



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113497217 B

(45) 授权公告日 2024.02.23

(21) 申请号 202010195933.6

CN 109887991 A, 2019.06.14

(22) 申请日 2020.03.19

CN 104600244 A, 2015.05.06

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 110462885 A, 2019.11.15

申请公布号 CN 113497217 A

CN 110660966 A, 2020.01.07

(43) 申请公布日 2021.10.12

CN 104347842 A, 2015.02.11

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院

CN 108258193 A, 2018.07.06

地址 518057 广东省深圳市南山区高新园

CN 107482166 A, 2017.12.15

南区粤兴一道18号香港理工大学产学

CN 1983681 A, 2007.06.20

研大楼205室

CN 1877878 A, 2006.12.13

CN 110867560 A, 2020.03.06

(72) 发明人 姚海民 郭镇斌

KR 20150028663 A, 2015.03.16

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所

KR 20020093536 A, 2002.12.16

44237

CN 109216754 A, 2019.01.15

专利代理师 高星

Tsuda, Takashi等. "Relationship

(51) Int. Cl.

between Pore Design on Current

H01M 4/13 (2010.01)

Collectors, the Reaction Temperature and

H01M 4/134 (2010.01)

the Rate of Li+ Ion Pre-doping Reaction

H01M 4/139 (2010.01)

to Laminated Graphite/Porous Current

H01M 4/1395 (2010.01)

Collector Anodes". 《ELECTROCHEMISTRY》

H01M 10/0525 (2010.01)

.2017, 第85卷卷(第第4期期), 第186-194页.

曲晓雷等. Si基锂离子电池负极材料的纳米

化和合金化. 《中国材料进展》. 2018, (第04期),

(56) 对比文件

审查员 樊金鹏

WO 2018094783 A1, 2018.05.31

权利要求书2页 说明书9页 附图5页

CN 104538584 A, 2015.04.22

(54) 发明名称

电极及其制备方法、电池

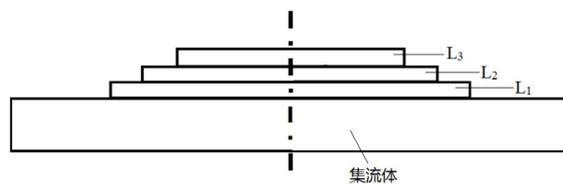
了电极材料层与集流体间界面的抗分层能力,从

而减轻嵌锂/脱锂过程中如硅基负极材料等电极

材料巨大的体积变化对电池性能的负面影响。

(57) 摘要

本发明属于能源装置技术领域,尤其涉及一种电极及其制备方法、电池。本发明提供的电极,包括:集流体和电极材料层,电极材料层设置在集流体上,且电极材料层包括至少两个叠层单元,叠层单元沿电极材料层的厚度方向依次层叠设置;将距离集流体最近的叠层单元标记为L₁,将距离集流体最远的电极材料层标记为L_m,按照叠层单元与集流体的距离由近到远的顺序,将设置在L₁和L_m之间的多个叠层单元依次命名为L₂、...、L_{m-1};其中,叠层单元在集流体上的投影面积大小为:L₁>L₂>...>L_{m-1}>L_m。如此,有效增强



CN 113497217 B

1. 一种电极,其特征在于,包括:集流体和电极材料层,所述电极材料层设置在所述集流体上,且所述电极材料层包括至少两个叠层单元,所述叠层单元沿所述电极材料层的厚度方向依次层叠设置;

将距离所述集流体最近的叠层单元标记为 L_1 ,将距离所述集流体最远的电极材料层标记为 L_m ,按照所述叠层单元与所述集流体的距离由近到远的顺序,将设置在 L_1 和 L_m 之间的多个叠层单元依次命名为 L_2 、 \dots 、 L_{m-1} ;

其中,各所述叠层单元在所述集流体上的正投影面积大小为: $L_1 > L_2 > \dots > L_{m-1} > L_m$;

各所述叠层单元同轴设置在所述集流体上,各所述叠层单元由相同的电极浆料制备得到,电极材料层的厚度沿集流体的平面方向由集流体的某一中心向外逐渐递减;

所述叠层单元的个数为4-15个,所述叠层单元的厚度为4-10微米。

2. 根据权利要求1所述的电极,其特征在于,所述叠层单元的个数为4-7个;和/或所述叠层单元的厚度为4-7微米。

3. 根据权利要求1所述的电极,其特征在于,所述电极材料层包括以下成分:活性材料、导电剂和粘结剂,所述活性材料、所述导电剂和所述粘结剂的重量比为(10-90):(5-45):(5-45)。

4. 根据权利要求3所述的电极,其特征在于,所述活性材料选自硅基材料、锆基材料、砷基材料、铝基材料、钠基材料、锡基材料中的任一种;和/或

所述导电剂选自碳纤维、石墨烯、炭黑和碳纳米管中的至少一种;和/或

所述粘结剂选为聚偏氟乙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸和海藻酸钠中的至少一种。

5. 一种电极的制备方法,其特征在于,包括:在集流体上沉积形成电极材料层,所述电极材料层包括至少两个叠层单元,所述叠层单元沿所述电极材料层的厚度方向依次层叠设置;

其中,在集流体上沉积形成电极材料层的步骤包括:

S01、在集流体上沉积形成叠层单元 L_1 ;

S02、在所述叠层单元 L_1 上依次沉积形成叠层单元 L_2 、 \dots 、 L_{m-1} 和 L_m ;

所述叠层单元在所述集流体上的投影面积大小为: $L_1 > L_2 > \dots > L_{m-1} > L_m$;

各所述叠层单元同轴设置在所述集流体上,各所述叠层单元由相同的电极浆料制备得到,电极材料层的厚度沿集流体的平面方向由集流体的某一中心向外逐渐递减;

所述叠层单元的个数为4-15个,所述叠层单元的厚度为4-10微米。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,在集流体上沉积形成电极材料层的步骤利用了掩膜版,所述掩膜版上设置有贯穿其厚度的沉积图案区;

沉积时,将所述掩膜版与所述集流体并列设置,并使得所述沉积图案区正投影于待沉积区域。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述沉积采用喷涂法、磁控溅射法、雾化法和脉冲激光法中的至少一种;和/或

所述沉积的时间为5-60秒;和/或

所述沉积使用沉积装置,所述沉积装置包括喷头,所述喷头与所述待沉积区域的距离为5-100厘米。

8. 根据权利要求5至7任一项所述的制备方法,其特征在于,在集流体上沉积形成电极材料层的步骤中,在所述集流体上沉积电极浆料,进行固化处理,获得电极材料层;

以所述电极浆料的总重量为100%计算,所述电极浆料包括以下重量百分含量组分:

活性材料 10%-90%;

导电剂 5%-45%;

粘结剂 5%-45%;

溶剂为余量。

9. 根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于,所述活性材料选自硅基材料、锗基材料、砷基材料、铝基材料、钠基材料和锡基材料中的任一种;和/或

