



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106928882 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710214843.5

(22)申请日 2017.04.01

(71)申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央大学城

(72)发明人 王晨 王景涛 秋列维 杨晓武

(74)专利代理机构 西安新思维专利商标事务所
有限公司 61114

代理人 黄秦芳

(51)Int.Cl.

C09J 105/00(2006.01)

C08B 37/00(2006.01)

H01M 4/62(2006.01)

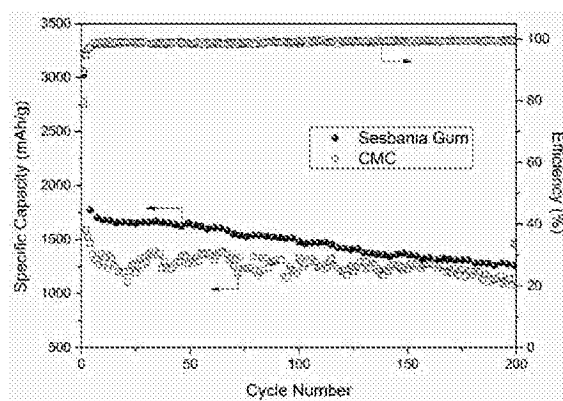
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

田菁胶水系粘结剂及其在锂离子电池负极中的应用

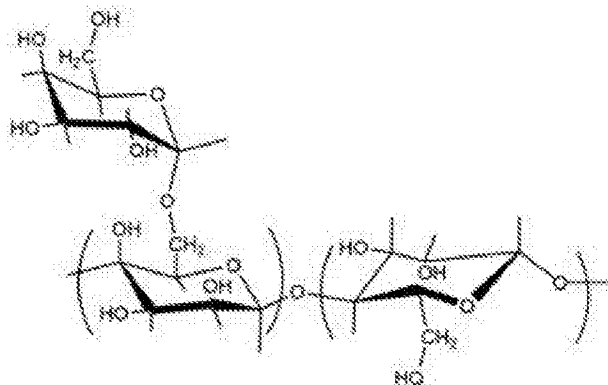
(57)摘要

本发明涉及一种田菁胶水系粘结剂及其在锂离子电池负极中的应用,利用式1的田菁胶及其衍生物制备锂离子电池负极材料,其组成成分按质量百分比为活性材料:导电剂:粘结剂=(50-80):(10-30):(10-20)。本发明所提出的田菁胶系粘结剂应用于锂离子电池负极材料制备电极片,电池循环性能得到改善,所使用新粘结剂来源广泛,具有水溶性,是绿色环保的新型粘结剂。鉴于硅负极的良好性能,利用水溶性田菁胶及其衍生物作为电池粘结剂,对可持续发展战略的实施及推动Si负极的商业化进程无疑具有重要的作用。



1. 田菁胶水系粘结剂,其特征在于:

所述的粘结剂为式1所示的田菁胶及其衍生物;



式1

其中,R-为H或者 CH_2COO^- ;

分散体系为去离子水。

2. 根据权利要求1所述的田菁胶水系粘结剂,其特征在于:

所述的田菁胶及其衍生物的粘度范围为200-1300 mPa.s。

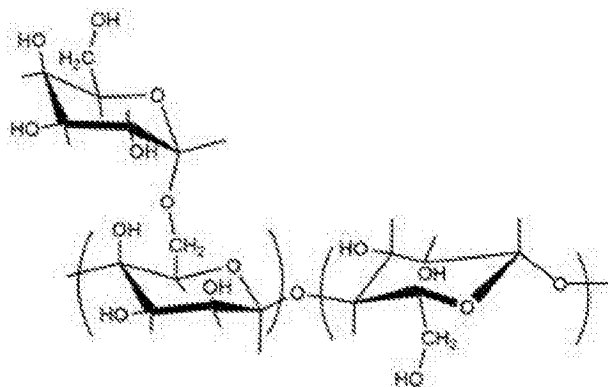
3. 如权利要求1所述的田菁胶水系粘结剂作为锂离子电池负极材料用粘结剂的应用。

4. 根据权利要求3所述的田菁胶水系粘结剂作为锂离子电池负极材料用粘结剂的应用,其特征在于:

所述锂离子电池负极材料的组成成分按质量百分比为:

活性材料:导电剂:粘结剂=(50-80):(10-30):(10-20);

