

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利说明书

(10) 申请公布号 CN 109309192 A

(43) 申请公布日 2019.02.05

(21) 申请号 CN201710632118.X

(22) 申请日 2017.07.28

(71) 申请人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号

(72) 发明人 张翠 林永寿 张明 鞠峰 韩昌隆

(74) 专利代理机构 北京五洲洋和知识产权代理事务所(普通合伙)

代理人 张向琨

(51) Int. CI

权利要求说明书 说明书 附图

(54) 发明名称

电极片及电化学储能装置

(57) 摘要

本申请提供一种电极片及电化学储能装置。所述电极片包括集流体以及活性材料层。所述电极片还包括导电涂层。所述导电涂层设置于集流体和活性材料层之间，且包括导电聚合物以及碳基导电材料。所述导电聚合物选自聚噻吩和聚阴离子的配合物。本申请的电极片可以使电化学储能装置具有较低的初始内阻，使电化

学储能装置具有良好的动力学性能，同时在电化学储能装置滥用时，提高电化学储能装置的安全性能，改善电化学储能装置的抗热冲击性能和过充性能，同时所述电化学储能装置还具有良好的循环性能和高温存储性能。

法律状态

法律状态公告日	法律状态信息	法律状态
2021-10-01	发明专利申请公布后的驳回	发明专利申请公布后的驳回
2019-03-05	实质审查的生效	实质审查的生效
2019-02-05	公开	公开

权 利 要 求 说 明 书

- 1.一种电极片,包括:
集流体;以及
活性材料层;
其特征在于,
所述电极片还包括导电涂层,设置于集流体和活性材料层之间,且包括导电聚合物以及碳基导电材料,所述导电聚合物选自聚噻吩和聚阴离子的配合物。
- 2.根据权利要求 1 所述的电极片,其特征在于,所述导电聚合物选自式 1、式 2、式 3 所示的化合物中的一种或几种;

在式 1、式 2、式 3 中,
 $m、y、q$ 为 $3\sim 500$ 的整数;
 $n、x、p$ 为整数且取值范围分别为 $m、y、q$ 的 $1/10\sim 1/3$;
 R
11
、 R
12
、 R
13
、 R
14
、 R
21
、 R
22
、 R

23

、R

24

、R

31

、R

32

、R

33

、R

34

各自独立地选自 H、F、Cl、Br、I、硝基、磺酸基、取代或未取代的碳原子数为 1~10 的烷烃基、取代或未取代的碳原子数为 2~10 的烯烃基、取代或未取代的碳原子数为 2~10 的炔烃基中的一种,其中,烷烃基、烯烃基、炔烃基还可被卤素原子、N 原子、O 原子、S 原子中的一种或几种取代;

R

15

、R

25

、R

35

各自独立地选自取代或未取代的碳原子数为 1~10 的烷烃基、取代或未取代的碳原子数为 2~10 的烯烃基、取代或未取代的碳原子数为 2~10 的炔烃基、磺酰基中的一种,其中,烷烃基、烯烃基、炔烃基还可被卤素原子、N 原子、O 原子、S 原子中的一种或几种取代。

3.根据权利要求 2 所述的电极片,其特征在于,所述导电聚合物选自下述化合物中的一种或几种;

