示意图仅用作反映本实施例的集流体和电极的优点,不应当作为真实的集流体形貌。

[0039] 上述电极结构是一种新的电极结构设计的构思,其每一个孔道都可以单独看成一个附着了电极活性材料的集流体,电解液浸润每个孔道中的电极活性材料,从而大大缩短了电极活性材料从集流体到电解液之间的距离。可见于图1,单独看其中一个孔道,电极活性材料200与位于孔隙130中的电解液之间发生锂离子的传导,同时电极活性材料200与内壁110之间发生电子的传导,电子传导路径和离子传导路径均很短且不受阻,因此该电极具备较好的离子传导性能和电子传导性能。

[0040] 在一个具体示例中,相邻的孔道的轴向之间的夹角 $\leq 10^\circ$,即相邻的孔道接近平行设置。在一个具体示例中,相邻的孔道的轴向之间的夹角 $\leq 5^\circ$ 。在一个更具体的示例中,相邻的孔道的轴向之间的夹角为 0° ,即相邻的孔道互相平行,或者,相邻的孔道的轴向互相平行。

[0041] 在一个具体示例中,导电孔壁的厚度 $\leq 4\mu\text{m}$;在一个更具体的示例中,导电孔壁的厚度 $\leq 3\mu\text{m}$;例如,导电孔壁的厚度为 $3\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $0.8\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.05\mu\text{m}$,包括上述各厚度及其之间的范围。

[0042] 在一个具体示例中,孔道的导电孔壁是由包括碳材料和金属材料的复合材料构成的。其中,碳材料是石墨化或部分石墨化的碳材料,可以由聚合物材料经高温煅烧碳化后形成。聚合物材料选自聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚苯乙烯和聚甲基丙烯酸甲酯中的一种或几种。金属材料嵌入碳材料中,能够提升该电极的导电性能。在一个更为具体的示例中,金属材料选自镍、铁、钴、镁和铝中的一种或多种,例如,金属材料是镍。在一个具体示例中,金属材料是金属粉末,或由金属粉未经煅烧而成的材料。

[0043] 在一个具体示例中,电池电极的厚度为 $0.3\text{mm}\sim 2\text{mm}$ 。其中,可以理解,该厚度指的是该电极沿孔道的轴向方向的厚度。进一步,电池电极的厚度为 $0.4\text{mm}\sim 2\text{mm}$;更进一步,电池电极的厚度为 $0.5\text{mm}\sim 2\text{mm}$ 。

[0044] 在一个具体示例中,集流体的孔隙率为 $50\%\sim 95\%$ 。孔隙率是指在块状材料中孔隙体积与材料在自然状态下总体积的百分比。进一步,集流体的孔隙率为 $60\%\sim 95\%$;更进一步,集流体的孔隙率为 $80\%\sim 95\%$ 。更高的孔隙率意味着更薄的导电孔壁及/或更大的孔径,有助于降低电极材料中集流体的质量占比,提高电极活性材料的质量占比,同时保持较好的极片整体的电导率。

[0045] 在一个具体示例中,该集流体中单个孔道的径向宽度的最大值为 $1\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$ 。进一步可选地,集流体中单个孔道的孔径为 $3\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$;更进一步,集流体中单个孔道的孔径为 $5\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 。其中,可以理解,“径向宽度的最大值”是在该孔道的横截面中最长的任意两点之间的距离,例如若横截面为圆形,则“径向宽度的最大值”是该圆的直径,若横截面为正方形,则“进项宽度的最大值”是该正方形的对角线。

[0046] 在一个具体示例中,孔道的导电孔壁上存在孔洞。导电孔壁上的孔洞有助于电解液充分浸润电极活性物质,并提供快速的锂离子传输通道。

[0047] 进一步,根据本发明的一个实施例,一种上述电池电极的制备方法,其包括使用定向冰晶模板法制备集流体和在所述集流体上负载电极活性材料。

[0048] 定向冰晶模板法包括如下步骤:将冻结剂和聚合物材料混合均匀,制备混合物;降温使冻结剂在所述混合物内冻结为若干条状冰晶,再进行冷冻干燥处理使条状冰晶升华,制备集流体骨架前驱体;将集流体骨架前驱体于保护性气体氛围中煅烧,使其中的聚合物材料碳化。

