



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116598505 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 15

(21) 申请号 202310617683.4

H01M 10/054 (2010.01)

(22) 申请日 2023.05.29

(71) 申请人 孚能科技(赣州)股份有限公司

地址 341000 江西省赣州市经济技术开发区金岭西路北侧彩蝶路西侧

申请人 孚能科技(镇江)有限公司

(72) 发明人 董少海 肖厚文 米源 熊得军
曹宇羚

(74) 专利代理机构 北京天昊联合知识产权代理有限公司 11112

专利代理师 彭瑞欣 冯建基

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/139 (2010.01)

H01M 4/04 (2006.01)

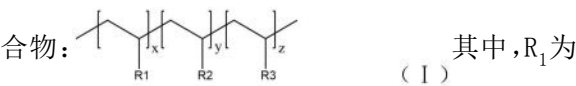
权利要求书2页 说明书12页 附图1页

(54) 发明名称

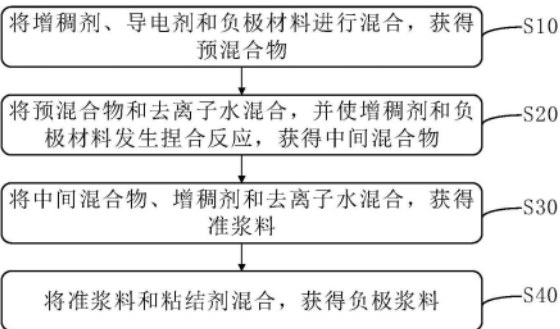
负极浆料及其制备方法、钠离子电池

(57) 摘要

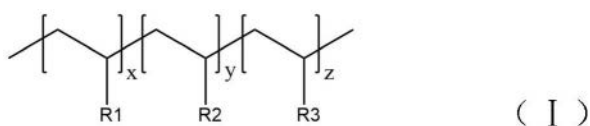
本发明公开了一种负极浆料及其制备方法、钠离子电池。该负极浆料包括增稠剂和负极材料,增稠剂包括式(I)所示结构单元的高分子聚合物:



1-10个C原子的末端为-COOH的支链结构,R₂为1-10个C原子的末端为酸性基团的支链结构,R₃为1-10个C原子的末端为-COOR₄酯基基团的支链结构,R₄为1-5个碳原子的饱和烷烃,并且,70%≤x≤95%、0%≤y≤10%、5%≤z≤30%,该负极浆料的粘度的稳定性高,而且,制备成本低。



1. 一种负极浆料,其特征在于,包括粘结剂、增稠剂和负极材料,所述增稠剂包括式(I)所示结构单元的高分子聚合物:



其中, R_1 为1-10个C原子的末端为 $-COOH$ 的支链结构, R_2 为1-10个C原子的末端为酸性基团的支链结构, R_3 为1-10个C原子的末端为 $-COOR_4$ 酯基基团的支链结构, R_4 为1-5个碳原子的饱和烷烃,并且, $70\% \leq x \leq 95\%$ 、 $0\% \leq y \leq 10\%$ 、 $5\% \leq z \leq 30\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的负极浆料,其特征在于,所述酸性基团包括 $-SO_3H$,和/或,所述负极材料包括硬碳。

3. 根据权利要求1或2所述的负极浆料,其特征在于,

所述增稠剂0.3-2.0重量份,所述负极材料20-50重量份,所述粘结剂0.5-3.5重量份。

4. 根据权利要求3所述的负极浆料,其特征在于,所述负极浆料还包括去离子水和导电剂,所述去离子水40-60重量份,所述导电剂0.5-3.0重量份。

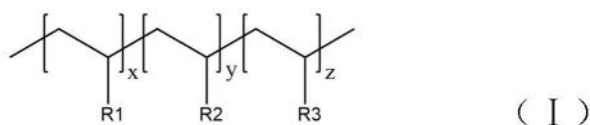
5. 根据权利要求4所述的负极浆料,其特征在于,

所述粘结剂包括聚偏氟乙烯、丙烯腈多元共聚物、全氟磺酸树脂、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、聚丙烯酸甲酯的任一种或多种;

和/或,所述导电剂包括导电碳黑、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯、导电石墨和碳纤维的任一种或多种。

6. 一种负极浆料的制备方法,其特征在于,包括:

将增稠剂、导电剂和负极材料进行混合,获得预混合物;其中,所述增稠剂包括式(I)所示结构单元的高分子聚合物:



其中, R_1 为1-10个C原子的末端为 $-COOH$ 的支链结构, R_2 为1-10个C原子的末端为酸性基团的支链结构, R_3 为1-10个C原子的末端为 $-COOR_4$ 酯基基团的支链结构, R_4 为1-5个碳原子的饱和烷烃,并且, $70\% \leq x \leq 95\%$ 、 $0\% \leq y \leq 10\%$ 、 $5\% \leq z \leq 30\%$;

将所述预混合物和去离子水混合,并使所述增稠剂和所述负极材料发生捏合反应,获得中间混合物;

将所述中间混合物、所述增稠剂和所述去离子水混合,获得准浆料;

将所述准浆料和粘结剂混合,获得所述负极浆料。

7. 根据权利要求6所述的负极浆料的制备方法,其特征在于,将0.3-2.0重量份的所述增稠剂,20-50重量份的所述负极材料,0.5-3.5重量份的所述粘结剂混合,获得所述预混合物;

和/或,向所述预混合物中加入23-35重量份的所述去离子水混合,获得所述中间混合物;

和/或,向所述中间混合物中加入0.1-1.0重量份的所述增稠剂和17-25重量份所述去离子水进行混合,获得所述准浆料;

和/或,向所述准浆料中加入0.5-3.5份的粘结剂混合,获得所述负极浆料。

8.根据权利要求6所述的负极浆料的制备方法,其特征在于,所述增稠剂、所述导电剂和所述负极材料在公转10-25rpm,自转500-1000rpm的速度下混合5-10min,获得所述预混合物;

和/或,所述预混合物和所述去离子水在公转5-20rpm,自转0rpm的速度下发生捏合反应30-90min,获得所述中间混合物;

和/或,所述中间混合物、所述增稠剂和所述去离子水在公转15-30rpm,自转1200-2000rpm的速度下混合30-90min,获得所述准浆料;

和/或,所述准浆料和所述粘结剂在公转15-30rpm、自转500-1500rpm的速度下混合15-60min,获得所述负极浆料。

9.根据权利要求6所述的负极浆料的制备方法,其特征在于,所述增稠剂通过以下步骤获得:

将去离子水、表面活性剂和单体材料混合,获得预乳液;

去除所述预乳液中的氧;

将引发剂滴入除氧后的所述预乳液进行聚合反应,析出所述增稠剂胶粒;

