



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114335544 A

(43) 申请公布日 2022.04.12

(21) 申请号 202210005016.6

(22) 申请日 2022.01.05

(71) 申请人 湖南大晶新材料有限公司

地址 426100 湖南省永州市祁阳市高新技术
产业开发区灯塔路科创产业园1.1
期1栋101、104、201、204号

(72) 发明人 宋善林 邓哲 蔡浩 杨琼
李继阳 赵建喜 段冬冬 刘建云

(74) 专利代理机构 长沙大珂知识产权代理事务
所(普通合伙) 43236

代理人 邓文娟

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种水系粘结剂、锂离子电池负极材料及锂离子
电池

(57) 摘要

本发明涉及锂电池技术领域,具体为一种水系
粘结剂、锂离子电池负极材料及锂离子电池,
所述水系粘结剂为聚苯乙烯磺酸锂-丁二烯乳
液,制备时将水、歧化松香酸钠、苯乙烯磺酸锂、
引发剂、磷酸钠加入反应釜中,并降温抽真空使
釜内真空度为-0.1~-0.08MPa,并通入丁二烯反
应4~7h,加入叔十二碳硫醇,反应1~2h,加入终
止剂,再继续搅拌反应0.5~1h,升温到20~30
℃,调整釜内真空度为-0.05~-0.03MPa,继续搅
拌反应0.5~1h,本发明所制备的负极材料在5C
倍率的电流密度下,具有较好的循环稳定性,即
使充放电1000次后仍保持较高的可逆容量,且容
量保持率≥90%。

1. 一种水系粘结剂,其特征在于,所述水系粘结剂为聚苯乙烯磺酸锂-丁二烯乳液。
2. 如权利要求1所述的水系粘结剂,其特征在于,所述聚苯乙烯磺酸锂-丁二烯乳液的制备方法如下:
 - S1:将水、歧化松香酸钠、苯乙烯磺酸锂、引发剂、磷酸钠加入反应釜中;
 - S2:密封反应釜,并降温至 $0\sim 5^{\circ}\text{C}$,抽真空使釜内真空度为 $-0.1\sim -0.08\text{MPa}$;
 - S3:开启搅拌并将气体丁二烯充入到反应釜中,反应 $4\sim 7\text{h}$;
 - S4:加入叔十二碳硫醇,继续搅拌反应 $1\sim 2\text{h}$;
 - S5:加入终止剂,再继续搅拌反应 $0.5\sim 1\text{h}$;
 - S6:升温到 $20\sim 30^{\circ}\text{C}$,调整釜内真空度为 $-0.05\sim -0.03\text{MPa}$,继续搅拌反应 $0.5\sim 1\text{h}$,再经研磨、除铁处理即可获得所述聚苯乙烯磺酸锂-丁二烯乳液。
3. 如权利要求2所述的水系粘结剂,其特征在于,所述引发剂为过氧化氢异丙苯、雕白粉、乙二胺四乙酸二钠中的一种或几种。
4. 如权利要求2所述的水系粘结剂,其特征在于,所述终止剂为二甲基二硫代氨基甲酸钠、亚硝酸钠、多硫化钠、多乙烯多胺中的一种或几种。
5. 如权利要求2所述的水系粘结剂,其特征在于,苯乙烯磺酸锂、丁二烯、歧化松香酸钠、引发剂、磷酸钠、叔十二碳硫醇、终止剂的质量比为 $189.1:54\sim 108:4.62:0.04\sim 0.10:0.24\sim 0.45:0.16:0.02\sim 0.05$ 。
6. 一种锂离子电池负极材料,其特征在于,包括如权利要求1所述的水系粘结剂。
7. 如权利要求6所述的锂离子电池负极材料,其特征在于,还包括纳米碳球/石墨烯复合物、钛酸锂、导电剂。
8. 如权利要求1所述的锂离子电池负极材料,其特征在于,所述纳米碳球/石墨烯复合物的制备方法如下:

将浓度为 $0.1\sim 0.5\text{mol/L}$ 的葡萄糖溶液加入水热反应釜中,升温至 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ 水热反应 $4\sim 6\text{h}$,待反应结束后,将反应生成的沉淀分离后依次用丙酮、乙醇和水洗涤,干燥后研磨得到纳米碳球,将纳米碳球、石墨烯加入水中,超声振荡 $30\sim 50\text{min}$ 后,将溶液加入水热反应釜中,在压强 $2\sim 2.5\text{MPa}$ 和 $180\sim 200^{\circ}\text{C}$ 下反应 $30\sim 50\text{min}$,沉淀分离、水洗后干燥即可。
9. 如权利要求8所述的锂离子电池负极材料,其特征在于,其制备方法如下:

将二氧化钛、氢氧化锂、纳米碳球/石墨烯复合物分散于水中,超声振荡 $2\sim 4\text{h}$ 后将混合物于 $110\sim 120^{\circ}\text{C}$ 下真空干燥 $6\sim 10\text{h}$,再研磨后于 $700\sim 750^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 $8\sim 10\text{h}$,得到活性材料,将活性材料、导电剂、水系粘结剂混合并超声搅拌 $8\sim 10\text{h}$ 得到负极浆料,再将所述负极浆料均匀涂覆于导电基体表面,真空干燥除去溶剂即可。
10. 一种锂离子电池,其特征在于,包括如权利要求9所述的锂离子电池负极材料。

一种水系粘结剂、锂离子电池负极材料及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域,具体为一种水系粘结剂、锂离子电池负极材料及锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池作为新能源汽车的主动动力来源,其性能直接决定新能源汽车的性能。传统燃油车补充燃料的时间一般为2~5分钟,而目前电动汽车充电时间最低为1小时,多则8小时以上。加快充电速度是电动汽车发展迫在眉睫的技术难点,单体电芯的快速充电性能决定了电池包的快速充电性能,所以提升单体电芯的快速充电性是各电池厂家最新的研究方向。

[0003] 文献1:唐新村,何莉萍,陈宗璋,夏熙.恒压-恒流充电容量比值法测定石墨电极中的锂离子扩散系数[J].物理化学学报,2002,(第8期)的研究表明:锂离子在石墨内部的固相扩散是整个电极反应过程的控制步骤,而在锂电池加工过程中,使用有机粘结剂包裹石墨,导致锂离子在石墨内部的固相扩散速率下降,从而导致充电过程极化增加,充电速度变慢,所以提升锂离子在石墨内部的扩散速率能够从根本上提高锂电池的快充性能。

发明内容

[0004] 发明目的:针对上述技术问题,本发明提供了一种水系粘结剂、锂离子电池负极材料及锂离子电池。

[0005] 所采用的技术方案如下:

[0006] 本发明提供了一种水系粘结剂,所述水系粘结剂为聚苯乙烯磺酸锂-丁二烯乳液。

[0007] 进一步地,所述聚苯乙烯磺酸锂-丁二烯乳液的制备方法如下:

[0008] S1:将水、歧化松香酸钠、苯乙烯磺酸锂、引发剂、磷酸钠加入反应釜中;

[0009] S2:密封反应釜,并降温至0~5℃,抽真空使釜内真空度为-0.1~-0.08MPa;

[0010] S3:开启搅拌并将气体丁二烯充入到反应釜中,反应4~7h;

[0011] S4:加入叔十二碳硫醇,继续搅拌反应1~2h;

[0012] S5:加入终止剂,再继续搅拌反应0.5~1h;

[0013] S6:升温到20~30℃,调整釜内真空度为-0.05~-0.03MPa,继续搅拌反应0.5~1h,再经研磨、除铁处理即可获得所述聚苯乙烯磺酸锂-丁二烯乳液。

[0014] 进一步地,所述引发剂为过氧化氢异丙苯、雕白粉、乙二胺四乙酸二钠中的一种或几种。

[0015] 进一步地,所述终止剂为二甲基二硫代氨基甲酸钠、亚硝酸钠、多硫化钠、多乙烯多胺中的一种或几种。

[0016] 进一步地,苯乙烯磺酸锂、丁二烯、歧化松香酸钠、引发剂、磷酸钠、叔十二碳硫醇、终止剂的质量比为189.1:54~108:4.62:0.04~0.10:0.24~0.45:0.16:0.02~0.05。