[0049] 在其中一个具体示例中,在混合物中,还包括金属粉末。金属粉末可选自镍粉、铁粉、钴粉、镁粉和铝粉中的一种或多种。例如,金属粉末为镍粉。

[0050] 在集流体上负载电极活性材料的过程包括如下步骤:将集流体浸入包括电极活性材料的浆料中后取出进行干燥,在干燥的过程中,控制集流体的放置方向使集流体中的孔道的轴向方向水平设置或倾斜设置,以在附着了电极活性材料的孔道中形成沿轴向贯通的孔隙。

[0051] 可以理解,上述定向冰晶模板法中的“冰晶”可以由液态水形成的冰,也可以是由其他液态物质在低温下固化后形成的固体物质。冻结剂即是为了形成定向的冰晶。在一些具体示例中,冻结剂可选自水、乙醇或液氮。不同冻结剂的选取可能会导致最终生成的孔洞的孔径不同。在下述具体示例中,该冻结剂是水。

[0052] 更具体地,请参照图2示出的制备过程的示意图。上述实施例中的电池电极的制备方法具体包括如下步骤。

[0053] 步骤S1,采用定向冰晶模板法制备集流体。

[0054] 在该实施例中,步骤S1具体包括如下步骤。

[0055] 步骤S110,将金属粉末、水和聚合物材料混合均匀。

[0056] 金属粉末能够促进聚合物材料在碳化过程中的石墨化。在其中一个具体示例中,金属粉末选自镍粉、铁粉、钴粉、镁粉和铝粉中的一种或多种。例如,金属粉末是镍粉;又例如,金属粉末是镍粉和铝粉的混合物。在一个更具体的示例中,金属粉末的质量含量为5wt%~20wt%;进一步,金属粉末的质量含量为5wt%~15wt%;例如,金属粉末的质量含量为5wt%、6wt%、7wt%、8wt%、9wt%、10wt%、11wt%、12wt%、13wt%、14wt%和15wt%,包括上述各质量含量以及任两质量含量之间的范围。

[0057] 金属粉末的D50可以是1 μ m~50 μ m;进一步,金属粉末的D50可以是2 μ m~30 μ m;更进一步,金属粉末的D50可以是5 μ m~25 μ m。例如,金属粉末的D50可以是5 μ m、6 μ m、8 μ m、10 μ m、12 μ m、15 μ m、18 μ m、20 μ m、22 μ m和25 μ m,包括上述各粒径以及任两粒径之间的范围。

[0058] 在其中一个具体示例中,聚合物材料可选自聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醇、聚丙烯腈、聚苯乙烯和聚苯基丙烯酸甲酯中的一种或多种。可选地,聚合物材料是聚乙烯吡咯烷酮和/或聚丙烯腈。

[0059] 在其中一个具体示例中,将金属粉末、水和聚合物材料混合均匀的方式包括球磨混合,球磨混合能够使得各物质分散地更为均匀。球磨混合过程的条件,例如转速和时间可以由技术人员根据混合物中的各组分进行调整。

[0060] 步骤S120,降温使混合物中的冻结剂冻结为若干条状冰晶,再进行冷冻干燥处理,

制备集流体骨架前驱体。

[0061] 在其中一个具体示例中,将混合物置于容器中,并置于冷源上进行冷冻,使混合物中的冻结剂冻结为若干条状冰晶。可以理解地,靠近冷源的混合物温度较低,远离冷源的混合物温度较高,即产生温度梯度,混合物中的冻结剂沿温度梯度的方向冻结为若干条状冰晶。

[0062] 在冻结为若干条状冰晶的过程中,冷源温度为 $-80^{\circ}\text{C}\sim-20^{\circ}\text{C}$ 。可选地,冷源温度为 $-60^{\circ}\text{C}\sim-25^{\circ}\text{C}$;进一步可选地,冷源温度为 $-50^{\circ}\text{C}\sim-30^{\circ}\text{C}$ 。例如,冷源温度为 -50°C 、 -48°C 、 -45°C 、 -42°C 、 -40°C 、 -38°C 、 -35°C 、 -32°C 和 -30°C ,包括上述各温度及任两温度之间的范围。

