



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112909262 A

(43)申请公布日 2021.06.04

(21)申请号 201911130639.0

(22)申请日 2019.11.19

(71)申请人 广州汽车集团股份有限公司  
地址 510030 广东省广州市越秀区东风中路448-458号成悦大厦23楼

(72)发明人 周德华 邓芳泽 唐道平 吴承仁  
黄志彬 梅骛

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202  
代理人 周全英 郝传鑫

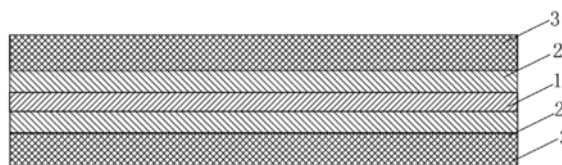
(51)Int.Cl.  
H01M 4/66(2006.01)  
H01M 4/38(2006.01)  
H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称  
一种硅负极及其制备方法与应用

(57)摘要

本发明涉及一种硅负极及其制备方法与应用,属于电池材料技术领域。本发明的硅负极包括集流体、包覆于所述集流体的外表面的第一电化学活性层和包覆于所述第一电化学活性层的外表面的第二电化学活性层;所述第一电化学活性层的制材包括硅基负极材料、导电剂和玻璃化转变温度小于25℃的粘结剂A;所述第二电化学活性层的制材包括硅基负极材料、导电剂和玻璃化转变温度大于25℃的粘结剂B。本发明的硅负极具有双层电化学活性层结构,既能保证电极与集流体的粘结与界面性能,同时通过高模量的刚性粘结剂抑制硅负极的膨胀,故本发明硅负极拥有良好的加工性能,同时具有较好的循环性能。



1. 一种硅负极,其特征在于,包括集流体、包覆于所述集流体的外表面的第一电化学活性层和包覆于所述第一电化学活性层的外表面的第二电化学活性层;所述第一电化学活性层的制材包括硅基负极材料、导电剂和玻璃化转变温度小于25℃的粘结剂A;所述第二电化学活性层的制材包括硅基负极材料、导电剂和玻璃化转变温度大于25℃的粘结剂B。

2. 如权利要求1所述的硅负极,其特征在于,所述粘结剂A为丁苯胶乳、改性丁苯胶乳、丙烯酸酯;所述粘结剂B为聚丙烯酸、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸钠、改性聚丙烯酸、海藻酸钠、聚丙烯酸酯、壳聚糖或瓜尔胶。

3. 如权利要求1所述的硅负极,其特征在于,所述第一电化学活性层的制材包括下述重量份组分:硅基负极材料90-99份、导电剂0.1-5份和粘结剂A 0.1-5份、分散剂0.1-5份;所述第二电化学活性层的制材包括下述重量份组分:硅基负极材料90-99份、导电剂0.1-5份和粘结剂B 0.1-5份、分散剂0.1-5份。

4. 如权利要求1所述的硅负极,其特征在于,所述第一电化学活性层的厚度为1-50 $\mu\text{m}$ ,所述第二电化学活性层的厚度为20-200 $\mu\text{m}$ 。

5. 如权利要求1所述的硅负极,其特征在于,所述集流体为电池级铜箔。

6. 如权利要求1~5任一项所述硅负极的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 按比例称取第一电化学活性层中的各组分,混匀后得到第一电化学活性层的制材;同时,按比例称取第二电化学活性层中的各组分,混匀后得到第二电化学活性层的制材;

(2) 采用狭缝挤出式双层涂布的方式,将第一电化学活性层的制材置于下模头,第二电化学活性层的制材置于上模头,同时涂布于集流体上;

