



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 117276552 B

(45) 授权公告日 2024. 04. 30

(21) 申请号	202311084391.5	CN 217544656 U, 2022.10.04
(22) 申请日	2023.08.25	CN 114300689 A, 2022.04.08
(65) 同一申请的已公布的文献号		CN 102832392 A, 2012.12.19
申请公布号	CN 117276552 A	CN 106784853 A, 2017.05.31
(43) 申请公布日	2023.12.22	CN 114603944 A, 2022.06.10
(73) 专利权人	浙江柔震科技有限公司	CN 116419479 A, 2023.07.11
地址	314400 浙江省嘉兴市海宁市斜桥镇 新合路6号1幢B区	CN 109411760 A, 2019.03.01
(72) 发明人	刘志康 吴明忠 伽龙	CN 112164538 A, 2021.01.01
(51) Int. Cl.		CN 109390588 A, 2019.02.26
	H01M 4/66 (2006.01)	CN 112151806 A, 2020.12.29
(56) 对比文件		CN 115911403 A, 2023.04.04
	CN 105932297 A, 2016.09.07	
	CN 115763829 A, 2023.03.07	
	CN 114583181 A, 2022.06.03	

审查员 刘宇航

权利要求书2页 说明书6页

(54) 发明名称

多层结构集流体及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种多层结构集流体及其制备方法,包括:基体层,厚度方向具有两表面;导电层,设置在基体层的至少一个表面,其包括至少一组以依次复合的第一导电填料层、金属层和第二导电填料层为循环基体的单元层;其中,第一导电填料层和/或第二导电填料层包括形成在表层的均匀或不均匀分布的团聚体,以增加金属层的附着能力。本发明的集流体及制备方法能够快速形成具有一定粗糙度涂层结合界面,并提供良好的耐蚀能力。

1. 一种多层结构集流体,包括:

基体层,厚度方向具有两表面;

导电层,设置在基体层的至少一个表面,其包括至少一组以依次复合的第一导电填料层、金属层和第二导电填料层为循环基体的单元层;

其特征在于,第一导电填料层和/或第二导电填料层包括形成在表层的均匀或不均匀分布的团聚体,以增加金属层的附着能力,团聚体较导电填料具有相对更大的粒径分布,并分布在对应导电填料层表层。

2. 根据权利要求1所述的多层结构集流体,其特征在于,第一导电填料层和/或第二导电填料层的表面粗糙度为对应涂层厚度的20%-50%。

3. 根据权利要求1或2所述的多层结构集流体的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1提供可进行卷绕的基体层;

S2提供第一导电填料和第一团聚调节剂,以在基体层外表面形成第一导电填料层;

S3在第一导电填料层外表面形成金属层;

S4提供第二导电填料和第二团聚调节剂,以在基体层外表面形成第二导电填料层;

S5按照实际需要,选择循环次数,得到一定厚度的多层结构集流体。

4. 根据权利要求3所述的多层结构集流体的制备方法,其特征在于,基体层厚度为1-20 μm ;

基体层为金属箔材;或,复合集流体;或,高分子膜;

金属层厚度控制在0.1-1 μm 。

5. 根据权利要求3所述的多层结构集流体的制备方法,其特征在于,第一导电填料层和/或第二导电填料层中的导电填料包括纳米级铬、镍、其金属合金及碳基填料或其组合,粒径选择50-200nm;导电填料的固含量为10-30%;第一导电填料层和/或第二导电填料层中还包括粘结剂,粘结剂与导电填料的质量比为(0.02-0.05):1;粘结剂为聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、SBR的至少一种;形成的第一导电填料层和第二导电填料层的厚度为0.1-20 μm 。

6. 根据权利要求5所述的多层结构集流体的制备方法,其特征在于,第一团聚调节剂和/或第二团聚调节剂包括下限阈值含量的分散剂和溶剂,溶剂干燥过程中易挥发形成气体。

7. 根据权利要求6所述的多层结构集流体的制备方法,其特征在于,下限阈值含量设置为导电填料在溶剂中发生团聚量时,其粒径分布因团聚发生偏移量为5%-10%;其中,分散剂用量为导电填料质量的0.5%-5%。