[0063] 在其中一个具体示例中,冻结的过程可以在一个容器或模具中完成,以使得冻结混合物具有所需的外形,例如特定形状及厚度。

[0064] 冷冻干燥通过在低温下降低气压,使得材料中的某些物质由固体直接升华为气体,以保持材料中剩余物质的结构。在该步骤中,冷冻干燥的目的是去除在冷冻成模过程中形成的冰晶,使得原本由定向生长的冰晶占据的部分形成中空的孔道。在其中一个具体示例中,在冷冻干燥过程中,温度为 $-90^{\circ}\text{C}\sim-30^{\circ}\text{C}$ 。可选地,冷冻温度为 $-85^{\circ}\text{C}\sim-40^{\circ}\text{C}$;进一步可选地,冷冻温度为 $-80^{\circ}\text{C}\sim-50^{\circ}\text{C}$ 。例如,冷冻温度为 -80°C 、 -75°C 、 -70°C 、 -65°C 、 -60°C 、 -55°C 和 -50°C ,包括上述各温度及任两温度之间的范围。冷冻干燥后即基本形成了具有中空的孔道结构的集流体骨架前驱体,其中导电孔壁是由聚合物材料和金属粉末构成的。

[0065] 步骤S130,将集流体骨架前驱体于保护性气体氛围中进行煅烧,使其中的聚合物材料碳化。

[0066] 该步骤的目的是使聚合物材料在高温条件下发生碳化,形成碳材料,该碳材料保留了聚合物材料原本的结构,即所得的碳材料中也具有中空的孔道。并且在高温煅烧的过程中,一方面金属材料能够促进碳材料的石墨化,另一方面,金属材料和碳材料之间发生复合,共同参与构成孔道的导电孔壁,提高导电孔壁的导电性。

[0067] 在一个具体示例中,在煅烧过程中,煅烧温度为 $500\sim 1000^{\circ}\text{C}$,碳化时间为 $3\sim 10\text{h}$ 。可选地,煅烧温度为 $600\sim 900^{\circ}\text{C}$,碳化时间为 $4\sim 9\text{h}$ 。进一步可选地,碳化温度为 $700\sim 900^{\circ}\text{C}$,碳化时间为 $4\sim 7\text{h}$ 。

[0068] 在一个具体示例中,保护性气体可选自常用的对不会与碳材料、所使用的的聚合物材料或高分子材料发生反应的气体。例如,保护性气体选自氩气、氮气、氩氢混合气和一氧化碳中的一种。

[0069] 在一个具体示例中,聚合物形成的导电孔壁经碳化后产生孔洞,该孔洞有助于电解液充分浸润电极活性物质。

[0070] 在一个具体示例中,碳化后所得的集流体中的孔隙率为 $50\%\sim 95\%$ 。进一步,集流体的孔隙率为 $60\%\sim 95\%$;更进一步,集流体的孔隙率为 $80\%\sim 95\%$ 。

[0071] 步骤S2,在集流体上负载电极活性材料。

[0072] 在该实施例中,步骤S2具体包括如下步骤。

[0073] 步骤S210,将集流体浸入包括电极活性材料的浆料中后取出进行干燥。在干燥的过程中,控制集流体的放置方向使集流体中的孔道的轴向方向水平设置或倾斜设置,以在附着了电极活性材料的孔道中形成沿轴向贯通的孔隙。

[0074] 在一个具体示例中,浆料中的分散剂为有机溶剂。可选地,该有机溶剂选自1-甲基-2吡咯烷酮、二甲基亚砜、二甲基甲酰胺、乙腈、丙酮和乙醇中的一种或多种。有机溶剂与对碳材料具有较好的浸润性,能够更容易地渗入碳材料的孔道中。

[0075] 在一个具体示例中,浆料中的固含量为40wt%~80wt%。可选地,浆料中的固含量为45wt%~75wt%。进一步,可选地,浆料中的固含量为50wt%~70wt%。适当的固含量有助于降低浆料整体的粘度,更容易渗入孔道中。

