



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103904304 A

(43) 申请公布日 2014. 07. 02

(21) 申请号 201210582581. 5

(22) 申请日 2012. 12. 28

(71) 申请人 惠州比亚迪电池有限公司
地址 516083 广东省惠州市大亚湾响水河

(72) 发明人 马永军 王向慧 郭姿珠

(51) Int. Cl.
H01M 4/36 (2006. 01)

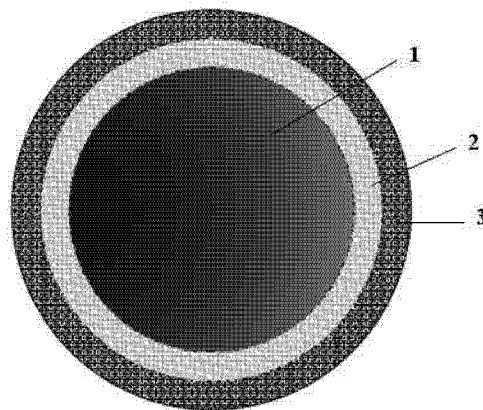
权利要求书2页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种锂离子电池的负极活性材料及其制备方法和一种锂离子电池

(57) 摘要

本发明提供一种锂离子电池的负极活性材料及其制备方法,所述负极活性材料包括:核心体、包覆于核心体外表面的中间层、以及包覆于中间层外表面的最外层;其中,核心体由碳材料组成,中间层由第一材料组成,所述第一材料为含有第一元素的单质或化合物中的一种或多种,第一元素为可与锂形成合金的元素;最外层由第二材料组成,所述第二材料选自 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其掺杂物中的一种或多种,其中 M 为 Ti、Zr、Ge、Sn 或 Pb。本发明还提供采用该负极活性材料的锂离子电池。本发明的负极活性材料,能够提高电池的容量,同时可以有效抑制第一材料多次充放电过程中体积膨胀收缩带来的负面影响,因此改善电池的循环性能。



1. 一种锂离子电池的负极活性材料,其特征在于,所述负极活性材料包括:核心体、包覆于所述核心体外表面的中间层、以及包覆于所述中间层外表面的最外层;其中,所述核心体由碳材料组成,所述中间层由第一材料组成,所述第一材料为含有第一元素的单质或化合物中的一种或多种,所述第一元素为可与锂形成合金的元素;所述最外层由第二材料组成,所述第二材料选自 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其掺杂物中的一种或多种,其中 M 为 Ti、Zr、Ge、Sn 或 Pb,所述掺杂物采用的掺杂元素选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Al、Ga、In、Nb、Ta、V 中的一种或多种。

2. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料,其特征在于,在所述负极活性材料中,第一材料的含量为 2-50wt%,第二材料的含量为 0.1-20wt%,余量为碳材料。

3. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料,其特征在于,所述核心体呈球体状;所述中间层呈中空球体状或三维网状;所述最外层呈中空球体状或三维网状。

4. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料,其特征在于,所述碳材料选自石墨、硬碳、软碳、石墨化中间相碳微珠、碳纤维、碳纳米管中的一种或多种;其中,石墨、硬碳、软碳、石墨化中间相碳微珠的平均颗粒直径为 2-20 μm ;碳纤维、碳纳米管的平均直径为 10-500nm,长度为 2-50 微米。

5. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料,其特征在于,所述第一元素选自硅、锗、锡、铈元素中一种或多种。

6. 根据权利要求 1 或 5 所述的负极活性材料,其特征在于,所述第一材料选自纳米硅单质、纳米锡单质、纳米一氧化硅、氧化锡、氧化锗中的一种或多种;所述第一材料的中值粒径为 10~500 nm。

7. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料,其特征在于,所述第二材料的平均颗粒直径小于 1 微米。

8. 一种如权利要求 1-7 任意一项所述的负极活性材料的制备方法,包括下述步骤:

步骤 S1、制备第一材料包覆碳材料的复合材料;

步骤 S2、在步骤 S1 制得的复合材料的外表面包覆第二材料,得到所述的负极活性材料。

9. 根据权利要求 8 所述的制备方法,其特征在于,步骤 S1 中,制备第一材料包覆碳材料的复合材料的步骤包括:将碳材料和第一材料加入到有机溶剂中,且碳材料的粒径大于第一材料的粒径,再加入非水溶性聚合物,搅拌至均一稳定的固液混合物,干燥后得到所述第一材料包覆碳材料的复合材料。

10. 根据权利要求 8 所述的制备方法,其特征在于,步骤 S2 中,在复合材料的外表面包覆第二材料的步骤包括:先通过固相烧结法制备得到纳米级第二材料,然后将该纳米级第二材料和步骤 1 制得的复合材料分散于水中形成悬浮液,干燥后煅烧得到所述负极活性材料。