8. 根据权利要求3所述的多层结构集流体的制备方法,其特征在于,第一导电填料和/或第二导电填料包括纳米氧化石墨烯和纳米导电填料,分散在溶剂中得到导电填料浆料;其中,氧化石墨烯的浓度控制在0.5-1g/L,导电填料的固含量控制在10%-30%,充分分散后,进行涂布;

其中,氧化石墨烯的宽度为0.5-3 μm ,纳米导电填料的粒径为0.1-0.5 μm 。

9. 根据权利要求8所述的多层结构集流体的制备方法,其特征在于,第一团聚调节剂和/或第二团聚调节剂设置为酸性调节剂,pH控制在1.5-2,添加量与导电填料浆料质量比为(0.08-0.1):1,采用喷涂或涂布的方式涂布至导电填料浆料中,并进一步加热干燥。

10. 根据权利要求8或9所述的多层结构集流体的制备方法, 其特征在于, 金属层材质为含有铝或含铝的合金材料;

基体层为含有铝、铝铜合金的金属箔材; 或复合集流体, 其导电材质为铝或者铜铝合金材料。

多层结构集流体及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及集流体技术领域,尤其涉及一种多层结构集流体及其制备方法。

背景技术

[0002] 集流体是指汇集电流的结构或零件,通常为金属箔材料,如铜箔、铝箔;为进一步增加能量密度,现有技术中进一步引入了复合集流体;对于正极集流体来说,最终都需要涂覆活性材料,而电池的活性材料在使用过程中也会对金属层进行腐蚀,影响导电性。

[0003] 现有技术中,有采用在导电层表面设保护层的方案,保护层可以选择相关耐酸碱腐蚀的金属元素,通过物理、化学等沉积方式,来起到保护作用。

[0004] 但是,上述方式,虽然通过打底层一定程度改善了与薄膜的结合,但是加工成本还是相对较高,因此需要进一步改进。

发明内容

[0005] 本发明旨在至少在一定程度上解决相关技术中的技术问题之一。为此,本发明的一个目的在于提出一种多层结构集流体及其制备方法,能够快速形成具有一定粗糙度涂层结合界面,并提供良好的耐蚀能力。

[0006] 本发明的技术方案如下:

[0007] 一种多层结构集流体,包括:

[0008] 基体层,厚度方向具有两表面;

[0009] 导电层,设置在基体层的至少一个表面,其包括至少一组以依次复合的第一导电填料层、金属层和第二导电填料层为循环基体的单元层;

[0010] 其中,第一导电填料层和/或第二导电填料层包括形成在表层的均匀或不均匀分布的团聚体,以增加金属层的附着能力。

[0011] 进一步的,第一导电填料层和/或第二导电填料层的表面粗糙度为对应涂层厚度的20%-50%。

[0012] 上述多层结构集流体的制备方法,如下:

[0013] S1提供可进行卷绕的基体层;

[0014] S2提供第一导电填料和第一团聚调节剂,以在基体层外表面形成第一导电填料层;

[0015] S3在第一导电填料层外表面形成金属层;

[0016] S4提供第二导电填料和第二团聚调节剂,以在基体层外表面形成第二导电填料层;

[0017] S5按照实际需要,选择循环次数,得到一定厚度的多层结构集流体。

[0018] 进一步的,基体层厚度为1-20 μm ;基体层为金属箔材;或,复合集流体;或,高分子膜。

[0019] 进一步的,第一导电填料层和/或第二导电填料层中的导电填料包括纳米级铬、

镍、其金属合金及碳基填料或其组合,粒径选择50-200nm。

[0020] 进一步的,导电填料的固含量为10-30%。

[0021] 进一步的,第一导电填料层和第二导电填料层中还包括粘结剂,粘结剂与导电填料的质量比为(0.02-0.05):1;粘结剂为聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、SBR的至少一种。

