



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106531963 B

(45)授权公告日 2019.12.17

(21)申请号 201610843859.8

(22)申请日 2016.09.21

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106531963 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(73)专利权人 珠海光宇电池有限公司

地址 519180 广东省珠海市斗门区新青科
技工业园珠峰大道九号

(72)发明人 李俊义 付东兴 徐延铭 李素丽
刘春洋

(74)专利代理机构 广东朗乾律师事务所 44291
代理人 杨焕军

(51)Int.Cl.

H01M 4/13(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图2页

(56)对比文件

CN 102449812 A,2012.05.09,

CN 102224621 A,2011.10.19,

CN 103022440 A,2013.04.03,

CN 103594730 A,2014.02.19,

CN 105122521 A,2015.12.02,

CN 103943818 A,2014.07.23,

US 2012115044 A1,2012.05.10,

审查员 张红万

(54)发明名称

锂离子电池负极浆料及锂离子电池

(57)摘要

锂离子电池负极浆料,由负极物料和溶剂搅拌而成,所述负极物料包括负极活性物质、导电剂、增稠剂和粘结剂;所述负极物料还包括聚醚改性有机硅聚合物,所述聚醚改性有机硅聚合物占负极物料总重量的0.2%~0.5%,聚醚改性有机硅聚合物与增稠剂的质量比为1:1.5~3。本发明在负极浆料配方体系中引入有机硅聚合物,以提高浆料稳定性,并减少了水溶性增稠剂的添加量,从而提高锂离子电池的能量密度,同时由于有机硅聚合物中Si-C结构的柔韧性,提高了极片的压实密度,耐高温性能好,可改善多种材料高温循环特性及高温存储性,也能显著改善因水溶性增稠剂与水性粘结剂或者水溶性增稠剂与石墨等主材匹配性差而产生的配料困难、涂布异常等问题。

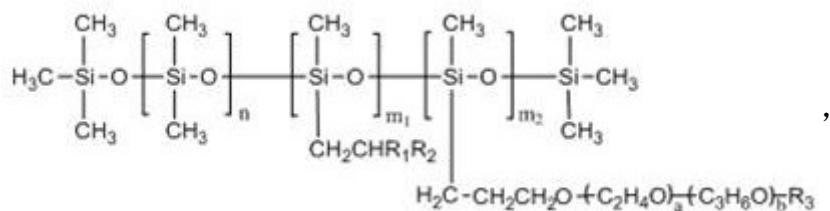
1. 锂离子电池负极浆料,由负极物料和溶剂搅拌而成,所述负极物料包括负极活性物质、导电剂、增稠剂和粘结剂;

其特征在于:

所述负极物料中负极活性物质的含量为96~98%,导电剂占负极物料总重量的0.5~1%,增稠剂的含量为0.3~1.5%,粘结剂的含量为1~2%;

所述负极物料还包括重均分子量为1000~10,000g/mol的聚醚改性有机硅聚合物,所述聚醚改性有机硅聚合物占负极物料总重量的0.2%~0.5%,聚醚改性有机硅聚合物与增稠剂的质量比为1:1.5~3;

所述聚醚改性有机硅聚合物的结构式为:



其中,n为0~500,m₁+m₂=0~100,a+b=10~100, Si-O键重复单元的质量占有机硅聚合物总质量的30~60%,R₁、R₂是H、-OH、-C₆H₅、-CN、-COOH、-CONH₂、-COCH₃、-COOCH₂CH₂OH、-(CH₂)₃OCH₂(CHCH₂O)、-CH₂CHCH₃C₆H₅、-CH₂CH₂C₆H₅、-CH₂CH₂CH₂NH₂或C₁~C₂₀烷烃中的一种,R₃是H、CH₃、C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅的一种。

2. 如权利要求1所述的锂离子电池负极浆料,其特征在于:所述聚醚改性有机硅聚合物为含腈基端环氧基聚醚改性有机硅聚合物或含苯基端环氧基聚醚改性有机硅聚合物或含苯基端甲氧基聚醚改性有机硅聚合物或含羟基端乙氧基聚醚改性有机硅聚合物。

3. 锂离子电池,包括:正极极片、负极极片和隔膜,其特征在于:所述负极极片采用如权利要求1至2任意一项所述的锂离子电池负极浆料在负极集流体上涂布制得。

4. 如权利要求3所述的锂离子电池,其特征在于:制备负极极片时,涂布速度为25m/s。

锂离子电池负极浆料及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于聚合物锂离子电池技术领域,尤其涉及一种含有有机硅聚合物的锂离子负极浆料及锂离子电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着锂离子电池产业化规模不断扩张及相关技术的不断发展,锂离子电池已经成为主流电子产品的储能设备,锂离子电池的用途得到了极大的扩展。与此同时,人们对锂离子电池的性能要求也进一步提高,特别是锂离子电池的高能量密度、长循环寿命等性能。

[0003] 随着人们对移动电子电器设备轻薄、便携性的要求越来越高,相应的,对锂离子电池高容量性也提出了更高要求。锂离子电池的性能主要取决于正负极活性物质、电解液和隔膜的特性,因此锂离子电池材料方面的研究工作主要集中在正极、负极、电解液和隔膜等关键主材上。电池电极的性质不仅由极片上活性物质、集流体的特性决定,同时也和活性物质涂层与集流体之间以及极片上活性物质涂层内部颗粒之间用于提供分散性、防沉降、粘结力的高分子聚合物粘结剂有关。

