



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112366291 A

(43)申请公布日 2021.02.12

(21)申请号 202010098509.X

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2020.02.18

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 万向一二三股份公司

地址 311215 浙江省杭州市萧山区萧山经
济技术开发区建设二路855号

申请人 万向集团公司

(72)发明人 刘涛 张志剑 宋明 饶绍建

(74)专利代理机构 杭州杭诚专利事务有限公
司 33109

代理人 尉伟敏

(51)Int.Cl.

H01M 4/131(2010.01)

H01M 4/1391(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

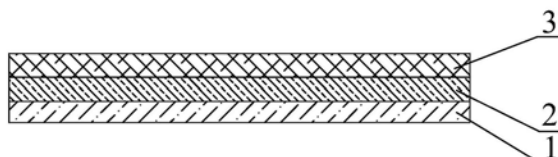
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种高粘结力负极极片及其制备方法、应用

(57)摘要

本发明涉及锂离子电池技术领域,为解决传统锂离子电池负极极片无法兼顾高粘结性和高能量密度的问题,提供了一种高粘结力负极极片及其制备方法、应用,所述高粘结力负极极片,包括负极集流体,依次设置在负极集流体表面的第一负极薄膜和第二负极薄膜,以第一负极薄膜总质量为基准,所述第一负极薄膜中含有2~4wt%的粘结剂;以第二负极薄膜总质量为基准,所述第二负极薄膜中含有0.5~1.5wt%的粘结剂。本发明的高粘结力负极极片基于双层涂覆结构,能够兼顾高粘结性和高能量密度。



1. 一种高粘结力负极极片,其特征在於,包括负极集流体,依次设置在负极集流体表面的第一负极薄膜和第二负极薄膜,以第一负极薄膜总质量为基准,所述第一负极薄膜中含有2~4wt%的粘结剂;以第二负极薄膜总质量为基准,所述第二负极薄膜中含有0.5~1.5wt%的粘结剂。

2. 根据权利要求1所述的一种高粘结力负极极片,其特征在於,所述第一负极薄膜的厚度为10~30 μm ;所述第二负极薄膜的厚度大于30 μm 。

3. 根据权利要求1所述的一种高粘结力负极极片,其特征在於,所述第一负极薄膜和第二负极薄片均由导电剂,粘结剂和负极活性物质组成。

4. 根据权利要求3所述的一种高粘结力负极极片,其特征在於,所述第一负极薄膜和第二负极薄膜中所用负极活性物质选自石墨、硅碳、硅氧、钛酸锂和g-C₃N₄改性钛酸锂中的一种。

5. 根据权利要求4所述的一种高粘结力负极极片,其特征在於,所述g-C₃N₄改性钛酸锂的制备方法为:

(a) 将尿素和钛酸锂按照质量比1:(0.5~1)混合均匀后,置于有盖的坩埚中,并在马弗炉中550~600℃下加热6~8h,升温速率为2.5~3℃/min,得到g-C₃N₄@钛酸锂;

(b) 将g-C₃N₄@钛酸锂和镁粉按照质量比1:(0.15~0.5),在氩气条件下,于600~650℃下加热10~30min,冷却后,用去离子水洗涤2~3次,干燥后得g-C₃N₄改性钛酸锂。

6. 根据权利要求4所述的一种高粘结力负极极片,其特征在於,所述第二负极薄膜中所用导电剂选自碳纳米管,石墨烯,片层石墨和炭黑中的一种或几种。

7. 根据权利要求4所述的一种高粘结力负极极片,其特征在於,所述粘结剂为聚偏氟乙烯或SBR水系粘结剂。

8. 一种如权利要求1-7任一所述的高粘结力负极极片的制备方法,其特征在於,包括以下步骤:

(1) 将导电剂,粘结剂和负极活性物质加入到溶剂中,混合均匀,得到第一负极浆料,将第一负极浆料涂布到负极集流体表面,烘干,形成第一负极薄膜;

(2) 将导电剂,粘结剂和负极活性物质加入到溶剂中,混合均匀,得到第二负极浆料,将第二负极浆料涂布到第一负极薄膜表面,烘干,形成第二负极薄膜,即得高粘结力负极极片。

9. 一种如权利要求1-7任一所述的高粘结力负极极片在锂离子电池中的应用。

一种高粘结力负极极片及其制备方法、应用

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及一种高粘结力负极极片及其制备方法、应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为可充电电池,具有重量轻、能量密度高、无污染、无记忆效应、使用寿命长等优点,目前被广泛应用于新能源汽车。随着锂离子电池能量密度的不断提高,负极片上面密度越来越高($>120\text{g}/\text{m}^2$,单面),极片越来越厚。现有技术方案是将均一的负极浆料一次性涂布到集流体上,烘干后得到负极片。

