



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112133923 B

(45) 授权公告日 2022.05.03

(21) 申请号 202011069813.8	H01M 4/131 (2010.01)
(22) 申请日 2020.09.30	H01M 4/139 (2010.01)
(65) 同一申请的已公布的文献号	H01M 4/1391 (2010.01)
申请公布号 CN 112133923 A	H01M 4/04 (2006.01)
(43) 申请公布日 2020.12.25	H01M 10/052 (2010.01)
(73) 专利权人 蜂巢能源科技有限公司	(56) 对比文件
地址 213200 江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号	CN 109004265 A, 2018.12.14
(72) 发明人 马忠龙 郑晓醒 秦士林 赵晓宁	CN 111276690 A, 2020.06.12
(74) 专利代理机构 北京远智汇知识产权代理有限公司 11659	CN 110518250 A, 2019.11.29
代理人 王岩	审查员 雷杰
(51) Int. Cl.	
H01M 4/62 (2006.01)	
H01M 4/13 (2010.01)	

权利要求书1页 说明书10页

(54) 发明名称

适用于半固态电池的正极材料层、其制备方法、正极片和半固态电池

(57) 摘要

本发明公开了一种适用于半固态电池的正极材料层、其制备方法、正极片和半固态电池。所述正极材料层包括：由聚合物纤维相互搭接形成的网络状结构，以及分散并粘结于所述网络状结构中的正极活性物质、固态电解质和导电剂，其中，所述固态电解质包括氧化物固态电解质和聚合物固态电解质。本发明的正极材料层中，聚合物纤维作为粘结剂构建网络状结构，有利于正极活性物质、固态电解质和导电剂的均匀分散，氧化物固态电解质和聚合物固态电解质具有良好的离子传导能力，分散在网络状结构中增加了正极片自身的离子电导率，减少电解液的用量，组装成半固态电池，提升了电池的安全性能。

1. 一种正极材料层的制备方法,所述方法包括以下步骤:

将8g镍钴锰酸锂 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 、0.2g碳纳米管、0.3g锂镧锆氧LLZO、0.6g聚酰亚胺、0.1g双三氟甲基磺酸亚胺锂加入搅拌机中,低速100rpm脉冲式搅拌10分钟,混合均匀,然后加入0.8g聚四氟乙烯,低速100rpm脉冲式搅拌10分钟,混合均匀,高速10000rpm脉冲式搅拌30分钟,进行纤维化过程,将混合后的粉末放入辊压机中,在150℃下进行热辊压成自支撑膜,也即自支撑的正极材料层。

2. 一种根据权利要求1所述的方法制备得到的正极材料层,其特征在于,所述正极材料层包括聚四氟乙烯纤维相互搭接形成的网络状结构,以及分散并粘结于所述网络状结构中的正极活性物质 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 、固态电解质和导电剂碳纳米管,所述固态电解质由氧化物固态电解质LLZO和聚合物固态电解质构成,聚合物固态电解质具体为聚丙烯腈和双三氟甲基磺酸亚胺锂的混合物,以正极材料层的总质量为100%计,聚合物纤维的质量占比为8%,正极活性物质的质量占比为80%,固态电解质的质量占比为10%,导电剂的质量占比为2%,其中,聚酰亚胺/(氧化物固态电解质+聚合固态电解质)=60wt%/100wt%。

3. 一种正极片,其特征在于,所述正极片包括铝箔和权利要求2所述的正极材料层,通过将所述的正极材料层热压复合到铝箔上制备得到。

适用于半固态电池的正极材料层、其制备方法、正极片和半固态电池

技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,涉及一种半固态电池的正极材料层、其制备方法、正极片和半固态电池。

背景技术

[0002] 随着水电、太阳能、风能、生物质能、地热能等可再生能源的迅速发展,我们正在步入一个传统能源与可再生能源齐头并进的新时代,尤其是随着节能与环保理念日益深入,推动着能源结构不断向可持续化、清洁化方向发展。

[0003] 近年来,人们致力于新能源汽车的发展,目前阻碍新能源汽车普及的主要问题是成本问题。目前从新材料的研究到先进的电池体系的开发,都向着一个目标前进着,那就是降低成本。现在电池中的正负极制备均采用的湿法涂布的工艺,虽然经过不断优化,工艺和设备已经达到了非常成熟的阶段,但不可否认在湿法涂布后需要经过烘干,溶剂回收再处理等繁琐的过程,人力物力成本均有所增加,使得电池制造成本很难下降。

