



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 119361663 A

(43) 申请公布日 2025. 01. 24

(21) 申请号 202411919619.2

C01B 32/21 (2017.01)

(22) 申请日 2024.12.25

C01B 32/05 (2017.01)

(71) 申请人 合肥综合性国家科学中心能源研究院 (安徽省能源实验室)

地址 230031 安徽省合肥市庐阳区三国城路80号

(72) 发明人 魏彤 范壮军

(74) 专利代理机构 北京科迪生专利代理有限公司 11251

专利代理师 赵磊

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

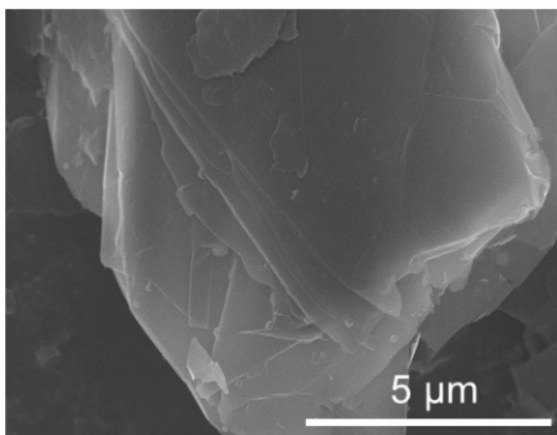
权利要求书1页 说明书9页 附图5页

(54) 发明名称

一种锂离子电池改性石墨负极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池改性石墨负极材料及其制备方法和应用,本发明属于电池技术领域,该负极材料为核壳结构,内部核为石墨颗粒,外部壳为N、O、F等高电负性非金属/金属杂原子共掺杂碳材料,其中壳部分掺杂碳与石墨的重量比为X, $2\% \leq X \leq 20\%$ 。与现有工艺相比,本负极材料由于可以形成更稳定致密连续且富含高离子电导率氟化物的SEI膜,能够有效避免在后期充放电过程中SEI膜的破碎与损失,在显著提高负极材料首轮库伦效率的同时,可以显著提高负极材料的循环寿命和大电流充放电性能。



1. 一种锂离子电池改性石墨负极材料,其特征在于:包括内部核和外部壳,所述内部核为石墨,所述外部壳为非金属杂原子或金属杂原子共掺杂碳材料,所述掺杂碳材料与石墨的重量比为 X , $2\% \leq X \leq 20\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池改性石墨负极材料,其特征在于: $5\% \leq X \leq 15\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池改性石墨负极材料,其特征在于:所述的非金属杂原子为N、O、F中的任意两种或两种以上,所述的非金属杂原子与石墨的重量比为 Y , $0.5\% \leq Y \leq 5\%$ 。

4. 根据权利要求3所述的一种锂离子电池改性石墨负极材料,其特征在于: $1\% \leq Y \leq 3\%$ 。

5. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池改性石墨负极材料,其特征在于:所述的金属杂原子为Bi、Zn、Mg、Ca、Sn、Zr、Ti中的任意一种、两种或两种以上,所述金属杂原子与石墨的重量比为 Z , $0.5\% \leq Z \leq 5\%$ 。

6. 根据权利要求5所述的一种锂离子电池改性石墨负极材料,其特征在于: $1\% \leq Z \leq 3\%$ 。

7. 根据权利要求1所述的一种锂离子电池改性石墨负极材料,其特征在于:所述的石墨为天然石墨、人造石墨或球形石墨。

8. 一种锂离子电池改性石墨负极材料的制备方法,包括如下步骤:

步骤1、将石墨与非金属杂原子的有机碳源前驱体以及金属杂原子无机、有机盐前驱体与溶剂充分混合后蒸发去除溶剂,得到固体粉末;

步骤2、将步骤1得到的固体粉末于氮气或者氩气惰性气体中 $300 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 碳化 $0.5 \text{ h} \sim 5 \text{ h}$,降至室温,得到一种锂离子电池改性石墨负极材料。

9. 根据权利要求8所述的一种锂离子电池改性石墨负极材料的制备方法,其特征在于:所述的非金属杂原子的有机碳源前驱体包括含氮有机碳源、含氧有机碳源或含氟有机碳源,所述的金属杂原子无机、有机盐前驱体包括Bi、Zn、Mg、Ca、Sn、Zr、T金属离子的硝酸盐、硫酸盐、氯化物或醋酸盐。

10. 一种锂离子电池改性石墨负极材料的应用,其特征在于:将权利要求1-7中任意一种锂离子电池改性石墨负极材料用于负极极片,将所述负极极片用于二次电池,将所述二次电池用于用电装置。

