



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 107768673 B

(45) 授权公告日 2021.01.01

(21) 申请号 201610707479.1

H01M 4/13 (2010.01)

(22) 申请日 2016.08.23

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107768673 A

(56) 对比文件

(43) 申请公布日 2018.03.06

CN 101447562 A, 2009.06.03

CN 101826640 A, 2010.09.08

(73) 专利权人 宁德新能源科技有限公司

CN 103545559 A, 2014.01.29

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇  
新港路1号

审查员 卫怡

(72) 发明人 吴飞 王可飞

(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) 11387

代理人 张向琨

(51) Int. Cl.

H01M 4/66 (2006.01)

H01M 4/80 (2006.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54) 发明名称

改性泡沫金属、电极片及二次电池

(57) 摘要

本发明提供一种改性泡沫金属、电极片及二次电池。所述改性泡沫金属包括：泡沫金属基体以及分布于所述泡沫金属基体内部的孔洞。所述泡沫金属基体的整体的外表面覆盖有不导电的钝化膜层。本发明的改性泡沫金属应用于电极片中，一方面可以保护电极片不被电解液腐蚀，减小二次电池内部副反应，另一方面可以减小发生阴阳电极片短路或是电极片中活性物质与集流体之间短路的情况，从而大幅改善二次电池的安全性能。

1. 一种电极片,包括:

集流体;以及

膜片,设置于集流体上且包括活性物质;

其特征在于,

所述集流体为改性泡沫金属,所述改性泡沫金属包括泡沫金属基体以及分布于所述泡沫金属基体内部的孔洞;

所述活性物质设置于所述改性泡沫金属的孔洞中;

所述泡沫金属基体的整体的外表面覆盖有不导电的钝化膜层;

其中,制备所述改性泡沫金属的方法包括以下步骤:(1)使用塑料材料形成塑料泡沫骨架;(2)对塑料泡沫骨架进行导电预处理和导电化处理,以使塑料泡沫骨架的表面具有导电性;(3)使用金属电镀液对塑料泡沫骨架进行电镀处理,以在塑料泡沫骨架的整体的外表面和分布在塑料泡沫骨架内部的孔洞的周面形成一层金属电镀层;(4)对塑料泡沫骨架的整体的外表面上的金属电镀层进行钝化处理,以形成不导电的钝化膜层;(5)去除塑料泡沫骨架,形成泡沫金属基体,且塑料泡沫骨架的原位形成分布于泡沫金属基体内部的孔洞,完成改性泡沫金属的制备;

在步骤(2)中,所述导电预处理步骤包括除油、粗化、敏化、活化、解胶。

2. 根据权利要求1所述的电极片,其特征在于,所述不导电的钝化膜层选自不导电的金属陶瓷层或不导电的非金属陶瓷层。

3. 根据权利要求2所述的电极片,其特征在于,

所述不导电的金属陶瓷层选自氧化铝层、氧化铜层、氧化镍层、氧化钛层、氧化锆、氧化镁层、氧化铍层、氮化铝层、氮化钛层、碳化钛层、碳化锆层、硼化锆层、硅化钼层、硅化锆层;

所述不导电的非金属陶瓷层选自SiO<sub>2</sub>层、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>层、BN层、B<sub>4</sub>C层、SiC层。

4. 根据权利要求1所述的电极片,其特征在于,所述不导电的钝化膜层的厚度为0.5μm~1μm。

5. 根据权利要求1所述的电极片,其特征在于,所述泡沫金属基体选自泡沫铝、泡沫镍、泡沫铜中的一种。

6. 根据权利要求1所述的电极片,其特征在于,所述电极片还包括离子导通胶层,设置于所述不导电的钝化膜层的表面。

7. 根据权利要求6所述的电极片,其特征在于,所述离子导通胶层选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚氧乙烯、丙烯酸酯聚合物中的一种或几种。

8. 一种二次电池,包括:

阳极片;

阴极片;

隔离膜,间隔于阳极片和阴极片之间;以及

电解液;

