



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108232103 A

(43)申请公布日 2018.06.29

(21)申请号 201711490291.7

(22)申请日 2017.12.30

(71)申请人 桑德集团有限公司

地址 西藏自治区林芝市巴宜区八一镇福清花苑裔住楼1单元402号

申请人 桑顿新能源科技有限公司

(72)发明人 苗力孝 陈橙

(74)专利代理机构 北京华夏泰和知识产权代理有限公司 11662

代理人 姚金金

(51)Int.Cl.

H01M 4/04(2006.01)

H01M 4/13(2010.01)

H01M 4/139(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

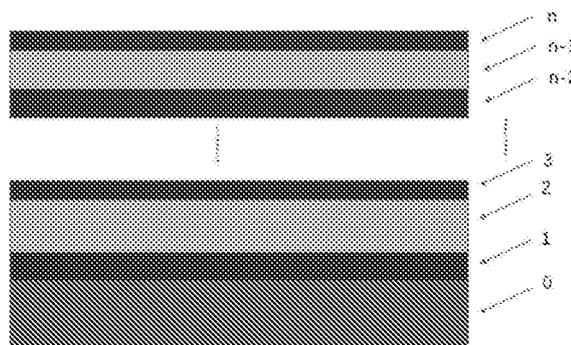
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54)发明名称

一种电池的电极极片及其制备方法和电池

(57)摘要

本发明涉及一种电极极片及其制备方法和电池。本发明可根据需要选择不同的浓度变化曲线,提高电池性能。一方面,本发明能够更有效减少集流体与活性物质材料的接触电阻,并且直接使用非涂炭的裸集流体,减少了集流体的采购成本。另一方面,本发明减少与电解液发生副反应的活性点位,降低电池产气量,减少内部活性物质快速溶出到极片表面而导致的活性物质损失、电池极化增加,能够防止电池循环寿命减少。



1. 一种电池的电极极片,其特征在于,所述电极极片包括:  
集流体,以及直接涂布于所述集流体表面的含活性物质的电极材料涂层,其中,  
所述活性物质在所述电极材料中的含量沿所述涂层的厚度方向变化。
2. 根据权利要求1所述的电极极片,其特征在于,所述涂层包括至少两层子涂层,其中,  
贴近所述集流体表面的子涂层中的活性物质的含量低于与其相邻子涂层中的活性物  
质的含量,和/或,  
位于所述涂层表层的子涂层中活性物质的含量低于与其相邻子涂层中活性物质的含  
量。
3. 根据权利要求2所述的电极极片,其特征在于,所述活性物质在所述电极材料中的含  
量沿所述涂层的厚度方向变化的趋势为:逐渐升高、逐渐降低、先升高后降低,或者先升高  
再降低再升高再降低的Z字形浓度变化。
4. 根据权利要求2所述的电极极片,其特征在于,所述涂层包括2-30层子涂层。
5. 根据权利要求4所述的电极极片,其特征在于,所述子涂层的厚度为0.1~200微米。
6. 根据权利要求1所述的电极极片,其特征在于,所述电极极片是正极极片或负极极  
片。
7. 根据权利要求1所述的电极极片,其特征在于,所述电极材料为用于制造电池的正极  
材料或者负极材料。
8. 一种制备权利要求1-7任一项所述电极极片的方法,其特征在于,包括以下步骤:
  - a) 制备所需活性物质浓度不同的电极浆料;
  - b) 在集流体表面依次涂布并干燥所需浓度的电极浆料层。
9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述涂布方式是转移式涂布、挤压式  
涂布、凹槽涂布或喷涂方式。
10. 一种电池,其特征在于,电池的正极和/或负极使用权利要求1-7任一项所述的电极  
极片。

## 一种电池的电极极片及其制备方法和电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电池电极极片技术领域,具体涉及一种活性物质浓度可变的电极片及其制备方法和电池。

### 背景技术

[0002] 现今,电池极片的制造工艺是采用一次性涂覆工艺技术,将电极浆料均匀涂布在集流体上,获得的是活性物质(电池的正极材料或者负极材料)浓度在涂层内平行于集流体表面和垂直于集流体表面都是分布均一的电极片。