所述导电剂选自碳纤维、石墨烯、炭黑和碳纳米管中的至少一种;和/或

所述粘结剂选为聚偏氟乙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸和海藻酸钠中的至少一种;和/或

进行固化处理的步骤中,温度为60°C-120°C,时间为2-8小时。

10. 一种电池,包括负电极,其特征在于,所述负电极包括:权利要求1至4任一项所述的电极,或由权利要求5至9任一项所述的制备方法制得的电极。

电极及其制备方法、电池

技术领域

[0001] 本发明属于能源装置技术领域,尤其涉及一种电极及其制备方法、电池。

背景技术

[0002] 作为一种储能元件,锂离子电池(LIB)在电动汽车和可穿戴电子产品等新兴产业中都有着广泛的应用。然而,当前的锂离子电池的性能,包括容量、可循环性和负载量,不能满足产业日益发展的要求,开发高性能锂离子电池迫在眉睫。作为其性能的主要指标之一,锂离子电池的容量在很大程度上取决于所用的电极材料。传统的碳基负极材料表现出令人满意的循环性能,但是,其理论容量仅为372mAh/g。与碳材料相比,许多负极材料具有较高的容量,但它们都受限于同一个问题,即充放电过程中的体积膨胀问题。例如,硅(Si)具有最高的理论容量(4200mAh/g),且在地壳中具有丰富的储量,极具潜力成为下一代锂电池负极材料。然而,由于在嵌锂/脱锂过程中硅会发生巨大的体积变化(300%-400%),导致电极材料层的损伤和性能的快速衰退,因此,目前硅基锂离子电池的循环寿命相对较短。

[0003] 为了有效利用硅材料的高容量,解决其体积变化所带来的问题是关键。为了更好地解决该问题,人们做出了多种尝试,例如:1)在硅颗粒上施加涂层以抑制其在嵌锂/脱锂化过程中的体积变化,然而,在某些情况下,该涂层可能会加速硅颗粒的破裂;2)在硅中引入各种中空结构如多孔硅或卵黄-壳结构(yolk-shell structured),以吸收锂化引起的体积变化,然而,该技术的制造工艺复杂,不适合批量生产;3)将电极材料层分割离散成岛状结构,但是,该方法会大大降低活性物质的质量负载,在工业上的适用性有限;4)中国专利(CN201810687494.3)尝试了将电极材料中的硅含量进行梯度化,然而,该技术仍限于实验室,未投入工业化生产。因而,如何更加有效地解决由于硅纳米负极材料在嵌锂/脱锂过程中发生体积变化而导致锂离子电池的循环稳定性和电化学性能退化的问题,仍有待进一步探索与完善。

发明内容

[0004] 本发明的主要目的在于提供一种电极材料,旨在解决现有硅纳米负极材料在嵌锂/脱锂过程中发生体积变化而导致电池的循环稳定性和电化学性能退化的问题。

[0005] 本发明的另一目的在于提供一种上述电极材料的制备方法。

[0006] 本发明的又一目的在于提供一种电池。

[0007] 为实现上述发明目的,本发明提供的技术方案如下:

[0008] 第一方面,本发明提供了一种电极,包括:集流体和电极材料层,所述电极材料层设置在所述集流体上,且所述电极材料层包括至少两个叠层单元,所述叠层单元沿所述电极材料层的厚度方向依次层叠设置;

[0009] 将距离所述集流体最近的叠层单元标记为 L_1 ,将距离所述集流体最远的电极材料层标记为 L_m ,按照所述叠层单元与所述集流体的距离由近到远的顺序,将设置在 L_1 和 L_m 之间的多个叠层单元依次命名为 L_2 、 \dots 、 L_{m-1} ;

[0010] 其中,所述叠层单元在所述集流体上的投影面积大小为: $L_1 > L_2 > \dots > L_{m-1} > L_m$ 。

[0011] 第二方面,本发明提供了一种电极的制备方法,包括:在集流体上沉积形成电极材料层,所述电极材料层包括至少两个叠层单元,所述叠层单元沿所述电极材料层的厚度方向依次层叠设置;

[0012] 其中,在集流体上沉积形成电极材料层的步骤包括:

[0013] S01、在集流体上沉积形成叠层单元 L_1 ;

[0014] S02、在所述叠层单元 L_1 上依次沉积形成叠层单元 L_2 、 \dots 、 L_{m-1} 和 L_m ;

[0015] 所述叠层单元在所述集流体上的投影面积大小为: $L_1 > L_2 > \dots > L_{m-1} > L_m$ 。

[0016] 第三方面,本发明提供了一种电池,包括负电极,所述负电极包括:前述电极,或由上述制备方法制得的电极。

[0017] 本发明提供的电极,主要由集流体以及设置在集流体上的电极材料层组成,电极材料层包括至少两个叠层单元,叠层单元沿电极材料层的厚度方向依次层叠设置,按照叠层单元与集流体的距离由小到大的顺序,电极材料层中的叠层单元可依次命名为 L_1 、 L_2 、 \dots 、 L_{m-1} 和 L_m ,且各叠层单元在集流体上的正投影面积大小为: $L_1 > L_2 > \dots > L_{m-1} > L_m$ 。通过将该电极材料层中的各叠层单元如此设置,形成“汉诺塔”式结构,电极厚度不均一,避免了电极材料体积变化响应导致的电极材料层与集流体间界面所受剪切应力过度集中的问题,使得界面所受剪切应力均匀分散,有效增强了电极材料层与集流体间界面的抗分层能力,从而减轻嵌锂/脱锂过程中如硅基负极材料等电极材料巨大的体积变化对电池性能的负面影响,进而提高电池的循环稳定性和电化学性能。

[0018] 本发明提供的电极的制备方法,通过在集流体上依次沉积形成叠层单元 L_1 、 L_2 、 \dots 、 L_{m-1} 和 L_m ,以制备获得上述具有“汉诺塔”式结构的电极,方法简单,操作简便,可实现批量化生产。

[0019] 本发明提供的电池,其负电极包括前述电极或由上述制备方法制得的电极,该负电极为具有“汉诺塔”式结构的电极,可有效减轻嵌锂/脱锂过程中如硅基负极材料等电极材料巨大的体积变化对电池性能的负面影响,经实验测试,相对于现有采用厚度均一的负极的电池,该电池的循环稳定性和电化学性能得到了显著提升。

附图说明

[0020] 图1为本发明一实施例提供的电极的截面结构示意图;

[0021] 图2为“汉诺塔”式结构示意图(左图)和本发明另一实施例提供的电极的截面结构示意图;

[0022] 图3为本发明实施例1的电极的制备流程简图;

[0023] 图4为测试例1中直接喷涂在集流体上的叠层单元 L_1 的厚度与喷涂时间的关系曲线图;

[0024] 图5为测试例1中喷涂在烘干后的叠层单元 L_1 上的涂层厚度与喷涂时间的关系曲线图;

