



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 119447232 A

(43) 申请公布日 2025. 02. 14

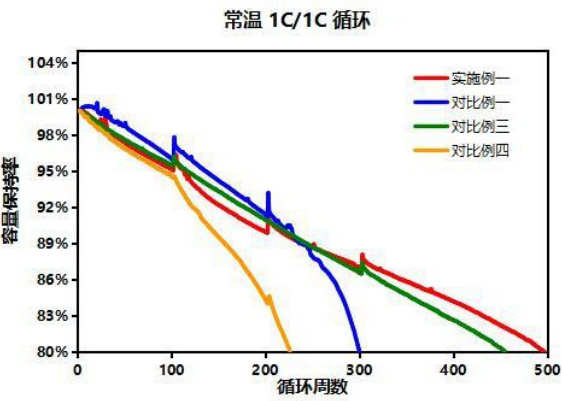
(21) 申请号 202411518399.2
(22) 申请日 2024.10.29
(71) 申请人 深圳市贝特瑞新能源技术研究院有限公司
地址 518000 广东省深圳市坪山区龙田街道老坑社区宝兰路26号贝特瑞科技园1栋A2001
申请人 中能瑞新(深圳)能源科技有限公司
(72) 发明人 张彩霞 裴斧 张梦 李子坤 黄友元
(74) 专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 32256
专利代理师 陈佳
(51) Int.Cl.
H01M 4/36 (2006.01)

C01B 32/05 (2017.01)
H01M 4/587 (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)
H01M 4/133 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)

权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称
一种硬碳负极浆料及其制备方法和应用

(57) 摘要
本发明公开了一种硬碳负极浆料及其制备方法和应用;所述硬碳负极浆料包括首先将油性聚合物溶液与硬碳混合,使所述油性聚合物在硬碳表面形成一层疏水包覆层;再经高温干燥后,进行粉碎-分级处理制备得到改性硬碳材料;再将所述改性硬碳材料与粘结剂、导电剂配置得到硬碳负极浆料。本发明通过将油性聚合物包覆在硬碳的表面以增强其疏水性能,改善粘结剂对硬碳的浸润,提高硬碳负极浆料的分散稳定性,避免了硬碳对水分和CMC胶液的吸收,同时还能够显著地降低浆料配置过程中的温度,避免粘结剂中CMC的降解以及硬碳团聚等问题,从而维持浆料的粘度,避免浆料在涂布后出现掉粉现象,以及钠离子电池的产气量高、循环性能下降等问题。



1. 一种硬碳负极浆料的制备方法, 其特征在于, 通过对硬碳进行表面疏水改性得到改性硬碳材料; 再将所述改性硬碳材料与粘结剂、导电剂共同配置得到硬碳负极浆料; 其中,

所述改性硬碳材料包括将油性聚合物溶液与硬碳混合, 使所述油性聚合物在硬碳表面形成一层疏水包覆层; 再经高温干燥后, 进行粉碎-分级处理制备得到。

2. 根据权利要求1所述的硬碳负极浆料的制备方法, 其特征在于, 所述油性聚合物溶液为PVDF溶液, 浓度为0.5wt%~5wt%;

所述油性聚合物溶液的溶剂为二甲基乙酰胺、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、四氢呋喃和二甲基亚砷、丁酮中的任一种或两种及以上的组;

所述油性聚合物与硬碳的质量比为(10~1):(90~99)。

3. 根据权利要求1所述的硬碳负极浆料的制备方法, 其特征在于, 所述硬碳负极浆料中, 所述粘结剂的添加量为4~5wt%;

所述导电剂的添加量为1~5wt%;

和/或, 所述粘结剂包括羧甲基纤维素钠;

或, 所述粘结剂包括羧甲基纤维素钠和丁苯橡胶; 其中, 羧甲基纤维素钠和丁苯橡胶的质量比为(1.2~1.4):(2.8~3.3);

所述导电剂选自乙炔黑、导电炭黑、碳纳米管、石墨烯中的一种或几种。

4. 根据权利要求1所述的硬碳负极浆料的制备方法, 其特征在于, 所述改性硬碳材料的粒径D50=3~10 μ m。

5. 根据权利要求1所述的硬碳负极浆料的制备方法, 其特征在于, 所述硬碳负极浆料的固含量45~60wt%; 粘度为3000~8000mPa.s。

6. 根据权利要求1所述的硬碳负极浆料的制备方法, 其特征在于, 所述硬碳负极浆料的配置的全过程在0~20℃温度下循环媒介冷却下进行, 循环流速为3~5mL/min。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的硬碳负极浆料的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

