



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106558676 A

(43)申请公布日 2017.04.05

(21)申请号 201710030552.0

H01M 4/64(2006.01)

(22)申请日 2017.01.17

H01M 4/66(2006.01)

(71)申请人 上海长园维安电子线路保护有限公司

地址 201202 上海市浦东新区施湾七路
1001号

申请人 上海产业技术研究院
上海劲融投资管理有限公司

(72)发明人 杨铨铨 盛建民 刘浩涵 祝天舒
王军 闵国全

(74)专利代理机构 上海东亚专利商标代理有限公司 31208

代理人 董梅

(51)Int.Cl.

H01M 2/34(2006.01)

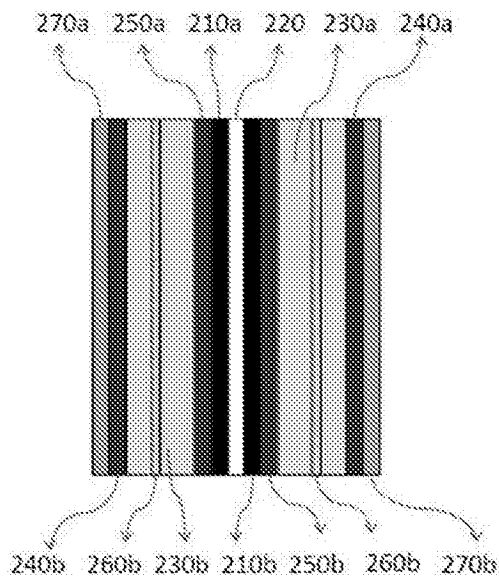
权利要求书2页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

具有保护功能的锂电池集流体

(57)摘要

本发明公开了一种具有保护功能的锂电池集流体,包括金属箔片,其中,所述的金属箔片,具有两个相对的第一表面和第二表面,作为锂电池集流体的基箔;具有电阻正温度效应的第一导电复合材料层,紧密结合在所述金属箔片的第一表面;具有电阻正温度效应的第二导电复合材料层,紧密结合在所述金属箔片的第二表面。该具有保护功能的锂电池集流体可以有效防止锂电池热失控,提高锂电池的安全性能。



1. 一种具有保护功能的锂电池集流体,包括金属箔片,其特征在于:其包含
 - (a)所述的金属箔片,具有两个相对的第一表面和第二表面,作为锂电池集流体的基箔;
 - (b)具有电阻正温度效应的第一导电复合材料层,紧密结合在所述金属箔片的第一表面;
 - (c)具有电阻正温度效应的第二导电复合材料层,紧密结合在所述金属箔片的第二表面。
2. 根据权利要求1所述的具有保护功能的锂电池集流体,其特征在于所述金属箔片的厚度介于 $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 之间。
3. 根据权利要求1所述的具有保护功能的锂电池集流体,其特征在于所述导电复合材料层包含至少一种高分子基材和至少一种电阻率不大于 $200\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 且粒径分布范围在 $0.01\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 之间的导电粉末,其中,所述高分子基材为:聚乙烯、氯化聚乙烯、氧化聚乙烯、聚氯乙烯、丁二烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚甲醛、酚醛树脂、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚三氟乙烯、聚氟乙烯、马来酸酐接枝聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、环氧树脂、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸共聚物中的一种及其混合物;所述导电粉末选自:碳系导电粉末、金属粉末、复合导电粉末、导电陶瓷粉末及它们的混合物。
4. 根据权利要求3所述的具有保护功能的锂电池集流体,其特征在于所述碳系导电粉末为:碳黑、碳纤维、碳纳米管、石墨、石墨烯及它们的混合物。
5. 根据权利要求3所述的具有保护功能的锂电池集流体,其特征在于所述金属粉末为:铜、镍、钴、铁、钨、锡、铅、银、金、铂或其合金中的一种及其混合物。
6. 根据权利要求3所述的具有保护功能的锂电池集流体,其特征在于所述复合导电粉末为:碳系导电材料包覆金属粉末和碳系导电材料包覆导电陶瓷粉末中的一种及其混合物。
7. 根据权利要求6所述的具有保护功能的锂电池集流体,其特征在于所述碳系导电材料为:碳黑、碳纤维、碳纳米管、石墨、石墨烯及它们的混合物。
8. 根据权利要求3所述的具有保护功能的锂电池集流体,其特征在于所述导电陶瓷粉末为:金属氮化物、金属碳化物、金属硼化物、金属硅化物、层状结构陶瓷粉之中的一种或几种的混合物。
9. 根据权利要求8所述的具有保护功能的锂电池集流体,其特征在于,
 - 所述金属硼化物为硼化钽、二硼化钽、硼化钒、二硼化钒、二硼化锆、二硼化钛、硼化铌、二硼化铌、硼化二钼、五硼化二钼、二硼化钨、硼化二钨、硼化钨、硼化二铬、硼化铬、二硼化铬或三硼化五铬之中的一种;
 - 所述金属氮化物为氮化钽、氮化钒、氮化锆、氮化钛、氮化铌或氮化钨中的一种;
 - 所述碳化物为碳化钽、碳化钒、碳化锆、碳化钛、碳化铌、碳化二钼、碳化钨、碳化二钨或二碳化三铬之中的一种;
 - 所述硅化物为二硅化钽、三硅化五钽、硅化三钒、二硅化钒、二硅化锆、二硅化钛、三硅化五钛、二硅化铌、二硅化钨、二硅化钨、二硅化钨、硅化三铬或二硅化铬之中的一种;