11. 根据权利要求 8 所述的制备方法,其特征在于,步骤 2 中,在复合材料的外表面包覆第二材料的步骤包括:将水溶性锂盐、步骤 1 制得的复合材料、M 的水溶性盐和水溶性磷酸盐分散于含缓冲剂的水溶液中,反应完成后将产物干燥煅烧,得到所述负极活性材料。

12. 一种锂离子电池,包括:电池壳体及位于电池壳体内的极芯和电解液;所述极芯包括正极、负极以及位于正、负极之间的隔膜,所述负极包括基板以及附着于基板上的负极活

性材料,其特征在于,所述负极活性材料采用如权利要求 1-7 任意一项所述的负极活性材料。

一种锂离子电池的负极活性材料及其制备方法和一种锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池领域,更具体地说,涉及一种锂离子电池的负极活性材料及其制备方法以及一种锂离子电池。

背景技术

[0002] 锂离子电池是一种全新的绿色化学电源,与传统的镍镉电池、镍氢电池相比具有电压高,寿命长,能量密度大的优点。因此自 1990 年日本索尼公司推出第一代锂离子电池后,它已经得到迅速发展并广泛应用于各种便携式设备中。传统的锂离子电池负极采用的是石墨类碳材料,但其理论比容量只有 372mAh/g,因而限制了锂离子电池容量的进一步提高。

[0003] 现有技术中,通过在负极材料中添加一些含锂合金,以解决电池由于初始充放电效率下降导致的电池容量下降的问题,但其会影响电池的放电性能。另一种可行的提高锂离子电池容量的方法,是通过在负极材料中添加一些可以与锂形成合金的材料,例如:硅、锗、锡、锑等材料,与锂形成合金,从而产生巨大的理论储锂容量;但这类材料在与锂形成合金的过程中易发生较大的体积变化,导致电池循环性能差,阻碍了其商业化应用。

[0004] 具体来说,二次锂电池的负极在正常工作时位于电解液中碳酸酯类、醚类等非水溶剂的热力学不稳定区域。溶剂分子在负极表面得到电子而分解,其分解产物在电极表面沉积形成固体电解质膜。然而,这层固体电解质膜是刚性的,如果负极材料在充放电过程中经历了较大的体积变化,这层电解质膜就有可能破裂和脱落,从而使电解液继续分解和形成固体电解质膜,其必然造成锂离子电池在循环过程中的容量衰减。另外,作为本领域技术人员的公知常识,负极材料表面在充放电过程中形成的固体电解质膜是电子绝缘的;随着循环的进行,负极材料颗粒不断分裂为更小的颗粒,其表面不断形成并增厚的固体电解质膜会阻断了材料之间以及材料与负极集流体之间的电子电导,导致材料之间以及材料与负极集流体失去电接触,成为“死容量”,进一步造成锂离子电池循环过程中的容量衰减。

发明内容

[0005] 本发明旨在解决现有技术中的锂离子电池的负极活性材料循环性能差的技术问题。

[0006] 具体地,本发明提供了一种锂离子电池的负极活性材料,所述负极活性材料包括:核心体、包覆于所述核心体外表面的中间层、以及包覆于所述中间层外表面的最外层;其中,所述核心体由碳材料组成,所述中间层由第一材料组成,所述第一材料为含有第一元素的单质或化合物中的一种或多种,所述第一元素为可与锂形成合金的元素;所述最外层由第二材料组成,所述第二材料 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其掺杂物中的一种或多种,其中 M 为 Ti、Zr、Ge、Sn 或 Pb,所述掺杂物采用的掺杂元素选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Al、Ga、In、Nb、Ta、V 中的一种或多种。

[0007] 本发明还提供了所述锂离子电池的负极活性材料的制备方法,包括下述步骤:

步骤 S1、制备第一材料包覆碳材料的复合材料;

步骤 S2、在步骤 S1 制得的复合材料的外表面包覆第二材料,得到所述的负极活性材料。

[0008] 最后,本发明提供了一种锂离子电池,包括:电池壳体及位于电池壳体内部的极芯和电解液;所述极芯包括正极、负极及位于正、负极之间的隔膜,所述负极包括基板以及附着于基板上的负极活性材料,其中,所述负极活性材料采用为本发明提供的负极活性材料。