对所述增稠剂胶粒进行处理,获得所述增稠剂。

10.根据权利要求9所述的负极浆料的制备方法,其特征在于,所述表面活性剂包括十二烷基苯磺酸钠、烯丙基醚类磺酸盐、含双键的聚醚磷酸铵中的一种或多种;

所述单体材料包括丙烯酸酯、丙烯酸、丙烯磺酸中的一种或多种;

所述引发剂包括硫酸铵、过硫酸钠,二烷基过氧化物、酯类过氧化物中的一种或多种。

11.根据权利要求10所述的负极浆料的制备方法,其特征在于,所述去离子水、所述表面活性剂和所述单体材料在室温下混合,所述表面活性剂和所述单体材料的质量比为1:0.001-0.15;

和/或,在60-90℃的温度下,在惰性气体气氛中去除所述预乳液中的氧;

和/或,所述表面活性剂和所述引发剂的质量比为1:0.005-0.015;

和/或,所述预乳液聚合反应1-4h,析出所述增稠剂胶粒。

12.一种钠离子电池,其特征在于,包括正极片、隔离膜和负极片,所述正极片、所述隔离膜和所述负极片依次叠置或依次嵌套;

所述负极片是权利要求1-4任意一项所述负极浆料制作的。

负极浆料及其制备方法、钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池技术领域，具体是涉及一种负极浆料及其制备方法、钠离子电池。

背景技术

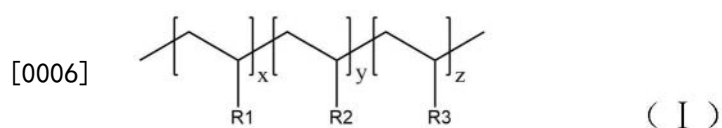
[0002] 新能源汽车的快速发展增加了对二次电池的巨大需求。然而，全球锂矿资源贫瘠且分布不均，致使上游锂矿供不应求，锂盐原材料的价格逐年上涨。而钠离子电池不仅原材料成本低、来源丰富，在快充性能、高低温性能和安全性等方面均优于锂离子电池，且钠离子电池的生产可以沿用锂离子电池的产线设备，转换成本低。因此，对钠离子电池的研究逐渐增多。

[0003] 由于石墨层间距过小，半径较大的钠离子嵌入石墨层间需要更大的能量，无法在有效的电位窗口内进行可逆脱嵌，相关人员认为传统的石墨无法作为钠离子电池的负极，因此，目前的钠离子电池中负极材料主要以硬碳为主。然而较高能量密度的硬碳材料，由于特殊的微观结构使其具有高碱性 ($\text{PH}=10.0\sim11.0$)。在钠离子电池负极匀浆过程中，硬碳高碱性易导致常用的增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC) 大分子断链，导致负极浆料体系的粘度不稳定，同时，易使粘结剂 (SBR) 发生破乳，导致负极浆料发生沉降，这极易造成浆料超流报废，降低产线整体收率。

发明内容

[0004] 本发明的目的之一在于：提供一种负极浆料及其制备方法、钠离子电池，可以提高负极浆料粘度的稳定性，避免发生沉降。

[0005] 为了实现上述目的，本发明提供一种负极浆料，包括增稠剂，所述增稠剂包括式 (I) 所示结构单元的高分子聚合物：



[0007] 其中， R_1 为 1-10 个 C 原子的末端为 $-\text{COOH}$ 的支链结构， R_2 为 1-10 个 C 原子的末端为酸性基团的支链结构， R_3 为 1-10 个 C 原子的末端为 $-\text{COOR}_4$ 酯基基团的支链结构， R_4 为 1-5 个碳原子的饱和烷烃，并且， $70\% \leq x \leq 95\%$ 、 $0\% \leq y \leq 10\%$ 、 $5\% \leq z \leq 30\%$ 。

[0008] 其中，所述酸性基团包括 $-\text{SO}_3\text{H}$ 。

[0009] 其中，所述负极浆料还包括负极材料和粘结剂；

[0010] 按照重量份计，所述增稠剂 0.3-2.0 重量份，所述负极材料 20-50 重量份，所述粘结剂 0.5-3.5 重量份。

[0011] 其中，所述负极浆料还包括去离子水和导电剂，所述去离子水 40-60 重量份，所述导电剂 0.5-3.0 重量份。

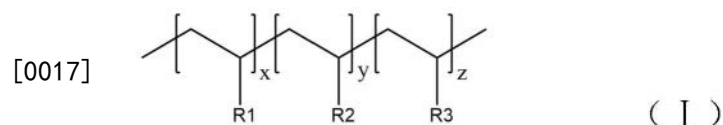
[0012] 其中，所述负极材料包括硬碳；

[0013] 和/或,所述粘结剂包括聚偏氟乙烯、丙烯腈多元共聚物、全氟磺酸树脂、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、聚丙烯酸甲酯的任一种或多种;

[0014] 和/或,所述导电剂包括导电碳黑、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯、导电石墨和碳纤维的任一种或多种。

[0015] 为了实现上述目的,本发明还提供一种负极浆料的制备方法,包括:

[0016] 将增稠剂、导电剂和负极材料进行混合,获得预混合物;其中,所述增稠剂包括式(I)所示结构单元的高分子聚合物:



[0018] 其中, R_1 为1-10个C原子的末端为-COOH的支链结构, R_2 为1-10个C原子的末端为酸性基团的支链结构, R_3 为1-10个C原子的末端为-COOR₄酯基基团的支链结构, R_4 为1-5个碳原子的饱和烷烃,并且, $70\% \leq x \leq 95\%$ 、 $0\% \leq y \leq 10\%$ 、 $5\% \leq z \leq 30\%$

[0019] 将所述预混合物和去离子水混合,并使所述增稠剂和所述负极材料发生捏合反应,获得中间混合物;

[0020] 将所述中间混合物、所述增稠剂和所述去离子水混合,获得准浆料;

[0021] 将所述准浆料和粘结剂混合,获得所述负极浆料。

[0022] 其中,将所述增稠剂0.3-2.0重量份,所述负极材料20-50重量份,所述粘结剂0.5-3.5重量份进行混合,获得预混合物;

[0023] 和/或,向所述预混合物中加入23-35重量份所述去离子水混合,获得所述中间混合物;

[0024] 和/或,向所述中间混合物中加入0.1-1.0重量份所述增稠剂和17-25重量份所述去离子水进行混合,获得所述准浆料;

[0025] 和/或,向所述准浆料中加入0.5-3.5份的粘结剂混合,获得所述负极浆料。

[0026] 其中,所述增稠剂、所述导电剂和所述负极材料在公转10-25rpm,自转500-1000rpm的速度下混合5-10min混合,获得所述预混合物;

[0027] 和/或,所述预混合物和所述去离子水在公转5-20rpm,自转0rpm的速度下发生捏合反应30-90min,获得所述中间混合物;

