



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105449166 A

(43) 申请公布日 2016. 03. 30

(21) 申请号 201510801013. 3

(22) 申请日 2015. 11. 19

(71) 申请人 上海交通大学

地址 200240 上海市闵行区东川路 800 号

(72) 发明人 王开学 马超 李梅 陈接胜

(74) 专利代理机构 上海科盛知识产权代理有限公司 31225

代理人 陈亮

(51) Int. Cl.

*H01M 4/139*(2010. 01)

*H01M 4/60*(2006. 01)

*H01M 10/054*(2010. 01)

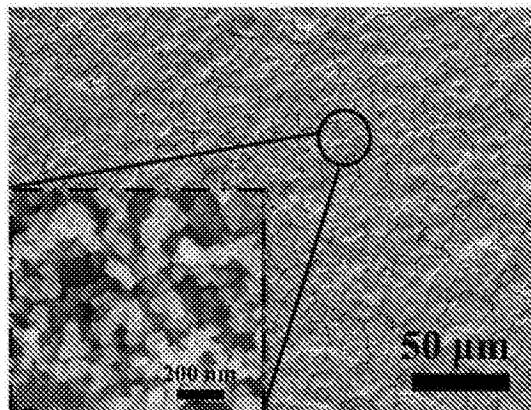
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种钠离子电池用负极极片的制作方法

(57) 摘要

本发明涉及一种钠离子电池用负极极片的制作方法,将活性物质研磨均匀并进行真空干燥,得到用于钠离子电池负极的活性物质材料;将活性物质材料、导电剂、粘结剂按比例调浆后均匀涂于集流体铜箔上,真空干燥、压片,制备得到钠离子电池负极极片。与现有技术相比,本发明制备方法简单。经过电化学测试表征,该负极极片拥有良好的循环稳定性,较高的放电比容量。在 100mA/g 的电流密度下,首次放电容量达 568mAh/g,50 次循环后仍稳定在 194mAh/g,同时具有良好的经济效益,适合大规模生产。



1. 一种钠离子电池用负极极片的制作方法,其特征在于,该方法采用以下步骤:

(1)将活性物质研磨均匀并进行真空干燥,得到用于钠离子电池负极的活性物质材料;

(2)将活性物质材料、导电剂、粘结剂按比例调浆后均匀涂于集流体铜箔上,真空干燥、压片,制备得到钠离子电池负极极片。

2. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用负极极片的制作方法,其特征在于,步骤(1)中所述的活性物质选自乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸二钠、乙二胺四乙酸四钠、乙二胺四乙酸铁钠或乙二胺四乙酸二钠镁的一种或几种。

3. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用负极极片的制作方法,其特征在于,步骤(1)中所述的活性物质优选乙二胺四乙酸。

4. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用负极极片的制作方法,其特征在于,步骤(1)中研磨均匀的活性物质在60-150℃真空干燥6-10h。

5. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用负极极片的制作方法,其特征在于,步骤(2)中所述的导电剂为超导炭黑、导电石墨或科琴黑中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用负极极片的制作方法,其特征在于,步骤(2)中所述的粘结剂为聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素或海藻酸钠中的一种或几种。

7. 根据权利要求1或5或6所述的一种钠离子电池用负极极片的制作方法,其特征在于,步骤(2)中活性物质、导电剂和粘结剂的质量比为(4-8):(5-1):1。

8. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池用负极极片的制作方法,其特征在于,步骤(2)中真空干燥压力为1-6Pa,温度为60-150℃,时间为5-12h。

## 一种钠离子电池用负极极片的制作方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池技术领域,尤其是涉及一种钠离子电池用负极极片的制作方法。

### 背景技术

[0002] 随着能源危机的日益凸显,大力发展新型储能系统成为当下科研工作者的研究热点之一。新能源作为新型产业的支柱,各种各样的新型储能系统电子元件的发展受到众多行业的关注。从便携式电子设备、移动手机、笔记本电脑,到动力汽车等,人们对二次电池的需求也随之变大。传统的二次电池比能量较低,已经无法满足人们的需求,因此,开发下一代新型高比能量的储能系统显得尤为重要。