[0009] 本发明的锂离子电池的负极活性材料采用三层复合结构,其中,核心体采用碳材料,作为负极活性材料的骨架,能够有效的防止纳米材料的团聚,并且提供良好的电子电导通道;中间层包覆于核心体的外表面,由第一材料组成,所述第一材料采用含有可与锂形成合金的元素的单质或化合物中的一种或多种,能够使负极活性材料获得高容量;最外层包覆于中间层的外表面,由第二材料组成,所述第二材料采用 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其掺杂物中的一种或多种,其中 M 为 Ti、Zr、Ge、Sn 或 Pb,该第二材料在充放电循环过程中形成了优于氧化锂和氟化锂的动态固体电解质层,能够提高负极活性材料的循环性能,有效的避免第一材料在充放电过程中由于体积变化所导致的副反应。

附图说明

[0010] 图 1 是本发明提供的锂离子电池的负极活性材料的结构示意图。

[0011] 图中,1——核心体,2——中间层,3——最外层。

具体实施方式

[0012] 为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白,以下结合附图及实施例,对本发明进行进一步详细说明。

[0013] 本发明提供一种锂离子电池的负极活性材料,其结构如图 1 所示,包括:核心体 1、包覆于所述核心体 1 外表面的中间层 2、以及包覆于所述中间层 2 外表面的最外层 3;其中,所述核心体 1 由碳材料组成,所述中间层 2 由第一材料组成,所述最外层 3 由第二材料组成。所述第一材料为含有第一元素的单质或化合物中的一种或多种,所述第一元素为可与锂形成合金的元素。所述第二材料 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其掺杂物中的一种或多种,其中 M 为 Ti、Zr、Ge、Sn 或 Pb,所述掺杂物采用的掺杂元素选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Al、Ga、In、Nb、Ta、V 中的一种或多种。

[0014] 本发明的发明人发现,现有技术中在负极材料中添加含锂合金后,随着电池充放电的不断进行,含锂合金体积膨胀,导致极片物质之间疏松,甚至引起极片物质的脱落,内阻增大,从而会影响电池的放电性能。而在负极材料中添加可与锂形成合金的材料后,这类材料在与锂形成合金的过程中易发生较大的体积变化,导致材料的结构崩塌和粉化,伴随材料粉化过程的还有材料与电解液之间的副反应,从而导致电池循环性能差。而本发明中,发明人正是通过大量实验发现:本发明中,所述负极活性材料的核心体采用碳材料,作为负极活性材料的骨架,能够有效的防止纳米材料的团聚,并且提供良好的电子电导通道;中间层采用第一材料包覆于核心体的外表面,所述第一材料采用含有可与锂形成合金的元素的单质或化合物中的一种或多种,能够使负极活性材料获得高容量;最外层采用第二材料包

覆于中间层的外表面,所述第二材料采用 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其掺杂物中的一种或多种,其中 M 为 Ti、Zr、Ge、Sn 或 Pb,该第二材料在充放电循环过程中形成了优于氧化锂和氟化锂的动态固体电解质层,能够提高负极活性材料的循环性能,有效的避免第一材料在充放电过程中由于体积变化所导致的副反应。同时,采用本发明中特定的第二材料作为负极活性物质的最外层材料,其在负极活性材料充放电过程中可以形成锂离子电导率较高的磷酸锂或类似磷酸锂结构的矩阵,其中 M 为 Sn、Ge 或 Pb 时还能提供一定的脱嵌锂容量,从而可以在一定程度上提高材料的比容量。

[0015] 在本发明的负极活性材料中,所述碳材料为本领域所公知的能够可逆地嵌入和脱出锂离子的碳材料,如天然石墨、人造石墨、焦炭、碳黑、热解碳、碳纤维等,优选石墨、硬碳、软碳、石墨化中间相碳微珠、碳纤维、碳纳米管中的一种或多种。为了使碳材料获得更有利于可逆地嵌入和脱出锂离子的效果,在优选情况下,石墨、硬碳、软碳、石墨化中间相碳微珠的平均颗粒直径为 2-20 μm ;碳纤维、碳纳米管的平均直径为 10-500nm,长度为 2-50 微米。本发明中,碳材料的粒径较大,其作为负极活性材料的骨架,能够有效的防止第一材料和第二材料的团聚,并且提供良好的电子电导通道。所述碳材料可形成如图 1 中的核心体 1 所示的球体状的形貌。当然,所述核心体 1 不仅可以呈球体状,还可以为类球体状(如:椭圆柱状)、片层状、三维网状、线状等等。

[0016] 所述第一材料为含有第一元素的单质或化合物中的一种或多种,其中所述第一元素为可与锂形成合金的元素。例如,所述第一元素可选自 Si、Ge、Sn、Sb、Al、Pb、Ga、In、Cd、Ag、Hg、Zn 中的一种或多种。由于这些元素可以与锂形成合金,因而能够提高锂离子电池负极的容量。为了更好的提高锂离子电池负极的容量,所述第一材料优选硅、锗、锡、铈元素中一种或多种。对应地,所述第一材料可选自纳米硅单质、纳米锡单质、纳米一氧化硅、氧化锡、氧化锗中的一种或多种。本发明中,优选情况下,所述第一材料的中值粒径为 10~500 nm。