[0003] 采用一次性涂布得到的负极极片,如果粘结剂比例低,粉料与集流体粘附较差,容易从集流体上脱落。而如果提高浆料中粘结剂含量,则会减小负极活性物质含量比例,而且由于粘结剂导电能力差,过多粘结剂会增大极片内阻,不利于能量密度的提升。

[0004] 中国专利文献上公开了“负极极片及电池”,其申请公布号为CN 108847489A,该发明的负极极片所负载的负极活性材料包括石墨,且所述负极极片满足: $0.27 \leq P \times 1.1/G + 2/VOI \leq 1.3$,其中,P为负极膜片的孔隙率,G为负极活性材料的石墨化度,VOI为负极膜片的OI值。本发明的电池能兼具循环寿命长、能量密度高以及动力学性能优异的特点。但是,该发明的负极极片存在着负极活性材料粘结力差、易脱落的问题。

发明内容

[0005] 本发明为了克服传统锂离子电池负极极片无法兼顾高粘结性和高能量密度的问题,提供了一种具有较高能量密度的高粘结力负极极片。

[0006] 本发明还提供了一种高粘结力负极极片的制备方法,操作简单,对设备无特殊要求,易于产业化。

[0007] 本发明还提供了一种高粘结力负极极片在锂离子电池中的应用。

[0008] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

一种高粘结力负极极片,包括负极集流体(铜箔),依次设置在负极集流体表面的第一负极薄膜和第二负极薄膜,以第一负极薄膜总质量为基准,所述第一负极薄膜中含有2~4wt%的粘结剂;以第二负极薄膜总质量为基准,所述第二负极薄膜中含有0.5~1.5wt%的粘结剂。

[0009] 本发明的高粘结力负极极片基于双层涂覆结构,底层第一负极薄膜与负极集流体直接接触,由于该层中粘结剂比例高,与负极集流体的粘结力强,有效防止了极片上料层的脱落;第二负极薄膜中粘结剂比例较低,有利于离子和电子扩散,同时负极片中总的粘结剂比例并不高,负极活性物质含量比例仍然较高,有利于能量密度的提升。本发明的负极极片能够有效提高负极粉料与集流体的粘结力,防止高面密度情况下,负极粉料与集流体的剥离,能够兼顾高粘结性和高能量密度。

[0010] 作为优选,所述第一负极薄膜的厚度为10~30 μm ;所述第二负极薄膜的厚度大于

30 μm 。

[0011] 作为优选,所述第一负极薄膜和第二负极薄片均由导电剂,粘结剂和负极活性物质组成。

[0012] 作为优选,所述第一负极薄膜和第二负极薄膜中所用负极活性物质选自石墨、硅碳、硅氧、钛酸锂和g-C₃N₄改性钛酸锂中的一种。

[0013] 钛酸锂Li₄Ti₅O₁₂是一种由金属锂和低电位过渡金属钛的复合氧化物,属于AB₂X₄系列,属于尖晶石固溶体。钛酸锂为“零张力”材料,其晶体在嵌入或脱出锂离子时晶格常数和体积变化都很小,作为负极活性物质使用能够使得电池寿命大大延长,充放电循环可达数千次以上。但是钛酸锂的导电性差,大电流放电极化比较严重,因而高倍率下性能不佳。g-C₃N₄具有类似石墨的片层结构,具有较高的导电性,将其改性钛酸锂能够有效提高钛酸锂的导电性,提高锂离子电池在高倍率下的性能。

[0014] 作为优选,所述g-C₃N₄改性钛酸锂的制备方法为:

(a) 将尿素和钛酸锂按照质量比1:(0.5~1)混合均匀后,置于有盖的坩埚中,并在马弗炉中550~600℃下加热6~8h,升温速率为2.5~3℃/min,得到g-C₃N₄@钛酸锂;该步骤中尿素均匀分布在钛酸锂周围,利用热缩聚尿素的方法在钛酸锂周围形成g-C₃N₄包覆层,利用g-C₃N₄的类似石墨的片层结构,提高离子和电子扩散性能,但是g-C₃N₄的氮含量高达57.1at%,储锂性能较差,阻碍了其在锂离子电池中的应用;

