



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117954635 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 30

(21) 申请号 202410082409.6

(22) 申请日 2024.01.19

(71) 申请人 贵安能源科技江苏有限公司
地址 215411 江苏省苏州市太仓市城厢镇
太仓市科技产业园横四路55号

(72) 发明人 侯肖瑞 孙贤书 鲍宇杨

(74) 专利代理机构 上海兆丰知识产权代理事务
所(有限合伙) 31241
专利代理师 卢艳民

(51) Int. Cl.

H01M 4/80 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

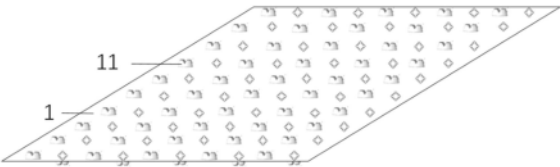
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

一种大容量长循环钠离子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种大容量长循环钠离子电池,电池的电芯由正、负极电极通过叠片的方式组装而成,正、负极电极的厚度为800~2000 μm ,正、负极电极由集流体和电极活性物质层组成,集流体采用立体穿刺打孔集流体,电极活性物质层由通过拉浆工艺负载于所述集流体的表面和孔洞内的活性材料浆料烘干后制得;活性材料浆料由正/负极活性材料、导电剂和粘结剂组成,导电剂中含有长径比为100~500的碳纤维。本发明的大容量长循环钠离子电池,可以避免厚极片设计中电极开裂的问题,可降低电池内阻,可以保证在所有电极厚度内均有集流体的分布,有利于电流的传导,电池倍率性能提高,制备工艺简单,成本低。



1. 一种大容量长循环钠离子电池, 电池的电芯由正、负极电极通过叠片的方式组装而成, 其特征在于, 所述正、负极电极的厚度为 $800 \sim 2000\mu\text{m}$, 所述电芯的容量大于 800Ah ;

所述正、负极电极由集流体和电极活性物质层组成, 所述集流体采用立体穿刺打孔集流体, 所述电极活性物质层由通过拉浆工艺负载于所述集流体的表面和孔洞内的活性材料浆料烘干后制得;

所述活性材料浆料由正/负极活性材料、导电剂和粘结剂组成, 所述正/负极活性材料、导电剂和粘结剂的质量比为 $(80 \sim 92) : (4 \sim 10) : (4 \sim 10)$, 所述导电剂中含有长径比为 $100 \sim 500$ 的碳纤维, 且碳纤维的质量占所述活性材料浆料中固体物料的 $1\% \sim 20\%$;

所述正/负极活性材料在充放电过程中叠加体积效应接近于零。

2. 根据权利要求1所述的一种大容量长循环钠离子电池, 其特征在于, 所述正极活性材料采用 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 和 $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ 中的至少一种, 其中 $0 < x < 3$;

所述负极活性材料采用 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ 中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的一种大容量长循环钠离子电池, 其特征在于, 所述集流体包括集流体基体, 所述集流体基体的正、反两面分别均匀间隔分布有多个穿刺孔, 每个穿刺孔由穿刺打孔设备的刺针穿刺过集流体基体后形成; 所述集流体上的所有穿刺孔组成三维孔洞结构。

4. 根据权利要求3所述的一种大容量长循环钠离子电池, 其特征在于, 所述集流体基体的厚度为 $10 \sim 50\mu\text{m}$, 所述集流体的总体厚度等于集流体基体正面的穿刺孔的末端和集流体基体反面的穿刺孔的末端之间的距离, 所述集流体的总体厚度大于 $800\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求4所述的一种大容量长循环钠离子电池, 其特征在于, 所述正、负极电极的厚度与所述集流体的总体厚度相同。

6. 根据权利要求5所述的一种大容量长循环钠离子电池, 其特征在于, 通过调节所述集流体基体的厚度和穿刺孔的孔径调节所述集流体的总体厚度, 进而调节所述正、负极电极的厚度。

7. 根据权利要求6所述的一种大容量长循环钠离子电池, 其特征在于, 所述穿刺孔的孔径由所述穿刺打孔设备的刺针直径调节。

8. 根据权利要求3所述的一种大容量长循环钠离子电池, 其特征在于, 所述集流体基体上的每个穿刺孔的直径为 $0.1 \sim 3\text{mm}$, 每相邻的两个穿刺孔之间的孔间距为 $0.2 \sim 5\text{mm}$ 。