[0025] 图6为测试例2中分别采用实施例1-2和对比例1-2的电极作为负极制得的电池在210mA/g电流密度和0.01-1.2V电压下测试的平均质量比容量曲线;

[0026] 图7为测试例2中分别采用实施例1-2和对比例1-2的电极作为负极制得的电池在

选定循环中各电极的质量比容量比较图；

[0027] 图8为测试例2中采用实施例2的电极作为负极制得的电池的恒流充放电曲线；

[0028] 图9为测试例2中采用对比例1的电极作为负极制得的电池的恒流充放电曲线；

[0029] 图10为测试例2中采用实施例2和对比例1的电极作为负极制得的电池的倍率性能对比结果。

具体实施方式

[0030] 为了使本发明要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合实施例,对本发明进行进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0031] 本发明实施例说明书中所提到的各组分的质量不仅仅可以指代各组分的具体含量,也可以表示各组分间质量的比例关系,因此,只要是按照本发明实施例说明书组合物各分组的含量按比例放大或缩小均在本发明实施例说明书公开的范围之内。具体地,本发明实施例说明书中所述的质量可以是 μg 、 mg 、 g 、 kg 等化工领域公知的重量单位。

[0032] 需要说明的是,当元件被称为“设置于”另一元件上时,它可以直接在另一个元件上或者间接在该另一个元件上;当元件被称为“至少两个”或“多个”时,是指该元件的个数不止1个,应理解的是为2个以上,包括但不限于3个、5个、7个等。

[0033] 如图1所示,本发明实施例提供了一种电极,包括:集流体和电极材料层,电极材料层设置在集流体上;此外,电极材料层包括至少两个叠层单元,叠层单元沿电极材料层的厚度方向依次层叠设置,将距离集流体最小的叠层单元标记为 L_1 ,将距离集流体最大的电极材料层标记为 L_m ,按照叠层单元与集流体的距离由小到大的顺序,将设置在 L_1 和 L_m 之间的多个叠层单元依次命名为 L_2 、 \dots 、 L_{m-1} ,同时,各叠层单元在集流体上的正投影面积大小为: $L_1 > L_2 > \dots > L_{m-1} > L_m$ 。

[0034] 本发明实施例提供的电极,主要由集流体以及设置在集流体上的电极材料层组成,电极材料层包括至少两个叠层单元,叠层单元沿电极材料层的厚度方向依次层叠设置,按照叠层单元与集流体的距离由小到大的顺序,电极材料层中的叠层单元可依次命名为 L_1 、 L_2 、 \dots 、 L_{m-1} 和 L_m ,且叠层单元在集流体上的投影面积大小为: $L_1 > L_2 > \dots > L_{m-1} > L_m$ 。通过将该电极材料层中的各叠层单元如此设置,形成“汉诺塔”式结构,电极厚度不均一,避免了电极材料体积变化响应导致的电极材料层与集流体间界面所受剪切应力过度集中的问题,使得界面所受剪切应力均匀分散,有效增强了电极材料层与集流体间界面的抗分层能力,从而减轻嵌锂/脱锂过程中如硅基负极材料等电极材料巨大的体积变化对电池性能的负面影响,进而提高电池的循环稳定性和电化学性能。

[0035] 作为一种实施方式,各所述叠层单元同轴设置在所述集流体上,例如叠层单元与集流体相互平行的一面为圆形,以该圆形的圆心为轴,多个叠层单元同轴设置在所述集流体上。通过上述设置,使得电极材料层的厚度沿集流体的平面方向由集流体的某一中心向外逐渐递减,递减方式可以是连续递减,也可以是非连续的逐级递减,当叠层单元厚度足够大,且叠层单元个数较少时,电极材料层的厚度呈非连续的逐级递减,如图2的左图所示,类似“汉诺塔”式结构;当叠层单元厚度足够小,且叠层单元个数足够多时,电极材料层的厚度呈连续的逐级递减,如图2的右图所示,电极材料层形成中间高两边低的结构。

[0036] 设置在集流体上的电极材料层中的叠层单元个数为2个以上,优选为2-15个,在该数量范围内电极的循环稳定性和电化学性能优异,且电极的电化学性能与叠层单元个数呈正相关。在具体实施例中,叠层单元个数为3、4、5、6或7个。

[0037] 可以理解的是,叠层单元 L_1 、 L_2 、 \dots 、 L_{m-1} 和 L_m 中, m 为泛指2以上的数值,例如: m 为2时,叠层单元的个数为2; m 为3时,叠层单元的个数为3; m 为7时,叠层单元的个数为7; m 为15时,叠层单元的个数为15...

[0038] 作为一种实施方式,叠层单元的厚度为1-10微米。当叠层单元厚度大于10微米时,电极的负载量过高,影响电极的电化学性能。在具体实施例中,叠层单元的厚度为4、5、6或7微米。

[0039] 具体地,集流体作为电极材料层的载体,具有一定的机械强度的同时还具有一定的导电性,其材料和厚度可参考本领域的常规集流体,如一些实施例中,集流体选为铜箔,厚度为5-20 μm 。

[0040] 电极材料层作为电极的活性材料层,电池的电化学性能在很大程度上取决于该电极材料层。一些实施例中,电极材料层包括以下成分:活性材料、导电剂和粘结剂,活性材料、导电剂和粘结剂的重量比为(10-90):(5-45):(5-45)。该用量范围下的导电剂和粘结剂均匀分散,可均匀地附着在活性材料的颗粒表面,导电剂相互连通,形成电子传输网络;粘结剂确保电极材料层中各物质的结合强度和机械稳定性;活性材料分散均匀、整齐排列,形成从电极表面到集流体的垂直孔道,确保电解液充分浸润,实现锂离子的快速传输。

[0041] 其中,活性材料选为在嵌锂/脱锂过程中会发生体积变化的活性材料,一些实施例中,活性材料选自硅基材料、锆基材料、砷基材料、铝基材料、钠基材料、锡基材料中的任一种,优选为硅基材料,例如硅纳米颗粒。在具体实施例中,活性材料选为直径小于150nm的硅纳米颗粒,优选为50-150nm,该活性材料在电池循环过程中不易破裂,有利于保持电极的性能。

[0042] 导电剂可选为本领域常规的导电剂,如一些实施例中,导电剂选自乙炔黑、碳纤维、石墨烯、科琴黑、炭黑和碳纳米管中的至少一种。

[0043] 粘结剂可选为本领域常规的粘结剂,如一些实施例中,粘结剂选为聚偏氟乙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸和海藻酸钠中的至少一种。