- 4.根据权利要求 1 所述的电极片,其特征在于,所述碳基导电材料选自零维碳基导电材料、一维碳基导电材料、二维碳基导电材料、三维碳基导电材料中的一种或几种。
- 5.根据权利要求 4 所述的电极片,其特征在于,
所述零维碳基导电材料选自乙炔黑、导电炭黑、科琴黑中的一种或几种;
所述一维碳基导电材料选自碳纳米管、碳纤维、碳纳米线中的一种或几种;
所述二维碳基导电材料选自石墨烯、碳纳米带中的一种或几种;
所述三维碳基导电材料选自导电石墨。
- 6.根据权利要求 4 所述的电极片,其特征在于,
所述零维碳基导电材料的 D50 为 $5\text{nm}\sim 100\text{nm}$;
所述一维碳基导电材料的粒径 D50 为 $1\text{nm}\sim 200\text{nm}$;
所述二维碳基导电材料的粒径 D50 为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$;
所述三维碳基导电材料的粒径 D50 为 $3\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$
- 7.根据权利要求 1 所述的电极片,其特征在于,所述导电涂层的厚度为 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$
- 8.根据权利要求 1 所述的电极片,其特征在于,所述碳基导电材料的质量为所述导电涂层总质量的 $0.01\%\sim 20\%$ 。
- 9.根据权利要求 1 所述的电极片,其特征在于,所述电极片为正极片或所述电极片为负极片。
- 10.一种电化学储能装置,其特征在于,包括根据权利要求 1-9 中任一项所述的电极片。

说明书

<p>技术领域

本申请涉及储能装置领域,尤其涉及一种电极片及电化学储能装置。

背景技术

锂离子电池因具有工作电压高、比容量大、自放电小、循环寿命长、无记忆效应、环境友好等优点已经迅速占领了消费类电子市场并且在动力储能领域的应用急剧扩张。然而,锂离子电池的安全问题,尤其是锂离子电池滥用所造成的热失控已经成为锂离子电池应用过程中最大的隐患之一。滥用过程中,锂离子电池剧烈产热,无法及时散去的热量会引起锂离子电池内部严重的热量累积,最终导致锂离子电池热失控。

目前研发人员通常采用添加阻燃添加剂、使用陶瓷隔离膜以及具有温度敏感性的集流体等技术手段来改善锂离子电池的安全性能。在这些技术手段中有些会在改善锂离子电池安全性能的同时劣化锂离子电池的动力学性能有些则对锂离子电池的安全性能的改善效果还不够理想。锂离子电池的安全问题仍亟待解决尤其是在锂离子电池内部热量剧烈产生之前抑制锂离子电池内部的电化学反应这对提高锂离子电池的安全性能非常重要。

申请公布日为2016年3月2日,申请公布号为CN105375035A 的中国专利公开了一种包含双层涂层的集流体所述双层涂层由内至外依次为导电浆料涂层和导电聚合物 PEDOT:PSS 涂层。然而,该集流体由于含有双层涂层,因此制备工艺繁琐;此外,导电聚合物 PEDOT:PSS 涂层的导电性能较差,导致锂离子电池极化较严重,循环寿命较差,因此从集流体整体来看,该集流体的导电性变差,因此将会使得处于该集流体表面的活性材料层的极化变严重;再者,导电聚合物涂层与金属集流体之间存在导电浆料涂层,相当于电极片的双涂层处理,使得电极片整体质量和厚度极大增加,降低了锂离子电池质量和体积能量密度。

发明内容

鉴于背景技术中存在的问题,本申请的目的在于提供一种电极片及电化学储能装置,所述电极片可以使电化学储能装置具有较低的初始内阻,使电化学储能装置具有良好的动力学性能,同时在电化学储能装置滥用时改善电化学储能装置的安全性能,改善电化学储能装置的抗热冲击性能和过充性能,同时所述电化学储能装置还具有良好的循环性能和高温存储性能。

为了达到上述目的,在本申请的一方面,本申请提供了一种电极片,其包括集流体以及活性材料层。所述电极片还包括导电涂层。所述导电涂层设置于集流体和活性材料层之间,且包括导电聚合物以及碳基导电材料。所述导电聚合物选自聚噻吩和聚阴离子的配合物。

在本申请的另一方面,本申请提供了一种电化学储能装置,其包括本申请一方面的电极片。

相对于现有技术,本申请的有益效果为:

本申请的电极片可以使电化学储能装置具有较低的初始内阻,使电化学储能装置具有良好的动力学性能,同时在电化学储能装置滥用时,提高电化学储能装置的安全性能,改善电化学储能装置的抗热冲击性能和过充性能,同时所述电化学储能装置还具有良好的循环性能和高温存储性能。

