



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109698319 A

(43)申请公布日 2019.04.30

(21)申请号 201811620634.1

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2018.12.28

H01M 4/66(2006.01)

(71)申请人 蜂巢能源科技有限公司

H01M 10/052(2010.01)

地址 213200 江苏省苏州市金坛区华城中  
路168号

H01M 10/0566(2010.01)

(72)发明人 赵晓宁 蔡挺威 柳在律 秦士林  
王龙飞

(74)专利代理机构 北京清亦华知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11201

代理人 赵天月

(51)Int.Cl.

H01M 4/134(2010.01)

H01M 4/1395(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

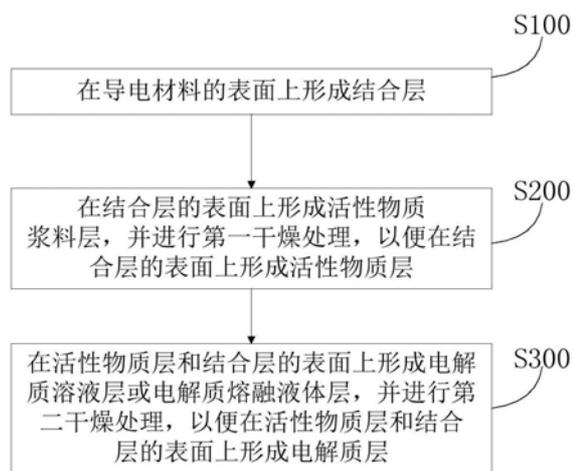
权利要求书2页 说明书9页 附图5页

(54)发明名称

固态电池的负极及其制备方法和固态电极

(57)摘要

本发明提出固态电池的负极及其制备方法和固态电池。所述负极包括:导电材料;结合层,结合层包覆在所述导电材料的表面上;活性物质层,活性物质层设置在结合层的表面上;电解质层,电解质层包覆在活性物质层和结合层的表面上。由此,导电材料为负极提供快速的电子通道,电解质层的设置为负极提供连续的离子通道,以满足负极的工作要求;活性物质层的设置可以为使用该负极的电池提供高的比容量;结合层的设置可以提高活性物质层均匀的分布于导电材料表面,避免负极在导电材料表面严重团聚;且将电解质层设置在活性物质层的表面上,不仅可以进一步避免活性物质层脱落,且对活性物质层中的活性物质的膨胀效应有一定的抑制作用,这样在电池充放电过程中不会引起负极厚度或体积的变化。



1. 一种固态电池的负极,其特征在于,包括:  
导电材料;  
结合层,所述结合层包覆在所述导电材料的表面上;  
活性物质层,所述活性物质层设置在所述结合层的部分表面上;  
电解质层,所述电解质层包覆在所述活性物质层和所述结合层的表面上。
2. 根据权利要求1所述的负极,其特征在于,所述导电材料包括碳纸、泡沫铜、泡沫镍或泡沫铝或类3D多孔导电材料,优选所述碳纸,  
任选的,所述碳纸满足以下条件至少之一:  
厚度为100~300微米;  
形成所述碳纸的碳纤维直径为2~10微米。
3. 根据权利要求1所述的负极,其特征在于,形成所述结合层的材料包括氧化锌、氧化铝、一氧化硅、二氧化硅、二氧化锗、硅、锗、铝、镍、镁和银中的至少一种,优选氧化锌,  
任选的,所述结合层的厚度为纳米级。
4. 根据权利要求1所述的负极,其特征在于,所述活性物质层包括活性物质,所述活性物质包括硅、一氧化硅、二氧化硅和硅碳复合材料中的至少一种;  
任选的,所述活性物质层还包括粘结剂,所述粘结剂选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素、苯乙烯-丁二烯橡胶和聚酰亚胺中的至少一种;  
任选的,所述活性物质层还包括导电剂,所述导电剂选自导电炭黑、乙炔黑、导电石墨、碳纳米管和石墨烯中的至少一种;  
任选的,基于所述负极的总质量,所述活性物质的质量百分含量为5~50%。
5. 根据权利要求1所述的负极,其特征在于,所述电解质层包括有机物和固体电解质中的至少一种,以及锂盐,  
所述有机物选自聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚碳酸丙烯酯、聚碳酸乙烯酯、丁二腈、聚偏氟乙烯-六氟丙烯中的至少一种;  
所述锂盐选自高氯酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、双乙二酸硼酸锂和四氟硼酸锂中的至少一种;  
所述固体电解质选自聚合物电解质、氧化物电解质、硫化物电解质中的至少一种,  
任选的,基于所述负极的总质量,所述电解质层的质量百分含量为5%~60%。  
任选的,所述负极的孔隙率为5%~85%。
6. 一种制备权利要求1~5中任一项所述的固态电池的负极的方法,其特征在于,包括:  
在导电材料的表面上形成结合层;  
在所述结合层的表面上形成活性物质浆料层,并进行第一干燥处理,以便在所述结合层的部分表面上形成活性物质层;  
在所述活性物质层和所述结合层的表面上形成电解质溶液层或电解质熔融液体层,并进行第二干燥处理,以便在所述活性物质层和所述结合层的表面上形成电解质层。
7. 根据权利要求6所述的方法,其特征在于,在所述导电材料的表面上形成所述结合层是通过以下方法之一得到的:  
方法一:将所述导电材料在含功能元素的有机溶液中浸泡一定时间;  
对浸泡后的所述导电材料进行高温烧结,以便在所述导电材料的表面上形成所述结合