[0044] 在具体实施例中,电极材料层的制备原料包括:硅纳米颗粒、乙炔黑和聚偏氟乙烯,且硅纳米颗粒、乙炔黑和聚偏氟乙烯的重量比为3:1:1。

[0045] 值得注意的是,由于叠层单元为构成电极材料层的单元,叠层单元的材料和性质应与上述电极材料层的基本一致,为节省篇幅,此处不展开一一赘述。

[0046] 经测试,与现有具有均一厚度的电极材料层的电极相比,本发明实施例上述提供的电极可显著提升电池的循环性能和电化学性能。

[0047] 基于上述技术方案,本发明实施例还提供了一种上述电极的制备方法和电池。

[0048] 相应的,本发明实施例提供的一种电极的制备方法,包括:在集流体上沉积形成电极材料层,所述电极材料层包括至少两个叠层单元,所述叠层单元沿所述电极材料层的厚度方向依次层叠设置;

[0049] 其中,在集流体上沉积形成电极材料层的步骤包括:

[0050] S01、在集流体上沉积形成叠层单元 L_1 ;

[0051] S02、在所述叠层单元 L_1 上依次沉积形成叠层单元 L_2 、 \cdots 、 L_{m-1} 和 L_m ；

[0052] 各所述叠层单元在所述集流体上的正投影面积大小为： $L_1 > L_2 > \cdots > L_{m-1} > L_m$ 。

[0053] 本发明实施例提供的电极的制备方法，通过在集流体上依次沉积形成叠层单元 L_1 、 L_2 、 \cdots 、 L_{m-1} 和 L_m ，获得上述具有“汉诺塔”式结构的电极，方法简单，操作简便，可实现批量化生产。

[0054] 其中，电极材料层与上文所述的电极材料层基本相同，具有与上文所述电极材料层相同的性质。

[0055] 具体地，在集流体上沉积形成电极材料层，以使得电极材料层层叠设置在集流体上，且电极材料层包括至少两个叠层单元，叠层单元沿电极材料层的厚度方向依次层叠设置，以制得电极。

[0056] 将至少两个叠层单元层叠设置在集流体上的步骤，可参考本领域的常规操作，例如采用喷墨打印法、直式墨水书写法、喷涂法、磁控溅射法、刮涂法等，使得最终形成的电极材料层具有“汉诺塔”式结构即可。

[0057] 作为一种实施方式，在集流体上沉积形成电极材料层的步骤利用了掩膜版，掩膜版上设置有贯穿其厚度的沉积图案区；

[0058] 沉积时，将掩膜版与集流体并列设置，并使得沉积图案区正投影于待沉积区域。

[0059] 采用上述方法，可促进使用喷涂法，较使用喷墨打印法、直式墨水书写法和磁控溅射法等方法大大节约了制备成本；另一方面，可通过控制沉积图案区的开口面积来灵活调节电极材料层在待沉积区域上的投影面积，有利于制备具有汉诺塔式结构的电极，并提高沉积精度，提高产品良率。

[0060] 一些具体实施例中，步骤S01中，在集流体上沉积形成叠层单元时，掩膜版上设置的沉积图案区标记为 A_1 ；步骤S02中，在所述叠层单元 L_1 上依次沉积形成叠层单元 L_2 、 \cdots 、 L_{m-1} 和 L_m 时，掩膜版上设置的沉积图案区分别标记为 A_2 、 \cdots 、 A_{m-1} 和 A_m 。此外， A_1 、 A_2 、 \cdots 、 A_{m-1} 和 A_m 分别与叠层单元 L_1 、 L_2 、 \cdots 、 L_{m-1} 和 L_m 一一对应，沉积图案区在所述集流体上的正投影面积大小为： $A_1 > A_2 > \cdots > A_{m-1} > A_m$ 。

[0061] 更为具体地，上述掩膜版的材料种类和厚度可参考本领域常规使用的掩膜版，且设置在该掩膜版上的沉积图案区的具体结构，可根据所要制备的电极材料层进行灵活调整。

[0062] 本申请说明书中，“并列设置”指的是掩膜版能够全投影于集流体上，掩膜版和集流体间可存在空间距离，也可以指的掩膜版叠合在集流体的情况。

[0063] 进一步，通过调整上述沉积参数，有利于提升电极的循环性能和电化学性能。

[0064] 一些实施例中，沉积的时间优选为5-60秒，具体为5、10、25或60秒。

[0065] 一些实施例中，沉积使用沉积装置，所述沉积装置包括喷头，所述喷头与所述待沉积区域的距离优选为5-100厘米，具体为20厘米。

[0066] 一些实施例中，沉积采用喷涂法、磁控溅射法、雾化法和脉冲激光法中的至少一种，优选为喷涂法。

[0067] 在具体实施例中，沉积采用喷枪进行喷涂，喷枪的喷头与待沉积区域的垂直距离为20厘米，喷涂时间为5-60秒。

[0068] 作为一种实施方式，在集流体上沉积形成电极材料层的步骤中，在所述集流体上

沉积电极浆料,进行固化处理,获得电极材料层;

[0069] 以所述电极浆料的总重量为100%计算,所述电极浆料包括以下重量百分含量组分:

[0070] 活性材料 10%-90%;

[0071] 导电剂 5%-45%;

[0072] 粘结剂 5%-45%;

[0073] 溶剂为余量。

[0074] 通过采用将电极浆料沉积在集流体上的方法,制备电极材料层,方法简单,易于规模化操作。同时,通过调节活性材料、导电剂和粘结剂在上述范围,有利于获得具有良好分散性能的电极浆料,在最终制得的电极材料层中,导电剂和粘结剂均匀分散,可均匀地附着在活性材料的颗粒表面,导电剂相互连通,形成电子传输网络;粘结剂确保电极材料层中各物质的结合强度和机械稳定性;活性材料分散均匀、整齐排列,形成从电极表面到集流体的垂直孔道,确保电解液充分浸润,实现锂离子的快速传输。

[0075] 一些实施例中,活性材料选自硅基材料、锗基材料、砷基材料、铝基材料、钠基材料、锡基材料中的任一种。

[0076] 一些实施例中,导电剂选自乙炔黑、碳纤维、石墨烯、科琴黑、炭黑和碳纳米管中的至少一种。

[0077] 一些实施例中,粘结剂选为聚偏氟乙烯、丁苯橡胶、羧甲基纤维素、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸和海藻酸钠中的至少一种。

[0078] 一些实施例中,进行固化处理的步骤中,温度为60°C-120°C,时间为2-8小时。

[0079] 为了进一步提高增强各颗粒间的接触,在上述步骤S02之后,可将制得的电极作进一步模压。一些实施例中,制得的电极置于120°C的真空烘箱中干燥12小时,并采用规格至少大于沉积图案区A_m的冲模下压。

[0080] 相应的,本发明实施例提供的一种电池,包括负电极,所述负电极包括:前述电极,或由上述制备方法制得的电极。

[0081] 本发明实施例提供的电池,其负电极包括前述电极或由上述制备方法制得的电极,该负电极为具有“汉诺塔”式结构的电极,可有效减轻嵌锂/脱锂过程中如硅基负极材料等电极材料巨大的体积变化对电池性能的负面影响,经实验测试,相对于现有采用厚度均一的负极的电池,该电池的循环稳定性和电化学性能得到了显著提升。

