



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104600318 B

(45)授权公告日 2017.05.10

(21)申请号 201510061226.7

H01M 10/0565(2010.01)

(22)申请日 2015.02.05

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104600318 A

CN 101677139 A,2010.03.24,

CN 104081568 A,2014.10.01,

CN 102146140 A,2011.08.10,

CN 103050705 A,2013.04.17,

CN 103000866 A,2013.03.27,

CN 101312257 A,2008.11.26,

CN 1272228 A,2000.11.01,

CN 101662041 A,2010.03.03,

王金霞等.纤维素的化学改性.《Paper and Paper Making》.2011,第30卷(第8期),

(43)申请公布日 2015.05.06

(73)专利权人 天津市捷威动力工业有限公司  
地址 300380 天津市西青区西青汽车工业区开源路11号

(72)发明人 张越超 曹建坤 高秀玲 王立仕

审查员 刘娟娟

(74)专利代理机构 天津滨海科纬知识产权代理有限公司 12211

代理人 张会雪

(51)Int.Cl.

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/058(2010.01)

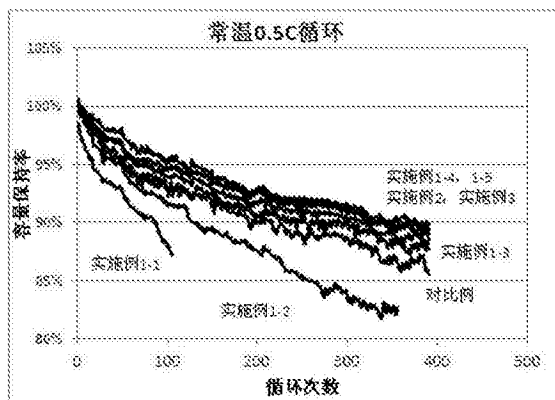
权利要求书3页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

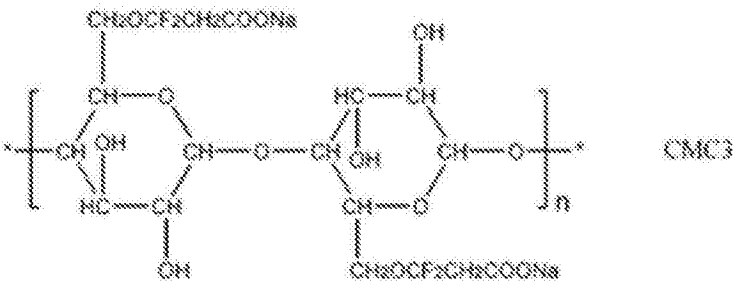
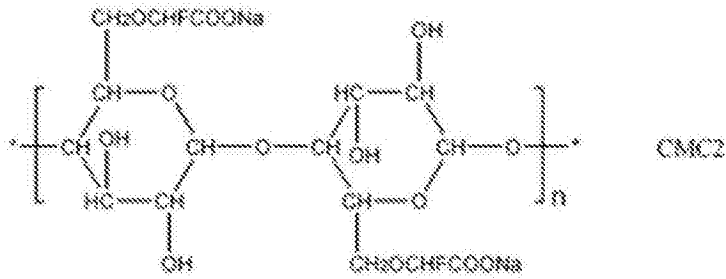
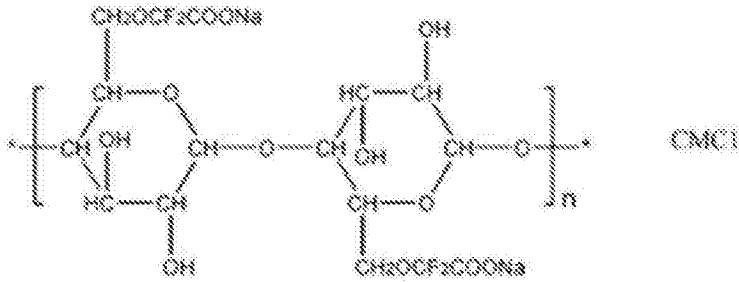
改性CMC及其凝胶电池

