



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116111091 A

(43) 申请公布日 2023.05.12

(21) 申请号 202310059512.4

(22) 申请日 2023.01.16

(71) 申请人 维科技术股份有限公司

地址 315099 浙江省宁波市海曙区和义路  
99号

(72) 发明人 范崇昭 孙珊珊

(74) 专利代理机构 宁波市鄞州盛飞专利代理事  
务所(特殊普通合伙) 33243

专利代理师 洪珊珊

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

H01M 10/058 (2010.01)

权利要求书1页 说明书6页

(54) 发明名称

一种粘结剂组合物、钠离子电池正极浆料和  
钠离子电池

(57) 摘要

本发明属于钠离子电池技术领域,具体涉及一种粘结剂组合物、钠离子电池正极浆料和钠离子电池。粘结剂组合物包括质量百分比分别为0.5~100%和0~99.5%的第一粘结剂和第二粘结剂,第一粘结剂为聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚甲基乙烯基醚共聚马来酸中的一种或多种,第二粘结剂为聚偏氟乙烯、聚丙烯腈类粘结剂、聚氨酯类粘结剂、聚酰亚胺类粘结剂中的一种或多种,以含有羧基(-COOH)的高分子聚合物作为粘结剂组合物组分,制备得到钠离子电池正极浆料,羧基部分可以与钠离子电池正极浆料正极活性物质中的碱性物质发生中和反应,保证正极浆料的均匀性和流动性,以获得均匀的钠离子电池正极极片,得到具有良好电化学稳定性的钠离子电池。

1. 一种粘结剂组合物,其特征在于,包括质量百分比分别为0.5~100%和0~99.5%的第一粘结剂和第二粘结剂。

2. 根据权利要求1所述的粘结剂组合物,其特征在于,第一粘结剂为聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚甲基乙烯基醚共聚马来酸中的一种或多种。

3. 根据权利要求1所述的粘结剂组合物,其特征在于,第二粘结剂为聚偏氟乙烯、聚丙烯腈类粘结剂、聚氨酯类粘结剂、聚酰亚胺类粘结剂中的一种或多种。

4. 根据权利要求1所述的粘结剂组合物,其特征在于,所述粘结剂组合物包括聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸和聚甲基乙烯基醚共聚马来酸。

5. 根据权利要求4所述的粘结剂组合物,其特征在于,聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸和聚甲基乙烯基醚共聚马来酸的质量百分数分别为45~55%、20~25%、25~30%。

6. 一种钠离子电池正极浆料,其特征在于,包括以下重量份数的组分:

正极活性材料80~96份;

导电剂1~10份;

权利要求1所述的粘结剂组合物1~10份;

分散溶剂20~400份。

7. 根据权利要求6所述的钠离子电池正极浆料,其特征在于,钠离子电池正极浆料的固含量为20~80%,黏度为1000~10000mPa·s。

8. 一种钠离子电池,其特征在于,包括正极极片、负极极片、隔膜、电解质和电池壳,正极极片由权利要求6所述的钠离子电池正极浆料涂覆到正极集流体上干燥所得。

9. 根据权利要求8所述的钠离子电池,其特征在于,正极极片的厚度为100~150 $\mu\text{m}$ 。

10. 一种如权利要求8所述的钠离子电池的制备方法,其特征在于,包括将正极极片和负极极片用隔膜隔开,通过卷绕或切片获得极片组,将极片组放入电池壳中,注入电解质,密封电池壳得到钠离子电池。

## 一种粘结剂组合物、钠离子电池正极浆料和钠离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明属于钠离子电池技术领域,具体涉及一种粘结剂组合物、钠离子电池正极浆料和钠离子电池。

### 背景技术

[0002] 随着锂离子电池在各行业领域的广泛应用,其原材料价格上涨以及锂资源储量有限引起的发展瓶颈越来越明显,将会限制未来锂离子电池在新能源储能领域的应用和发展。钠离子电池作为一种成本较低的储能电池,与锂离子电池反应机理相同,表现出巨大的应用潜力和前景。

