



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112038570 A

(43) 申请公布日 2020.12.04

(21) 申请号 202011004154.X

H01M 4/02 (2006.01)

(22) 申请日 2020.09.22

(71) 申请人 合肥国轩高科动力能源有限公司
地址 230011 安徽省合肥市新站区岱河路
599号

(72) 发明人 石永倩 林少雄 毕超奇 梁栋栋
蔡桂凡 陈晨 王健 王叶

(74) 专利代理机构 合肥天明专利事务所(普通
合伙) 34115

代理人 张梦媚

(51) Int. Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

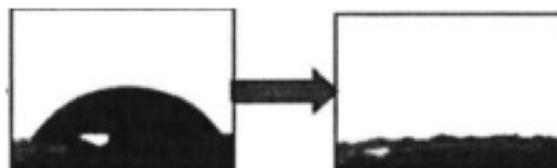
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

硅碳负极浆料、合浆方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种硅碳负极浆料、合浆方法和应用,在合浆过程的硅碳负极浆料中添加有浸润改善添加剂,所述浸润改善添加剂为疏水表面活性剂,提高了采用该硅碳负极浆料涂覆得到的硅碳负极极片的电解液浸润效果,从而提高了通过该硅碳负极浆料涂布制成的扣式电池的循环性能。



1. 一种硅碳负极浆料,其特征在于,所述硅碳负极浆料中添加有浸润改善添加剂,所述浸润改善添加剂为疏水表面活性剂。

2. 如权利要求1所述的硅碳负极浆料,其特征在于,所述疏水表面活性剂选自三聚磷酸钠、硬脂酸钠、乙二醇中的一种。

3. 如权利要求1所述的硅碳负极浆料,其特征在于,所述硅碳负极浆料中,所述浸润改善添加剂和硅碳负极材料的质量比为1:20-40。

4. 如权利要求1-3任一项所述的硅碳负极浆料的合浆方法,其特征在于,包括以下步骤:

将硅碳负极材料和浸润改善添加剂混合,得到均匀的混合物;

将第一粘结剂打胶制成胶液,然后将导电剂加入所述胶液中,依次进行低速预混、高速混合、消泡,得到第一浆料;

将混合物加入所述第一浆料中,依次进行低速预混、高速混合、消泡,得到第二浆料;

向所述第二浆料中加入第二粘结剂溶液,搅拌后消泡,得到硅碳负极浆料。

5. 如权利要求4所述的合浆方法,其特征在于,所述硅碳负极材料:第一粘结剂:第二粘结剂:导电剂的质量比为94-96:1-2:1-2:1-1.5。

6. 如权利要求4所述的合浆方法,其特征在于,所述第一粘结剂选自CMC,所述第二粘结剂选自SBR,所述导电剂选自SP;

所述胶液的质量分数为0.8-1.5%,所述第二粘结剂溶液的质量分数为45-50%。

7. 如权利要求4所述的合浆方法,其特征在于,所述将第一粘结剂打胶制成胶液,然后将导电剂加入所述胶液中,依次进行低速预混、高速混合、消泡,得到第一浆料的具体步骤为:所述将第一粘结剂打胶制成胶液,然后将导电剂加入所述胶液中,先以800-1000rpm低速预混1.5-3min,然后以1900-2000rpm高速混合10-15min,最后以800-1000rpm消泡1-3min,得到固含量在1%-3%的第一浆料。

8. 如权利要求4所述的合浆方法,其特征在于,所述将混合物加入所述第一浆料中,依次进行低速预混、高速混合、消泡,得到第二浆料的具体步骤为:所述将混合物加入所述第一浆料中,先以800-1000rpm低速预混1-3min,然后以1900-2000rpm高速混合10-15min,最后以800-1000rpm消泡1-3min,得到固含量在30%-50%的第二浆料。

9. 如权利要求4所述的合浆方法,其特征在于,所述向所述第二浆料中加入第二粘结剂溶液,搅拌后消泡,得到硅碳负极浆料的具体步骤为:向所述第二浆料中加入第二粘结剂溶液,以1000-1200rpm搅拌3-5min,再800-1000rpm消泡1-3min,得到固含量在30%-55%的硅碳负极浆料。