[0004] 粘结剂均匀分散于负极活性物质颗粒之间、负极活性物质和导电剂之间以及负极活性物质、导电剂和金属集流体之间,通过共价键或非共价键的形式提供粘结力。传统的负极浆料一般由石墨、导电剂、增稠剂、粘结剂制成。增稠剂,如羧甲基纤维素钠用于分散石墨和导电炭黑,其疏水部分与石墨、导电炭黑相吸附,亲水部分溶于水并带有负电荷,通过相同电荷排斥来提供分散和防沉降性能。粘结剂,如SBR乳液,分布于活性物质颗粒之间,用于提供粘结力。由于现有负极浆料中,增稠剂与粘结剂、或者增稠剂与石墨等活性物质之间匹配性差,存在配料困难的问题,导致涂布异常,从而对锂电池的性能带来不良影响。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种可以改善增稠剂与粘结剂或者增稠剂与活性物质间匹配性的锂离子电池负极浆料及锂离子电池,从而解决配料困难、涂布异常的问题。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采取如下的技术解决方案:

[0007] 锂离子电池负极浆料,由负极物料和溶剂搅拌而成,所述负极物料包括负极活性物质、导电剂、增稠剂和粘结剂;所述负极物料还包括聚醚改性有机硅聚合物,所述聚醚改性有机硅聚合物占负极物料总重量的0.2%~0.5%,聚醚改性有机硅聚合物与增稠剂的质量比为1:1.5~3。

[0008] 更具体的,所述负极物料中负极活性物质的含量为96~98%。

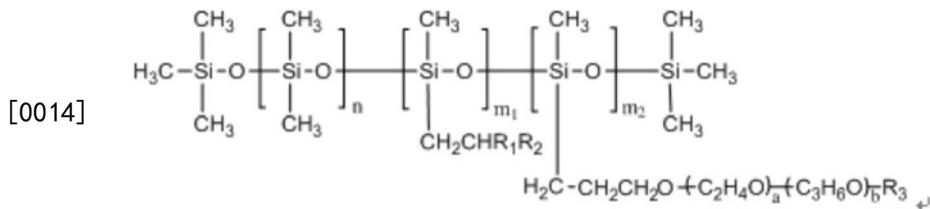
[0009] 更具体的,所述负极物料中的增稠剂的含量为0.3~1.5%。

[0010] 更具体的,所述负极物料中的粘结剂的含量为1~2%。

[0011] 更具体的,所述负极物料中的导电剂占负极物料总重量的0.5~1%。

[0012] 更具体的,所述聚醚改性有机硅聚合物的重均分子量为1000~10,000g/mol。

[0013] 更具体的,所述聚醚改性有机硅聚合物的结构式为:



[0015] 其中,n为0~500,m₁+m₂=0~100,a+b=10~100, Si-0键重复单元的质量占有机硅聚合物总质量的30~60%,R₁、R₂是H、-OH、-CH₃、-C₂H₅、-C₆H₅、-CN、-COOH、-CONH₂、-COCH₃、-COOCH₂CH₂OH、-(CH₂)₃OCH₂(CHCH₂O)、-CH₂CHCH₃C₆H₅、-CH₂CH₂C₆H₅、-CH₂CH₂CH₂NH₂或C1-C20烷烃中的一种,R₃是H、CH₃、C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅的一种。

[0016] 更具体的,所述聚醚改性有机硅聚合物为含腈基端环氧基聚醚改性有机硅聚合物或含苯基端环氧基聚醚改性有机硅聚合物或含苯基端甲氧基聚醚改性有机硅聚合物或含羟基端乙氧基聚醚改性有机硅聚合物。

[0017] 更具体的,所述负极极片采用前述的锂离子电池负极浆料在负极集流体上涂布制得。

[0018] 更具体的,制备负极极片时,涂布速度为25m/s。

[0019] 由以上技术方案可知,本发明在制备负极浆料时加入有机硅聚合物,有机硅聚合物在负极体系中的主要作用有:(1)取代部分增稠剂,有机硅聚合物与增稠剂协同作用,完成对负极活性物质和导电剂的分散和防沉降功能,同时避免分散好的石墨和导电炭黑的重新聚集,提供了优越的浆料稳定性;(2)降低了浆料粘度,改善牛顿流体力学状态,为负极活性物质和导电剂提供更有效的润湿分散功能,减少稠搅分散时间,提高生产效率;(3)降低表面张力,由于分子链间存在醚键、羟基等基团,这些强极性基团改善了负极浆料与铜箔的接触界面,提高基材的润湿性,改善负极涂层对集流体的粘结强度,同时配料过程中起到抑泡作用;(4)改善涂布流平性,在涂布过程中有机硅聚合物会迁移至涂层表面形成单分子层,提供均匀的表面张力,使涂层平整光滑,避免出现火山口、鱼眼、缩孔等涂布缺陷,避免小粒径粘结剂上浮导致粘结力下降,有利于提高涂布速度;(5)由于负极表面形成单分子层,高温下不烘裂,辊压过程中较好的避免了机械压力对负极涂层结构的破坏。(6)有机硅聚合物主链上Si-0结构的柔韧性使负极涂层具有更高的压实密度;(7)聚合物具有较好的耐高温性能,使包覆下的负极活性物质免受电解液长期持续的损害,提高了锂离子电池的高温循环特性。

附图说明

[0020] 图1为本发明实例1与对比例1在配制负极浆料中粘度稳定性的测试曲线图;

[0021] 图2为本发明实例1与对比例1制成的全电池测试半电、满电及循环过程中负极极片的膨胀曲线图;

[0022] 图3为本发明实例1与对比例1制成的全电池倍率放电曲线图;