[0003] 钠离子电池主要由正极电极、负极电极、隔膜、电解液和正负极外壳组成,钠离子在电池的正极和负极之间来回往返运动实现电池的充放电。钠离子电池具有多项优势:第一,钠资源丰富,钠元素的地壳丰度(2.6%)远高于锂(0.0065%),其价格更低;第二,安全性高,钠离子在热失控过程中容易钝化失活,热稳定性远超国家强标的安全要求;第三,快充性能优,钠离子相对锂离子斯托克斯直径更小,相同浓度的钠盐电解液比锂盐电解液离子电导率更高,第一电离能更小,常温下充电15分钟电量可达80%以上;第四,低温性能好,在-20℃低温环境中,也拥有90%以上的放电保持率。因此,大力开发新型的钠离子电池对于储能技术领域至关重要。

[0004] 钠离子电池的正极电极制备是钠离子电池生产工艺中的一个重要环节,主要包含正极浆料的搅拌和涂布。正极浆料主要由活性物质、导电剂、粘结剂、分散溶剂组成,粘结剂溶解在分散溶剂中后,将活性物质和导电剂结合在一起,形成浆料,浆料涂覆于集流体箔材上,烘干后形成电极。

[0005] 目前,钠离子电池正极浆料普遍采用聚偏二氟乙烯(PVDF)作为粘结剂,N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为分散溶剂,当PVDF和碱性的钠离子电池正极活性物质接触时,PVDF会脱出氟化氢(HF)形成双键,进一步形成凝胶化的网状结构,使正极浆料均匀性和流动性变差,甚至形成果冻状,严重影响钠离子电池的性能。正极活性物质表现为碱性,一方面是因为正极活性物质制备过程中,钠盐添加过量;另一方面是因为正极材料表面的活性氧阴离子会和空气中的二氧化碳和水反应,生成碳酸根,同时钠离子从本体迁移到表面并在材料表面形成碳酸钠。在正极活性物质的制备和存储过程中,想要彻底的除去碱性存在很大的困难,且正极浆料在10~40%的相对湿度条件下,极易快速凝胶化,增加涂覆的难度和均匀性。

[0006] 中国专利CN110459771A使用含硼无机物添加剂来中和浆料的碱性,达到改善高镍三元材料制作极片表现脆性的问题,中国专利CN111697207A使用有机弱酸添加剂来中和浆料的碱性,虽然可以使浆料的稳定性提升,但额外物质的掺入将会对钠离子电池的电化学性能产生影响。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是针对上述技术问题,提供一种粘结剂组合物,用于制备钠离子电

池正极浆料时,可以保证正极浆料良好的均匀性和流动性,获得具有较高电化学稳定性的钠离子电池。

[0008] 本发明技术方案中的粘结剂组合物,包括质量百分比分别为0.5~100%和0~99.5%的第一粘结剂和第二粘结剂。。

[0009] 进一步地,第一粘结剂为聚丙烯酸、聚甲基丙烯酸、聚甲基乙烯基醚共聚马来酸中的一种或多种。

[0010] 以含有羧基(-COOH)的高分子聚合物作为第一粘结剂,可以粘结正极活性物质和导电剂,形成正极浆料,羧基部分可以与正极活性物质中的碱性物质发生中和反应,一定程度上保证正极浆料的均匀性和流动性。

[0011] 进一步地,第二粘结剂为聚偏氟乙烯、聚丙烯腈类粘结剂、聚氨酯类粘结剂、聚酰亚胺类粘结剂中的一种或多种。

[0012] 进一步地,上述粘结剂组合物包括聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸和聚甲基乙烯基醚共聚马来酸。

[0013] 进一步地,上述粘结剂组合物中聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸和聚甲基乙烯基醚共聚马来酸的质量百分数分别为45~55%、20~25%、25~30%。

[0014] 聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸和聚甲基乙烯基醚共聚马来酸复合后保留了聚偏氟乙烯的粘结作用,保障了容量的发挥,同时聚甲基丙烯酸和聚甲基乙烯基醚共聚马来酸延长了浆料的凝胶化时间,有助于提升浆料涂覆的均匀性,三者复合后粘结作用更加牢固,大大提升了钠离子电池的循环稳定性。本发明还提供一种钠离子电池正极浆料,包括以下重量份数的组分:

[0015] 正极活性材料80~96份;

[0016] 导电剂1~10份;