9. 根据权利要求3所述的一种大容量长循环钠离子电池, 其特征在于, 所述三维孔洞结构的孔隙占所述集流体基体表面的 $50 \sim 70\%$ 。

一种大容量长循环钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种大容量长循环钠离子电池。

背景技术

[0002] 在常规的锂/钠离子电池中,电极厚度对锂/钠离子电池电化学性能的影响是多方面的,可总结为以下三个方面:(1) 尽管电极厚度的增加可以提高活性物质的比重,但是较厚的电极靠近集流体侧的电解液消耗会增加,从而增加电极的容量损失。(2) 电极越厚,电极内电化学速率的差别越大。一方面,内部电化学反应越不均匀,活性物质不能充分利用,使容量降低;另一方面,有可能造成体积变化的不一致,电极内部应力累积,导致阻抗增加。(3) 由于锂/钠电电极较大的体积效应,如石墨的体积效应有30%,较厚的电极会导致极片的开裂,导致固体电解质界面(SEI)膜的再次生产或加厚,导致电池容量衰退。

[0003] 因此在有体积效应和SEI膜的电池体系中,厚极片的设计虽然可以提高电池的能量密度,但会给电池的电化学性能带来负面影响。而且这种厚电极一般采用掩膜刻蚀,工艺复杂,成本高,比如申请号为CN201710220725.5的专利中提到的集流体制备工艺。

发明内容

[0004] 本发明的目的是克服现有技术的缺陷,提供一种大容量长循环钠离子电池,可以避免厚极片设计中电极开裂的问题,可降低电池内阻,可以保证在所有电极厚度内均有集流体的分布,有利于电流的传导,电池倍率性能提高,制备工艺简单,成本低。

[0005] 实现上述目的的技术方案是:一种大容量长循环钠离子电池,电池的电芯由正、负极电极通过叠片的方式组装而成,其特征在于,所述正、负极电极的厚度为800~2000 μm ,所述电芯的容量大于800Ah;

[0006] 所述正、负极电极由集流体和电极活性物质层组成,所述集流体采用立体穿刺打孔集流体,所述电极活性物质层由通过拉浆工艺负载于所述集流体的表面和孔洞内的活性材料浆料烘干后制得;

[0007] 所述活性材料浆料由正/负极活性材料、导电剂和粘结剂组成,所述正/负极活性材料、导电剂和粘结剂的质量比为(80~92):(4~10):(4~10),所述导电剂中含有长径比为100~500的碳纤维,且碳纤维的质量占所述活性材料浆料中固体物料的1%~20%;

[0008] 所述正/负极活性材料在充放电过程中叠加体积效应接近于零。

[0009] 上述的一种大容量长循环钠离子电池,其中,所述正极活性材料采用 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 和 $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ 中的至少一种,其中 $0 < x < 3$;

[0010] 所述负极活性材料采用 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ 中的至少一种。

[0011] 上述的一种大容量长循环钠离子电池,其中,所述集流体包括集流体基体,所述集流体基体的正、反两面分别均匀间隔分布有多个穿刺孔,每个穿刺孔由穿刺打孔设备的刺针穿刺过集流体基体后形成;所述集流体上的所有穿刺孔组成三维孔洞结构。

[0012] 上述的一种大容量长循环钠离子电池,其中,所述集流体基体的厚度为 $10 \sim 50\mu\text{m}$,所述集流体的总体厚度等于集流体基体正面的穿刺孔的末端和集流体基体反面的穿刺孔的末端之间的距离,所述集流体的总体厚度大于 $800\mu\text{m}$ 。

[0013] 上述的一种大容量长循环钠离子电池,其中,所述正、负极电极的厚度与所述集流体的总体厚度相同。

[0014] 上述的一种大容量长循环钠离子电池,其中,通过调节所述集流体基体的厚度和穿刺孔的孔径调节所述集流体的总体厚度,进而调节所述正、负极电极的厚度。

[0015] 上述的一种大容量长循环钠离子电池,其中,所述穿刺孔的孔径由所述穿刺打孔设备的刺针直径调节。

[0016] 上述的一种大容量长循环钠离子电池,其中,所述集流体基体上的每个穿刺孔的直径为 $0.1 \sim 3\text{mm}$,每相邻的两个穿刺孔之间的孔间距为 $0.2 \sim 5\text{mm}$ 。