[0023] 图4为本发明实例1与对比例1的全电池在45度高温环境下循环测试时电芯容量保持率曲线图。

[0024] 以下结合附图对本发明的具体实施方式作进一步详细地说明。

具体实施方式

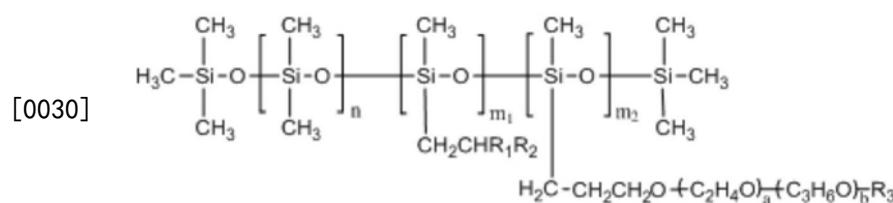
[0025] 下面结合附图对本发明进行详细描述,在详述本发明实施例时,为便于说明,表示器件结构的附图会不依一般比例做局部放大,而且所述示意图只是示例,其在此不应限制本发明保护的范围。需要说明的是,附图采用简化的形式且均使用非精准的比例,仅用以方便、清晰地辅助说明本发明实施例的目的。

[0026] 有机硅高分子聚合物具有控制涂层表面流动效果、改善流平的作用,发明人发现,当将有机硅聚合物用于制备负极浆料时,在负极浆料中水分挥发的过程中,有机硅聚合物会因其相容性受限制而发生微相分离并迁移至涂膜表面,形成单分子保护层。有机硅聚合物本身是一种表面活性剂,可以降低浆料表面张力,这一性能主要取决于有机硅聚合物的使用量、化学结构、分子量大小、主链上硅原子的含量和连接形式、改性基团的位置、改性基团的连接方式以及改性基团的长度。有机硅聚合物的水溶性主要靠聚醚改性来调节,链越长相容性越好。聚醚改性多为环氧乙烷和环氧丙烷聚合物,乙氧基含量的增加时,其水溶性也随之提高。

[0027] 本发明方法的基本思路是:在制备负极浆料时引入有机硅聚合物,采用负极活性物质、导电剂、水溶性分散增稠剂、水溶性粘结剂以及水溶性功能有机硅聚合物来配制负极浆料,然后将负极浆料涂布于集流体上制得负极极片。

[0028] 其中,有机硅聚合物为聚醚改性有机硅聚合物,其可以是含腈基端环氧基聚醚改性有机硅聚合物、含苯基端环氧基聚醚改性有机硅聚合物、含苯基端甲氧基聚醚改性有机硅聚合物、含羟基端乙氧基聚醚改性有机硅聚合物,或者是市场上销售的结构类似的聚醚改性有机硅聚合物,例如BYK、信越、道康宁、TEGO等有机硅流平剂产品。聚醚改性有机硅聚合物占负极物料总重量的0.2%~0.5%。有机硅聚合物的重均分子量(M_w)为1000~10,000g/mol,固含量为70%~100%,粘度范围为100~5000mPa·s。所添加的有机硅聚合物与增稠剂的质量比为1:1.5~3。

[0029] 本发明所用到的有机硅聚合物通式为:



[0031] 其中,n为0~500,优选为5~50, $m_1+m_2=0~100$,优选为5~30; $a+b=10~100$,优选为5~50; Si-O键重复单元的质量占有机硅聚合物总质量的30~60%,优选为40~50%, R_1 、 R_2 可以是H、-OH、-CH₃、-C₂H₅、-C₆H₅、-CN、-COOH、-CONH₂、-COCH₃、-COOCH₂CH₂OH、-(CH₂)₃OCH₂(CHCH₂O)、-CH₂CHCH₃C₆H₅、-CH₂CH₂C₆H₅、-CH₂CH₂CH₂NH₂或C₁~C₂₀烷烃中的一种, R_3 可以是H、CH₃、C₂H₅、OCH₃、OC₂H₅的一种。

[0032] 以下的具体实施例选择其中4种合成的聚醚改性有机硅聚合物作为聚醚改性有机硅聚合物进行说明,4种合成的聚醚改性有机硅聚合物分别是:

[0033] 1. 分子量为7000的、 R_1 为H, R_2 为-CN, R_3 为OCH₃的含腈基端甲氧基聚醚改性有机硅聚合物;

[0034] 2. 分子量为6000的、 R_1 为H, R_2 为苯基, R_3 为OCH₃的含苯基端甲氧基聚醚改性有机硅聚合物;

[0035] 3. 分子量为5000的、R₁为H, R₂为环氧基, R₃为OCH₃的含环氧基端甲氧基聚醚改性有机硅聚合物; 以及

[0036] 4. 分子量为2500的、R₁为H, R₂为-OH, R₃为OC₂H₅的含羟基端乙氧基聚醚改性有机硅聚合物。

[0037] 负极物料中的负极活性物质可为天然石墨、人造石墨、石墨化碳纤维、石墨化中间相碳微球、无定形碳、硅、氧化亚硅中的一种或多种混合。负极活性物质占负极物料总重量(负极物料包括负极活性物质、导电剂、增稠剂、粘结剂及有机硅聚合物)的96~98%。

[0038] 导电剂可为导电炭黑、碳纤维、碳纳米管和石墨烯中的一种或多种混合。导电剂占负极物料总重量的0.5~1%。

[0039] 增稠剂为羧甲基纤维素钠、羟乙基纤维素、羟丙基纤维素、定优胶、壳聚糖及交联型多糖结构聚合物、聚乙烯醇、聚丙烯酸中至少一种。增稠剂占负极物料总重量的0.3%~1.5%, 增稠剂的用量根据有机硅聚合物的用量而定。

[0040] 粘结剂可为丁苯橡胶、丁腈橡胶、丁二烯橡胶、丙烯酸酯类聚合物或丙烯酸酯单体改性丁苯橡胶中的至少一种或多种互配。粘结剂可以是目前市售的任何一种具有粘结性的高分子聚合物。粘结剂占负极物料总重量的1%~2%。

[0041] 在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本发明, 但是本发明还可以采用其它不同于在此描述的其它方式来实施, 本领域技术人员可以在不违背本发明内涵的情况下做类似推广, 因此本发明不受下面公开的具体实施例的限制。下面以具体实施例对本发明作进一步说明。