[0003] 近些年来,锂离子电池技术得到了蓬勃的发展,大量的锂离子电池器件也被广泛应用。然而,在锂离子电池中,作为不可缺少的锂元素在地球上的储量丰度较低。随着锂离子电池的广泛应用,锂元素的需求量也逐年增加。因此,对开采开发锂也提出了更高的要求,同时,这也将会对大规模生产可充电锂离子电池储能器件起到一定程度的抑制作用。钠元素,同锂元素在元素周期表中属同一主族元素。钠元素不仅在地壳中的储量丰富,在海水中的储量也相当大。在电化学反应中动力学行为相似,因此我们可以将钠元素代替锂元素大规模生产廉价易得的可充电钠离子电池。

[0004] Wu Xuehang等(Xuehang Wu,Wenwei Wun,Kaituo Wang,Wen Chen and Dan He. "Synthesis and electrochemical performance of flower-like MnCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> as an anode material for sodium ion batteries" Mater Lett.,2015,147,85-87.)报道了一种类似于花形状的钴酸锰材料作为钠离子电池的负极材料,在50mA/g电流密度下,充放电40圈循环后,放电比容量保持在244mAh/g。虽然这种负极材料所得到的电性能具有一定的优势,但是金属氧化物在脱/嵌钠离子时,活性材料的体积因收缩膨胀而发生巨大的变化,直至活性物质结构塌陷、脱离集流体,而导致电化学性能的衰减。

[0005] Prabakar,S.J.Richard等(Prabakar,S.J.Richard,Jeong,Jaehyang and Pyo, Myoungho. "Nanoporous hard carbon anodes for improved electrochemical performance in sodium ion batteries" Electrochimica Acta,2015,161,23-31.)报道了利用蔗糖制备一种纳米孔硬碳,并将这种碳作为钠离子电池的负极材料,在20mA/g的电流密度下,首次放电比容量为251mAh/g,充放电循环100周后,放电比容量保持在213mAh/g。然而,这种活性物质的制备方法复杂,工艺冗长,难以实现工业化生产。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的就是为了解决上述现有技术存在的缺陷而提供一种放电比容量较高、循环性能稳定、结果重复性好的钠离子电池用负极极片的制作方法。

[0007] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0008] 一种钠离子电池用负极极片的制作方法,采用以下步骤:

[0009] (1)将活性物质研磨均匀并进行真空干燥,得到用于钠离子电池负极的活性物质材料;

[0010] (2)将活性物质材料、导电剂、粘结剂按比例调浆后均匀涂于集流体铜箔上,真空干燥、压片,制备得到钠离子电池负极极片。

[0011] 步骤(1)中所述的活性物质选自乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸二钠、乙二胺四乙酸四钠、乙二胺四乙酸铁钠或乙二胺四乙酸二钠镁等一类螯合物中的一种,优选地,可以采用乙二胺四乙酸。研磨均匀的活性物质在60-150°C真空干燥6-10h。

[0012] 步骤(2)中所述的导电剂为超导炭黑、导电石墨或科琴黑中的一种或几种;粘结剂为聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素或海藻酸钠中的一种或几种。活性物质、导电剂和粘结剂的质量比为(4-8):(5-1):1。中真空干燥温度为60-150°C,时间为5-12h,压力为1-6Pa。

[0013] 将制作得到的钠离子电池负极极片作为测试电极,金属钠作为对电极,组装成CR2016型纽扣电池,其中隔膜为该领域常用玻璃纤维膜,电解液为:1M NaClO<sub>4</sub>/EC:DEC(1:1)+5wt%FEC,测试充放电电流密度为100mA/g。

[0014] 与现有技术相比,本发明以乙二胺四乙酸、乙二胺四乙酸二钠、乙二胺四乙酸四钠、乙二胺四乙酸铁钠、乙二胺四乙酸二钠镁等一类螯合物作为钠离子电池负极用活性物质。上述物质用途广泛,廉价易得。在充放电过程中,钠离子可以在这类螯合物的COOH(M)基团上可以自由的取代H或者金属离子M,并实现自由的嵌入与脱出,作为钠离子电池的负极活性材料,经济效益突出,并且在100mA/g的电流密度下,首次放电比容量为568mAh/g,50次循环后,放电比容量仍保持在194mAh/g以上,具有良好的电化学循环稳定性。本发明提供一种可用于钠离子电池负极的活性物质及负极极片制备,方法简单,易于操作,工艺流程简洁,适用于大规模生产。