S1. 配置油性聚合物溶液;

将PVDF加入至溶剂中, 搅拌速度1400rpm, 搅拌时间1~2.5h;

S2. 制备改性硬碳材料;

将硬碳加入至所述油性聚合物溶液中, 搅拌速度1200~1600rpm, 搅拌时间3~5h; 然后进行高温干燥, 温度为100~200℃, 时间为2~8h; 最后进行粉碎并分级处理, 得到粉末状的所述改性硬碳材料;

S3. 制备硬碳负极浆料;

将所述改性硬碳材料与粘结剂、导电剂进行混合配料即得到所述硬碳负极浆料; 混合配料的全过程在0~20℃循环媒介冷却下进行, 控制所述硬碳负极浆料配置的过程的最高温度不超过50℃。

8. 一种硬碳负极浆料, 采用权利要求1-7任一项所述的制备方法制备得到。

9. 一种硬碳负极片, 其特征在于, 以如权利要求8所述的硬碳负极浆料涂布在集流体的表面, 经干燥后制备得到;

所述硬碳负极片的水分 $\leq$ 230ppm;

涂布面密度为2~2.5g/cm²; 2t压实密度为1~1.05g/cc。

10. 一种钠离子电池, 其特征在于, 至少由包括如权利要求9所述的硬碳负极片, 以及正极片和隔膜组装而成。

一种硬碳负极浆料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池技术领域,具体涉及一种硬碳负极浆料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来,随着电动汽车和规模储能的迅猛发展,市场对锂离子电池的需求量越来越大。然而,锂资源全球储量有限,无法持续满足未来电动汽车和规模储能的需求。钠离子电池结构和工作原理同锂离子电池类似,且具有资源广、原料成本低以及产线与锂离子电池兼容的优势,可以作为锂离子电池的有效补充。

[0003] 钠离子电池具有成本低、低温性能好的优势,即可应用于各种交通电动化场景,又可灵活适配储能领域全场景的应用需求。钠是第二轻的碱金属,与锂的化学性质相似,但钠离子半径为0.102nm,相对于锂离子半径0.076nm要大34.2%,这导致钠离子不适合在传统的层间距较小的石墨负极材料中进行储能。而硬碳材料由于层间距比石墨大,硬碳负极具有充放平台低,层间距大,有利于钠离子脱嵌的性能优势,被认为是未来理想的钠离子电池负极材料。但是,常规配料涂布工艺制得的硬碳负极浆料容易出现粘度偏低,特别是在高固含量配料情况下,涂布时表面有划线、凹坑等外观不良,严重时导致材料报废,增加生产成本。同时涂布干燥后的硬碳负极片水分值偏高(6000ppm以上),远高于常规石墨类负极片的水分值(1000ppm)。在后续干燥过程中采用常规的烘烤方式(例如,真空+氮气烘烤)不易将水分去除干净,制成的钠离子电池也会由于水分偏高导致钠离子电池的电化学性能失效。

[0004] 硬碳材料通常是以酚醛、糠醛、沥青等树脂为原材料,并于1000~1500℃经热分解得到,具有丰富的缺陷位点、多孔结构、较大的层间距等优势,作为钠离子电池表现出更加优异的储钠容量。但是硬碳材料生产过程中形成大量的孔隙结构,且烧结温度比石墨更低,残留了更多的残留活性基团,与粘结剂分散困难,容易使粘结剂发生团聚,且硬碳材料的孔隙率比石墨材料更大,而由于孔隙结构的原因导致硬碳负极浆料涂布得到的硬碳负极片很容易将水分子吸附进入颗粒内部,且不易去除,硬碳材料水分更难以烘干,导致涂布后负极片水分偏高。同时,硬碳材料中丰富的孔隙结构和活性基团进一步导致电解液的持续消耗,形成了固态电解质界面膜,使得硬碳负极的首周库仑效率(首效)下降;低首效将导致硬碳负极在匹配全电池时会进一步损失正极材料提供的钠离子,从而使得全电池的能量密度和循环稳定性下降。