[0017] 所述第一材料、第二材料可形成如图 1 中的中间层 2 所示的空心球状的形貌,当然,当核心体呈球体状时,所述中间层 2、最外层 3 不仅可以呈空心球状,还可以为三维网状,当核心体呈片层状时,所述中间层 2、最外层 3 相应的呈片层状。可以理解的是,所述中间层 2 的形貌相应于核心体 1 形貌设置,可以呈多种形状,没有特定的限制,仅要求中间层 2 连续的包覆于核心体 1 的外表面,最外层 3 连续的包覆于中间层 2 的外表面即可。

[0018] 所述第二材料选自 $\text{LiM}_2(\text{PO}_4)_3$ 及其掺杂物中的一种或多种,其中 M 为 Ti、Zr、Ge、Sn 或 Pb,所述掺杂物采用的掺杂元素选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Al、Ga、In、Nb、Ta、V 中的一种或多种。其中,采用前述掺杂元素掺杂过程中,取代与被取代离子的电荷不同时,为了保持电中性,需要对基质结构进行电子补偿或离子补偿。离子补偿的重要性在于形成的固溶体具有高浓度的点缺陷,并可将某些高温相稳定在室温,以满足离子导体材料所需要的结构特征。具体地,掺杂元素选自 Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、V、Al、Ga、In 二价或三价元素时,为保持电荷平衡,相应的锂含量会增加,从而可提高负极活性材料中锂的浓度及第二物质的锂离子电导率,有望提高材料的首次效率;而当掺杂元素选自 Nb、Ta 五价元素时,为保持电荷平衡产生了相应的锂空位,有利于提高第二物质的锂离子电导率。另外,所述第二材料的平均颗粒直径优选小于 1 微米,更有利于形成致密的第二材料层(即最外层 3)。如前所示,本发明所采用的第二材料中, M 为 Sn、Ge 或 Pb 时还能提供一定的脱嵌锂容量,可以在一定程度上

提高材料的比容量。

[0019] 在本发明的负极活性材料中,第一材料的含量为 2-50wt%;第二材料的含量为 0.1-20wt%,余量为碳材料。优选情况下,第一材料的优选含量为 5-20wt%,第二材料的优选含量为 1-10wt%,余量为碳材料;采用优选含量的负极活性材料成分,能够使得负极获得更佳的比容量和循环性能。

[0020] 本发明的负极活性材料采用三层复合结构,由于第一材料(硅、锗、锡、铟等材料)的存在,使得负极活性材料能够获得高容量,由于第二材料的存在,能够提高高容量负极活性材料的循环性能;其原因在于,第二材料在充放电循环过程中形成了优于氧化锂和氟化锂的动态固体电解质层,有效的避免了硅、锗、锡、铟等材料在充放电过程中体积变化所造成的边界反应。

[0021] 具体来说,1)在充电过程中,负极活性材料中最先与锂离子反应的是最外层,最外层在充电初期形成了磷酸锂或类似磷酸锂结构矩阵的动态固体电解质层,其为离子导体,能够允许锂离子的通过,同时这些物质的存在降低了负极表面的电子电导率,有效阻止了溶剂分子在负极表面得到电子而分解;随着充电过程的进行,锂离子将与中间层和核心体反应,尽管反应过程中材料发生了较大的体积膨胀,但由于充电初期的离子导体的生成,有效的避免了膨胀过程中硅、锗、锡、铟等合金类材料的大面积破裂和脱落,抑制了膨胀造成的不良反应。2)、在放电过程中锂离子首先从核心体和中间层脱出,最外层随着锂离子的脱出重新变为第二材料,负极活性材料可以恢复到初始状态,有效避免了现有技术中由于硅、锗、锡、铟等合金类材料膨胀粉化后与电解液的副反应,避免了副反应产物造成的材料之间电子电导被阻断的问题。同时其中 M 为 Sn、Ge 或 Pb 时还能提供一定的脱嵌锂容量,可以在一定程度上提高材料的比容量。整个过程中,第二材料的嵌锂电压和脱锂电压都高于第一材料和核心体,当第二材料嵌锂后由于磷酸锂的作用将整个活性物质颗粒表面的电化学反应限制在有效的范围内;第二材料在高电压下的可逆变化有效的保护了第一材料和核心体,同时避免了单独应用第二材料做负极电压平台过高的问题。

[0022] 本发明还提供了所述锂离子电池的负极活性材料的制备方法,包括下述步骤:

步骤 S1、制备碳材料的外表面包覆有第一材料的复合材料;

步骤 S2、在步骤 S1 制得的复合材料的外表面包覆第二材料,从而得到所述负极活性材料。

[0023] 其中,步骤 S1 中,制备第一材料包覆碳材料的复合材料的步骤可通过现有公知的各种方法进行制备,例如可包括:将碳材料和第一材料加入到有机溶剂中,且碳材料的粒径大于第一材料的粒径,再加入非水溶性聚合物,搅拌至均一稳定的固液混合物,干燥后得到所述第一材料包覆碳材料的复合材料。其中,干燥的方法可以为真空干燥或喷雾干燥,但不局限于此。

[0024] 所述碳材料和第一材料的种类、粒径选择均如前所述,此处不再赘述。所述有机溶剂选自乙醇、丙酮、四氢呋喃、N-甲基吡咯烷酮等中的一种或多种。所述非水溶性聚合物选自聚噻吩、聚吡咯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、乙烯-丙烯-二烯共聚树脂、苯乙烯丁二烯橡胶、聚丁二烯、氟橡胶、聚环氧乙烷、聚酯树脂、酚醛树脂、环氧树脂、羧丙基纤维素、乙基纤维素、沥青等中的一种或多种,其作用在于使第一材料稳定地附着在碳材料的表面,在后续包覆第二材料时不会脱落(第二材料的包覆是在水溶液中)。

[0025] 优选情况下,以 100 重量份的碳材料为基准,所述第一材料的添加量为 2-100 重量份、有机溶剂的添加量为 50-400 重量份、所述非水溶性聚合物的添加量为 0.2-10 重量份。

[0026] 步骤 S2 中,在复合材料的外表面包覆第二材料的步骤可以采用水热法、溶剂热法、溶胶凝胶法、喷雾干燥法、微乳液法等,还可以采用以下几种方式:(1)直接商购小粒径的第二材料,然后将该小粒径的第二材料在复合材料表面进行致密包覆;(2)先通过固相烧结法合成小粒径的第二材料(例如纳米级的第二材料),然后将其在复合材料表面进行致密包覆;或者(3)在复合材料的表面进行第二材料的原位合成并实现表面包覆。其中,采用第(3)种方式能保证复合材料表面形成的第二材料层的致密度更高,因此优选采用第(3)种方式进行,但不局限于此。

[0027] 本发明中,第二材料以 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 为例,固相烧结法合成小粒径的 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 的步骤包括:按照化学计量比称取适量 Li_2CO_3 , ZrO_2 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$,以异丙醇为介质在聚四氟乙烯球磨罐中进行球磨,干燥后烧结即可得到 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 。其中,由于锂元素在高温作用下易挥发,所以在原料配比中时需加入 10% 过量的锂源。对应地,固相烧结法合成 $\text{LiGe}_2(\text{PO}_4)_3$ 只需将 ZrO_2 替换成 GeO_2 即可,合成 $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ 只需将 ZrO_2 替换成 SnO_2 即可,合成 $\text{LiPb}_2(\text{PO}_4)_3$ 只需将 ZrO_2 替换成 PbO_2 即可,合成铝掺杂 $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 只需将 ZrO_2 替换成 TiO_2 、同时还按照化学计量比加入适量 Al_2O_3 取代 TiO_2 即可。

[0028] 然后将第二材料和步骤 1 制得的复合材料分散于水中形成悬浮液,干燥后煅烧得到所述负极活性材料。具体地,在反应釜中,依次加入水、分散剂(例如聚乙二醇或聚乙烯吡咯烷酮等)、第二材料和步骤 1 制得的复合材料,形成均匀分散的悬浮液;然后将该悬浮液经过滤、洗涤和干燥,最后经煅烧得到所述负极活性材料。

[0029] 而在复合材料的表面进行第二材料的原位合成并实现表面包覆的步骤则包括:将水溶性锂盐、步骤 1 制得的复合材料、M 的水溶性盐和水溶性磷酸盐分散于含缓冲剂的水溶液中,反应完成后将产物干燥煅烧,得到所述负极活性材料。具体地,按照化学计量比将水溶性锂盐先分散于含缓冲剂的水溶液中,然后加入步骤 1 制得的复合材料,搅拌状态下继续加入 M 的水溶性盐和水溶性磷酸盐,搅拌使形成均匀分散的凝胶或悬浮液。如果加入的 M 的水溶性盐经过反应后不能形成凝胶,可按照化学计量比加入适量柠檬酸作为络合剂。然后将该凝胶或悬浮液过滤、洗涤、干燥后,最后经煅烧即可得到所述负极活性材料。