[0082] 本发明实施例提供的电池可选为本领域常规的离子电池,包括但不限于锂离子电池、镁离子电池和钠离子电池等,一些实施例中,所述电池为锂离子电池。

[0083] 为使本发明上述实施细节和操作能清楚地被本领域技术人员理解,以及本发明实施例一种电极及其制备方法、电池的进步性能显著地体现,以下通过实施例对本发明的实施进行举例说明。

[0084] 实施例1

[0085] 本实施例提供了一种电极,如图1所示,包括:集流体以及设置在集流体上的电极材料层,电极材料层由3个叠层单元L₁、L₂和L₃沿电极材料层的厚度方向依次层叠而成。

[0086] 上述电极的具体制备方法包括以下步骤:

[0087] 1) 制备电极浆料:在3mL的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中加入0.3g纳米硅颗粒、0.1g

乙炔黑和0.1g聚偏氟乙烯(PVDF),充分混合;

[0088] 2) 将电极浆料置于喷枪中,将喷枪的喷头位置调节至距离集流体20cm处,使用沉积图案区的圆孔直径为15mm的掩膜版与集流体并列设置,并使得沉积图案区全投影于待沉积区域,连续喷涂10s后在80℃温度下固化3小时,获得叠层单元L₁,如图3所示,经测试,该叠层单元厚度约为6μm;

[0089] 3) 保持喷涂的位置不变,将掩膜版替换为沉积图案区的圆孔直径为10mm的掩膜版,按照步骤2) 相同的方法,连续喷涂60s后在80℃温度下固化3小时,获得叠层单元L₂,如图3所示,经测试,电极材料层的厚度约为13μm,厚度较步骤2) 增加了约7微米;

[0090] 4) 保持喷涂的位置不变,将掩膜版替换为沉积图案区的圆孔直径为5mm的掩膜版,按照步骤2) 相同的方法,连续喷涂60s后在80℃温度下固化3小时,获得叠层单元L₃,如图3所示,经测试,电极材料层的厚度约为20μm,厚度较步骤3) 增加了约7微米;

[0091] 5) 将步骤4) 制得的电极置于120℃的真空烘箱中干燥12小时,并采用直径为15mm的冲头冲下。

[0092] 实施例2

[0093] 本实施例提供了一种电极,包括:集流体以及设置在集流体上的电极材料层,电极材料层由7个叠层单元L₁、L₂、L₃、L₄、L₅、L₆和L₇沿电极材料层的厚度方向依次层叠而成。

[0094] 该电极的具体制备方法与实施例1的基本相同,不同的是每次使用的掩膜版中沉积图案区的圆孔直径大小和喷涂时间。

[0095] 具体地,实施例1和实施例2的具体工艺参数如表1所示。

[0096] 表1

	叠层单元	圆孔直径 (mm)	喷涂时间 (s)	固化时间 (h)	干燥后层厚 (μm)
实施例 1	L ₁	15	10	3	6
	L ₂	10	60	3	7
	L ₃	5	60	3	7
[0097] 实施例 2	L ₁	14	5	3	4
	L ₂	12	25	3	4
	L ₃	10	25	3	4
	L ₄	8	25	3	4
	L ₅	6	25	3	4
	L ₆	4	25	3	4
	L ₇	2	25	3	4

[0098] 对比例1

[0099] 本对比例提供了一种电极,包括:集流体以及设置在集流体上的电极材料层,其具体制备方法包括以下步骤:

[0100] 1) 制备电极浆料:在3mL的N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)中加入0.3g纳米硅颗粒、0.1g乙炔黑和0.1g聚偏氟乙烯(PVDF),充分混合;

[0101] 2) 采用刮涂工艺将电极浆料沉积在集流体上,80°C温度下固化3小时,获得厚度约为20 μ m的电极材料层;

[0102] 3) 将步骤2)制得的电极置于120°C的真空烘箱中干燥12小时,并采用直径为15mm的冲头冲下。

[0103] 对比例2

[0104] 本对比例提供了一种电极,其与对比例1的区别在于:步骤2)的刮涂工艺替换为喷涂工艺,其余地方与对比例1基本相同,此处不一一赘述。

[0105] 测试例1

[0106] 为了精准地控制每次喷涂形成的叠层单元的厚度,申请人在实施例1的基础上,考察了叠层单元厚度与喷涂时间的关系。

[0107] 图4为直接喷涂在集流体上的叠层单元 L_1 的厚度与喷涂时间的关系曲线图,图5为喷涂在烘干后的叠层单元 L_1 上的涂层厚度与喷涂时间的关系曲线图,显示可以通过控制喷涂时间来控制每层的厚度,且当喷涂时间控制在60s以内时,涂层厚度与喷涂时间呈线性关系,优选为5-60s,在该喷涂时间范围内可精确控制涂层厚度。

[0108] 测试例2

[0109] 取实施例1-2和对比例1-2制得的电极分别为负极,以金属锂片为对电极,Celgard 2400为隔膜,以1mol/L LiPF_6 的EC、DEC(v/v=1:1)及添加剂10%FEC混合溶液为电解质溶液,装配成纽扣型半电池,并在相同测试条件下进行电化学测试。

[0110] 图6为分别采用实施例1-2和对比例1-2的电极作为负极制得的电池在210mA/g电流密度和0.01-1.2V电压下测试的平均质量比容量曲线,图7为分别采用实施例1-2和对比例1-2的电极作为负极制得的电池在选定循环中各电极的质量比容量比较图,如图所示,实施例2的电极制得的电池在首次循环时的平均充电容量可达2574mAh/g,在第10、50、100次循环时均略优于实施例1的电极制得的电池,且显著优于对比例1和2的电极制得的电池的电化学性能,表明电极材料层中层叠单元的个数一定程度上影响电池的电化学性能,且采用本发明实施例提供的技术方案可显著提高电池的电化学性能。

[0111] 图8为采用实施例2的电极作为负极制得的电池的恒流充放电曲线,图9为采用对比例1的电极作为负极制得的电池的恒流充放电曲线,如图所示,采用实施例2的电极制得的电池的初始放电和充电容量分别为3225mAh/g和2377mAh/g,其第一次循环库仑效率为74%;100次循环后,该电池的放电和充电容量分别为1038mAh/g和1029mAh/g,其循环库仑效率大于99%。然而,采用对比例1的电极制得的电池的初始放电和充电容量分别为3234mAh/g和2052mAh/g,其首次循环库仑效率为63%;100次循环后,该电池性能枯竭,放电和充电容量都不足30mAh/g,显然,采用本发明实施例提供的电极制得的电池的首次循环库仑效率和循环性能都有明显提高。

[0112] 图10为采用实施例2和对比例1的电极作为负极制得的电池的倍率性能对比结果,如图所示,在相同的放/充电电流密度下,当电流密度从0.05C变化到1C(1C=4200mA/g)时,实施例2电极的容量总是高于刮涂单层均厚电极;当电流密度恢复到0.05C时,实施例2电极的质量比容量为1184mAh/g,远高于刮涂单层均厚电极的208mAh/g。显而易见,与对比例1的

电极相比,实施例2电极显著提升了硅基锂电池的倍率性能。

[0113] 综上,本发明实施例提供的技术方案可有效提升硅基电极电化学性能!