(57)摘要

本发明涉及改性CMC及其凝胶电池,本发明提供了改性CMC用于改善水系凝胶电池负极和隔膜的粘结强度的用途;本发明提供的凝胶电池包含正极、负极、隔膜和电解液,所述负极的制备中,所用到的粘结剂为改性CMC与SBR的组合,溶剂为去离子水。本发明将凝胶电池技术应用于水系电池,结合二者的优点,具有重要的研究和实践意义。本发明的改性CMC与隔膜的P(VDF-HFP)涂层亲和性好,使用热冷压即可将水性负极与隔膜强力粘结,制作工艺简单、电池性能优异。

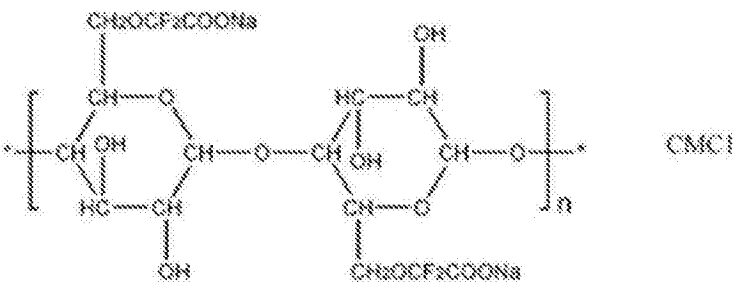


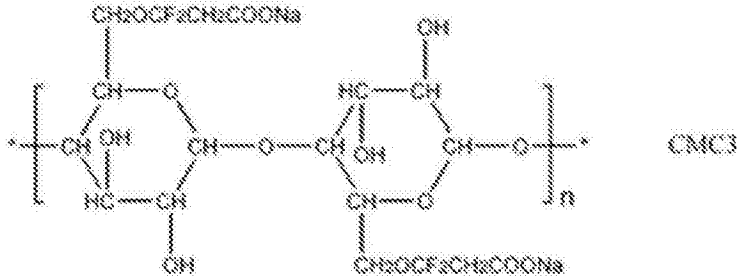
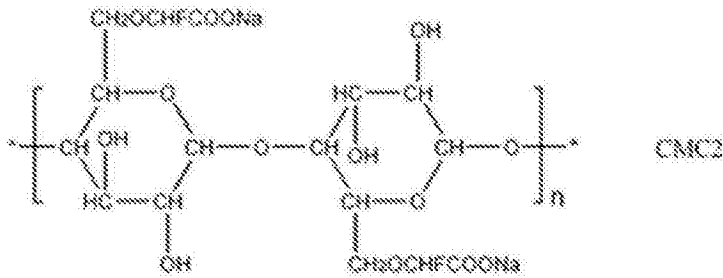
1. 改性CMC用于改善水系凝胶电池负极和隔膜的粘结强度的用途；其特征在于：其中该改性CMC为：CMC1、CMC2或CMC3；该CMC1、CMC2、CMC3化学结构如下：



n = 500—2000。

2. 一种用于凝胶电池的负极粘结剂改性CMC，其特征在于：该改性CMC为：CMC1、CMC2或CMC3；该CMC1、CMC2、CMC3化学结构如下：





$n=500-2000$ 。

3. 一种凝胶电池,其特征在于:该凝胶电池包含正极、负极、隔膜和电解液,所述负极的制备中,所用到的粘结剂为权利要求2所述改性CMC与SBR的组合,溶剂为去离子水。

4. 根据权利要求3所述凝胶电池,其特征在于:该凝胶电池所用到的原料为:

① 正极

金属集流体:铝箔;

正极活性材料:锂过渡金属复合氧化物;质量占正极活性材料、导电剂、粘结剂三者总质量的90%-97%;所述锂过渡金属复合氧化物为 $LiM_xO_y$ 或者是 $LiM_xPO_4$ ,M通常是一种或几种过渡金属的组合;

导电剂:炭黑或导电石墨中的一种或两种;

粘结剂:PVDF;

溶剂:NMP;

② 负极

金属集流体:铜箔;

负极活性材料:锂合金、石油焦、活性炭、石墨、碳纤维或碳纳米管中的一种或两种以上的组合;质量占负极活性材料、导电剂、粘结剂三者总质量的90%-97%;