(3) 烘干并辊压步骤(2)涂布后的集流体,得到所述硅负极。

7. 权利要求1~5任一项所述硅负极在制备锂离子电池电芯、锂离子电池包或锂离子电池中的应用。

8. 一种含有如权利要求1~5任一项所述硅负极的锂离子电池电芯或锂离子电池包。

9. 如权利要求8所述的锂离子电池电芯,其特征在于,所述锂离子电池电芯为锂离子电池软包电芯或锂离子电池硬包电芯。

10. 权利要求8所述锂离子电池包在应用于汽车、摩托车或自行车中的用途。

11. 一种锂离子电池,其特征在于,包括正极、负极、置于所述正极与负极之间的分隔件和电解液,所述负极为权利要求1~5任一项所述硅负极。

12. 如权利要求11所述的锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池的正极为镍钴锰酸锂。

13. 如权利要求12所述的锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池在温度为25℃、电压为2.5-4.2V的条件下进行1C/1C循环,循环700周后电池容量衰减至70%。

## 一种硅负极及其制备方法与应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种硅负极及其制备方法与应用,属于电池材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 近年来,锂离子电池得到了越来越广泛的应用,主要的应用方向包括消费电子领域与动力电池领域,而同时用户也对锂离子电池性能方面有了越来越高的要求。不管是消费电子类对续航时间的要求还是动力电池应用时对续航里程的要求,都对锂离子电池的能量密度提出了更高的要求。

[0003] 为了提高锂离子电池的能量密度,提高正负极材料的克容量是最行之有效的办法。传统的石墨负极材料理论容量上限是372mAh/g,而实际上目前大规模应用的石墨负极材料容量大多分布在350mAh/g到365mAh/g之前,已经接近理论上限,提升的空间有限。硅负极材料理论容量上限可达4200mAh/g,相对于石墨有大幅的提升,有大幅提升锂离子电池能量密度的潜质。现有大部分锂离子电池用硅负极极片多采用单层结构,粘结剂选择主要为丁苯胶乳(SBR),改性SBR,丙烯酸酯乳液,丙烯酸,改性丙烯酸等。制备方法为分散剂与活性物质充分混合均匀后,涂覆在集流体上,经烘干,辊压,分切后得到所需的硅负极极片。然而,硅负极材料在充放电过程中伴随着剧烈的体积变化,对其表面的固体电解质界面膜(SEI)破坏明显,相对于石墨负极循环性能劣化明显。

[0004] 已有多篇文献/专利报道了一些高模量粘结剂对硅负极材料充放电过程中的膨胀有抑制作用,可以提升硅负极材料的循环性能,然而这一类的粘结剂,如聚丙烯酸,聚丙烯酸锂/钠,聚丙烯酸改性聚合物(如LA133系列),海藻酸钠,壳聚糖,羧甲基纤维素钠等普遍刚性较强,在实际工业化生产中易造成干裂,脱模,硬脆等问题,对生产过程尤其是卷绕过程造成较大困扰。

[0005] 由此可见,目前研究报道的对硅负极循环性能有明显提升作用的粘结剂多具有硬脆的特点,在大规模生产过程中尤其是卷绕过程中会有不小的挑战,同时也有粘结力不强,易脱模的缺点;而使用柔韧性好,粘结性强的SBR类粘结剂则无法对硅负极的膨胀进行很好的抑制,影响循环性能。

[0006] 随着锂离子电池行业的不断发展,越来越多的新设备/新技术被应用到该行业中来。公开号为CN106469825A的中国专利披露出一种高功率大容量锂离子电池及其制备方法,该锂离子电池通过改变现有锂离子电池中电极片的结构和集流体的放置位置,将电极材料层设于两层集流体之间构成电极片,且正负集流体分别位于隔膜两侧,而不是位于电极材料层的内部,这种结构使得电池电极层靠近多孔集流体的反应区域,总是存在一个低内阻区域,因此电池可以满足瞬时大功率工作的要求,同时,可以大大增加电极层的厚度,满足电池大容量的要求,从而有效解决了电池容量增加而导致电池瞬时功率下降的矛盾;同时电极层与隔膜之间设有多孔集流体,避免电极材料层与隔膜的直接接触,降低正负极活性颗粒及纳米导电层进入隔膜内发生内部短路的风险,提高了电池的安全性。

## 发明内容

[0007] 本发明的目的在于克服现有技术的不足之处而提供一种循环性能较好的硅负极及其制备方法与应用。

[0008] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案为:

[0009] 第一方面,本发明提供了一种硅负极,其包括集流体、包覆于所述集流体的外表面的第一电化学活性层和包覆于所述第一电化学活性层的外表面的第二电化学活性层;所述第一电化学活性层的制材包括硅基负极材料、导电剂和玻璃化转变温度小于25℃的粘结剂A;所述第二电化学活性层的制材包括硅基负极材料、导电剂和玻璃化转变温度大于25℃的粘结剂B。

[0010] 作为本发明所述硅负极的优选实施方式,所述粘结剂A为丁苯胶乳、改性丁苯胶乳、丙烯酸酯;所述粘结剂B为聚丙烯酸、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸钠、改性聚丙烯酸、海藻酸钠、聚丙烯酸酯、壳聚糖或瓜尔胶。

[0011] 作为本发明所述硅负极的优选实施方式,所述第一电化学活性层的制材包括下述重量份组分:硅基负极材料90-99份、导电剂0.1-5份和粘结剂A 0.1-5份、分散剂0.1-5份;所述第二电化学活性层的制材包括下述重量份组分:硅基负极材料90-99份、导电剂0.1-5份和粘结剂B 0.1-5份、分散剂0.1-5份。

[0012] 作为本发明所述硅负极的优选实施方式,所述第一电化学活性层的厚度为1-50μm,所述第二电化学活性层的厚度为20-200μm。

[0013] 作为本发明所述硅负极的优选实施方式,所述集流体为电池级铜箔。

[0014] 作为本发明所述硅负极的优选实施方式,所述硅负极为片状。

[0015] 第二方面,本发明提供了上述硅负极的制备方法,其包括以下步骤:

[0016] (1) 按比例称取第一电化学活性层中的各组分,混匀后得到第一电化学活性层的制材;同时,按比例称取第二电化学活性层中的各组分,混匀后得到第二电化学活性层的制材;

[0017] (2) 采用狭缝挤出式双层涂布的方式,将第一电化学活性层的制材置于下模头,第二电化学活性层的制材置于上模头,同时涂布于集流体上;

[0018] (3) 烘干并辊压步骤(2)涂布后的集流体,得到所述硅负极。

[0019] 第三方面,本发明提供了上述硅负极在制备锂离子电池电芯、锂离子电池包或锂离子电池中的应用。

[0020] 第四方面,本发明提供了含有上述硅负极的锂离子电池电芯或锂离子电池包。

[0021] 作为本发明所述锂离子电池电芯的优选实施方式,所述锂离子电池电芯为锂离子电池软包电芯或锂离子电池硬包电芯。

[0022] 第五方面,本发明提供了上述锂离子电池包在应用于汽车、摩托车或自行车中的用途。

[0023] 第六方面,本发明提供了一种锂离子电池,其包括正极、负极、置于所述正极与负极之间的分隔件和电解液,所述负极为上述硅负极。

[0024] 作为本发明所述锂离子电池的优选实施方式,所述锂离子电池的正极为镍钴锰酸锂。

[0025] 作为本发明所述锂离子电池的优选实施方式,所述锂离子电池在温度为25℃、电

压为2.5-4.2V的条件下进行1C/1C循环,循环700周后电池容量衰减至70%。

[0026] 与现有技术相比,本发明的有益效果为:本发明的硅负极具有双层电化学活性层结构,靠近集流体的第一电化学活性层(底层)采用柔韧性好的、粘结性强的粘结剂,远离集流体的第二电化学活性层(顶层)采用刚性较强、对硅负极膨胀具有抑制作用的粘结剂。这样底层的粘结剂保证电极与集流体的粘结与界面性能,同时通过顶层高模量的刚性粘结剂抑制硅负极的膨胀。由此,本发明硅负极拥有良好的加工性能,同时具有较好的循环性能。

### 附图说明

[0027] 图1为本发明硅负极的结构示意图;其中,1为集流体,2为第一电化学活性层,3为第二电化学活性层。

[0028] 图2为本发明效果例1中实验组和参照组硅负极的循环性能结果图。

### 具体实施方式

[0029] 为更好地说明本发明的目的、技术方案和优点,下面将结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明。