[0005] 进一步地,硬碳负极具有较强的吸附能力,在配料过程中会吸附阴离子羧甲基纤维素钠CMC-Na,削弱CMC-Na水溶性的高分子链能形成特有的网状结构,形成的位阻效应降低,导致浆料粘度下降;另一方面,吸附过程带来大量的热量释放,即使在冷却循环水的条件下进行配料,浆料的温度依然有较明显升高,当浆料温度 $\geq 50^{\circ}\text{C}$ 时,CMC-Na会因温度过高导致降解而引起分子结构的改变和化学键的断裂,进而发生永久性的粘度降低。因此,硬碳材料在配置过程对CMC-Na的吸附以及释放的热量使浆料的温度升高是导致硬碳负极浆料的粘度偏低的重要原因,而浆料粘度低导致在负极片涂布时出现划线、凹坑等外观不良,甚

至出现掉粉、脱落等问题,进而影响钠离子电池的电化学性能。

[0006] 因此,采用硬碳材料进行负极浆料的制备时,如何解决配料过程中由于硬碳材料由于释放热量导致的温度升高问题,以及减少对CMC-Na胶液的吸附,提高浆料的粘度稳定性,是当前迫切需要解决的技术问题。

发明内容

[0007] 为解决上述存在的技术问题,本发明提供了一种硬碳负极浆料及其制备方法和应用,能够提高浆料的粘度稳定性的同时,显著地降低硬碳负极对水分和CMC-Na胶液的吸收作用,从而降低负极片的含水量,并维持浆料的粘度,提高电池的循环稳定性。

[0008] 为了达到上述目的,本发明提供了一种硬碳负极浆料的制备方法,通过对硬碳表面进行改性并进行粉碎-分级处理后,得到的改性硬碳材料;再将所述改性硬碳材料与粘结剂、导电炭黑共同配置成所述硬碳负极浆料。

[0009] 优选地,所述改性硬碳材料是由油性聚合物溶液与硬碳混合,使所述油性聚合物在硬碳表面形成一层疏水包覆层,再经高温干燥后,进行粉碎-分级处理制备得到。

[0010] 优选地,所述改性硬碳材料的粒径 $D_{50}=3\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0011] 优选地,所述油性聚合物溶液为PVDF溶液,浓度为0.5wt%~5wt%。

[0012] 优选地,所述油性聚合物溶液的溶剂包括但不限于二甲基乙酰胺(DMAc)、N-甲基吡咯烷酮(NMP)、二甲基甲酰胺(DMF)、四氢呋喃(THF)和二甲基亚砜(DMSO)、丁酮等中的一种或几种的组合。

[0013] 优选地,油性聚合物与硬碳的质量比为(10~1):(90~99)。

[0014] 优选地,所述硬碳负极浆料中,所述粘结剂的添加的质量百分比为4~5wt%。

[0015] 优选地,所述导电剂的添加的质量百分比为1~5wt%。

[0016] 优选地,所述粘结剂包括羧甲基纤维素钠。

[0017] 在一些优选的实施例中,所述粘结剂包括羧甲基纤维素钠和丁苯橡胶。

[0018] 进一步地,羧甲基纤维素钠和丁苯橡胶的质量比为(1.2~1.4):(2.8~3.3)。

[0019] 优选地,所述导电剂选自乙炔黑、导电炭黑、碳纳米管、石墨烯中的一种或几种。

[0020] 优选地,所述硬碳负极浆料中,所述改性硬碳材料的质量百分比含量为93.0%~96.0%。

[0021] 优选地,所述硬碳负极浆料的固含量45~60wt%。

[0022] 优选地,粘度为3000~8000mPa.s。

[0023] 优选地,所述硬碳负极浆料的配置在0~20℃温度下循环媒介下冷却进行;循环流速为3~5mL/min。

[0024] 具体地,所述的硬碳负极浆料的制备方法,包括以下具体步骤:

S1.配置油性聚合物溶液;

将PVDF加入至溶剂中,搅拌速度1200~1600rpm,搅拌时间1~2.5h;

S2.制备改性硬碳材料;

将硬碳加入至所述油性聚合物溶液中,搅拌速度1400rpm,搅拌时间3~5h;然后进行高温干燥,温度为100~200℃,时间为2~8h;最后进行粉碎并分级处理,得到粉末状的所述改性硬碳材料;