[0028] 和/或,所述中间混合物、所述增稠剂和所述去离子水在公转15-30rpm,自转1200-2000rpm的速度下混合30-90min,获得所述准浆料;

[0029] 和/或,所述准浆料和所述粘结剂在公转15-30rpm、自转500-1500rpm的速度下混合15-60min,获得所述负极浆料。

[0030] 其中,所述增稠剂通过以下步骤获得:

[0031] 将去离子水、表面活性剂和单体材料混合,获得预乳液;

[0032] 去除所述预乳液中的氧;

[0033] 将引发剂滴入除氧后的所述预乳液进行聚合反应,析出所述增稠剂胶粒;

[0034] 对所述增稠剂胶粒进行处理,获得所述增稠剂。

[0035] 其中,所述表面活性剂包括十二烷基苯磺酸钠、烯丙基醚类磺酸盐、含双键的聚醚磷酸铵中的一种或多种;

- [0036] 所述单体材料包括丙烯酸酯、丙烯酸、丙烯磺酸中的一种或多种；
- [0037] 所述引发剂包括硫酸铵、过硫酸钠，二烷基过氧化物、酯类过氧化物中的一种或多种。
- [0038] 其中，所述表面活性剂和所述单体材料的质量比为1:0.001-0.15；
- [0039] 所述表面活性剂和所述引发剂的质量比为1:0.005-0.015；
- [0040] 所述去离子水、所述表面活性剂和所述单体材料在室温下混合；
- [0041] 在60-90℃的温度下，在惰性气体气氛中去除所述预乳液中的氧；
- [0042] 所述预乳液聚合反应1-4h，析出所述增稠剂胶粒。
- [0043] 为了实现上述目的，本发明还提供一种钠离子电池，包括正极片、隔离膜和负极片，所述正极片、所述隔离膜和所述负极片依次叠置或依次嵌套；
- [0044] 所述负极片是本申请第一方面提供的负极浆料制作的。
- [0045] 本发明提供的负极浆料包括增稠剂和负极材料，在该增稠剂的高分子聚合物中 R_1 为1-10个C原子的末端为-COOH的支链结构， R_2 为1-10个C原子的末端为酸性基团的支链结构， R_3 为1-10个C原子的末端为-COOR₄酯基基团的支链结构， R_4 为1-5个碳原子的饱和烷烃，并且， $70\% \leq x \leq 95\%$ 、 $0\% \leq y \leq 10\%$ 、 $5\% \leq z \leq 30\%$ ，即该增稠剂的主链结构为稳定的有机烃链，遇到高碱不会发生断链反应，从而保证整个大分子链的稳定性，进而确保负极浆料的分散体系的稳定。而目前应用于钠离子电池的负极浆料的增稠剂为羧甲基纤维素(CMC)，属阴离子型水溶性纤维素醚类，其主链结构含有醚键-CHR₄-O-CHR₅-，该醚键在高碱作用下易发生断链反应，导致聚合物大分子链断裂，从而导致负极浆料的粘度下降，固液混合体系的稳定态容易被破坏。
- [0046] 另外，本发明提供的负极浆料中的增稠剂1wt%水溶液PH值为1.0~3.0，而羧甲基纤维素(CMC)中的含-COOH酸性基团的1wt%水溶液PH值为6.5~8.0，因此，本发明提供的增稠剂中酯基基团可以增强与硬碳负极的相容性，无需额外使用酸性中和剂，可与碱性的负极材料发生中和反应，使制备负极浆料过程中的准浆料的碱性处于正常水平(PH=7.5~9.0)，避免了粘结剂因高碱性而发生破乳团聚，从而避免了负极浆料沉降导致加工过程出现异常。
- [0047] 由于不额外使用酸性中和剂，可以简化负极浆料的生产流程，而且省去酸性中和剂，降低了负极浆料的制作成本，同时提高了负极材料的占比，从而提升钠离子电池的能量密度。而且，具有一定的酸性的增稠剂可将准浆料的碱性中和至正常水平，因此，可以增加粘结剂的选择范围，进一步降低钠离子电池的制造成本，有利于促进钠离子电池的产业化应用。

附图说明

- [0048] 附图是用来提供对本发明的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与下面的具体实施方式一起用于解释本发明，但并不构成对本发明的限制。
- [0049] 图1为本发明实施例提供一种负极浆料的制备方法的流程图；
- [0050] 图2为依据实施例1至实施例4、对比例1和对比例2制备的负极浆料的粘度稳定性的测试结果。

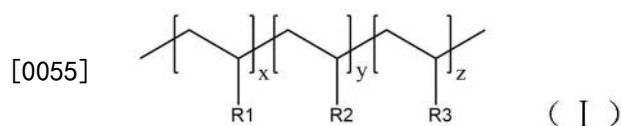
具体实施方式

[0051] 以下结合附图对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是,此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明,并不用于限制本发明。对于本领域技术人员来说,本发明可以在不需要这些具体细节中的一些细节的情况下实施。下面对实施例的描述仅仅是为了通过示出本发明的示例来提供对本发明更好的理解。

[0052] 需要说明的是,在本文中,术语“包括”、“包含”或者其任何其他变体意在涵盖非排他性的包含,从而使得包括一系列要素的过程、方法、物品或者设备不仅包括那些要素,而且还包括没有明确列出的其他要素,或者是还包括为这种过程、方法、物品或者设备所固有的要素。在没有更多限制的情况下,由语句“包括……”限定的要素,并不排除在包括要素的过程、方法、物品或者设备中还存在另外的相同要素。

[0053] 第一方面,本发明实施例提供一种负极浆料,该负极浆料可以应用于制备钠离子电池的负极片。

[0054] 负极浆料包括粘结剂、增稠剂和负极材料,增稠剂包括式(I)所示结构单元的高分子聚合物:



[0056] 其中, R_1 为1-10个C原子的末端为-COOH的支链结构, R_2 为1-10个C原子的末端为酸性基团的支链结构, R_3 为1-10个C原子的末端为-COOR₄酯基基团的支链结构, R_4 为1-5个碳原子的饱和烷烃,并且, $70\% \leq x \leq 95\%$ 、 $0\% \leq y \leq 10\%$ 、 $5\% \leq z \leq 30\%$ 。

[0057] 目前应用于钠离子电池的负极浆料的增稠剂为羧甲基纤维素(CMC),属阴离子型水溶性纤维素醚类,其主链结构含有醚键-CHR₄-O-CHR₅-,该醚键在高碱作用下易发生断链反应,导致聚合物大分子链断裂,从而导致负极浆料的粘度下降,固液混合体系的稳定态容易被破坏。而本申请实施例提供的增稠剂的主链结构为稳定的有机烃链,遇到高碱不会发生断链反应,可以保证整个大分子链的稳定性,进而确保负极浆料的分散体系的稳定。