导电剂:炭黑或导电石墨中的一种或两种;

粘结剂:改性CMC与SBR的组合;

溶剂:去离子水;

③ 隔膜

聚烯烃基底、P(VDF-HFP)涂层微孔隔膜;

④ 电解液

电解液溶剂:所述电解液溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、 $\alpha$ -丁内酯、 $\alpha$ -戊内酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、二乙氧基乙烷、1,3-二氧戊烷中两种或两种以上的组合;

电解液锂盐: $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiClO_4$ 、 $LiBOB$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $Li(CF_3SO_2)_3$ 中的一种或两种以

上的组合；

成膜添加剂：碳酸亚乙烯酯和亚硫酸丙烯酯中的一种或二者的组合。

5. 权利要求4所述凝胶电池的制备方法，其特征在于：包括如下步骤：

①将正负极片与隔膜卷绕成电芯，封装于铝塑膜内；②在真空条件下，将电解液注入铝塑膜内并封口；③常温静置24小时以便于电解液浸润极片和隔膜；④电池热冷压，实现复合。

6. 根据权利要求5所述凝胶电池的制备方法，其特征在于：所述热冷压参数为：热压70-100℃，0.5-1.5MPa，2-10min；冷压0-40℃，0.1-1.5MPa，1-10min。

7. 根据权利要求6所述凝胶电池的制备方法，其特征在于：热压温度为90-100℃。

8. 根据权利要求7所述凝胶电池的制备方法，其特征在于：热压温度为90℃。

## 改性CMC及其凝胶电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池,特别涉及一种改性CMC及其凝胶电池。

### 背景技术

[0002] 水系负极电池的优点:(1)使用水做溶剂,成本低、污染小。(2)水系负极粘结剂(CMC和SBR)电阻大于油系粘结剂(PVDF),因此在由短路引起的安全问题上,如重物冲击、针刺等,水系负极表现出比油系负极更高的安全性能。

[0003] 凝胶电池的优点:(1)凝胶电池将极片和隔膜粘到一起,使极片和隔膜间的界面更加贴紧、均匀,锂离子传递路径更加顺畅;使电解液分布非常均匀,电解液在电池不同区域的消耗也更为平均,因此电性能,尤其是循环性能的一致性表现优异。(2)由于凝胶层保液性能好,因此凝胶电池几乎不需要游离电解液用于维持循环,相比液态电池,漏液风险非常小。(3)凝胶电池比液态电池硬度高,更加便于后期组装加工。

[0004] 凝胶电池的制作工艺主要包括热冷压复合(专利申请200910043615.1)、现场聚合(专利申请201010591709.5)、凝胶电解液涂覆(专利申请01111388.X)三种。热冷压复合技术工艺简单,设备、环境投入小,制造效率高,在国内得到最广泛的应用。产业化的制造方式是:将P(VDF-HFP)的溶液涂覆于隔离膜上烘干后得到聚合物涂层隔离膜;再按常规方式将极片和隔离膜组装、注液;然后对电池热冷压,将隔膜和极片粘到一起。

[0005] 将凝胶电池技术应用于水系电池,结合二者的优点,具有重要的研究和实践意义。

[0006] 但隔膜上的P(VDF-HFP)涂层,与极片里的粘结剂PVDF化学组成和结构相近,热冷压后粘结效果最好,因此P(VDF-HFP)涂层隔膜最适用于油系电池体系。水系电池体系中的负极粘结剂为CMC和SBR。CMC是羧甲基纤维素钠,主要成分为C、H、O、Na;SBR是丁苯橡胶,主要成分为C、H,还有微量的交联剂S。P(VDF-HFP)与CMC和SBR几乎没有亲和性,因此热冷压后隔膜只与正极粘结,与负极不粘。