S3.制备硬碳负极浆料;

将所述改性硬碳材料与粘结剂、导电炭黑进行混合配料即得到所述硬碳负极浆料;混合配料的全过程在0~20℃循环水进行冷却条件下进行,控制所述硬碳负极浆料配置的过程的最高温度不超过50℃;优选地,循环水的温度为0~4℃。

[0025] 作为发明的目的之一,本发明还提供了一种硬碳负极浆料,采用上述的制备方法制备得到。

[0026] 作为另一个发明目的,本发明还提供了一种硬碳负极片,以上述的硬碳负极浆料涂布在集流体的表面,经干燥后制备得到。

[0027] 优选地,所述硬碳负极片的水分 $\leq 230\text{ppm}$ 。

[0028] 优选地,涂布面密度为 $2\sim 2.5\text{g}/\text{cm}^2$;2t压实密度为 $1\sim 1.05\text{g}/\text{cc}$ 。

[0029] 作为另一个发明目的,本发明还提供了一种钠离子电池,至少由上述的负极片,以及正极片和隔膜组装而成。

[0030] 由于硬碳具有类石墨微晶堆积形成的微孔结构,具有较大的比表面积和孔隙结构,吸附点位多,从而具有较强的吸附能力。而且,在硬碳在配料过程中会放出大量的热量导致配料过程中温度升高,同时还会吸附大量的水分和CMC胶液,从而导致浆料的粘度偏低,从而使得浆料在涂布时粘度不符合要求,而在涂布后负极片水分也偏高。另一方面,羧甲基纤维素钠(CMC-Na)是一种重要的水溶性聚合物,一般地,CMC-Na可以在60℃以下安全加热,其物理和化学性质在此温度范围内保持稳定。然而,当温度超过50℃时,CMC-Na的稠度即会发生显著的变化,CMC-Na的粘性也会明显降低。

[0031] 因此,在将CMC-Na作为粘度剂应用于硬碳负极浆料的配置时,既需要解决硬碳材料在配置过程中释放热量导致的温度升高对CMC-Na性能的影响的问题,又需要解决硬碳材料对水和CMC-Na的吸附作用导致的浆料的粘度下降以及负极片的含水量超标的问题。

[0032] 因此,本发明通过对硬碳进行疏水改性,在硬碳的表面形成一层包覆层来改善粘结剂和水对硬碳的浸润,使粘结剂能够在硬碳表面的稳定地分散,从而提高浆料的稳定性;而且,包覆后得到的改性硬碳材料微孔结构具有疏水性能,还能够降低负极片的水分含量;尤其地,硬碳材料表面进行疏水改性后,表面包覆的油性聚合物还能够改善硬碳颗粒之间的润滑性能,进而提升了负极片的压实密度。

[0033] 本发明所获得的有益技术效果:

1.采用本发明的技术方案,提供了一种硬碳负极浆料,具有稳定性良好且能够保持正常粘度的优点;通过油性聚合物对硬碳进行表面包覆实现的疏水改性,改善粘结剂和硬碳的浸润,提高粘结剂在硬碳表面的分散,提高浆料稳定性,同时降低了硬碳对水分和CMC-Na的吸附作用,从而维持浆料的粘度在一个稳定的范围,避免浆料在涂布后出现掉粉现象,以及钠离子电池的产气量高、循环性能下降等问题。

[0034] 2.采用本发明的技术方案对硬碳材料表面进行疏水改性后,颗粒之间润滑性能也随之提升,从而提升了压实密度。

[0035] 3.采用本发明的技术方案对硬碳材料表面进行疏水改性后,包覆后的硬碳材料的微孔结构具备了疏水性能,从而降低负极片水分含量;采用改性后的硬碳材料制备得到的硬碳负极具有较低的水分含量水平($<1000\text{ppm}$),烘烤后的水分含量 $\leq 230\text{ppm}$,获得的负极片的面密度更加稳定,从而减少钠离子电池在高温下与电解液的副反应以及正极金属离子