层，

方法二：通过磁控溅射或高温喷涂直接在所述导电材料的表面上形成所述结合层。

任选的，所述含功能元素的有机溶液是通过以下步骤得到的：

将功能元素源、表面活性剂和有机溶剂混合搅拌，以便得到所述含功能元素的有机溶液，

所述功能元素源为二水乙酸锌、无水乙酸锌、醋酸铝、正硅酸乙酯和四氯化锗中的至少一种；

所述功能元素源中功能元素的浓度为0.5~2mol/L。

8. 根据权利要求6所述的方法，其特征在于，形成所述活性物质浆料层的浆料是通过以下步骤得到的：

将硅、一氧化硅、二氧化硅和硅碳复合材料中的至少一种、粘结剂和溶剂混合均匀，以便得到所述浆料。

9. 根据权利要求6所述的方法，其特征在于，形成所述电解质溶液层的电解质溶液是通过以下步骤得到的：将有机物和固体电解质中的至少一种、锂盐和溶剂混合，

任选的，所述电解质溶液的固含量为2%~15%，

或者，形成所述电解质熔融液体层的电解质熔融液体是通过以下步骤得到的：将有机物和固体电解质中的至少一种与锂盐混合熔融。

10. 一种固态电池，其特征在于，包括权利要求1~5中任一项所述的负极。

## 固态电池的负极及其制备方法和固态电极

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电池技术领域,特别涉及负极及其制备方法和固态电极。

### 背景技术

[0002] 随着社会的发展和进步,人们对高能量密度锂电池的需求越来越强烈。目前商用锂电池大多采用含有可燃有机溶剂的液态电解液,存在易挥发、易燃、易爆的风险,具有很严重的安全问题;固态电池作为下一代最具潜力的电化学储能装置,有望从根本上彻底解决电池的安全问题。

[0003] 目前常用固态电池的负极主要有石墨、硅(Si)负极、锂金属等,其中,石墨电极由于其较低的比容量,已经严重制约了电池能量密度的提高,但是其具有较好的倍率性能及循环寿命;硅负极具有很高的理论比容量(可达到4200mAh/g),但是其也存在很严重的体积膨胀问题,且首次可逆容量较低;锂金属作为负极材料时,在循环过程中极易产生锂枝晶造成电池短路,且其会发生无限制的体积膨胀,粉化严重,同时锂金属极其活泼,极易与空气中的水分、氧气等发生反应,生产成本高,生产困难。因此,开发一种具有高比容量,便于加工,能够满足人们对于高能量密度电池需求的负极材料迫在眉睫。

[0004] 因此,关于固态电池的负极的研究有待深入。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明旨在提出一种固态电池的负极,该负极体积膨胀不明显,可以提高使用该负极的比容量、倍率性能、循环性能或能量密度。

[0006] 为达到上述目的,本发明的技术方案是这样实现的:

[0007] 本发明的一个目的在于提出一种固态电池的负极。根据本发明的实施例,包括:导电材料;结合层,所述结合层包覆在所述导电材料的表面上;活性物质层,所述活性物质层设置在所述结合层的部分表面上;电解质层,所述电解质层包覆在所述活性物质层和所述结合层的表面上。由此,导电材料为负极提供快速的电子通道,电解质层的设置为负极提供连续的离子通道,以满足负极的工作要求;活性物质层的设置可以为使用该负极的电池提供高的比容量;结合层的设置可以提高导电材料与活性物质层之间的结合力,保证活性物质层均匀的分布于导电材料表面;且将电解质层设置在活性物质层的表面上,不仅可以进一步避免活性物质层脱落,且对活性物质层中的活性物质的膨胀效应有一定的抑制作用,这样在电池充放电过程中不会引起负极厚度或体积的变化。

[0008] 根据本发明的实施例,所述导电材料包括碳纸、泡沫铜、泡沫镍或泡沫铝或类3D多孔导电材料,优选所述碳纸,所述碳纸满足以下条件至少之一:厚度为100~300微米;形成所述碳纸的碳纤维直径为2~10微米。

[0009] 根据本发明的实施例,形成所述结合层的材料包括氧化锌、氧化铝、一氧化硅、二氧化硅、二氧化锗、硅、锗、铝、镍、镁和银中的至少一种,优选氧化锌,所述结合层的厚度为纳米级。

[0010] 根据本发明的实施例,所述活性物质包括活性物质,所述活性物质层包括硅、一氧化硅、二氧化硅和硅碳复合材料中的至少一种;所述活性物质层还包括粘结剂,所述粘结剂选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素、苯乙烯-丁二烯橡胶和聚酰亚胺中的至少一种;所述活性物质层还包括导电剂,所述导电剂选自导电炭黑、乙炔黑、导电石墨(KS-6、碳纳米管和石墨烯中的至少一种;基于所述负极的总质量,活性物质的质量百分含量为5~50%。

[0011] 根据本发明的实施例,所述电解质层包括有机物、固体电解质中的至少一种,以及锂盐;所述有机物选自聚氧化乙烯、聚氧化丙烯、聚碳酸丙烯酯、聚碳酸乙烯酯、丁二腈、聚偏氟乙烯-六氟丙烯中的至少一种;所述锂盐选自高氯酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双氟磺酰亚胺锂、双乙二酸硼酸锂和四氟硼酸锂中的至少一种;所述固体电解质选自聚合物电解质、氧化物电解质、硫化物电解质中的至少一种;基于所述负极的总质量,所述电解质层的质量百分含量为5%~60%;所述负极的孔隙率为5%~85%。

[0012] 本发明的另一目的在于提出一种制备固态电池的负极的方法,该方法简单,易操作,制备成本低,或易于工业化生产。

[0013] 为达到上述目的,本发明的技术方案是这样实现的:

[0014] 根据本发明的实施例,制备前面所述的固态电池的负极的方法包括:在导电材料的表面上形成结合层;在所述结合层的表面上形成活性物质层,并进行第一干燥处理,以便在所述结合层的部分表面上形成活性物质层;在所述活性物质层和所述结合层的表面上形成电解质溶液层或电解质熔融液体层,并进行第二干燥处理,以便在所述活性物质层和所述结合层的表面上形成电解质层。由此,由上述方法制备的负极中的导电材料为负极提供快速的电子通道,电解质层为负极提供连续的离子通道,以满足负极的工作要求;活性物质层为使用该负极的电池提供高的比容量;结合层可提高导电材料与活性物质层之间的结合力,保证活性物质层均匀的分布于导电材料表面;且将电解质层形成在活性物质层的表面上,不仅可以进一步避免活性物质层脱落,且对活性物质层中的活性物质的膨胀效应有一定的抑制作用,这样在电池充放电过程中不会引起负极厚度或体积的变化;此外,上述制备方法简单,易操作,制备成本低,易于工业化生产。