[0003] 由于极片涂层中电池活性材料的导电性比导电剂(导电剂包括各种导电碳、导电金属颗粒、导电金属氧化物、导电有机化合物等)低很多;通常为了提高电池能量密度,导电剂添加量很少(<10%),因此垂直于集流体方向的均一浓度涂布,活性物质涂层与集流体接触界面导电碳含量很低,直接导致活性物质涂层与集流体的接触电阻增加。

[0004] 目前为了解决这一问题而广泛采用涂炭集流体,但是涂炭集流体会导致集流体生产成本增加;另外涂炭集流体为了实现牢固的碳层黏附,粘合剂添加量很大(大于10%),而粘合剂通常都是不导电的有机高分子材料,涂炭后的表面粗糙度增加不多,与再次涂布的活性物质涂层接触面积有限,因此对解决活性物质涂层与集流体之间接触电阻问题能够起到的效果也是很有限的。

[0005] 另外当电极极片上涂层表面上(极片涂层最上层)活性材料浓度过大时也会因为其导电性较低引起电池内阻增加极化增大;同时活性材料暴露更多的活性点也导致电解液的副反应增多,产生更多气体引起电池胀气;第三,极片涂层表面活性物质浓度过大,由于一些电池活性物质在放电过程中易溶解、体积变化过大,而导致表面活性材料脱落极片导电骨架,引起活性物质流失,电池内阻增加。

[0006] 为了解决上述技术问题,如果能够在电池极片的垂直方向实现活性物质浓度可调,并且生产这样的电池极片的涂布方法能够较为简单的实现,将带来很大的实用价值。

### 发明内容

[0007] (一)要解决的技术问题

[0008] 为了克服上述现有技术的缺点,本发明的目的在于提供一种集流体表面的垂直方向上活性物质浓度可变的电极极片及其制备方法。

[0009] 通过本发明提供的电极片能够降低集流体的生产成本、减少活性物质涂层与集流体之间接触电阻,和/或减少电池极化和电解液副反应。在绿色环保电池以及使用电池的领域均具有广泛的应用前景。

[0010] (二)技术方案

[0011] 本发明提供了一种电池的电极极片,所述电极极片包括:集流体,以及直接涂布于所述集流体表面的含活性物质的电极材料涂层,其中,所述活性物质在所述电极材料中的含量沿所述涂层的厚度方向变化。

[0012] 根据本发明优选的电极极片,所述涂层包括至少两层子涂层,其中,贴近所述集流体表面的子涂层中的活性物质的含量低于与其相邻子涂层中的活性物质的含量,和/或,位于所述涂层表层的子涂层中活性物质的含量低于与其相邻子涂层中活性物质的含量。

[0013] 根据本发明的电极极片,其中所述涂层中的活性物质的含量均在相应电极材料对应的含量范围内,即均在其可以实施的含量范围内的高低变化。

[0014] 本发明所述的电极极片,可以是正极极片也可以是负极极片。

[0015] 本发明所述电极材料为用于制造电池的正极材料或者负极材料。正极材料可以是所有电池的正极材料,电池可以是锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、镁离子电池、锂硫电池。负极材料可以是所有类型电池的负极材料,电池可以是锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、镁离子电池、锂硫电池。

[0016] 本发明所述的电极极片,所述活性物质在所述电极材料中的含量沿所述涂层的厚度方向变化的趋势为:逐渐升高、逐渐降低、先升高后降低,或者先升高再降低再升高再降低的Z字形浓度变化。

[0017] 作为本发明优选的方式,所述涂层包括2-30层子涂层(每个子涂层本身制备时浓度一致,各子涂层之间浓度可变化)。子涂层层数选择2以上的自然数,其层数可以是2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29、30,根据活性物质浓度变化曲线的需要和制备的经济性进行选择。优选所述涂层包括2-30层子涂层,更优选3-4层子涂层。每个子涂层的厚度0.1~200微米,优选1~100微米,更优选2~50微米。

[0018] 本发明还提供了一种上述电极极片的制备方法,包括以下步骤:

[0019] a) 制备所需活性物质浓度不同的电极浆料;