[0004] 此外,随着电子产品大量普及,作为其电源的锂电池,因具有质量轻、体积小、工作电压高、能量密度高、输出功率大、充电效率高和无记忆效应等优点,越来越受到重视。从而不可避免地对锂电池的安全性和电化学性能的要求也越来越高,因此提高电池安全性能以及电化学性能也是未来锂离子电池研究的主要目标之一。目前市售的锂离子电池为液体电解质电池。液体电解质一般由锂盐、有机溶剂及添加剂组成,其室温下为易于流动的液体状态。在电池受到强烈碰撞或电池内部膨胀等作用后,电池包装很容易发生破损,液体电解质会泄漏出来。由于液体电解质含有大量的易燃、易爆的有机溶剂,因而产生极大的安全隐患。

[0005] 为了减少电池制造带来的环境污染问题,降低成本,并提高电池的安全性能,有必要提供一种正极材料层,以满足人们对于新能源电池的高需求。

发明内容

[0006] 针对现有技术中存在的上述问题,本发明的目的在于提供一种适用于半固态电池的正极材料层、其制备方法、正极片和半固态电池。

[0007] 为达上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0008] 第一方面,本发明提供一种半固态电池的正极材料层,所述正极材料层包括:由聚合物纤维相互搭接形成的网络状结构,以及分散并粘结于所述网络状结构中的正极活性物质、固态电解质和导电剂,其中,所述固态电解质包括氧化物固态电解质和聚合物固态电解质,所述聚合物固态电解质为耐高压聚合物和锂盐的混合物,所述耐高压聚合物包括聚酰亚胺(PI)、聚偏氟乙烯(PVDF)和聚丙烯腈(PAN)中的至少一种。

[0009] 本发明的正极材料层中,一方面,聚合物纤维作为粘结剂构建网络状结构,有利于正极活性物质、固态电解质和导电剂的均匀分散,氧化物固态电解质和聚合物固态电解质

具有良好的离子传导能力,分散在网络状结构中增加了正极片自身的离子电导率,减少电解液的用量,组装成半固态电池,提升了电池的安全性能。另一方面,耐高压聚合物电解质在提供离子传导能力的同时,避免了在充放电过程中高压(例如3.9-4.5V)下分解,还具有很好的电解液浸润性,发生溶胀作用,在氧化物固态电解质良好电解液浸润性的前提下进一步降低电解液用量,提升电池的安全性。

[0010] 本发明中的耐高压聚合物包括但不限于上述列举的种类,其他本领域常用的具有耐高压特性以及在电解液中具有良好溶胀性的聚合物也适用于本发明。

[0011] 以下作为本发明优选的技术方案,但不作为对本发明提供的技术方案的限制,通过以下优选的技术方案,可以更好的达到和实现本发明的技术目的和有益效果。

[0012] 优选地,所述氧化物固态电解质包括 $\text{Li}_{7-x}\text{La}_3\text{Zr}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_{12}$ (LLZTO)、 $\text{Li}_{7-2y}\text{La}_3\text{Zr}_{2-y}\text{W}_y\text{O}_{12}$ (LLZWT0)、 $\text{Li}_{7-z}\text{La}_3\text{Zr}_{2-z}\text{Nb}_z\text{O}_{12}$ (LLZNO)、 $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO)、 $\text{Li}_{1+m}\text{Al}_m\text{Ti}_{2-m}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) 和 $\text{Li}_{1+n}\text{Al}_n\text{Ge}_{2-n}(\text{PO}_4)_3$ (LAGP) 中的至少一种,其中, $0.2 < x' < 2, 0.2 < y' < 2, 0.2 < z' < 2, 0.2 < m' < 2, 0.2 < n' < 2$ 。

[0013] 优选地,所述耐高压聚合物中还包括聚氧化乙烯、聚氯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸、聚苯乙烯和聚氧化乙烯-聚苯乙烯共聚物中的至少一种。