[0015] 根据本发明的实施例,在所述导电材料的表面上形成所述结合层是通过以下方法之一得到的:方法一:将所述导电材料在含功能元素的有机溶液中浸泡一定时间;对浸泡后的所述导电材料进行高温烧结,以便在所述导电材料的表面上形成所述结合层,方法二:通过磁控溅射或高温喷涂直接在所述导电材料的表面上形成所述结合层;所述含功能元素的有机溶液是通过以下步骤得到的:将功能元素源、表面活性剂和有机溶剂混合搅拌,以便得到所述含功能元素的有机溶液;所述功能元素源为二水乙酸锌、无水乙酸锌、醋酸铝、正硅酸乙酯和四氯化锗中的至少一种;所述功能元素源中功能元素的浓度为0.5~2mol/L。

[0016] 根据本发明的实施例,形成所述活性物质层的浆料是通过以下步骤得到的:将硅、一氧化硅、二氧化硅和硅碳复合材料中的至少一种、粘结剂和溶剂混合均匀,以便得到所述浆料。

[0017] 根据本发明的实施例,形成所述电解质溶液层的电解质溶液是通过以下步骤得到的:将有机物和固体电解质中的至少一种、锂盐和溶剂混合;所述电解质溶液的固含量为2%~15%;所述电解质熔融液体是通过以下步骤得到的:将有机物和固体电解质中的至少

一种与锂盐混合熔融。

[0018] 本发明的又一目的在于提出一种固态电池。根据本发明的实施例,所述固态电池包括前面所述的负极。由此,所述固态电池循环性好,循环容量保持率高,使用寿命长。本领域技术人员可以理解,所述固态电池相对于现有技术具有上述负极所有的特征和优点,在此不再赘述。

#### 附图说明

- [0019] 图1是本发明一个实施例中制备固态电池的负极的方法流程图;
- [0020] 图2是本发明另一个实施例中制备固态电池的负极的方法流程图;
- [0021] 图3是本发明另一个实施例中制备固态电池的负极的方法流程图
- [0022] 图4是本发明实施例1所采用的碳纸的扫描电镜图;
- [0023] 图5是本发明实施例1中所采用碳纸的EDS图;
- [0024] 图6是本发明实施例1中形成氧化锌层后的扫描电镜图;
- [0025] 图7是本发明实施例1中形成氧化锌层后的EDS图;
- [0026] 图8是本发明实施例1中形成活性物质层后的扫描电镜图;
- [0027] 图9是本发明实施例1中形成电解质层后的扫描电镜图;
- [0028] 图10是本发明实施例1中固态电池的充放电曲线图。

#### 具体实施方式

[0029] 下面详细描述本发明的实施例。下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。实施例中未注明具体技术或条件的,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0030] 需要说明的是,在不冲突的情况下,本发明中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

[0031] 本发明的一个目的在于提出一种固态电池的负极。根据本发明的实施例,包括:导电材料;结合层,所述结合层包覆在所述导电材料的表面上;活性物质层,所述活性物质层设置在所述结合层的部分表面上;电解质层,所述电解质层包覆在所述活性物质层和所述结合层的表面上。由此,导电材料为负极提供快速的电子通道,电解质层的设置为负极提供连续的离子通道,以满足负极的工作要求;活性物质层的设置可以为使用该负极的电池提供高的比容量,以提高使用该负极的电池的能量密度;结合层的设置可以提高导电材料与活性物质层之间的结合力,保证活性物质层均匀的分布于导电材料表面;且将电解质层设置在活性物质层的表面上,不仅可以进一步避免活性物质层脱落,且对活性物质层中的活性物质的膨胀效应有一定的抑制作用,这样在电池充放电过程中不会引起负极厚度或体积的变化;此外,结合层的设置同时具有亲锂的效果,此层的存在可以增加导电材料对于金属锂的亲性和性,有助于金属锂在导电材料上的沉积,更有助于导电材料发挥出自身的脱锂/嵌锂性能,有助于电池更高能量密度的发挥。

[0032] 根据本发明的实施例,活性物质层是以颗粒形式存在,所以活性物质层并不能完全将结合层覆盖,所以电解质层不仅包覆在活性物质层的表面上,还包覆在未被活性物质

层覆盖的结合层的表面上,这样也会更进一步的避免活性物质层脱落。

[0033] 根据本发明的实施例,为提高负极的倍率性能和循环寿命,导电材料包括碳纸、泡沫铜、泡沫镍或泡沫铝,或者其他类3D结构的导电材料。由此,上述材料可以使负极及使用该负极的电池具有更好的倍率性能以及循环寿命;且由于碳纸由多根导电纤维构成,导电纤维整体搭建的结构构成连续的导电网络,泡沫铜、泡沫镍和泡沫铝中均匀分布有大量连通或不连通孔洞,所以上述材料均为一种3D结构的材料,其内部均存在一定的空隙,该空隙不仅可以为极片内部电解质的注入提供有效的空间、为活性物质层的膨胀提供足够的膨胀空间;此外,上述空隙的存在使得负极的比表面积较大,可有效减轻该负极的整体重量,进而有助于提高负极即电池整体的能量密度。在本发明的一些实施例中,导电材料为碳纸。由此,使用性能更佳,可以更好的。

[0034] 根据本发明的实施例,结合层包覆在导电材料的表面上是指导电材料的整个表面,以碳纸为例,碳纸包括很多根碳纤维,而结合层是包覆在每根碳纤维的表面上;以泡沫铜为例,泡沫铜表面及其内部具有大量的空隙,而结合层是覆盖在泡沫铜的外表面以及其内部空隙的内表面上。

[0035] 根据本发明的实施例,为提高负极的性能,碳纸满足以下条件至少之一:厚度为100~300微米,比如100微米、120微米、140微米、160微米、180微米、200微米、220微米、240微米、260微米、280微米或300微米,由此,负极的使用性能最佳,使得使用该负极具有较佳的倍率性能和循环寿命;若碳纸厚度小于100微米,碳纸容易破裂,且使得电池的倍率性能和循环寿命相对欠佳;若碳纸厚度大于300微米,则负极整体厚度较厚,不利于电池整体能量密度的发挥。形成碳纸的碳纤维直径为2~10微米,比如2微米、3微米、4微米、5微米、6微米、7微米、8微米、9微米或10微米,由此,碳纸的导电较佳,便于电子的传输;若碳纤维直径小于2微米,则碳纤维相对强度降低,影响极片的整体强度;若碳纤维的直径大于10微米,则极片内部比表面积相对减少,活性物质层的可包覆面积减少。

