



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109119599 B

(45) 授权公告日 2022.03.15

(21) 申请号 201710493733.7

(22) 申请日 2017.06.26

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 109119599 A

(43) 申请公布日 2019.01.01

(73) 专利权人 宁德时代新能源科技股份有限公司
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号

(72) 发明人 黄婷 袁毅妮 钟泽 魏奕民 戴璐 高旭光

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 11444
代理人 王刚 龚敏

(51) Int.Cl.
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/133 (2010.01)
H01M 4/1393 (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01)

(56) 对比文件
CN 106471652 A, 2017.03.01
CN 106471652 A, 2017.03.01
CN 106784841 A, 2017.05.31
CN 103348517 A, 2013.10.09
US 2015083975 A1, 2015.03.26
CN 105226236 A, 2016.01.06
CN 105655642 A, 2016.06.08
CN 101682079 A, 2010.03.24
CN 101369652 A, 2009.02.18
CN 105514488 A, 2016.04.20
US 2011168956 A1, 2011.07.14
US 2009061325 A1, 2009.03.05

审查员 胡攸

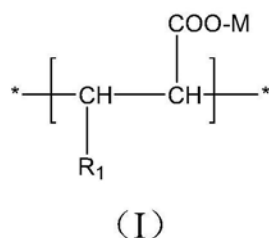
权利要求书2页 说明书11页

(54) 发明名称

一种二次电池及其制备方法

(57) 摘要

本申请涉及一种二次电池,包括正极极片、负极极片、隔离膜和电解液,正极极片包括正极活性物质层,正极活性物质层含有高镍正极材料,负极极片包括负极活性物质层,负极活性物质层含有聚合物,聚合物中含有式I所示的结构单元。对于正极活性材料为高镍正极材料的二次电池,本申请在负极活性物质层中使用了含有式I所示结构单元的聚合物,能够明显改善二次电池在高温高SOC下的存储能力,降低电芯产气。



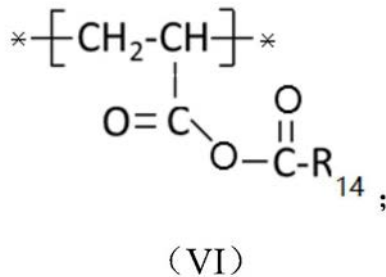
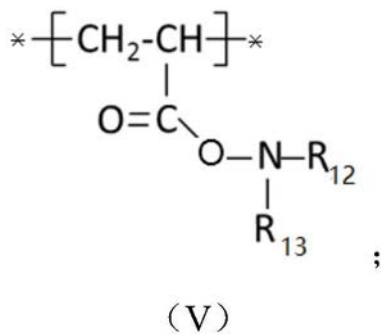
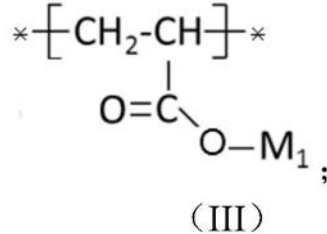
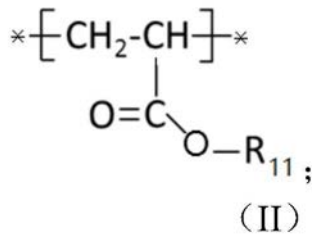
CN 109119599 B

1. 一种二次电池,包括正极极片、负极极片、隔离膜和电解液,其特征在于,

所述正极极片包括正极活性物质层,所述正极活性物质层含有高镍正极材料;所述高镍正极材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$,其中M选自Mn、Al、Zr、Ti、V、Mg、Fe、Mo中的至少一种, $0.95 \leq a \leq 1.2$, $x \geq 0.5$, $y \geq 0$, $z \geq 0$,且 $x+y+z=1$;

所述负极极片包括负极活性物质层,所述负极活性物质层内含有聚合物;

所述聚合物中含有式II、式III、式V和式VI所示结构单元的至少一种:



其中:

M_1 选自Na或K;

R_{11} 和 R_{14} 各自独立地选自为取代或未取代的 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基;

R_{12} 和 R_{13} 各自独立地选自氢或 $\text{C}_1 \sim \text{C}_{12}$ 烷基;

取代基为卤素;

所述聚合物选自共聚物或共混物中的至少一种;

所述聚合物的数均分子量为2000~20,000,000;

所述聚合物在负极活性物质层中的质量百分含量为2%~10%。

2. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述高镍正极材料的表面有包覆层,所述包覆层的元素选自Zr、Ti、Ce、V、Mg、Al、Fe、Cr、Mo、Zn、B、Si中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述聚合物的单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸钠、丙烯酸钾、丙烯酰胺。

4. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述聚合物在负极活性物质层中的质量百分含量为2%~4%。

5. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述负极活性物质层还包含负极活性材料、粘结剂和增稠剂。

6. 根据权利要求5所述的二次电池,其特征在于,所述负极活性材料的质量百分含量为85~98%,所述粘结剂的质量百分含量为0~5%,所述增稠剂的质量百分含量为0.5%~1.5%。