## 附图说明

[0015] 图1为实施例1所制备的钠离子电池用负极极片的SEM图;

[0016] 图2为实施例2使用的钠离子电池负极用活性物质的氮气等温吸脱附曲线图;

[0017] 图3为实施例2制备的钠离子电池负极极片装配成电池的首次充放电曲线图;

[0018] 图4为实施例2制备的钠离子电池负极极片装配成电池的循环比容量图;

[0019] 图5为实施例3制备的钠离子电池负极极片装配成电池的循环比容量图。

## 具体实施方式

[0020] 下面结合附图和具体实施例对本发明进行详细说明。

[0021] 实施例1

[0022] 将活性物质乙二胺四乙酸放置于真空干燥箱内,于60°C干燥10h后,作为钠离子电池负极活性材料。将此负极材料、导电剂超导炭黑(SP)、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比6:3:1混合均匀,以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,调浆后均匀涂于集流体铜箔上,放置于真空干燥箱,在60°C下干燥12h后,采用3Pa压力压片,即得钠离子电池用负极极片,图1为钠离子电池用负极极片的SEM图。从图中可以看出,电极片的表面比较均匀,通过局部放大图可以看出,活性物质分散的比较均匀,且粒径大约为50-100nm之间。

[0023] 实施例2

[0024] 将活性物质乙二胺四乙酸二钠放置于真空干燥箱内,于150°C干燥6h后,作为钠离子电池负极活性材料。将此负极材料、导电石墨、粘结剂海藻酸钠(SA)按质量比8:1:1混合均匀,以蒸馏水为溶剂,调浆后均匀涂于集流体铜箔上,放置于真空干燥箱,在150°C下干燥5h后,采用4Pa压力压片,即得钠离子电池用负极极片,图2、3、4分别为钠离子电池负极用活性物质的氮气等温吸脱附曲线图、钠离子电池负极极片装配成电池的首次充放电曲线图以及循环比容量图。从图2活性物质材料乙二胺四乙酸二钠的氮气等温吸脱附曲线可以看出,在中压区域(0.3-0.9),曲线出现一个明显的滞后环,说明该种材料具有一定的介孔结构;高压区(0.9-1.0)吸附曲线有一个明显上扬趋势,吸附量骤然增加,表明该材料中存在着大量的裂隙孔。孔隙的存在,可以更好的润湿活性物质,同时也为钠离子的传输提供了大量的通道。图3为该负极极片组装钠离子电池的首次充放电曲线图,首次放电比容量达到464mAh/g,放电出现转折是的点位分别为1.0V和0.75V左右。图4为电池的充放电循环图。在充放电电流密度为100mA/g下,电池经过电化学活化过程后,第2周的放电比容量衰减至169mAh/g,在接下来的循环中,该电池表现出了良好的循环稳定性,第50周充放电循环后,放电比容量依然较高的保持在155mAh/g且充放电效率(=放电比容量/充电比容量×100%)基本保持在100%左右。

#### [0025] 实施例3

[0026] 将活性物质乙二胺四乙酸四钠放置于真空干燥箱内,于80°C干燥9h后,作为钠离子电池负极活性材料。将此负极材料、科琴黑、粘结剂羧甲基纤维素(CMC)按质量比7:2:1混合均匀,以蒸馏水为溶剂,调浆后均匀涂于集流体铜箔上,放置于真空干燥箱,在80°C下干燥10h后,采用2Pa压力压片,即得钠离子电池用负极极片,将其装配成电池,该电池的循环比容量如图5所示。图5为电池的充放电循环图。在充放电电流密度为100mA/g下,首次放电比容量高达568mAh/g,经过一周的电化学活化过程后,第2周的放电比容量减至206mAh/g,在接下来的循环中,该电池表现出了良好的循环稳定性,第50周充放电循环后,放电比容量依然较高的保持在194mAh/g且充放电效率基本保持在100%左右。