所述层状结构陶瓷粉为 Sc_2InC 、 Ti_2AlC 、 Ti_2GaC 、 Ti_2InC 、 Ti_2TlC 、 V_2AlC 、 V_2GaC 、 Cr_2GaC 、 Ti_2AlN 、 Ti_2GaN 、 Ti_2InN 、 V_2GaN 、 Cr_2GaN 、 Ti_2GeC 、 Ti_2SnC 、 Ti_2PbC 、 V_2GeC 、 Cr_2SiC 、 Cr_2GeC 、 V_2PC 、 V_2AsC 、 Ti_2SC 、 Zr_2InC 、 Zr_2TlC 、 Nb_2AlC 、 Nb_2GaC 、 Nb_2InC 、 Mo_2GaC 、 Zr_2InN 、 Zr_2TlN 、 Zr_2SnC 、 Zr_2PbC 、 Nb_2SnC 、 Nb_2PC 、 Nb_2AsC 、 Zr_2SC 、 Nb_2SC 、 Hf_2SC 、 Hf_2InC 、 Hf_2TlC 、 Ta_2AlC 、 Ta_2GaC 、 Hf_2SnC 、 Hf_2PbC 、 Hf_2SnN 、 Ti_3AlC_2 、 V_3AlC_2 、 Ta_3AlC_2 、 Ti_3SiC_2 、 Ti_3GeC_2 、 Ti_3SnC_2 、 Ti_4AlN_3 、 V_4AlC_3 、 Ti_4GaC_3 、 Nb_4AlN_3 、 Ta_4AlC_3 、 Ti_4SiC_3 、 Ti_4GeC_3 之中的一种及其混合物。

10. 根据权利要求1所述的具有保护功能的锂电池集流体,其特征在于,所述导电复合材料层与所述金属箔片结合的方法是热压合、静电喷涂、等离子体喷涂、涂布、印刷、热喷涂中的一种或几种。

11. 根据权利要求1或2所述的具有保护功能的锂电池集流体,其特征在于,所述具有保护功能的锂电池集流体的厚度介于 $5\mu\text{m}$ – $50\mu\text{m}$ 之间。

具有保护功能的锂电池集流体

技术领域

[0001] 本发明涉及一种具有保护功能的锂电池集流体,特别是一种将具有电阻正温度效应的导电复合材料层紧密结合在金属箔片两面的锂电池集流体。

背景技术

[0002] 一般情况下,锂电池的集流体正极用Al,负极用Cu。因为铝在低电位下会嵌锂,不宜做负极集流体;铜在高电位下会氧化,不宜做正极集流体,但铝表面有钝化层,因此可以作为正极集流体。

[0003] 高分子基导电复合材料在正常温度下可维持较低的电阻值,具有对温度变化反应敏锐的特性,即当电路中发生过电流或过高温现象时,其电阻会瞬间增加到一高阻值,使电路处于断路状态,以达到保护电路元件的目的。因此可把高分子基导电复合材料制备的保护元件连接到电路中,作为电流传感元件的材料。此类材料已被广泛应用于电子线路保护元器件上。