[0020] b) 在集流体表面依次涂布并干燥所需浓度的电极浆料层。

[0021] 作为优选,涂布方式可以是转移式涂布、挤压式涂布、凹槽涂布、喷涂方式。

[0022] 作为优选,电池极片的总厚度是30~500微米,优选50~200微米,更优选80~150微米。

[0023] 电极浆料是按照通常的方法,将电池活性材料、导电剂、粘合剂混合调制而成。

[0024] 本发明还提供了一种电池,其特征在于,电池的正极和/或负极使用上述电极极片。该电池的制备方法就是在电池制造时,将电池的正极/或负极的电极极片制备方法替换为本发明上述电极极片的制备方法。

[0025] (三) 有益效果

[0026] 本发明的上述技术方案与现有技术相比具有如下优点:

[0027] 本发明的电极极片的集流体表面的垂直方向上活性物质浓度分布是可变化的,并可根据需要选择不同的浓度变化曲线,提高电池性能。

[0028] 因此,本发明在保证电极极片活性物质的浓度能够实现必要的电池能量密度同时,还具有以下优势:

[0029] 1、本发明技术的优势之一在于贴近所述集流体表面的子涂层中的活性物质的含量低于与其相邻子涂层中的活性物质的含量,可以在极片涂布制造工艺解决极片活性物质涂层与集流体的接触电阻高的问题,而且本发明多次涂布时相邻两层活性物质之间能够很好的相容。由于活性材料颗粒度相比导电剂颗粒度大很多,因此活性材料含量高导电剂含

量低时其粘附力相对于活性材料含量低导电剂含量高时,接触点少,接触面积小,粘附力小。相比于目前采用涂炭集流体的做法,本发明由于内部第一层为活性物质浓度含量较低而导电碳含量较高的涂层,能够直接起到涂炭集流体的作用,能与其外层的活性物质涂布有更高的接触面积和相容性。因此能够更有效减少集流体与活性物质材料的接触电阻,增加了与集流体表面的粘附力;并且直接使用非涂炭的裸集流体,减少了集流体的采购成本。

[0030] 2、本发明技术的优势还在于位于所述涂层表层的子涂层中活性物质的含量低于与其相邻子涂层中活性物质的含量,可将电极极片表面的活性物质浓度降低,增加极片表面导电碳和/或其它非活性物质浓度,例如导电碳材料、金属氧化物添加剂等,从而能减少电池活性物质与电解液发生副反应的活性点位,降低电池产气量;第二,极片表面导电碳和/或其它非活性物质浓度富集层,有利于吸附、抑制极片涂层内部活性物质在充放电过程中溶解后向电极表面扩散,减少活性物质在极片外表面堆积失去活性;第三,解决极片部分电池活性物质在充放电过程中的体积变化过大,导致电池活性材料从极片表面脱落,使得电池内阻增加和极化增大。因此本发明技术能够有效提升电池的循环寿命,减小电池胀气和内阻增加、极化增大。

### 附图说明

[0031] 图1是电极极片结构示意图;其中,0表示集流体,1表示第一次涂布层,2表示第二层涂布层,3表示第三层涂布层,n表示第n层涂布层(n为自然数且 $\leq 30$ )。

[0032] 图2是按照实施例1和对比例1的涂布方式得到的电池极片外观;其中a、b为按照对比例1实施的现有普通一次性涂布方式进行涂布制作的极片,c、d为按照实施例1进行的本发明多次涂布方式制作的极片。

[0033] 图3是按照实施例2和对比例2的涂布方式得到的电池极片所制作电池的放电循环图。

[0034] 图4是使用按照实施例2和对比例2的涂布方式得到的电池极片的电池经过充放电后的外观图。

[0035] 图5是按照实施例3-1、3-2和对比例3的涂布方式得到的的电池极片所制作电池的放电循环图。

### 具体实施方式

[0036] 以下结合附图对本发明的详细过程做进一步说明,应当理解,此处提供的实施例仅用于说明和解释本发明,不应当将其理解为限制本发明的范围。

#### [0037] 实施例1

[0038] 将电池活性物质三元镍钴锰(NCM523)材料、导电碳乙炔黑、粘合剂PVDF(聚偏氟乙烯)按照30:65:5质量比例调成浆料,作为低活性物质含量浆料(即高导电碳含量浆料),另外再按照电池活性物质三元镍钴锰(NCM 523)材料、导电碳乙炔黑、粘合剂PVDF按照90:5:5质量比例调成浆料,作为高活性物质含量浆料。首先将低活性物质含量浆料在集流体上涂布形成第一层涂层,烘干后厚度为8微米,再将高活性物质含量浆料进行涂布形成第二层涂层,第二层涂层烘干后厚度为100微米,烘干后再次进行低活性物质含量浆料涂布形成第三层涂层,第三次涂层烘干后厚度为2微米,最后再进行烘干辊压形成完整的电极极片。