[0030] 现有技术中,普通硅负极多采用单层结构,然而,目前研究报道的对硅负极循环性能有明显提升作用的粘结剂多具有硬脆的特点,在大规模生产过程中尤其是卷绕过程中会有不小的挑战,同时也有粘结力不强,易脱模的缺点;而使用柔韧性好,粘结性强的SBR类粘结剂则无法对硅负极的膨胀进行很好的抑制,影响循环性能。为了克服此缺陷,本发明提供了一种硅负极,其包括集流体、包覆于所述集流体的外表面的第一电化学活性层和包覆于所述第一电化学活性层的外表面的第二电化学活性层;所述第一电化学活性层的制材包括硅基负极材料、导电剂和玻璃化转变温度小于25℃的粘结剂A;所述第二电化学活性层的制材包括硅基负极材料、导电剂和玻璃化转变温度大于25℃的粘结剂B。

[0031] 本发明通过双层结构不同配方的设计,发挥了不同粘结剂的功效。与集流体接触选用高柔韧高粘性粘结剂A,保证了与集流体的界面结合,防止循环过程中的脱模风险,而在顶层充分考虑粘结剂与硅负极材料的匹配,通过氢键等力的作用,配合粘结剂B的高模量,抑制硅负极的膨胀,提升循环性能。

[0032] 本发明将高模量硬型粘结剂应用于硅负极材料,通过双层结构的设计避免该类粘结剂带来的极片硬脆缺点,这样硬型粘结剂可用于大规模生产,特别是卷绕工艺。

[0033] 作为本发明所述硅负极的优选实施方式,所述粘结剂A为丁苯胶乳(SBR)、改性丁苯胶乳、丙烯酸酯;所述粘结剂B为聚丙烯酸、聚丙烯酸锂、聚丙烯酸钠、改性聚丙烯酸、海藻酸钠、聚丙烯酸酯、壳聚糖瓜尔胶。优选地,所述粘结剂B为海藻酸钠、聚丙烯酸锂或瓜尔胶。所述粘结剂A均为高粘结剂性,高柔韧性粘结剂,所述粘结剂B为高模量硬型粘结剂,且与硅基材料结合好。

[0034] 作为本发明所述硅负极的优选实施方式,所述第一电化学活性层的制材包括下述重量份组分:硅基负极材料90-99份、导电剂0.1-5份和粘结剂A 0.1-5份、分散剂0.1-5份;所述第二电化学活性层的制材包括下述重量份组分:硅基负极材料90-99份、导电剂0.1-5份和粘结剂B 0.1-5份、分散剂0.1-5份。其中,所述硅基负极材料和导电剂可根据实际需要进行常规选择,例如,可采用纳米硅作为硅基负极材料。所述分散剂可选用羟甲基纤维素钠

(CMC)。

[0035] 作为本发明所述硅负极的优选实施方式,所述第一电化学活性层的厚度为1-50 $\mu$ m,所述第二电化学活性层的厚度为20-200 $\mu$ m。

[0036] 作为本发明所述硅负极的优选实施方式,所述集流体为电池级铜箔。集流体是指汇集电流的结构或零件,本领域的技术人员可以根据常规知识选择合适的材料制作集流体。

[0037] 作为本发明所述硅负极的优选实施方式,所述硅负极为片状。

[0038] 另外,本发明还提供了上述硅负极的制备方法,其包括以下步骤:

[0039] (1) 按比例称取第一电化学活性层中的各组分,混匀后得到第一电化学活性层的制材;同时,按比例称取第二电化学活性层中的各组分,混匀后得到第二电化学活性层的制材;

[0040] (2) 采用狭缝挤出式双层涂布的方式,将第一电化学活性层的制材置于下模头,第二电化学活性层的制材置于上模头,同时涂布于集流体上;下模头挤出的制材先与铜箔接触,位于底层;上模头挤出的制材后与铜箔接触,位于顶层;