[0022] 进一步的,第一团聚调节剂和/或第二团聚调节剂包括下限阈值含量的分散剂和溶剂,溶剂干燥过程中易挥发形成气体。

[0023] 进一步的,下限阈值含量设置为导电填料在溶剂中发生团聚量时,其粒径分布因团聚发生偏移量为5%-10%。

[0024] 进一步的,分散剂用量为导电填料质量的0.5%-5%。

[0025] 进一步的,干燥条件为第一节烘箱的温度为65-75℃,时间为20-30秒,第二节烘箱的温度为75-85℃,时间为15-30秒;第三节烘箱的温度为65-75℃,时间为5-20秒;形成的第一导电填料层和第二导电填料层的厚度为0.1-20μm。

[0026] 进一步的,金属层厚度控制在0.1-1μm。

[0027] 进一步的,第一导电填料和/或第二导电填料包括纳米氧化石墨烯和纳米导电填料,分散在溶剂中得到导电填料浆料;其中,氧化石墨烯的浓度控制在0.5-1g/L,导电填料的固含量控制在10%-30%,充分分散后,进行涂布。

[0028] 进一步的,氧化石墨烯的片材宽度为0.5-3μm,纳米导电填料的粒径为0.1-0.5μm。

[0029] 进一步的,第一团聚调节剂和/或第二团聚调节剂设置为酸性调节剂,pH控制在1.5-2,添加量与导电填料浆料质量比为(0.08-0.1):1,采用喷涂或涂布的方式涂布至导电填料浆料中,并进一步加热干燥。

[0030] 进一步的,金属层材质为含有铝或含铝的合金材料。

[0031] 进一步的,基体层为含有铝、铝铜合金的金属箔材;或复合集流体,其导电材质为铝或者铜铝合金材料。

[0032] 本发明中的有益效果:通过耐蚀的镍、铬及碳基导电填料,能够对集流体内的铝、铜等形成保护,并进一步通过在导电填料层中形成团聚体,并配合易挥发的溶剂形成的气体氛围,促进团聚体分散聚集在涂层的表层,一定程度增加了涂层表面大粒径颗粒的分布,进而会使得表面的粗糙度相对较高,易于与其他涂层结合;团聚体进一步设置为G0,并配合酸性的团聚调节剂,来进一步更为方便的调节形成涂层的粗糙度。

具体实施方式

[0033] 下面将结合本发明实施例,对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。

[0034] 一种多层结构集流体,包括:

[0035] 基体层,基体层可以是铝箔、铝铜合金等与酸反应的金属箔材,或者是高分子膜层,如PP、PET、PI等;或复合集流体,其导电材质为铝或者铜铝合金材料;

[0036] 导电层,设置在基体层的至少一个表面,其包括至少一组以依次复合的第一导电填料层、金属层和第二导电填料层为循环基体的单元层;

[0037] 其中,第一导电填料层和第二导电填料层包括形成在表层的均匀或不均匀分布的

团聚体,以增加金属层的附着能力;形成的团聚体的直径根据导电填料的粒径、性质以及涂层的厚度进行调整选择,如对于团聚体可以是平均直径为 $0.5-5\mu\text{m}$,也可以是 $5-10\mu\text{m}$ 等,形成的涂层表面粗糙度为对应涂层厚度的20%-50%左右。

[0038] 对于集流体的制备方法,如下:

[0039] S1提供可进行卷绕的基体层;

[0040] S2提供第一导电填料和第一团聚调节剂,以在基体层外表面形成第一导电填料层,这里外表面指代相对基体层靠外的一侧,下同;

[0041] S3在第一导电填料层外表面形成金属层;

[0042] S4提供第二导电填料和第二团聚调节剂,以在基体层外表面形成第二导电填料层;

[0043] S5按照实际需要,选择循环次数,得到一定厚度的集流体结构。

[0044] 其中,

[0045] 对于基体层为含铝金属箔材,其厚度按照实际需求,可以选择 $8-15\mu\text{m}$;对于基体层为高分子层或复合集流体,其厚度可以是 $3-15\mu\text{m}$;当然,其他厚度也可应当落入到本申请的保护范围内。