[0039] 对比例1

[0040] 按照普通的电极极片涂布方法,但为保证和实施例1极片涂布方式的活性物质面积载量一致,将电池活性物质三元镍钴锰(NCM523)材料、导电碳乙炔黑、粘合剂PVDF按照84.5:10.5:5质量比例调成浆料;并将此浆料一次性涂布110微米在集流体上烘干辊压后形成电极极片。

[0041] 效果例1

[0042] 根据实施例1和对比例1的方法制备电池极片,并分别剪裁成1cm\*1cm的方形极片各10个,然后进行极片涂层与集流体接触电阻测试,其电阻大小对比如表1。

[0043] 表1

极片编号	电阻值 (毫欧姆)									
[0044] 实施例 1	2.3	2.4	2.1	2.7	2.2	2.0	2.5	2.5	3.2	2.4
对比例 1	14.4	14.6	14.9	15.3	14.4	14.8	15.3	14.4	15.3	14.6

[0045] 根据测试电阻对比数据可以看出,在极片活性物质面积总载量相同时,经过多层涂布技术涂布的活性物质浓度可变的极片电阻,由于其与集流体接触涂层导电碳浓度65%远大于普通的涂布方式中10.5%,因此接触电阻明显减小。

[0046] 另外对比实施例1和对比例1两种涂布方式涂的电池极片外观如图2所示,a为对比例1的普通的一次性涂布方式进行涂布制作的极片,可以看出活性物质与集流体的粘附力比较差,弯折极片时容易掉粉,b为a放大的照片,可以看出出现了比较严重的裂痕并裸漏出底层集流体;图2中c、d为按照实施例1多次涂布方式制作的极片,可以明显看出,第一层涂布后大大增加集流体的表面粗糙度,使得后继涂布材料粘附力明显增强,d为c放大的照片,可以看出极片表面未见严重的裂痕与裸漏集流体。

[0047] 实施例2

[0048] 将电池活性物质单质硫、导电碳乙炔黑、粘合剂La133(丙烯腈多元共聚物的水分散液)按照20:75:5质量比例调成浆料,作为低活性物质含量浆料(即高导电碳含量浆料),另外再按照电池活性物质单质硫、导电碳、粘合剂La133按照75:20:5质量比例调成浆料,作为高活性物质含量浆料。首先将低活性物质含量浆料在集流体上涂布形成第一层涂层,烘干后厚度为2微米,再将高活性物质含量浆料进行涂布形成第二层涂布层,第二层涂层厚度为50微米,烘干后再次进行低活性物质含量浆料涂布形成第三层涂层,第三次涂层厚度为4微米,烘干后继续涂布第四层高活性物质含量浆料,第四层涂层厚度为50微米,烘干后再次进行低活性物质含量浆料涂布形成第五层涂层,第五次涂层厚度为4微米,最后再进行烘干形成完整的电极极片。

[0049] 对比例2

[0050] 按照普通的电极极片涂布方法,将电池活性物质单质硫、导电碳、粘合剂La133按照70:25:5质量比例调成浆料;并将此浆料一次性涂布110微米在集流体上形成电极极片。

[0051] 效果例2

[0052] 分别将实施例2和对比例2两种方法制备的极片剪裁成5cm\*10cm的极片,以金属锂

为负极,采用Celgard锂离子电池隔膜组装成软包电池(电解液其成分为溶剂:DOL+DME (v/v = 1:1),电解质:1M LISFI和0.2M LiNO<sub>3</sub>),进行性能测试,测试如图3,可见多层涂布技术可以明显改善电池的循环性能。