[0058] 另外,本发明提供的负极浆料中的增稠剂1wt%水溶液PH值为1.0~3.0,而通常使用的增稠剂,由于羧甲基纤维素(CMC)中的含-COOH酸性基团的1wt%水溶液PH值为6.5~8.0,因此,本发明提供的增稠剂中酯基基团可以增强与负极材料(如硬碳)的相容性,无需额外使用酸性中和剂,可与碱性的负极材料发生中和反应,使制备负极浆料过程中的准浆料的碱性处于正常水平(PH=7.5~9.0),避免粘结剂因高碱性而发生破乳团聚,从而避免了负极浆料沉降导致加工过程出现异常。

[0059] 由于不额外使用酸性中和剂,可以简化负极浆料的生产流程,而且省去酸性中和剂,降低了负极浆料的制作成本,同时提高了负极材料的占比,从而提升钠离子电池的能量密度。而且,具有一定的酸性的增稠剂可将准浆料的碱性中和至正常水平,因此,可以增加粘结剂的选择范围,进一步降低钠离子电池的制造成本,有利于促进钠离子电池的产业化应用。

[0060] 在一些实施例中, R_2 中的酸性基团包括-SO₃H,也可以采用其它酸性基团。

[0061] 在一些实施例中,负极材料包括硬碳。

[0062] 在一些实施例中,负极浆料还包括粘结剂,即负极浆料包括增稠剂、负极材料和粘

结剂,其中,增稠剂0.3-2.0重量份,负极材料20-50重量份,粘结剂0.5-3.5重量份。

[0063] 在一些实施例中,粘结剂包括聚偏氟乙烯、丙烯腈多元共聚物、全氟磺酸树脂、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、聚丙烯酸甲酯的任一种或多种。

[0064] 在本实施例中,增稠剂可用于改变负极浆料组分的分散稳定性,粘结剂可用于改变负极浆料组分间及与基材间的相互作用力,从而改善后续工艺中负极浆料涂布和极片的稳定性、均匀性。由于本发明提供的增稠剂具有一定的酸性,可与碱性的负极材料发生中和反应,使制备负极浆料过程中的准浆料的碱性处于正常水平($\text{PH}=7.5\sim 9.0$),避免粘结剂因高碱性而发生破乳团聚,从而避免了负极浆料沉降导致加工过程出现异常。

[0065] 在一些实施例中,负极浆料还包括去离子水和导电剂,去离子水40-60重量份,导电剂0.5-3.0重量份。

[0066] 在一些实施例中,导电剂包括导电碳黑、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯、导电石墨和碳纤维的任一种或多种。

[0067] 本发明提供的负极浆料包括增稠剂和负极材料,在该增稠剂的高分子聚合物中 R_1 为1-10个C原子的末端为 $-\text{COOH}$ 的支链结构, R_2 为1-10个C原子的末端为酸性基团的支链结构, R_3 为1-10个C原子的末端为 $-\text{COOR}_4$ 酯基基团的支链结构, R_4 为1-5个碳原子的饱和烷烃,并且, $70\%\leq x\leq 95\%$ 、 $0\%\leq y\leq 10\%$ 、 $5\%\leq z\leq 30\%$,即该增稠剂的主链结构为稳定的有机烃链,遇到高碱不会发生断链反应,从而保证整个大分子链的稳定性,进而确保负极浆料的分散体系的稳定。

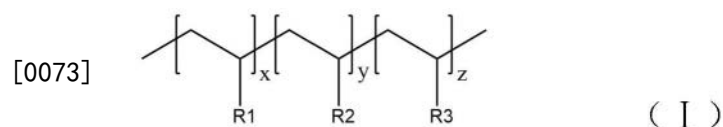
[0068] 另外,本发明提供的负极浆料中的增稠剂1wt%水溶液PH值为1.0~3.0,而羧甲基纤维素中的含 $-\text{COOH}$ 酸性基团的1wt%水溶液PH值为6.5~8.0,因此,本发明提供的增稠剂中酯基基团可以增强与硬碳负极的相容性,无需额外使用酸性中和剂,可与碱性的负极材料发生中和反应,使制备负极浆料过程中的准浆料的碱性处于正常水平($\text{PH}=7.5\sim 9.0$),避免了粘结剂因高碱性而发生破乳团聚,从而避免了负极浆料沉降导致加工过程出现异常。

[0069] 此外,由于不额外使用酸性中和剂,可以简化负极浆料的生产流程,而且省去酸性中和剂,降低了负极浆料的制作成本,同时提高了负极材料的占比,从而提升钠离子电池的能量密度。而且,具有一定的酸性的增稠剂可将准浆料的碱性中和至正常水平,因此,可以增加粘结剂的选择范围,进一步降低钠离子电池的制造成本,有利于促进钠离子电池的产业化应用。

[0070] 第二方面,本发明实施例提供一种负极浆料的制备方法。图1为本发明实施例提供一种负极浆料的制备方法的流程图。

[0071] 参阅图1,负极浆料的制备方法包括:

[0072] S10,将增稠剂、导电剂和负极材料进行混合,获得预混合物;其中,增稠剂包括式(I)所示结构单元的高分子聚合物:



[0074] 其中, R_1 为1-10个C原子的末端为 $-\text{COOH}$ 的支链结构, R_2 为1-10个C原子的末端为酸性基团的支链结构, R_3 为1-10个C原子的末端为 $-\text{COOR}_4$ 酯基基团的支链结构, R_4 为1-5个碳原

子的饱和烷烃,并且, $70\% \leq x \leq 95\%$ 、 $0\% \leq y \leq 10\%$ 、 $5\% \leq z \leq 30\%$ 。

[0075] 在一些实施例中,将0.3-2.0重量份的增稠剂,20-50重量份的负极材料,粘结剂0.5-3.5重量份混合,获得预混合物。

[0076] 在一些实施例中,增稠剂、导电剂和负极材料是在公转10-25rpm,自转500-1000rpm的速度下混合5-10min,获得预混合物。

[0077] 在一些实施例中,本发明实施例中的增稠剂通过以下步骤获得:

[0078] S11,将去离子水、表面活性剂和单体材料混合,获得预乳液。

[0079] 其中,表面活性剂包括十二烷基苯磺酸钠、烯丙基醚类磺酸盐、含双键的聚醚磷酸铵中的一种或多种;

