



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113540468 A

(43) 申请公布日 2021. 10. 22

(21) 申请号 202110843443.7

(22) 申请日 2021.07.26

(71) 申请人 珠海冠宇电池股份有限公司

地址 519180 广东省珠海市斗门区井岸镇
珠峰大道209号

(72) 发明人 赵伟 李素丽 唐伟超 张赵帅

(74) 专利代理机构 北京银龙知识产权代理有限公司 11243

代理人 许静 黄灿

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书1页 说明书10页 附图1页

(54) 发明名称

负极片及电池

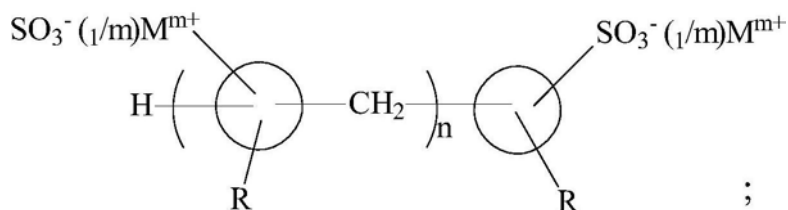
(57) 摘要

本申请提供一种负极片及电池,其中,负极片包括负极集流体,负极集流体上设有活性涂层,活性涂层包括负极活性材料和功能添加剂,功能添加剂包括含有芳香环以及磺酸基团的化合物。通过在活性涂层中添加功能添加剂,该功能添加剂包括含有芳香环以及磺酸基团的化合物,即该功能添加剂带有共轭大 π 键的两亲性分子。两亲性分子可吸附在负极活性材料颗粒表面,同时该两亲性大分子不会在电解液发生溶解,因此该功能添加剂可持续吸附在负极活性材料颗粒表面发挥保护作用,大幅度降低循环过程中负极活性材料颗粒表面副反应的发生,从而抑制负极片容量衰减,进而提高电池的循环寿命。



1. 一种负极片, 其特征在于, 包括负极集流体, 所述负极集流体上设有活性涂层, 所述活性涂层包括负极活性材料和功能添加剂, 所述功能添加剂包括含有芳香环以及磺酸基团的化合物。

2. 根据权利要求1所述的负极片, 其特征在于, 所述功能添加剂包括以下结构通式:



其中, 圆圈代表芳香环, $-\text{SO}_3^- (1/m) \text{M}^{m+}$ 基团、 $-\text{R}$ 基团、 $-\text{CH}_2-$ 基团均与芳香环相连, $-\text{R}$ 基团包括氢原子, 烷基和氟代烷基中的至少一项, n 为大于等于1且小于等于100的正整数; M 为锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶、钡中的任一种, m 为正整数。

3. 根据权利要求2所述的负极片, 其特征在于, 在 M 为锂、钠、钾、铷、铯中的任一种的情况下, m 取值为1;

在 M 为镁、钙、锶、钡中任一种的情况下, m 取值为2。

4. 根据权利要求1所述的负极片, 其特征在于, 所述芳香环包括苯、萘、蒽、菲、联苯中的至少一种。

5. 根据权利要求1所述的负极片, 其特征在于, 所述功能添加剂为聚萘甲醛磺酸盐, 所述聚萘甲醛磺酸盐包括以下至少一项:

聚萘甲醛磺酸钠盐、聚萘甲醛磺酸锂盐、聚萘甲醛磺酸钾盐、聚萘甲醛磺酸铷盐、聚萘甲醛磺酸铯盐、聚萘甲醛磺酸钙盐、聚萘甲醛磺酸锶盐和聚萘甲醛磺酸钡盐。

6. 根据权利要求1所述的负极片, 其特征在于, 所述功能添加剂的分子量的取值范围为200至20000。

7. 根据权利要求1所述的负极片, 其特征在于, 所述功能添加剂的质量占所述活性涂层总质量的0.1%至2%。

8. 根据权利要求1所述的负极片, 其特征在于, 所述负极活性材料包括以下至少一项:

金属锂、天然石墨、人造石墨、中间相微碳球、硬碳、软碳、硅基负极材料、锡化锂合金、锡酸锂合金、锡、氧化锡、二氧化锡、尖晶石结构的钛酸锂和铝化锂合金。

9. 根据权利要求1所述的负极片, 其特征在于, 所述活性涂层还包括导电剂和粘结剂;

所述导电剂包括以下至少一项:

石墨、超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯和碳纤维;

所述粘结剂包括以下至少一项:

聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、丁苯橡胶、丁腈橡胶、水系丙烯酸树脂、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚氨酯、氟化橡胶、羧甲基纤维素和聚丙烯酸。

10. 一种电池, 其特征在于, 包括如权利要求1至9中任一项所述的负极片。

负极片及电池

技术领域

[0001] 本申请涉及锂离子电池领域,尤其涉及一种负极片及电池。

背景技术

[0002] 随着锂离子电池技术的迅速发展,锂离子电池在笔记本电脑、智能手机等便携式移动电子设备上的应用越来越广泛,人们对锂离子电池的性能要求也越来越高。

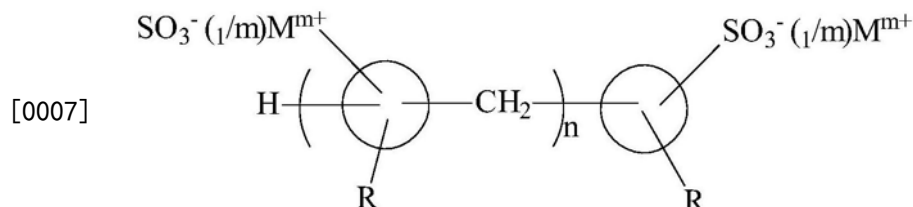
[0003] 为了提高电池的能量密度,目前通常使用硅基负极材料代替石墨。但是,硅基负极材料在脱嵌锂的过程中会发生巨大的体积变化,导致硅基负极材料颗粒表面的固体电解质界面膜(solid electrolyte interface,简称SEI)反复破裂生长,副反应持续进行,会导致含有硅基负极材料的电池循环寿命较短。

发明内容

[0004] 本申请实施例提供一种负极片及电池,解决了含有硅基负极材料的电池循环寿命较短的问题。

[0005] 为达到上述目的,本申请实施例提供一种负极片,包括负极集流体,所述负极集流体上设有活性涂层,所述活性涂层包括负极活性材料和功能添加剂,所述功能添加剂包括含有芳香环以及磺酸基团的化合物。

[0006] 可选地,所述功能添加剂包括以下结构通式:



[0008] 其中,圆圈代表芳香环,-SO₃-(1/m)M^m+基团、-R基团、-CH₂-基团均与芳香环相连,-R基团包括氢原子,烷基和氟代烷基中的至少一项,n为大于等于1且小于等于100的正整数;M为锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶、钡中的任一种,m为正整数。

[0009] 可选地,在M为锂、钠、钾、铷、铯中的任一种的情况下,m取值为1;

[0010] 在M为镁、钙、锶、钡中任一种的情况下,m取值为2。

[0011] 可选地,所述芳香环包括苯、萘、蒽、菲、联苯中的至少一种。

[0012] 可选地,所述功能添加剂为聚萘甲醛磺酸盐,所述聚萘甲醛磺酸盐包括以下至少一项:

[0013] 聚萘甲醛磺酸钠盐、聚萘甲醛磺酸锂盐、聚萘甲醛磺酸钾盐、聚萘甲醛磺酸铷盐、聚萘甲醛磺酸铯盐、聚萘甲醛磺酸钙盐、聚萘甲醛磺酸锶盐和聚萘甲醛磺酸钡盐。

[0014] 可选地,所述功能添加剂的分子量的取值范围为200至20000。

[0015] 可选地,所述功能添加剂的质量占所述活性涂层总质量的0.1%至2%。

[0016] 可选地,所述负极活性材料包括以下至少一项:

[0017] 金属锂、天然石墨、人造石墨、中间相微碳球、硬碳、软碳、硅基负极材料、锡化锂合

金、锡酸锂合金、锡、氧化锡、二氧化锡、尖晶石结构的钛酸锂和铝化锂合金。

[0018] 可选地,所述活性涂层还包括导电剂和粘结剂;

[0019] 所述导电剂包括以下至少一项:

[0020] 石墨、超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯和碳纤维;

[0021] 所述粘结剂包括以下至少一项:

[0022] 聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、丁苯橡胶、丁腈橡胶、水系丙烯酸树脂、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚氨酯、氟化橡胶、羧甲基纤维素和聚丙烯酸。