的溶出的负面作用,提高钠离子电池的高温存储、循环等电性能。

附图说明

[0036] 图1为本发明实施例1、对比例1、对比例3和对比例4的循环曲线对比图。

具体实施方式

[0037] 鉴于现有技术的缺陷,本发明提出的一种硬碳负极浆料,同时给出了其制备方法,以下通过具体实施方式来详细说明本发明的具体技术方案。

[0038] 显然,本发明所描述的实施例仅为部分实施例,而不是全部的实施例,为了进行简明扼要地描述,本说明书不可能对实际的实施方式的所有特征均作详尽的描述。基于本发明中的实施例,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,都属于本发明保护的范围。

[0039] 需要说明的是,除非另作定义,在本说明书使用的技术术语或者科学术语应当为本申请所述技术领域内人员所知悉的。

[0040] 本发明将硬碳材料浸渍在选择聚合物溶液中,本发明优选的聚合物溶液是由PVDF和NMP组成的油基溶液,浓度为0.5wt~5wt之间,通过优化搅拌速度、温度和时间,使得硬碳材料在聚合物溶液中充分分散;高温烘烤将多余的溶剂去除并回收,得到处理后的改性硬碳材料的粉料。另外,通过粉碎、分级处理,将处理过程中出现的团聚体打碎,得到均匀细化后的硬碳粉末。本发明的目的是在活性材料(硬碳)的表面形成一层有效的聚合物包覆层,利用其疏水性,可以减少硬碳负极的表面吸附,且又需牺牲能量密度;然后将此硬碳负极进行配料、涂布,得到水分含量<1000ppm较低的硬碳负极片,然后匹配钠电正极进行制片、组装、注液、化成分容,得到能量密度高、循环寿命优的钠离子软包电池。

[0041] 下面通过具体的实施方式来详细说明本发明的技术方案。

[0042] 实施例1

本发明提供一种硬碳负极的制备方法,具体步骤包括:

1、配制油性聚合物PVDF溶液。将PVDF加入至NMP中,搅拌速度1400rpm,搅拌时间2.0h,得到浓度为2.5wt%的油性聚合物PVDF溶液。

[0043] 2、制备负极浆料。在配制好的油性聚合物PVDF溶液中加入硬碳材料M1,配方为PVDF:硬碳=5.0:95.0,搅拌速度1400rpm,搅拌时间4h,得到硬碳浆料M2。

[0044] 3、高温烘烤。将制得的负极浆料M2进行高温干燥,温度100~200℃,时间6h,得到硬碳干料M3;

4、将上述硬碳干料M3通过粉碎机进行粉碎,分级处理,得到均匀细化的硬碳粉末M4,粉末粒径D50=5μm;

5、将上述硬碳负极粉末M4,按照常规配料流程进行配料,配料过程全程在0~4℃循环水条件下进行冷却,循环流速为5mL/min。配料过程浆料最高温度39℃,得到浆料M5,固含量53.0%,粘度5230mPa.s;

浆料的各配料质量比为:M4:SP:CMC(大赛璐2200):SBR(SN-307R)=94.0:1.5:1.4:3.1;

6、将上述浆料M5进行涂布干燥,得到硬碳负极片M6,测试极片水分为940ppm;

7、将上述硬碳负极片M6匹配钠电正极层状氧化物进行制片、组装、注液、化成分容,最终制得P554065软包电池,容量1.2Ah。

[0045] 实施例2

本实施例与实施例1的区别仅在于,步骤2中,油性聚合物与硬碳的质量比10.0:90.0,其他步骤均与实施例1相同。

[0046] 实施例3

本实施例与实施例1的区别仅在于,步骤2中,油性聚合物与硬碳的质量比1.0:99.0,其他步骤均与实施例1相同。

[0047] 实施例4

本实施例与实施例1的区别仅在于,步骤5中浆料M5的固含量为45.0%;其他步骤均与实施例1相同。

[0048] 实施例5

本实施例与实施例1的区别仅在于,步骤5中浆料M5的固含量为60.0%;其他步骤均与实施例1相同。

[0049] 对比例1

本对比例与实施例1的区别仅在于,仅包括实施例1中的步骤5-7,而不经步骤1-4,也即,直接将硬碳材料M1(粉末粒径D50=5 μ m)配置得到固含量53.0%的浆料M5,后续步骤与实施例1均相同。

[0050] 对比例2

本对比例提供一种石墨负极,具体步骤包括:

首先将上述石墨负极粉末,按照配料比为M4:SP:CMC(大赛璐2200):SBR(SN-307R)=94.0:1.5:1.4:3.1,得到石墨负极浆料,固含量53.0%,粘度5230mPa.s,配料过程浆料最高温度35 $^{\circ}$ C;配料过程全程在0~4 $^{\circ}$ C循环水条件下进行冷却,循环流速为5mL/min。

[0051] 然后,将上述的石墨负极浆料进行涂布干燥,得到石墨负极片,测试极片水分为850ppm。

[0052] 将石墨负极片匹配钠电正极层状氧化物进行制片、组装、注液、化成分容,最终制得P554065软包电池。

[0053] 对比例3

本对比例与实施例1的区别在于,步骤2中,油性聚合物与硬碳的质量比为0.5:99.5。

[0054] 对比例4

本对比例与实施例1的区别在于,步骤2中,油性聚合物与硬碳的质量比15.0:85.0。

[0055] 对比例5

本对比例与实施例1的区别仅在于,步骤5中浆料M5的固含量为42.0%;其他步骤均与实施例1相同。

[0056] 对比例6

本对比例与实施例1的区别仅在于,步骤5中浆料M5的固含量为62.0%;其他步骤均与实施例1相同。

[0057] 对比例7

本对比例与实施例1的区别在于,步骤5中,配料过程不使用循环水冷却。

[0058] 对上述发明实施例与对比例的物理性能进行测试,结果参见表1。

[0059] 将上述发明实施例与对比例1、对比例3、对比例4得到的钠离子软包电池进行能量密度、高温存储、循环寿命等电性能测试,结果如下表2。

[0060] 表1 浆料配置过程物理性能参数对比

方案名称	固含量 %	粘度 mPa.s	最高温度 ℃	细度 μm	负极片水分 ppm		涂布面密度 公差±2.5g/cm ²	2t 压实密度 g/cc
					涂布后	注液前		
实施例 1	53.0	5230	39.0	7	820	170	2.0	1.05
实施例 2	53.0	3800	32.0	7	710	120	2.0	1.05
实施例 3	53.0	2500	43.5	7	976	200	2.2	1.03
实施例 4	45.0	4500	29.0	7	990	230	2.3	1.05
实施例 5	60.0	8000	48.0	10	680	160	2.5	1.01
对比例 1	53.0	900	56.1	20	6700	450	5.0	0.95
对比例 2	53.0	6570	35.0	27	850	175	3.5	0.95
对比例 3	53.0	2100	45.3	10	4890	350	2.6	0.98
对比例 4	53.0	1200	30.0	10	650	130	3.0	0.96
对比例 5	42.0	3600	28.2	8	1200	310	2.2	1.05
对比例 6	62.0	1100	60.0	22	880	230	5.6	0.93
对比例 7	53.0	700	58.0	19	950	210	6.0	0.93

表2 各实施例和对比例制备的电池的电化学性能测试结果对比

方案名称	能量密度 Wh/kg	60℃, 7 天高温存储			常温 1C/1C 循环保持率 80% 周数
		容量保持率%	容量恢复率%	产气量 mL	
实施例 1	145.7	92.1	98.7	0.1502	498
实施例 2	144.4	91.7	98.4	0.1478	510
实施例 3	146.0	92.6	98.9	0.1680	489
实施例 4	145.2	92.0	98.6	0.1650	471
实施例 5	144.5	91.5	98.0	0.1520	480
对比例 1	142.3	89.0	95.3	0.4010	300
对比例 3	145.0	91.8	97.7	0.3107	455
对比例 4	142.0	88.6	92.6	0.5204	226
对比例 5	144.8	91.6	97.3	0.0302	450
对比例 6	涂布有划线、凹坑等外观不良, 未进行全电池制作				
对比例 7	涂布有划线、凹坑等外观不良, 未进行全电池制作				

[0061] 由上述表1和表2的结果可以看出,实施例1为本发明专利的最优方案。实施例2与实施例1的区别为油性聚合物与硬碳的质量比不同,实施例2的油性聚合物与硬碳的质量比为10.0:90.0,与实施例1相比,实施例2提高了负极浆料中油性聚合物的质量比,从而使负极浆料的疏水性增强,吸附放热能力下降,配料过程浆料温度下降,涂布烘烤后负极片水分下降,涂布面密度稳定,压实性能正常,制得钠离子电池的电性能与实施例1接近。