[0017] 上述粘结剂组合物1~10份;

[0018] 分散溶剂20~400份。

[0019] 进一步地,钠离子电池正极浆料的固含量为20~80%,黏度为1000~10000mPa·s。

[0020] 进一步地,正极活性材料为钠的过渡金属氧化物、钠的聚阴离子化合物、钠的普鲁士蓝类似物中的任一种。

[0021] 本发明中钠的过渡金属氧化物不做限制,任何可以用于钠离子电池中钠的过渡金属氧化物的物质均可,钠的过渡金属氧化物列举为 $\text{NaCoO}_2$ 、 $\text{NaFeO}_2$ 、 $\text{NaNiO}_2$ 、 $\text{NaNiFeMnO}_2$ 、 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 中的任一种。

[0022] 本发明中钠的聚阴离子化合物不做限制,任何可以用于钠离子电池中钠的聚阴离子化合物的物质均可,钠的聚阴离子化合物列举为 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{NaFePO}_4$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 中的任一种。

[0023] 本发明中钠的普鲁士蓝类似物不做限制,任何可以用于钠离子电池中钠的普鲁士蓝类似物的物质均可,钠的普鲁士蓝类似物列举为 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_2\text{CoFe}(\text{CN})_6$ 、 $\text{Na}_2\text{NiFe}(\text{CN})_6$ 中的任一种。

[0024] 本发明钠离子电池正极浆料的导电剂不做限制,任何可以用于钠离子电池导电剂的物质均可,导电剂列举为炭黑、乙炔黑、片状石墨、球状石墨、碳纤维、碳纳米管中的一种

或多种。

[0025] 进一步地,分散溶剂为N-甲基吡咯烷酮(NMP)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮中一种或多种。

[0026] 本发明还提供一种钠离子电池,包括正极极片、负极极片、隔膜、电解液和电池壳,正极极片由上述钠离子电池正极浆料涂覆到正极集流体上干燥所得。

[0027] 进一步地,正极极片的厚度为100~150 $\mu\text{m}$ 。

[0028] 进一步地,正极集流体为铝片、不锈钢片、镍片、钛片、涂碳片中的任一种。

[0029] 进一步地,正极集流体的厚度为10~15 $\mu\text{m}$ 。

[0030] 本发明钠离子电池的负极极片包括负极集流体、负载在集流体上的负极活性材料、导电剂和负极粘结剂,其所用物质及用量均不做限制,任何可以用于钠离子电池负极集流体、负极活性材料、导电剂和负极粘结剂的物质均可,负极集流体列举为铝、铝合金、铜、铜合金、镍、镍合金和不锈钢中的任一种,负极活性材料列举为钠、钛、锌、镉、锡、硅、碳材料中的一种或多种。

[0031] 本发明钠离子电池的隔膜不做限制,任何可以用于钠离子电池隔膜的物质均可,隔膜列举为聚烯烃树脂、聚苯硫醚树脂、聚酰胺树脂、聚酰亚胺树脂、无机纤维中的任一种。

[0032] 本发明钠离子电池的电解液不做限制,任何可以用于钠离子电池电解液的物质均可,电解液为含有钠离子和阴离子的盐被溶解在有机溶剂中形成。

[0033] 上述钠离子电池的制备方法,包括将正极极片和负极极片用隔膜隔开,通过卷绕或切片获得极片组,将极片组放入电池壳中,注入电解质,密封电池壳得到钠离子电池。

[0034] 进一步地,电池壳为纽扣电池壳、方型铝壳、铝塑膜、圆柱壳中的任一种。

[0035] 相比现有技术,本发明的技术方案具有如下有益效果:

[0036] (1)以含有羧基(-COOH)的高分子聚合物作为粘结剂组合物组分,制备得到钠离子电池正极浆料,获得具有良好电化学稳定性的钠离子电池;

[0037] (2)羧基部分可以与钠离子电池正极浆料正极活性物质中的碱性物质发生中和反应,保证正极浆料的均匀性和流动性,以获得均匀的钠离子电池正极极片;