7. 根据权利要求1所述的二次电池,其特征在于,所述二次电池的充电截止电压大于等

于4.1V。

8. 一种权利要求1至7任一项所述二次电池的制备方法,其特征在于,至少包括以下步骤:

步骤一、将包括所述高镍正极材料、导电剂和粘结剂的正极浆料涂覆于正极集流体表面,烘干后形成正极膜层,得到所述正极极片;

步骤二、将包括所述聚合物、负极活性材料、粘结剂和增稠剂的负极浆料涂覆于负极集流体表面,烘干后形成负极膜层,得到所述负极极片;

步骤三、将所述正极极片、隔离膜和负极极片依次叠放后进行卷绕或压片,得到裸电芯,然后注入所述电解液,封装后得到所述二次电池。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,步骤二中,先将所述聚合物溶解在配制所述负极浆料的部分溶剂中,得到混合物A;然后将所述负极活性材料、粘结剂和增稠剂加入到剩下的溶剂中,得到混合物B;最后将混合物A与混合物B混合,得到所述负极浆料。

一种二次电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本申请涉及二次电池领域,具体讲,涉及一种二次电池,以及所述二次电池的制备方法。

背景技术

[0002] 面对日益严峻的环境污染问题,绿色环保的电动汽车越来越受到人们的关注和推崇。电动汽车的普及与推广与二次电池,尤其是锂离子动力电池的兴起和发展息息相关。与传统锂钴材料为正极的消费类锂离子电池(手机和笔记本电池等)相比,锂离子动力电池需要采用安全性能更好,能量密度更高且成本更低的技术路线,面对这些需求,层状三元正极材料NCM($\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$,其中 $x+y+z=1$)应运而生。与LCO正极材料相比,NCM材料中引入了Mn和Ni元素,其中的Mn元素不具备化学活性,但能提高材料的安全性和稳定性,同时还可降低材料成本。Ni元素也能降低材料成本,且能提高材料的克容量,从克容量提升的角度来讲,Ni含量越高越好。通常的高镍正极材料的化学式为 $\text{Li}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{B}_z]\text{O}_2$,其中B为Mn或Al, $x+y+z=1$ 且 $x\geq 0.5$ 。但是Ni原子本身活性高且易于Li原子发生混排,易导致材料本身在使用过程中不断退化,尤其是当高镍正极材料中的Ni含量很高时,材料的退化十分明显并最终带来电芯存储产气,容量衰减和直流电阻(DC Resistance,DCR)增长等一系列问题。其中存储产气作为锂离子电池安全性能和寿命评估的重要指标,一直是高镍材料电芯面临的一个严峻考验。

[0003] 锂离子电池内部包含正负极活性材料、集流体、隔离膜和电解液等,是一个非常复杂的活性体系。电芯在长时间放置时无可避免会地发生化学反应,而这些反应便会产生气体。其中动力电池组的荷电状态(SOC)是表征锂电池组状态的重要参数之一,准确估算SOC是锂电池组安全和优化控制充放电能量的保证。在低SOC条件下,特别是存储温度较低时,这些化学反应进行得较为缓慢,电芯产气也基本可以忽略。但在高SOC下,高镍正极材料有很强的氧化性,若再加上高温的催化,电解液将被含有高镍正极材料的正极快速氧化并大量产生以 CO_2 为主的气体。这些气体充斥在电芯内部导致电芯鼓胀,累积到一定程度后将硬壳电芯防爆阀冲开,从而引发电芯失效;极端情况下会导致电芯因变形短路或可燃性电解液泄漏出现冒烟、燃烧和爆炸的风险。因此高镍材料电芯在高温高SOC下的产气问题不容小觑,必须采用行之有效的方法来加以改善,避免因产气带来的电芯寿命缩短和安全隐患等问题。

[0004] 在实际情况中,为减少高镍材料电芯在高温和高SOC下的产气,通常采用正极包覆或者添加正极成膜添加剂的方法,来避免正极材料与电解液的直接接触,从而达到减少电芯产气的目的。但是,正极包覆需要对正极材料进行特殊处理,这将大大增加二次电池,尤其是锂离子电池的原材料成本,且这些包覆层会随着时间的推移慢慢溶出并失效。而成膜添加剂的加入往往会增加电芯的阻抗,特别会对电芯的动力学性能,如倍率、高低温性能等,造成非常严重的影响。因此,目前急需有效减少含有高镍正极材料的二次电池,尤其是锂离子电池在高温高SOC条件下的存储产气,且不增加生产成本,同时不影响电芯性能。

[0005] 鉴于此,特提出本申请。

发明内容

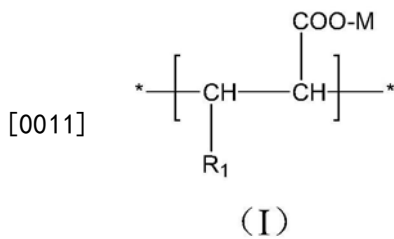
[0006] 本申请的首要目的在于提供一种二次电池。

[0007] 本申请的第二目的在于提供所述二次电池的制备方法。

[0008] 为实现上述目的,本申请的技术方案如下:

[0009] 本申请提供了一种二次电池,包括正极极片、负极极片、隔离膜和电解液,所述正极极片包括正极活性物质层,所述正极活性物质层含有高镍正极材料;所述高镍正极材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$,其中M选自Mn、Al、Zr、Ti、V、Mg、Fe、Mo中的至少一种, $0.95 \leq a \leq 1.2$, $x \geq 0.5$, $y \geq 0$, $z \geq 0$,且 $x+y+z=1$;

[0010] 所述负极极片包括负极活性物质层,所述负极活性物质层内含有聚合物,所述聚合物中含有式I所示的结构单元;



[0012] 其中,

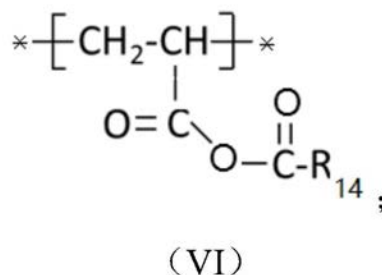
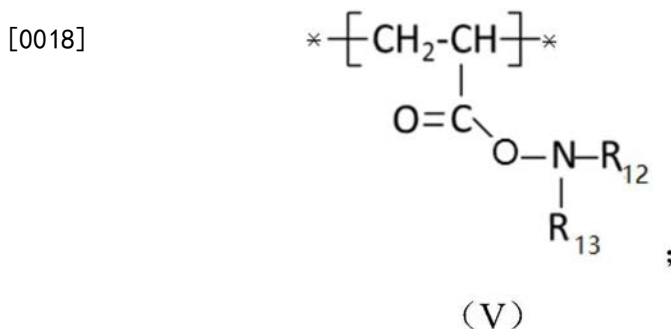
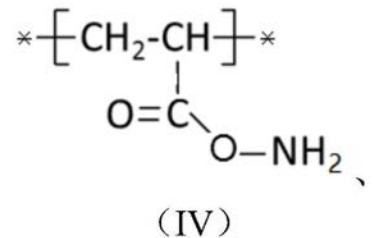
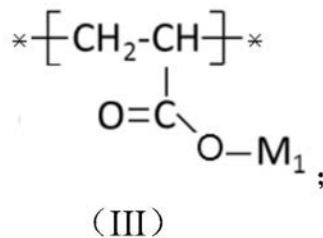
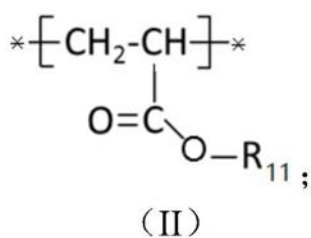
[0013] R_1 选自氢、卤素、取代或未取代的烷基;

[0014] M选自金属离子、氨基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的胺基和取代或未取代的烷羰基中的一种;

[0015] 取代基选自卤素。

[0016] 优选地,所述高镍正极材料的表面有包覆层,所述包覆层的元素选自Zr、Ti、Ce、V、Mg、Al、Fe、Cr、Mo、Zn、B、Si中的至少一种。

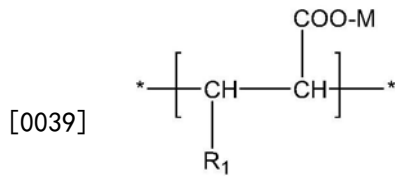
[0017] 优选地,所述聚合物中含有式II、式III、式IV、式V和式VI所示结构单元的至少一种:



- [0019] 其中：
- [0020] M_1 选自Na或K；
- [0021] R_{11} 和 R_{14} 各自独立地选自为取代或未取代的 $C_1\sim C_{12}$ 烷基；
- [0022] R_{12} 和 R_{13} 各自独立地选自氢或 $C_1\sim C_{12}$ 烷基；
- [0023] 取代基为卤素。
- [0024] 优选地，所述聚合物选自均聚物、共聚物或共混物中的至少一种，优选所述聚合物的单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸钠、丙烯酸钾、丙烯酰胺。
- [0025] 优选地，所述聚合物的数均分子量为2000~20,000,000。
- [0026] 优选地，所述聚合物在负极活性物质层中的质量百分含量为0.5%~10%，优选为2%~4%。
- [0027] 优选地，所述负极活性物质层还包含负极活性材料、粘结剂和增稠剂，优选所述负极活性材料的质量百分含量为85~98%，所述粘结剂的质量百分含量为0~5%，所述增稠剂的质量百分含量为0.5%~1.5%。
- [0028] 优选地，所述二次电池的充电截止电压大于等于4.1V。
- [0029] 本申请还提供了所述二次电池的制备方法，至少包括以下步骤：
- [0030] 步骤一、将包括所述高镍正极材料、导电剂和粘结剂的正极浆料涂覆于正极集流体表面，烘干后形成正极膜层，得到所述正极极片；
- [0031] 步骤二、将包括所述聚合物、负极活性材料、粘结剂和增稠剂的负极浆料涂覆于负极集流体表面，烘干后形成负极膜层，得到所述负极极片；
- [0032] 步骤三、将所述正极极片、隔离膜和负极极片依次叠放后进行卷绕或压片，得到裸电芯，然后注入所述电解液，封装后得到所述二次电池。
- [0033] 优选地，步骤二中，先将所述聚合物溶解在配制所述负极浆料的部分溶剂中，得到混合物A；然后将所述负极活性材料、粘结剂和增稠剂加入到剩下的溶剂中，得到混合物B；最后将混合物A与混合物B混合，得到所述负极浆料。
- [0034] 本申请的技术方案至少具有以下有益的效果：
- [0035] 对于正极活性材料为高镍正极材料的二次电池，本申请在负极活性物质层中使用了含有式I所示结构单元的聚合物，能够明显降低电芯产气，改善二次电池在高温高SOC下的存储能力。