[0046] 第一导电填料层和第二导电填料层中的导电填料包括纳米级铬、镍、其金属合金及碳基填料或其组合,粒径选择 $50-200\text{nm}$,具有相对较好的耐蚀能力,能够一定程度保护集流体中的金属铝;并通过筛分后,选择粒径相对集中的导电填料颗粒分布分散至溶剂中,并控制固含量(质量计)为10-30%,第一导电填料层和第二导电填料层中的导电填料还包括粘结剂,粘结剂与导电填料的质量比为 $(0.02-0.05):1$,高速剪切分散;粘结剂为聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、SBR的至少一种。

[0047] 第一团聚调节剂和第二团聚调节剂包括下限阈值含量的分散剂和溶剂,溶剂可以是去离子水,当然溶剂宜选择较低沸点的溶剂,如乙醇、丙酮等,并也可在真空环境下进行干燥,使得干燥过程中溶剂更易挥发形成气体,一方面可以使得涂层固化后具有一定的孔洞,同时进一步推动少量团聚的导电颗粒朝向涂层表面移动,使得涂层表层大粒径颗粒分布出现不均匀的情况,也一定程度增大表面粗糙度。

[0048] 其中,对于下限阈值的标定,设置为导电填料在溶剂中发生少量团聚,并通过粒径分析仪测定,其粒径分布因团聚发生偏移的量,其因团聚的偏移量为5%-10%为宜,此时的分散剂添加量定义为下限阈值含量,以在形成的导电填料层溶液中,形成少量团聚颗粒的悬浮液。分散剂用量为导电填料质量的0.5%-5%,分散剂按照实际需求选择现有产品,如Disperbyk103、Disperbyk106、Solsperser3000、Solsperser13940、Solsperser17000等。

[0049] 取上层分散液涂布至基体层表面,进行干燥,涂布方式可通过刮涂、涂布机涂布、丝网印刷或喷涂方式;干燥时,第一节烘箱的温度为 $65-75^{\circ}\text{C}$,时间为20-30秒,第二节烘箱的温度为 $75-85^{\circ}\text{C}$,时间为15-30秒;第三节烘箱的温度为 $65-75^{\circ}\text{C}$,时间为5-20秒;形成的第一导电填料层和第二导电填料层的厚度为 $0.5-20\mu\text{m}$ 左右。

[0050] 对于金属层的形成,可以采用气相沉积(如蒸镀或溅镀)或水电镀的方式形成,厚度控制在 $0.1-1\mu\text{m}$ 左右;由于第一/第二导电填料层表面具有相对较大粒径颗粒物的沉积,其表面会具有较多的空隙,易于后续金属层的分子沉积在其孔隙中,增加金属层与导电填料层的作用。

[0051] 另外,本申请的进一步公开了一种团聚体的形成调节可控的集流体制备方法:

[0052] 其主要区别在于:

[0053] 步骤S2和S4中,导电填料层中包括纳米氧化石墨烯(氧化石墨烯的粒径为0.5-3 μ m)和纳米导电填料,导电填料可以是碳基导电填料,如导电石墨、导电炭黑或金属导电填料等,也可以是纳米金属粉体,粒径为0.1-0.5 μ m;G0的浓度控制在0.5-1g/L,导电填料的固含量控制在10%-30%,充分分散后,如高速剪切搅拌后进一步进行均质或超声,进行涂布;

[0054] 第一/第二团聚调节剂设置为酸性调节剂,如硫酸或盐酸溶液等,pH1.5-2左右,其添加量与导电填料浆料质量比为(0.08-0.1):1,采用喷涂或涂布的方式涂布至导电填料浆料中,并进一步加热干燥(干燥条件同上);此时,团聚调节剂与导电填料层浆料混合过程中,使得体系pH逐渐变为酸性,而G0在酸性条件下,会产生团聚,尤其是表层优先达到G0的团聚pH,并包裹少量导电填料,形成内部填充较为致密的核壳结构,利于后续进一步加工(质地较为紧密,强度更高,不易因挤压溃缩),形成的团聚体的粒径、含量可通过酸碱调节剂及G0含量动态调整,进而可控制表面的粗糙程度。