[0023] 本申请实施例还提供一种电池,包括如第一方面所述的负极片。

[0024] 本申请实施例中,负极片包括负极集流体,负极集流体上设有活性涂层,活性涂层包括负极活性材料和功能添加剂,功能添加剂包括含有芳香环以及磺酸基团的化合物。通过在活性涂层中添加功能添加剂,该功能添加剂包括含有芳香环以及磺酸基团的化合物,即该功能添加剂带有共轭大 π 键的两亲性分子。两亲性分子可吸附在负极活性材料颗粒表面,同时该两亲性大分子不会在电解液中进行溶解,因此该功能添加剂可持续吸附在负极活性材料颗粒表面发挥保护作用,大幅度降低循环过程中负极活性材料颗粒表面副反应的发生,从而抑制负极片容量衰减,进而提高电池的循环寿命。

附图说明

[0025] 为了更清楚的说明本申请实施例中的技术方案,现对说明书附图作如下说明,显而易见地,下述附图仅是本申请的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据所列附图获得其他附图。

[0026] 图1是本申请实施例提供的负极片的结构示意图。

具体实施方式

[0027] 下面将结合本申请实施例中的附图,对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本申请一部分实施例,而不是全部的实施例。在本申请中的实施例的基础上,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本申请保护的范围。

[0028] 锂离子电池具有能量密度高、循环寿命长以及环境友好的优点,已被广泛应用于移动通信设备、笔记本电脑、数码相机等电子产品中,并逐渐在电动交通工具以及储能领域发挥作用。负极材料是锂离子电池的关键材料之一,目前应用最多的商业化锂离子电池负极材料是石墨,其理论比容量为372mAh/g,已不能满足高能量密度锂离子电池的要求。硅基负极材料的理论比容量可达到4200mAh/g,用硅基负极材料替代石墨可以显著提升电池能量密度,是非常有应用前景的下一代负极材料。

[0029] 然而硅基负极材料在脱嵌锂的过程中会发生巨大的体积变化,导致硅基负极材料颗粒表面的SEI膜反复破裂生长,副反应持续进行,最终导致含有硅基负极材料的电池循环寿命短。目前的解决思路主要是从硅基负极材料本身入手,例如对硅基负极材料进行材料尺寸纳米化以及对其进行表面包覆处理。这些方法对硅基负极材料性能有一定的改善作用,可一定程度上提高含有硅基负极材料的电池的循环寿命,但目前含有硅基负极材料的电池的循环寿命仍然有待进一步提升。

[0030] 参见图1,为提高含有硅基负极材料电池的循环寿命,本申请提供一种负极片,包括负极集流体1,所述负极集流体1上设有活性涂层2,所述活性涂层2包括负极活性材料和功能添加剂,所述功能添加剂包括含有芳香环以及磺酸基团的化合物。

[0031] 上述负极集流体1的形状可为长方形,负极集流体1的材质可以为铜箔或者涂炭铜箔。负极集流体1上可以设有极耳3。活性涂层2可沿负极片长度方向涂覆在负极集流体1的表面。负极集流体1的两个表面均可设有活性涂层2,或者仅在负极集流体1的一个表面设活性涂层2。活性涂层2的层数可以为单层或者多层。

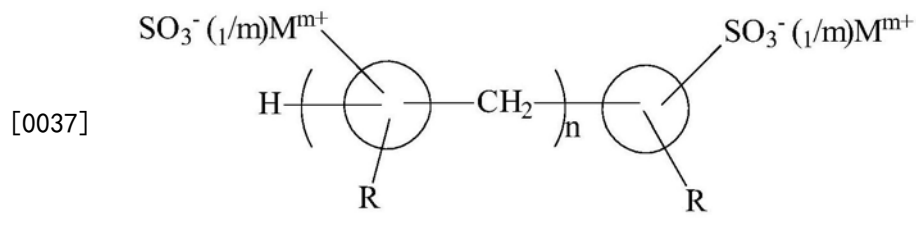
[0032] 上述负极活性材料可包括以下至少一项：金属锂、天然石墨、人造石墨、中间相微碳球、硬碳、软碳、硅基负极材料、锡化锂合金、锡酸锂合金、锡、氧化锡、二氧化锡、尖晶石结构的钛酸锂和铝化锂合金。其中，硅基负极材料可包含以下至少一项：硅、硅-碳复合物、氧化亚硅 SiO_x 。

[0033] 上述活性涂层2中还可以包含导电剂和粘结剂,所述导电剂包括以下至少一项:石墨、超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯和碳纤维。所述粘结剂包括以下至少一项:聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、丁苯橡胶、丁腈橡胶、水系丙烯酸树脂、聚乙烯醇、聚乙烯醇缩丁醛、聚氨酯、氟化橡胶、羧甲基纤维素和聚丙烯酸。