[0014] 优选地,所述锂盐包括双三氟甲基磺酸亚胺锂、六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、二草酸硼酸锂、双氟代磺酰亚胺锂中的至少一种。

[0015] 优选地,所述网络状结构通过可纤维化聚合物在剪切力作用下拉丝形成纤维,并在热压处理过程中相互搭接而成。

[0016] 优选地,所述聚合物纤维包括聚四氟乙烯 (PTFE)、丁苯橡胶 (SBR)、聚丙烯 (PP)、聚乙烯 (PE) 和丁腈橡胶 (NBR) 中的至少一种,优选为 PTFE。

[0017] 本发明对正极活性物质的种类不作限定,本领域常用的正极活性物质均适用于本发明,可以是掺杂型的正极活性物质,也可以是未掺杂的正极活性物质,典型但非限制性地可以包括 $\text{Li}_{1+x1}\text{Ni}_y\text{Co}_z\text{Mn}_t\text{M}_s\text{O}_{2-\delta}$ 、 $\text{LiM}_{x2}\text{Mn}_{2-x2}\text{O}_4$ 、 $\text{LiFe}_{1-x3}\text{M}_{x3}\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{Fe}_{1-x4}\text{M}_{x4}\text{SiO}_4$ 以及 $\text{LiFe}_{1-x5}\text{M}_{x5}\text{SO}_4\text{F}$ 中的至少一种,其中, $0 \leq x1 \leq 1, 0 \leq y \leq 1, 0 \leq z \leq 1, 0 \leq t \leq 1, 0 \leq s \leq 1, 0 \leq \delta \leq 0.2, 0 \leq x2 \leq 0.5$, 其中 $0 \leq x3 \leq 1$, 其中 $0 \leq x4 \leq 1, 0 \leq x5 \leq 1$, M 选自 Li、Na、K、Mg、Ca、Sr、Ba、Al、Ga、In、Si、Ge、Sn、Pb、Sc、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Er、Tm、Yb、Lu、W、Pt 或 Au 中的至少一种。

[0018] 优选地,所述正极活性物质为 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiFePO_4 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 和 LiMn_2O_4 中的至少一种。

[0019] 本发明对导电剂种类不作限定,本领域常用的导电剂均适用于本发明,典型但非限制性地可以包括导电碳材料,所述导电碳材料包括乙炔黑、导电炭黑 (Super-P)、碳纳米管、碳纤维、科琴黑、石墨导电剂和石墨烯中的至少一种。

[0020] 优选地,以所述正极材料层的总质量为 100% 计,聚合物纤维的质量占比为 1% - 30%,例如 1%、2%、5%、7%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、25% 或 30% 等,优选为 3% - 10%。

[0021] 优选地,以所述正极材料层的总质量为 100% 计,正极活性物质的质量占比为 25% - 98.5%,例如 25%、27%、30%、33%、36%、40%、45%、48%、50%、55%、60%、63%、66%、70%、75%、80%、85%、90%、96% 或 98% 等,优选为 67.5% - 96%。

[0022] 优选地,以所述正极材料层的总质量为100%计,所述固态电解质的质量占比为0.5%-20%,例如0.5%、1%、2%、4%、6%、10%、15%或20%等,若固态电解质含量低于0.5%,添加之后正极的离子电导率并不能得到有效地提升,对降低电解液用量没有太大的帮助;若固态电解质含量高于20%,会导致正极活性物质含量偏低,使得整个电池体系能量密度下降,更优选为2%-10%。

[0023] 优选地,所述耐高压聚合物占氧化物固态电解质和聚合固态电解质总量的50%-70%,例如50%、60%、62%、64%、65%、67%、68%或70%等,在此优选范围内,可以更好地兼具高的离子传导和良好的吸液保液性能。

[0024] 优选地,以所述正极材料层的总质量为100%计,所述导电剂的质量占比为0.5%-5%,例如0.5%、1%、1.5%、2%、3%、4%或5%等,优选为1%-2.5%。

[0025] 优选地,所述正极材料层的厚度为30um-500um,例如1um、3um、5um、8um、12um、15um、20um、25um、30um、35um、40um、45um、50um、55um、60um、65um、70um、75um、78um、82um、85um、90um、100um、120um、135um、150um、170um、200um、225um、260um、300um、350um、400um、450um或500um等。