10. 如权利要求1-3任一项所述的硅碳负极浆料在制备硅碳负极极片中的应用。

硅碳负极浆料、合浆方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种硅碳负极浆料、合浆方法,还涉及一种硅碳负极浆料的应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池是迅速发展起来的新型高能二次电池,主要是其具有诸多优点,随着在便携电子设备和动力汽车等方面应用的迅速发展,迫切需要研发更高的能量密度,更长的循环寿命及更低的制备成本的锂离子电池,其中能量密度是一个关键因素。电池的总质量与正负极材料的容量紧密相关,目前正极材料,比容量均不超过374mAh/g,这意味着提高整体电池的容量,我们必须将目光聚集到负极材料中。

[0003] Si因其超高的理论比容量(3579mAh/g $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$),低的嵌锂电位(小于0.5V Li/Li^+),以及环保、储量丰富等备受关注,被认为下一代高性能锂离子电池负极材料。硅碳复合材料是锂离子电池负极未来发展的重要方向,其制备的硅碳负极是有助于实现高能量密度、高续航能力的重要新型负极材料。

[0004] 然而不断追求电池的高能量密度可能导致电池的容量发挥不出来或倍率性能有所下降,而电解液对极片的浸润性正是导致其性能下降的主要因素之一,因此对电池极片制作工艺提出了更高的要求。压实密度是锂离子电池电极生产过程中一个重要指标,一般来说,压实密度越高,锂离子电池在单位体积可以装入更多的电极,同时还可以提高活性物质总的占比,因此不仅可以提升电池的体积能量密度,同时还可以提高锂电池的质量能量密度。但是,极片压实密度并不是越高对电池性能越好,这是因为压实密度和电极的孔隙率成反比,压实密度越大,材料颗粒之间的挤压程度会越大,极片的孔隙度就会越小,极片的吸收电解液的性能就会越差,电解液越难以浸润,那么直接导致的结果是材料的比容量发挥较低,电池的保液能力较差,电池循环过程中极化大,衰减较大,内阻增加也尤为明显。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明有必要提供一种硅碳负极浆料,通过在浆料中添加疏水表面活性剂作为浸润改善添加剂,提高了采用该硅碳负极浆料涂覆得到的硅碳负极极片的电解液浸润效果,以解决上述问题。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0007] 本发明提供了一种硅碳负极浆料,所述硅碳负极浆料中添加有浸润改善添加剂,所述浸润改善添加剂为疏水表面活性剂。

[0008] 进一步的,所述疏水表面活性剂选自三聚磷酸钠、硬脂酸钠、乙二醇中的一种。

[0009] 进一步的,所述硅碳负极浆料中,所述浸润改善添加剂和硅碳负极材料的质量比为1:20-40,硅碳负极材料的组成为本领域中常规的组成,本发明的一些实施方式中,为 SiO/C 。

[0010] 本发明还提供了一种如前述任一项所述的硅碳负极浆料的合浆方法,包括以下步

骤:

[0011] 将硅碳负极材料和浸润改善添加剂混合,得到均匀的混合物;

[0012] 将第一粘结剂打胶制成胶液,然后将导电剂加入所述胶液中,依次进行低速预混、高速混合、消泡,得到第一浆料;

[0013] 将混合物加入所述第一浆料中,依次进行低速预混、高速混合、消泡,得到第二浆料;

[0014] 向所述第二浆料中加入第二粘结剂溶液,搅拌后消泡,得到硅碳负极浆料。

[0015] 通过在硅碳负极浆料合浆过程中加入浸润改善添加剂,合浆方法简单,条件温和可控。

[0016] 进一步的,所述硅碳负极材料:第一粘结剂:第二粘结剂:导电剂的质量比为94-96:1-2:1-2:1-1.5。

[0017] 进一步的,本发明中所述的第一粘结剂、第二粘结剂和导电剂均可以是本领域中的常规选择,没有特别的限定,优选的,在本发明的一些实施方式中,所述第一粘结剂选自CMC,所述第二粘结剂选自SBR,所述导电剂选自SP;