[0017] 上述的一种大容量长循环钠离子电池,其中,所述三维孔洞结构的孔隙占所述集流体基体表面的 $50 \sim 70\%$ 。

[0018] 本发明的大容量长循环钠离子电池,具有以下有益效果:

[0019] (1) 正/负极活性材料在充放电过程中叠加体积效应接近于零,这就避免的厚极片设计中电极开裂的问题,使得厚电极设计成为可能;

[0020] (2) 通过在集流体上设置多孔结构可以提高电解液的吸收速度和存储能力,有助于钠离子在电极片两侧的传输,解决大容量锂离子电池体积大,离子传输不均匀导致的电性能一致性问题,同时可降低电池内阻;

[0021] (3) 集流体为立体穿刺打孔集流体,制备工艺简单,成本低,不需要像申请号为CN201710220725.5的专利中提到的集流体制备工艺,采用掩膜刻蚀,工艺复杂,成本高;

[0022] (4) 结合立体穿刺打孔集流体和厚电极的制备要求,采取拉浆工艺制备电极,电极的厚度与集流体的总体厚度相等,可以保证在所有电极厚度内均有集流体的分布,有利于电流的传导,电池倍率性能提高,此电极制备工艺简单,生产效率高;

[0023] (5) 浆料配方中增加碳纤维,碳纤维能够起到增强浆料物质间的粘合作用,能够使浆料之间的结合力更强,有以下3点好处:1)既能保证浆料的连续性,2)又能提高电极的电导率,3)同时使得干燥后的涂层无掉粉龟裂等弊病。

附图说明

[0024] 图1为本发明的大容量长循环钠离子电池的集流体的立体结构图;

[0025] 图2为本发明的大容量长循环钠离子电池的集流体的截面图;

[0026] 图3为本发明的大容量长循环钠离子电池的集流体的厚度示意图;

[0027] 图4为实施例1-3和对比例的电极在不同倍率下的比容量图;

[0028] 图5为本发明的大容量长循环钠离子电池的制备流程图;

[0029] 图6为叠片方式组装的电芯结构示意图;

[0030] 图7为本发明的大容量长循环钠离子电池的外观图;

[0031] 图8为实施例1组装的电池的循环性能图。

具体实施方式

[0032] 为了使本技术领域的技术人员能更好地理解本发明的技术方案,下面结合附图对其具体实施方式进行详细地说明:

[0033] 一种大容量长循环钠离子电池,电池的电芯由正、负极电极通过叠片的方式组装而成,正、负极电极的厚度为 $800 \sim 2000\mu\text{m}$,所述电芯的容量大于 800Ah ;正、负极电极由集流体和电极活性物质层组成,集流体采用立体穿刺打孔集流体,电极活性物质层由通过拉浆工艺负载于所述集流体的表面和孔洞内的活性材料浆料烘干后制得;活性材料浆料由正/负极活性材料、导电剂和粘结剂组成,正/负极活性材料、导电剂和粘结剂的质量比为 $(80 \sim 92) : (4 \sim 10) : (4 \sim 10)$,导电剂中含有长径比为 $100 \sim 500$ 的碳纤维,且碳纤维的质量占活性材料浆料中固体物料的 $1\% \sim 20\%$;正/负极活性材料在充放电过程中叠加体积效应接近于零。正极活性材料采用 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{Na}_4\text{Fe}_{3-x}\text{Mn}_x(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 、 $\text{Na}_4\text{Mn}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ 和 $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ 中的至少一种,其中 $0 < x < 3$;负极活性材料采用 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 和 $\text{Na}_3\text{MnTi}(\text{PO}_4)_3$ 中的至少一种。