[0076] 在干燥浆料的过程中,可控制集流体的放置方向使集流体中的孔道的轴向方向水平设置或倾斜设置,例如,假设集流体正向放置时,孔道的轴向为竖直方向,则将集流体侧向放置,以使得孔道的轴向在干燥过程中为水平方向。

[0077] 可以理解,水平设置指的是轴向在水平面上,倾斜设置指的是轴向与水平面之间呈一定角度但不包括垂直于水平面设置。另外,使集流体中的孔道的轴向方向倾斜设置也是一种实施方案,在一个具体示例中,倾斜设置使轴向与水平面的夹角 $\leq 45^\circ$ 。可选地,倾斜设置使轴向与水平面的夹角 $\leq 30^\circ$ 。进一步可选地,倾斜设置使轴向与水平面的夹角 $\leq 15^\circ$ 。

[0078] 干燥时,在轴向水平设置或倾斜设置的孔道中,浆料受到重力的作用逐渐沉降于孔道中的一侧导电孔壁上。浆料中的液体部分蒸发,留下电极活性材料逐渐固化附着于该侧导电孔壁上,则,在电极活性材料与另外一侧导电孔壁之间形成了孔隙。

[0079] 可以理解,其中“一侧导电孔壁”和“另一侧导电孔壁”是相对于电极活性材料附着的位置而言的,在干燥过程中,靠下的导电孔壁或者说浆料受到重力作用而沉降并附着的一部分导电孔壁为一侧导电孔壁,与之相对的即为另一侧导电孔壁,浆料具有一定的粘附性,并不一定会全部都在冲力的作用下沉降,因而另一侧导电孔壁上最终也可能附着有少许电极活性物质。

[0080] 在一个具体示例中,可重复该步骤多次。由于浆料中的液体部分蒸发后,整体体积会显著缩小,因此重复该步骤多次能够增加孔道中的电极活性物质的载量。可选地,可重复该步骤2~10次;进一步可选地,可重复该步骤3~8次。进一步,重复该步骤多次时,每次干燥过程中,沿孔道轴向旋转集流体的放置方向,以使得各部分导电孔壁上均附着有电极活性材料,以增加电极活性材料的载量。可以理解,此时,在附着有电极活性材料的孔洞之间仍应存在孔隙。

[0081] 在上述具体示例中,干燥过程包括在 60°C ~ 120°C 的条件下进行真空干燥。可选地,干燥过程包括在 70°C ~ 100°C 的条件下进行真空干燥。干燥时间为5h~20h;可选地,干燥时间为8h~12h。

[0082] 上述电池电极中的集流体中具有若干定向排列的中空的孔道,则孔道的壁构成了集流体的骨架,此结构大大增大了集流体的比表面积。电极活性材料附着于该孔道的内壁上,则使得电极活性材料在充放电过程中能够快速将电子导向集流体,提高电极活性材料的电子传导能力。附着了所述电极活性材料的所述孔道中存在沿轴向贯通的间隙,则电解液在浸润电极时能够进入该集流体的孔道中,并充分浸润集流体的孔道中的电极材料,提高电极活性材料的离子传导能力。得益于该电极的结构,即使增加该电极的厚度,也不会面临传统的电极中的离子传导性能和电子传导性能难以同时满足动力学条件这一问题,具有极佳的应用潜力。

[0083] 根据本发明的一个实施例,上述电池电极可用于构成电池的一部分。该电池包括

正极、负极和电解液；电解液浸润正极和负极，正极和/或负极是上述实施例提供的电池电极，或是由上述实施例提供的电池电极的制备方法制备所得的电池电极。可以理解，在用于不同体系的电池时，应当选取对应的电极活性材料，这可由技术人员毫无疑问地确定。例如，对于锂硫电池，通常负极为锂金属，正极为硫单质或硫碳复合材料，则上述电池电极可用于锂硫电池的正极，电极活性材料选择硫单质或硫碳复合材料。又例如，对于锂离子电池，通常负极为硅碳材料，正极为磷酸铁锂 (LiFePO_4)、锰酸锂 (LiMn_2O_4)、钴酸锂 (LiCoO_2) 或镍钴锰酸锂 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0 < x < 1, 0 < y < 1, 0 < x+y < 1$) 材料，则该电池电极可用于锂离子电池的正极。可以理解，技术人员可以将该电池电极类似、合理地应用于其他电池体系。