[0036] 根据本发明的实施例,由于在制备工艺中,碳纸会与溶剂接触到,为了防止碳纸结构发生变化,形成碳纸的多根碳纤维之间不设有粘结剂。由此,可以避免粘结剂溶于溶剂,导致碳纸结构发生变化的现象。

[0037] 根据本发明的实施例,为了保证活性物质层均匀的分布于结合层的表面上,形成结合层的材料包括氧化锌、氧化铝、一氧化硅、二氧化硅、二氧化锗、硅、锗、铝、镍、镁和银中的至少一种。由此,可以大大提高活性物质层在结合层表面的分散,防止活性物质在结合层表面发生团聚及堆积,且该材料不会影响导电材料和活性物质层性能的发挥。在本发明的一些实施例中,形成结合层的材料为氧化锌,如此,其使用性能最佳,最大程度地提高导电材料与活性物质层的结合力。

[0038] 根据本发明的实施例,在提高导电材料与活性物质层的结合力的基础上,不明显增大负极的整体厚度,结合层的厚度为纳米级,比如10纳米、20纳米、40纳米、50纳米、60纳米、80纳米或100纳米。由此,在提高导电材料与活性物质层的结合力的基础上,该厚度的结合层不会明显增大负极的整体厚度和重量,进而不会对负极的性能产生负面影响;若厚度过大,不仅会相对明显增加负极的厚度和重量,进而会相对降低负极极片以及使用该负极的电池的能量密度。

[0039] 根据本发明的实施例,为了保证电池较高的比容量,活性物质层包括活性物质,所

述活性物质包括硅、一氧化硅、二氧化硅和硅碳复合材料中的至少一种。由此,上述材料可以提高使用该负极的电池的比容量,且材料来源广泛,材料选择性也广。

[0040] 根据本发明的实施例,为了不使的负极的厚度偏厚,硅、一氧化硅、二氧化硅和硅碳复合材料的粒径为微米级及纳米级。

[0041] 根据本发明的实施例,为了提高活性物质层与结合层之间的结合力,活性物质层还包括粘结剂。在本发明的一些实施例中,粘结剂选自聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素、苯乙烯-丁二烯橡胶和聚酰亚胺中的至少一种。由此,不仅可以很好的改善活性物质层与结合层之间的结合力,还不会对负极极片的性能产生不良影响。

[0042] 根据本发明的实施例,为了提高活性物质层的导电性,活性物质层还包括导电剂。在本发明的一些实施例中,导电剂选自导电炭黑(Surpe-P)、乙炔黑、导电石墨(KS-6)、碳纳米管(CNT)和石墨烯中的至少一种。由此,可以很好的提高活性物质层的导电性,提高电子传输能力,进而提高使用该负极的电池的倍率性能和循环寿命。

[0043] 根据本发明的实施例,导电剂的加入会相对增加负极的重量,进而相对降低电池的能量密度,所以本领域技术人员可以根据实际需求选择是否加入导电剂。

[0044] 根据本发明的实施例,为了较好的提高负极以及使用该负极的电池的比容量,基于负极的总质量,活性物质的质量百分含量为5~50%,比如5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%或50%。由此,该负极具有较高的比容量,进而提高使用该负极的电池的整体比容量;若活性物质含量低于5%,则负极以及电池的比容量改善不明显;若活性物质含量高于50%,则相对会影响负极的导电性,影响电池的倍率性能和循环性能,且相对活性物质层的膨胀较为明显,严重影响负极以及电池的整体厚度。

[0045] 根据本发明的实施例,为了可以提供连续的离子通道,电解质层包括有机物和固体电解质中的至少一种,以及锂盐。由此,有机物和/或固体电解质、锂盐可以为锂离子提供连续的通道,以实现电池的中电子与离子的交换。在本发明的一些实施例中,有机物选自聚氧化乙烯(PEO)、聚氧化丙烯(PPO)、聚碳酸丙烯酯(PPC)、聚碳酸乙烯酯(PEC)、丁二腈(SN)、聚偏氟乙烯-六氟丙烯(PVdF-HFP)中的至少一种,由此,上述有机物与活性物质层的结合力较好,且可以为锂离子提供较佳的通道,提高电池的充放电性能。在本发明的一些实施例中,锂盐选自高氯酸锂(LiClO<sub>4</sub>)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、双乙二酸硼酸锂(LiBOB)和四氟硼酸锂(LiBF<sub>4</sub>)中的至少一种,由此,使用性能较佳,提高电池的能量密度。在本发明的一些实施例中,固体电解质选自有机物电解质、氧化物电解质、硫化物电解质中的至少一种,或者其它新型固体电解质(磷酸盐类、快离子导体、反钙钛矿等),由此,与活性物质层的结合力较好,且可以为锂离子提供较佳的通道,提高电池的充放电性能。

[0046] 根据本发明的实施例,为了使得电解质层可以均匀的包覆活性物质层和未被活性物质层覆盖的结合层,基于负极的总质量,电解质层的质量百分含量为5%~60%,比如5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%50%、55%或60%。由此,电解质层可以均匀的将活性物质层和结合层包覆住,保证离子通道分布的均匀性;若电解质层的质量百分含量低于5%。电解质层不能完全将活性物质层和和未被活性物质层覆盖的结合层完全包覆住,离子通道不能均匀的分布在整个负极内;若电解质层的质量百分含量大于60%,在导电材料一定的前提下,电解质层的厚度会较厚,会明显增加负极以及电池的整体厚度,影

响离子传输,进而影响电池的性能。

[0047] 根据本发明的实施例,为了使得电解质层较好的包覆活性物质层和结合层,电解质层的厚度为1~30微米,比如1微米、5微米、10微米、15微米、20微米、25微米或30微米。由此,该厚度的电解质层既可以很好的包覆住活性物质层和结合层,也不会使得负极的整体厚度偏厚,影响负极以及电池的比容量;若电解质层的厚度过小,则可能会导致电解质层分布不均匀;若电解质层厚度偏大,则会影响电解质层的附着力,即电解质层的包覆效果不佳,容易脱落,且还会使得负极整体厚度偏厚,影响电池整体能量密度。