其中,粘结剂为式1所示的田菁胶及其衍生物,分散体系为去离子水;



式1

其中,R-为H或者 CH_2COO^- 。

5. 根据权利要求4所述的田菁胶水系粘结剂作为锂离子电池负极材料用粘结剂的应用,其特征在于:

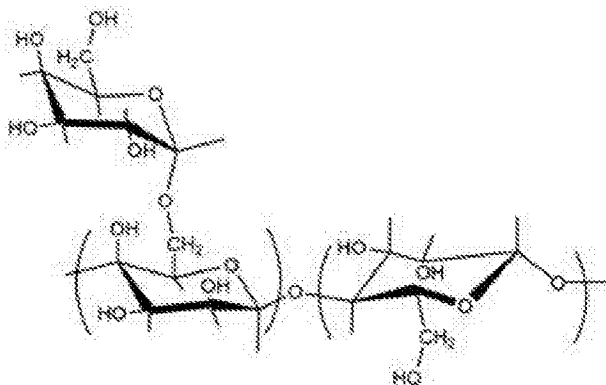
所述活性材料选自硅负极、石墨负极、硫化物;

所述导电剂选自乙炔黑、超导电炭黑。

6. 锂离子电池负极材料用田菁胶水系粘结剂的制备方法,其特征在于:

包括以下步骤:

步骤1:将式1的田菁胶或田菁胶衍生物配置成1-3wt%的水溶液;



式1

其中,R-为H或者 CH_2COO^- ;

步骤2:将活性物质和导电剂置于研钵中研磨5-10分钟;

步骤3:将步骤1中制备的粘结剂滴加于步骤2的混合物中,两者质量比为1:10-1:5,研磨至粘结剂均匀的混合于活性物质和导电剂;

步骤4:滴加去离子水于步骤3得到的混合物中,再充分研磨20-30分钟;

步骤5:将步骤4得到混合物倒于Cu片上,均匀涂布;

步骤6:将步骤5得到的铜片迅速鼓风干燥以去除水,得到极片,极片真空干燥;

步骤7:将真空干燥过的极片裁片称重后即可装配电池。

田菁胶水系粘结剂及其在锂离子电池负极中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学和新能源材料技术领域,具体涉及一种田菁胶水系粘结剂及其在锂离子电池负极中的应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有能量密度高,循环寿命长,环境污染小等优点已广泛应用于各类便携式电子设备,也在日益增长的电动汽车领域中作为动力来源。在锂离子电池电极材料的开发过程中,Si基材料因具有最高的理论嵌锂容量(4200mAh/g)而备受关注。但是Si基材料在高程度脱嵌锂条件下,存在严重的体积效应,造成电极的循环稳定性大幅度下降。针对硅的体积效率,选择合适的粘结剂至关重要。

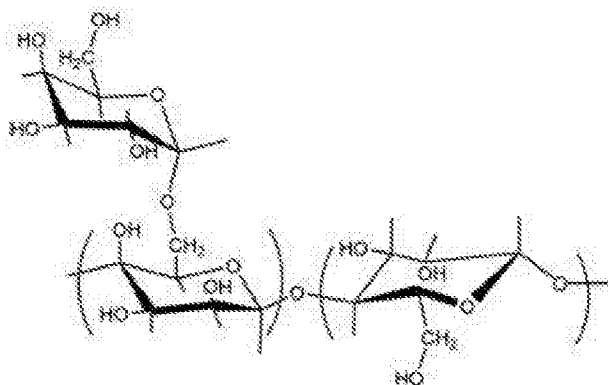
发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种田菁胶水系粘结剂及其在锂离子电池负极中的应用,代替传统的PVDF和CMC,提供一种绿色环保的新型锂离子电池负极用粘结剂。

[0004] 本发明所采用的技术方案为:

田菁胶水系粘结剂,其特征在于:

所述的粘结剂为式1所示的田菁胶及其衍生物;



式1

其中,R-为H或者 CH_2COO^- ;