[0017] 本发明还提供了一种锂离子电池负极材料,包括上述水系粘结剂。

[0018] 进一步地,所述锂离子电池负极材料还包括纳米碳球/石墨烯复合物、钛酸锂、导电剂。

[0019] 本发明中导电剂为市面常见的导电剂,型号可以选自SPUER Li、S-0、KS-6、KS-15、SFG-6、SFG-15、350G、乙炔黑(AB)、科琴黑(KB)、气相生长碳纤维(VGCF)、碳纳米管(CNT)等等。

[0020] 进一步地,所述纳米碳球/石墨烯复合物的制备方法如下:

[0021] 将浓度为0.1~0.5mol/L的葡萄糖溶液加入水热反应釜中,升温至180~200℃水热反应4~6h,待反应结束后,将反应生成的沉淀分离后依次用丙酮、乙醇和水洗涤,干燥后研磨得到纳米碳球,将纳米碳球、石墨烯加入水中,超声振荡30~50min后,将溶液加入水热反应釜中,在压强2~2.5MPa和180~200℃下反应30~50min,沉淀分离、水洗后干燥即可。

[0022] 进一步地,所述锂离子电池负极材料的制备方法如下:

[0023] 将二氧化钛、氢氧化锂、纳米碳球/石墨烯复合物分散于水中,超声振荡2~4h后将混合物于110~120℃下真空干燥6~10h,再研磨后于700~750℃下煅烧8~10h,得到活性材料,将活性材料、导电剂、水系粘结剂混合并超声搅拌8~10h得到负极浆料,再将所述负极浆料均匀涂覆于导电基体表面,真空干燥除去溶剂即可。

[0024] 本发明提供了一种锂离子电池,包括上述锂离子电池负极材料。

[0025] 本发明的有益效果:

[0026] 本发明中水系粘结剂可以用于替代目前常用的锂离子电池负极粘结剂,聚苯乙烯磺酸锂-丁二烯乳液在锂离子电池电解液的溶解下,能够释放出锂离子,释放出的锂离子能够在电池充电时,起到接力作用,在电场作用下更快的进行扩散,从而改善了锂离子电池的快速充电性能,而且制备流程简单,所需设备均为市场成熟设备、生产过程无污染,纳米碳球/石墨烯复合物在石墨烯片层间引入纳米碳球,可以进一步提高负极材料的储锂性能,纳米碳球不仅可以提供较大的比表面以及较短的扩散距离,也可以阻碍活性颗粒的团聚,并提供足够大的空间来缓解体积膨胀,经测试,本发明所制备的负极材料在5C倍率的电流密度下,具有较好的循环稳定性,即使充放电1000次后仍保持较高的可逆容量,且容量保持率 $\geq 90\%$ 。

具体实施方式

[0027] 实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0028] 实施例1:

[0029] 一种水系粘结剂,制备方法如下:

[0030] 将280kg水、4.62kg歧化松香酸钠、189.1kg苯乙烯磺酸锂、0.06kg雕白粉、0.3kg磷酸钠加入反应釜中,密封反应釜,搅拌并降温至0~5℃,抽真空使釜内真空度为-0.1MPa,并将80kg气体丁二烯充入到反应釜中,反应6h,加入0.16kg叔十二碳硫醇,继续搅拌反应2h,加入0.04kg亚硝酸钠,再继续搅拌反应1h,升温到25℃,调整釜内真空度为-0.05MPa,回收未反应完的丁二烯气体,继续搅拌1h,将反应釜内粗液经过砂磨机研磨、除铁机除铁后即可获得聚苯乙烯磺酸锂-丁二烯乳液。

[0031] 一种锂离子电池负极材料包括:

[0032] 纳米碳球/石墨烯复合物50g、钛酸锂5g、导电剂KB 10g、水系粘结剂25g。

[0033] 其中,所述纳米碳球/石墨烯复合物的制备方法如下:

[0034] 将浓度为0.2mol/L的葡萄糖溶液加入水热反应釜中,升温至200℃水热反应4h,待反应结束后,将反应生成的沉淀分离后依次用丙酮、乙醇和水洗涤,干燥后研磨得到纳米碳球,将纳米碳球、石墨烯按质量比1:1加入水中,超声振荡40min后,将溶液加入水热反应釜中,在压强2.5MPa和190℃下反应50min,沉淀分离、水洗后干燥即可。