[0041] (3) 烘干并辊压步骤(2)涂布后的集流体,得到所述硅负极。

[0042] 采用狭缝挤出式双层涂布的方式,可以满足不同配方浆料的双层涂布。

[0043] 另外,本发明还提供了上述硅负极在制备锂离子电池电芯、锂离子电池包或锂离子电池中的应用。

[0044] 另外,本发明还提供了含有上述硅负极的锂离子电池电芯或锂离子电池包。

[0045] 作为本发明所述锂离子电池电芯的优选实施方式,所述锂离子电池电芯为锂离子电池软包电芯或锂离子电池硬包电芯。

[0046] 另外,本发明还提供了上述锂离子电池包在应用于汽车、摩托车或自行车中的用途。

[0047] 另外,本发明还提供了一种锂离子电池,其包括正极、负极、置于所述正极与负极之间的分隔件和电解液,所述负极为上述硅负极。

[0048] 优选地,所述锂离子电池的正极为镍钴锰酸锂。该锂离子电池循环性能较佳,其在温度为25 $^{\circ}$ C、电压为2.5-4.2V的条件下进行1C/1C循环,循环700周后电池容量衰减至70%。

[0049] 实施例1

[0050] 如图1所示,本发明实施例的一种硅负极,其包括集流体1、包覆于集流体1的外表面的第一电化学活性层2和包覆于第一电化学活性层2的外表面的第二电化学活性层3;第一电化学活性层2的制材由下述重量份组分组成:硅基负极材料95份、导电剂1份和丁苯胶乳2.5份、羟甲基纤维素钠(CMC)1.5份;第二电化学活性层3的制材由下述重量份组分组成:硅基负极材料95份、导电剂1份和海藻酸钠4份、羟甲基纤维素钠(CMC)0.5份;

[0051] 其中,第一电化学活性层2的厚度为5 $\mu$ m,第二电化学活性层3的厚度为50 $\mu$ m;集流体1为电池级铜箔;所述硅负极为片状。

[0052] 本实施例的硅负极的制备方法为:

[0053] (1) 按比例称取第一电化学活性层中的各组分,混匀后得到第一电化学活性层的制材;同时,按比例称取第二电化学活性层中的各组分,混匀后得到第二电化学活性层的制材;

[0054] (2) 采用狭缝挤出式双层涂布的方式,将第一电化学活性层的制材置于下模头,第二电化学活性层的制材置于上模头,同时涂布于集流体上;

[0055] (3) 烘干并辊压步骤(2)涂布后的集流体,分切后得到所述硅负极。

[0056] 本实施例的一种锂电池,其包括正极、负极、置于所述正极与负极之间的分隔件和电解液,所述负极为本实施例所述硅负极。进一步地,所述锂电池为锂离子电池。

[0057] 实施例2

[0058] 本发明实施例的一种硅负极,其结构同实施例1所述硅负极;本实施例所述硅负极与实施例1所述硅负极的不同之处在于:本实施例中,第一电化学活性层2的制材由下述重量份组分组成:硅基负极材料96份、导电剂1份和丙烯酸酯2份、羟甲基纤维素钠(CMC)1份;第二电化学活性层3的制材下述重量份组分组成:硅基负极材料96份、导电剂1份和聚丙烯酸锂3份、羟甲基纤维素钠(CMC)4份;第一电化学活性层2的厚度为10 $\mu\text{m}$ ,第二电化学活性层3的厚度为40 $\mu\text{m}$ ;集流体1为电池级铜箔;所述硅负极为片状。

[0059] 本实施例的硅负极的制备方法同实施例1。

[0060] 本实施例的一种锂电池,其包括正极、负极、置于所述正极与负极之间的分隔件和电解液,所述负极为本实施例所述硅负极。进一步地,所述锂电池为锂离子电池。

[0061] 实施例3

[0062] 本发明实施例的一种硅负极,其结构同实施例1所述硅负极;本实施例所述硅负极与实施例1所述硅负极的不同之处在于:本实施例中,第一电化学活性层2的制材由下述重量份组分组成:硅基负极材料94份、导电剂2份和丙烯酸酯3份、羟甲基纤维素钠(CMC)1份;第二电化学活性层3的制材下述重量份组分组成:硅基负极材料94份、导电剂2份和瓜尔胶4份、羟甲基纤维素钠(CMC)2份;第一电化学活性层2的厚度为10 $\mu\text{m}$ ,第二电化学活性层3的厚度为60 $\mu\text{m}$ ;集流体1为电池级铜箔;所述硅负极为片状。