[0018] 所述胶液的质量分数为0.8-1.5%,所述第二粘结剂溶液的质量分数为45-50%。

[0019] 进一步的,所述将第一粘结剂打胶制成胶液,然后将导电剂加入所述胶液中,依次进行低速预混、高速混合、消泡,得到第一浆料的具体步骤为:所述将第一粘结剂打胶制成胶液,然后将导电剂加入所述胶液中,先以800-1000rpm低速预混1.5-3min,然后以1900-2000rpm高速混合10-15min,最后以800-1000rpm消泡1-3min,得到固含量在1%-3%的第一浆料。

[0020] 进一步的,所述将混合物加入所述第一浆料中,依次进行低速预混、高速混合、消泡,得到第二浆料的具体步骤为:所述将混合物加入所述第一浆料中,先以800-1000rpm低速预混1-3min,然后以1900-2000rpm高速混合10-15min,最后以800-1000rpm消泡1-3min,得到固含量在30%-50%的第二浆料。

[0021] 进一步的,所述向所述第二浆料中加入第二粘结剂溶液,搅拌后消泡,得到硅碳负极浆料的具体步骤为:向所述第二浆料中加入第二粘结剂溶液,以1000-1200rpm搅拌3-5min,再800-1000rpm消泡1-3min,得到固含量在30%-55%的硅碳负极浆料。

[0022] 本发明还提供了如前述任一项所述的硅碳负极浆料在制备硅碳负极极片中的应用。可以理解的是,硅碳负极浆料通过涂布、辊压制成硅碳负极极片的方法为本领域中的常规方法,没有特别的限定,在本发明的一些具体的实施方式中,涂布工序如下:取合适面积的6 μ m铜箔(全部盖住涂布机排气孔)于涂布机上,打开真空泵、涂布机开关,用酒精擦拭铜箔,保证铜箔表面洁净;将硅碳负极浆料转移至铜箔上,均匀摊开至合适的宽度;选择规格为100-150 μ m的刮刀进行涂布;涂布结束后,将极片移入干燥箱进行干燥,干燥温度为85-120 $^{\circ}$ C,干燥时间为2-5h。辊压工序如下:将干燥后的极片头尾裁剪掉,剪成2cm左右宽度的小段,调节辊压机刻度为5-10进行辊压(根据铜箔厚度不同适当调整),辊压前清洗辊压机,辊压后极片应呈中度卷曲状态,且极片表面光滑不掉料。可以理解的是,这里的涂布工序、辊压工序仅用于举例,本领域中常规的涂布、辊压工序均可,这里不再具体阐述。

[0023] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0024] 本发明在硅碳负极浆料合浆过程中添加疏水型表面活性剂作为浸润改善添加剂,

从而提高了电解液的浸润性能,使得由该硅碳负极浆料制得的硅碳负极极片具有较高的能量密度,锂离子电池在充放电过程中具有较高的容量,且锂离子能够在电极材料中很好的扩散,从而在较高的电流密度下有较小的传输阻力,使得锂离子电池具有良好的倍率性能。

附图说明

[0025] 图1为对比例1中所测试的电解液与极片的接触角;

[0026] 图2为实施例1中所测试的电解液与极片的接触角;

[0027] 图3为对比例1和实施例1制得的锂离子电池的循环性能对比。

具体实施方式

[0028] 为了便于理解本发明,下面将结合具体的实施例对本发明进行更全面的描述。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施方式。相反地,提供这些实施方式的目的是使对本发明的公开内容理解的更加透彻全面。

[0029] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施方式的目的,不是旨在于限制本发明。

[0030] 实施例1

[0031] 将3g硅碳负极材料和0.1g乙二醇放入研钵中研磨5min混合均匀,得到活性物质混合料,备用。

[0032] 将CMC打胶制成质量分数为1%的胶液,取6gCMC胶液于干净干燥的合浆罐中,将0.06g导电剂SP加入胶液中,将合浆罐放入合浆机中,先以800rpm转速低速预混1.5min,,然后以1900rpm转速高速混合10min,最后以800rpm转速消泡1min,得到固含量为1.98%的第一浆料;