其特征在于,

所述阳极片和/或所述阴极片使用根据权利要求1-7中任一项所述的电极片。

9. 根据权利要求8所述的二次电池,其特征在于,所述二次电池为锂离子二次电池、钠离子二次电池或锌离子二次电池。

## 改性泡沫金属、电极片及二次电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,尤其涉及一种改性泡沫金属、电极片及二次电池。

### 背景技术

[0002] 在信息化高速发展的今天,移动终端,如手机、平板电脑、MP3、MP4、数码相机等便携式电子产品已经全民普及,成为了人们生活中不可缺少的必需品。由于锂离子电池具有高能量比、循环寿命长、无记忆效应等优势被广泛的用于便携式电子产品中。尽管如此,相比于其它电池产品,锂离子电池也存在着安全性较差的缺陷。在便携式电子产品使用过程中,难免会出现跌落、穿钉、冲击、过充过放等不可控因素。在这些过程中,锂离子电池比较容易发生阴阳极短路而出现起火燃烧,造成安全隐患。针对阴阳极短路,传统的锂离子电池中通常使用增加活性物质与隔离膜间的悬垂,或是马甲等安全措施切入电池设计中,这些方法往往都会使电池的设计能量密度降低,同时对短路的控制效果也非常有限。

[0003] 在现有使用电沉积法制造泡沫金属集流体的过程,通常是先形成塑料泡沫骨架,然后通过电镀将金属填充至塑料泡沫骨架的空隙中,形成金属电镀层,再然后通过高温炉焚烧或者有机溶剂溶解,去除塑料泡沫骨架,形成最终的泡沫金属。但是这种泡沫金属对电池的安全性能的改善有限。

### 发明内容

[0004] 鉴于背景技术中存在的问题,本发明的目的在于提供一种改性泡沫金属、电极片及二次电池,所述改性泡沫金属应用于电极片中,一方面可以保护电极片不被电解液腐蚀,减小二次电池内部副反应,另一方面可以减小发生阴阳电极片短路或是电极片中活性物质与集流体之间短路的情况,从而大幅改善二次电池的安全性能。

[0005] 为了达到上述目的,在本发明的一方面,本发明提供了一种改性泡沫金属,其包括:泡沫金属基体以及分布于所述泡沫金属基体内部的孔洞。所述泡沫金属基体的整体的外表面覆盖有不导电的钝化膜层。

[0006] 在本发明的另一方面,本发明提供了一种电极片,其包括:集流体;以及膜片,设置于集流体上且包括活性物质。其中,所述集流体为根据本发明一方面所述的改性泡沫金属,且所述活性物质设置于改性泡沫金属的孔洞中。

[0007] 在本发明的又一方面,本发明提供了一种二次电池,其包括:阳极片;阴极片;隔离膜,间隔于阳极片和阴极片之间;以及电解液。其中,所述阳极片和/或所述阴极片使用根据本发明另一方面所述的电极片。

[0008] 相对于现有技术,本发明的有益效果为:

[0009] 本发明的改性泡沫金属应用于电极片中,一方面可以保护电极片不被电解液腐蚀,减小二次电池内部副反应,另一方面可以减小发生阴阳电极片短路或是电极片中活性物质与集流体之间短路的情况,从而大幅改善二次电池的安全性能。

## 附图说明

[0010] 图1示出根据本发明的改性泡沫金属的一实施例的结构示意图；

[0011] 图2示出根据本发明的电极片的一实施例的结构示意图。

[0012] 其中,附图标注说明如下:

[0013] 1 泡沫金属基体

[0014] 2 孔洞

[0015] 3 不导电的钝化膜层

[0016] 4 离子导通胶层

[0017] 5 隔离膜

[0018] 6 极耳

## 具体实施方式

[0019] 下面详细说明根据本发明的改性泡沫金属、电极片及二次电池。

[0020] 首先说明根据本发明第一方面的改性泡沫金属。

[0021] 参照图1,根据本发明第一方面的改性泡沫金属包括:泡沫金属基体1以及分布于泡沫金属基体1内部的孔洞2。泡沫金属基体1的整体的外表面覆盖有不导电的钝化膜层3。

[0022] 在根据本发明第一方面所述的改性泡沫金属中,由于泡沫金属基体1的整体的外表面覆盖有不导电的钝化膜层3,当将其用作电极片的集流体时,一方面可以有效降低电解液对集流体的腐蚀,另一方面可以有效降低阴阳集流体之间、以及集流体与集流体表面的活性物质之间的短路风险,提升电极片以及二次电池的安全性能。