[0042] 实施例1

[0043] 制备负极极片: 将负极活性物质、导电剂、增稠剂、粘结剂、有机硅聚合物按以下质量百分比配置成负极浆料: 97.8%:0.5%:0.5%:1.0%:0.2%, 该比例为干料质量的比例, 本实施例的负极活性物质为人造石墨, 导电剂为导电炭黑(Super P), 增稠剂为羧甲基纤维素钠, 粘结剂为水乳型丁苯橡胶(SBR), 有机硅聚合物为含腈基端甲氧基聚醚改性有机硅聚合物;

[0044] 向双行星搅拌机中加入去离子水和含腈基端甲氧基聚醚改性有机硅聚合物, 搅拌过程中加入研磨好的导电剂, 分散20min; 先加入0.2%的羧甲基纤维素钠, 搅拌20min; 混合均匀后, 加入石墨, 稠搅1小时, 完成导电炭黑和人造石墨的分散过程; 再加入剩余的羧甲基纤维素钠, 搅拌30min, 调整粘度, 加入SBR乳液搅拌30min, 最后抽真空脱除气泡, 用150目不锈钢筛网过滤, 完成负极浆料的制备。

[0045] 制备负极极片: 采用转移涂布机向8μm铜箔表面上涂布制得的负极浆料, 涂布速度为25m/s, 涂布后以10段烘箱进行干燥, 每段烤箱的温度分别为90℃、100℃、110℃、120℃、120℃、130℃、140℃、120℃、120℃、120℃, 干燥后极片上涂层的厚度为0.15mm;

[0046] 利用辊压机进行加压加工以使得活性物质涂层的厚度变为0.126mm, 压实密度为1.75g/cm³。

[0047] 采用常规配方制备正极极片, 正极物料包括钴酸锂、导电炭黑和聚偏氟乙烯, 将钴酸锂、导电炭黑和聚偏氟乙烯和NMP溶剂搅拌制成正极浆料, 将正极浆料涂布在正极集流体上并烘干, 制得正极极片。

[0048] 隔膜采用5+3单面陶瓷单面涂胶隔膜。

[0049] 采用常规配方制备电解液:LiPF₆+溶剂(EC+FEC+PC+DEC+SN+PS+PC)。

[0050] 将正极极片、负极极片和隔膜卷绕成电芯,采用铝塑膜封装,真空状态下烘烤48小时去除水分后,注入电解液,对电池进行化成和分选,得到厚宽长分别为4mm、60mm、72mm的方形软包锂离子聚合物电池。

[0051] 本实施例在负极浆料中加入含腈基端甲氧基聚醚改性有机硅聚合物,用于平衡颗粒间的表面张力,提高导电剂的分散效果。在搅拌过程中,有机硅聚合物分子被挤入石墨颗粒间的空隙,降低了石墨颗粒之间的团聚风险和石墨颗粒间的摩擦力,可以防止石墨表面结构的破坏,同时降低了去离子水的添加量,提高了负极浆料的固含量。

[0052] 制得的负极浆料48小时无沉淀,粘度无变化。本实施例的粘结剂采用日本瑞翁公司品名为BM-451B的粘结剂,由于该粘结剂具有极小的粒径、极大的比表面积,以满足粘结力要求,采用常规配方配制完成的负极浆料表面上会漂浮白色SBR乳液,但本实施例在配料过程中加入有机硅聚合物,提高了浆料稳定性,使SBR乳液分布均匀,浆料表面无白色SBR乳液漂浮。

[0053] 由于浆料固含量的提高,从而涂布速度可提升60%以上,并避免了常规负极浆料涂布过程中因SBR乳液相容性差、易形成相分离从而迁移至表面出现的火山口、凹坑、缩孔,涂布拖尾等涂布缺陷。负极浆料中引入有机硅聚合物可以防止SBR迁移,可提高烘干温度,加速烘干过程,不烘裂,粘结力不降低。

[0054] 将本实施例制得的负极极片用辊压机进行加压加工,可使活性物质层的压实密度达到1.75g/cm³。当压实密度大时,极片会出现严重发亮、大面积掉粉,而且过大压力会破坏石墨表面修饰结构,降低石墨的电性能。目前市售石墨无法到达这一压实密度。本实施例由于引入有机硅高分子聚合物,在涂层表面形成单分子层,充分保护高压实对负极石墨材料的损伤,同时有机硅聚合物本身具有极佳的柔韧性,高压实下极片柔韧,不影响卷绕工序的加工。

[0055] 实施例2

[0056] 本实施例与实施例1不同的地方在于:有机硅聚合物为含苯基端甲氧基聚醚改性有机硅聚合物,物料的配比及搅拌工艺不变,制得负极浆料;将负极浆料涂布于负极集流体上,制得负极极片。正极极片和隔膜与实施例1相同。

[0057] 将本实施例制得的负极极片用辊压机进行加压加工,活性物质层的压实密度为1.73g/cm³。

[0058] 实施例3

[0059] 本实施例与实施例1不同的地方在于:有机硅聚合物为含环氧基端甲氧基聚醚改性有机硅聚合物,物料的配比及搅拌工艺不变,制得负极浆料;将负极浆料涂布于负极集流体上,制得负极极片。正极极片和隔膜与实施例1相同。

[0060] 实施例4

[0061] 本实施例与实施例1不同的地方在于:有机硅聚合物为含羟基端乙氧基聚醚改性有机硅聚合物,物料的配比及搅拌工艺不变,制得负极浆料;将负极浆料涂布于负极集流体上,制得负极极片。正极极片和隔膜与实施例1相同。

[0062] 对比例

[0063] 本实施例与实施例1不同的地方在于:负极浆料中未添加有机硅聚合物,负极活性

物质、导电剂、增稠剂、粘结剂按以下质量百分比配置成负极浆料:97.3%:0.5%:1.2%:1.0%;