[0084] 为了更易于理解及实现本发明，以下还提供了如下较易实施的、更为具体详细的试验例及对比例作为参考。通过下述具体试验例和对比例的描述及性能结果，本发明的各实施例及其优点也将显而易见。在以下各试验例与对比例中，上述电池电极被应用于锂离子电池的磷酸铁锂正极中，但这并不影响对上述电池电极的性能的判断，也不影响其用作其他电极体系或电池体系以发挥类似的效果。

[0085] 如无特殊说明，以下各试验例所用的原材料皆可从市场上常规购得。

[0086] 实施例1

[0087] 步骤1，将镍粉、去离子水、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 和聚乙烯醇混合，使用球磨的方法使其混合均匀，得到混合物；在混合物中镍粉含量为5wt%。

[0088] 步骤2，将上述混合物倒入模具中，将模具放入 -30°C 的环境中，冷冻5h使混合物冻结成型，成型后的混合物的高度或厚度约为0.32mm。

[0089] 步骤3，将成型的混合物自模具中分离，并置于冷冻干燥机中，在 -80°C 的温度条件下抽真空48h，使其中的冰完全升华、保留成型的混合物中其他材料的原本的微观结构，获得集流体骨架前驱体。

[0090] 步骤4，在氩气氛的管式炉中对集流体骨架前驱体进行煅烧，煅烧温度为 700°C ，煅烧时间为2h，使其自然冷却，获得集流体，集流体中的孔道的径向为竖直方向。

[0091] 步骤5，将磷酸铁锂粉末和粘结剂聚偏氟乙烯按照96:4的质量比例均匀分散在1-甲基2-吡咯烷酮中制备浆料，浆料的固含量为60wt%。

[0092] 步骤6，将步骤4获得的集流体浸没于步骤5所得浆料中10min后取出，侧向放置于烘箱中，使得其中孔道的径向水平设置，在 80°C 下真空干燥12h。重复该步骤3次，得到锂离子电池正极。

[0093] 步骤7，将上述锂离子电池正极冲裁为直径10mm的圆片状组装扣式电池进行电池性能测试，电解液为1M LiPF_6 。隔膜为聚丙烯隔膜。

[0094] 对比例1

[0095] 对比例1所用的各材料及组装电池的方式基本相同，区别仅在于采用普通的磷酸铁锂正极，其制备方法为：将磷酸铁锂粉末和粘结剂聚偏氟乙烯按照96:4的质量比例均匀分散在1-甲基2-吡咯烷酮中制备浆料，浆料的固含量为60wt%，而后涂布于铝箔集流体上、烘干。保持该正极的厚度与实施例1中的正极厚度基本相同。

[0096] 试验例：取实施例1中制备所得集流体，对其断面进行SEM形貌表征，结果如图3。

[0097] 取实施例1中制备所得扣式电池进行前三圈充放电测试，充放电倍率为0.5C，结果如图4。

[0098] 进行实施例1电极的电导率测试。电导率测试的方法为：将极片冲裁成直径为10mm的圆片，放到PET管中，在极片两侧放相同直径的铜箔，组装好对称电极。在电化学工作站上采用直流极化法，分别在0.5V、0.8V、1.0V、1.2V、和1.5V电压值下，测试一系列对应的电流值，通过线性拟合计算得到阻抗。已知极片的面积和厚度，可计算得到电导率。测试结果如图5，对应的计算结果如表1。

[0099] 表1

| 厚度 (um) | 面积 (cm ²) | 电阻 (Ω) | 电导率 (S m ⁻¹) |
|---------|-----------------------|--------|--------------------------|
| 320 | 0.785 | 11.043 | 0.369 |