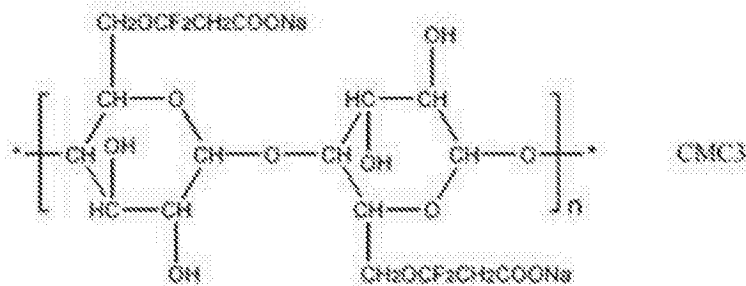
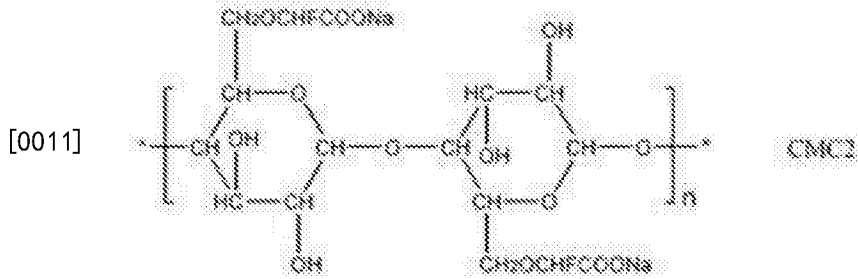
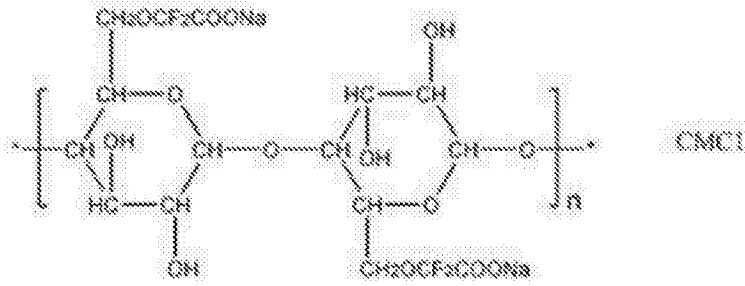
[0007] 这就造成了以下隐患:(1)隔膜与负极间不粘结,更容易聚集充放电产生的气体,造成电性能下降;(2)隔膜与负极不粘结,电解液在隔膜和负极间容易分布不均,造成电性能下降;(3)电芯硬度变低、批次间硬度一致性下降。

### 发明内容

[0008] 为了克服现有技术的不足,本发明要解决的技术问题是:(1)提供一种改性CMC,该改性CMC与P(VDF-HFP)的亲和性较强,在热冷压后就能发生粘结。(2)提供使用该改性CMC的凝胶电池。

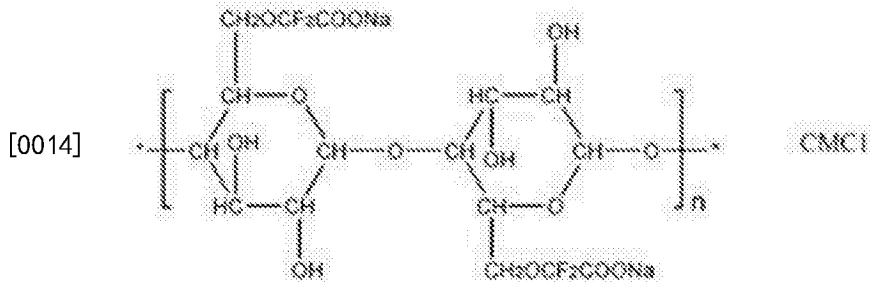
[0009] 本发明采用的技术方案为:

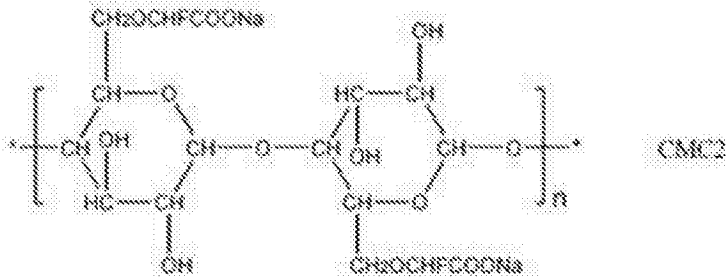
[0010] 本发明提供改性CMC用于改善水系凝胶电池负极和隔膜的粘结强度的用途;其中该改性CMC为:CMC1、CMC2或CMC3;该CMC1、CMC2、CMC3化学结构如下:



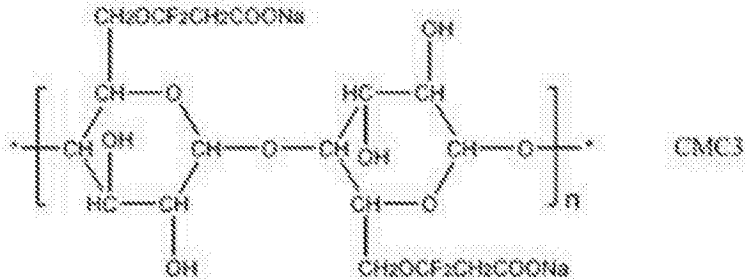
[0012] n=500—2000。

[0013] 本发明还提供一种改性CMC,该改性CMC为:CMC1、CMC2或CMC3;该CMC1、CMC2、CMC3化学结构如下:





[0015]

[0016]  $n=500-2000$ 。

[0017] 本发明还提供了上述改性CMC的制备方法,即:CMC1是将常规CMC的合成原料氯乙酸换成了三氟乙酸;CMC2是将常规CMC的合成原料氯乙酸换成了二氟乙酸;CMC3是将常规CMC的合成原料氯乙酸换成了三氟丙酸。

[0018] 如CMC1的制备方法为:包括如下步骤:①三氟乙酸溶解:将三氟乙酸溶解在酒精中;得三氟乙酸溶液;②碱化:将棉浆(或木浆、或精制棉)、酒精、氢氧化钠溶液混合,搅拌均匀;③醚化:在步骤②所得的碱化产物中加入三氟乙酸溶液,加热搅拌,得到产物;④中和、过滤、洗涤、烘干,即得。

[0019] CMC2的制备方法为将CMC1制备过程中的原料三氟乙酸替换为二氟乙酸;CMC3的制备方法为将CMC1制备过程中的原料三氟乙酸替换为三氟丙酸。

[0020] 本发明还提供了一种凝胶电池,该凝胶电池包含正极、负极、隔膜和电解液,所述负极的制备中,所用到的粘结剂为改性CMC与SBR的组合,溶剂为去离子水。

[0021] 具体地,该凝胶电池所用到的原料为:

[0022] ①正极

[0023] 金属集流体,如铝箔。

[0024] 正极活性材料:锂过渡金属复合氧化物;质量占正极活性材料、导电剂、粘结剂三者总质量的90%-97%;进一步,所述锂过渡金属复合氧化物为 $\text{LiM}_x\text{O}_y$ ,如 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiCoO}_2$ ,或者是 $\text{LiM}_x\text{PO}_4$ ,如 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiVPO}_4$ ;M通常是一种或几种过渡金属的组合。导电剂:炭黑或导电石墨中的一种或两种;

[0025] 粘结剂:PVDF(聚偏氟乙烯);

[0026] 溶剂:NMP(N-甲基吡咯烷酮);

[0027] ②负极

[0028] 金属集流体,如铜箔。

[0029] 负极活性材料:锂合金、碳、石油焦、活性炭、石墨、碳纤维或碳纳米管中的一种或两种以上的组合。质量占负极活性材料、导电剂、粘结剂三者总质量的90%-97%。