[0080] 单体材料包括丙烯酸酯、丙烯酸、丙烯磺酸中的一种或多种。

[0081] 在一些实施例中,去离子水、表面活性剂和单体材料在室温下混合,表面活性剂和单体材料的质量比为1:0.001-0.15。

[0082] S12,去除预乳液中的氧。

[0083] 在一些实施例中,在60-90℃的温度下,在惰性气体(如氮气)气氛中去除预乳液中的氧。

[0084] S13,将引发剂滴入除氧后的预乳液,使表面活性剂和单体材料进行聚合反应,析出增稠剂胶粒。

[0085] 其中,引发剂包括硫酸铵、过硫酸钠,二烷基过氧化物、酯类过氧化物中的一种或多种。

[0086] 在一些实施例中,表面活性剂和引发剂的质量比为1:0.005-0.015,预乳液聚合反应1-4h,析出增稠剂胶粒。

[0087] S14,对增稠剂胶粒进行处理,获得增稠剂。

[0088] 在一些实施例中,增稠剂胶粒经压滤、干燥、粉碎得到增稠剂成品。本发明实施例对压滤、干燥、粉碎的具体方式不做限定。

[0089] S20,将预混合物和去离子水混合,并使增稠剂和负极材料发生捏合反应,获得中间混合物。

[0090] 在一些实施例中,向预混合物中加入23-35重量份的去离子水混合,获得中间混合物。

[0091] 在一些实施例中,预混合物和去离子水在公转5-20rpm,自转0rpm的速度下发生捏合反应30-90min,获得中间混合物。

[0092] 需要说明的是,在S20中,增稠剂、导电剂、负极材料分散包覆的同时,增稠剂与负极材料发生捏合反应。

[0093] S30,将中间混合物、增稠剂和去离子水混合,获得准浆料。

[0094] 在一些实施例中,向中间混合物中加入0.1-1.0重量份的增稠剂和17-25重量份去离子水进行混合,获得准浆料。

[0095] 在一些实施例中,中间混合物、增稠剂和去离子水在公转15-30rpm,自转1200-2000rpm的速度下混合30-90min,获得准浆料。

[0096] 由于增稠剂可与碱性的负极材料发生中和反应,使制备负极浆料过程中的准浆料的碱性处于正常水平($\text{PH}=7.5\sim 9.0$),避免了粘结剂因高碱性而发生破乳团聚,从而避免

了负极浆料沉降导致加工过程出现异常。

[0097] S40,将准浆料和粘结剂混合,获得负极浆料。

[0098] 在一些实施例中,向准浆料中加入0.5-3.5份的粘结剂混合,获得负极浆料。

[0099] 在一些实施例中,准浆料和粘结剂在公转15-30rpm、自转500-1500rpm的速度下混合15-60min,获得负极浆料。

[0100] 在负极浆料中,粘结剂稳定存在并均匀分散,获得的负极浆料粘度稳定,不易沉降。

[0101] 在一些实施例中,在S40后,还可以包括:

[0102] 负极浆料经涂布、烘干、制片,得钠离子二次电池负极。

[0103] 本发明实施例提供的负极浆料的制备方法,由于增稠剂的高分子聚合物中 R_1 为1-10个C原子的末端为-COOH的支链结构, R_2 为1-10个C原子的末端为酸性基团的支链结构, R_3 为1-10个C原子的末端为-COOR₄酯基基团的支链结构, R_4 为1-5个碳原子的饱和烷烃,并且, $70\% \leq x \leq 95\%$ 、 $0\% \leq y \leq 10\%$ 、 $5\% \leq z \leq 30\%$,即该增稠剂的主链结构为稳定的有机烃链,遇到高碱不会发生断链反应,从而保证整个大分子链的稳定性,进而确保负极浆料的分散体系的稳定。

[0104] 另外,本发明提供的负极浆料中的增稠剂1wt%水溶液PH值为1.0~3.0,而羧甲基纤维素(CMC)中的含-COOH酸性基团的1wt%水溶液PH值为6.5~8.0,因此,本发明提供的增稠剂中酯基基团可以增强与硬碳负极的相容性,无需额外使用酸性中和剂,可与碱性的负极材料发生中和反应,使制备负极浆料过程中的准浆料的碱性处于正常水平(PH=7.5~9.0),避免了粘结剂因高碱性而发生破乳团聚,从而避免了负极浆料沉降导致加工过程出现异常。

[0105] 此外,由于不额外使用酸性中和剂,可以简化负极浆料的生产流程,而且省去酸性中和剂,降低了负极浆料的制作成本,同时提高了负极材料的占比,从而提升钠离子电池的能量密度。而且,具有一定的酸性的增稠剂可将准浆料的碱性中和至正常水平,因此,可以增加粘结剂的选择范围,进一步降低钠离子电池的制造成本,有利于促进钠离子电池的产业化应用。

[0106] 第三方面,本发明实施例提供一种钠离子电池,包括正极片、隔离膜和负极片,正极片、隔离膜和负极片依次叠置或依次嵌套;负极片的材料为本申请实施例提供的任意一项的负极浆料。

[0107] 在一些实施例中,正极片所使用的正极活性材料包括层状氧化物;负极片所使用的负极材料包括硬碳。

[0108] 在一些实施例中,正极片可以通过以下步骤制备,将正极活性物质层状氧化物、粘接剂PVDF、导电剂SP按质量比92:4:4在N-甲基吡咯烷酮溶剂体系中充分搅拌混合均匀后,涂覆于铝箔上烘干、冷压,得到正极片。

[0109] 在一些实施例中,负极片可以通过以下步骤制备:将本申请实施例提供的负极浆料经涂布、烘干、制片,获得负极片。

[0110] 负极片和正极片再经叠片(或卷绕)、封装、注液、活化、化成、定容、Degas抽气封装、折边、贴胶或者滴胶、外观检测,获得钠离子电池。本申请实施例对由负极片和正极片制备钠离子电池的各个具体工艺不作限定。

[0111] 为了更好地理解本发明,下面以多个实施例详细说明本发明提供的负极浆料的制备方法。

[0112] 实施例1

[0113] 步骤100,将十二烷基磺酸钠与丙烯酸酯的重量比为0.001:1加入去离子水中,在室温下混合获得均匀的预乳液;在60℃的温度下,在氮气气氛中去除预乳液中的氧;然后,滴入过硫酸铵水溶液,十二烷基磺酸钠和过硫酸铵的质量比为1:0.005,使十二烷基磺酸钠和丙烯酸酯发生聚合反应1h,析出增稠剂胶粒,经压滤、干燥、粉碎得到增稠剂成品。

[0114] 步骤200,将0.2重量份的增稠剂、0.5重量份的导电碳黑和20重量份的硬碳加入搅拌缸中混合5min,混合时搅拌缸公转10rpm,自转500rpm,获得预混合物。

[0115] 其中,增稠剂包括分子式中结构单元为 $-(\text{CH}_2-\text{CHCOOH})_{0.95}-(\text{CH}_2-\text{CHCOOCH}_3)_{0.05}-$ 的有机高分子聚合物。

[0116] 步骤300,向预混合物中将23重量份的去离子水,在公转5rpm,自转0rpm的速度下混合30min,使增稠剂、导电碳黑和硬碳分散包覆的同时,具有一定酸性的增稠剂和碱性的硬碳可以发生中和反应,获得中间混合物。