[0034] 本申请实施例中,通过在活性涂层中添加功能添加剂,该功能添加剂包括含有芳香环以及磺酸基团的化合物,即该功能添加剂带有共轭大 π 键的两亲性分子。两亲性分子可吸附在负极活性材料颗粒表面,同时该两亲性大分子不会在电解液中发生溶解,因此该功能添加剂可持续吸附在负极活性材料颗粒表面发挥保护作用,大幅度降低循环过程中负极活性材料颗粒表面副反应的发生,从而抑制负极片容量衰减,进而提高电池的循环寿命。

[0035] 本申请实施例提供的负极片不仅可以提高含有硅基负极材料电池的循环寿命,也可以提高含有除硅基负极材料之外的负极活性材料比如石墨、硬碳、软碳的电池的循环寿命。需要说明的是,本申请实施例提供的负极片对于提高含有硅基负极材料电池的循环寿命的效果尤为显著。

[0036] 可选地,所述功能添加剂包括以下结构通式:



[0038] 其中,圆圈代表芳香环,芳香环可包括苯、萘、蒽、菲、联苯中的至少一种。 $-\text{SO}_3^-$ ($1/\text{m}$) $\text{M}^{\text{m}+}$ 基团、 $-\text{R}$ 基团、 $-\text{CH}_2-$ 基团均与芳香环相连, $-\text{R}$ 基团包括氢原子,烷基和氟代烷基中的至少一项, n 为大于等于1且小于等于100的正整数; M 为锂、钠、钾、铷、铯、镁、钙、锶、钡中的任一种, m 为正整数。

[0039] 应理解, -R基团可以为氢原子,或烷基,或氟代烷基,结构通式中共有两个-R基团,这两个-R基团可以均为氢原子,或均为烷基,或均为氟代烷基;也可以其中一个-R基团为氢原子,另一个-R基团为烷基,或者其中一个-R基团为氢原子,另一个-R基团为氟代烷基,或者其中一个-R基团为烷基,另一个-R基团为氟代烷基。

[0040] 进一步地,在M为锂、钠、钾、铷、铯中的任一种的情况下,m取值为1;

[0041] 在M为镁、钙、锶、钡中任一种的情况下,m取值为2。

[0042] 参见表1,功能添加剂可包括T1至T12中的至少一种,T1至T12的结构如上述结构通式所示。

[0043]	功能添加剂	芳香环种类	R	M	m	n
	T1	萘	氢原子	钠	1	1
	T2	萘	氢原子	锂	1	3
	T3	萘	氢原子	钾	1	5
	T4	萘	氢原子	铷	1	7
	T5	萘	氢原子	铯	1	10
	T6	萘	氢原子	钙	2	20
	T7	萘	氢原子	锶	2	29
	T8	萘	氢原子	钡	2	41
	T9	苯	三氟甲基	锂	1	100
[0044]	T10	萘	甲基	锂	1	1
	T11	蒽	氢原子	锂	1	2
	T12	苯	正十二烷基	锂	1	1

[0045] 表1

[0046] 可选地,所述功能添加剂为聚萘甲醛磺酸盐,所述聚萘甲醛磺酸盐包括以下至少一项:

[0047] 聚萘甲醛磺酸钠盐、聚萘甲醛磺酸锂盐、聚萘甲醛磺酸钾盐、聚萘甲醛磺酸铷盐、聚萘甲醛磺酸铯盐、聚萘甲醛磺酸钙盐、聚萘甲醛磺酸锶盐和聚萘甲醛磺酸钡盐。

[0048] 可选地,所述功能添加剂的分子量的取值范围为200至20000。功能添加剂的分子量可以为200至20000这一区间范围内的任意正整数,包括200和20000。

[0049] 可选地,所述功能添加剂的质量占所述活性涂层2总质量的0.1%至2%。功能添加剂的质量占活性涂层2总质量的百分数可以为0.1%至2%这一区间范围内任意一个有理数。示例性的,功能添加剂的质量占活性涂层2总质量的0.1%,或0.23%,或0.3%,或0.437%,或0.5%,或0.61%,或0.7%,或0.8%,或0.9%,或1.0%,或1.16%,或1.2%,或1.39%,或1.4%,或1.5%,或1.6%,或1.7%,或1.8%,或1.9%,或2.0%。