[0023] 在根据本发明第一方面所述的改性泡沫金属中,不导电的钝化膜层3仅设置于泡沫金属基体1的整体的外表面,改性泡沫金属内部的孔洞2的周面不会覆盖有不导电的钝化膜层(参照图1),从而不影响制成电极片之后活性物质与集流体之间的电子传输,以及电极片中活性物质与电解液之间的离子传输。

[0024] 在根据本发明第一方面所述的改性泡沫金属中,不导电的钝化膜层3选自不导电的金属陶瓷层或不导电的非金属陶瓷层。

[0025] 在根据本发明第一方面所述的改性泡沫金属中,所述不导电的金属陶瓷层可为不导电的金属氧化物陶瓷、不导电的金属氮化物陶瓷或不导电的金属碳化物陶瓷。具体地,所述不导电的金属陶瓷层可选自氧化铝层、氧化铜层、氧化镍层、氧化钛层、氧化锆层、氧化镁层、氧化铍层、氮化铝层、氮化钛层、碳化钛层、碳化锆层、硼化锆层、硅化钼层、硅化锆层。

[0026] 在根据本发明第一方面所述的改性泡沫金属中,所述不导电的非金属陶瓷层可为不导电的非金属氧化物陶瓷、不导电的非金属氮化物陶瓷或不导电的非金属碳化物陶瓷。具体地,所述不导电的非金属陶瓷层可选自SiO<sub>2</sub>层、Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>层、BN层、B<sub>4</sub>C层、SiC层。

[0027] 在根据本发明第一方面所述的改性泡沫金属中,不导电的钝化膜层3的厚度为0.01μm~1μm。

[0028] 在根据本发明第一方面所述的改性泡沫金属中,泡沫金属基体1选自泡沫铝、泡沫镍、泡沫铜中的一种。其中,当泡沫金属基体1应用于阴极电极片时,泡沫金属基体1可选自泡沫铝;当泡沫金属基体1应用于阳极电极片时,泡沫金属基体1可选自泡沫铜或者泡沫镍。

[0029] 其次说明根据本发明第二方面的改性泡沫金属的制备方法。

[0030] 参照图1,根据本发明第二方面的改性泡沫金属的制备方法,用于制备本发明第一方面所述的改性泡沫金属,包括步骤:(1)使用塑料材料形成塑料泡沫骨架;(2)对塑料泡沫骨架进行导电预处理和导电化处理,以使塑料泡沫骨架的表面具有导电性;(3)使用金属电镀液对塑料泡沫骨架进行电镀处理,以在塑料泡沫骨架的整体的外表面和分布在塑料泡沫骨架内部的孔洞的周面形成一层金属电镀层;(4)对塑料泡沫骨架的整体的外表面上的金属电镀层进行钝化处理,以形成不导电的钝化膜层3;(5)去除塑料泡沫骨架,形成泡沫金属基体1,且塑料泡沫骨架的原位形成分布于泡沫金属基体1内部的孔洞2,完成改性泡沫金属的制备。

[0031] 在根据本发明第二方面所述的改性泡沫金属的制备方法中,在步骤(5)去除塑料泡沫骨架之前,在步骤(4)中仅对塑料泡沫骨架的整体的外表面上的金属电镀层进行钝化处理,且需要说明的是,此处没有对分布在塑料泡沫骨架内部的孔洞的周面的金属电镀层进行钝化处理,即在形成的改性泡沫金属中,改性泡沫金属内部的孔洞2的周面不会覆盖有不导电的钝化膜层(参照图1),从而不影响制成电极片之后活性物质与集流体之间的电子传输,以及电极片中活性物质与电解液之间的离子传输。

[0032] 在根据本发明第二方面所述的改性泡沫金属的制备方法中,在步骤(1)中,所述塑料材料选自聚氨酯、聚氨基甲酸乙醇、烯烃聚合物中的一种或几种。

[0033] 在根据本发明第二方面所述的改性泡沫金属的制备方法中,在步骤(2)中,所述导电预处理步骤包括除油、粗化、敏化、活化、解胶。

[0034] 在根据本发明第二方面所述的改性泡沫金属的制备方法中,在步骤(2)中,所述导电化处理方式选自蒸镀、离子镀、溅射、化学镀、涂覆导电胶、涂覆导电树脂或涂覆金属粉末的方式,以使塑料泡沫骨架的表面具有导电性。