[0062] 实施例3与实施例1的区别仅在于,实施例3中负极浆料的油性聚合物与硬碳的质量比调整为1.0:99.0,相对于实施例1降低了负极浆料中聚合物的质量比,硬碳的疏水性下降,吸附放热能力提高,配料过程浆料温度升高(~43.5℃),未达到CMC-Na的降解温度,由于硬碳的吸附,浆料粘度略有下降,但涂布极片外观正常。涂布烘烤后负极片水分略有提升,

涂布面密度稳定,压实性能正常,制得钠离子电池的电性能与实施例1接近。

[0063] 实施例4仅将实施例1中步骤5浆料的固含量调整为45.0%,相对于实施例1降低了浆料的固含量,浆料变稀,搅拌过程中剪切力下降,浆料温度升高不明显。另一方面,由于浆料变稀,硬碳吸附进入内部的水和胶液量降低,浆料粘度上升,涂布烘烤后负极片水分略有提升,浆料的压实密度和涂布面密度均非常的稳定,制得钠离子电池的电性能与实施例1接近。

[0064] 实施例5仅将实施例1中步骤5浆料的固含量调整为60.0%,相对于实施例1提高了浆料的固含量,浆料变稠,搅拌过程中剪切力增加,浆料温度升高较为明显,但是能够保持配料过程中的温度在CMC的降解温度以下,配置得到的浆料符合使用要求。涂布面密度稳定,压实性能正常,制得钠离子电池的电性能与实施例1接近。

[0065] 对比例1没有进行油性聚合物包覆,配料过程中由于硬碳的吸附放热,浆料温度达到56.1℃,CMC-Na发生降解,浆料粘度急剧下降,涂布过程极片表面有凹坑、划线(硬碳团聚),涂布面密度稳定性差,进而降低负极片最大压实密度,涂布后负极片水分达6700ppm,制得钠离子电池的产气量增大,循环寿命下降;尤其地,本发明通过油性聚合物进行包覆后制备的硬碳负极,能够维持原有的能量密度。

[0066] 对比例3仅将油性聚合物与硬碳的质量比调整为0.5:99.5,相对于实施例1进一步地降低了油性聚合物的质量比,负极浆料中硬碳的疏水性下降,吸附放热能力提高,配料过程浆料温度升高更加明显(45.3℃),浆料的粘度明显下降,由于硬碳材料含量进一步地提高,吸附能力进一步增加,浆料粘度下降,但不影响涂布面密度和最大压实密度。涂布后负极片的表面偶有划线等外观不良。涂布烘烤后的负极片水分较高,制得钠离子电池的高温存储产气量高、循环寿命也下降较为明显。

[0067] 对比例4仅将油性聚合物与硬碳的质量比调整为15.0:85.0,相对于实施例1提高了负极浆料中的油性聚合物的质量比,硬碳材料的疏水性增强,配料过程浆料温度升高不明显,涂布烘烤后负极片的含水量也较低,但是,该负极材料具有较强的疏水性能,浆料粘度下降,涂布面密度稳定性变差,且负极片有掉粉现象,制得钠离子电池的高温存储产气量高、循环寿命显著地下降。

[0068] 进一步地,参阅图1为实施例1、对比例1、对比例3和对比例4的循环曲线对比图,由图可见,实施例1的常温1C/1C循环保持率80%周数显著高于对比例,说明实施例1采用的技术方案的性能更加优异;油性聚合物对硬碳进行包覆时,添加量过多或过少对电池的循环性能均具有显著的影响,尤其是,当添加量大于10wt%后,循环性能急速下降,而当添加量小于1wt%时,疏水改性的包覆层无法实现充分包覆,导致无法抑制胶液对硬碳的浸润作用,导致浆料的粘度快速下降,但是涂布面密度偏高,压实性能降低,使得钠离子电池的高温存储产气量较高,且循环寿命明显下降;显然,油性聚合物的添加量过少,无法发挥疏水改性的作用,使硬碳对CMC胶液的吸收而使浆料的粘度下降;而添加量过多导致,虽然疏水性增加,但是硬碳与CMC的结合力减弱,浆料粘度也会下降。