分散体系为去离子水。

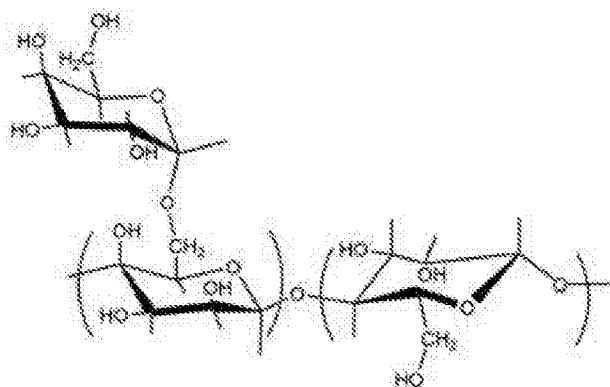
[0005] 所述的田菁胶及其衍生物的粘度范围为200-1300 mPa.s。

[0006] 如所述的田菁胶水系粘结剂作为锂离子电池负极材料用粘结剂的应用。

[0007] 所述锂离子电池负极材料的组成成分按质量百分比为:

活性材料:导电剂:粘结剂=(50-80):(10-30):(10-20);

其中,粘结剂为式1所示的田菁胶及其衍生物,分散体系为去离子水;



式1

其中,R-为H或者 CH_2COO^- 。

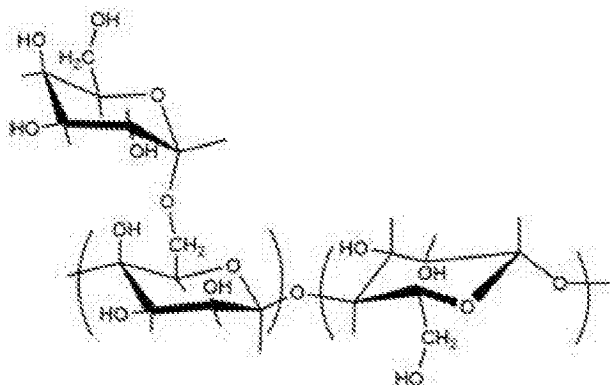
[0008] 所述活性材料选自硅负极、石墨负极、硫化物；

所述导电剂选自乙炔黑、超导电炭黑。

[0009] 锂离子电池负极材料用田菁胶水系粘结剂的制备方法,其特征在于:

包括以下步骤:

步骤1:将式1的田菁胶或田菁胶衍生物配置成1-3wt%的水溶液;



式1

其中,R-为H或者 CH_2COO^- ;

步骤2:将活性物质和导电剂置于研钵中研磨5-10分钟;

步骤3:将步骤1中制备的粘结剂滴加于步骤2的混合物中,两者质量比为1:10-1:5,研磨至粘结剂均匀的混合于活性物质和导电剂;

步骤4:滴加去离子水于步骤3得到的混合物中,再充分研磨20-30分钟;

步骤5:将步骤4得到混合物倒于Cu片上,均匀涂布;

步骤6:将步骤5得到的铜片迅速鼓风干燥以去除水,得到极片,极片真空干燥;

步骤7:将真空干燥过的极片裁片称重后即可装配电池。

[0010] 本发明具有以下优点:

本发明选用生物大分子田菁胶及其衍生物作为水性粘结剂,该粘结剂具有良好的水溶性、弹性和粘结性能,同时保证了紧密的电子接触和形成稳定的极片结构,缓冲了电池充放电过程中体积的膨胀和收缩。这种水性粘结剂来源广泛,成本低廉,且绿色无污染。

[0011] 本发明所提出的田菁胶系粘结剂应用于锂离子电池负极材料制备电极片,电池循环性能得到改善,所使用新粘结剂来源广泛,具有水溶性,是绿色环保的新型粘结剂。鉴于