[0035] 由于塑料材料(或塑料泡沫骨架)不导电,因此必须在步骤(3)进行电镀之前进行导电预处理和导电化处理。其中,在步骤(2)中,除油就是除去塑料泡沫骨架表面的油性物质,防止对电镀质量产生影响。粗化的目的是为了打开塑料泡沫骨架基体内的盲孔,同时在塑料泡沫骨架的内、外表面生成许多亲水基团,并产生一定的粗糙度,有利于后续处理。粗化须在酸性条件下用强氧化剂对塑料泡沫骨架进行腐蚀,使其表面变得易于被水润湿并产生微痕,常用的氧化剂为 $H_2Cr_2O_7$ 、 $H_2SO_4$ 以及 $H_3PO_4$ 的混合物。敏化是在粗化后的塑料泡沫骨架的表面上吸附一层具有还原性质的金属离子。活化是在敏化后的塑料泡沫骨架表面吸附一层具有催化作用的金属粒子,作为后续导电化处理的催化活性中心。一般采用 $PdCl_2$ 溶液中的 $Pd^{2+}$ 对塑料泡沫骨架表面进行活化,由于活化过程中生成的Pd被凝胶层覆盖,因此进行导电化处理前必须除去表面的凝胶层,使Pd原子露于表面,起催化作用,这一过程称为解胶。在步骤(2)中,对塑料泡沫骨架进行导电化处理,以使塑料泡沫骨架的表面形成一层金属层(通常很薄),使塑料泡沫骨架具有导电性,以便于进行步骤(3)的电镀处理。

[0036] 在根据本发明第二方面所述的改性泡沫金属的制备方法中,在步骤(3)中,将塑料泡沫骨架浸入金属盐溶液中作为阴极,接通电源后,即可在塑料泡沫骨架的整体的外表面和分布在塑料泡沫骨架内部的孔洞的周面电镀沉积上一层金属电镀层。

[0037] 在根据本发明第二方面所述的改性泡沫金属的制备方法中,在步骤(4)中,所述钝化处理方式选自电镀处理、表面氧化、化学沉积或喷涂的方式,以在塑料泡沫骨架的整体的外表面上的金属电镀层上形成不导电的钝化膜层3。

[0038] 在根据本发明第二方面所述的改性泡沫金属的制备方法中,在步骤(5)中,使用高温炉焚烧或有机溶剂溶解去除塑料泡沫骨架。通常情况下,采用高温炉焚烧后,由于金属电镀层可能被氧化,还需要进行还原退火处理。

[0039] 再次说明根据本发明第三方面的电极片。

[0040] 根据本发明第三方面的电极片包括:集流体;以及膜片,设置于集流体上且包括活性物质。其中,所述集流体为根据本发明第一方面所述的改性泡沫金属,且所述活性物质设置于改性泡沫金属的孔洞2中。

[0041] 参照图2,在根据本发明第三方面所述的电极片中,活性物质处于改性泡沫金属的孔洞2中,且所述集流体的整体的外表面没有活性物质存在。由于泡沫金属基体1的整体的外表面上覆盖有不导电的钝化膜层3,一方面保护集流体不被电解液腐蚀,减小二次电池内部副反应,另一方面即使阴阳电极片直接接触(如隔离膜被刺穿时),由于不导电的钝化膜层3的存在,也不会发生阴阳集流体短路或是活性物质与集流体之间短路的情况,二次电池的安全性能得到提升。

[0042] 参照图2,在根据本发明第三方面所述的电极片中,电极片的制备过程为:将导电剂、粘接剂和具有脱嵌离子能力的活性物质分散在水性或油性溶剂中,配置含活性物质的浆料;将所述含活性物质的浆料注入根据本发明第一方面所述的改性泡沫金属的孔洞2中,干燥除去溶剂后,焊接极耳6,即形成电极片。其中,浆料的注入方式可使用浇注、沉积、涂覆、喷涂、浸泡等。

[0043] 参照图2,在根据本发明第三方面所述的电极片中,在一实施例中,所述电极片还包括离子导通胶层4,设置于不导电的钝化膜层3的表面。离子导通胶层4可以一方面提供良好的界面粘接性,另一方面可以保护电极片,防止活性物质脱落掉粉。

[0044] 在根据本发明第三方面所述的电极片中,所述离子导通胶层选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚氧乙烯、丙烯酸酯聚合物中的一种或几种。