[0050] 本申请实施例提供的负极片在循环200次后的厚度膨胀率不高于20%

[0051] 本申请实施例提供的负极片可以按照本领域常规方法制备。通常将负极活性材料、功能添加剂、导电剂和粘结剂分散于溶剂中,溶剂可以是N-甲基吡咯烷酮或去离子水,形成均匀的负极浆料,将负极浆料涂覆在负极集流体1上,经烘干等工序后,得到负极片。

[0052] 本申请实施例还提供一种电池,所述电池包括本申请实施例提供的负极片。本申请实施例提供的负极片的结构和工作原理可以参考上述实施例,在此不再赘述。由于本申请实施例提供的电池包括本申请实施例提供的负极片,因此具有本申请实施例提供的负极片的全部有益效果。

[0053] 本申请实施例提供的电池还包括正极片、隔膜和电解液。该电池可以为锂离子二次电池、锂一次电池、钠离子电池或镁离子电池。该电池可以为卷绕式电池,也可以为叠片式电池。

[0054] 上述正极片的集流体可采用本领域已知的正极集流体材料,例如铝箔或涂炭铝箔等。正极片中的正极活性材料可以采用本领域已知的正极活性材料,能够进行离子的可逆嵌入/脱嵌。例如可以为锂过渡金属复合氧化物,其中过渡金属可以是Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Ti、Zn、V、Al、Zr、Ce及Mg中的一种或多种。锂过渡金属复合氧化物中还可以掺杂电负性大的元素,如S、F、Cl及I中的一种或多种,能够使正极活性材料具有较高的结构稳定性和电化学性能。作为示例,锂过渡金属复合氧化物例如为 LiMn_{204} 、 LiNiO_2 、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Al}_{1-a-b}\text{O}_2$ ($0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < a+b < 1$)、 $\text{LiMn}_{1-m-n}\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{O}_2$ ($0 < m < 1, 0 < n < 1, 0 < m+n < 1$)、 LiMP_4 (M可以为Fe、Mn、Co中的一种或多种)及 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{P}_4)_3$ 中的一种或多种。可选地,正极片还可以包括导电剂。可选地,正极片还可以包括粘结剂。正极片可以按照本领域常规方法制备。通常将正极活性材料及可选的导电剂、粘结剂分散于溶剂(例如N-甲基吡咯烷酮NMP)中,形成均匀的正极浆料,将正极浆料涂覆在正极集流体上,经烘干等工序后,得到正极片。

[0055] 上述隔离膜可以选用任意公知的具有电化学稳定性和化学稳定性的多孔结构隔离膜,例如可以是玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的一种或多种的单层或多层薄膜。

[0056] 上述电解液包括有机溶剂和电解质盐。有机溶剂作为在电化学反应中传输离子的介质,可以采用本领域已知的用于电化学装置电解液的有机溶剂。电解质盐作为离子的供源,可以是本领域已知的用于电化学装置电解液的电解质盐。

[0057] 示例性的,用于锂离子二次电池的有机溶剂,可以为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸丁烯酯(BC)、氟代碳酸乙烯酯(FEC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)、乙酸丙酯(PA)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、丁酸甲酯(MB)、丁酸乙酯(EB)、1,4-丁内酯(GBL)、环丁砜(SF)、二甲砜(MSM)、甲乙砜(EMS)、二乙砜(ESE)中的一种或多种,优选为两种以上。

[0058] 示例性的,用于锂离子二次电池的电解质盐,可以为六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、高氯酸锂(LiClO_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、六氟锑酸锂(LiSbF_6)、二氟磷酸锂(LiPF_2O_2)、4,5-二氰基-2-三氟甲基咪唑锂(LiDTI)、双乙二酸硼酸锂(LiBOB)、三氟甲磺酸锂(LiTFS)、双(丙二酸)硼酸锂(LiBMB)、二氟草酸硼酸锂(LiDFOB)、双(二氟丙二酸)硼酸锂(LiBDFMB)、(丙二酸草酸)硼酸锂(LiMOB)、(二氟丙二酸草酸)硼酸锂(LiDFMOB)、三(草酸)磷酸锂(LiTOP)、三(二氟丙二酸)磷酸锂(LiTDFMP)、四氟草酸磷酸锂(LiTFOP)、二氟二草酸磷酸锂(LiDFOP)、双(氟磺酰)亚胺锂(LiFSI)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、(氟磺酰)(三氟甲磺酰)亚胺锂($\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{CF}_3)$)、硝酸锂(LiNO_3)、氟化锂(LiF)、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{RF})_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})(\text{SO}_2\text{RF})$ 、中的一种或多种的组合,其中, $\text{RF}=\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$, n 为2~10且为整数。