[0004] 近年来,锂电池得到迅速发展,锂电池的能量密度、功率密度、循环寿命在过去二十年有了显著提高,可靠的高性能锂离子电池在消费电子、电动汽车和电网能量储存领域需求强劲,从业企业、电池产能产量持续增加,从行业生命周期的阶段来看,锂电池行业目前处于快速成长期。但是锂电池的安全问题一直未完全解决,锂离子电池在应用领域的拓展,使得电池系统的电压和容量需要更多的单体电池来实现,加上pack成组时,系统的设计、BMS的管理等方面很难做到完美,一旦电池在滥用条件下(如过充、内或外部短路、高温等情况),会出现热失控,进而引发起火、爆炸等安全事故,安全问题已经是高能量密度电池大规模应用的主要障碍。

[0005] 为了提升电池的安全性能,人们已经进行了许多努力,包括隔膜和电解液稳定剂等。但是,这些方法都是不可逆的,因此一旦保护发生,电池无法再次使用。高分子PTC热敏电阻可以用来防止锂电池过热,但是,组装在锂电池外部的高分子PTC热敏电阻远离电池内部热量产生部位,由于热量在传递过程中的衰减,使得高分子PTC热敏电阻无法及时检测到锂电池内部温度的异常上升,难以在第一时间对锂电池进行保护。

[0006] 因此,为了更加及时有效地保护锂电池,必须开发出新的解决方案。

发明内容

[0007] 本发明目的在于:一种具有保护功能的锂电池集流体,该具有保护功能的锂电池集流体将在防止锂电池热失控上更有效,可以对锂电池内部的异常温度和异常电流做出快速响应且可以多次重复保护。

[0008] 本发明的目的通过下述技术方案实现:一种具有保护功能的锂电池集流体,包括金属箔片,其包含

(a)所述的金属箔片,具有两个相对的第一表面和第二表面,作为锂电池集流体的基箔;

(b) 具有电阻正温度效应的第一导电复合材料层, 紧密结合在所述金属箔片的第一表面;

(c) 具有电阻正温度效应的第二导电复合材料层, 紧密结合在所述金属箔片的第二表面。

[0009] 本发明将具有电阻正温度效应的高分子基导电复合材料与现有锂电池集流体复合, 构成一种层状产品置于锂电池内部, 将在防止锂电池热失控上更有效, 此发明的优点在于其可以对锂电池内部的异常温度和异常电流做出快速响应且可以多次重复保护。是一种将具有电阻正温度效应的导电复合材料层紧密结合在金属箔片两面的锂电池集流体。当锂电池内部温度异常上升时, 可以在第一时间对锂电池进行保护。

[0010] 所述金属箔片可以是铝箔和铜箔, 其厚度介于为 $1\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 之间。

[0011] 在上述方案基础上, 所述导电复合材料层包含至少一种高分子基材和至少一种电阻率低于 $200\mu\Omega\cdot\text{cm}$ 且粒径分布范围在 $0.01\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ 之间的导电粉末, 其中:

所述高分子基材为: 聚乙烯、氯化聚乙烯、氧化聚乙烯、聚氯乙烯、丁二烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚甲醛、酚醛树脂、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚三氟乙烯、聚氟乙烯、马来酸酐接枝聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、环氧树脂、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸共聚物中的一种及其混合物。