[0069] 对比例5仅步骤5中浆料M5的固含量调整为42.0%,相对于实施例1降低了负极浆料的固含量,浆料变稀,搅拌过程中剪切力下降,浆料温度升高不明显。另一方面,由于浆料变稀,涂布烘烤后负极片水分含量增大,对钠离子电池有不利影响。

[0070] 对比例6仅步骤5中浆料M5的固含量调整为62.0%,相对于实施例1提高了负极浆料

的固含量,浆料变稠,浆料变稠,搅拌过程中剪切力增加,浆料温度升高较为明显,达到CMC的降解温度,浆料粘度下降,涂布面密度不稳定,压实性能也明显下降,且涂布有划线、凹坑等外观不良,未进行全电池制作。

[0071] 对比例7仅步骤5中,配料过程不使用循环水冷却。搅拌过程中硬炭吸附放热,浆料温度升高,达到CMC的降解温度,浆料粘度下降,涂布面密度不稳定,压实性能也明显下降,且涂布有划线、凹坑等外观不良,未进行全电池制作。

[0072] 而对比例2是将负极材料替换为石墨进行配料,配料过程中浆料温度略有升高,由于未发生强烈的吸附,浆料温度低于硬碳的浆料温度,涂布后负极片水分仅为850ppm,再次烘烤后,极片水分175ppm,但是由于石墨材料本身结构的限制导致其无法用于钠离子电池,组装得到的钠离子电池也无法正常使用。

[0073] 综上,本发明通过对硬碳表面进行疏水改性处理,能够避免硬碳对水分和CMC胶液的吸收,一方面能够显著地降低负极片的水分的含量(低于1000ppm,烘烤后低于250ppm);另一方面,还能够显著地降低浆料配置过程中的温度,维持浆料的粘度,避免了配置过程中温度超过50℃后,由于粘结剂的降解导致CMC的粘度快速下降以及硬碳团聚等问题,进而避免浆料在涂布后出现掉粉现象,以及组装得到的钠离子电池的产气量高、循环性能下降等问题。

[0074] 以上仅为本发明的优选实施例,其并非因此限制本发明的保护范围,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,通过常规的替代或者能够实现相同的功能在不脱离本发明的原理和精神的情况下对这些实施例进行变化、修改、替换、整合和参数变更均落入本发明的保护范围。

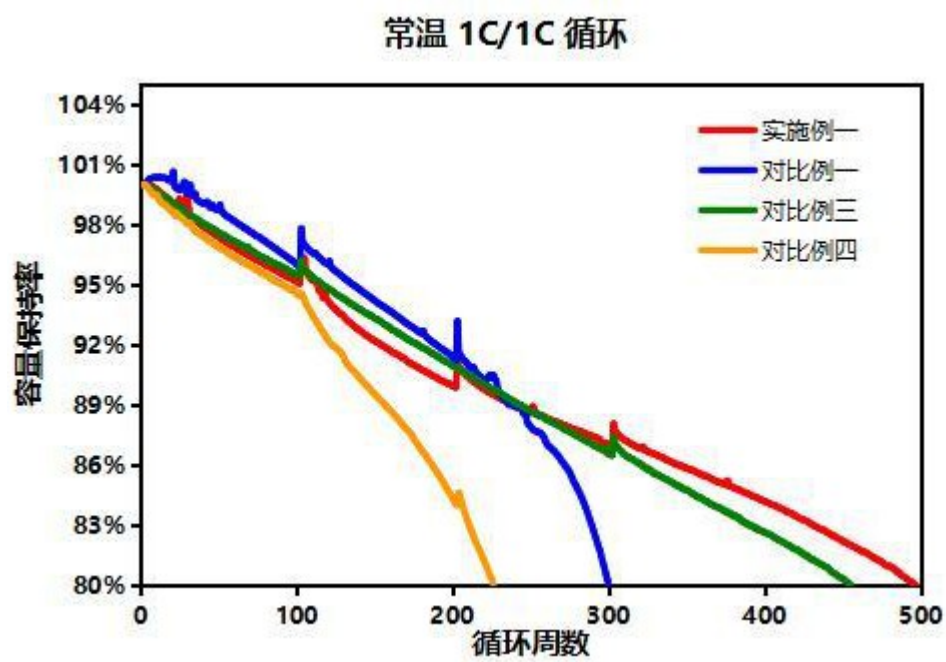


图 1