[0035] 上述锂离子电池负极材料的制备方法如下:

[0036] 将二氧化钛4.4g、氢氧化锂1.06g、纳米碳球/石墨烯复合物50g分散于水中,超声振荡4h后将混合物于120℃下真空干燥10h,再研磨后于750℃下煅烧10h,得到活性材料,将活性材料、导电剂KB、水系粘结剂混合并超声搅拌10h得到负极浆料,再将所述负极浆料均匀涂覆于铜箔集流体表面,真空干燥除去溶剂即可。

[0037] 实施例2:

[0038] 与实施例1基本相同,区别在于,将引发剂替换为过氧化氢异丙苯。

[0039] 实施例3:

[0040] 与实施例1基本相同,区别在于,将终止剂替换为二甲基二硫代氨基甲酸钠。

[0041] 实施例4:

[0042] 与实施例1基本相同,区别在于,一种锂离子电池负极材料包括:

[0043] 人造石墨65g、水系粘结剂25g。

[0044] 将人造石墨、水系粘结剂混合并超声搅拌10h得到负极浆料,再将所述负极浆料均匀涂覆于铜箔集流体表面,真空干燥除去溶剂即可。

[0045] 对比例1

[0046] 对比例1与实施例1基本相同,区别在于,锂离子电池负极材料不含钛酸锂。

[0047] 对比例2

[0048] 对比例2与实施例1基本相同,区别在于,直接加入钛酸锂。

[0049] 锂离子电池负极材料的制备方法如下:

[0050] 将钛酸锂、纳米碳球/石墨烯复合物、导电剂KB、水系粘结剂混合并超声搅拌10h得到负极浆料,再将所述负极浆料均匀涂覆于铜箔集流体表面,真空干燥除去溶剂即可。

[0051] 对比例3

[0052] 对比例3与实施例1基本相同,区别在于,将水系粘结剂替换为10wt%羧甲基纤维素钠溶液。

[0053] 对比例4

[0054] 对比例4与实施例1基本相同,区别在于,将水系粘结剂替换为丁苯橡胶乳液。

[0055] 对比例5

[0056] 对比例5与实施例1基本相同,区别在于,将水系粘结剂替换为10wt%聚乙烯醇溶液。

[0057] 对比例6

[0058] 对比例6与实施例4基本相同,区别在于,将水系粘结剂替换为10wt%羧甲基纤维素钠溶液。

[0059] 性能测试:

[0060] 将本发明实施例1-4、对比例1-6所制备的负极材料作为CR2032锂锰电池的负极，进行充放电比容量、循环性能测试，

[0061] 用CT2001A型蓝电测试系统，对组装的CR2032锂锰电池进行恒流充放电测试，通过恒流充放电测试可获得电极材料的充放电比容量和循环比容量等数据。测试条件：充电截止电压为3V，放电截止电压为1V，电流密度为5C倍率（1C=160mA/g），测试温度在25±1℃。

[0062] 结果如下表1所示：

[0063] 表1：

	首次放电比容量/ (mAh/g)	首次充放电效率/%	1000次循环后放电比容/ (mAh/g)	1000次循环后容量保持率/%
[0064] 实施例 1	1187.2	94.5	1140.9	96.1
实施例 2	1163.8	92.3	1110.3	95.4
实施例 3	1169.4	93.9	1120.3	95.8
实施例 4	744.3	87.4	671.4	90.2
对比例 1	783.4	80.3	870.3	88.5
对比例 2	1052.7	91.5	977.9	92.9
对比例 3	893.4	85.8	770.1	86.2
[0065] 对比例 4	882.7	89.2	751.2	85.1
对比例 5	929.6	84.6	784.6	84.4
对比例 6	682.5	77.2	554.9	81.3

[0066] 由上述测试可知，本发明所制备的负极材料在5C倍率的电流密度下，具有较好的循环稳定性，即使充放电1000次后仍保持较高的可逆容量，且容量保持率≥90%。

[0067] 以上实施例仅用以说明本发明的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的精神和范围。