具体实施方式

- [0036] 下面结合具体实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而并不用于限制本申请的范围。
- [0037] 本申请涉及一种二次电池，包括正极极片、负极极片、隔离膜和电解液，正极极片包括正极活性物质层，正极活性物质层含有高镍正极材料；负极极片包括负极活性物质层，负极活性物质层含有聚合物，聚合物中含有式I所示的结构单元。
- [0038] 在本申请中，高镍正极材料是指镍含量（镍在正极活性材料中的摩尔份数）大于或等于50%的含镍正极材料。具体地，高镍正极材料的化学式为 $Li_aNi_xCo_yM_zO_2$ ，其中M选自Mn、Al、Zr、Ti、V、Mg、Fe、Mo中的至少一种， $0.95\leq a\leq 1.2$ ， $x\geq 0.5$ ， $y\geq 0$ ， $z\geq 0$ ，且 $x+y+z=1$ 。



(I)

[0040] 在式I所示的结构单元中, R_1 选自氢、卤素、取代或未取代的烷基; M选自金属离子、氨基、取代或未取代的烷基、取代或未取代的胺基和取代或未取代的烷羰基中的一种; 取代基选自卤素。

[0041] 申请人研究发现, 当二次电池的正极活性材料为高镍正极材料, 负极中使用含有式I所示结构单元的聚合物时, 能够在不增加电池制造成本和不损害电池性能的前提下, 改善其在高温高SOC下存储产气的问题, 从而避免因产气带来的电芯寿命缩短和安全隐患。

[0042] 进一步的机理研究表明, 含有高镍正极材料的正极极片在高温高SOC的条件下具有非常强的氧化性, 能将电解液氧化并产生大量的 CO_2 , 导致电芯快速产气。如果在负极中添加含有式I所示结构单元的聚合物, 该聚合物能被电解液中的环状酯、线性酯和羧酸酯等含酯基的化合物少量溶出, 形成含有该聚合物的电解液浸出液, 该浸出液对负极的SEI膜有一定的腐蚀作用, 从而导致SEI膜的破坏和新鲜石墨的露出, 此时正极极片产生的 CO_2 会在负极极片上裸露的石墨表面发生反应, 生产新的SEI膜, 从而导致正极产生的 CO_2 被大量消耗, 大大减少含有高镍正极材料的二次电池在高温高SOC下的产气。

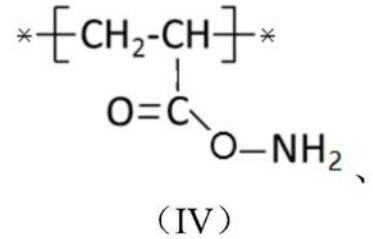
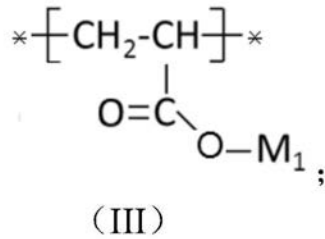
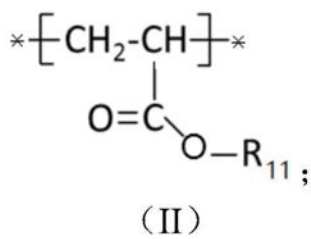
[0043] 本申请中的二次电池优选锂离子电池, 该锂离子电池可以是卷绕式或层叠式锂离子电池。

[0044] 进一步地, 在上述的高镍正极材料的化学式中, M为Mn或Al, $a=1$, $x \geq 0.5$, $y > 0$, $z > 0$, 且 $x+y+z=1$ 。即高镍正极材料选自NCM和NCA中的至少一种。