#### [0027] 实施例4

[0028] 将活性物质乙二胺四乙酸铁钠放置于真空干燥箱内,于120°C干燥7h后,作为钠离子电池负极活性材料。将此负极材料、导电剂超导炭黑(SP)、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比4:5:1混合均匀,以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,调浆后均匀涂于集流体铜箔上,放置于真空干燥箱,在120°C下干燥8h后,采用1Pa压力压片,即得钠离子电池用负极极片。

#### [0029] 实施例5

[0030] 将活性物质乙二胺四乙酸二钠镁放置于真空干燥箱内,于100°C干燥8h后,作为钠离子电池负极活性材料。将此负极材料、导电剂超导炭黑(SP)、粘结剂海藻酸钠(SA)按质量比5:4:1混合均匀,以蒸馏水为溶剂,调浆后均匀涂于集流体铜箔上,放置于真空干燥箱,在70°C下干燥11h后,采用6Pa压力压片,即得钠离子电池用负极极片。

[0031] 本实验对实施例1-5所得钠离子电池用负极极片分别组装成CR2016型纽扣电池。该纽扣电池由负极极片为各实施例中所得、对电极金属钠、玻璃纤维隔膜、电解液和外壳组成。其中电解液为:1M NaClO<sub>4</sub>/EC:DEC(1:1体积比,EC:碳酸乙烯酯,DEC:碳酸二乙酯)+5wt%FEC(FEC:氟代碳酸乙烯酯)。

[0032] 采用LAND测试系统分别对由实施例1-5所得钠离子电池负极制备的电池在室温环

境下进行电性能测试。其中,在测试前将钠离子电池放置于40℃的环境中静置2h;测试时,充放电电流密度为100mA/g,充放电截止电压为0.01-3V(vs. Na/Na<sup>+</sup>)。