[0101] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

[0102] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

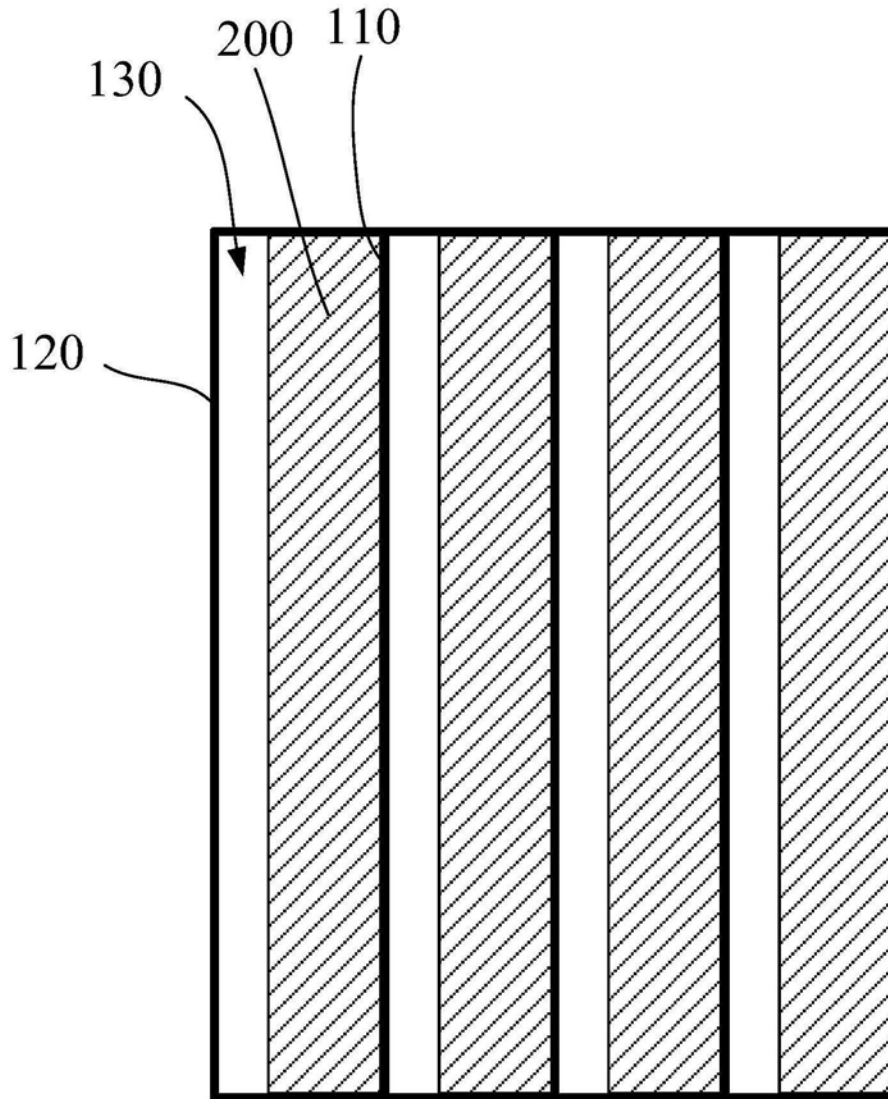


图1

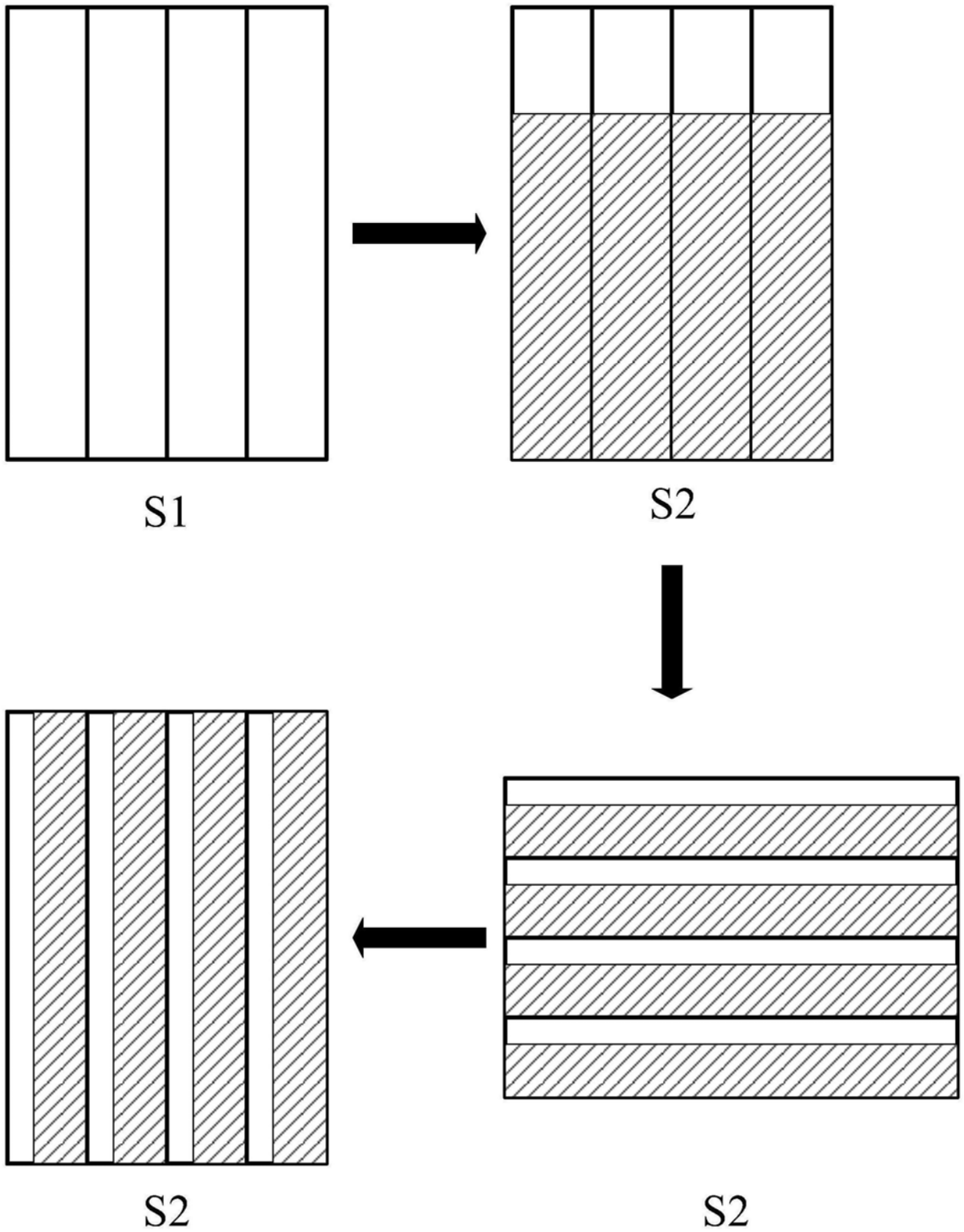


图2

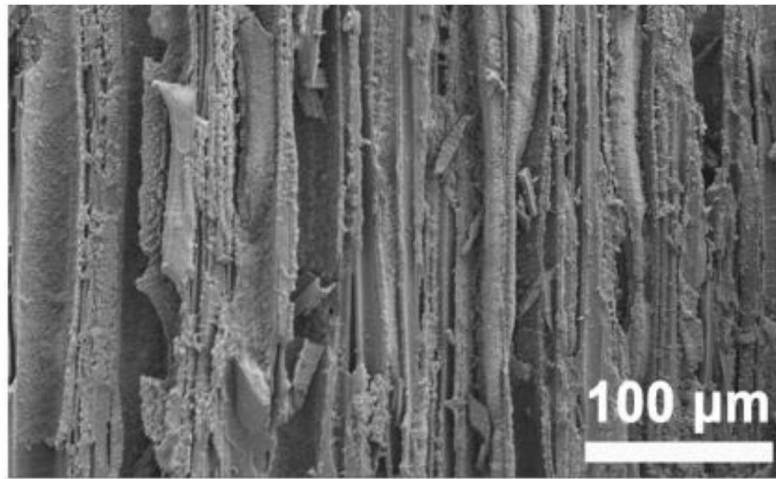