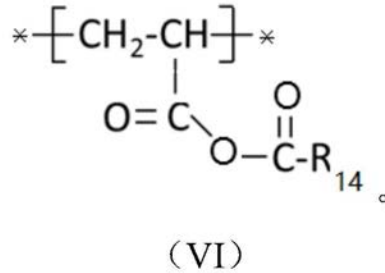
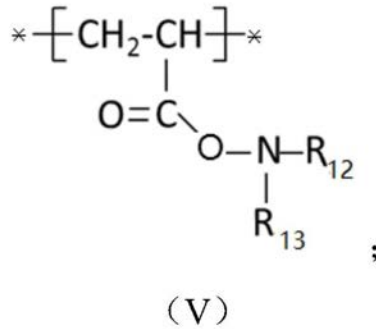
[0045] 在本申请的实施例中, 高镍正极材料可选自 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$ 、 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}]\text{O}_2$ 中的至少一种。

[0046] 本申请中还可以对高镍正极材料的表面进行包覆, 包覆元素选自Zr、Ti、Ce、V、Mg、Al、Fe、Cr、Mo、Zn、B、Si中的至少一种。

[0047] 进一步地, 聚合物中含有式II、式III、式IV、式V和式VI所示结构单元的至少一种:



[0048]

[0049] 其中, M_1 选自Na或K;[0050] R_{11} 和 R_{14} 各自独立地选自为取代或未取代的 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基;[0051] R_{12} 和 R_{13} 各自独立地选自氢或 $C_1 \sim C_{12}$ 烷基;

[0052] 取代基为卤素。

[0053] 进一步地,本申请中所涉及的添加到常规石墨负极配方中的,含有式I所示结构单元的聚合物,选自均聚物、共聚物或共混物中的至少一种。聚合物的单体选自丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸钠、丙烯酸钾、丙烯酰胺。

[0054] 制备本申请聚合物的方法是常规的,例如将上述单体按比例加到反应器中,加入引发剂和分子量调节剂,以水为溶剂,在 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 条件下反应 $4 \sim 8$ 小时,当数均分子量为 $2000 \sim 20,000,000$ 时结束反应,获得本申请的聚合物。

[0055] 其中,引发剂选自过硫酸铵,分子量调节剂为十二烷基硫醇。

[0056] 进一步地,聚合物的数均分子量为 $2000 \sim 20,000,000$ 。当聚合物数均分子量小于 2000 时,易被电解液溶解,对电芯产气的改善不明显。当聚合物的数均分子量大于 $20,000,000$ 时,浆料的加工性能变差,不易在负极表面形成均匀的负极活性物质层。该数均分子量的下限选自 $2000, 5000, 10,000, 15,000$,上限选自 $20,000,000, 10,000,000, 1,000,000, 100,000$ 。

[0057] 由于聚合物是由化学组成相同而聚合度不等的同系混合物组成的,即由分子链长度不同的高聚物混合组成,通常采用平均数分子量表征分子的大小。按分子数目统计平均称为数均分子量,符号为MN(Number-average Molecular Weight)。

[0058] 作为对本申请二次电池的一种改进,聚合物在负极活性物质层中的质量百分含量为 $0.5\% \sim 10\%$,即在常规的石墨负极配方中添加 $0.5 \sim 10\text{wt}\%$ 的含式I所示结构单元的聚合物。该聚合物的含量低于 1% 时,对电芯高SOC存储产气的改善作用达不到理想效果,高于 10% 时,损害电芯的能量密度。进一步优选地,该质量百分含量的下限选自 $0.5\%, 1\%, 2\%, 3\%$,上限选自 $6\%, 8\%, 9\%, 10\%$,最优选 $2\% \sim 4\%$ 。

[0059] 进一步地,负极活性物质层还包括负极活性材料、粘结剂和增稠剂。

[0060] 具体地,负极活性材料选自软碳、硬碳、人造石墨、天然石墨、硅、硅氧化合物、硅碳

复合物、钛酸锂,能与锂形成合金的金属中的至少一种。其中,硅氧化合物为 SiO_x , $0.5 < x < 2$ 。硅碳复合物选自石墨-硬炭混合材料、石墨-硅材料组合材料、石墨-硬炭-硅材料组合材料。

[0061] 具体地,粘结剂选自聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、水系丙烯酸树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、丁苯橡胶、氟化橡胶和聚氨酯中的至少一种。

[0062] 具体地,增稠剂为表面活性剂,如羧甲基纤维素钠(CMC)。

[0063] 具体地,在负极活性物质层中,负极活性材料的质量百分含量为85%~98%,粘结剂的质量百分含量为0~5%,增稠剂的质量百分含量为0.5%~1.5%。

[0064] 进一步地,本申请的正极活性物质层还包括粘结剂和导电剂。

[0065] 具体地,粘结剂选自聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素钠、水系丙烯酸树脂、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物、丁苯橡胶、氟化橡胶和聚氨酯中的至少一种。

[0066] 具体地,导电剂为碳材料,选自石墨、炭黑、石墨烯、碳纳米管导电纤维中的至少一种。常用的导电剂包括科琴黑(超细导电碳黑,粒径为30-40nm)、SP(Super P,小颗粒导电碳黑,粒径为30-40 μm)、S-0(超微细石墨粉,粒径为3-4 μm)、KS-6(大颗粒石墨粉,粒径为6.5 μm)、乙炔黑、VGCF(气相生长碳纤维,粒径为3-20 μm)。可选用的导电剂还包括金属粉末、导电须晶、导电金属化合物、导电高分子等。