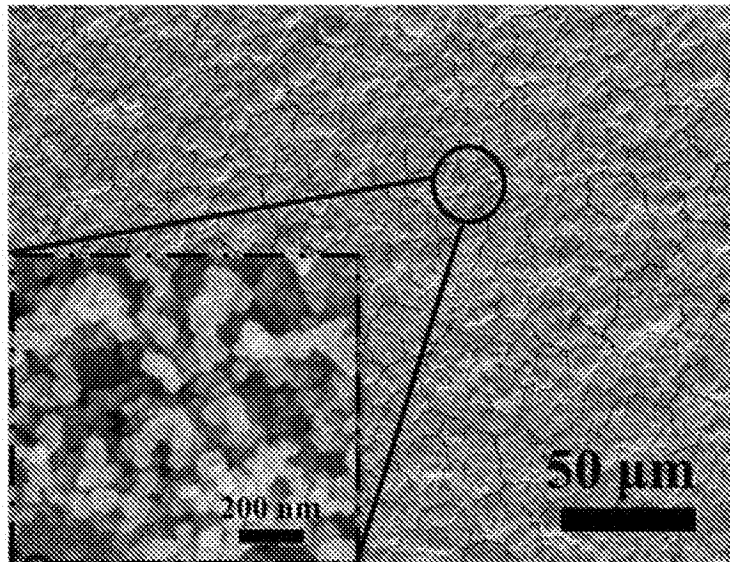


图1

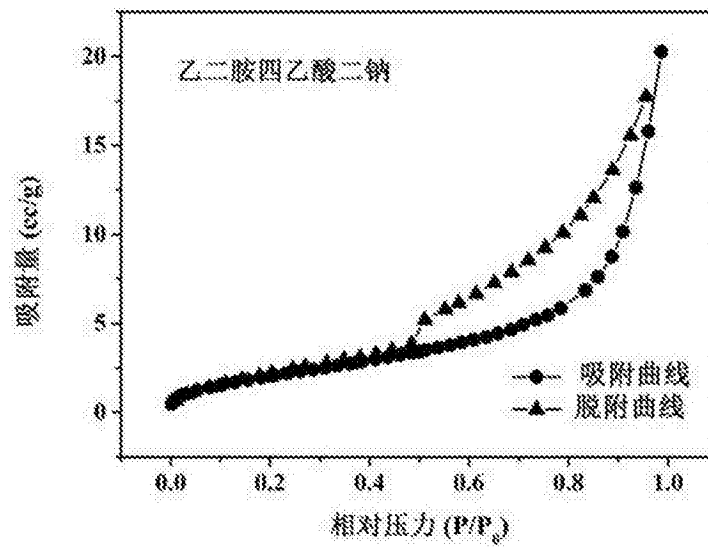


图2

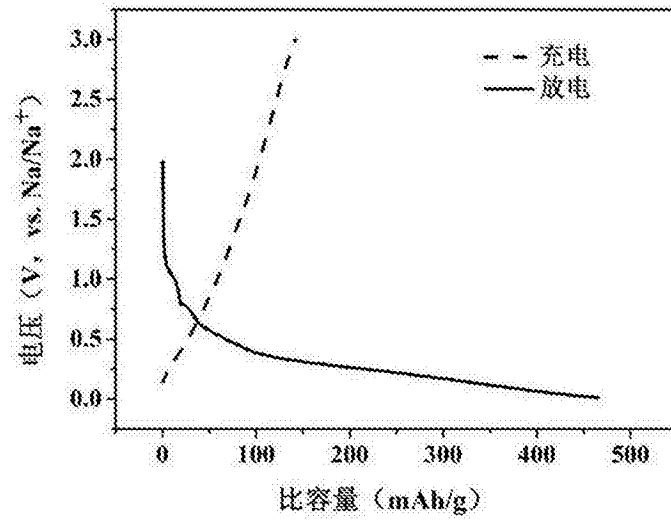


图3

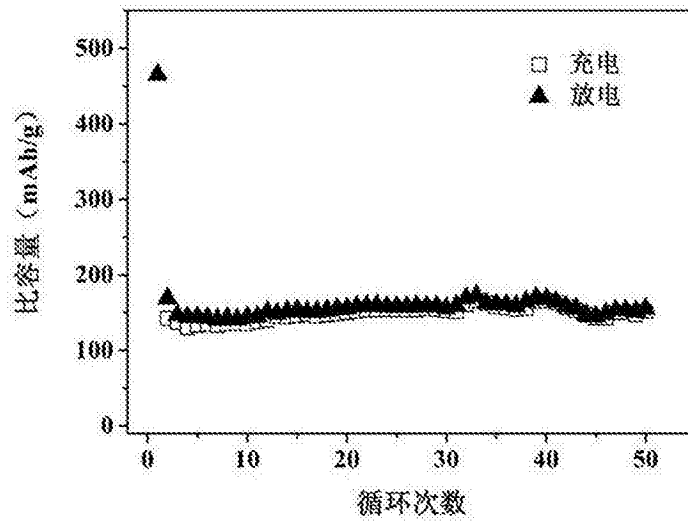


图4



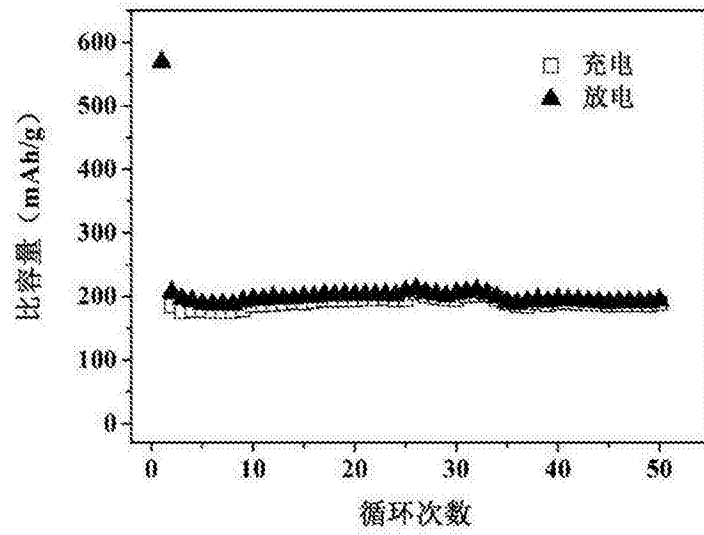


图5