[0033] 将前述制得的活性物质混合料加入第一浆料中,先以800rpm转速低速预混1min,再以1900rpm转速高速混合10min,最后以800rpm消泡1min,得到固含量位34.06%的第二浆料;

[0034] 向第二浆料中加入0.1g质量分数为48.7%的SBR溶液,以1000rpm转速搅拌3min,再以800rpm消泡1min,得到固含量为34.22%的硅碳负极浆料。

[0035] 对比例1

[0036] 本对比例中硅碳负极浆料的合浆方法和实施例1相比,不添加浸润改善添加剂,即将实施例1中的“活性物质混合料”换为“3g硅碳负极材料”,其他均与实施例1相同。

[0037] 实施例2

[0038] 将3g硅碳负极材料和0.15g乙二醇放入研钵中研磨10min混合均匀,得到活性物质混合料,备用。

[0039] 将CMC打胶制成质量分数为1%的胶液,取6gCMC胶液于干净干燥的合浆罐中,将0.06g导电剂SP加入胶液中,将合浆罐放入合浆机中,先以800rpm转速低速预混2min,,然后以2000rpm转速高速混合10min,最后以1000rpm转速消泡3min,得到固含量为1.98%的第一浆料;

[0040] 将前述制得的活性物质混合料加入第一浆料中,先以1000rpm转速低速预混3min,

再以2000rpm转速高速混合10min,最后以1000rpm消泡3min,得到固含量为33.87%的第二浆料;

[0041] 向第二浆料中加入0.1g质量分数为48.7%的SBR溶液,以1000rpm转速搅拌3min,再以1000rpm消泡3min,得到固含量为34.03%的硅碳负极浆料。

[0042] 实施例3

[0043] 将5g硅碳负极材料和0.15g硬脂酸钠放入研钵中研磨5min混合均匀,得到活性物质混合料,备用。

[0044] 将CMC打胶制成质量分数为1%的胶液,取6gCMC胶液于干净干燥的合浆罐中,将0.06g导电剂SP加入胶液中,将合浆罐放入合浆机中,先以1000rpm转速低速预混3min,,然后以2000rpm转速高速混合15min,最后以1000rpm转速消泡2min,得到固含量为1.98%的第一浆料;

[0045] 将前述制得的活性物质混合料加入第一浆料中,先以1000rpm转速低速预混3min,再以2000rpm转速高速混合15min,最后以1000rpm消泡2min,得到固含量为47.01%的第二浆料;

[0046] 向第二浆料中加入0.2g质量分数为48.7%的SBR溶液,以1200rpm转速搅拌3min,再以800rpm消泡3min,得到为47.04%的硅碳负极浆料。

[0047] 实施例4

[0048] 将5g硅碳负极材料和0.15g三聚磷酸钠放入研钵中研磨5min混合均匀,得到活性物质混合料,备用。

[0049] 将CMC打胶制成质量分数为1%的胶液,取6gCMC胶液于干净干燥的合浆罐中,将0.06g导电剂SP加入胶液中,将合浆罐放入合浆机中,先以1000rpm转速低速预混3min,,然后以2000rpm转速高速混合15min,最后以1000rpm转速消泡3min,得到固含量为1.98%的第一浆料;

[0050] 将前述制得的活性物质混合料加入第一浆料中,先以1000rpm转速低速预混3min,再以2000rpm转速高速混合15min,最后以1000rpm消泡3min,得到固含量为47.01%第二浆料;

[0051] 向第二浆料中加入0.2g质量分数为48.7%的SBR溶液,以1200rpm转速搅拌5min,再以1000rpm消泡3min,得到为47.04%的硅碳负极浆料。