(b) 将g-C₃N₄@钛酸锂和镁粉按照质量比1:(0.15~0.5),在氩气条件下,于600~650℃下加热10~30min,冷却后,用去离子水洗涤2~3次,干燥后得g-C₃N₄改性钛酸锂;该步骤利用少量的Mg与g-C₃N₄包覆层中的氮结合生成Mg₃N₂,利用Mg₃N₂与水反应产生氨气快速去除Mg₃N₂杂质,氨气的逸出能够在g-C₃N₄包覆层形成微孔结构,提高材料的比表面积,增强离子和电子扩散性能,同时降低g-C₃N₄@钛酸锂中的氮含量,提高储锂性能。

[0015] 作为优选,所述第二负极薄膜中所用导电剂选自碳纳米管,石墨烯,片层石墨和炭黑中的一种或几种。

[0016] 作为优选,所述粘结剂为聚偏氟乙烯或SBR水系粘结剂。

[0017] 一种高粘结力负极极片在锂离子电池的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将导电剂,粘结剂和负极活性物质加入到溶剂中,混合均匀,得到第一负极浆料,将第一负极浆料涂布到负极集流体表面,烘干,形成第一负极薄膜;

(2) 将导电剂,粘结剂和负极活性物质加入到溶剂中,混合均匀,得到第二负极浆料,将第二负极浆料涂布到第一负极薄膜表面,烘干,形成第二负极薄膜,即得高粘结力负极极片。

[0018] 作为优选,所述溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0019] 一种高粘结力负极极片在锂离子电池中的应用。

[0020] 因此,本发明具有如下有益效果:

(1) 本发明的高粘结力负极极片基于双层涂覆结构,底层第一负极薄膜中粘结剂比例高,与负极集流体的粘结力强,有效防止了极片上料层的脱落;第二负极薄膜中粘结剂比例较低,有利于离子和电子扩散,同时总粘结剂比例并不高,负极活性物质含量比例仍然较高,有利于能量密度的提升,能够兼顾高粘结性和高能量密度;

(2) 本发明并对第一负极薄膜和第二负极薄膜中所用负极活性物质钛酸锂进行g-C₃N₄

改性,有效提高钛酸锂的导电性和嵌锂能力,提高锂离子电池在高倍率下的性能;对双层涂覆结构的负极活性物质做了限定,在两个双层涂覆结构之间形成大量的锂离子迁移路径,减少电解质中锂离子嵌入锂离子电池的负极的阻碍,增加嵌入面积,提高负极的动力学性能;

(3) 制备方法,操作简单,对设备无特殊要求,易于产业化;

(4) 利用本发明的高粘结力负极极片制得的锂离子电池具有优异的电化学循环性能,具有广阔的应用前景。

附图说明

[0021] 图1是本发明高粘结力负极极片的结构示意图。

[0022] 图中:负极集流体1,第一负极薄膜2,第二负极薄膜3。

具体实施方式

[0023] 下面通过具体实施例,并结合附图,对本发明的技术方案作进一步具体的说明。

[0024] 在本发明中,若非特指,所有设备和原料均可从市场购得或是本行业常用的,下述实施例中的方法,如无特别说明,均为本领域常规方法。

[0025] 实施例1

如图1所示,一种高粘结力负极极片,包括负极集流体1,依次设置在负极集流体表面的厚度为20 μm 的第一负极薄膜2和厚度为40 μm 第二负极薄膜3,以第一负极薄膜总质量为基准,第一负极薄膜中含有3wt%的粘结剂;以第二负极薄膜总质量为基准,第二负极薄膜中含有1.0wt%的粘结剂。

[0026] 第一负极薄膜由导电剂SP,聚偏氟乙烯(PVDF)和g-C₃N₄改性钛酸锂组成;

g-C₃N₄改性钛酸锂的制备方法为:

(a) 将尿素和钛酸锂按照质量比1:0.8混合均匀后,置于有盖的坩埚中,并在马弗炉中580 $^{\circ}\text{C}$ 下加热6~8h,升温速率为2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$,得到g-C₃N₄@钛酸锂;

(b) 将g-C₃N₄@钛酸锂和镁粉按照质量比1:0.25,在氩气条件下,于630 $^{\circ}\text{C}$ 下加热15min,冷却后,用去离子水洗涤2次,干燥后得g-C₃N₄改性钛酸锂。

[0027] 第二负极薄片由g-C₃N₄改性钛酸锂,聚偏氟乙烯(PVDF)和碳纳米管组成;