硅负极的良好性能,利用水溶性田菁胶及其衍生物作为电池粘结剂,对可持续发展战略的实施及推动Si负极的商业化进程无疑具有重要的作用。

附图说明

[0012] 图1为本发明实施例1及对比例2硅负极在100mA/g的充放电电流密度下的循环性能测试曲线。

[0013] 图2为本发明实施例1及对比例2硅电极在5次循环后的交流阻抗测试的Nyquist图。

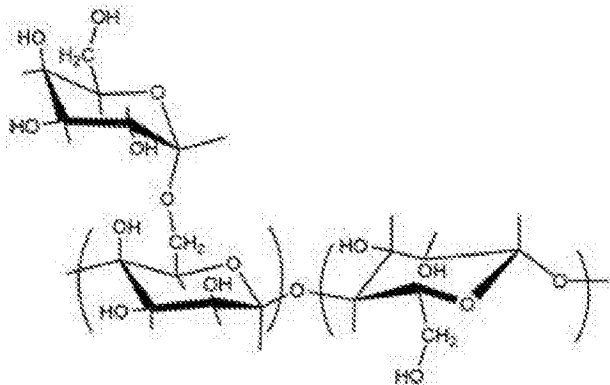
具体实施方式

[0014] 下面结合具体实施方式对本发明进行详细的说明。

[0015] 本发明所提出的田菁胶系粘结剂最初的原料是田菁,田菁胶是从一年生豆科植物田菁中提取出来的,因此来源广泛,成本低廉,且绿色无污染。田菁胶进一步羧甲基化可制备羧甲基田菁胶等衍生物。

[0016] 本发明采用田菁胶及其衍生物作为锂离子电池负极材料粘结剂。田菁胶是从田菁中提炼出的天然植物多糖。田菁胶含有大量极性的羟基,具有良好的水溶性、弹性和粘结性能。田菁胶的极性的羟基利于形成氢键,从而缓解体积效应。另一方面,田菁胶醚键的孤对电子可与锂离子形成络合点,锂离子可在田菁胶的络合点之间移动,实现锂离子的有效转移。田菁胶系粘结剂可改善锂离子电池负极材料的高倍率性能以及循环稳定性能、延长电池使用寿命。

[0017] 所述田菁胶水系粘结剂,为式1所示的田菁胶及其衍生物;



式1

其中,R-为H或者 CH_2COO^- ;

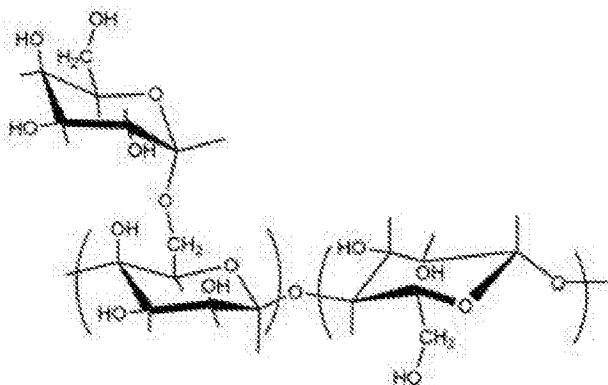
分散体系为去离子水。

[0018] 所述的田菁胶及其衍生物的粘度范围为200-1300 mPa.s。

[0019] 上述田菁胶水系粘结剂可作为锂离子电池负极材料用粘结剂,锂离子电池负极材料的组成成分按质量百分比为:

活性材料:导电剂:粘结剂=(50-80):(10-30):(10-20);

其中,粘结剂为式1所示的田菁胶及其衍生物,分散体系为去离子水;



式1

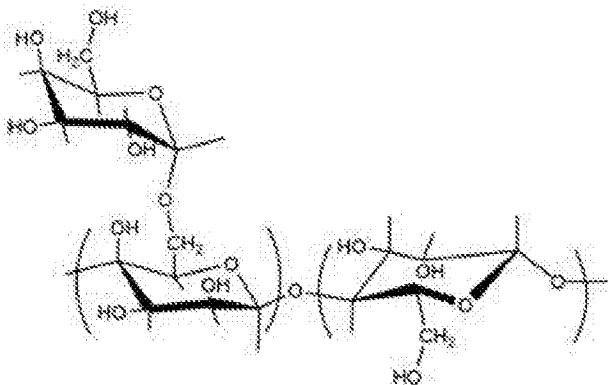
其中,R-为H或者 CH_2COO^- 。

[0020] 所述活性材料选自硅负极、石墨负极、硫化物；

所述导电剂选自乙炔黑、超导电炭黑。本发明中所用的粘结剂通常先配置成1-3wt%的溶液,用于制备锂离子电池的电极材料,制备过程中以去离子水作为稀释剂来调配浆料的稀稠。所述锂离子电池的负极材料组成成分按质量百分比为,活性材料:导电剂:粘结剂=50-80:10-30:10-20。锂离子电池负极活性材料,包括硅负极、石墨负极和硫化物,导电剂优选为乙炔黑或超导电炭黑。制备时混浆时间不少于30分钟,涂膜厚度为100-200 μm (优选100nm),烘膜温度为60-80 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0021] 锂离子电池负极材料用田菁胶水系粘结剂的制备方法,包括以下步骤:

步骤1:将式1的田菁胶或田菁胶衍生物配置成1-3wt%的水溶液;



式1

其中,R-为H或者 CH_2COO^- ;

步骤2:将活性物质和导电剂置于研钵中研磨5-10分钟;

步骤3:将步骤1中制备的粘结剂滴加于步骤2的混合物中,两者质量比为1:10-1:5,研磨至粘结剂均匀的混合于活性物质和导电剂;

步骤4:滴加去离子水于步骤3得到的混合物中,再充分研磨20-30分钟;

步骤5:将步骤4得到混合物倒于Cu片上,均匀涂布;

步骤6:将步骤5得到的铜片迅速鼓风干燥以去除水,得到极片,极片真空干燥;

步骤7:将真空干燥过的极片裁片称重后即可装配电池。

[0022] 实施例1

先将黏度为200 mPa.s壳聚糖配置成1 wt%的水溶液。称取70 mg纳米Si和30.0mg的乙

炔黑置于研钵中,研磨10分钟,然后滴加0.20g的1 wt%的田菁胶水溶液。研磨5分钟至粘结剂均匀的混合于Si粉和碳粉后,滴加1 mL去离子水,再充分研磨15-10分钟。将糊状的混合物倒于Cu片上,用 100 μ m的刮刀均匀涂布,迅速至于60℃的鼓风干燥箱中,五分钟后取出。然后将极片放入真空干燥箱中,80℃恒温真空干燥6h。将真空干燥过的极片裁片称重后,将之在手套箱中组装在2032电池壳内,以锂片为正极,以聚乙烯膜为隔膜,以1mol/L LiPF₆ EC/DMC/DEC (v/v/v=1/1/1) 为电解液组装电池进行恒电流充放电测试。

[0023] 实施例2

与实例1不同的是利用黏度为650 mPa.s的田菁胶作为粘结剂。

[0024] 实施例3

与实例1不同的是利用黏度为1300 mPa.s的田菁胶作为粘结剂。

[0025] 实施例4

与实例1不同的是利用黏度为400 mPa.s的羧甲基田菁胶作为粘结剂。

[0026] 实施例5

与实例1不同的是利用黏度为700 mPa.s的羧甲基田菁胶作为粘结剂。

[0027] 实施例6

先将黏度为650 mPa.s田菁胶配置成3 wt%的水溶液。称取90mg石墨和10mg的乙炔黑于研钵中,研磨10分钟,然后滴加0.20g的3 wt% 田菁胶水溶液。研磨5分钟至粘结剂均匀混合后,滴加1.5mL去离子水,再充分研磨15-10分钟。将糊状的混合物倒于Cu片上,用 100 μ m的刮刀均匀涂布,迅速至于70℃的鼓风干燥箱中,五分钟后取出。然后将极片放入真空干燥箱中,80℃恒温真空干燥6h。将真空干燥过的极片裁片称重后,将之在手套箱中组装在2032电池壳内,以锂片为对电极,以聚乙烯膜为隔膜,以1mol/L LiPF₆ EC/DMC/DEC (v/v/v=1/1/1) 为电解液组装电池进行恒电流充放电测试。

[0028] 实施例7

先将黏度为800 mPa.s田菁胶配置成2wt%的水溶液。称取50mg纳米SnS₂和20mg的乙炔黑于研钵中,研磨10分钟,然后滴加0.20g的2wt% 田菁胶水溶液。研磨5分钟至粘结剂均匀混合后,滴加1.5 mL去离子水,再充分研磨15-10分钟。将糊状的混合物倒于Cu片上,用 100 μ m的刮刀均匀涂布,迅速至于70℃的鼓风干燥箱中,五分钟后取出。然后将极片放入真空干燥箱中,80℃恒温真空干燥6h。将真空干燥过的极片裁片称重后,将之在手套箱中组装在2032电池壳内,以锂片为对电极,以聚乙烯膜为隔膜,以1mol/L LiPF₆ EC/DMC/DEC (v/v/v=1/1/1) 为电解液组装电池进行恒电流充放电测试。

[0029] 对比例1

与实例1不同的是利用PVDF作为粘结剂,用N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为稀释溶剂,相应的烘膜温度升高至120℃(真空干燥)。