[0064] 制备负极浆料时,向双行星搅拌机中加入去离子水和0.5%羧甲基纤维素钠,搅拌30min混合均匀;再加入研磨好的导电剂(SP+CMC),分散60min;加入石墨,调搅3.5小时完成导电炭黑和人造石墨分散过程;再加入剩余的羧甲基纤维素钠,搅拌60min,调整粘度,再加入SBR乳液搅拌60min,最后抽真空脱除气泡。用150目不锈钢筛网过滤。对比例配料涂布负极极片的步骤与实施例1相同,不同的是配料时间延长4小时20分,涂布速度为13m/s。

[0065] 对比例制得的浆料若烘干温度升高或涂布速度加快都会导致SBR乳液迁移上浮,引起剥离力降低导致粘结力不够严重掉粉,同时会伴有烘裂现象出现;而且涂层两边边缘处SBR乳液会出现微相分离,而使涂布过程中涂膜表面产生火山口、凹坑、缩孔等缺陷。且对比例制得浆料稳定性稍差,24小时有少量沉淀,24小时粘度攀升较快,浆料表面有白色SBR乳液漂浮。

[0066] 用辊压机对对比例制得的极片进行加压加工,压实密度达难以达到1.75g/cm³,压实密度大时极片硬而脆,负极活性物质大面积脱落,无法完成卷绕工序。极限压实密度只能达到1.70g/cm³,方可满足后续各个工序的加工要求。

[0067] 将实施例1-4和对比例制得的负极浆料、负极极片及锂离子电池进行测试,包括浆料的粘度测试,浆料对铜箔的润湿角测试,负极极片剥离力测试和电池性能测试。粘度测试采用上海尼润智能科技有限公司型号为NDJ-5S的旋转式粘度计进行测试。浆料对铜箔的润湿角测试是在温度为20~25℃、湿度≤50%RH的环境中,将1微升负极浆料通过塑料可计量滴管滴于8μm厚度铜箔上,测试液面与铜箔的夹角;夹角越小,说明润湿越充分,负极浆料与铜箔接触界面越好。负极极片剥离力测试是在温度为20~25℃、湿度≤40%RH的环境中,从制成的负极极片中切出50mm×500mm的试验片,将负极极片用24mm宽的双面胶平行贴于不锈钢钢板上,用3kg辊压辊在测试极片上来回辊压3次,静置20min后测试剥离力,剥离力测试时采用卓技仪器公司生产的型号为WD-03的电子万能试验机测试,将极片在180°方向以50mm/min的速度剥离,剥离力为10N/m即可合格,15N/m以上说明具有较好的剥离力。测试结果参见表1、表2及图1至图4。

[0068] 表1

[0069]

组别	实例 1	实例 2	实例 3	实例 4	对比例
有机硅类型	含腈基端甲氧基聚醚改性有机硅聚合物	含苯基端甲氧基聚醚改性有机硅聚合物	含环氧基端甲氧基聚醚改性有机硅聚合物	含羟基端乙氧基聚醚改性有机硅聚合物	无
有机硅含量	100%	80%	100%	100%	/
有机硅粘度 (mPa·s)	2300	1780	1000	250	/
重均分子量 (Mw)	7000	6000	5000	2500	/
CMC+有机硅 (%)	0.5%+0.2%	0.5%+0.2%	0.5%+0.2%	0.5%+0.2%	1.2%+0.0%
主料石墨	97.80%	97.80%	97.80%	97.80%	97.30%
浆料固含量	55.00%	52.00%	53.00%	58.00%	42.00%
浆料粘度 (mPa·s)	3600	3550	3480	3250	3800
浆料稳定性	24 小时稳定，粘度无变化	24 小时稳定，粘度无变化	24 小时稳定，粘度无变化	24 小时稳定，粘度无变化	24 小时稍有沉淀，粘度由 3800mPa·s 增加至 10800Pa·s，固含量下降 1.2%

[0070]

涂布状态	涂布速度 25m/s, 涂布无异常	涂布速度 25m/s, 涂布无异常	涂布速度 25m/s, 涂布无异常	涂布速度 25m/s, 涂布有 2mm 拖尾。	涂布速度 15m/s, 烘箱温度 120℃以下, 烘裂风险, 剥离力下降风险, 极片两侧边缘有凹坑缩孔现象
辊压前剥离力 (N/m)	18.23	16.35	16.78	15.68	19.43
辊压后剥离力 (N/m)	18.11	15.68	15.23	14.28	10.25
铜箔润湿角	40	30	33	30	65
压实密度 (g/cm ³)	1.75	1.73	1.75	1.75	1.70
吸液性 (s)	85	83	83	79	82

[0071] 表2

[0072]

组别	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	对比例
极片半电反弹(%)	11. 24	10. 85	10. 64	10. 22	12. 68
极片满电反弹(%)	15. 92	15. 59	15. 48	15. 45	16. 86
常温 5 次极片反弹(%)	18. 58	18. 36	18. 36	18. 32	19. 76
常温 20 次极片反弹(%)	21. 45	21. 53	21. 25	21. 11	23. 35(卷绕折痕处掉粉)
0℃析锂	否	否	否	否	轻微析锂
残液量系数	1. 70	1. 74	1. 71	1. 73	1. 68
3C 放电倍率	85%	84%	80%	82%	69%
常温循环容量 500 次保持率	93%	94%	92%	93%	92%
高温循环容量 500 次保持率	91%	92%	90%	92%	80%

[0073]

80℃满电高温存储 6h 膨胀 PPG	6. 64%	5. 87%	7. 28%	8. 76%	18. 23% (鼓 气)
------------------------	--------	--------	--------	--------	------------------