[0012] 所述导电粉末选自: 碳系导电粉末、金属粉末、复合导电粉末、导电陶瓷粉末及它们的混合物。

[0013] 所述碳系导电粉末为: 碳黑、碳纤维、碳纳米管、石墨、石墨烯及它们的混合物。

[0014] 所述金属粉末为: 铜、镍、钴、铁、钨、锡、铅、银、金、铂或其合金中的一种及其混合物。

[0015] 所述复合导电粉末为: 碳系导电材料包覆金属粉末和碳系导电材料包覆导电陶瓷粉末中的一种及其混合物。

[0016] 所述碳系导电材料为: 碳黑、碳纤维、碳纳米管、石墨、石墨烯及它们的混合物。

[0017] 所述导电陶瓷粉末为: 金属氮化物、金属碳化物、金属硼化物、金属硅化物、层状结构陶瓷粉之中的一种或几种的混合物。

[0018] 所述金属硼化物为硼化钽、二硼化钽、硼化钒、二硼化钒、二硼化锆、二硼化钛、硼化铌、二硼化铌、硼化二钼、五硼化二钼、二硼化钨、硼化二钨、硼化钨、硼化二铬、硼化铬、二硼化铬或三硼化五铬之中的一种。所述氮化物为氮化钽、氮化钒、氮化锆、氮化钛、氮化铌或氮化钨之中的一种。所述碳化物为碳化钽、碳化钒、碳化锆、碳化钛、碳化铌、碳化二钼、碳化钨、碳化二钨或二碳化三铬之中的一种。所述硅化物为二硅化钽、三硅化五钽、硅化三钒、二硅化钒、二硅化锆、二硅化钛、三硅化五钛、二硅化铌、二硅化钨、二硅化钨、硅化三铬或二硅化铬之中的一种。所述层状结构陶瓷粉为 Sc_2InC 、 Ti_2AlC 、 Ti_2GaC 、 Ti_2InC 、 Ti_2TlC 、 V_2AlC 、 V_2GaC 、 Cr_2GaC 、 Ti_2AlN 、 Ti_2GaN 、 Ti_2InN 、 V_2GaN 、 Cr_2GaN 、 Ti_2GeC 、 Ti_2SnC 、 Ti_2PbC 、 V_2GeC 、 Cr_2SiC 、 Cr_2GeC 、 V_2PC 、 V_2AsC 、 Ti_2SC 、 Zr_2InC 、 Zr_2TlC 、 Nb_2AlC 、 Nb_2GaC 、 Nb_2InC 、 Mo_2GaC 、 Zr_2InN 、 Zr_2TlN 、 Zr_2SnC 、 Zr_2PbC 、 Nb_2SnC 、 Nb_2PC 、 Nb_2AsC 、 Zr_2SC 、 Nb_2SC 、 Hf_2SC 、 Hf_2InC 、 Hf_2TlC 、 Ta_2AlC 、 Ta_2GaC 、 Hf_2SnC 、 Hf_2PbC 、 Hf_2SnN 、 Ti_3AlC_2 、 V_3AlC_2 、 Ta_3AlC_2 、 Ti_3SiC_2 、 Ti_3GeC_2 、

Ti₃SnC₂、Ti₄AlN₃、V₄AlC₃、Ti₄GaC₃、Nb₄AlN₃、Ta₄AlC₃、Ti₄SiC₃、Ti₄GeC₃之中的一种及其混合物。

[0019] 本发明提供一种具有保护功能的锂电池集流体的制法,即:所述导电复合材料层与所述金属箔片结合的方法是热压合、静电喷涂、等离子体喷涂、涂布、印刷、热喷涂中的一种或几种。

[0020] 所述具有保护功能的锂电池集流体的厚度介于5 μ m-50 μ m之间,优选为5 μ m-30 μ m。

[0021] 本发明提供的具有保护功能的锂电池集流体,优越性在于:将具有电阻正温度效应的导电复合材料层紧密结合在金属箔片两面的锂电池集流体,当锂电池内部有异常温度时,具有电阻正稳定效应的导电复合材料层的电阻将会剧增,截断电路,这将在防止锂电池热失控上更有效,可以对锂电池内部的异常温度和异常电流做出快速响应且可以多次重复保护。

附图说明

[0022] 图1本发明的具有保护功能的锂电池集流体结构示意图;

图2 利用本发明的具有保护功能的锂电池集流体制备的锂电池结构示意图。

具体实施方式

[0023] 对于本发明的具有保护功能的锂电池集流体,其具体实施方式如下:

具有电阻正温度效应的导电复合材料中,

高分子基材为:聚乙烯、氯化聚乙烯、氧化聚乙烯、聚氯乙烯、丁二烯-丙烯腈共聚物、丙烯腈-丁二烯-苯乙烯共聚物、聚苯乙烯、聚碳酸酯、聚酰胺、聚酰亚胺、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯醚、聚苯硫醚、聚甲醛、酚醛树脂、聚四氟乙烯、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚三氟乙烯、聚氟乙烯、马来酸酐接枝聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、环氧树脂、乙烯-醋酸乙烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、乙烯-丙烯酸共聚物中的一种及其混合物;