[0117] 步骤400,将0.1重量份的增稠剂、17重量份的去离子水加入中间混合物,在公转15rpm,自转1200rpm的速度下混合30min,各组分进一步分散均匀,形成有流动性的固液悬浮体系,同时酸性增稠剂与碱性的硬碳继续中和反应,获得准浆料。

[0118] 通过步骤300和步骤400,增稠剂能够始终保持增稠特性,还与硬碳完成中和反应,制备出组分分散均匀、固液体相稳定,且碱性处于正常水平($\text{PH}=7.5\sim 9.0$)的准浆料。

[0119] 步骤500,将0.5重量份的丁苯橡胶加入步骤400获得的准浆料中,在公转15rpm,自转500rpm的速度下混合15min,使粘结剂稳定存在并均匀分散,制备出粘度稳定、不易沉降的负极浆料。

[0120] 步骤600,将步骤500获得的负极浆料经涂布、烘干、制片,获得负极片。

[0121] 步骤700,负极片经叠片(或卷绕)、封装、注液、活化、化成、定容、Degas抽气封装、折边、贴胶或者滴胶,得到钠离子电池。

[0122] 实施例2

[0123] 步骤100,十二烷基磺酸钠与丙烯酸酯的重量比为0.005:1加入去离子水中,在室温下混合获得均匀的预乳液;在65℃的温度下,在氮气气氛中去除预乳液中的氧;然后,滴入过硫酸铵水溶液,过硫酸铵和丙烯酸酯的质量比为0.008:1,使十二烷基磺酸钠和丙烯酸酯发生聚合反应1.5h,析出增稠剂胶粒,经压滤、干燥、粉碎得到增稠剂成品。

[0124] 步骤200,将0.3重量份的增稠剂、1.0重量份的导电碳黑和25重量份的硬碳加入搅拌缸中混合6min,混合时搅拌缸公转12rpm,自转550rpm,获得预混合物。

[0125] 其中,增稠剂包括分子式中结构单元为 $-(\text{CH}_2-\text{CHCOOH})_{0.95}-(\text{CH}_2-\text{CHCOOCH}_3)_{0.05}-$ 的有机高分子聚合物。

[0126] 步骤300,向预混合物中将25重量份的去离子水,在公转8rpm,自转0rpm的速度下混合40min,使增稠剂、导电碳黑和硬碳分散包覆的同时,具有一定酸性的增稠剂和碱性的硬碳可以发生中和反应,获得中间混合物。

[0127] 步骤400,将0.3重量份的增稠剂、18重量份的去离子水加入中间混合物,在公转18rpm,自转1300rpm的速度下混合40min,各组分进一步分散均匀,形成有流动性的固液悬

浮体系,同时酸性增稠剂与碱性的硬碳继续中和反应,获得准浆料。

[0128] 通过步骤300和步骤400,增稠剂能够始终保持增稠特性,还与硬碳完成中和反应,制备出组分分散均匀、固液体相稳定,且碱性处于正常水平(PH=7.5~9.0)的准浆料。

[0129] 步骤500,将1.0重量份的丁苯橡胶加入步骤400获得的准浆料中,在公转18rpm,自转600rpm的速度下混合20min,使粘结剂稳定存在并均匀分散,制备出粘度稳定、不易沉降的负极浆料。

[0130] 步骤600,将步骤500获得的负极浆料经涂布、烘干、制片,获得负极片。

[0131] 步骤700,负极片经叠片(或卷绕)、封装、注液、活化、化成、定容、Degas抽气封装、折边、贴胶或者滴胶,得到钠离子电池。

[0132] 实施例3

[0133] 步骤100,十二烷基磺酸钠与丙烯酸酯的重量比为0.01:1加入去离子水中,在室温下混合获得均匀的预乳液;在70℃的温度下,在氮气气氛中去除预乳液中的氧;然后,滴入过硫酸铵水溶液,过硫酸铵和丙烯酸酯的质量比为0.01:1,使十二烷基磺酸钠和丙烯酸酯发生聚合反应2h,析出增稠剂胶粒,经压滤、干燥、粉碎得到增稠剂成品。

[0134] 步骤200,将0.5重量份的增稠剂、1.5重量份的导电和30重量份的硬碳加入搅拌缸中混合7min,混合时搅拌缸公转15rpm,自转600rpm,获得预混合物。

[0135] 其中,增稠剂包括分子式中结构单元为 $-(\text{CH}_2-\text{CHCOOH})_{0.80}-(\text{CH}_2-\text{CHCOOCH}_3)_{0.20}-$ 的有机高分子聚合物。

[0136] 步骤300,向预混合物中将28重量份的去离子水,在公转10rpm,自转0rpm的速度下混合50min,使增稠剂、导电碳黑和硬碳分散包覆的同时,具有一定酸性的增稠剂和碱性的硬碳可以发生中和反应,获得中间混合物。

[0137] 步骤400,将0.5重量份的增稠剂、20重量份的去离子水加入中间混合物,在公转20rpm,自转1500rpm的速度下混合60min,各组分进一步分散均匀,形成有流动性的固液悬浮体系,同时酸性增稠剂与碱性的硬碳继续中和反应,获得准浆料。

[0138] 通过步骤300和步骤400,增稠剂能够始终保持增稠特性,还与硬碳完成中和反应,制备出组分分散均匀、固液体相稳定,且碱性处于正常水平(PH=7.5~9.0)的准浆料。

[0139] 步骤500,将1.5重量份的丁苯橡胶加入步骤400获得的准浆料中,在公转20rpm,自转800rpm的速度下混合30min,使粘结剂稳定存在并均匀分散,制备出粘度稳定、不易沉降的负极浆料。

[0140] 步骤600,将步骤500获得的负极浆料经涂布、烘干、制片,获得负极片。

[0141] 步骤700,负极片经叠片(或卷绕)、封装、注液、活化、化成、定容、Degas抽气封装、折边、贴胶或者滴胶,得到钠离子电池。

[0142] 实施例4

[0143] 步骤100,十二烷基磺酸钠与丙烯酸酯的重量比为0.1:1加入去离子水中,在室温下混合获得均匀的预乳液;在80℃的温度下,在氮气气氛中去除预乳液中的氧;然后,滴入过硫酸铵水溶液,过硫酸铵和丙烯酸酯的质量比为0.012:1,使十二烷基磺酸钠和丙烯酸酯发生聚合反应3h,析出增稠剂胶粒,经压滤、干燥、粉碎得到增稠剂成品。

[0144] 步骤200,将0.8重量份的增稠剂、2.0重量份的导电碳黑和40重量份的硬碳加入搅拌缸中混合8min,混合时搅拌缸公转18rpm,自转700rpm,获得预混合物。