[0074] 从表1可以看出,CMC+有机硅聚合物配比为0.5%+0.2%时,可达到CMC含量为1.2%的防沉淀效果,可长时间保持浆料的稳定性,加工性能大幅提升。由于配料中加入有机硅聚合物后对石墨和炭黑润湿性提高,颗粒之间润滑作用明显,浆料粘度大幅降低,固含量可提高10%以上,为提升涂布速度提供了保证,25m/s的涂布速度显著提升了生产效率,同时避免了转移机涂布负极浆料黏辊产生的凹坑、缩孔、涂布拖尾等现象。由于有机硅聚合物会随着涂布过程的进行迁移至浆料表面,提供均匀的表面张力,平滑美观、涂覆无缺陷,保护涂层不烘裂。

[0075] 通过实施例1~实施例4的比较可以看出,实施例4中所选用的有机硅聚合物具有更低的分子量,更小的粘度,有利于聚合物快速迁移,实验中可将速度提至30m/s,无涂布缺陷,不烘裂。

[0076] 本发明中选用的有机硅聚合物分子量偏低,因此不能起到任何粘结作用。有机硅Si-O键本身具有柔润滑爽特性,加入有机硅聚合物后极片剥离力有下降趋势,但由于添加量不大,降低并不明显。经过极限添加量实验,当有机硅聚合物的添加量达到负极物料总质量的0.8%时,剥离力降至7.6N/m,对极片影响较大。

[0077] 另一方面,有机硅聚合物的加入对浆料的分散性起到提升效果,使SBR乳液分布均匀,有机硅的快速迁移又阻碍了SBR向涂层表面迁移,使SBR乳液分散更加稳定地留存于涂层内部,对基材铜箔的粘结力起到增益效果。极具柔韧性的有机硅结构可以避免辊压过程对涂层结构的破坏。故与对比例相比,实施例1~实施例4制得的极片辊压前后剥离力基本无明显变化,而对比例来说,较大的压力直接破坏了负极涂覆层结构,使石墨和导电炭黑粒子在涂层中发生了位移变化。

[0078] 同时,实施例1~实施例4在辊压过程中,极片上活性物质的压实密度明显有大幅提升,且极片柔韧,无压亮,掉粉现象发生,后续加工性能优异;对比例压实密度达到1.75时出现严重压亮,大面积掉粉,无法完成后续加工。这些都依赖于有机硅聚合物本身极具柔韧的特点,通过实施例1和实施例2的对比,实施例2由于聚醚改性有机硅高分子聚合物含有刚性结构苯环,是导致其压实密度稍有下降的原因。

[0079] 由表2可以看出,对制成的全电池进行电性能测试时,实施例1~实施例4半电、满电、循环过程的极片膨胀率都低于对比例,原因可能CMC+有机硅聚合物=0.5%+0.2%取代了单独CMC1.2%添加量,由于CMC分子量较大,达20万以上,充放电过程中膨胀被撑开,而CMC含量降低,所选用的有机硅聚合物分子量又不高,被撑开的仅仅是石墨颗粒,聚合物本身并无较大的体积变化率。故实施例1~4的极片各个阶段反弹数据较对比例稍小。

[0080] 取实施例1~实施例4及对比例制得的电池在0℃条件下0.3C充、0.5C放,循环3次,对比例制得的电池有轻微析锂现象,实施例1~实施例4制得的电池无析锂,原因在于采用较少的CMC添加量,减少了CMC对石墨包覆体积,锂离子传导通路顺畅,较对比例而言明显提升了锂离子电池的倍率性能。

[0081] 取实施例1~实施例4及对比例制得的电池在80℃条件下满电储存6小时,对比例在4小时时已轻微鼓气,6小时明显鼓气,实施例1~实施例4制得的电池没有明显的鼓气,PPG膨胀10%以内,其中实施例4分子量较低,耐电解液性能稍差,膨胀稍大。原因在于加入有机硅聚合物的负极涂层与铜箔有良好的润湿性,粘结剂力好,同时有机硅高分子聚合物本身具有极佳的耐热性和对电解液稳定性,在石墨、导电炭黑表面形成单分子层,可以有效防护电解液对负极活性物质侵害。参照图1至图4所示,可明显观测到实施例1与对比例制得的电池在45℃高温循环过程中,对比例制得的电池在420次出现过快衰减,实施例1制得的电池没有明显快速衰减迹象,高温下表现出极佳的稳定性。

[0082] 综上所述,本发明采用全新的负极配方体系,在负极物料中引入功能性有机硅聚合物,解决了锂离子电池个别材料制浆困难的问题,提高了生产效率,改善了低温性能和倍率性能,同时延长了电池高温下的使用寿命。经发明人实验发现,在负极浆料配方中,若有机硅聚合物的添加量低于0.2%,会导致负极活性物质分散不佳、浆料易沉降,粘结剂由于相容性差而导致涂布出现火山口,鱼眼,凹坑,严重拖尾等涂布异常;而且极片增重不稳定,还会导致对铜箔润湿不够,引起SBR乳液的上浮,粘结力下降;由于无法形成完整的单分子层,高温循环性能改善不明显。若有机硅聚合物添加量高于0.5%,石墨、炭黑等颗粒之间过度分散,加上有机硅聚合物本身柔韧爽滑特性,本身不具备粘结力,导致粘结强度变差,极片及电池制作过程中负极活性物质层容易脱落,还会导致聚合物过多包裹负极活性物质,导致电池内阻过大,严重影响电池的循环寿命。