[0048] 根据本发明的实施例,为了保证活性物质层中活性物质的膨胀不会影响负极以及电池的整体厚度,负极的孔隙率为5%~85%,比如5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%或85%。由此,可以为活性物质层提供一定的膨胀空间,即活性物质层可以向空隙内膨胀,进而可以减小负极以及电池厚度的增加;若孔隙率太低,则活性物质层的膨胀就会明显增大负极以及电池的整体厚度;若孔隙率过大,则负极的强度较弱,会相对影响负极的使用寿命。

[0049] 本发明的另一目的在于提出一种制备固态电池的负极的方法。根据本发明的实施例,参照图1,制备前面所述的固态电池的负极的方法包括:

[0050] S100:在导电材料的表面上形成结合层。

[0051] 根据本发明的实施例,形成导电材料和结合层的材料与前面所述的一致,在此不再过多赘述。

[0052] 根据本发明的实施例,为了得到质量较好的结合层,结合层可以通过方法一或方法二制备得到:

[0053] 方法一:S110:通过磁控溅射或高温喷涂直接在导电材料的表面上形成所述结合层,即直接将形成结合层的材料溅射或喷涂在导电材料的表面上,上述工艺成熟,且可以精准控制结合层的尺寸,当结合层的材料为金属单质时,通常选择该方法。

[0054] 方法二:S121:将导电材料在含功能元素的有机溶液中浸泡一定时间。

[0055] 根据本发明的实施例,含功能元素的有机溶液是通过以下步骤得到的:将功能元素源、表面活性剂和有机溶剂混合搅拌,以便得到含功能元素的有机溶液。由此,方法简单,易操作。

[0056] 根据本发明的实施例,为了得到性能较好的结合层,功能元素源为二水乙酸锌、无水乙酸锌、醋酸铝、正硅酸乙酯和四氯化锗中的至少一种(其中功能元素为锌、铝、硅、锗)。由此,可以得到性能较好的结合层,进而提高导电材料与后续形成的活性物质层之间的结合力。

[0057] 根据本发明的实施例,表面活性剂和有机溶剂的具体种类没有限制要求,本领域技术人员可以根据实际需求灵活选择,只要不影响导电材料的性能即可。

[0058] 根据本发明的实施例,为了在导电材料的表面形成分布均匀的结合层,功能元素源中功能元素的浓度为0.5~2mol/L,比如,0.5mol/L、0.7mol/L、0.9mol/L、1mol/L、1.2mol/L、1.5mol/L、1.8mol/L或2.0mol/L。由此,可以在导电材料形成厚度均匀的结合层;若功能元素的浓度过低,则在导电材料的表面形成的结合层相对不均匀,进而可能会导致后续形成的活性物质层在部分区域分布不均;若功能元素的浓度过高,则可能导致形成的结合层的厚度较厚(可能达到微米级),如此则相对会明显增加负极的重量,进而降低负极

以及使用该负极的电池的能量密度。

[0059] 根据本发明的实施例,含功能元素的有机溶液是通过以下步骤得到的:采用二水乙酸锌、乙醇胺和正丙醇分别作为功能元素源、表面活性剂和有机溶剂,将上述三种原料混合,并经磁力搅拌器加热搅拌,得到澄清、透明、均一的含锌元素的有机溶液(Zn-sol)。

[0060] 根据本发明的实施例,导电材料在含功能元素的有机溶液中浸泡的时间没有限制要求,只要将导电材料充分润湿即可,在此不作限制要求。

[0061] S122:对浸泡后的导电材料进行高温烧结,以便在导电材料的表面上形成亲活性物质层。由此,利用方法二可以更充分地在导电材料的内外表面上形成结合层。

[0062] 根据本发明的实施例,高温烧结的条件没有限制要求,本领域技术人员可以根据导电材料以及所要形成的结合层的材料灵活设定,在此不作限制要求。

[0063] 根据本发明的实施例,下面以碳纸作为导电材料为例,介绍一下高温烧结的步骤:将浸泡后的碳纸取出并转移至鼓风干燥箱内在50~200℃下干燥5~30分钟以除去多余的溶剂,随后将干燥后的碳纸转移至马弗炉中,并以5~10℃/min的速率升温至500~550℃,在该温度下保温10~30min,由此便可得到结合层。

[0064] 根据本发明的实施例,当导电材料浸泡在含功能元素的有机溶液中,该有机溶液渗透到导电材料内部,导电材料的外表面以及内表面均被上述有机溶液浸润,所以在高温烧结后,结合层是形成导电材料的外表面以及内表面上。比如当导电材料为碳纸时,如前所述,碳纸是由很多根的碳纤维构成,碳纸浸泡在含功能元素的有机溶液中,该有机溶液渗透到碳纸内部,每根碳纤维的表面被该有机溶液浸润,所以在高温烧结后,活性物质层是形成在每根碳纤维的表面上。

[0065] S200:在结合层的表面上形成活性物质浆料层,并进行第一干燥处理,以便在结合层的表面上形成活性物质层。

[0066] 根据本发明的实施例,形成活性物质浆料层的浆料是通过以下步骤得到的:将硅、一氧化硅、二氧化硅和硅碳复合材料中的至少一种、粘结剂和溶剂混合均匀,以便得到所述浆料。由此,方法简单,易操作,易于工业化生产。

[0067] 根据本发明的实施例,形成活性物质浆料层的浆料也可通过以下步骤得到的:将硅、一氧化硅、二氧化硅和硅碳复合材料中的至少一种、粘结剂、导电剂和溶剂混合均匀,以便得到所述浆料。由此,方法简单,易操作,易于工业化生产,且引入导电剂可以增强活性物质层的导电性。

[0068] 根据本发明的实施例,粘结剂和导电剂的种类与前面所述的一致,在此不再过多赘述;根据本发明的实施例,溶剂的具体种类没有限制要求,本领域技术人员可以根据实际需求灵活选择,只要不对负极中各个材料产生副作用即可,比如,溶剂可以为N-甲基吡咯烷酮、乙腈、N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)、丙酮中等有机溶剂中的至少一种,溶剂也可以为水。

[0069] 根据本发明的实施例,形成活性物质浆料层的方法也没有限制要求,本领域技术人员可以根据实际需求灵活选择,比如可以为涂覆、浸泡或喷涂等方法。由此,方法简单,易操作,且活性物质浆料层的分布均匀,使得最终形成均匀分布的活性物质层。