[0030] 其中,所述水溶性的锂盐选自草酸锂、乙酸锂、磷酸二氢锂中的任意一种或多种。所述缓冲剂选自碳酸氢氨或氨水。M 的水溶性盐选自钛酸四丁酯、氯化锆、硫酸铅、四氯化锡、硝酸锆中的任意一种或多种。所述水溶性磷酸盐选自磷酸二氢铵、磷酸二氢锂、磷酸三铵中的任意一种或多种。

[0031] 本发明还提供了含有上述高容量、循环性能良好的负极活性材料的锂离子电池,包括:电池壳体及位于电池壳体内部的极芯和电解液;所述极芯包括正极、负极以及位于正、负极之间的隔膜,所述负极包括基板以及附着于基板上的负极活性材料,其中,所述负极活性材料采用如上所述的负极活性材料。

[0032] 在本发明中,负极的制备可以是将负极基板用含有所述负极活性物质的浆料通过拉浆得到。所述负极基板可采用铜箔。在所述负极活性物质的基料中加入一定比例的上述负极活性材料,粘接剂和合适的溶剂混合均匀,拉浆在铜箔上,形成负极。所述粘接剂和溶剂没有特别的限制,通常是用于锂离子电池的负极制备的公知粘接剂和溶剂,例如:粘结剂

常用 CMC (羧甲基纤维素钠)、溶剂常用 SBR(丁苯橡胶)。

[0033] 所述正极包括基板和附在基板上的正极活性物质。基板可采用铝箔或镍网。所述正极活性物质可以选自金属硫化物或氧化物,例如,可以是选自 TiS_2 、 MoS_2 、 V_2O_5 和锂复合氧化物之中的至少一种。在本发明中,正极的制备方法没有特别的限制,可以通过拉浆得到。所述含有正极活性物质的粉末可以含有粘接剂和溶剂,并且还可以含有导电剂。

[0034] 所述的电解质没有特别的限制,可以采用本领域公知的用于锂离子电池的,例如,含有 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 LiCH_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiAlCl_4 、 LiSiF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCl 或者 LiBr 电解质。这些材料可以单独使用,也可混合使用。

[0035] 本发明的电池壳体、正极、电解液和隔膜,均可采用本领域技术人员公知的各种电池壳体、正极、电解液和隔膜,本发明没有特别限制。并且,极芯的结构和制备方法均可采用本领域常规的结构和制备方法。

[0036] 下面将结合具体实施例对本发明做进一步详述,应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0037] 实施例 1

(1) 负极活性材料 S1 的制备:

A、先将 900g 石墨和 100g 纳米硅粉(中值粒径为 50nm)加入到丙酮和四氢呋喃混合(质量比 1:1)的 2000g 有机溶剂中,然后加入 10g 六氟丙烯接枝改性聚偏氟乙烯;强力搅拌至均一稳定的固液混合物,80℃下搅拌 3h,待大部分溶剂挥发后,120℃下真空干燥,即得到石墨-纳米硅复合材料。

B、在聚四氟乙烯内衬的反应釜中,加入 2000g 去离子水和 20g 碳酸氢氨,80℃下搅拌形成均匀的溶液;在强力搅拌下逐滴加入草酸锂溶液及 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$,其中草酸锂的含量为 19g, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 的含量为 29.3g;然后加入 A 制得的石墨-纳米硅复合材料,持续搅拌下加入 150g 的钛酸四丁酯;然后,加入磷酸二氢铵水溶液,其中磷酸二氢铵的含量为 90g;持续搅拌下恒温 80℃保持 2h,得到先驱物悬浮液,经过过滤、洗涤、干燥后,将所得固体置于箱式炉中 350℃下,空气气氛中煅烧 2h,800℃下煅烧 0.5h 即得到本实施例的负极活性材料 S1,该负极活性材料 S1 的核心体由石墨组成,占负极活性材料总质量的 82wt%;中间层第一材料由纳米硅组成,占负极活性材料总质量的 9wt%;最外层第二材料由铝掺杂磷酸钛锂(化学式为 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$) 组成,占负极活性材料总质量的 9wt%。

(2) 扣式电池 A1 制作

采用步骤 1 制得的负极活性材料 S1,按负极活性材料 S1:CMC:SBR=100:2:3 的质量比混合均匀后压制成负极极片,将极片于 120℃烘箱中真空干燥 12h 以上。然后,将负极极片作为工作电极,金属锂为对电极,在氩气手套箱里组装成扣式电池 A1。

(3) 全电池 B1 的制备

以负极活性材料 S1 为负极活性材料、钴酸锂为正极活性材料分别加入粘结剂、导电剂和溶剂,经过配料、涂布、干燥、辊压、分切后分别制成正、负极片。将正、负极片与 20 微米厚的聚丙烯隔膜卷绕成方形锂离子电池的电芯,并将该电芯装入 5mm×34mm×50 mm 的方形电池铝壳中密封,制成 053450 型锂离子电池,然后经过注液、陈化、化成、分容后即得全电池 B1。