该高粘结力负极极片的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将导电剂SP,聚偏氟乙烯(PVDF)和g-C₃N₄改性钛酸锂按照质量比1:3:96加入到N-甲基吡咯烷酮(NMP),混合均匀,得到第一负极浆料,将第一负极浆料涂布到负极集流体表面,烘干,形成第一负极薄膜;

(2) 将碳纳米管,聚偏氟乙烯(PVDF)和g-C₃N₄改性钛酸锂按照质量比1:1:98加入到N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,混合均匀,得到第二负极浆料,将第二负极浆料涂布到第一负极薄膜表面,烘干,形成第二负极薄膜,即得高粘结力负极极片。

[0028] 实施例2

如图1所示,一种高粘结力负极极片,包括负极集流体1,依次设置在负极集流体表面的厚度为30 μm 的第一负极薄膜2和厚度为40 μm 第二负极薄膜3,以第一负极薄膜总质量为基准,第一负极薄膜中含有2wt%的粘结剂;以第二负极薄膜总质量为基准,第二负极薄膜中

含有1.5wt%的粘结剂。

[0029] 第一负极薄膜由导电剂C50,聚偏氟乙烯(PVDF)和g-C₃N₄改性钛酸锂组成;

g-C₃N₄改性钛酸锂的制备方法为:

(a) 将尿素和钛酸锂按照质量比1:0.5混合均匀后,置于有盖的坩埚中,并在马弗炉中550℃下加热8h,升温速率为3℃/min,得到g-C₃N₄@钛酸锂;

(b) 将g-C₃N₄@钛酸锂和镁粉按照质量比1:0.5),在氩气条件下,于650℃下加热10min,冷却后,用去离子水洗涤3次,干燥后得g-C₃N₄改性钛酸锂。

[0030] 第二负极薄片由g-C₃N₄改性钛酸锂,聚偏氟乙烯(PVDF)和石墨烯组成;

该高粘结力负极极片的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将导电剂C50,聚偏氟乙烯(PVDF)和g-C₃N₄改性钛酸锂按照质量比1:2:97加入到N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,混合均匀,得到第一负极浆料,将第一负极浆料涂布到负极集流体表面,烘干,形成第一负极薄膜;

(2) 将石墨烯,聚偏氟乙烯(PVDF)和g-C₃N₄改性钛酸锂按照质量比1:1.5:97.5加入到N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,混合均匀,得到第二负极浆料,将第二负极浆料涂布到第一负极薄膜表面,烘干,形成第二负极薄膜,即得高粘结力负极极片。

[0031] 实施例3

如图1所示,一种高粘结力负极极片,包括负极集流体1,依次设置在负极集流体表面的厚度为10μm的第一负极薄膜2和厚度为35μm第二负极薄膜3,以第一负极薄膜总质量为基准,第一负极薄膜中含有4wt%的粘结剂;以第二负极薄膜总质量为基准,第二负极薄膜中含有0.5wt%的粘结剂。

[0032] 第一负极薄膜由导电剂C50,聚偏氟乙烯(PVDF)和g-C₃N₄改性钛酸锂组成;

g-C₃N₄改性钛酸锂的制备方法为:

(a) 将尿素和钛酸锂按照质量比1:1混合均匀后,置于有盖的坩埚中,并在马弗炉中600℃下加热6h,升温速率为3℃/min,得到g-C₃N₄@钛酸锂;

(b) 将g-C₃N₄@钛酸锂和镁粉按照质量比1:0.15,在氩气条件下,于600℃下加热30min,冷却后,用去离子水洗涤2次,干燥后得g-C₃N₄改性钛酸锂。

[0033] 第二负极薄片由g-C₃N₄改性钛酸锂,CMC/SBR水系粘结剂,片层石墨和炭黑组成;第一负极薄膜中所用导电剂的电导率大于第二负极薄膜中所用导电剂。

[0034] 该高粘结力负极极片,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将导电剂C50,聚偏氟乙烯(PVDF)和g-C₃N₄改性钛酸锂按照质量比1:4:95加入到N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,混合均匀,得到第一负极浆料,将第一负极浆料涂布到负极集流体表面,烘干,形成第一负极薄膜;

(2) 将片层石墨,炭黑,SBR水系粘结剂和g-C₃N₄改性钛酸锂按照质量比0.2:0.8:0.5:98.5加入到去离子水中,混合均匀,得到第二负极浆料,将第二负极浆料涂布到第一负极薄膜表面,烘干,形成第二负极薄膜,即得高粘结力负极极片。