[0067] 具体地,在正极活性物质层中,高镍正极材料的质量百分含量为80~98%,粘结剂的质量百分含量为1~10%,导电剂的质量百分含量为1~10%。

[0068] 进一步地,本申请对隔离膜的材料无特殊限定,为聚合物隔离膜,可选自聚乙烯、聚丙烯和乙烯-丙烯共聚物中的一种。

[0069] 进一步地,电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂。

[0070] 具体地,有机溶剂选自环状碳酸酯、线性碳酸酯和羧酸酯等常规有机溶剂中的一种或几种。具体可选自以下有机溶剂并不限于此:碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、乙酸乙酯。

[0071] 具体地,锂盐选自无机锂盐和有机锂盐中的至少一种。无机锂盐选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、高氯酸锂(LiClO_4)中的至少一种。有机锂盐选自双草酸硼酸锂($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$,简称为LiBOB)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、和双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)中的至少一种。

[0072] 具体地,添加剂选自含氟类、含硫类、含不饱和双键类化合物中的一种或几种。具体可选自以下物质并不限于此:氟代碳酸乙烯酯、亚硫酸乙烯酯、丙磺酸内酯、N-甲基吡咯烷酮、N-甲基甲酰胺、N-甲基乙酰胺、乙腈、丙烯腈、 γ -丁内酯、甲硫醚。

[0073] 进一步地,由于二次电池在提高充电截止电压的情况下能够提高容量,但针对使用高镍正极材料的二次电池,在提高充电截止电压后,产气问题更加突出,不得不在较低的充电截止电压下使用。而采用本申请中的方案,使用高镍正极材料的二次电池的充电截止电压可达到4.1V及以上。

[0074] 本申请还涉及二次电池的制备方法,至少包括以下步骤:

[0075] 步骤一、将包括高镍正极材料、导电剂和粘结剂的正极浆料涂覆于正极集流体表面,烘干后形成正极活性物质层,得到正极极片;

[0076] 步骤二、将包括聚合物、负极活性材料、粘结剂和增稠剂的负极浆料涂覆于负极集

流体表面,烘干后形成负极活性物质层,得到负极极片。

[0077] 步骤三、将正极极片、隔离膜和负极极片依次叠放后进行卷绕或压片,得到裸电芯,然后注入电解液,封装后得到二次电池。

[0078] 作为对该方法的一种改进,步骤二中,为保证聚合物能够在负极活性物质层中均匀分布,一般预先将其溶解在配制负极浆料的部分溶剂中,得到混合物A;然后将所述负极活性材料、粘结剂和增稠剂加入到剩下的溶剂中,得到混合物B;最后将混合物A与混合物B混合,得到所述负极浆料。特别的,针对水基负极浆料,一般将聚合物先溶解在水中,其在水溶液中的质量百分含量为4%~40%。之后将含有该聚合物的水溶液在搅拌负极浆料时加入,使聚合物在整个负极浆料固含物中的质量百分含量在0.5%~10%。

[0079] 下面结合实施例详述本申请,但本申请并不局限于这些实施例。

[0080] 实施例中,高镍三元材料NCM622 ($\text{Li}[\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}]\text{O}_2$)、NCM811 ($\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}]\text{O}_2$)、NCA811 ($\text{Li}[\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}]\text{O}_2$)、包覆Zr的NCM811均为市售。

[0081] 实施例1

[0082] 正极极片制备

[0083] 将高镍正极材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)混合,三者混合的重量比为95:3:2。加入溶剂N-甲基吡咯烷酮,混合搅拌均匀后得到正极浆料。将正极浆料均匀的涂覆在正极集流体铝箔上,随后在85℃下烘干后进行冷压、切边、裁片、分条,之后在85℃真空条件下干燥4h,得到正极极片。其中使用的高镍正极材料的具体种类见表1。

[0084] 负极极片的制备

[0085] 将负极活性物质人造石墨、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶、增稠剂CMC(羧甲基纤维素钠)按照重量比95:2:2:1混合,加入溶剂去离子水,搅拌混合均匀后,加入含有式I所示结构单元的聚合物的水溶液,再次搅拌均匀得到负极浆料。将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上,涂覆后在80-90℃下烘干后,进行冷压、切边、裁片、分条,之后在110℃真空条件下干燥4h,得到负极极片。含有式I所示结构单元的聚合物的具体种类,其在负极浆料固含物中的质量百分含量见表1。

[0086] 锂离子电池制备

[0087] 采用12μm厚的聚乙烯膜作为隔离膜。电解液中六氟磷酸锂浓度为1mol/L,电解液中的有机溶剂由碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸乙烯酯(EC)组成,三者的质量比为5:2:3。