[0026] 第二方面,本发明提供如第一方面所述的半固态电池的正极材料层的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0027] (1) 按配方量将可纤维化聚合物粉体、正极活性物质、固态电解质和导电剂混合,然后在剪切力的作用下使可纤维化聚合物粉体拉丝形成纤维,得到混合料;

[0028] (2) 对步骤(1)所述混合料在集流体上进行热压处理,至预设厚度和预设压实密度,得到所述的正极材料层。

[0029] 本发明提出采用一种干法制膜技术制备正极材料层,通过将可纤维化聚合物粉体、正极活性物质、固态电解质和导电剂在干态条件下混合,然后在剪切作用下可纤维化聚合物被拉丝纤维化,再经过热压成膜,由可纤维化聚合物转化而来的聚合物纤维在热压成膜过程中随意搭接形成具有丰富孔隙的聚合物网络状结构,热压处理正极活性物质、固态电解质和导电剂均匀分散粘结在该聚合物网络状结构上,得到正极材料层。

[0030] 具体地,步骤(1)进行干法混料,将可纤维化聚合物粉体、正极活性物质、固态电解质和导电剂粉末按照一定的比例混合,在剪切力的作用下使可纤维化聚合物粉体拉丝形成纤维,制成有一定粘性的干法粉体,对于拉丝的程度无具体限定,待混合料黏合成团状即可。步骤(2)进行热压制膜,将干法混料完成的粉体,以一定的热压方式,压制成一定厚度的正极材料层;热压过程中,聚合物纤维相互搭接,挤压移动,形成网络化结构,网络化结构将其他组分颗粒包裹粘结在一起,形成自支撑膜片,即为正极材料层。

[0031] 通过上述方法制备得到的正极材料层保证了正极活性物质、固态电解质和导电剂在其中的均匀分散,有利于提高正极材料层的离子传导性,减少电解液用量。而且,通过上述干法制备得到的正极材料层的延展性好,可塑性强,通过调整辊压条件可以获得较高压实密度的正极材料层,在保证电解液浸润性的前提下提高电池的能量密度。

[0032] 本发明对正极材料层的压实密度无具体限定,本领域技术人员可根据需要进行选择,优选为 $\geq 3.6\text{g}/\text{cm}^3$,例如 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $3.7\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $3.8\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $3.9\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $4.0\text{g}/\text{cm}^3$ 等。

[0033] 本发明采用干法技术制备正极材料层,全过程中没有有机溶剂的添加,由于没有溶剂的添加,所以不需要考虑固态电解质(尤其是聚合物固态电解质)与溶剂的溶解性,增

加了固态电解质的可选范围,有利于电池配方的进一步优化,提升电池性能;而且,省去了烘干工序,避免有机溶剂后处理及回收等问题,有效节约生产成本,避免环境污染。

[0034] 本发明中,通过调整辊压条件获得预设厚度和预设压实密度的方法是现有技术,本领域技术人员可参照现有技术公开的方法进行,例如可以反复辊压达到较高的压实密度,也可以多次折叠多次辊压获得较高的压实密度。

[0035] 作为本发明所述方法的优选技术方案,步骤(1)所述混合料中,可纤维化聚合物的质量占比为1%-30%,例如1%、2%、5%、7%、8%、10%、12%、15%、18%、20%、25%或30%等,优选为3%-10%。

[0036] 优选地,步骤(1)所述混合料中,所述正极活性物质的质量占比为25%-98.5%,例如25%、27%、30%、33%、36%、40%、45%、48%、50%、55%、60%、63%、66%、70%、75%、80%、85%、90%、96%或98%等,优选为67.5%-96%。

[0037] 优选地,步骤(1)所述混合料中,所述固态电解质的质量占比为0.5%-20%,例如0.5%、1%、2%、4%、6%、10%、15%或20%等,优选为2%-10%。

[0038] 优选地,步骤(1)所述混合料中,所述导电剂的质量占比为0.5%-5%,例如0.5%、1%、1.5%、2%、3%、4%或5%等,优选为1%-2.5%。