[0059] 将上述正极片、隔离膜、负极片依次层叠设置得到电芯,使隔离膜位于正极片和负极片之间,以起到隔离的作用。也可以将上述正极片、隔离膜、负极片依次层叠后卷绕得到电芯。将电芯置于包装外壳中,注入电解液并封口,制得电池。

[0060] 将制得的电池进行电池循环寿命测试:参考GB/T 18287-2013标准中的测试方法,测试电池的循环寿命、初始内阻、循环200次后的内阻。

[0061] 下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容,这些实施例仅仅用于阐述性说明,因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明,以下实施例中所说的所有份、百分比、和比值都是基于重量计,而且实施例中使用的试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得,并且可直接使用而无需进一步处理,实施例中使用的仪器均可商购获得。

[0062] 具体的,聚萘甲醛磺酸钠盐可通过商购获得,亦可通过下述方法合成。

[0063] 聚萘甲醛磺酸钠盐合成方法如下:将5kg甲基萘投入磺化釜中,加热熔化,开动搅拌,升温至130~140℃下反应2h。然后在快速搅拌下加入2.1L水,再搅拌半小时后取样测酸度,若总酸度为25%~27%为合格。冷却至90~100℃。一次加入37%的甲醛水溶液3kg。自然升温升压,控制反应温度在130~140℃,压力0.15~0.20MPa。反应2h让其充分缩合。缩合完毕后,加入3~30%的氢氧化钠溶液进行中和,至pH值为7左右。结晶过滤,干燥结晶物即为成品。

[0064] 将聚萘甲醛磺酸钠盐合成方法中的氢氧化钠溶液替换为氢氧化锂溶液即可合成得到聚萘甲醛磺酸锂盐。

[0065] 将聚萘甲醛磺酸钠盐合成方法中的氢氧化钠溶液替换为氢氧化钾溶液即可合成得到聚萘甲醛磺酸钾盐。

[0066] 将聚萘甲醛磺酸钠盐合成方法中的氢氧化钠溶液替换为氢氧化铷溶液即可合成得到聚萘甲醛磺酸铷盐。

[0067] 将聚萘甲醛磺酸钠盐合成方法中的氢氧化钠溶液替换为氢氧化钙溶液即可合成得到聚萘甲醛磺酸钙盐。

[0068] 将聚萘甲醛磺酸钠盐合成方法中的氢氧化钠溶液替换为氢氧化锶溶液即可合成得到聚萘甲醛磺酸锶盐。

[0069] 将聚萘甲醛磺酸钠盐合成方法中的氢氧化钠溶液替换为氢氧化铈溶液即可合成得到聚萘甲醛磺酸铈盐。

[0070] 将聚萘甲醛磺酸钠盐合成方法中的氢氧化钠溶液替换为氢氧化钡溶液即可合成得到聚萘甲醛磺酸钡盐。

[0071] 实施例1~16的制备方法如下:

[0072] 按照常规的锂离子电池负极制备工艺,将负极活性材料、功能添加剂及导电剂、粘结剂、溶剂通过双行星搅拌机在真空下以公转30r/min、自转1500r/min的条件搅拌4h,分散成均匀的浆料,然后将浆料涂布在集流体上并在100℃下烘烤30min至烘干,在40吨辊压压力下辊压,分切成所需的负极片F1~F16。

[0073] 对比例1~16的制备方法如下:

[0074] 按照常规的锂离子电池负极制备工艺,将负极活性材料及导电剂、粘结剂、溶剂通过双行星搅拌机在真空下以公转30r/min、自转1500r/min的条件搅拌4h,分散成均匀的浆料,然后将浆料涂布在集流体上并在100℃下烘烤30min至烘干,在40吨辊压压力下辊压,分切成所需的负极片F17~F32。

[0075] 实施例1~16以及对比例1~16中的负极浆料配方如表2所示。

[0076]

负极板片编号	负极活性材料1	负极活性材料1用量(份)	负极活性材料2	负极活性材料2用量(份)	功能添加剂1	功能添加剂1用量(份)	功能添加剂2	功能添加剂2用量(份)	导电剂1	导电剂1用量(份)	导电剂2	导电剂2用量(份)	粘结剂1	粘结剂1用量(份)	粘结剂2	粘结剂2用量(份)	溶剂	溶剂用量(份)
F1	SiOx	80	/	/	T1	0.5	/	/	G6	5	/	/	SBR	7	CMC	7.5	水	200