[0030] 对比例2

与实例1不同的是利用黏度为200-1300mPa.s的羧甲基纤维素(CMC)作为粘结剂。

[0031] 下面通过充放电循环和交流阻抗图谱对本发明提出的田菁胶系粘结剂的负极材料的电化学性能进行测试和表征。

[0032] 1、循环性能测试

图1为本发明实施例1及对比例2硅负极在100mA/g的充放电电流密度下的循环性能测

试曲线。

[0033] 表1为本发明实施例及对比例硅电极在 200mA/g的充放电电流密度下的循环性能测试。

表 1

Binder	First discharge capacity (mAh/g)	First charge capacity (mAh/g)	First coulomb efficiency (%)	200 th discharge capacity (mAh/g)
PVDF	2757	1883	68.3	18
CMC	2948	2398	81.3	38
Sesbania gum-200	2943	2342	86.4	613
Sesbania gum-650	3024	2656	87.8	806
Sesbania gum-1300	3057	2658	86.9	795
Carboxymethyl Sesbania Gum-400	3282	2876	87.6	823
Carboxymethyl Sesbania Gum-700	3640	3203	88.0	879

[0034] 表1为其相应的容量及充放电效率。从表1可以看出,羧甲基田菁胶的首次放电容量高达3640 mAh/g,和Si的理论容量4200mAh/g相近。PVDF作为粘结剂的首次效率仅为68.3%,而CMC及壳聚糖系粘结剂的首次效率分别在81%和86%以上。在第200次循环时,PVDF和CMC作粘结剂的电极放电容量均低于50 mAh/g。而田菁胶系粘结剂的电极的放电容量要远远好于它们。如,黏度200mPa.s的田菁胶为613 mAh/g,黏度650mPa.s的田菁胶为806 mAh/g,黏度1300mPa.s的田菁胶为795 mAh/g,黏度400mPa.s的羧甲基田菁胶为823 mAh/g,黏度700mPa.s的羧甲基田菁胶为879 mAh/g。因此田菁胶及其衍生物粘结剂循环性能保持好,200循环后放电容量均高于500 mAh/g。

表2为本发明实施例及对比例硅电极在1000mA/g的充放电电流密度下的循环性能测试。

Binder	First discharge capacity (mAh/g)	First charge capacity (mAh/g)	First coulomb efficiency (%)	200 th discharge capacity (mAh/g)
PVDF	2659	1762	66.3	7
CMC	2856	2287	80.1	28
Sesbania gum-200	2869	2401	83.7	569
Sesbania gum-650	2921	2309	83.9	687
Sesbania gum-1300	3023	2623	86.8	703
Carboxymethyl Sesbania Gum-400	3107	2702	87.1	662
Carboxymethyl Sesbania Gum-700	3286	2886	87.8	735

[0035] 从表2中可以看出,在高的放电电流密度下,相比PVDF和CMC,本发明提出的田菁胶系粘结剂制备的电极仍然表现出了优越的性能。羧甲基田菁胶的首次放电容量仍能达3286mAh/g,首次效率为87.8%。在第200循环时,PVDF及CMC作粘结剂的电极分别为7和28mAh/g,而黏度200 mPa.s的田菁胶为569mAh/g,黏度650mPa.s的田菁胶为687mAh/g,黏度1300mPa.s的田菁胶为703mAh/g,黏度400mPa.s的羧甲基田菁胶为662 mAh/g,黏度700mPa.s的羧甲基田菁胶为735mAh/g。因此田菁胶系粘结剂表现出较好的电化学性能。

[0036] 2、交流阻抗测试

图2为本发明实施例1及对比例2硅电极在5次循环后的交流阻抗测试的Nyquist图。高频区的圆弧代表电荷转移电阻,其直径大小表现反应电阻值的大小。对比不同粘结剂Nyquist图的高频圆弧半径可以发现,CMC作粘结剂在5次循环后的电荷转移电阻最大,羧甲基田菁胶粘结剂电极的电荷转移电阻最小。