[0088] 将负极极片、隔离膜、正极极片依次叠放,隔离膜处于正极极片和负极极片中间,然后卷绕成厚度为8mm、宽度为60mm、长度为130mm的方形裸电芯。将裸电芯装入铝箔包装袋,在75℃下真空烘烤10h,注入非水电解液、经过真空封装、静置24h,之后用0.1C(160mA)的恒定电流充电至4.2V,然后以4.2V恒压充电至电流下降到0.05C(80mA),然后以0.1C(160mA)的恒定电流放电至3.0V,重复2次充放电,最后以0.1C(160mA)的恒定电流充电至3.8V,即完成锂离子二次电池的制备。采用上述方式得到电池1~9。

[0089] 电池10的制备过程与电池1相似,区别在于制备负极极片时,含有式I所示结构单元的聚合物是直接和负极活性物质、导电剂、粘结剂和增稠剂混合,然后加入水,搅拌均匀得到负极浆料。

[0090] 表1

电池编号	高镍正极材料	聚合物	聚合物数均分子量	聚合物含量
电池 1	NCM622	丙烯酸甲酯、丙烯酸钠和丙烯酰胺共聚物，聚合摩尔比为 3:3:4	100,000	2%
电池 2	NCM622	丙烯酸甲酯、丙烯酸钠和丙烯酰胺共聚物，聚合摩尔比为 3:3:4	100,000	0.2%
电池 3	NCM622	丙烯酸甲酯、丙烯酸钠和丙烯酰胺共聚物，聚合摩尔比为 3:3:4	100,000	0.5%
电池 4	NCM622	丙烯酸甲酯、丙烯酸钠和丙烯酰胺共聚物，聚合摩尔比为 3:3:4	100,000	4%
电池 5	NCM622	丙烯酸甲酯、丙烯酸钠和丙烯酰胺共聚物，聚合摩尔比为 3:3:4	100,000	10%
电池 6	NCM622	丙烯酸甲酯、丙烯酸钠和丙烯酰胺共聚物，聚合摩尔比为 3:3:4	100,000	15%
电池 7	NCM811	丙烯酸乙酯均聚物	2,000	2%
电池 8	NCA811	丙烯酸乙酯、丙烯酸钾共聚物，聚合摩尔比为 2:3	10,000,000	2%
电池 9	NCM811， 包覆元素 为 Zr	丙烯酸乙酯均聚物	5000	2%
电池 10	NCM622	丙烯酸甲酯与丙烯酰胺的共聚物，聚合摩尔比为 2:3	20,000,000	2%

[0091]

	电池 11	NCM622	丙烯酸甲酯均聚物	1500	2%
[0092]	电池 12	NCM622	丙烯酸甲酯、丙烯酸钠和丙烯酰胺共聚物，聚合摩尔比为 3:3:4	30,000,000	2%

[0093] 对比例1

[0094] 电池1#~5#的制备过程如表2所示：

[0095] 表2

电池编号	制备过程
电池 1#	制备方法与电池 1 相同，区别在于负极极片的制备过程中不加入含有式 I 所示结构单元的聚合物
电池 2#	制备方法与电池 7 相同，区别在于负极极片的制备过程中不加入含有式 I 所示结构单元的聚合物
[0096] 电池 3#	制备方法与电池 8 相同，区别在于负极极片的制备过程中不加入含有式 I 所示结构单元的聚合物
电池 4#	制备方法与电池 9 相同，区别在于负极极片的制备过程中不加入含有式 I 所示结构单元的聚合物
电池 5#	制备方法与电池 1 相同，区别在于正极极片的制备过程中加入 2wt% 的含有式 I 所示结构单元的聚合物，但负极极片的制备过程中不加入聚合物

[0097] 测试例

[0098] 高温存储测试

[0099] 将实施例1和对比例1中的电池每组各取3块，在常温下以0.5C倍率的恒定电流充电至电压高于4.2V，进一步在4.2V恒定电压下充电至电流低于0.025C，使其处于4.2V满充状态。测试存储前的满充电池体积并记为 V_0 。再将满充状态的电池置于85℃烘箱中，存储2D后取出，冷却电芯1h后测试电芯存储后的体积并记为 V_n 。

[0100] 根据公式： $\varepsilon = (V_n - V_0) / V_0$ ，计算电池存储前后的体积变化率。所得各组电池存储后的平均体积变化率如表3所示。

[0101] 循环性能测试

[0102] 将实施例1和对比例1中的电池每组各取3块，通过以下步骤对电池重复进行充电和放电，并计算电池的放电容量保持率。

[0103] 首先，在25℃的环境中，进行第一次充电和放电，在0.5C（即2h内完全放掉理论容量的电流值）的充电电流下先进行恒流充电，然后进行恒压充电，直到上限电压为4.2V，然后在0.5C的放电电流下进行恒流放电，直到最终电压为2.8V，记录首次循环的放电容量。然

后进行200次的充电和放电循环,记录第200次循环的放电容量。

[0104] 根据公式:循环容量保持率=(第200次循环的放电容量/首次循环的放电容量)×100%,计算电池循环前后的容量保持率。所得各组电池循环后的平均容量保持率如表3所示。