[0035] 实施例4

如图1所示,一种高粘结力负极极片,包括负极集流体1,依次设置在负极集流体表面的厚度为20μm的第一负极薄膜2和厚度为40μm第二负极薄膜3,以第一负极薄膜总质量为基准,第一负极薄膜中含有3wt%的粘结剂;以第二负极薄膜总质量为基准,第二负极薄膜中

含有1.0wt%的粘结剂。

[0036] 第一负极薄膜由导电剂SP,聚偏氟乙烯(PVDF)和钛酸锂组成;

第二负极薄片由钛酸锂,聚偏氟乙烯(PVDF)和碳纳米管组成;

该高粘结力负极极片的制备方法,包括以下步骤:

(1) 将导电剂SP,聚偏氟乙烯(PVDF)和钛酸锂按照质量比1:3:96加入到N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,混合均匀,得到第一负极浆料,将第一负极浆料涂布到负极集流体表面,烘干,形成第一负极薄膜;

(2) 将碳纳米管,聚偏氟乙烯(PVDF)和钛酸锂按照质量比1:1:98加入到N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,混合均匀,得到第二负极浆料,将第二负极浆料涂布到第一负极薄膜表面,烘干,形成第二负极薄膜,即得高粘结力负极极片。

[0037] 对比例1(单层涂覆结构)

对比例1与实施例1的区别在于,负极集流体表面仅涂覆一层厚度为60 μ m的负极薄膜,以负极薄膜总质量为基准,负极薄膜中含有2.5wt%的PVDF,导电剂,负极活性物质与实施例1中第一负极薄膜和第二负极薄膜所添加种类及用量完全相同。

[0038] 对比例2(钛酸锂未经改性)

实施例2与实施例1的区别在于,第一负极薄膜和第二负极薄膜中所用负极活性物质为钛酸锂,其余工艺完全相同。

[0039] 对比例3(g-C₃N₄@钛酸锂未经脱氮处理)

实施例3与实施例1的区别在于,第一负极薄膜中所用负极活性物质为g-C₃N₄@钛酸锂,无步骤(b)脱氮工序,其余工艺完全相同。

[0040] 分别将采用实施例1-4和对比例1-3的负极极片制得的锂离子电池进行电化学性能测试,测试方法参照企业标准,测试结果如表1所示:

表1.检测结果

性能指标	剥离力(N/m)		电池容量(Ah)	
	辊压后	辊压前	初始	循环 500 次
实施例 1	25.3	18.5	6.89	6.20
实施例 2	26.5	19.6	6.75	6.01
实施例 3	24.2	18.0	6.58	5.89
实施例 4	23.1	17.5	6.48	5.85
对比例 1	14.2	7.6	6.65	4.45
对比例 2	23.5	17.5	6.01	5.21
对比例 3	24.8	16.9	5.95	3.89

由表1可以看出,通过比较对比例1与实施例1-3的数据可以看出,采用本发明双层涂覆结构的负极极片的制得的锂离子电池的粉料与集流体粘附力较大,同时具有优异的电化学循环性能;通过比较对比例2与实施例1-3的数据可以看出,将负极活性物质钛酸锂进行g-C₃N₄改性,有效提高锂离子电池负极的动力学性能;通过比较对比例3与实施例1-3的数据可以看出,未经脱氮处理的g-C₃N₄直接作为钛酸锂包覆层会破坏锂离子电池的电化学循环性能,可能是由于g-C₃N₄在负极活性物质中引入过多的氮,导致锂离子电池的储锂性能降低,导致电化学循环性能变差。

[0041] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并非对本发明作任何形式上的限制,在不超

出权利要求所记载的技术方案的前提下还有其它的变体及改型。

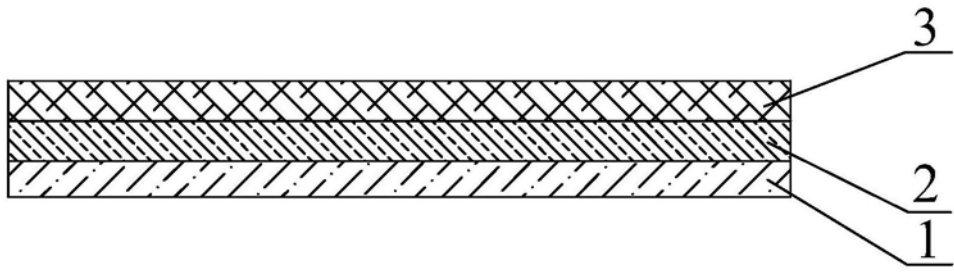


图1