[0039] 优选地,步骤(1)所述混合的速度小于1000rpm,例如100rpm、150rpm、200rpm、300rpm、350rpm、450rpm、500rpm、600rpm、700rpm、800rpm或900rpm等,优选为100rpm-700rpm。通过先在较低的转速下混合,然后再加入可纤维化聚合物拉丝形成纤维的好处在于:先低速混合使各组分混合均匀,再加入可纤维化的聚合物粉体用于后续的拉丝,保证拉丝的充分性和各组分的均匀性。

[0040] 优选地,步骤(1)所述混合过程中,先将正极活性物质、固态电解质和导电剂进行一次混合,然后加入可纤维化的聚合物粉体进行二次混合。分步加入的方式可以更好地保证各物料的均匀性。

[0041] 优选地,步骤(1)所述在剪切力的作用下使可纤维化聚合物粉体拉丝形成纤维的方式包括:高速搅拌、螺杆挤出和气流粉碎中的至少一种,可能用到的设备有捣碎机、高速分散机、双螺杆挤出机和气流粉碎机等。

[0042] 优选地,步骤(1)所述在剪切力的作用下使可纤维化聚合物粉体拉丝形成纤维的方式为高速搅拌,所述高速搅拌的速度 ≥ 1000 rpm(例如2000rpm、3000rpm、4000rpm、5000rpm、6000rpm、7000rpm、8000rpm、9000rpm、10000rpm、12000rpm、12500rpm、13500rpm、15000rpm、16500rpm、18000rpm、20000rpm、21000rpm、22500rpm或25000rpm等)。但并不限于上述列举的方式,其他可达到纤维化目的的方式也适用于本发明。

[0043] 优选地,所述高速搅拌的速度为8000rpm-25000rpm,例如8000rpm、9000rpm、10000rpm、11000rpm、12000rpm、13000rpm、15000rpm、17500rpm、18500rpm、20000rpm、21000rpm、22500rpm、23500rpm或25000rpm等,优选为17000rpm-21000rpm。

[0044] 优选地,所述高速搅拌混合的时间为2min-2h,例如2min、5min、10min、15min、17min、20min、25min、28min、30min、40min、50min、1h、1.1h、1.2h、1.3h、1.5h、1.8h或2h等,优选10min-30min。

[0045] 本发明中,高速剪切的目的,一方面是实现物料的均匀混合,另一方面也是更重要的一方面是为了在超强的高速分散作用下对可纤维化聚合物进行拉丝实现纤维化。若剪切

速度过低,一方面会导致混合时间过长,增加时间成本,另一方面会导致纤维化效果不理想;若剪切速度过高,一是对设备的损耗大,降低设备使用寿命,二是可能因产热问题而导致对温度敏感的原料的性能劣化。

[0046] 优选地,所述高速搅拌混合为脉冲式搅拌,间隙时间为0-30min,例如0.5min、1min、3min、5min、10min、15min、20min、25min或30min等。

[0047] 本发明对步骤(2)热压处理的形式不作限定,例如可以采用辊压机在一定温度下进行热辊压。

[0048] 优选地,步骤(2)所述热压处理的温度为25℃-300℃,例如25℃、30℃、35℃、40℃、50℃、65℃、80℃、100℃、115℃、130℃、150℃、180℃、200℃、220℃、230℃、240℃或250℃等,优选为60℃-250℃,进一步优选为180℃-220℃。

[0049] 作为本发明所述方法的进一步优选技术方案,所述方法包括以下步骤:

[0050] (1) 将正极活性物质、固态电解质和导电剂在100rpm-800rpm的条件下低速混合,然后加入可纤维化聚合物粉体,继续以原转速低速混合,然后以 ≥ 1000 rpm的速度进行脉冲式搅拌,间隙时间为0-30min且不含0,脉冲式搅拌的时间为2min-2h,得到混合均匀的混合料,所述混合料中,可纤维化聚合物粉体的质量占比为1%-30%,正极活性物质的质量占比为25%-98.5%,固态电解质的质量占比为0.5%-20%,导电剂的质量占比为0.5%-5%;

[0051] (2) 对步骤(1)所述混合料进行热压处理,热压温度为60℃-250℃,热压速度为5rpm-50rpm,至厚度30um-500um,得到自支撑的正极材料层。