[0083] 本发明所用到的聚醚改性有机硅聚合物可采用含氢硅油和烯烃化合物制备,其

中,含氢硅油由八甲基环四硅氧烷、四甲基环四硅氧烷、六甲基二硅氧烷、二甲基硅氧烷、甲基含氢硅油等多种组分按比例在一定温度下平衡反应制得;烯烃化合物可选自烯丙基聚醚、烯丙基缩水甘油醚、长支链烯烃、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈、丙烯酸、甲基丙烯酸、丙烯酰胺、丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸甲基酯、丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸乙酯、丙烯酸正丁酯、甲基丙烯酸正丁酯、丙烯酸异丁基酯、甲基丙烯酸异丁基酯、丙烯酸羟乙酯、丙烯酸羟丙酯、醋酸乙烯酯的一种或几种的混合物,优选采用烯丙基聚醚、甲氧基封端烯丙基聚醚、乙氧基封端烯丙基聚醚、烯丙基缩水甘油醚、苯乙烯、 α -甲基苯乙烯、丙烯腈、甲基丙烯腈中的一种或几种。含氢硅油中的Si-H键与烯烃化合物中的C=C双键的摩尔比为1:1.05~1.1。

[0084] 聚醚改性有机硅聚合物的制备方法参考公开号为CN103214895A的中国发明专利申请,合成步骤如下:首先在惰性气体保护下,将30~50%质量的烯烃化合物置于反应釜中,升温至50~80℃时,加入30~50%质量的铂螯合物催化剂,保持温度65~75℃,缓慢滴加含氢硅油,滴加时间为2~5h,保持温度70~90℃时,继续滴加剩余的烯烃化合物和剩余的铂螯合物催化剂的混合物,滴加时间为3~6h,控制温度在80~100℃继续保持6~8h,通过测定Si-H基残存量判定反应终点,完成后可加入10~30%异丙醇溶剂稀释。

[0085] 在制备锂离子电池时,正极物料中正极活性物质的含量优选大于95% (质量百分比),更优选为98%以上,以此在保证粘结强度和极片韧性的同时,提高锂离子电池能量密度。正极物料中的粘结剂可以选用聚四氟乙烯(PTFE)或聚偏氟乙烯(PVDF)或四氟乙烯-六氟丙烯共聚物(FEP)或聚丙烯腈类树脂等中的一种,或以任意的比率组合使用两种或两种以上。负极物料中负极活性物质的含量优选大于96% (质量百分比),更优选为97%以上,以此在保证粘结强度和极片韧性的同时,提高锂离子电池能量密度。负极物料中的粘结剂优选为羧甲基纤维素钠和高粘结力丁苯橡胶乳液体系。隔膜通常选用多孔性基材,例如聚乙烯类、聚丙烯类、聚烯烃类、或聚酯纤维、聚酰胺类多孔隔膜,或者具有单面或双面涂覆聚丙烯酸酯类或聚偏氟乙烯六氟丙烯共聚物高分子胶涂层的多孔性隔膜,或者形成具有单面或双面涂覆无机陶瓷粉末涂层的多孔性隔膜等,从电解液保液量、与正负极粘接性及安全性来考虑,优选使用单面涂陶瓷单面涂胶隔膜。电解液中的锂盐可以选用LiPF₆、LiAsF₆、LiBF₄、LiSbF₆、LiAlCl₄、LiClO₄、CF₃SO₃Li、C₄F₉SO₃Li、CF₃COOLi、(CF₃CO)₂NLi、(CF₃SO₂)₂NLi、(C₂F₅SO₂)NLi等,从与碳酸酯等酯类溶剂相容性以及在酯类溶剂中具备较高的解离度来考虑,优选使用LiPF₆和CF₃SO₃Li,以上电解质可以单独使用一种,也可以以任意的比率混合使用两种。电解液中锂盐的浓度优选为1~1.2mol/L,电解质的量过多或过少,均存在导致离子传导度降低、锂离子二次电池的充电特性及放电特性降低的可能性。电解液的溶剂可以选用碳酸二甲酯(DMC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸甲乙酯(MEC)等碳酸烷基酯类,或 γ -丁内酯、甲酸甲酯、乙酸丙酯、丙酸丙酯等酯类,或四氢呋喃等醚类,或环丁砜、二甲亚砜等含硫化物类。以上溶剂可以单独使用一种,也可以使用两种或以上,主要考虑溶剂的低粘度,可以提高锂离子的传导性。

[0086] 本发明的锂离子电池负极浆料可兼容多种不同水溶性增稠剂和水性粘结剂体系,能显著改善因水溶性增稠剂与水性粘结剂或者水溶性增稠剂与石墨等主材匹配性差而产生的配料困难、涂布异常等问题。负极浆料中引入的有机硅聚合物具有分散流平作用,可以提高浆料稳定性,并减少了水溶性增稠剂的添加量,从而提高了锂离子电池的能量密度,同