[0038] (3)本发明的钠离子电池正极浆料可用于多种型号的钠离子电池,有大规模商业化应用前景。

## 具体实施方式

[0039] 下面通过具体实施例,对本发明的技术方案作进一步描述说明,应当理解的是,此处所描述的具体实施例仅用于帮助理解本发明,不用于本发明的具体限制。若无特殊说明,本发明的实施例中所采用的原料均为本领域常用的原料,实施例中所采用的方法,均为本领域的常规方法。

[0040] 以上实施例及对比例中以 $\text{NaNiFeMnO}_2$ 作为正极活性材料,硬碳材料作为负极活性材料,导电炭黑Super-P作为导电剂,电解液为 $\text{NaPF}_6$ 溶液,聚丙烯酸的分子量为150万、聚甲基丙烯酸酯的分子量为100万、聚甲基乙烯基醚共聚马来酸的分子量为200万。

[0041] 实施例1

[0042] 本实施例中钠离子电池的制备方法,包括以下步骤:

[0043] (1)以聚丙烯酸作为粘结剂,正极活性材料、Super-P和聚丙烯酸以94:2:4的质量

比混合,并加入与三者质量和等量的N-甲基吡咯烷酮搅拌均匀,得到固含量为50%,黏度为3000mPa·s的钠离子电池正极浆料,涂敷在12 $\mu$ m厚的铝箔上,在开放的环境中充分干燥,除去NMP分散溶剂,压制得到厚度为100 $\mu$ m的钠离子电池正极极片;

[0044] (2)以羧甲基纤维素(CMC)和丁苯橡胶(SBR)作为负极粘结剂,负极活性材料、Super-P、CMC、SBR以96:1.5:1.0:1.5的质量比混合,并添加适量水搅拌均匀,涂覆在厚度为12 $\mu$ m厚的铝箔上,在开放的环境中充分干燥除水,压制得到厚度为150 $\mu$ m的钠离子电池负极极片;

[0045] (3)将得到的钠离子电池正极极片和钠离子电池负极极片用隔膜隔开,通过卷绕获得极片组,将极片组放入纽扣电池壳中,注入电解液,密封电池壳得到钠离子软包电池。

[0046] 实施例2

[0047] 本实施例中钠离子电池的制备方法,包括以下步骤:

[0048] (1)聚甲基丙烯酸作为粘结剂,正极活性材料、Super-P和聚甲基丙烯酸以93:2:5的质量比混合,并加入与三者质量和1.5倍的N-甲基吡咯烷酮搅拌均匀,得到固含量为40%,黏度为2000mPa·s的钠离子电池正极浆料,涂敷在12 $\mu$ m厚的铝箔上,在开放的环境中充分干燥,除去NMP分散溶剂,压制得到厚度为100 $\mu$ m的钠离子电池正极极片;

[0049] (2)以羧甲基纤维素(CMC)和丁苯橡胶(SBR)作为负极粘结剂,负极活性材料、Super-P、CMC、SBR以96:1.5:1.5:1.5的质量比混合,并添加适量水搅拌均匀,涂覆在厚度为12 $\mu$ m厚的铝箔上,在开放的环境中充分干燥除水,压制得到厚度为150 $\mu$ m的钠离子电池负极极片;

[0050] (3)将得到的钠离子电池正极极片和钠离子电池负极极片用隔膜隔开,通过卷绕获得极片组,将极片组放入纽扣电池壳中,注入电解液,密封电池壳得到钠离子软包电池。

[0051] 实施例3

[0052] 本实施例与实施例1的区别仅在于步骤(1)中以20%PVDF和80%聚丙烯酸作为粘结剂组合物,正极活性材料、Super-P和粘结剂组合物以94:2:4的质量比混合,并加入与三者质量和等量的N-甲基吡咯烷酮搅拌均匀,得到钠离子电池正极浆料。

[0053] 实施例4

[0054] 本实施例与实施例1的区别仅在于步骤(1)中以质量分数50%PVDF和50%聚甲基乙烯基醚共聚马来酸作为粘结剂组合物,正极活性材料、Super-P和粘结剂组合物以94:2:4的质量比混合,并加入与三者质量和等量的N-甲基吡咯烷酮搅拌均匀,得到钠离子电池正极浆料。