[0052] 第三方面,本发明提供一种正极片,所述正极片包括第一方面所述的正极材料层。

[0053] 优选地,所述正极片包括集流体和位于所述集流体表面的权利要求1-4任一项所述的正极材料层。

[0054] 优选地,所述集流体包括铝箔。

[0055] 本发明对正极片的制备方法不作限定,可以将集流体(例如铝箔)在热压过程中与正极材料层结合,例如将混合料铺至集流体表面进行热压,则形成正极材料层的同时实现了二者的复合。还可以先按照第二方面所述的方法制备正极材料层,也即获得一种自支撑的正极材料层,然后将该正极材料层与集流体(例如铝箔)热压(例如可以是采用辊压机进行热辊压)实现二者的复合。本领域技术人员可根据需要进行选择,更优选先制备自支撑的正极材料层,然后再通过热压实现二者的复合。

[0056] 第四方面,本发明提供一种半固态电池,所述半固态电池包括第三方面所述的正极片。

[0057] 本发明对锂电池的具体种类不作限定,例如可以是锂金属电池、锂离子电池、锂空气电池和锂硫电池中的任意一种。

[0058] 与已有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0059] 本发明的正极材料层中,一方面,聚合物纤维作为粘结剂构建网络状结构,有利于正极活性物质、固态电解质和导电剂的均匀分散,氧化物固态电解质和聚合物固态电解质具有良好的离子传导能力,分散在网络状结构中增加了正极片自身的离子电导率,减少电解液的用量,组装成半固态电池,提升了电池的安全性能。另一方面,耐高压聚合物电解质在提供离子传导能力的同时,避免了在充放电过程中高压(例如3.7-4.3V)下分解,还具有很好的电解液浸润性,发生溶胀作用,在氧化物固态电解质良好电解液浸润性的前提下进

一步降低电解液用量,提升电池的安全性。区别于在液相法制备正极材料层的方法,本发明提出一种干法制备正极材料层的方法。通过将可纤维化聚合物粉体、正极活性物质、固态电解质和导电剂在干态条件下混合,然后在剪切作用力下可纤维化聚合物被拉丝纤维化,再经过热压成膜,得到正极材料层。通过调整辊压条件(例如反复辊压,或者多次折叠多次辊压)可获得较高压实密度的正极材料层,能够提高电池的能量密度。

[0060] 本发明提供的干法制备技术,全过程中没有有机溶剂的添加,由于没有溶剂的添加,所以不需要考虑固态电解质(尤其是聚合物固态电解质)与溶剂的溶解性,增加了固态电解质的可选范围,有利于电池配方的进一步优化,提升电池性能;而且,省去了烘干工序,避免有机溶剂后处理及回收等问题,有效节约生产成本,避免环境污染。

[0061] 本发明的制备过程简单,易于放大,是一种适合于工业应用的方法,有利于推进新能源产业的发展,具有广阔的应用前景。

具体实施方式

[0062] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。

[0063] 实施例1

[0064] 本实施例提供一种正极材料层及其制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0065] 将8g镍钴锰酸锂($\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$)、0.2g碳纳米管、0.3g锂镧锆氧(LLZO)、0.6g聚酰亚胺、0.1g双三氟甲基磺酸亚胺锂加入搅拌机中,低速(100rpm)脉冲式搅拌10分钟,混合均匀,然后加入0.8g聚四氟乙烯,低速(100rpm)脉冲式搅拌10分钟,混合均匀,高速(10000rpm)脉冲式搅拌30分钟,进行纤维化过程。将混合后的粉末放入辊压机中,在150℃下进行热辊压成自支撑膜,也即自支撑的正极材料层。

[0066] 本实施例制备得到的正极材料层包括聚四氟乙烯纤维相互搭接形成的网络状结构,以及分散并粘结于所述网络状结构中的正极活性物质 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 、固态电解质(由氧化物固态电解质LLZO和聚合物固态电解质构成,聚合物固态电解质具体为聚丙烯腈和双三氟甲基磺酸亚胺锂的混合物)和导电剂碳纳米管。具体的,以正极材料层的总质量为100%计,聚合物纤维的质量占比为8%,正极活性物质的质量占比为80%,固态电解质的质量占比为10%,导电剂的质量占比为2%。其中,聚酰亚胺/(氧化物固态电解质+聚合固态电解质)=60wt%/100wt%。