[0034] 实施例1-3和对比例中的正极活性材料选用 $\text{Na}_4\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2(\text{P}_2\text{O}_7)$,负极活性材料选用 $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$,导电剂采用乙炔黑,粘结剂为 $5\text{wt. \%}$ PVDF (polyvinylidene difluoride,聚偏二氟乙烯)的MNP (N-Methylpyrrolidone, N-甲基吡咯烷酮)溶液,按照活性材料、导电剂和粘结剂的比例为 $92:4:4$,碳纤维的质量占比为活性材料浆料中固体物料的 10% ,对比例采用 $50\mu\text{m}$ 厚集流体基体,实施例的集流体采用立体穿刺打孔集流体,采用拉浆方式制备电极,烘干,辊压后,测量电极厚度和倍率性能。

[0035] 请参阅图1、图2和图3,集流体包括集流体基体1,集流体基体具有正面1A和反面1B,集流体基体1的正、反两面分别均匀间隔分布有多个穿刺孔11,每个穿刺孔11由穿刺打孔设备的刺针穿刺过集流体基体1后形成;集流体1上的所有穿刺孔11组成三维孔洞结构。三维孔洞结构的孔隙占所述集流体基体表面的 $50 \sim 70\%$ 。

[0036] 集流体基体1的厚度 T_0 为 $10 \sim 50\mu\text{m}$,集流体的总体厚度 T_1 等于集流体基体正面的穿刺孔11的末端和集流体基体反面的穿刺孔11的末端之间的距离,集流体的总体厚度 T_1 大于 $800\mu\text{m}$ 。正、负极电极的厚度与集流体的总体厚度 T_1 相同。通过调节集流体基体1的厚度和穿刺孔11的孔径调节集流体的总体厚度 T_1 ,进而调节正、负极电极的厚度。穿刺孔11的孔径由穿刺打孔设备的刺针直径调节。集流体基体1上的每个穿刺孔11的直径为 $0.1 \sim 3\text{mm}$,每相邻的两个穿刺孔之间的孔间距为 $0.2 \sim 5\text{mm}$ 。

[0037] 实施例1-3以及对比例的集流体基体厚度和电极厚度见表1。

[0038] 表1,实施例1-3以及对比例的集流体基体厚度和电极厚度表:

[0039]

名称	集流体基体厚度/ μm	电极厚度/ μm
实施例1	20	800
实施例2	30	1500
实施例3	50	2000
对比例	50	200

[0040] 根据实验结果发现对比例的电极厚度最多只能到 $200\mu\text{m}$,再增加厚度,由于重力原因,电极会脱落。而实施例1-3中的集流体由于有穿刺孔的存在,可以保障电极很好的附着。通过调整穿刺打孔设备的刺针直径大小,来调整集流体的总体厚度,如实施例2和实施例3。

[0041] 请参阅图4,根据实施例1-3和对比例的电极在不同倍率下的比容量图,可以看出在使用集流体基体的情况下,即使电极厚度只有200 μm ,在倍率大于1C的情况下,其比容量也不是最高。而采用立体穿刺打孔集流体,由于集流体多孔结构可以提高电解液的吸收速度和存储能力,同时由于所有电极厚度内均有集流体的分布,有利于电流的传导,即使在电极厚度2000 μm 的情况下,倍率性能有很大提高。

[0042] 请参阅图5、图6和图7,采用实施例1的集流体基体厚度,先在集流体基体上打孔;然后按照正/极负活性材料、导电剂和粘结剂的比例为92:4:4,导电剂中碳纤维的质量占比为活性材料浆料中固体物料的10%,将正极活性材料、导电剂、粘结剂混合搅拌后配置成正极活性材料浆料,将负极活性材料、导电剂、粘结剂混合搅拌后配置成负极活性材料浆料;然后将通过拉浆工艺将正极活性材料浆料负载于集流体的表面和孔洞内,烘干、辊压、裁切后制成正极电极,正极电极由填充在集流体两侧表面和空洞的正极附着层21和中间的集流体基体1,以及横穿正极附着层的穿刺孔11组成(见图6),通过拉浆工艺将负极活性材料浆料负载于集流体的表面和孔洞内,烘干、辊压、裁切后制成负极电极,负极电极由填充在集流体两侧表面和空洞的负极附着层31和中间的集流体基体1,以及横穿负极附着层的穿刺孔11组成(见图6);正、负极电极按照“正极电极-隔膜4-负极电极”的顺序通过叠片的方式组装成电池的电芯(见图6),电芯经过装配后形成电池(见图7),电池的容量为850Ah。