具体实施方式

下面详细说明根据本申请的电极片及电化学储能装置。

首先说明根据本申请第一方面的电极片。

根据本申请第一方面的电极片包括集流体以及活性材料层。所述电极片还包括导电涂层。所述导电涂层设置于集流体和活性材料层之间。所述导电涂层包括导电聚合物以及碳基导电材料。所述导电聚合物选自聚噻吩和聚阴离子的配合物。

在根据本申请第一方面所述的电极片中,在常温下,由聚噻吩和聚阴离子的配合物构成的导电聚合物和碳基导电材料通常具有良好的导电性能,因此依靠导电聚合物和碳基导电材料,可以在导电涂层内部形成良好的电子通路,从而可保证活性材料层与集流体之间良好的导电性,使电化学储能装置具有较低的初始内阻和良好的动力学性能;当电化学储能装置发生热冲击、过充、短路等异常状况时,电化学储能装置内部的温度短时间内急剧上升(通常会上升至 100℃ 以上),此时导电涂层中导电聚合物会因自身链段扭转及脱掺杂效应而从导电子态转变成电子绝缘态,其电子导电性骤减的同时还伴随有热膨胀,其热膨胀会引起碳基导电材料的电子通路中断,从而最大程度地切断活性材料层与集流体之间的电子通道,抑制电化学储能装置内部的电化学反应,因此可以改善电化学储能装置的安全性能。

在根据本申请第一方面所述的电极片中,所述导电聚合物可选自式 1、式 2、式 3 所示的化合物中的一种或几种;在式 1、式 2、式 3 中, m 、 y 、 q 为 $3 \sim 500$ 的整数; n 、 x 、 p 为整数且取值范围分别为 m 、 y 、 p 的 $1/10 \sim 1/3$;R

11

、R

12

、R

13

、 R

14

、 R

21

、 R

22

、 R

23

、 R

24

、 R

31

、 R

32

、 R

33

、R

34

各自独立地选自 H、F、Cl、Br、I、硝基、磺酸基、取代或未取代的碳原子数为 1~10 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 2~10 的烯基、取代或未取代的碳原子数为 2~10 的炔基中的一种,其中,烷基、烯基、炔基还可被卤素原子、N 原子、O 原子、S 原子中的一种或几种取代;R

15

、R

25

、R

35

各自独立地选自取代或未取代的碳原子数为 1~10 的烷基、取代或未取代的碳原子数为 2~10 的烯基、取代或未取代的碳原子数为 2~10 的炔基、磺酰基中的一种,其中,烷基、烯基、炔基还可被卤素原子、N 原子、O 原子、S 原子中的一种或几种取代。

在根据本申请第一方面所述的电极片中,具体地,所述导电聚合物可选自下述化合物中的一种或几种;但本申请不限于此。

在根据本申请第一方面所述的电极片中,所述碳基导电材料可选自零维碳基导电材料、一维碳基导电材料、二维碳基导电材料、三维碳基导电材料中的一种或几种。

在根据本申请第一方面所述的电极片中,所述零维碳基导电材料、一维碳基导电材料、二维碳基导电材料、三维碳基导电材料的粒径没有具体的限制,可根据实际情况进行选择,优选地,所述零维碳基导电材料的 D50 为 $5\text{nm}\sim 100\text{nm}$, 所述一维碳基导电材料的粒径 D50 为 $1\text{nm}\sim 200\text{nm}$, 所述二维碳基导电材料的粒径 D50 为 $1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$; 所述三维碳基导电材料的粒径 D50 为 $3\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$

在根据本申请第一方面所述的电极片中,所述一维碳基导电材料的长度没有具体的限制,可根据实际需求进行选择,优选地,所述一维碳基导电材料的长度为 $0.01\mu\text{m}\sim 200\mu\text{m}$