[0077]

F2	SiOx	80	/	/	T2	0.5	/	/	G6	5	/	/	PVDF	14.5	/	/	NMP	200
F3	SiOx	80	/	/	T3	0.5	/	/	G7	5	/	/	SBR	7	CMC	7.5	水	200
F4	SiOx	80	/	/	T4	0.3	T1	0.2	G8	5	G3	5	SBR	5	PAA	4.5	水	200
F5	石墨	96	/	/	T5	0.1	/	/	/	/	G2	1.5	SBR	1	CMC	1	水	100
F6	石墨	91	硬炭	5	T6	0.2	/	/	G3	0.5	G2	1	SBR	1	CMC	1	水	100
F7	硅	70	/	/	T7	2.0	/	/	G6	10	G1	5	SBR	6	PAA	7	水	300
F8	硅-碳复合物	80	/	/	T8	1.5	T2	0.5	G7	6	G5	2	SBR	5	CMC	5	水	300
F9	石墨	90	SiOx	5	T1	0.6	/	/	G4	1.1	G7	1.1	SBR	1.1	CMC	1.1	水	200
F10	石墨	80	SiOx	10	T1	0.7	/	/	G8	2.3	G9	2.3	SBR	2.4	CMC	2.3	水	200
F11	石墨	70	SiOx	20	T1	0.8	T2	0.3	G7	4	G10	0.4	SBR	2.4	PAA	2.1	水	300
F12	石墨	50	SiOx	40	T1	0.9	T2	0.5	G6	3.3	G1	1.0	SBR	2.3	PAA	2.0	水	300
F13	石墨	88	硅	5	T2	1.1	/	/	G7	1.4	G1	1.5	SBR	1.5	CMC	1.5	水	200
F14	石墨	80	硅	10	T2	1.2	/	/	G6	2.2	G2	2.2	SBR	2.4	CMC	2.0	水	200
F15	石墨	70	硅	20	T2	1.3	T1	0.3	G6	2.1	G10	2.1	SBR	2.1	PAA	2.1	水	300
F16	石墨	50	硅	40	T2	1.4	T1	0.4	G6	2.3	G3	1.9	SBR	2.0	PAA	2.0	水	300
F17	SiOx	80	/	/	/	/	/	/	G6	5	/	/	SBR	7	CMC	7.5	水	200
F18	SiOx	80	/	/	/	/	/	/	G6	5	/	/	PVDF	14.5	/	/	NMP	200
F19	SiOx	80	/	/	/	/	/	/	G7	5	/	/	SBR	7	CMC	7.5	水	200
F20	SiOx	80	/	/	/	/	/	/	G8	5	G3	5	SBR	5	PAA	4.5	水	200
F21	石墨	96	/	/	/	/	/	/	/	/	G2	1.5	SBR	1	CMC	1	水	100
F22	石墨	91	硬炭	5	/	/	/	/	G3	0.5	G2	1	SBR	1	CMC	1	水	100
F23	硅	70	/	/	/	/	/	/	G6	10	G1	5	SBR	6	PAA	7	水	300
F24	硅-碳复合物	80	/	/	/	/	/	/	G7	6	G5	2	SBR	5	CMC	5	水	300
F25	石墨	90	SiOx	5	/	/	/	/	G4	1.1	G7	1.1	SBR	1.1	CMC	1.1	水	200
F26	石墨	80	SiOx	10	/	/	/	/	G8	2.3	G9	2.3	SBR	2.4	CMC	2.3	水	200
F27	石墨	70	SiOx	20	/	/	/	/	G7	4	G10	0.4	SBR	2.4	PAA	2.1	水	300
F28	石墨	50	SiOx	40	/	/	/	/	G6	3.3	G1	1.0	SBR	2.3	PAA	2.0	水	300
F29	石墨	88	硅	5	/	/	/	/	G7	1.4	G1	1.5	SBR	1.5	CMC	1.5	水	200
F30	石墨	80	硅	10	/	/	/	/	G6	2.2	G2	2.2	SBR	2.4	CMC	2.0	水	200
F31	石墨	70	硅	20	/	/	/	/	G6	2.1	G10	2.1	SBR	2.1	PAA	2.1	水	300
F32	石墨	50	硅	40	/	/	/	/	G6	2.3	G3	1.9	SBR	2.0	PAA	2.0	水	300