[0043] 请参阅图8,碳酸乙烯酯作为电解液溶剂,高氯酸钠为电解质盐,高氯酸钠浓度为1mol/kg,对实施例1的电池进行全电池充放电实验,充放电倍率均为2C/2C。根据图8的测试结果可以看出,在电池循环接近8000圈后,容量保持率96%以上,照此推断,容量衰减至80%,电池的循环圈数大于40000次。

[0044] 综上所述,本发明的大容量长循环钠离子电池,可以避免厚极片设计中电极开裂的问题,可降低电池内阻,可以保证在所有电极厚度内均有集流体的分布,有利于电流的传导,电池倍率性能提高,制备工艺简单,成本低。

[0045] 本技术领域中的普通技术人员应当认识到,以上的实施例仅是用来说明本发明,而并非用作为对本发明的限定,只要在本发明的实质精神范围内,对以上所述实施例的变化、变型都将落在本发明的权利要求书范围内。

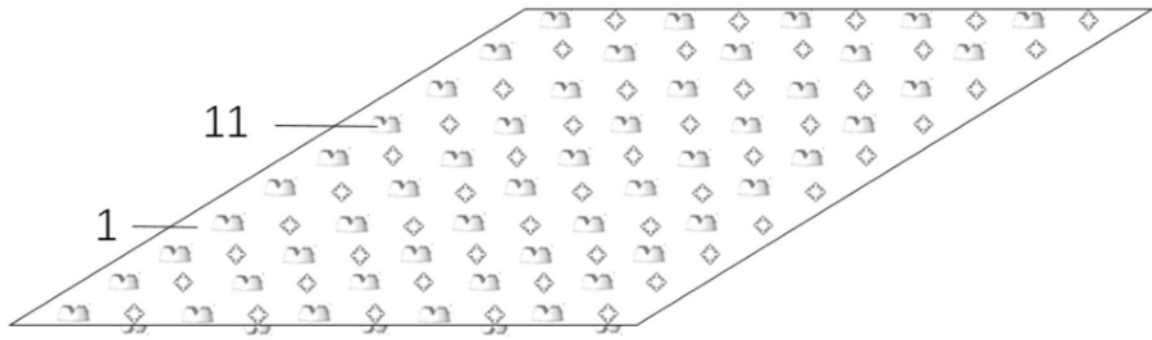


图1

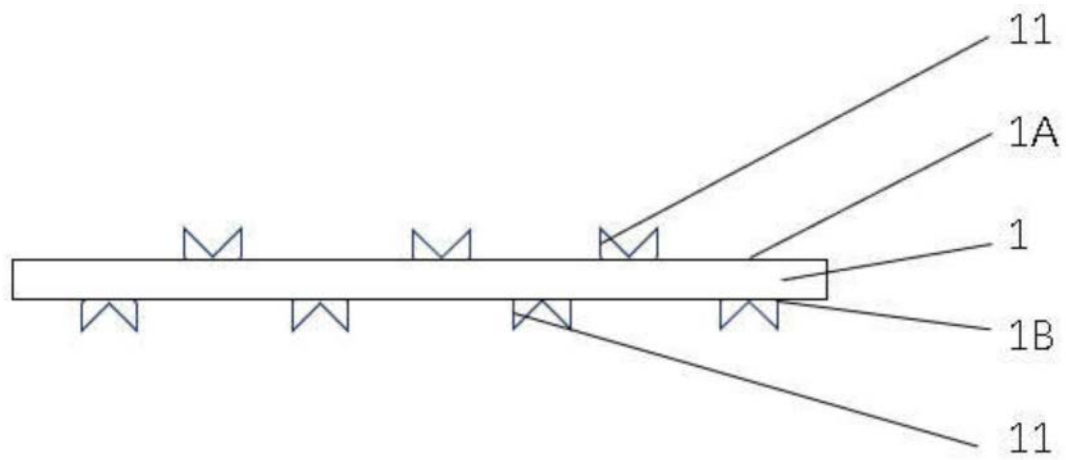


图2

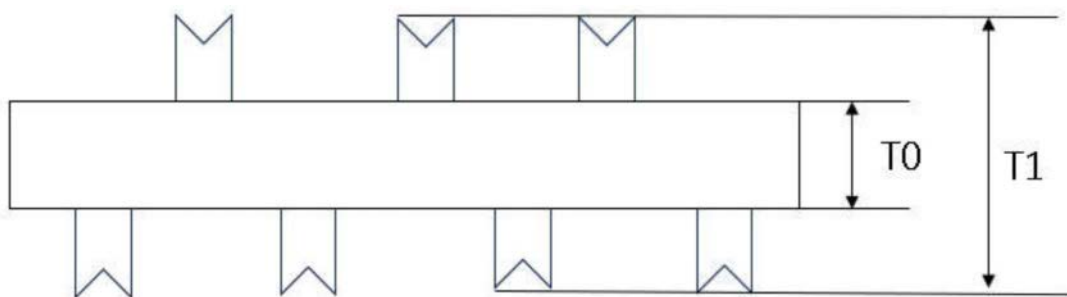


图3

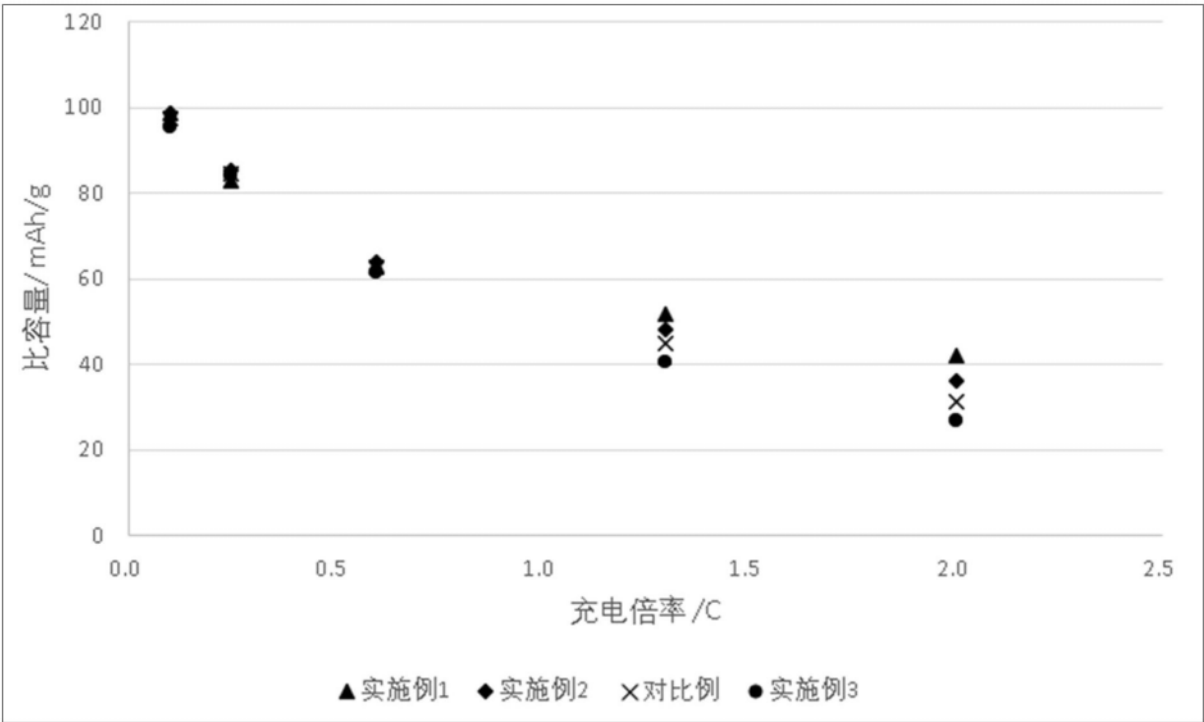


图4