[0038] 实施例 2

采用与实施例 1 相同的方法制备负极活性材料 S2、扣式电池 A2 和全电池 B2, 不同之处在于:

步骤(1)的 B 中, 先按照化学计量比称取 Li_2CO_3 、 ZrO_2 和 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 以异丙醇为介质在聚四氟乙烯球磨罐中球磨 12h, 70°C 干燥 12h 后, 在空气气氛中于 1250°C 下煅烧 12h, 球磨 24h 得到平均中值粒径为 500nm 的 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 。然后在聚四氟乙烯内衬的反应釜中, 依次加入 2000g 水、100g 制备得到的 $\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$ 、A 制得的石墨-纳米硅复合材料 1000g 和聚乙二醇 6000 分散剂 100g, 升温至 80°C , 恒温保持 6 h, 得到先驱体悬浮液; 将先驱体悬浮液经过过滤、洗涤、干燥后, 将所得固体产物于 300°C 下、空气气氛中煅烧 2 h, 得到本实施例的负极活性材料 S2, 该负极活性材料 S2 的核心体由石墨组成, 占负极活性材料总质量的 82wt%; 中间层第一材料由纳米硅组成, 占负极活性材料总质量的 9wt%; 最外层第二材料由磷酸锆锂 ($\text{LiZr}_2(\text{PO}_4)_3$) 组成, 占负极活性材料总质量的 9wt%。

按照与实施例 1 相同的步骤, 分别制作扣式电池 A2 和全电池 B2。

[0039] 实施例 3

采用与实施例 2 相同的方法制备负极活性材料 S3、扣式电池 A3 和全电池 B3, 不同之处在于:

步骤(1)的 A 中, 采用纳米锡粉取代纳米硅粉, 步骤(1)的 B 中采用 SnO_2 取代 ZrO_2 , 煅烧温度为 900°C ;

通过上述步骤, 得到本实施例的负极活性材料 S3, 该负极活性材料 S3 的核心体由石墨组成, 占负极活性材料总质量的 82wt%; 中间层第一材料由纳米锡组成, 占负极活性材料总质量的 9wt%; 最外层第二材料由磷酸锡锂 (化学式为 $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$) 组成, 占负极活性材料总质量的 9wt%。

按照与实施例 1 相同的步骤, 分别制作扣式电池 A4 和全电池 B4。

[0040] 实施例 4

采用与实施例 1 相同的方法制备负极活性材料 S4、扣式电池 A4 和全电池 B4, 不同之处在于:

步骤(1)的 A 中, 采用纳米一氧化硅取代纳米硅粉;

通过上述步骤, 得到本实施例的负极活性材料 S4, 该负极活性材料 S4 的核心体由石墨组成, 占负极活性材料总质量的 80wt%; 中间层第一材料由纳米一氧化硅组成, 占负极活性材料总质量的 15wt%; 最外层第二材料由铝掺杂磷酸钛锂 (化学式为 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$) 组成, 占负极活性材料总质量的 5wt%。

按照与实施例 1 相同的步骤, 分别制作扣式电池 A4 和全电池 B4。

[0041] 实施例 5

采用与实施例 1 相同的方法制备负极活性材料 S5、扣式电池 A5 和全电池 B5, 不同之处在于:

步骤(1)的 B 中, 按照化学计量比将 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 换为 CaCl_2 , 将钛酸四丁酯换为氯氧化锆, 并加入柠檬酸作为络合剂; 得到本实施例的负极活性材料 S5, 该负极活性材料 S2 的核心体由石墨组成, 占负极活性材料总质量的 82wt%; 中间层第一材料由纳米硅组成, 占负极活性材料总质量的 9wt%; 最外层第二材料由钙掺杂磷酸锆锂 (化学式为 $\text{Li}_{1.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Zr}_{1.9}(\text{PO}_4)_3$) 组成, 占负极活性材料总质量的 9wt%。

按照与实施例 1 相同的步骤,分别制作扣式电池 A5 和全电池 B5。

[0042] 对比例 1

(1) 复合材料制备:

先将 900g 石墨和 100g 纳米硅粉(中值粒径为 50nm)加入到丙酮和四氢呋喃混合(质量比 1:1)的有机溶剂中,然后加入 10g 六氟丙烯接枝改性聚偏氟乙烯;强力搅拌至均一稳定的固液混合物,80℃下搅拌 3h,待大部分溶剂挥发后,120℃下真空干燥,即得石墨-纳米硅复合材料,记为复合材料 SC1。