[0053] 其中DOL为二氧戊环,DME为1,2-二甲氧基乙烷。

[0054] 图4为经过多次循环后的电池外观图,由(a)可见,使用按照对比例2涂布技术制备的电极极片组装的电池测试后胀气明显严重;由(b)可见,使用按照实施例2的多层涂布技术制备的电极极片组装的电池则没有发生严重胀气。

[0055] 实施例3-1

[0056] 将电池活性物质三元镍钴锰(NCM 442)材料、导电碳乙炔黑、粘合剂PVDF(聚偏氟乙烯)按照30:65:5质量比例调成浆料,作为低活性物质含量浆料,另外按照电池活性物质三元镍钴锰(NCM442)材料、导电碳乙炔黑、粘合剂PVDF按照60:35:5质量比例调成浆料,作为中活性物质含量浆料,最后再按照电池活性物质三元镍钴锰(NCM 442)材料、导电碳乙炔黑、粘合剂PVDF按照90:5:5质量比例调成浆料,作为高活性物质含量浆料。首先将低活性物质含量浆料在集流体上涂布形成第一层涂层,烘干后厚度为5微米,再将中活性物质含量浆料进行涂布形成第二层涂布层,第二层涂层烘干后厚度为5微米,烘干后再次进行高活性物质含量浆料涂布形成第三层涂层,第三层涂层烘干后厚度为20微米,最后再进行烘干辊压形成完整的电极极片。

[0057] 实施例3-2

[0058] 将电池活性物质三元镍钴锰(NCM 442)材料、导电碳乙炔黑、粘合剂PVDF(聚偏氟乙烯)按照30:65:5质量比例调成浆料,作为低活性物质含量浆料,另外按照电池活性物质三元镍钴锰(NCM442)材料、导电碳乙炔黑、粘合剂PVDF按照60:35:5质量比例调成浆料,作为中活性物质含量浆料,最后再按照电池活性物质三元镍钴锰(NCM 442)材料、导电碳乙炔黑、粘合剂PVDF按照90:5:5质量比例调成浆料,作为高活性物质含量浆料。首先将高活性物质含量浆料在集流体上涂布形成第一层涂层,烘干后厚度为20微米,再将中活性物质含量浆料进行涂布形成第二层涂布层,第二层涂层烘干后厚度为5微米,烘干后再次进行低活性物质含量浆料涂布形成第三层涂层,第三层涂层烘干后厚度为5微米,最后再进行烘干辊压形成完整的电极极片。

[0059] 对比例3

[0060] 按照普通的电极极片涂布方法,但为保证和实施例3-1和3-2极片涂布方式的活性物质面积载量一致,将电池活性物质三元镍钴锰(NCM442)材料、导电碳乙炔黑、粘合剂PVDF按照75:20:5质量比例调成浆料;并将此浆料一次性涂布30微米在集流体上烘干辊压后形成电极极片。

[0061] 效果例3-1

[0062] 根据实施例3-1、3-2和对比例3的方法制备电池极片,并分别剪裁成1cm\*1cm的方形极片各10个,然后进行极片涂层与集流体接触电阻测试,其电阻大小对比如表2。

[0063] 表2

[0064]

极片编号	电阻值 (毫欧姆)									
实施例 3-1	2.6	2.8	2.3	2.4	2.2	2.5	2.6	2.8	2.4	2.7
实施例 3-2	21.2	21.8	22.0	21.4	21.6	21.4	21.5	21.7	21.6	21.3
对比例 3	11.8	11.6	11.7	12.0	11.9	12.2	11.8	12.1	11.7	12.0

[0065] 根据测试电阻对比数据可以看出,在极片活性物质面积总载量相同时,实施例3-1经过多层涂布技术涂布的活性物质浓度可变的极片电阻,由于其与集流体接触涂层导电碳浓度65%远大于对比例3普通的涂布方式中20%,因此接触电阻明显减小;而实施例3-2则表现出很高的接触电阻。

[0066] 效果例3-2

[0067] 分别将实施例3-1、3-2和对比例3的正极片、以金属锂片制备的负极、聚丙烯隔膜、以及金牛1601型电解液在充满高纯氩气的手套箱中组装,得到CR2025型纽扣式实验电池。