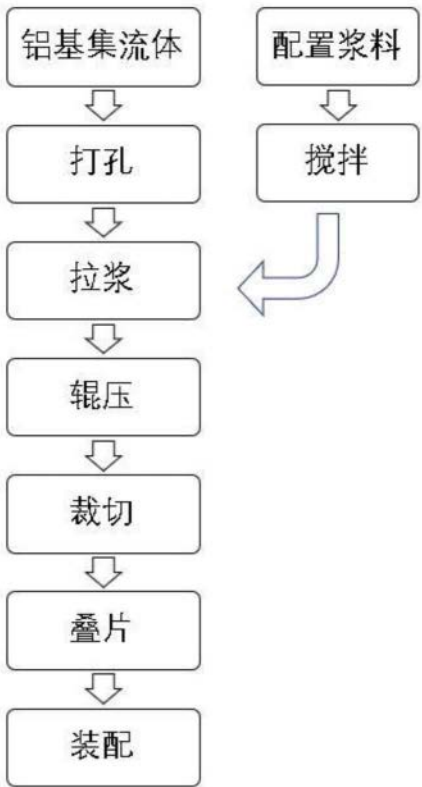


图5

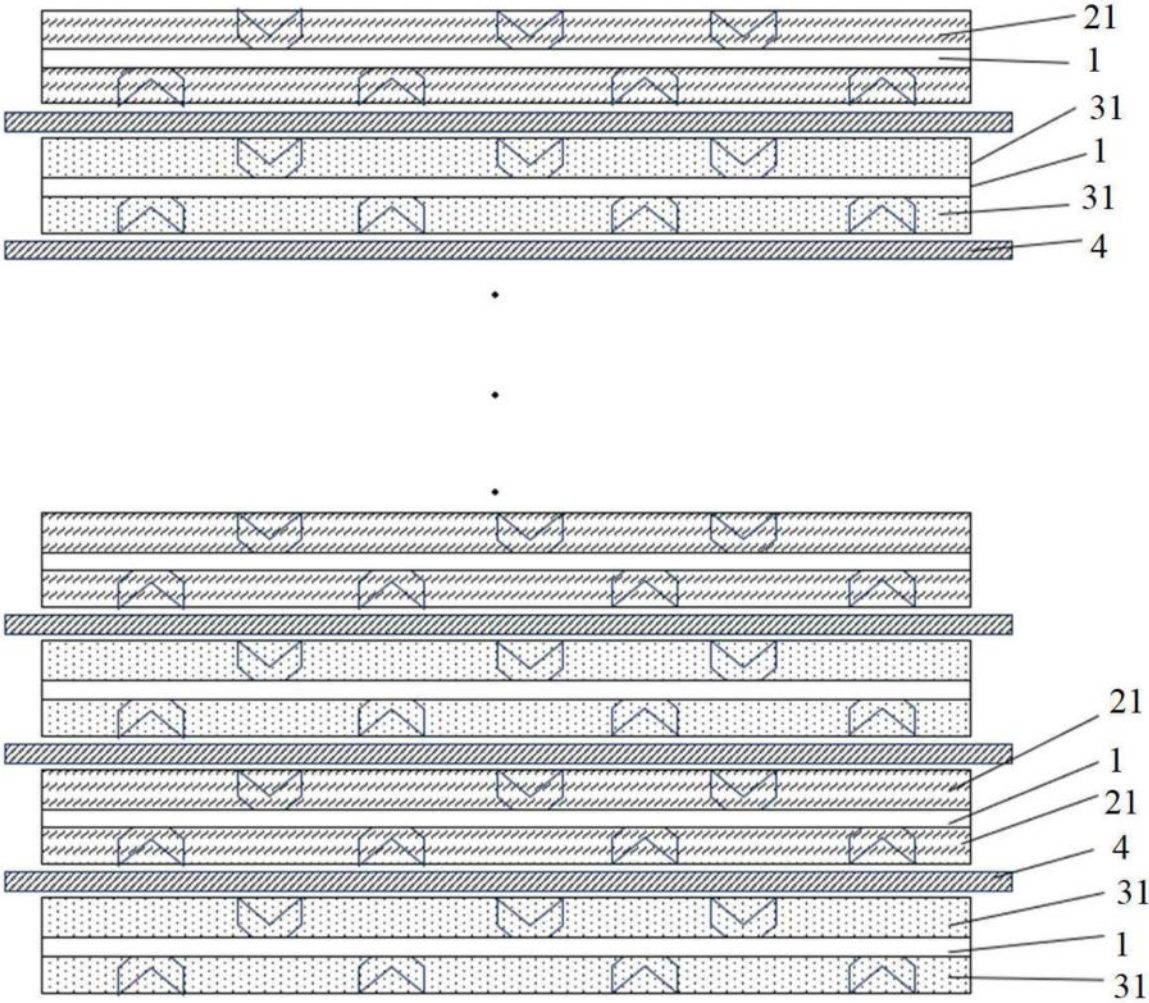


图6

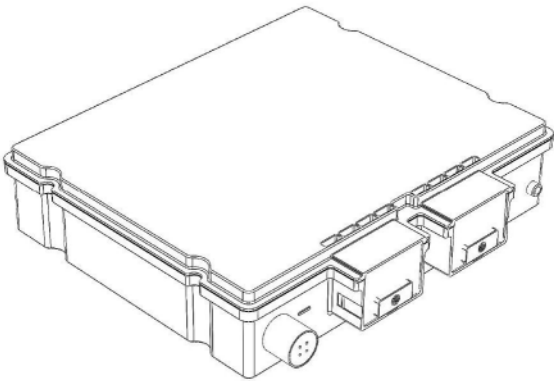


图7

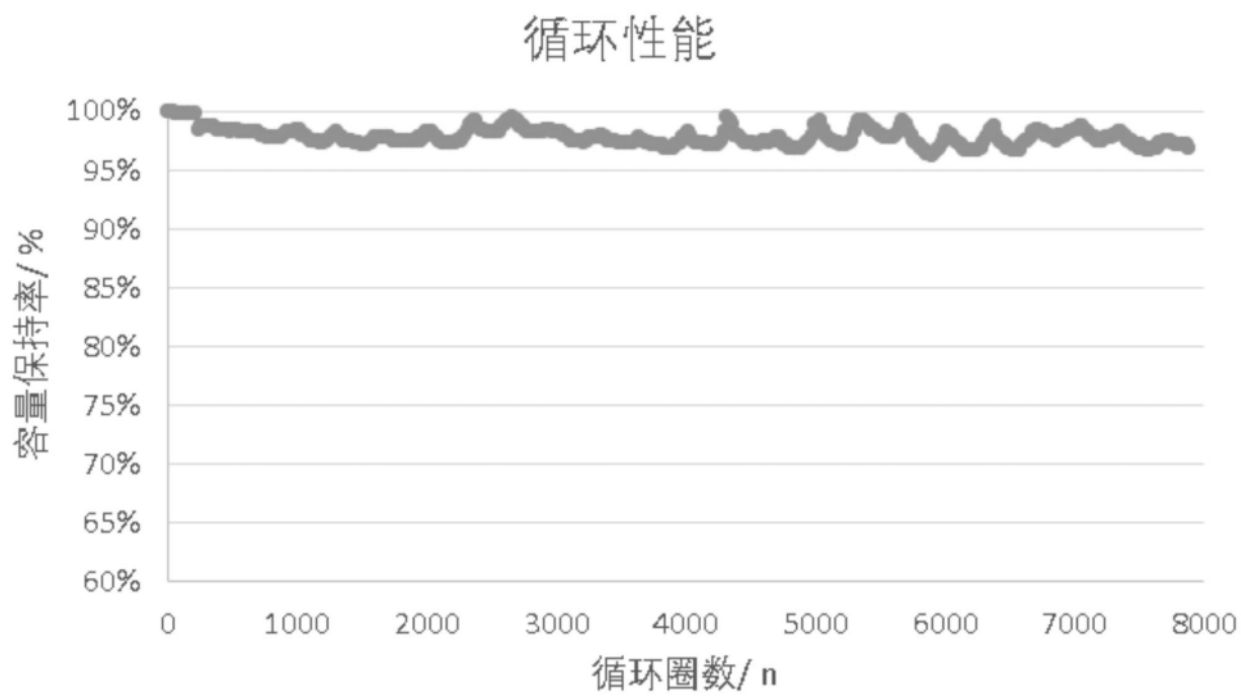


图8