(2) 扣式电池制作

按质量比复合材料 SC1:CMC:SBR=100:2:3 的比例混合均匀后压制成负极极片,将极片于 120℃烘箱中真空干燥 12h 以上。然后,负极极片作为工作电极,金属锂为对电极,采用步骤 1 制得的复合材料 SC1,在氩气手套箱里组装成扣式电池 AC1。

(3) 全电池的制备

以复合材料 SC1 为负极活性材料、钴酸锂为正极活性材料分别加入粘结剂、导电剂和溶剂,经过配料、涂布、干燥、辊压、分切后分别制成正、负极片。将正、负极片与 20 微米厚的聚丙烯隔膜卷绕成方形锂离子电池的电芯,并将该电芯装入 5mm×34mm×50mm 的方形电池铝壳中密封,制成 053450 型锂离子电池,然后经过注液、陈化、化成、分容后即得全电池 BC1。

[0043] 性能测试:

(1) 比容量测试

将 A1-A5 以及 AC1 扣式电池各取 20 支,在蓝奇 BK-6016 二次电池性能检测装置上,25±1℃下测试电池容量。测试步骤如下:搁置 30min;0.2mA 恒流放电至 0.005V;0.1mA 恒流放电至 0.005V;0.05mA 恒流放电至 0.005V;搁置 10 分钟;0.2mA 恒流充电至 2.5V。然后,记录活性物质的比容量 = 测试电池容量 / 扣式电池中活性物质质量,取平均值;测试结果如表 1 所示。注:嵌锂比容量为放电步骤中统计的总比容量,脱锂容量为充电步骤中统计的总比容量。

[0044] (2) 循环测试

将 B1-B5 以及 BC1 全电池各取 20 支,在擎天 BS-9300 二次电池性能检测装置上,25±1℃条件下,将电池以 0.2C 进行充放电循环测试。步骤如下:搁置 10min;恒压充电至 4.2V/0.05C 截止;搁置 10min;恒流放电至 3.0V,即为 1 次循环。重复该步骤,循环过程中当电池容量低于首次放电容量的 80%时,循环终止,该循环次数即为电池的循环寿命,每组取平均值。测试结果如表 1 所示。

表 1

电池	嵌锂比容量 mAh/g	脱锂比容量 mAh/g	首次效率 %	电池	循环寿命次	循环后电池内阻 mΩ
A1	692	609	88	B1	432	74
A2	655	550	84	B2	385	82
A3	718	639	89	B3	473	69
A4	689	558	81	B4	481	86
A5	689	585	85	B5	421	76
AC1	726	596	82	BC1	42	95

[0045] 从表 1 的测试结果可以看出,本发明实施例 1-5 制备的负极活性材料具有较高的比容量(碳材料的比容量为 372mAh/g),同时其循环性能也明显优于对比例 1 所制备的负极活性材料。

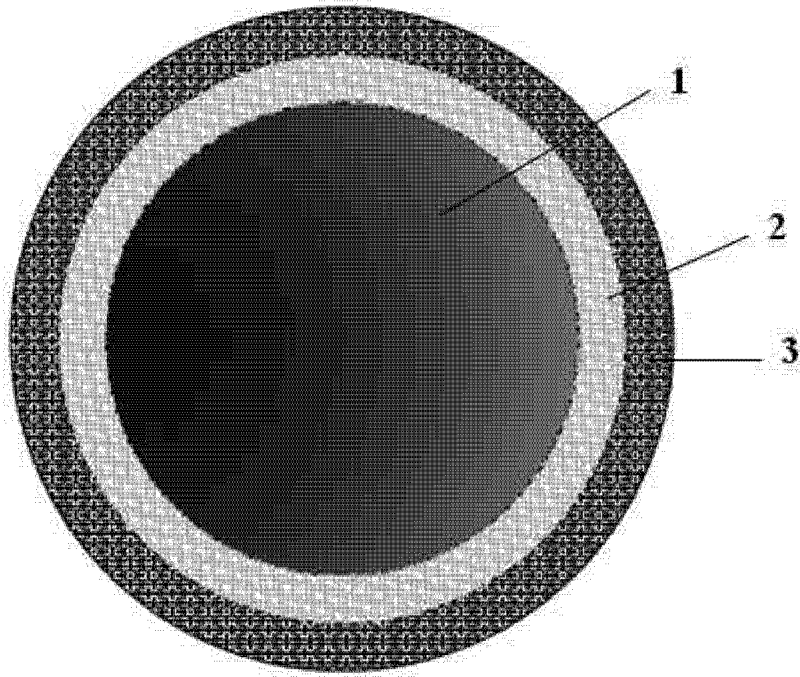


图 1