[0063] 本实施例的硅负极的制备方法同实施例1。

[0064] 本实施例的一种锂电池,其包括正极、负极、置于所述正极与负极之间的分隔件和电解液,所述负极为本实施例所述硅负极。进一步地,所述锂电池为锂离子电池。

[0065] 实施例4

[0066] 本发明实施例的一种硅负极,其结构同实施例1所述硅负极;本实施例所述硅负极与实施例1所述硅负极的不同之处在于:本实施例中,第一电化学活性层2的制材由下述重量份组分组成:硅基负极材料99份、导电剂0.1份和丙烯酸酯5份、羟甲基纤维素钠(CMC)5份;第二电化学活性层3的制材下述重量份组分组成:硅基负极材料99份、导电剂0.1份和瓜尔胶5份、羟甲基纤维素钠(CMC)5份;第一电化学活性层2的厚度为1 $\mu\text{m}$ ,第二电化学活性层3的厚度为20 $\mu\text{m}$ ;集流体1为电池级铜箔;所述硅负极为片状。

[0067] 本实施例的硅负极的制备方法同实施例1。

[0068] 本实施例的一种锂电池,其包括正极、负极、置于所述正极与负极之间的分隔件和电解液,所述负极为本实施例所述硅负极。进一步地,所述锂电池为锂离子电池。

[0069] 实施例5

[0070] 本发明实施例的一种硅负极,其结构同实施例1所述硅负极;本实施例所述硅负极与实施例1所述硅负极的不同之处在于:本实施例中,第一电化学活性层2的制材由下述重量份组分组成:硅基负极材料90份、导电剂5份和丙烯酸酯0.1份、羟甲基纤维素钠(CMC)0.1

份;第二电化学活性层3的制材下述重量份组分组成:硅基负极材料90份、导电剂5份和瓜尔胶0.1份、羟甲基纤维素钠(CMC)0.1份;第一电化学活性层2的厚度为50 $\mu\text{m}$ ,第二电化学活性层3的厚度为200 $\mu\text{m}$ ;集流体1为电池级铜箔;所述硅负极为片状。

[0071] 本实施例的硅负极的制备方法同实施例1。

[0072] 本实施例的一种锂电池,其包括正极、负极、置于所述正极与负极之间的分隔件和电解液,所述负极为本实施例所述硅负极。进一步地,所述锂电池为锂离子电池。

[0073] 效果例1

[0074] 本效果例比较了实验组(双层涂布设计)和参照组硅负极(常规涂布设计的循环性能。实验组为实施例1所述硅负极。参照组的硅负极与实验组的仅区别在于:参照组仅包括一个电化学活性层。参照组硅负极的结构为:包括集流体和包覆于集流体的外表面的电化学活性层,其中电化学活性层由下述重量份组分组成:硅基负极材料95份、导电剂1份、丁苯胶乳2.5份和羟甲基纤维素钠(CMC)1.5份;参照组中电化学活性层的厚度为55 $\mu\text{m}$ ,与实验组第一电化学活性层和第二电化学活性层的总厚度保持一致。

[0075] ,参照组将实验组和参照组硅负极极片配合高镍正极片(正极片的制材为镍钴锰酸锂,其中,镍的质量为镍、钴、锰总量的80%),组装成2614895标准型号方形铝壳电芯,在室温下进行1C/1C循环,循环电压范围为2.5V-4.2V,充电制式为恒流至4.2V,然后转为恒压充电,恒压充电截止电流为0.05C,静置30min后,1C放电。循环效果对比如图2所示。由图2可见,本发明制得的硅负极循环性能得到明显改善,循环性能由400周衰减至70%提升至700周衰减至70%;且极片加工性能良好。