[0045] 最后说明根据本发明第四方面的二次电池。

[0046] 根据本发明第四方面的二次电池包括:阳极片;阴极片;隔离膜,间隔于阳极片和阴极片之间;以及电解液。其中,所述阳极片和/或所述阴极片使用根据本发明第三方面所述的电极片。即所述改性泡沫金属既可以应用于阳极电极片中,也可以应用于阴极电极片中,也可以同时应用在阴阳电极片中。参照图2,在一实施例中,所述改性泡沫金属同时应用在阴阳电极片中,所述阴阳电极片通过隔离膜5间隔开,以组装成二次电池。

[0047] 在根据本发明第四方面所述的二次电池中,所述二次电池可为锂离子二次电池、钠离子二次电池或锌离子二次电池。

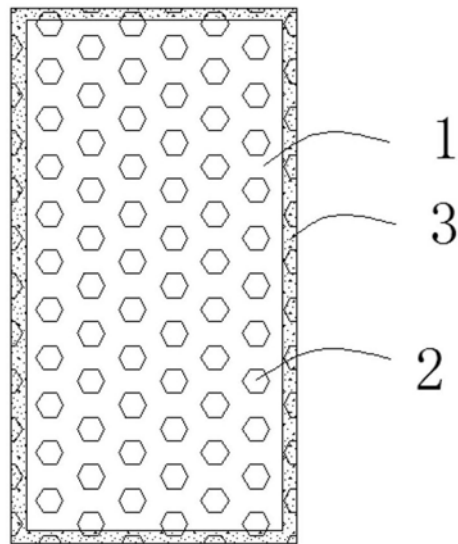


图1

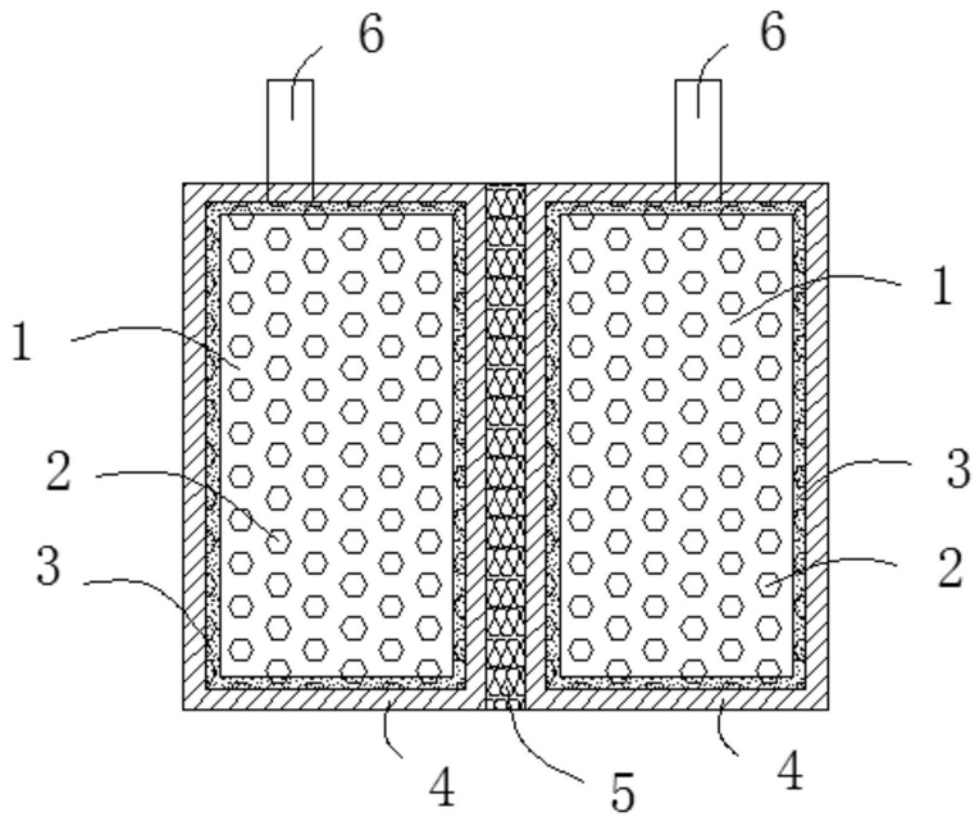


图2