[0114] 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

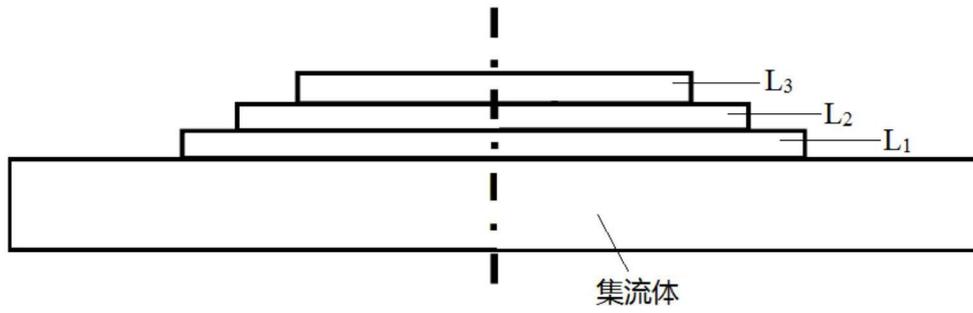


图1

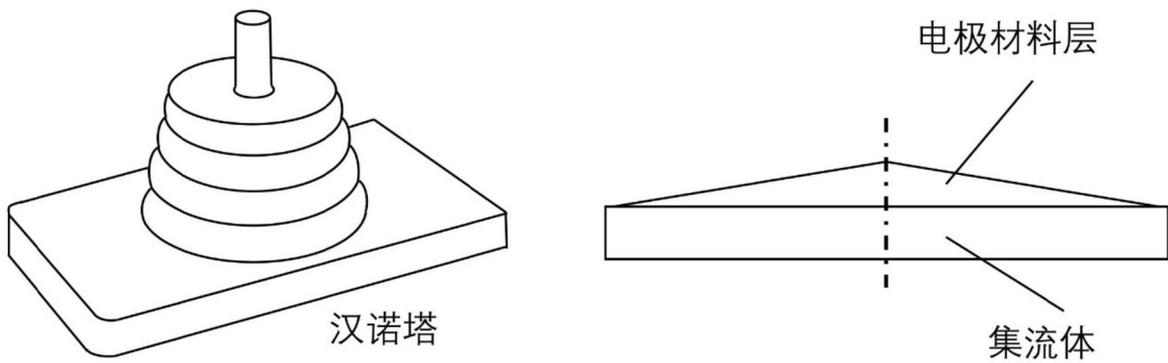


图2