[0055] 对于金属层或集流体界面为含铝材料,如铝或者铜铝合金材料,酸性氛围下,也易与铝分子发生反应,进而产生轻微腐蚀,增加界面结合力;同理,生成的氢气也会使得相应涂层产生空隙,并使得表层富集相对较大粒径的团聚体。

[0056] 实施例一

[0057] S1提供可进行卷绕的基体层,基体层选择12 μ m铝箔;

[0058] S2提供第一导电填料和第一团聚调节剂,第一导电填料为100nm的镍粉,室温下分散在乙醇中,溶液中还添加有镍粉质量2%的聚偏二氟乙烯,第一导电镍粉的固含量控制在12%,第一团聚调节剂为乙醇中预先添加的分散剂Disperbyk103,并控制用量为0.8%,充分搅拌分散后制得悬浮液,其内形成少量团聚的镍粉(团聚量大约为8%),并立即进行涂布操作,涂布厚度约为5 μ m,干燥后,测得表面粗糙度Ra约为2.4 μ m;

[0059] S3在第一导电填料层外表面形成金属层,金属层为0.2 μ m的铝层,溅镀形成;

[0060] S4提供第二导电填料和第二团聚调节剂,以在基体层外表面形成第二导电填料层,第二导电填料和第二团聚调节剂相同,涂布干燥后得到表面三层集流体结构。

[0061] 实施例二

[0062] S1提供可进行卷绕的基体层,基体层选择8 μ mPP膜;

[0063] S2提供第一导电填料和第一团聚调节剂,第一导电填料为80nm的镍粉,(超声)分散在乙醇中,溶液中还添加有铝粉质量5%的SBR,第一导电镍粉的固含量控制在20%,第一团聚调节剂为乙醇中预先添加的分散剂Disperbyk106,并控制用量为1.5%,充分搅拌分散后制得悬浮液,其内形成少量团聚的镍粉(团聚量大约为5%),并立即进行涂布操作,涂布厚度约为10 μ m,干燥后,测得表面粗糙度Ra约为4.5 μ m;

[0064] S3在第一导电填料层外表面形成金属层,金属层为0.4 μ m的铝层,蒸镀形成;

[0065] S4提供第二导电填料和第二团聚调节剂,第二导电填料和实施例一中的第一团聚调节剂相同,涂布干燥后得到表面三层的集流体结构。

[0066] 实施例三

[0067] S1提供可进行卷绕的基体层,基体层选择10 μ mPP基底的复合集流体,其双面包括各1微米的铝层;

[0068] S2提供第一导电填料和第一团聚调节剂,第一导电填料为150nm的铬粉,分散在丙酮中,溶液中还添加有铝粉质量4%的聚偏二氟乙烯,第一导电镍粉的固含量控制在25%,第一团聚调节剂为乙醇中预先添加的分散剂Solspersperse3000,并控制用量为3%,充分搅拌分散后制得悬浮液,其内形成少量团聚的铬粉(团聚量大约为6%),并立即进行涂布操作,涂布厚度约为12 μm ,干燥后,测得表面粗糙度Ra约为5 μm ;

[0069] S3在第一导电填料层外表面形成金属层,金属层为0.8 μm 的铝层,蒸镀形成;

[0070] S4提供第二导电填料和第二团聚调节剂,第二导电填料包括1.5 μm 的氧化石墨烯和0.3微米的导电炭黑,形成的分散体系中,G0浓度控制在0.5g/L,体系的固含量控制在25%,第二团聚调节剂为稀硫酸溶液,pH为2,含量为导电填料浆料质量的8%,朝向浆料表面雾化喷涂;涂布的厚度约为20 μm ,干燥后,测得表面粗糙度为6.0 μm ,得到表面三层结构的复合集流体。

[0071] 实施例四

[0072] S1提供可进行卷绕的基体层,基体层选择8 μm PET基底的复合集流体,其双面包括各1微米的铝层;

[0073] S2提供第一导电填料和第一团聚调节剂,第一导电填料和第一团聚调节剂与实施例三的第二导电填料和第二团聚调节剂相同;

[0074] S3在第一导电填料层外表面形成金属层,金属层为0.1 μm 的铝层,蒸镀形成;