[0067] 本实施例提供一种正极片,包括铝箔和上述的正极材料层,通过将上述正极材料层热压复合到铝箔上制备得到。

[0068] 实施例2

[0069] 本实施例提供一种正极材料层及其制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0070] 将8.3g镍钴锰酸锂($\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$)、0.2g碳纳米管、0.2g锂镧锆氧(LLZO)、0.7g聚丙烯腈、0.1g双三氟甲基磺酸亚胺锂加入搅拌机中,低速(300rpm)脉冲式搅拌10分钟,混合均匀,然后加入0.5g聚四氟乙烯,低速(300rpm)脉冲式搅拌10分钟,混合均匀,高速(16000rpm)脉冲式搅拌20分钟,进行纤维化过程。将混合后的粉末放入辊压机中,在150℃下进行热辊压成自支撑膜,也即自支撑的正极材料层。

[0071] 本实施例制备得到的正极材料层包括聚四氟乙烯纤维相互搭接形成的网络状结构,以及分散并粘结于所述网络状结构中的正极活性物质 $\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$ 、固态电解质(由

氧化物固态电解质LLZO和聚合物固态电解质构成,聚合物固态电解质具体为聚丙烯腈和双三氟甲基磺酸亚胺锂的混合物)和导电剂碳纳米管。具体的,以正极材料层的总质量为100%计,聚合物纤维的质量占比为5%,正极活性物质的质量占比为83%,固态电解质的质量占比为10%,导电剂的质量占比为2%。其中,聚丙烯腈/(氧化物固态电解质+聚合固态电解质)=70wt%/100wt%。

[0072] 本实施例提供一种正极片,包括铝箔和上述的正极材料层,通过将上述正极材料层热压复合到铝箔上制备得到。

[0073] 实施例3

[0074] 本实施例提供一种正极材料层及其制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0075] 将8.1g镍钴锰酸锂($\text{Li}(\text{NiCoMn})_{1/3}\text{O}_2$)、0.1g碳纳米管、0.1g Super-P、0.25g $\text{Li}_{6.6}\text{La}_3\text{Zr}_{1.6}\text{Ta}_{0.4}\text{O}_{12}$ 、0.3g聚丙烯腈和0.25g聚偏氟乙烯、0.1g六氟磷酸锂加入搅拌机中,低速(200rpm)脉冲式搅拌10分钟,混合均匀,然后加入0.8g聚四氟乙烯,低速(200rpm)脉冲式搅拌5分钟,混合均匀,高速(18000rpm)脉冲式搅拌30分钟,进行纤维化过程。将混合后的粉末放入辊压机中,在130°C下进行热辊压成自支撑膜,也即自支撑的正极材料层。

[0076] 本实施例制备得到的正极材料层包括聚四氟乙烯纤维相互搭接形成的网络状结构,以及分散并粘结于所述网络状结构中的正极活性物质钴酸锂、固态电解质(由氧化物固态电解质LLZO和聚合物固态电解质构成,聚合物固态电解质具体为聚丙烯腈、聚偏氟乙烯和六氟磷酸锂的混合物)和导电剂(由碳纳米管和Super-P按质量比为1:1的混合物)。具体的,以正极材料层的总质量为100%计,聚合物纤维的质量占比为8%,正极活性物质的质量占比为81%,固态电解质的质量占比为9%,导电剂的质量占比为2%。其中,聚丙烯腈+聚偏氟乙烯/(氧化物固态电解质+聚合固态电解质)=55wt%/100wt%。

[0077] 本实施例提供一种正极片,包括铝箔和上述的正极材料层,通过将上述正极材料层热压复合到铝箔上制备得到。

[0078] 实施例4

[0079] 与实施例1的区别在于,聚酰亚胺/(氧化物固态电解质+聚合固态电解质)=20wt%/100wt%,保持固态电解质的添加量、LLZO与双三氟甲基磺酸亚胺锂的质量比、以及其他制备方法和条件与实施例1相同。

[0080] 实施例5

[0081] 与实施例1的区别在于,聚酰亚胺/(氧化物固态电解质+聚合固态电解质)=75wt%/100wt%,保持固态电解质的添加量、LLZO与双三氟甲基磺酸亚胺锂的质量比、以及其他制备方法和条件与实施例1相同。