[0030] 导电剂:炭黑或导电石墨中的一种或两种。

- [0031] 粘结剂:改性CMC与SBR的组合。
- [0032] 溶剂:去离子水;
- [0033] ③隔膜
- [0034] 聚烯烃基底、P(VDF-HFP)涂层微孔隔膜,优选地,厚度为7-40um,孔隙率为25%-65%,透气度为100-1000sec/100cc。
- [0035] ④电解液
- [0036] 电解液溶剂:所述电解液溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸丁烯酯、 $\alpha$ -丁内酯、 $\alpha$ -戊内酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、二乙氧基乙烷、1,3-二氧戊烷中两种或两种以上的组合。
- [0037] 电解液锂盐:LiPF<sub>6</sub>、LiBF<sub>4</sub>、LiClO<sub>4</sub>、LiBOB、LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、Li(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>中的一种或两种以上的组合;优选地,浓度为0.5-1.5M。
- [0038] 成膜添加剂:碳酸亚乙烯酯(VC)和亚硫酸丙烯酯(PS)中的一种或二者的组合。
- [0039] 优选地,所述改性CMC的添加质量占负极活性材料、导电剂、粘结剂三者总质量的1%-2.5%;所述SBR的添加质量占负极活性材料、导电剂、粘结剂三者总质量的1%-2.5%。
- [0040] 本发明凝胶电池的正极、负极以及电解液均按照常规工艺进行制备。
- [0041] 本发明还提供了该凝胶电池的制备方法,包括如下步骤:
- [0042] ①将正负极片与隔膜卷绕成电芯,封装于铝塑膜内;②在真空条件下,将电解液注入铝塑膜内并封口;③常温静置24小时以便于电解液浸润极片和隔膜;④电池热冷压,实现复合。
- [0043] 优选地,所述热冷压参数为:热压70-100℃,0.5-1.5MPa,2-10min;冷压0-40℃,0.1-1.5MPa,1-10min。更优选地,热压温度为90-100℃,更优选地,热压温度为90℃。
- [0044] 本发明所具有的有益效果:
- [0045] 本发明将凝胶电池技术应用于水系电池,结合二者的优点,具有重要的研究和实践意义。
- [0046] 本发明的改性CMC与隔膜的P(VDF-HFP)涂层亲和性好,使用热冷压即可将水性负极与隔膜强力粘结,制作工艺简单、电池性能优异。

## 附图说明

- [0047] 图1为实施例、对比例的常温0.5C循环曲线。

## 具体实施方式

- [0048] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,但不限定本发明的保护范围。
- [0049] 实施例1—1:
- [0050] 正极的制备:将0.041gPVDF溶于NMP制成胶液;将2.00kg钴酸锂、0.031kg碳黑导电剂、配好的PVDF胶液、适量NMP(1kg左右)搅拌均匀,制成正极浆料。将浆料涂覆在铝箔上,烘干、碾压,剪切成51×551mm大小,并在一端焊接铝极耳。
- [0051] 负极的制备:将0.016kg CMC1溶于去离子水制成胶液,将1.00kg石墨、0.010kg碳黑导电剂、配好的CMC1胶液、SBR(固体质量0.016kg),适量去离子水(0.3kg左右)搅拌均匀,制成负极浆料。将浆料涂覆在铜箔上,烘干、碾压,剪切成53×550cm大小,并在一端焊接镍



极耳。

[0052] 电解液的制备:将EC、PC、EMC按35:5:60的体积比混合,按1.0M的锂盐浓度加入LiPF<sub>6</sub>,分别加入电解液1%质量分数的VC和1%质量分数的PS,搅拌充分制成电解液。

[0053] 电池制作:将制备好的正极、负极和隔膜卷绕成电芯,封装在铝塑包装袋内,经80℃真空烘烤8小时。注液、真空封口。将注液后的电池常温静置24小时,然后进行热冷压。热压参数:60℃,1.3MPa,4min;冷压参数:10℃,1.0MPa,2min。

[0054] 实施例1-2:正极、负极、电解液、电池制作流程与实施例1—1相同。变量:热压温度70℃。

[0055] 实施例1-3:正极、负极、电解液、电池制作流程与实施例1—1相同。变量:热压温度80℃。

[0056] 实施例1-4:正极、负极、电解液、电池制作流程与实施例1—1相同。变量:热压温度90℃。

[0057] 实施例1-5:正极、负极、电解液、电池制作流程与实施例1—1相同。变量:热压温度100℃。

[0058] 实施例2:正极、电解液、电池制作与1—4相同。变量:使用CMC2。

[0059] 实施例3:正极、电解液、电池制作与1—4相同。变量:使用CMC3。

[0060] 对比例:正极、电解液、电池制作与1—4相同。变量:使用常规CMC。

[0061] 测试数据

[0062] ①溶解性能与负极浆料性能

[0063] 表1 溶解性能与负极浆料性能

[0064]