在根据本申请第一方面所述的电极片中,所述零维碳基导电材料可选自乙炔黑、导电炭黑(SuperR、SuperS、350G、SP-Li)、科琴黑(EC-300J、ECP、EC-600JD)中的一种或几种;所述一维碳基导电材料可选自碳纳米管(CNT)、碳纤维(VGCF)、碳纳米线中的一种或几种;所述二维碳基导电材料可选自石墨烯(Gr)、碳纳米带中的一种或几种;所述三维碳基导电材料可选自导电石墨(SFG6、KS-6)。

在根据本申请第一方面所述的电极片中,当导电涂层的厚度较小时,其对电化学储能装置的安全性能的改善作用不明显,当导电涂层的厚度较大时,其又可能恶化电化学储能装置在正常工作温度下的动力学性能。因此,优选地,所述导电涂层的厚度可为 $0.1\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$

在根据本申请第一方面所述的电极片中,若碳基导电材料的含量较少,其无法组成良好的电子通道,从而影响电化学储能装置正常工作温度下的动力学性能;若碳基导电材料的含量较多,则当电化学储能装置过热时,电子通道难以被有效破坏,从而无法及

时阻断电子源,影响对电化学储能装置安全性能的改善。因此,优选地,所述碳基导电材料的质量为所述导电涂层总质量的 0.01%~20% 。

在根据本申请第一方面所述的电极片中,所述集流体的种类没有具体的限制,可根据实际情况进行选择。具体地,所述集流体可为金属箔,所述金属箔的种类没有具体的限制,可根据实际情况进行选择。优选地,所述集流体可选自银箔、铜箔、铝箔、不锈钢箔、镍箔中的一种或几种。

在根据本申请第一方面所述的电极片中,根据所选用的金属箔的不同,所述集流体为正极集流体或所述集流体为负极集流体,相应地,所述电极片为正极片或所述电极片为负极片。

在根据本申请第一方面所述的电极片中,所述集流体的厚度没有具体的限制,可根据实际情况进行选择。

在根据本申请第一方面所述的电极片中,所述活性材料层中的活性材料可为正极活性材料或所述活性材料层中的活性材料可为负极活性材料,所述正极活性材料、负极活性材料的种类没有具体的限制,可根据实际需求进行选择。具体地,所述正极活性材料可选自锂的过渡金属氧化物中的一种或几种,优选地,所述正极活性材料选自 LiCoO_2

2

、 LiNi

x

Co

y

Mn

(1-x-y)

0

2

、LiNi

x

Co

y

Al

(1-x-y)

0

2

、LiNi

x

Mn

1-x

0

2

、LiNiO

2

、LiMnO

2

、Li

2

MnO

4

中的一种或几种,其中, x、 y、 x+y 均小于 1;所述负极活性材料可选自人造石墨、天然石墨、硅、软碳、硬碳、硅氧化物、硅碳复合物中的一种或几种。

其次说明根据本申请第二方面的电化学储能装置。

根据本申请第二方面所述的电化学储能装置包括根据本申请第一方面所述的电极片。

在根据本申请第二方面所述的电化学储能装置中,所述电化学储能装置包括正极片、负极片、隔离膜、包装壳以及电解质等。根据本申请第一方面所述的集流体既可以用于电化学储能装置的正极片也可以用于负极片。在本申请的实施例中仅示出本申请第一方面所述的集流体用于电化学储能装置的正极的实施例但本申请不限于此。

在根据本申请第二方面所述的电化学储能装置中需要说明的是,所述电化学储能装置可为超级电容器、锂离子电池或钠离子电池。在本申请的实施例中仅示出电化学储能装置为锂离子电池的实施例但本申请不限于此。

在锂离子电池中,所述电解质可为液体电解质,所述电解质可包括锂盐以及有机溶剂。

在锂离子电池中,所述锂盐的具体种类不受限制。具体地,所述锂盐可选自 LiPF

6

、LiBF

4

、LiN(SO

2

F)

2

(简写为 LiFSI)、LiN(CF

3

S0

2

)

2

(简写为 LiTFSI)、LiClO

4

、LiAsF

6

、LiB(C

2

0

4

)

2

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/007114022120010005>