[0068] 循环实验条件:电池测试温度为25℃,电压窗口为3.0-4.5V,以1C充电,1C放电,测试如图5。

[0069] 使用了实施例3-2电极片的电池在100次循环后其容量保持率为87.7%,较使用了对比例3电极片的电池在100次循环后其容量保持率81.3%为高,也较使用了实施例3-1电极片的电池在100次循环后其容量保持率75.1%高。

[0070] 本发明的上述实施例仅仅是为了清楚的说明本发明所作的举例,而非是对本发明的实施方式的限定。对于所属领域的普通技术人员来说,在上述说明的基础上还可以对技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换,但是凡事在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。



图1

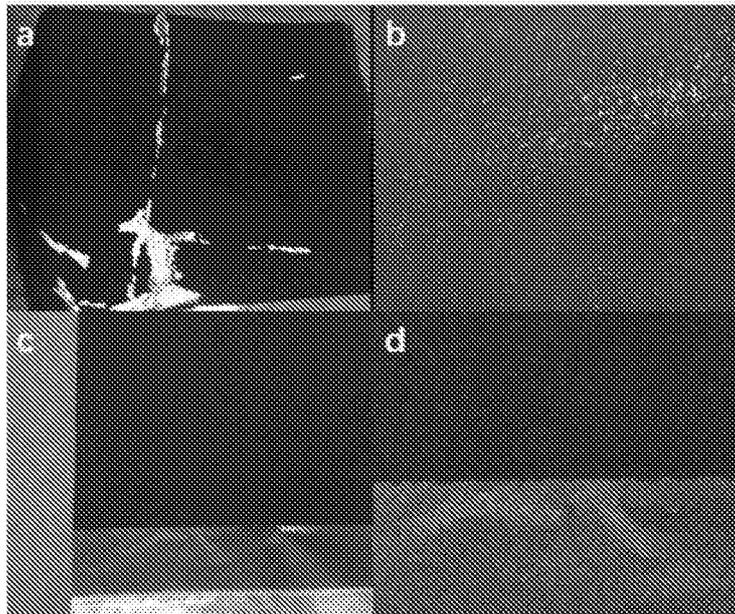


图2

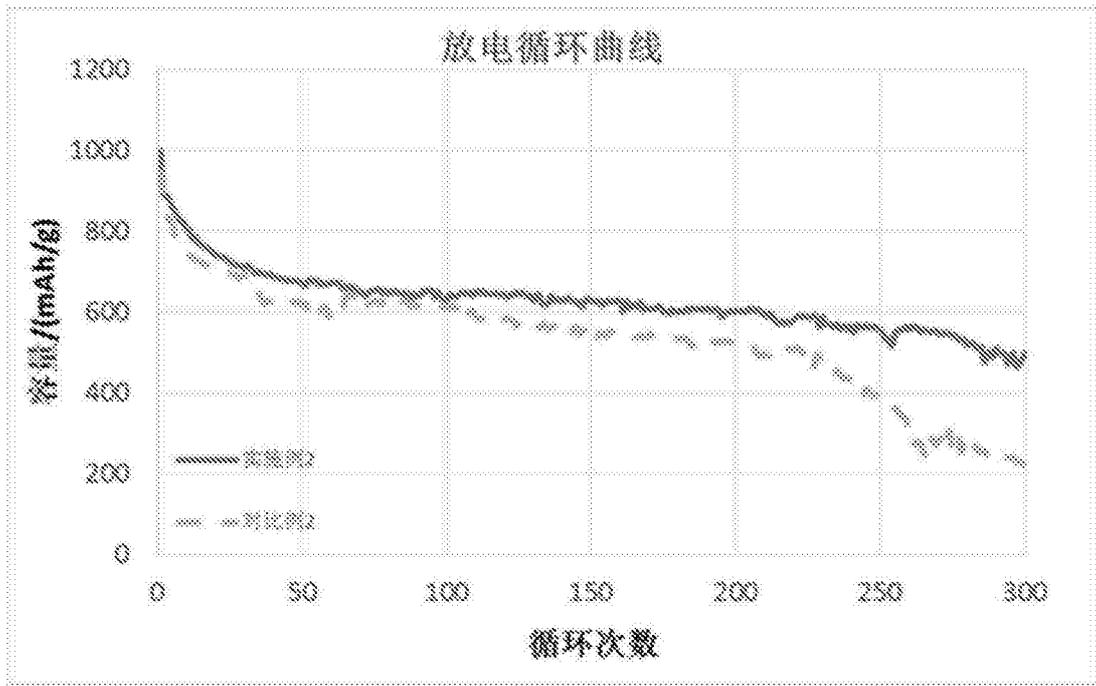


图3

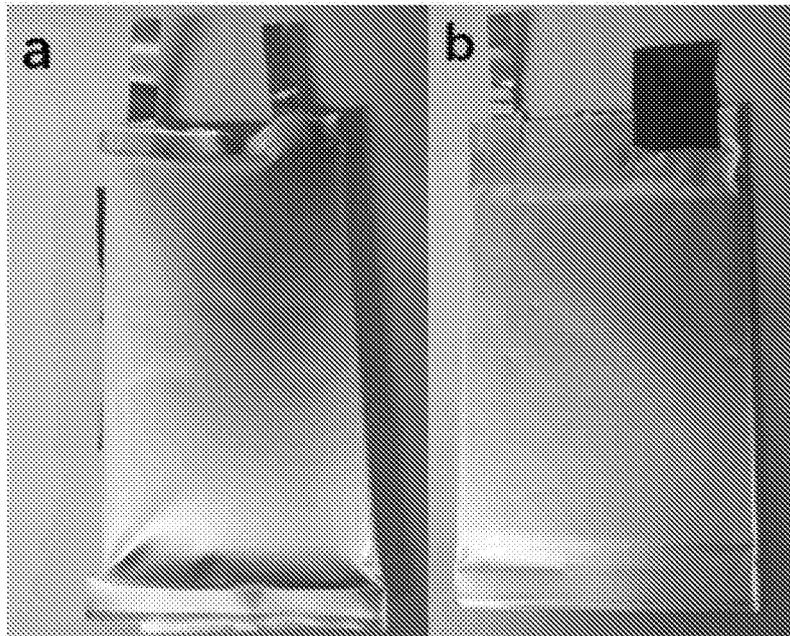


图4

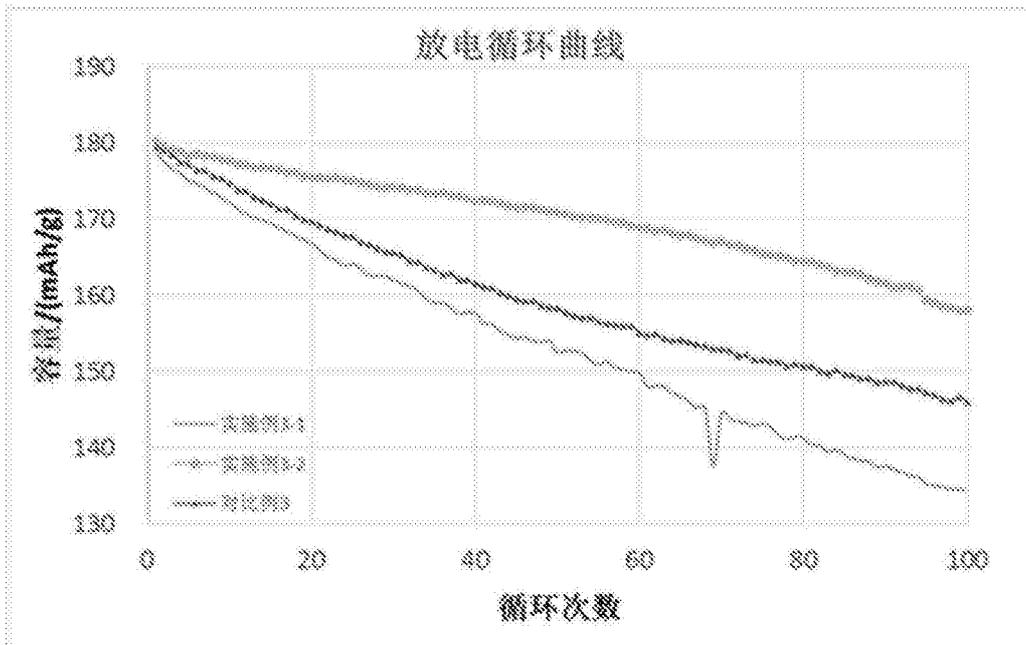


图5