[0037] 本发明的内容不限于实施例所列举,本领域普通技术人员通过阅读本发明说明书而对本发明技术方案采取的任何等效的变换,均为本发明的权利要求所涵盖。

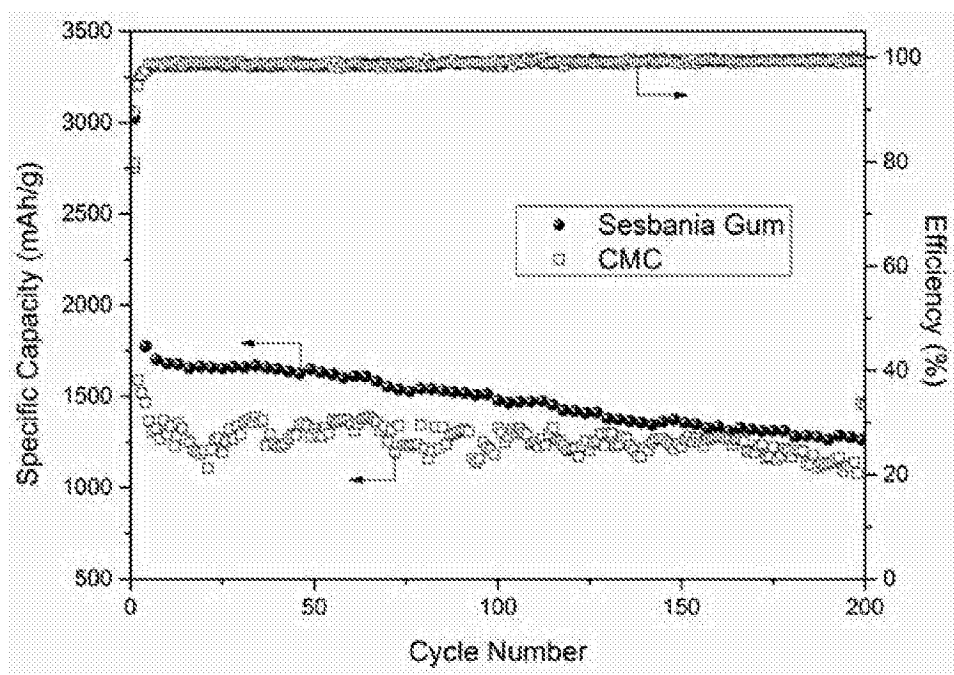


图1

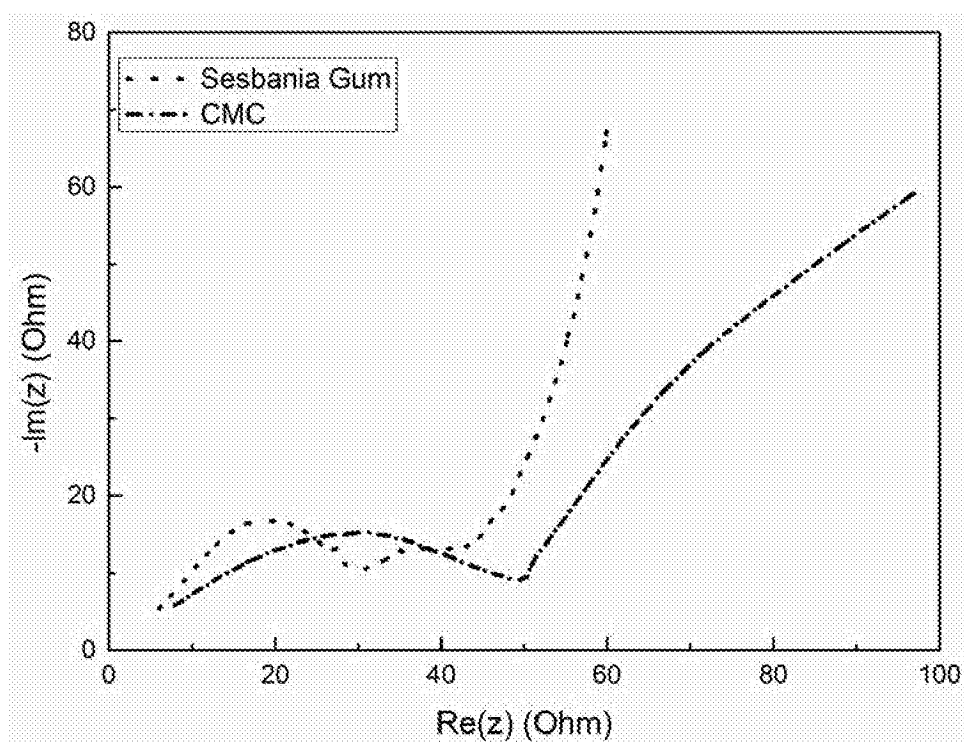


图2