[0052] 实施例5

[0053] 将4g硅碳负极材料和0.15g三聚磷酸钠放入研钵中研磨8min混合均匀,得到活性物质混合料,备用。

[0054] 将CMC打胶制成质量分数为1%的胶液,取6gCMC胶液于干净干燥的合浆罐中,将0.09g导电剂SP加入胶液中,将合浆罐放入合浆机中,先以1000rpm转速低速预混3min,,然后以2000rpm转速高速混合15min,最后以1000rpm转速消泡3min,得到固含量为1.98%的第一浆料;

[0055] 将前述制得的活性物质混合料加入第一浆料中,先以1000rpm转速低速预混3min,再以2000rpm转速高速混合15min,最后以1000rpm消泡3min,得到固含量为41.82%的第二浆料;

[0056] 向第二浆料中加入0.2g质量分数为48.7%的SBR溶液,以1200rpm转速搅拌5min,

再以1000rpm消泡3min,得到固含量为41.95%的硅碳负极浆料。

[0057] 测试例

[0058] 1、将实施例1-5和对比例1中的硅碳负极浆料分别制成硅碳负极极片,具体涂布、辊压工序如下:

[0059] 涂布:取合适面积的6 μ m铜箔(全部盖住涂布机排气孔)于涂布机上,打开真空泵、涂布机开关,用酒精擦拭铜箔,保证铜箔表面洁净;

[0060] 将硅碳负极浆料转移至铜箔上,均匀摊开至合适的宽度;

[0061] 选择规格为100的刮刀进行涂布;

[0062] 涂布结束后,将极片移入干燥箱进行干燥,干燥温度为85 $^{\circ}$ C,干燥时间为2h。

[0063] .辊压:将干燥后的极片头尾裁剪掉,剪成2cm左右宽度的小段,调节辊压机刻度为5进行辊压,辊压前清洗辊压机,辊压后极片应呈中度卷曲状态,且极片表面光滑不掉料。

[0064] 将实施例和对比例中得到的硅碳负极极片分别进行浸润时间和接触角测试,其中实施例1和对比例1中浸润时间对比如表1:

[0065] 表1实施例1和对比例1浸润时间对比

	浸润时间				
[0066] 对比例1	5min26s	5min52s	6min02s	5min38s	6min16s
实施例1	3min01s	3min13s	2min58s	2min51s	3min22s

[0067] 其中,(1)浸润时间测试:取上述辊压后的极片,放入手套箱中,用移液枪吸取3mL电解液(电解液组成为EC:PC:EMC=35:5:60,添加剂VC:2.5%,锂盐:1-1.1M)滴到极片上,读取电解液完全浸入到极片的时间,测量5组,求平均值。

[0068] (2)接触角测试:往极片上滴入3mL电解液,运用接触角测试仪测量电解液与极片的接触角。

[0069] 从表1中可以看出,对比例1中未加浸润改善添加剂的电解液浸润极片的平均时间为5min左右,而实施例1中加入浸润改善添加剂后电解液浸入极片的时间为3min左右,电极表面电解液的浸润情况较好。更进一步的,从图1和图2中电解液和极片的接触角可以看出,实施例1中极片的接触角小于对比例1中的接触角,添加浸润改善添加剂后,极片表面电解液的浸润情况更好。

[0070] 2、将实施例1和对比例1涂布得到的硅碳负极极片组装成扣式电池,分别在0.1C条件下测试其循环性能,结果如图3中所示的。可以看出添加了浸润改善添加剂的实施例1组装的扣式电池循环性能更好,说明浸润改善添加剂的添加改善了极片的浸润性能,继而提高了电池的循环性能。

[0071] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0072] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护