[0055] 实施例5

[0056] 本实施例与实施例1的区别仅在于步骤(1)中以质量分数50%PVDF和50%聚甲基丙烯酸作为粘结剂组合物,正极活性材料、Super-P和粘结剂组合物以94:2:4的质量比混合,并加入与三者质量和等量的N-甲基吡咯烷酮搅拌均匀,得到钠离子电池正极浆料。

[0057] 实施例6

[0058] 本实施例与实施例1的区别仅在于步骤(1)中以质量分数50%聚甲基乙烯基醚共聚马来酸和50%聚甲基丙烯酸作为粘结剂组合物,正极活性材料、Super-P和粘结剂组合物以94:2:4的质量比混合,并加入与三者质量和等量的N-甲基吡咯烷酮搅拌均匀,得到钠离子电池正极浆料。

## [0059] 实施例7

[0060] 本实施例与实施例1的区别仅在于步骤(1)中以质量分数50%PVDF、25%聚甲基丙烯酸和25%聚甲基乙烯基醚共聚马来酸作为粘结剂组合物,正极活性材料、Super-P和粘结剂组合物以94:2:4的质量比混合,并加入与三者质量和等量的N-甲基吡咯烷酮搅拌均匀,得到钠离子电池正极浆料。

## [0061] 实施例8

[0062] 本实施例与实施例1的区别仅在于步骤(1)中以质量分数50%PVDF、25%聚甲基丙烯酸和25%聚丙烯酸作为粘结剂组合物,正极活性材料、Super-P和粘结剂组合物以94:2:4的质量比混合,并加入与三者质量和等量的N-甲基吡咯烷酮搅拌均匀,得到钠离子电池正极浆料。

## [0063] 对比例1

[0064] 本对比例与实施例1的区别仅在于步骤(1)中以PVDF作为粘结剂,正极活性材料、Super-P和粘结剂以94:2:4的质量比混合,并加入与三者质量和等量的N-甲基吡咯烷酮搅拌均匀,得到固含量为50%,黏度为3000mPa·s的钠离子电池正极浆料。

## [0065] 对比例2

[0066] 本对比例与实施例1的区别仅在于步骤(1)中以聚丙烯酸酯作为粘结剂,正极活性材料、Super-P和粘结剂以94:2:4的质量比混合,并加入与三者质量和等量的N-甲基吡咯烷酮搅拌均匀,得到固含量为50%,黏度为3000mPa·s的钠离子电池正极浆料。

[0067] 以上实施例及对比例所得钠离子电池正极浆料,取少量放入250mL的烧杯中,20%的相对湿度、室温静置,记录所述浆料发生凝胶化的时间。钠离子电池在2~4V的电压范围内测试电化学性能,测试结果如下表1所示。

[0068] 表1钠离子电池电化学性能数据表

	20%相对湿度凝胶化时间 (min)	首圈放电容量 (mAh)	循环圈数 (容量保持率 80%)
实施例 1	246	1832	1026
实施例 2	250	1844	1085
实施例 3	218	1830	1121
实施例 4	213	1825	1156
实施例 5	215	1812	1143
实施例 6	210	1817	1111
实施例 7	230	1849	1345
实施例 8	220	1826	1225
对比例 1	30	1780	985
对比例 2	50	1795	993

[0069]

[0070] 从表1的数据可知,本发明所得钠离子二次电池正极浆料中粘结剂组合物使用含有羧基(-COOH)的高分子聚合物,有效改善了正极浆料的均匀性和流动性,与传统仅以PVDF作为粘结剂的正极浆料而言,粘结剂组合物稳定更好,凝胶化时间较长,并且保证了钠离子电池的电池容量和循环性能,且聚偏氟乙烯、聚甲基丙烯酸和聚甲基乙烯基醚共聚马来酸复配后具有更加优异的效果。

[0071] 最后应说明的是,本文中所描述的具体实施例仅仅是对本发明精神作举例说明,而并非对本发明的实施方式的限定。本发明所属技术领域的技术人员可以对所描述的具有实施例做各种各样的修改或补充或采用类似的方式替代,这里无需也无法对所有的实施方式予以全例。而这些属于本发明的实质精神所引申出的显而易见的变化或变动仍属于本发明的保护范围,把它们解释成任何一种附加的限制都是与本发明精神相违背的。