图3

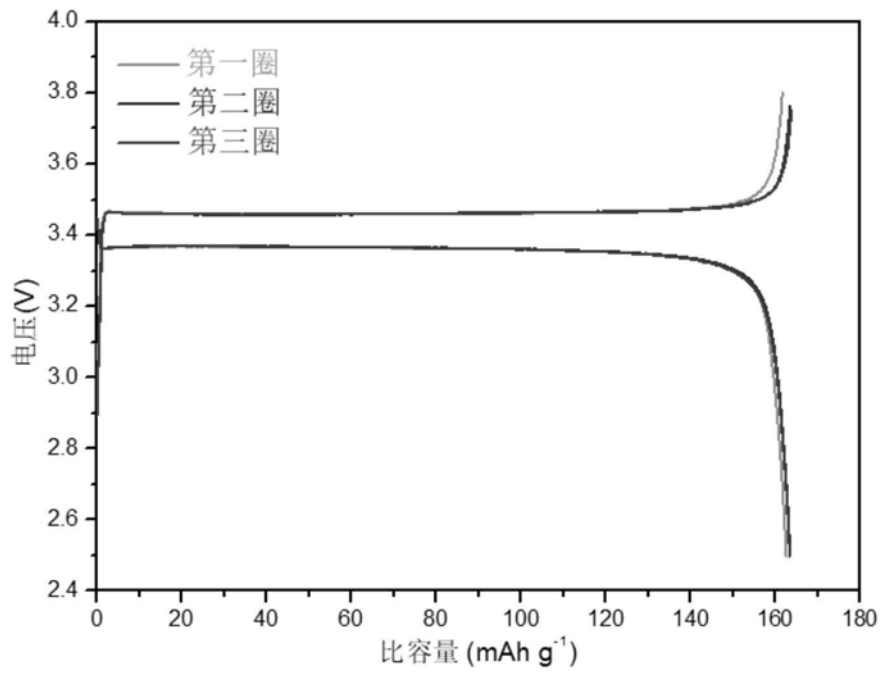


图4

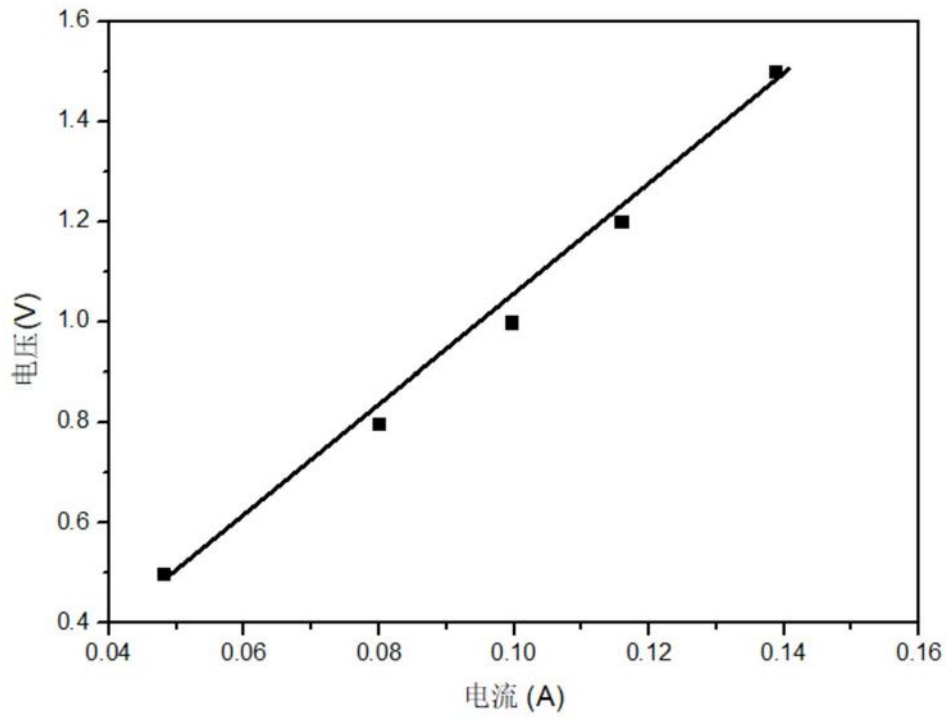


图5