范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

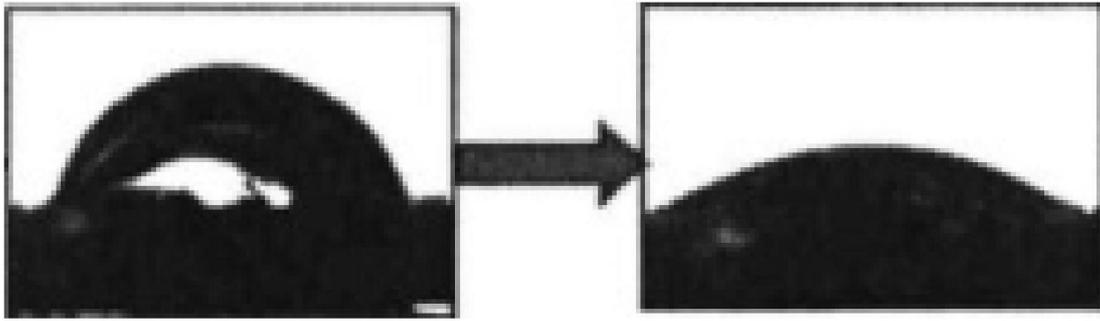


图1

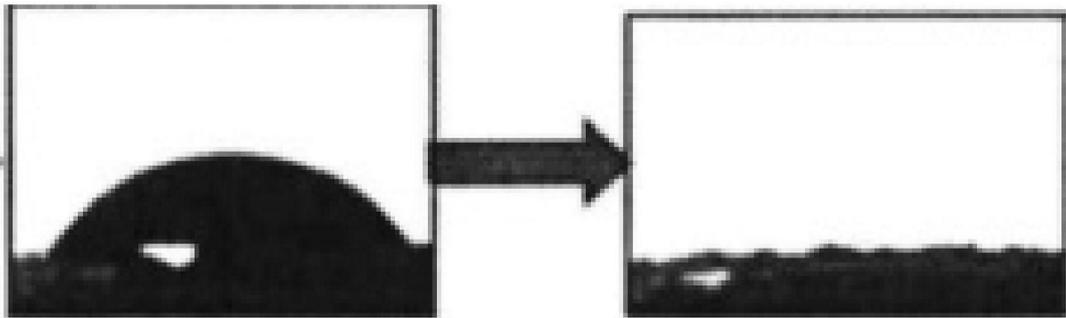


图2

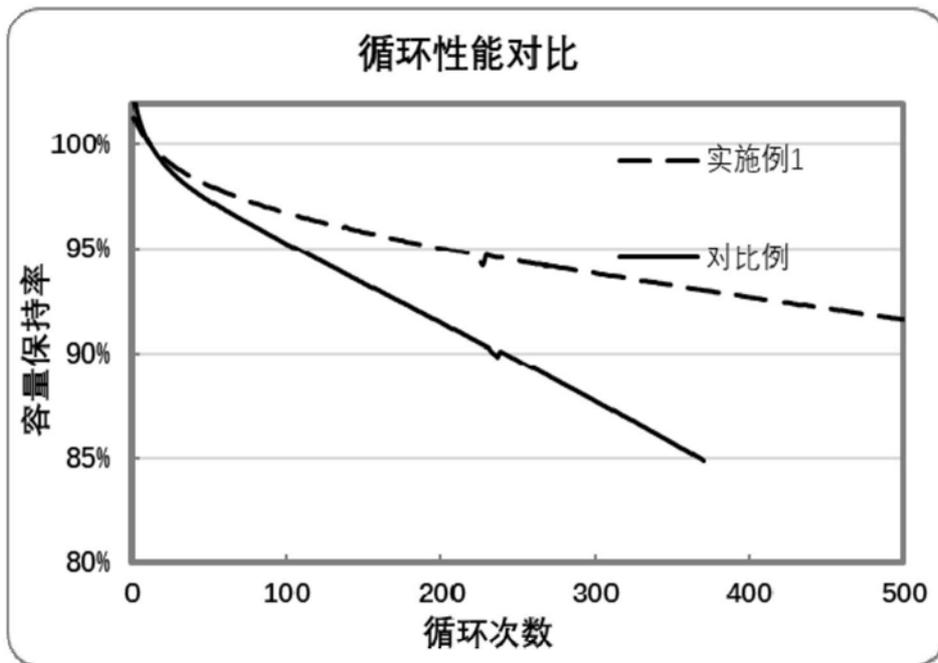


图3