[0075] S4提供第二导电填料和第二团聚调节剂与S2中相同,区别在于,涂布的厚度约为10 μm ,干燥后,测得表面粗糙度为5.2 μm ,得到表面三层结构的复合集流体。

[0076] 实施例五

[0077] S1提供可进行卷绕的基体层,基体层选择7 μm PP基底的复合集流体,其双面包括各0.5微米的铝层;

[0078] S2提供第一导电填料和第一团聚调节剂,第一导电填料和第一团聚调节剂与实施例一中相同,区别在于涂布厚度约为2 μm ,干燥后表面粗糙度约为1.0 μm ;

[0079] S3在第一导电填料层外表面形成金属层,金属层为1 μm 的铝层,蒸镀形成;

[0080] S4提供第二导电填料和第二团聚调节剂与S2中相同。

[0081] S5重复一次单元层结构,形成表面具有六层的集流体结构。

[0082] 实施例六

[0083] 与实施例五的区别在于,S2、S4中单次涂布厚度为0.5 μm ,并控制团聚量大约为3%(分散剂添加量为1.5%),其中单次涂布后表面粗糙度约为0.15 μm ,仅涂覆一次。

[0084] 实施例七

[0085] 与实施例六的区别在于,S2中提供的第一导电填料包括0.5 μm 的氧化石墨烯片材和0.3微米的导电炭黑,形成的分散体系中,G0浓度控制在0.5g/L,体系的固含量控制在25%,第二团聚调节剂为稀硫酸溶液,pH为2,含量为导电填料浆料质量的8%,雾化喷涂;单次涂布厚度为0.3 μm 左右,表面粗糙度0.1 μm ;

[0086] S4中第二导电填料层选择50nm的镍粉,(超声)分散在乙醇中,溶液中还添加有铝粉质量5%的SBR,第一导电镍粉的固含量控制在20%,第一团聚调节剂为乙醇中预先添加的分散剂Disperbyk106,并控制用量为2.5%,充分搅拌分散后制得悬浮液,其内形成少量团聚的镍粉(团聚量大约为2%),并立即进行涂布操作单次涂布厚度为0.1 μm ,表面粗糙度

约为0.05 μm ;

[0087] 重复两次。

[0088] 对比例一:按照实施例一中正常分散剂添加量,配置相关浆料,其余条件相同,测得的表面粗糙度仅为1.3 μm 。

[0089] 剥离强度测试

[0090] 实施例一为135.3N/m,实施例二为125.8N/m,实施例三为142.3N/m,实施例四为148.6N/m,实施例五为140.7N/m.;实施例六为132.4N/m;实施例七为136.6N/m;对比例一为108.8N/m。

[0091] 通过酸性氛围下调节GO团聚的方式,能够进一步改善剥离强度,可能是因为与铝产生了一定的腐蚀,增加了涂层界面的渗透作用,进而提升了结合力,同时,由于形成团聚体的为分次涂布的方式,配合腐蚀产生的气体的推动,团聚主要发生在涂层表层,因此形成的涂层表面粗糙程度,产生的气体向外排出过程中也会使得大粒径的团聚体与导电填料间产生一定的气体冲出的孔洞,利于后续表层金属层形成过程中的金属层分子的渗透。

[0092] 本申请中,未详细说明的组分或工艺均为现有技术,其详细成分及工艺方法已为公知技术,在此不再赘述。

[0093] 在本发明的描述中,需要说明的是,术语中的“上、下、内和外”等指示的方位或位置关系,仅是为了便于描述本发明和简化描述,而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作,因此不能理解为对本发明的限制。此外,术语“第一、第二或第三”仅用于描述目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性。

[0094] 在本发明中,除非另有明确的规定和限定,术语“安装”、“相连”、“连接”、“固定”等术语应做广义理解,例如,可以是固定连接,也可以是可拆卸连接,或成一体;可以是机械连接,也可以是电连接;可以是直接相连,也可以通过中间媒介间接相连,可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系。对于本领域的普通技术人员而言,可以根据具体情况理解上述术语在本发明中的具体含义。

[0095] 以上所述,仅为本发明较佳的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变,都应涵盖在本发明的保护范围之内。