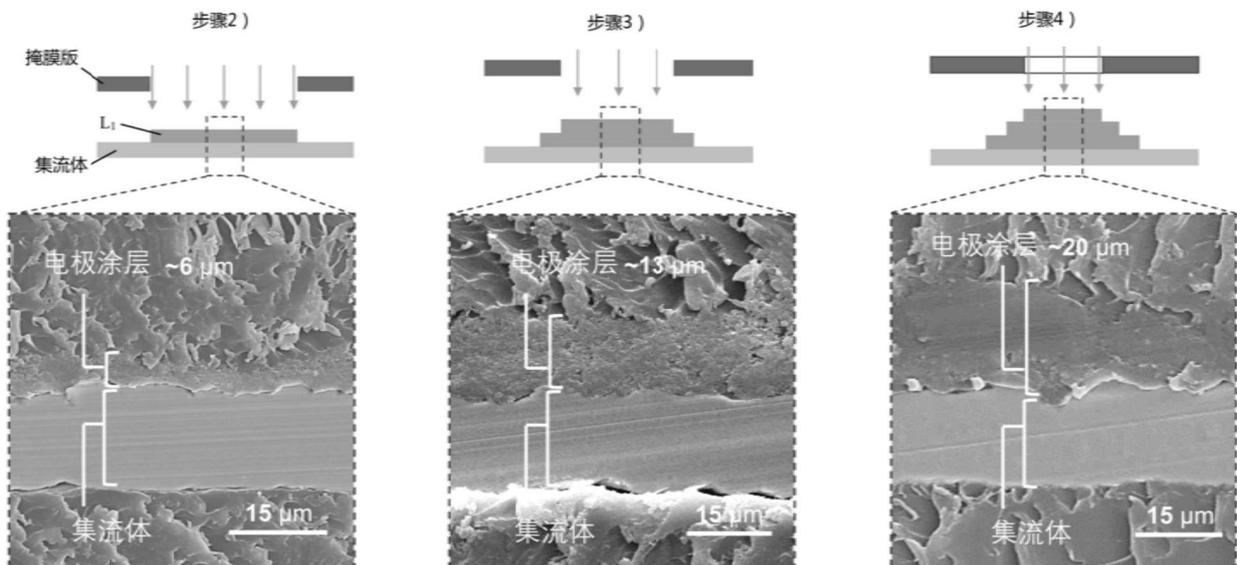


图3

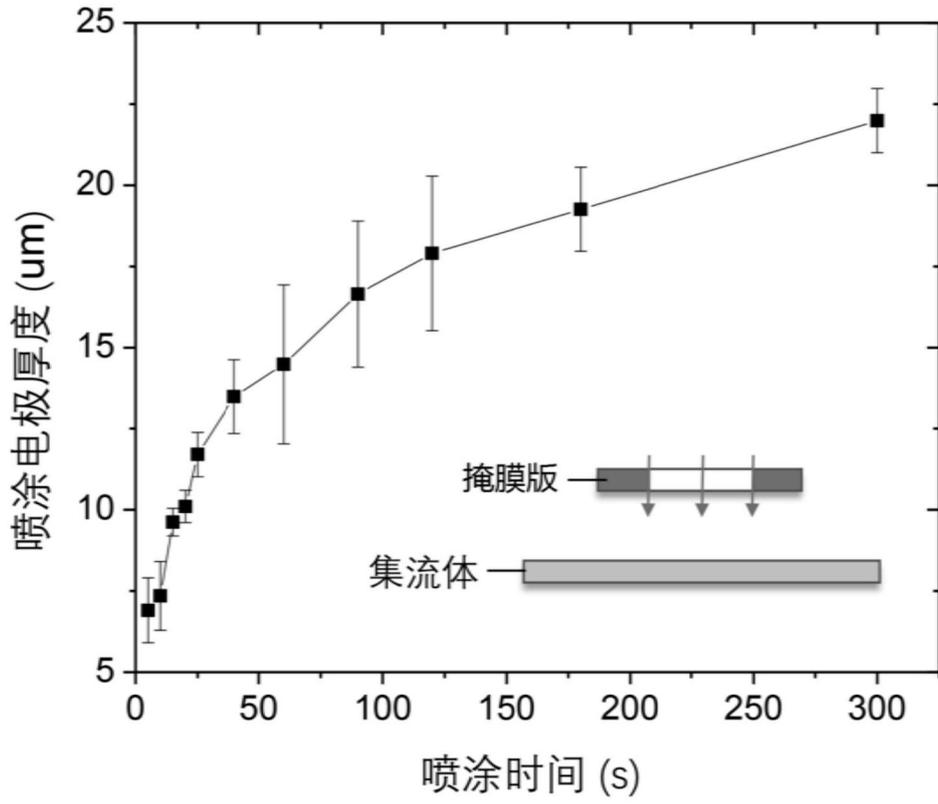


图4

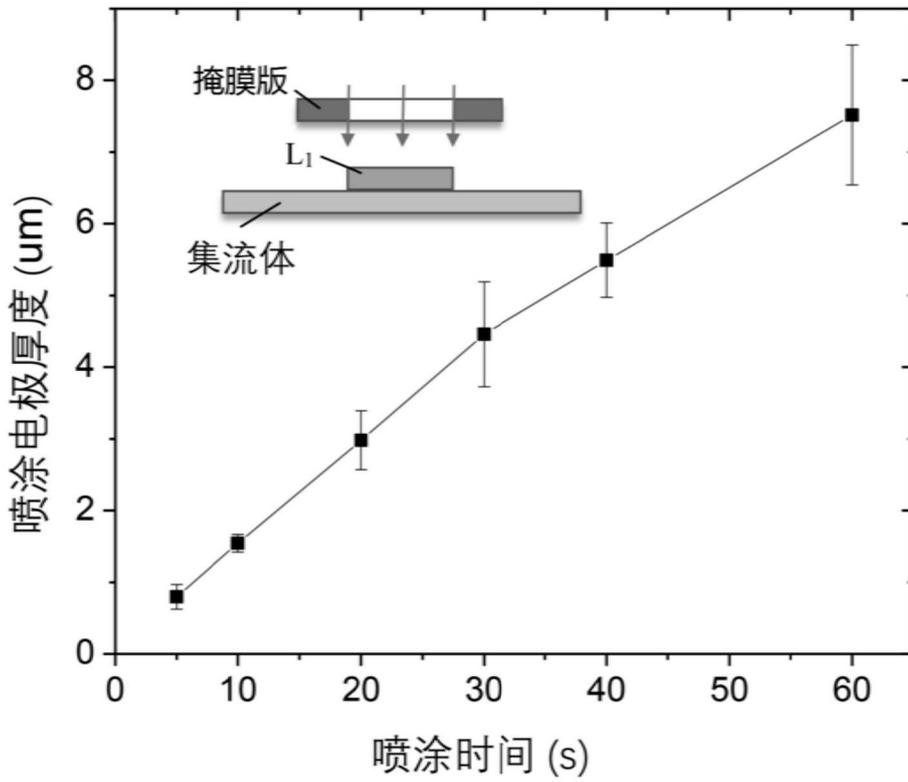


图5

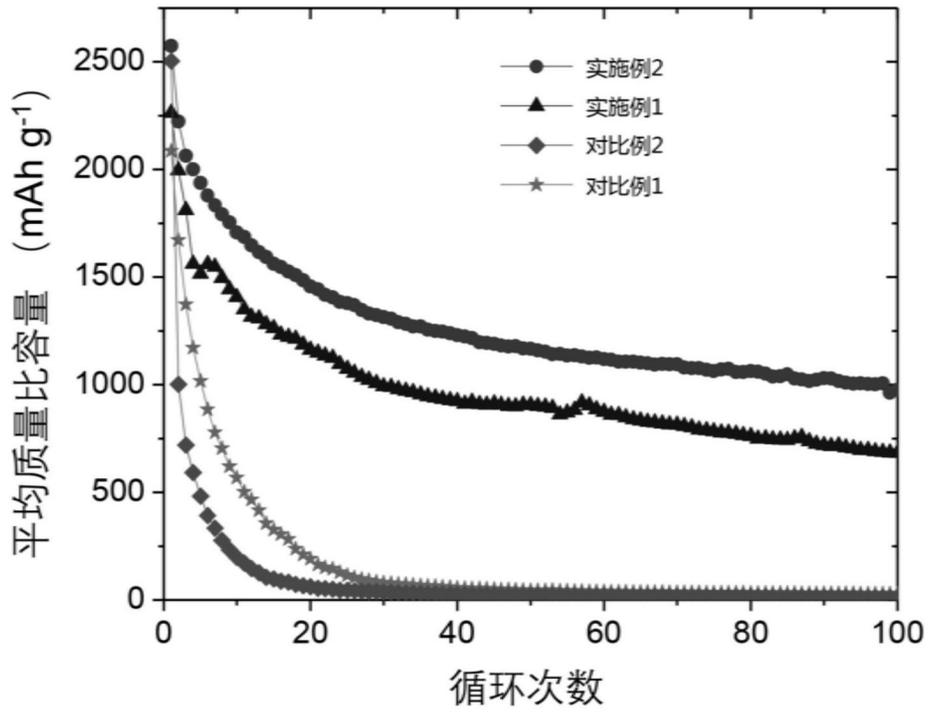


图6