[0076] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。



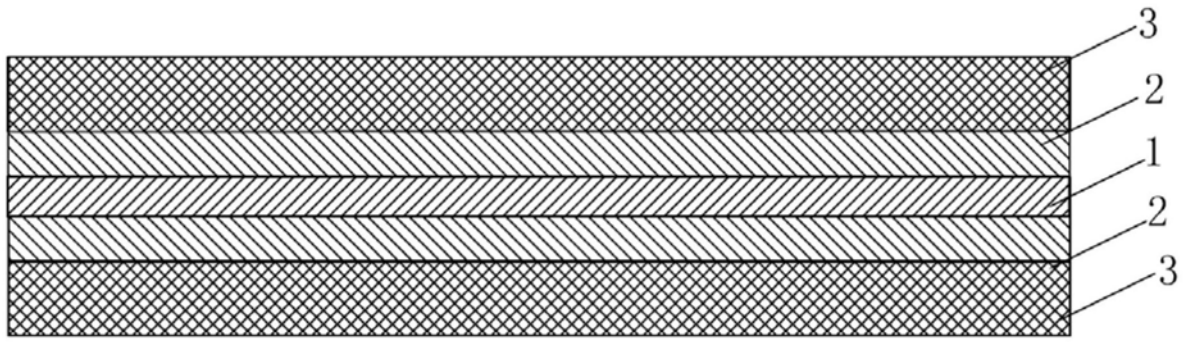


图1

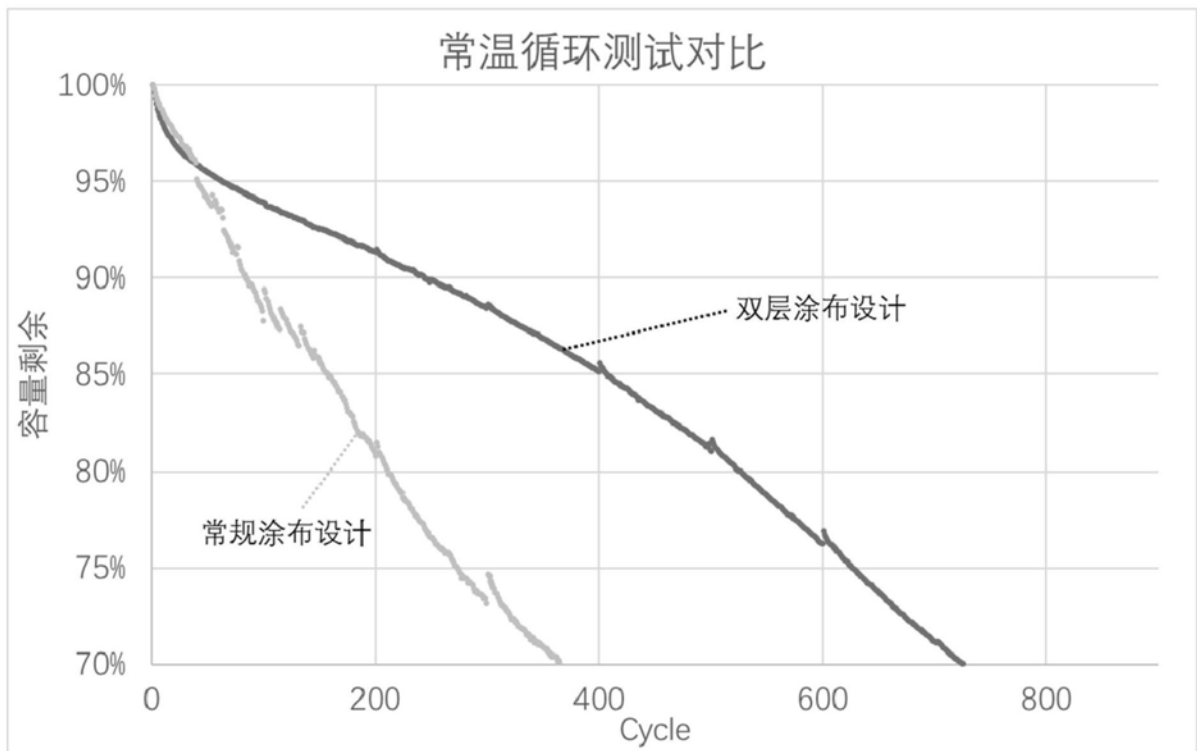


图2