导电粉末的电阻率不大于200 μ Ω·cm且粒径分布范围在0.01 μ m~50 μ m之间,所述导电粉末选自:碳系导电粉末、金属粉末、复合导电粉末、导电陶瓷粉末及它们的混合物。

[0024] 实施例1

将聚乙烯、导电陶瓷粉末按PTC电阻的配比配料,将密炼机温度设定为180度,转速为30转/分钟,先加入聚合物密炼3分钟后,然后加入导电填料,继续密炼15分钟后出料,得到具有电阻正温度效应的导电复合材料。

[0025] 将上述熔融混合好的具有电阻正温度效应的导电复合材料通过开炼机压延,得到厚度为0.1毫米的具有电阻正温度效应的导电复合材料片材,再将其热压成0.02毫米厚的具有电阻正温度效应的导电复合材料层。

[0026] 将两片具有电阻正温度效应的第一、第二导电复合材料层110a、110b,按图1所示置于金属铜箔片120两面。通过热压合的方法将上述三层叠好紧密结合在一起。热压合的温度为180摄氏度,压力为12兆帕,时间为10分钟,最后在冷压机上冷压10分钟,得到图1所示的具有保护功能的锂电池集流体。

[0027] 实施例2

具有电阻正温度效应的导电复合材料配比和加工工艺与实施例1相同,只是将金属铜箔改为金属铝箔。

[0028] 应用例1

将聚乙烯、导电陶瓷粉末按PTC电阻的配比配料,将密炼机温度设定为180度,转速为30转/分钟,先加入聚合物密炼3分钟后,然后加入导电填料,继续密炼15分钟后出料,得到具有电阻正温度效应的导电复合材料,然后将其粉碎成颗粒。

[0029] 将上述粉碎的颗粒经过多层共挤,制备成导电复合材料层、金属铜箔片和导电复合材料层的三明治结构的具有保护功能的锂电池集流体,总厚度为0.05毫米。

[0030] 制备的具有保护功能的锂电池集流体可以装配到锂电池中,如图2所示。铜箔片220两面紧密结合具有正温度效应的第一、第二导电复合材料层210a和210b,在具有正温度效应的第一、第二导电复合材料层210a、210b上分别涂布第一、第二负极材料层250a、250b,第一、第二正极材料层240a、240b分别涂布在铝箔270b和270a上,第二正极材料层240b与第一负极材料层250a之间用隔膜一260a隔开;第一正极材料层240a与第二负极材料层250b之间用隔膜二260b隔开,第二正极材料层240b与隔膜一260a之间,以及第一负极材料层250a与隔膜一260a之间为电解液230b;第一正极材料层240a与隔膜二260b之间,以及第二负极材料层250b与隔膜二260b之间为电解液230a,最后将整个部件用铝塑模密封包裹,电气引出正极铝箔和负极铜箔,即形成一个简单的锂电池。当锂电池内部有异常温度时,具有电阻正温度效应的第一、第二导电复合材料层210a、210b的电阻将会剧增,截断电阻的通路,防止锂电池热失控发生,可以对锂电池内部的异常温度和异常电流做出快速响应。

[0031] 本发明的内容和特点已揭示如上,然而前面叙述的本发明仅仅简要地或只涉及本发明的特定部分,本发明的特征可能比在此公开的内容涉及的更多。因此,本发明的保护范围应不限于实施例所揭示的内容,而应该包括在不同部分中所体现的所有内容的组合,以及各种不背离本发明的替换和修饰,并为本发明的权利要求书所涵盖。