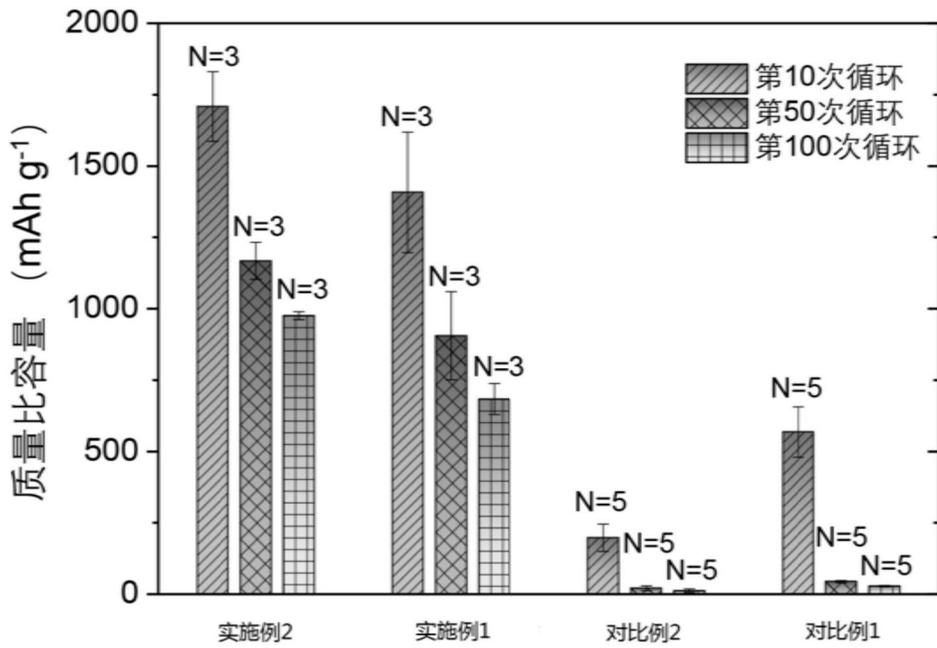


图7

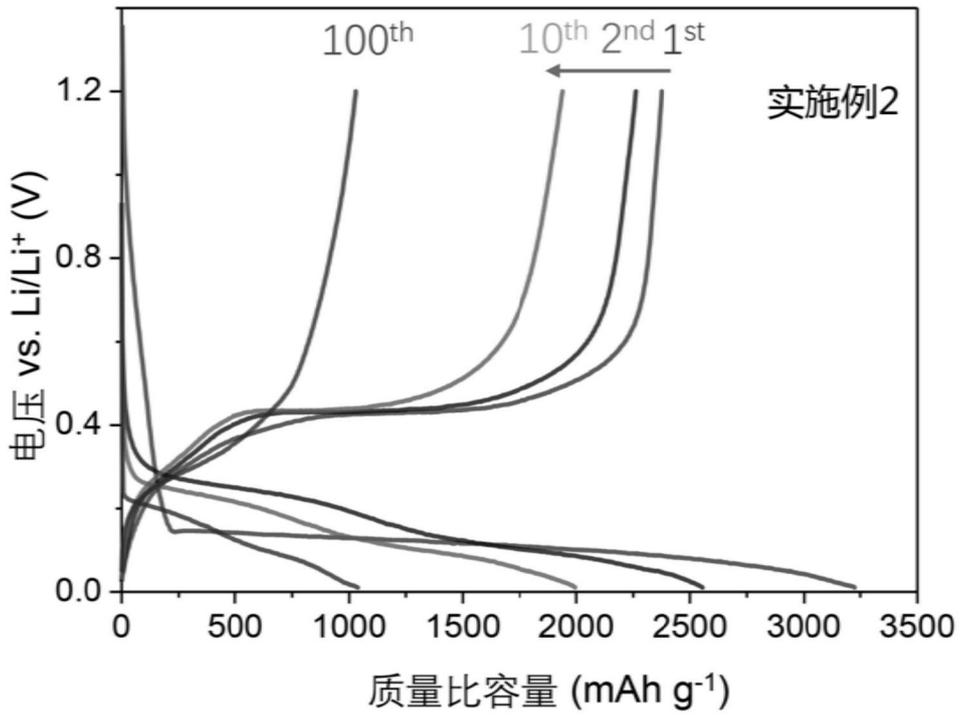


图8

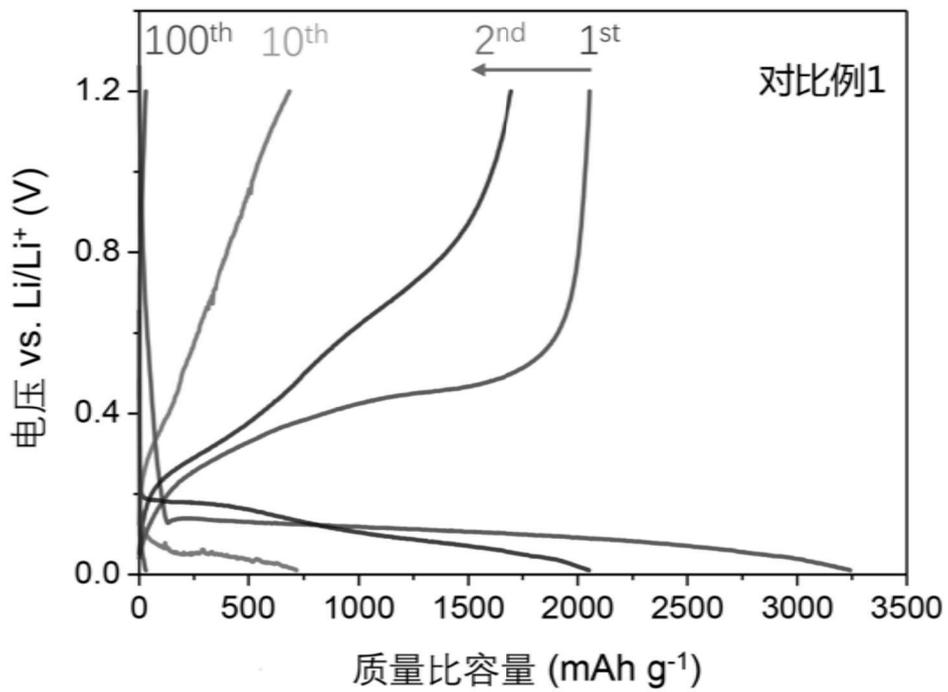


图9

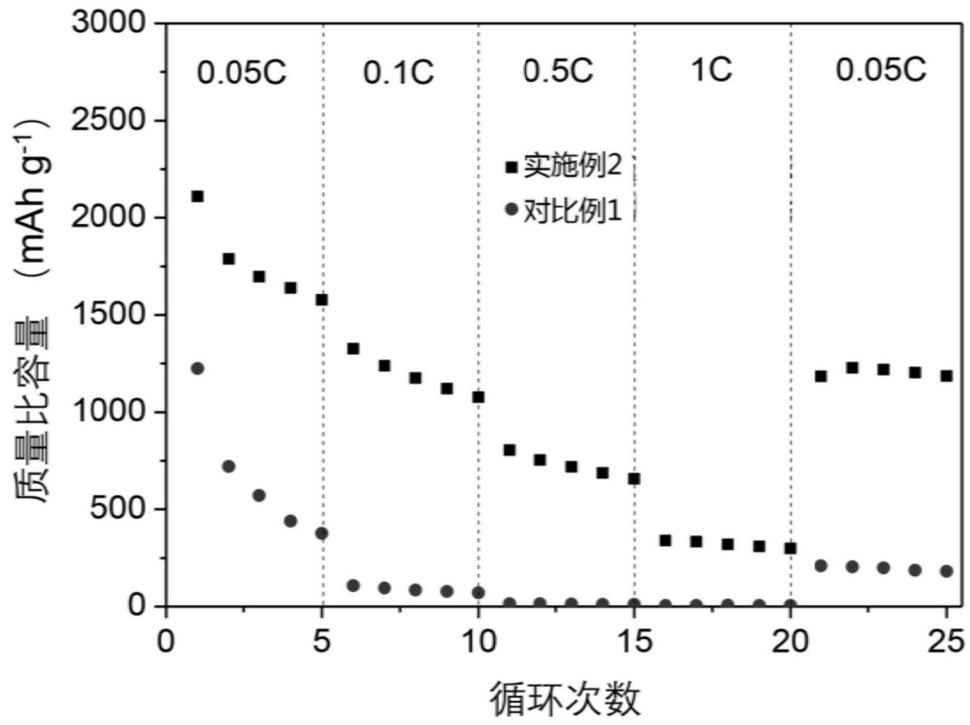


图10