[0145] 其中,该增稠剂包括分子式中结构单元为 $-(\text{CH}_2-\text{CHCOOH})_{0.80}-(\text{CH}_2-\text{CHCOOCH}_3)_{0.20}-$ 的有机高分子聚合物。

[0146] 步骤300,向预混合物中将30重量份的去离子水,在公转12rpm,自转0rpm的速度下混合70min,使增稠剂、导电碳黑和硬碳分散包覆的同时,具有一定酸性的增稠剂和碱性的硬碳可以发生中和反应,获得中间混合物。

[0147] 步骤400,将0.7重量份的增稠剂、21重量份的去离子水加入中间混合物,在公转23rpm,自转1600rpm的速度下混合70min,各组分进一步分散均匀,形成有流动性的固液悬浮体系,同时酸性增稠剂与碱性的硬碳继续中和反应,获得准浆料。

[0148] 通过步骤300和步骤400,增稠剂能够始终保持增稠特性,还与硬碳完成中和反应,制备出组分分散均匀、固液体相稳定,且碱性处于正常水平($\text{PH}=7.5\sim 9.0$)的准浆料。

[0149] 步骤500,将2.5重量份的丁苯橡胶加入步骤400获得的准浆料中,在公转25rpm,自转1000rpm的速度下混合40min,使粘结剂稳定存在并均匀分散,制备出粘度稳定、不易沉降的负极浆料。

[0150] 步骤600,将步骤500获得的负极浆料经涂布、烘干、制片,获得负极片。

[0151] 步骤700,负极片经叠片(或卷绕)、封装、注液、活化、化成、定容、Degas抽气封装、折边、贴胶或者滴胶,得到钠离子电池。

[0152] 实施例5

[0153] 步骤100,十二烷基磺酸钠与丙烯酸酯的重量比为0.1:1加入去离子水中,在室温下混合获得均匀的预乳液;在85℃的温度下,在氮气气氛中去除预乳液中的氧;然后,滴入过硫酸铵水溶液,过硫酸铵和丙烯酸酯的质量比为0.013:1,使十二烷基磺酸钠和丙烯酸酯发生聚合反应3.5h,析出增稠剂胶粒,经压滤、干燥、粉碎得到增稠剂成品。

[0154] 步骤200,将0.9重量份的增稠剂、2.5重量份的导电碳黑和45重量份的硬碳加入搅拌缸中混合9min,混合时搅拌缸公转20rpm,自转800rpm,获得预混合物。

[0155] 其中,增稠剂包括分子式中结构单元为 $-(\text{CH}_2-\text{CHCOOH})_{0.70}-(\text{CH}_2-\text{CHSO}_3\text{H})_{0.10}-(\text{CH}_2-\text{CHCOOCH}_3)_{0.20}-$ 的有机高分子聚合物。

[0156] 步骤300,向预混合物中将32重量份的去离子水,在公转15rpm,自转0rpm的速度下混合80min,使增稠剂、导电碳黑和硬碳分散包覆的同时,具有一定酸性的增稠剂和碱性的硬碳可以发生中和反应,获得中间混合物。

[0157] 步骤400,将0.9重量份的增稠剂、23重量份的去离子水加入中间混合物,在公转25rpm,自转1800rpm的速度下混合80min,各组分进一步分散均匀,形成有流动性的固液悬浮体系,同时酸性增稠剂与碱性的硬碳继续中和反应,获得准浆料。

[0158] 通过步骤300和步骤400,增稠剂能够始终保持增稠特性,还与硬碳完成中和反应,制备出组分分散均匀、固液体相稳定,且碱性处于正常水平($\text{PH}=7.5\sim 9.0$)的准浆料。

[0159] 步骤500,将3.0重量份的丁苯橡胶加入步骤400获得的准浆料中,在公转28rpm,自转1200rpm的速度下混合50min,使粘结剂稳定存在并均匀分散,制备出粘度稳定、不易沉降的负极浆料。

[0160] 步骤600,将步骤500获得的负极浆料经涂布、烘干、制片,获得负极片。

[0161] 步骤700,负极片经叠片(或卷绕)、封装、注液、活化、化成、定容、Degas抽气封装、折边、贴胶或者滴胶,得到钠离子电池。

[0162] 实施例6

[0163] 步骤100,十二烷基磺酸钠与丙烯酸酯的重量比为0.15:1加入去离子水中,在室温下混合获得均匀的预乳液;在90℃的温度下,在氮气气氛中去除预乳液中的氧;然后,滴入过硫酸铵水溶液,过硫酸铵和丙烯酸酯的质量比为0.015:1,使十二烷基磺酸钠和丙烯酸酯发生聚合反应4h,析出增稠剂胶粒,经压滤、干燥、粉碎得到增稠剂成品。

[0164] 步骤200,将1.0重量份的增稠剂、3.0重量份的导电碳黑和50重量份的硬碳加入搅拌缸中混合10min,混合时搅拌缸公转25rpm,自转1000rpm,获得预混合物。

[0165] 其中,增稠剂包括分子式中结构单元为 $-(CH_2-CHCOOH)_{0.70}-(CH_2-CHSO_3H)_{0.10}-(CH_2-CHCOOCH_3)_{0.20}$ -的有机高分子聚合物。

[0166] 步骤300,向预混合物中将35重量份的去离子水,在公转20rpm,自转0rpm的速度下混合90min,使增稠剂、导电碳黑和硬碳分散包覆的同时,具有一定酸性的增稠剂和碱性的硬碳可以发生中和反应,获得中间混合物。

[0167] 步骤400,将1.0重量份的增稠剂、25重量份的去离子水加入中间混合物,在公转30rpm,自转2000rpm的速度下混合90min,各组分进一步分散均匀,形成有流动性的固液悬浮体系,同时酸性增稠剂与碱性的硬碳继续中和反应,获得准浆料。

[0168] 通过步骤300和步骤400,增稠剂能够始终保持增稠特性,还与硬碳完成中和反应,制备出组分分散均匀、固液体相稳定,且碱性处于正常水平(PH=7.5~9.0)的准浆料。

[0169] 步骤500,将3.5重量份的丁苯橡胶加入步骤400获得的准浆料中,在公转30rpm,自转1500rpm的速度下混合60min,使粘结剂稳定存在并均匀分散,制备出粘度稳定、不易沉降的负极浆料。

[0170] 步骤600,将步骤500获得的负极浆料经涂布、烘干、制片,获得负极片。

[0171] 步骤700,负极片经叠片(或卷绕)、封装、注液、活化、化成、定容、Degas抽气封装、折边、贴胶或者滴胶,得到钠离子电池。

[0172] 对比例1

[0173] 步骤100,将1.0重量份的增稠剂、3.0重量份的导电碳黑和50重量份的硬碳加入搅拌缸中混合10min,混合时搅拌缸公转25rpm,自转1000rpm,获得预混合物。其中,增稠剂采用水溶性纤维素醚——羧甲基纤维素钠(CMC)。