[0078] 表2

[0079] 其中,T1~T8分别代表聚萘甲醛磺酸钠盐、聚萘甲醛磺酸锂盐、聚萘甲醛磺酸钾盐、聚萘甲醛磺酸铷盐、聚萘甲醛磺酸铯盐、聚萘甲醛磺酸钙盐、聚萘甲醛磺酸锶盐、聚萘甲醛磺酸钡盐。表格中G1~G10分别代表超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、单臂碳纳米管、寡壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯、碳纤维。

[0080] 极片的制备过程如下:

[0081] 按照常规的锂离子电池正极制备工艺,将95份镍钴锰三元正极(宁波容百新能源科技股份有限公司镍钴锰三元材料S760)、2.5份乙炔黑导电剂、2.5份PVDF粘结剂、60份N-甲基吡咯烷酮(NMP)通过双行星搅拌机在真空下以公转30r/min、自转1500r/min的条件搅拌4h,分散成均匀的浆料,然后将浆料涂布在集流体上并在130℃下烘烤30min至烘干,在40吨辊压压力下辊压,分切成所需的正极片。

[0082] 电池的制备过程如下:

[0083] 将前述所得的正极片与负极片搭配商业上常规的聚乙烯(PE)多孔隔膜(上海恩捷新材料科技有限公司生产的湿法隔膜ND12,厚度12μm)、商业上常规的锂离子电池电解液(深圳新宙邦科技股份有限公司的LBC445B57型号电解液)以及其他必要的锂离子电池辅材

通过锂离子电池常规制备工艺制备成电池。

[0084] 电池D1至D32的具体信息如表3所示：

[0085]

电池	负极极片	电池	负极极片
D1	F1	D17	F17
D2	F2	D18	F18
D3	F3	D19	F19
D4	F4	D20	F20
D5	F5	D21	F21
D6	F6	D22	F22
D7	F7	D23	F23
D8	F8	D24	F24
D9	F9	D25	F25
D10	F10	D26	F26
D11	F11	D27	F27
D12	F12	D28	F28
D13	F13	D29	F29
D14	F14	D30	F30
D15	F15	D31	F31
D16	F16	D32	F32

[0086] 表3

[0087] 对上述电池进行测试

[0088] 参考GB/T 18287-2013标准中的测试方法，测试电池D1~D32的循环寿命、初始内阻、循环200次后的内阻，测试结果如表4所示：

[0089]

组别	电池编号	循环寿命 (次)	初 始 内 阻 ($\text{m}\Omega$)	循环 200 次后 内阻 ($\text{m}\Omega$)
实施例 1	D1	1200	28	30
实施例 2	D2	1250	29	30
实施例 3	D3	1250	29	30
实施例 4	D4	1250	29	30
实施例 5	D5	2150	26	28
实施例 6	D6	2150	26	29
实施例 7	D7	1050	31	33
实施例 8	D8	1150	30	32
实施例 9	D9	1900	27	28
实施例 10	D10	1750	27	28
实施例 11	D11	1550	27	29
实施例 12	D12	1400	27	28
实施例 13	D13	1250	29	30
实施例 14	D14	1200	29	31
实施例 15	D15	1150	30	32
实施例 16	D16	1100	30	33
对比例 1	D17	700	30	38
对比例 2	D18	700	30	38
对比例 3	D19	750	30	37
对比例 4	D20	700	30	39
对比例 5	D21	1500	28	37
对比例 6	D22	1450	29	37
对比例 7	D23	400	33	40
对比例 8	D24	500	32	41
对比例 9	D25	900	29	40

[0090]

对比例 10	D26	800	29	43
对比例 11	D27	750	29	42
对比例 12	D28	600	29	41
对比例 13	D29	800	30	40
对比例 14	D30	750	31	41
对比例 15	D31	500	32	42
实施例 16	D32	450	33	42

[0091] 表4

[0092] 表4为电池D1~D32的测试结果,从表4可知,实施例1与对比例1构成单因素比较,实施例2与对比例2构成单因素比较,以此类推,实施例中采用本申请提供的负极片制备的电池与对比例中常规负极片制备的电池相比,采用本申请提供的负极片制备的电池的循环寿命显著提升,循环过程中内阻增长更小。

[0093] 上面结合附图对本申请的实施例进行了描述,但是本申请并不局限于上述的具体实施方式,上述的具体实施方式仅仅是示意性的,而不是限制性的,本领域的普通技术人员在本申请的启示下,在不脱离本申请宗旨和权利要求所保护的范围情况下,还可做出很多形式,均属于本申请的保护之内。



图1