[0082] 实施例6

[0083] 与实施例1的区别在于,固态电解质的质量占比为0.5%,聚合物纤维的质量占比为8%,导电剂质量占比为2%,负极活性物质质量占比为89.5%,其他制备方法和条件与实施例1相同。

[0084] 实施例7

[0085] 与实施例1的区别在于,固态电解质的质量占比为20%,聚合物纤维质量占比为8%,导电剂质量占比为2%,负极活性物质质量占比为70%,其他制备方法和条件与实施例1相同。

[0086] 实施例8

[0087] 与实施例1的区别在于,未进行低速脉冲式搅拌,而直接将所有物料混合进行高速脉冲式搅拌,其他制备方法和条件与实施例1相同。

[0088] 对比例1

[0089] 本对比例与实施例1的区别在于,活性物质种类和含量与实施例1相同,导电剂种类和含量与实施例1相同,聚偏氟乙烯(PVDF-HSV900)作为粘结剂,N-甲基吡咯烷酮作为溶剂,进行匀浆、湿法涂布、烘干、辊压等过程,形成正极片。

[0090] 对比例2

[0091] 与实施例1的区别在于,固态电解质种类仅为锂镧锆氧,保持固态电解质的添加量以及其他制备方法和条件与实施例1相同。

[0092] 对比例3

[0093] 与实施例1的区别在于,固态电解质种类仅为聚合物固态电解质,保持固态电解质的添加量、聚酰亚胺和双三氟甲基磺酸亚胺锂按质量比、以及其他制备方法和条件与实施例1相同。

[0094] 测试:

[0095] 将上述各实施例和对比例的正极片组装对锂扣电,隔膜为PE膜,电解液为 LiPF_6 (在电解液中浓度为1M)溶于体积比为1:1:1的碳酸乙烯酯(EC)/碳酸二甲酯(DEC)/碳酸甲乙酯(EMC)的混合液中,电解液加入量为液态电池体积的一半(1g/Ah),0.1C下进行充放电,测试结果见表1。

[0096] 表1

	放电比容量 (mAh/g)	压实密度 (g/cm ³)	首效 (%)
实施例1	154.08	3.82	96.3
实施例2	161.35	3.85	97.2
实施例3	155.36	3.81	95.9
[0097] 实施例4	150.56	3.75	94.1
实施例5	150.72	3.80	94.2
实施例6	143.74	3.79	80.3
实施例7	134.54	3.82	96.1
实施例8	143.52	3.78	89.7
对比例1	154.24	3.62	96.4
[0098] 对比例2	149.6	3.78	93.5
对比例3	150.24	3.81	93.9

[0099] 由上表可知,本发明的正极材料层具有高能量密度,有效降低电解液用量的优点。

[0100] 通过实施例4-5与实施例1的对比可知,当耐高压聚合物与氧化物电解质比值没有在最有范围内,电池容量发挥下降,当比值在优选范围内时可以更好地兼具高的离子传导和良好的吸液保液性能,从而提高电池的电化学性能。

[0101] 通过实施例6-7与实施例1的对比可知,固态电解质添加量过低,使得极片本身离子电导率没有提高,在电解液添加量较少的情况下,极片离子传导性能下降,影响极片的容量发挥。当固态电解质添加过量时,活性物质含量明显减少,从而使整个极片的能量密度严重降低。

[0102] 通过实施例8与实施例1的对比可知,未经过低速混料的正极片首效低,由于直接高速搅拌使得聚四氟乙烯直接纤维化而导致混料不均,从而影响了极片的容量发挥。

[0103] 通过对比例1与实施例1对比可知,在电解液用量一致情况下,本发明正极片具有较高的首效及较高的压实密度。

[0104] 通过对比例2-3与实施例1对比可知,当固态电解质采用单一类别或二者含量之比没有在最优区间内,极片离子传导能力和吸液能力没有达到最优值,会使得极片的容量发挥下降。

[0105] 综上所述可知,本发明可以有效减少电解液在电池中的用量,提高了电池的安全性能,且在体积能量密度上占有优势。

[0106] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细方法,但本发明并不局限于上述详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。