[0070] 根据本发明的实施例,所述第一干燥的条件没有限制要求,只要将溶剂全部去除即可,在此没有限制要求。

[0071] 根据本发明的一些实施例(以碳纸为例),形成活性物质浆料层之后浆料渗透到步

骤S100获得产物的内部,浸润碳纸的每根纤维上形成的结合层的表面,然后通过第一干燥,在结合层的部分表面上形成活性物质层。

[0072] S300:在活性物质层和结合层的表面上形成电解质溶液层或电解质熔融液体层,并进行第二干燥处理,以便在活性物质层和亲结合层的表面上形成电解质层。

[0073] 根据本发明的实施例,形成电解质溶液层的电解质溶液是通过以下步骤得到的:将有机物和固体电解质中的至少一种、锂盐和溶剂混合。其中,有机物、固体电解质和锂盐的具体材料与前面所述的一致,在此不做过多赘述;溶剂的具体种类没有限制要求,只要对负极材料没有负面作用即可,比如可以为乙腈。

[0074] 根据本发明的实施例,为了得到性能较佳的电解质层,电解质溶液的固含量为2%~15%,比如2%、7%、9%、11%、13%或15%。由此,形成的电解质层较为均匀致密;若固含量太低,则电解质层分布不均匀,导致负极的离子通道分布不均匀;若固含量过高,则电解质溶液的流动性相对较差,依然不利于电解质层的均匀分布。

[0075] 形成电解质熔融液体层的电解质熔融液体是通过以下步骤得到的:将有机物和固体电解质中的至少一种与锂盐混合熔融。在本发明的实施例中,可以直将上述固态原料混合进行熔融,也可以先将上述固态原料与有机溶剂混合均匀后干燥,制备成均相固体电解质后,再以加热熔融。由此,工艺简单,易操作,可以使得电解质层均匀包覆在活性物质层和未被活性物质层覆盖的结合层的表面上。

[0076] 根据本发明的实施例,由上述方法制备的负极中的导电材料为负极提供快速的电子通道,电解质层为负极提供连续的离子通道,以满足负极的工作要求;活性物质层为负极提供高的比容量;结合层可提高导电材料与活性物质层之间的结合力,保证活性物质层均匀分布于导电材料表面;且将电解质层设置在活性物质层的表面上,对活性物质层中的活性物质的膨胀效应有一定的抑制作用,这样在电池充放电过程中不会引起负极厚度或体积的变化;此外,上述制备方法简单,易操作,制备成本低,易于工业化生产。

[0077] 本发明的又一目的在于提出一种固态电池。根据本发明的实施例,所述固态电池包括前面所述的负极。由此,所述固态电池循环性好,循环容量保持率高,使用寿命长。本领域技术人员可以理解,所述固态电池相对于现有技术具有上述负极所有的特征和优点,在此不再赘述。

[0078] 本领域技术人员可以理解,除了上述的负极,所述固态电池还包括常规固态电池所必备的结构或部件,比如还包括正极以及设置在正极和负极之间的固态电解质等结构。

[0079] 根据本发明的实施例,固态电池中的电解质可以由前面所述的电解质溶液制备得到,即将该电解质溶液制备一定厚度的电解质膜,由该电解质膜作为该固态电池的固态电解质。在本发明的实施例中,该固态电解质的厚度为10~200微米,比如10微米、50微米、80微米、100微米、130微米、150微米、180微米或200微米。由此,固态电池性能较好。

[0080] 实施例

[0081] 实施例1

[0082] 制备负极的步骤:

[0083] 步骤一:采用二水乙酸锌作为锌源,乙醇胺作为表面活性剂,正丙醇作为溶剂,将上述三种原材料混合,经磁力搅拌器加热搅拌后,得到澄清、透明的均一的含锌有机溶液(Zn-sol),其中,二水乙酸锌中锌元素的浓度为1mol/L;

[0084] 步骤二:将碳纸(其扫描电镜图参照图4,能量色散X-射线光谱(EDS)图参照图5)在Zn-sol有机溶液中充分润湿后,在鼓风干燥箱中,在50~200℃下干燥5~30min以去除多余的溶剂,之后,进一步以5~10℃/min的速率升温至500~550℃,保温10~30min,即在碳纸中的碳纤维的表面得到氧化锌层(结合层),该步骤获得的产品的电镜图参照图6,EDS图参照图7中的(a)和(b),其中,图7中的(a)表示该产品表面锌元素的分布,图7中的(b)表示该产品表面氧元素的分布;

[0085] 步骤三:以微米级Si材作为活性材料、羧甲基纤维素钠(CMC)、丁苯橡胶(SBR)作为粘结剂,水作为溶剂,混合均匀,制成硅浆料;

[0086] 步骤四:将制备好的硅浆料涂覆在步骤二获得的产品的表面上,之后进行第一干燥处理,即在氧化锌层的表面上形成活性物质层(硅层),该步骤获得的产品的电镜图参照图8;

[0087] 步骤五:将双三氟甲基磺酰亚胺锂(LiTFSI)、聚氧化乙烯(PEO)、乙腈(ACN)作为原料并混合均匀,配制固含量为3.5%的电解质溶液;

[0088] 步骤六:将制备好的电解质溶液涂覆在步骤四获得的产品的表面上,之后进行第二干燥处理,即在活性物质层和未被活性物质层覆盖的氧化锌层的表面上形成电解质层,该步骤获得的产品的电镜图参照图9。

[0089] 制备固态电池的步骤:

[0090] 以上述步骤制备的负极作为固态电池的负极,以锂片作为正极,利用上述步骤五获得的电解质溶液制备该固态电池的固态电解质,将上述正极、固态电解质和负机组装获得固态电解质。对该固态电解质做充放电测试,测试图参照图10。

[0091] 在本说明书的描述中,参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中,对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且,描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外,在不相互矛盾的情况下,本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

[0092] 尽管上面已经示出和描述了本发明的实施例,可以理解的是,上述实施例是示例性的,不能理解为对本发明的限制,本领域的普通技术人员在本发明的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