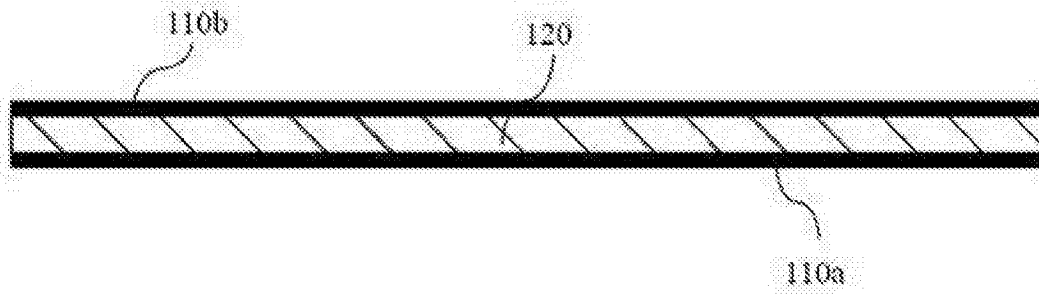


图1

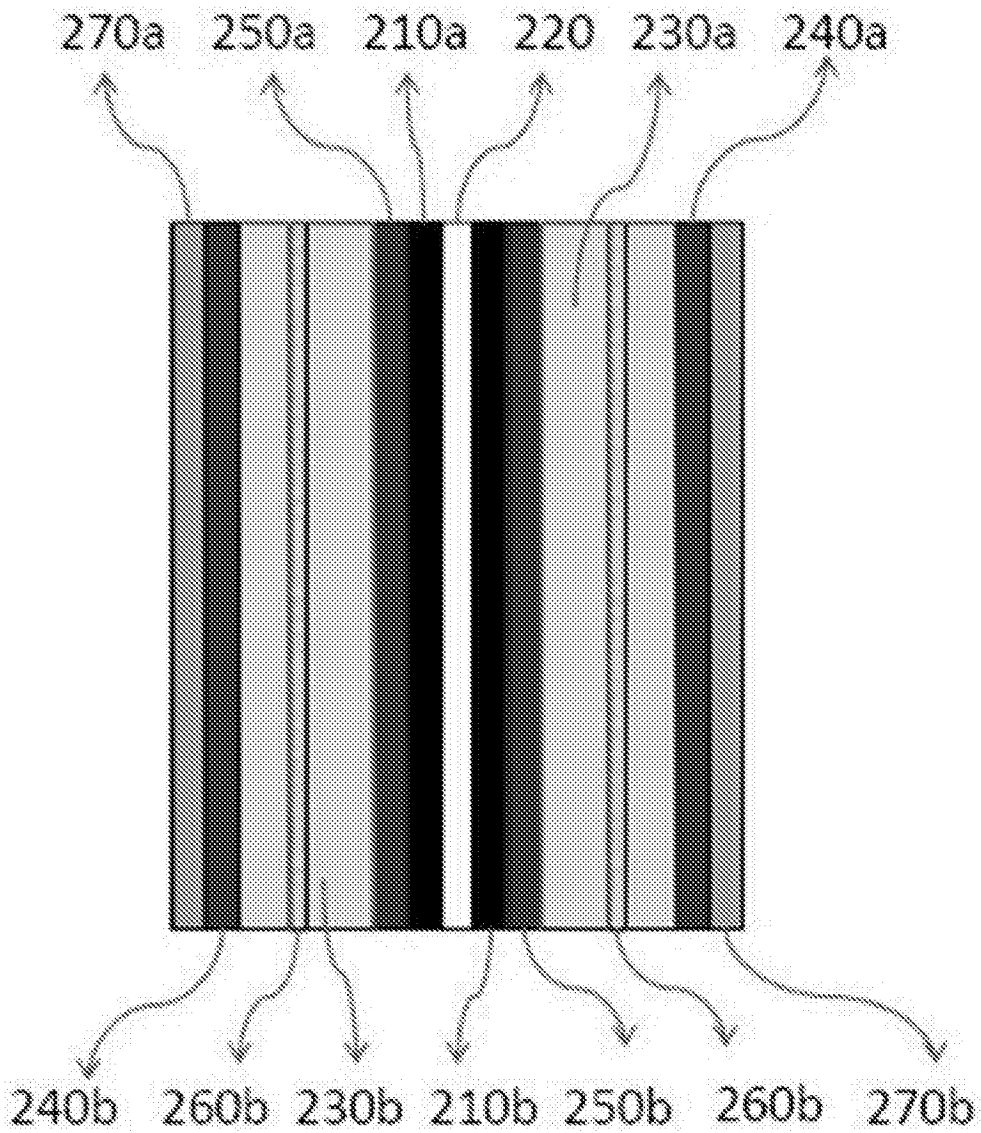


图2