[0105] 表3

	电芯容量(将电池1#中的电芯容量定为100%)	4.2V 满充后, 85℃下存储2天后的体积变化率	0.5C 循环 200 次的容量保持率	
	电池 1	100%	16.30%	97.10%
	电池 2	100%	43.10%	89.70%
	电池 3	100%	31.60%	95.00%
	电池 4	100%	15.90%	97.50%
	电池 5	100%	14.20%	94.30%
[0106]	电池 6	100%	14.30%	76.40%
	电池 7	116%	19.80%	93.60%
	电池 8	117%	18.70%	92.80%
	电池 9	115%	14.30%	95.60%
	电池 10	100%	16.10%	83.40%
	电池 11	100%	50.30%	90.10%
	电池 12	100%	16.5%	80.30%
	电池 1#	100%	45.70%	89.20%
	电池 2#	116%	63.70%	79.80%
	电池 3#	117%	62.50%	78.20%
[0107]	电池 4#	115%	51.40%	84.90%
	电池 5#	100%	21.90%	91.10%

[0108] 通过电池1#~4#和电池1~6的测试结果可知,在NCM 622体系电芯中,通过往负极极片中添加一定含量的含有式I所示结构单元的聚合物,可以改善电芯的产气问题,并能提高电池的容量保持率。

[0109] 在电池2中,当聚合物加入量为0.2wt%时,对电芯存储产气和循环容量保持率只有略微改善,未达到预期效果。

[0110] 在电池3中,当聚合物加入量为0.5wt%时,与电池1#相比,4.2V满充后的电芯在85

℃下存储2D的产气量可减少14.1%，200次循环后的容量的保持率可提高5.8%。

[0111] 在电池1中，当聚合物加入量增加至2wt%时，可达到很好的改善产气的效果。与电池1#相比，4.2V满充后的电芯在85℃下存储2D的产气量可减少29.4%，200次循环后的容量保持率可提高7.9%。

[0112] 在电池4中，进一步将聚合物的加入量增加至4wt%时，相比于2wt%的加入量，产气和容量保持率虽然有进一步的改善，但是改善幅度已不大。考虑到聚合物的加入量过多会对能量密度产生不利影响，不必要添加超过4wt%的含量。尤其是在电池5和电池6中，当聚合物的加入量增加至10或15wt%时，虽然对电芯的产气有进一步改善，但是对电芯循环容量保持率的损害较大。

[0113] 通过比较电池1#和电池2#~3#，可以看出NCM 811和NCA 811比NCM 622电芯容量更大，但是其存储产气更为严重，且循环容量保持率更差。由此说明电芯Ni含量越高，存储产气越严重，循环容量衰减也越快，因此对NCM811和NCA 811的产气改善显得更为迫切。

[0114] 通过比较电池2#和电池4#，可以看出NCM 811表面经Zr改性后，其高SOC的存储产气和循环容量衰减都有较大程度的改善，但仍未达到理想状态。

[0115] 通过比较电池2#和电池7，可以看出向NCM 811体系的负极极片中加入含有式I所示结构单元的聚合物后，测试结果与NCM 622体系相似。即加入2wt%的聚合物可以在不降低电芯容量的前提下，大幅改善电芯在高SOC高温存储下的产气情况，且能够提高循环容量保持率。该结论同样适用于NCA 811体系(电池3#和电池8)。

[0116] 通过比较电池4#和电池9，可以看出NCM 811经Zr改性，且在负极极片中加入2wt%的聚合物，可以提高电芯容量，且电芯存储产气与循环容量衰减可保持较好状态。

[0117] 通过比较电池5#、电池1#、电池1，可以看出在正极极片中加入含有式I所示结构单元的聚合物可改善电芯的产气情况，对电芯的循环性能也有部分改善，但改善效果不如将聚合物用于负极极片明显，因此不推荐使用。

[0118] 通过比较电池10和电池1，可以看出两者的电芯容量和改善电芯的产气情况基本相当，但是会降低电芯的循环性能。原因是将聚合物直接与负极浆料的原料混合搅拌，会导致其在负极浆料中的分散性较差，因此优选将聚合物先溶解在水中，然后加入负极活性材料等搅拌形成负极浆料。

[0119] 通过比较电池11、电池1和电池1#，可以看出三者的电芯容量基本相当，但电池11关于改善电芯的产气情况，以及电芯的循环性能与电池1#相当。原因是聚合物的分子量过小，容易被电解液溶解，对电芯产气和循环性能的改善作用不明显。

[0120] 通过比较电池12、电池1和电池1#，可以看出电池12关于改善电芯的产气情况与电池1相当，但电芯的循环性能较差，甚至低于电池1#。原因可能是聚合物的分子量过大，浆料的加工性能变差，不易在负极表面形成均匀的负极活性物质层，虽然能够改善电芯产气，但会导致循环性能急速下降。

[0121] 本申请虽然以较佳实施例公开如上，但并不是用来限定权利要求。任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下，都可以做出若干可能的变动和修改，因此本申请的保护范围应当以权利要求所界定的范围为准。