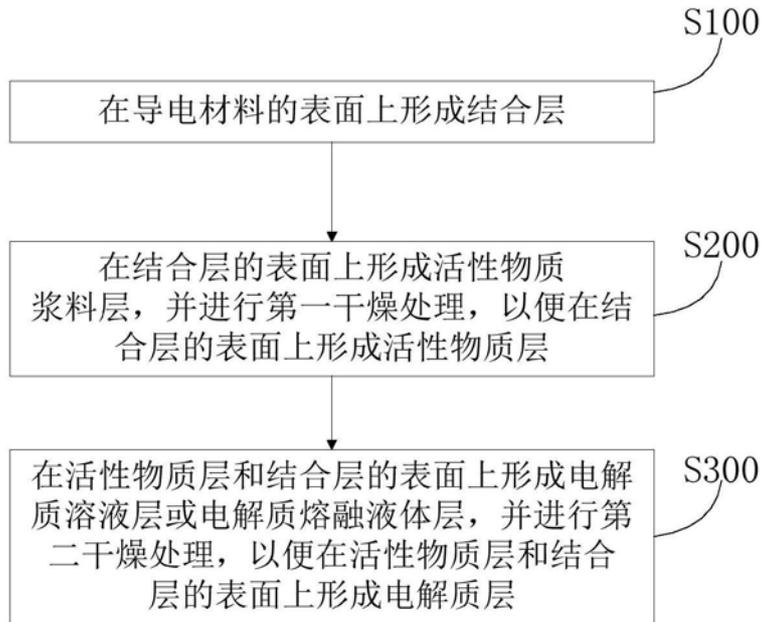


图1

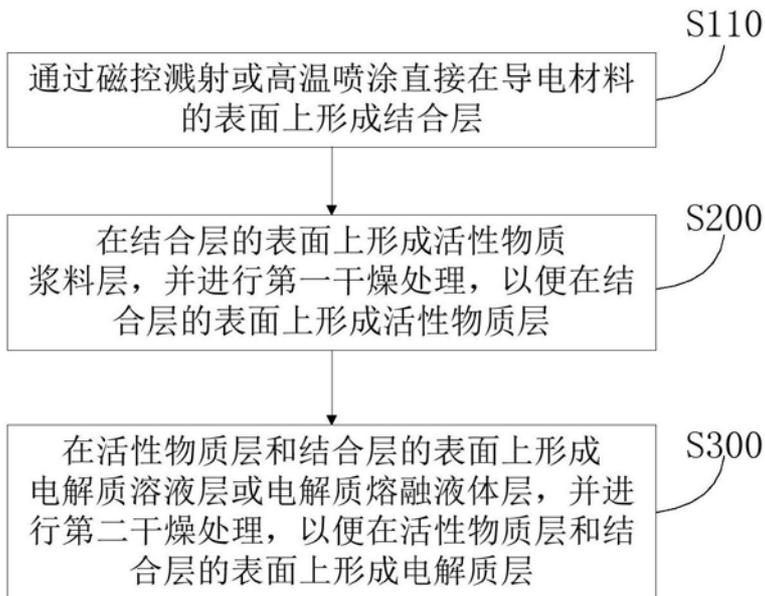


图2

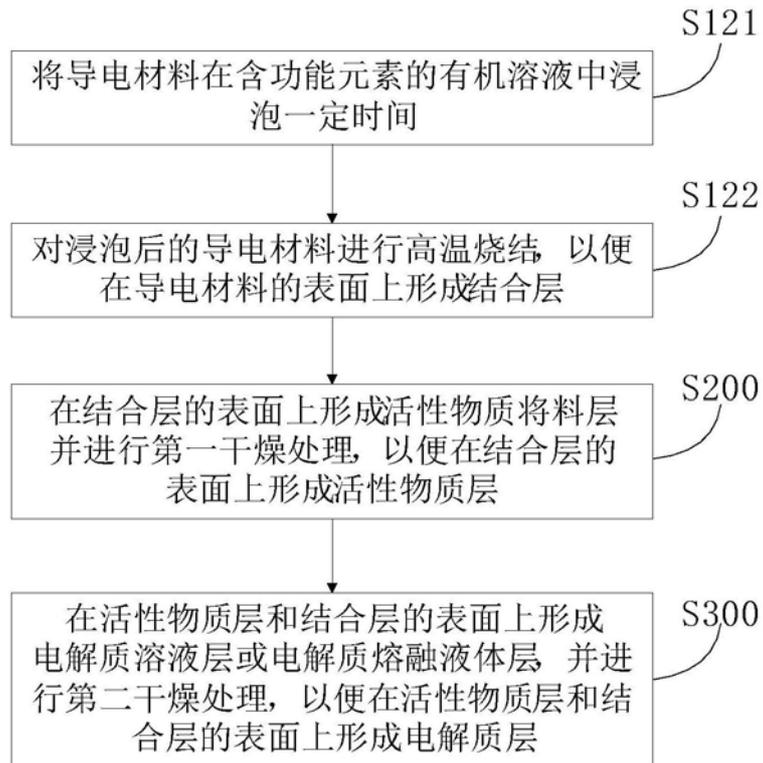


图3

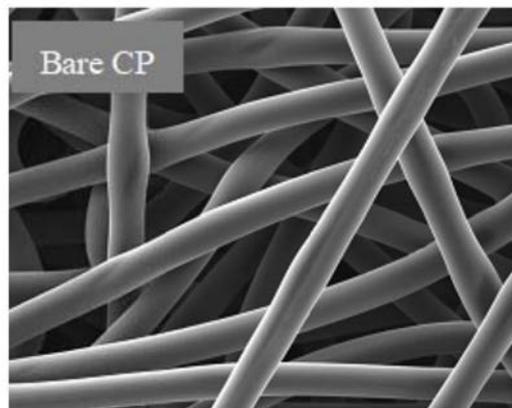


图4



图5

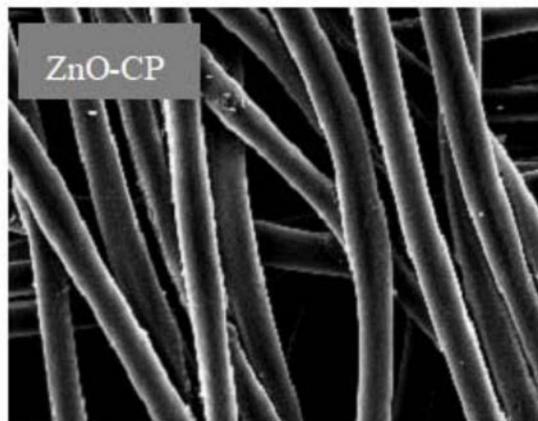