	溶解时间	负极浆料细度	24h后浆料状态	涂布状态
实施例1	CMC1:1.0—1.5h	20—30	未沉降,流变性好	良好
实施例2	CMC2:1.0—1.5h	20—30	未沉降,流变性好	良好
实施例3	CMC3:1.0—1.5h	20—30	未沉降,流变性好	良好
对比例	CMC:1.0—1.5h	20—30	未沉降,流变性好	良好

[0065] 所提及的溶解时间指的是制成胶液所用的时间。

[0066] ②粘结效果和电池性能

[0067] 为了验证粘结效果和电性能,直接将电池充到满电。若粘结良好,负极和隔膜间不会聚集气体,电池容量可以正常发挥;若粘结不好,电池充到较高电压时,产生的气体会聚集、影响电流通过,负极上会出现死区、析锂,电池容量较低。

[0068] 表2 实施例、对比例的粘结效果和电芯性能对比

[0069]

	负极与隔膜 粘结效果	界面	正极克容量发挥 (mAh/g)	循环至300周时 容量保持率
实施例1-1	××	析锂严重	161.7	<80%
实施例1-2	×	析锂较多	163.5	83.3%
实施例1-3	★★	微量析锂	165.1	90.0%
实施例1-4	★★★	不析锂	165.2	91.6%
实施例1-5	★★★	不析锂	164.8	90.8%
实施例2	★★★	不析锂	165.1	91.2%
实施例3	★★★	不析锂	165.2	91.3%
对比例	★	少量析锂	164.0	88.8%

[0070] 说明：×代表粘接差，×的数量越多代表粘接程度越差，★代表粘接好，★的数量越多，代表粘接程度越好。

[0071] 通过表1、表2和图1可以看出：

[0072] 实施例1-1至1-5测试了不同温度对粘结效果和电池性能的影响。实验证明，隔膜上、极片上的胶都需要合适的温度才能发挥出强粘结性。在实验体系下，使用90℃、100℃得到的粘接效果最好。

[0073] 对比实施例1-4和1-5，90℃下的电池容量发挥、循环性能更好，可能是100℃下电解液副反应较多，影响了容量发挥和循环性能。

[0074] 对比实施例1-4、实施例2、实施例3、对比例可知，使用改性CMC可明显改善负极与隔膜的粘结效果，从而改善了容量和循环性能。同时，本发明提出的三种改性CMC对粘接、电性能、循环性能的改善作用接近。

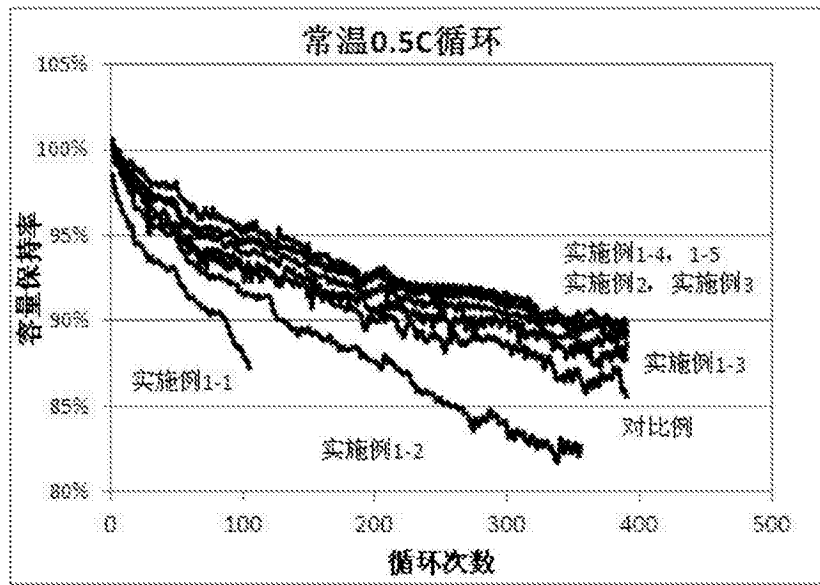


图1