时由于Si-C结构的稳定,耐高温性能好,可以改善多种材料高温循环、高温存储差的不足。

[0087] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽范围。

负极浆料粘度稳定性

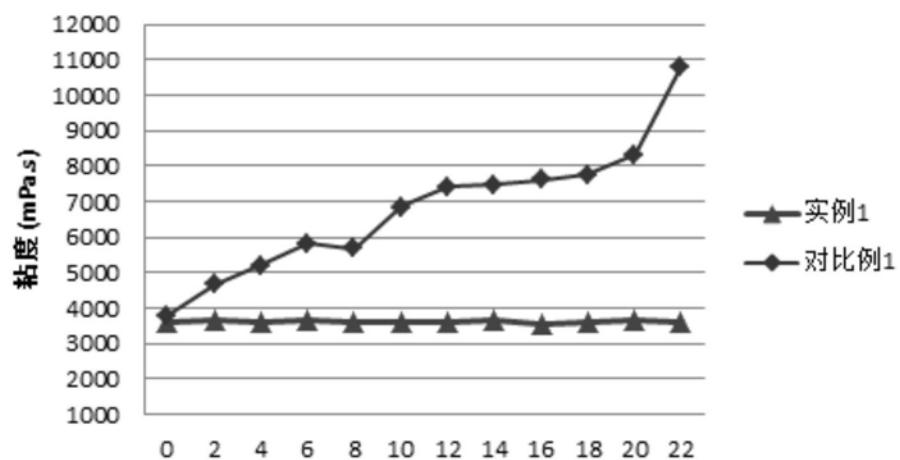


图1

反弹厚度比例

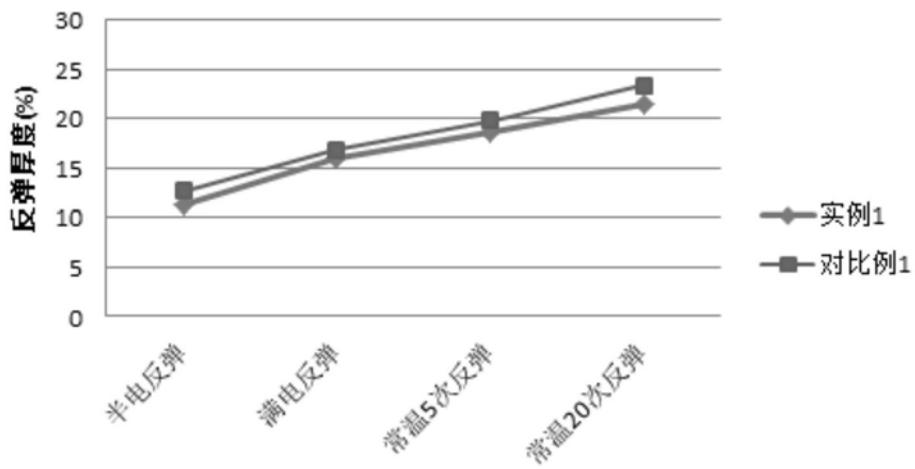


图2

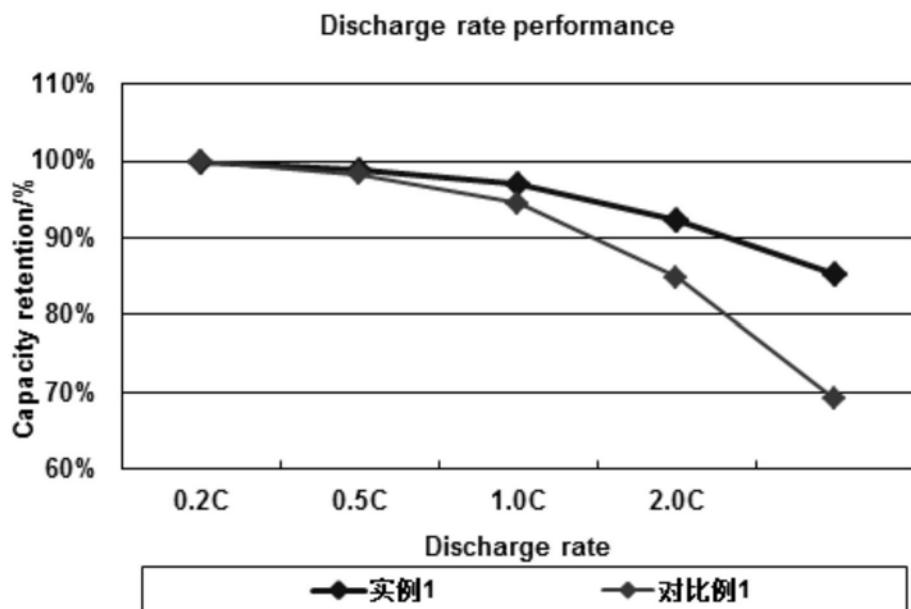


图3

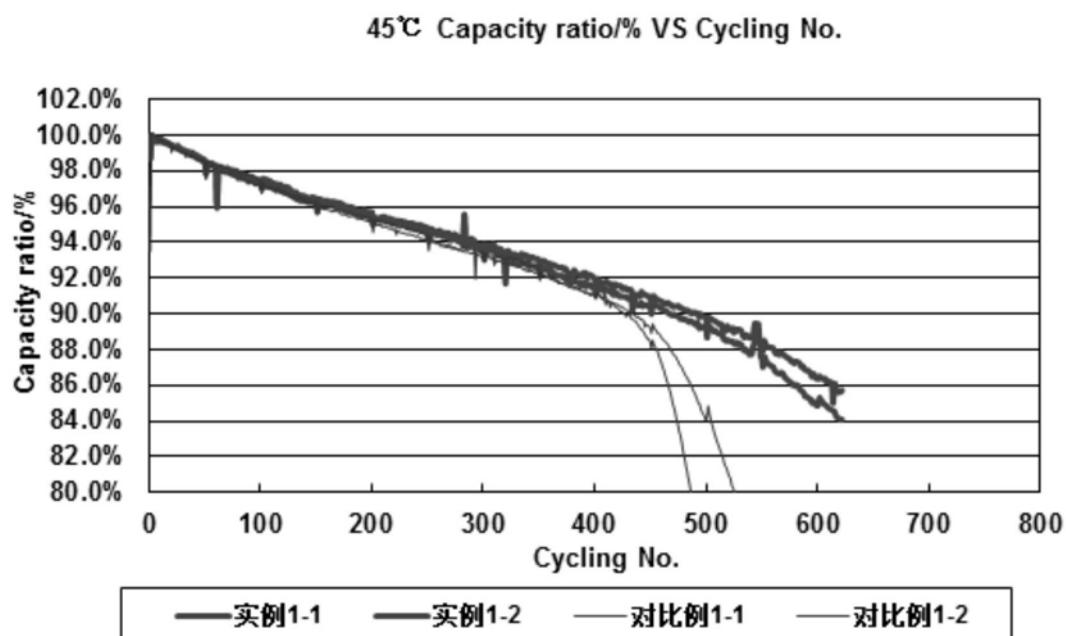


图4