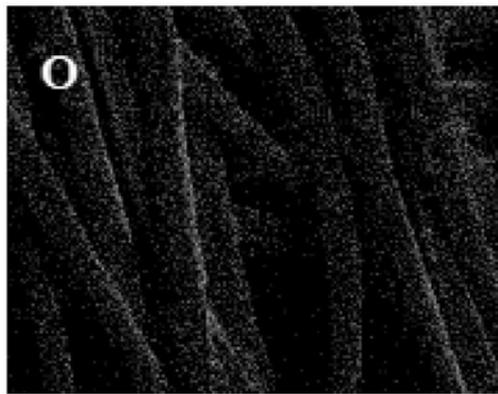


图6



(a)



(b)

图7

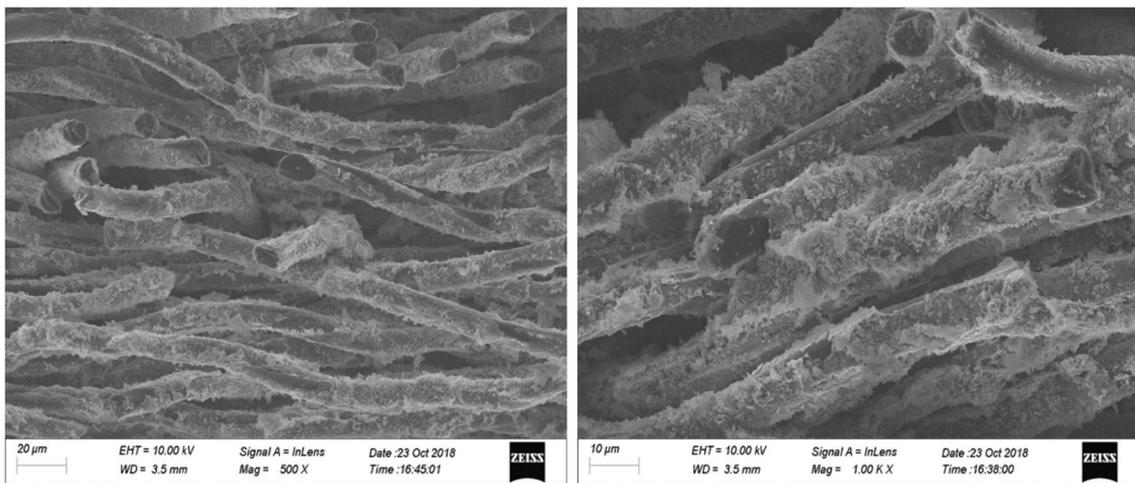


图8

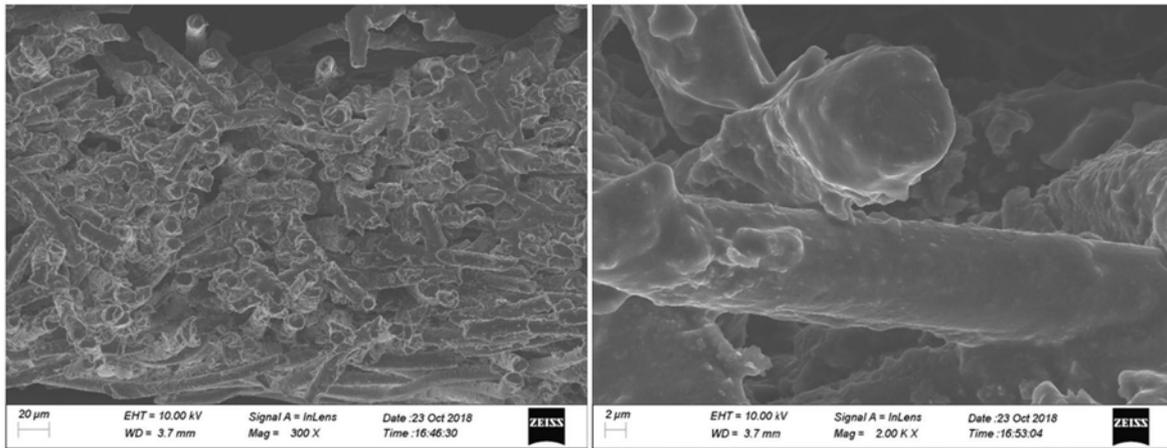


图9

充放电曲线

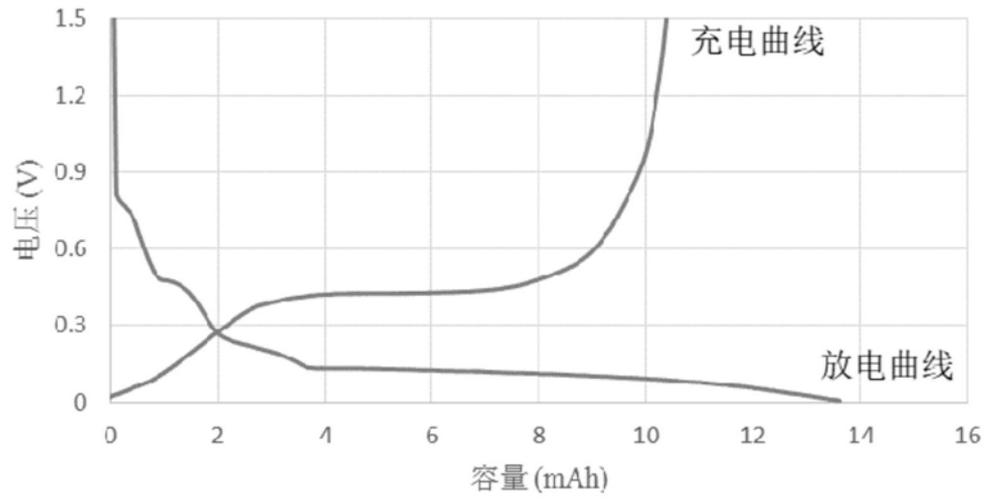


图10