[0174] 步骤200,向预混合物中将35重量份的去离子水,在公转20rpm,自转0rpm的速度下混合90min,使增稠剂、导电碳黑和硬碳分散包覆获得中间混合物。

[0175] 步骤300,将1.0重量份的增稠剂、25重量份的去离子水加入中间混合物,在公转30rpm,自转2000rpm的速度下混合90min,各组分进一步分散均匀,形成有流动性的固液悬浮体系,获得准浆料。

[0176] 步骤400,将3.5重量份的丁苯橡胶加入步骤400获得的准浆料中,在公转30rpm,自转1500rpm的速度下混合60min,获得负极浆料。

[0177] 对比例2

[0178] 步骤100,将1.0重量份的增稠剂、3.0重量份的导电碳黑和50重量份的硬碳加入搅拌缸中混合10min,混合时搅拌缸公转25rpm,自转1000rpm,获得预混合物。其中,增稠剂的主链为有机烃链的增稠剂——聚丙烯酸。

[0179] 步骤200,向预混合物中将35重量份的去离子水,在公转20rpm,自转0rpm的速度下

混合90min,获得中间混合物。

[0180] 步骤300,将1.0重量份的增稠剂、25重量份的去离子水加入中间混合物,在公转30rpm,自转2000rpm的速度下混合90min,各组分进一步分散均匀,获得准浆料。

[0181] 步骤400,将3.5重量份的丁苯橡胶加入步骤400获得的准浆料中,在公转30rpm,自转1500rpm的速度下混合60min,获得负极浆料。

[0182] 选取实施例1至实施例4获得的负极浆料,以及对比例1和对比例2获得的负极浆料测试稳定性,稳定性测试结果参见图2。在图2中,横坐标表示时间长度,单位小时(h);纵坐标表示粘度,单位 $\text{mPa} \cdot \text{s}$ 。

[0183] 需要说明的是,实施例5和实施例6的稳定性测试结果与实施例4的测试结果基本相似,为更清晰地表示稳定性,仅示出实施例1至实施例4、对比例1和对比例2的稳定性结果。

[0184] 稳定性测试是在室温下进行,从图2可知,随着时间的延长,实施例1至实施例4获得的负极浆料的粘度波动较小,说明这些负极浆料的稳定性好。对比例1和对比例2的粘度随着时间的延长快速下降。通过图2的稳定性测试结果可知,本发明实施例提供的负极浆料的稳定性更高。

[0185] 需要明确的是,本发明并不局限于上文实施例中所描述并在图中示出的特定配置和处理。为了描述的方便和简洁,这里省略了对已知方法的详细描述,并且上述描述的系统、模块和单元的具体工作过程,可以参考前述方法实施例中的对应过程,在此不再赘述。

[0186] 以上所描述的装置实施例仅仅是示意性的,其中作为分离部件说明的单元可以是或者也可以不是物理上分开的。可以根据实际的需要选择其中的部分或者全部模块来实现本实施例方案的目的。本领域普通技术人员在不付出创造性的劳动的情况下,即可以理解并实施。

[0187] 可以理解的是,以上实施方式仅仅是为了说明本发明的原理而采用的示例性实施方式,然而本发明并不局限于此。对于本领域内的普通技术人员而言,在不脱离本发明的精神和实质的情况下,可以做出各种变型和改进,这些变型和改进也视为本发明的保护范围。

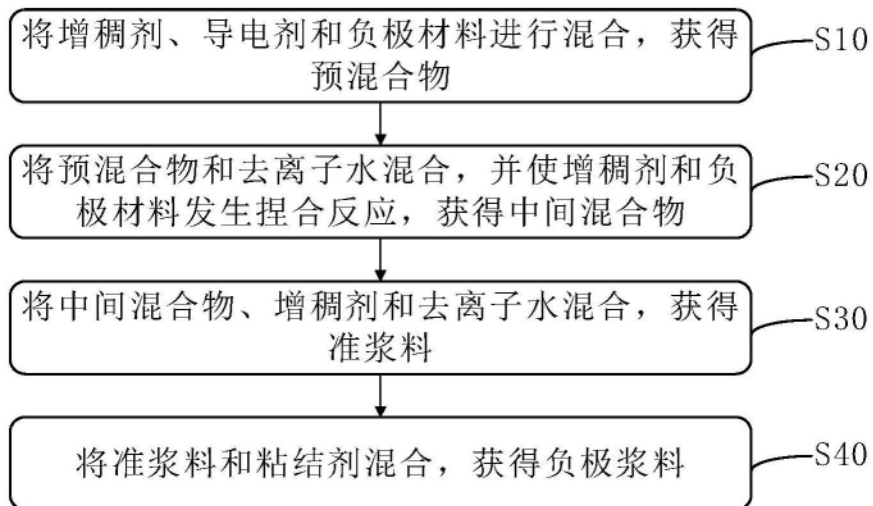


图1

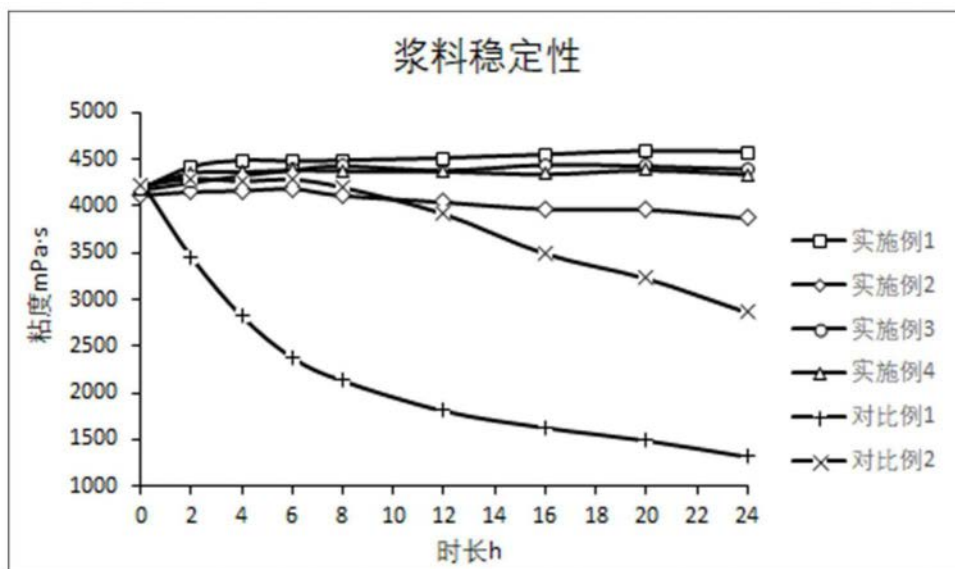


图2