一种锂离子电池改性石墨负极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电池技术领域,具体涉及一种锂离子电池改性石墨负极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 智能终端、新能源汽车和规模化储能等领域的快速发展,作为其核心动力源的锂离子电池需求持续攀升。为满足不同应用场景的需求,锂离子电池正朝着高能量密度、高功率密度、低成本和高安全性等方向发展,这些技术突破将进一步拓展锂离子电池的应用范围。

[0003] 在锂离子电池体系中,负极材料是决定其综合性能的关键因素之一。目前,商业化锂离子电池主要采用炭类材料作为负极,其中石墨材料因具有良好的导电性、高结晶度、高理论嵌锂容量(372mAh/g)、稳定的层状结构、合适的充放电电压平台以及低廉的成本等优点,成为最具代表性的负极材料。

[0004] 然而,现有技术中的石墨负极仍存在以下技术问题:由于石墨负极的嵌锂电位(约0.2V vs. Li/Li⁺)通常低于有机电解液的分解电位,在首次充电过程中不可避免地会在石墨负极表面形成固体电解质界面膜(SEI膜)导致首轮库伦效率降低。其次由于该SEI膜虽由有机和无机成分(如碳酸锂、氟化锂等)共同构成,但在传统碳酸酯基电解质体系中,所形成的SEI膜往往富含有机组分,这导致电池界面阻抗增大,严重制约了电池性能的发挥。

[0005] 具体而言,上述技术存在如下缺陷:其一,SEI膜的形成过程会消耗大量电解液,导致电池首轮库伦效率显著降低;其二,在后续充放电循环过程中,SEI膜会发生持续的破损和重构,加速电池容量衰减;其三,常规SEI膜中缺乏具有高离子电导率和高杨氏模量的无机含锂组分(如LiF),影响了界面离子传输动力学和机械稳定性。

[0006] 有鉴于此,亟需开发一种新型的石墨负极改性方法,以解决如下技术问题:一是如何通过优化设计促进SEI膜均匀成膜,提高首轮库伦效率;二是如何增大SEI膜中无机含锂组分(特别是LiF)的含量,提升界面稳定性和离子传输效率;三是如何通过简单易行且低成本的工艺路线实现上述技术目标,确保工业化可行性。

[0007] 本发明的目的即在于克服现有技术中存在的上述不足,提供一种能同时实现高循环稳定性、优异功率特性和高首轮库伦效率的石墨负极改性方法。

发明内容

[0008] 针对背景技术中提及现有工艺制备的锂离子电池石墨负极材料出现的首轮库伦效率低,大电流充放电下容量降低,以及材料稳定性差的技术缺陷,本发明的目的在于提供一种锂离子电池改性石墨负极材料及其制备方法和应用,旨在通过提高负极材料的浸润性以及SEI膜的成膜稳定性以及无机成份LiF的含量,同时解决锂离子电池首轮库伦效率低,大功率充放电条件下能量密度降低,以及循环稳定性差的问题,从而提高锂离子电池的综合应用性能。

[0009] 第一方面,本发明提出一种锂离子电池改性石墨负极材料,该负极材料为核壳结构,内部核为石墨颗粒,外部壳为N、O、F等高电负性非金属/金属杂原子共掺杂碳材料,其中壳部分掺杂碳与石墨的重量比为X, $2\% \leq X \leq 20\%$,优选 $5\% \leq X \leq 15\%$ 。

[0010] 在上述技术方案中,均匀掺杂在碳壳层的金属离子可以在首次成膜过程中成为LiF的形核中心,在SEI内形成均匀的碱金属氟盐,有助于形成薄而致密的SEI膜,提升SEI膜的杨氏模量和离子迁移速率。碳壳层中N、O、F等高电负性非金属会提高碳壳层的极性,提高电解液的浸润性,进而提高锂离子的界面迁移速率以及随后的大电流充放电性能,包覆在石墨表面的均匀的碳壳层与掺杂金属和非金属形成协同作用,有助于形成更加稳定的SEI膜,降低不可逆锂损失。

[0011] 在上述技术方案中,所述的非金属杂原子为N、O、F等其中的任意两种及两种以上,采用上述非金属杂原子的至少两种以上掺杂包覆的碳壳层可以显著提高负极材料的表面浸润性,一方面有助于形成均匀光滑的SEI膜,另一方面可以提高锂离子的界面传输效率,进而提高大电流下锂离子电池的充放电性能。

[0012] 在上述技术方案中,所述的非金属杂原子与石墨的重量比为0.5~5%,优选1~3%,可以有效提高负极材料的表面浸润性,一方面有助于形成均匀光滑的SEI膜,另一方面可以提高锂离子的界面传输效率,进而提高大电流下锂离子电池的充放电性能。

[0013] 在上述技术方案中,所述的金属杂原子为Bi、Zn、Mg、Ca、Sn、Zr、Ti等其中的任意一种或两种以上,掺杂在碳层中的金属杂原子在首次成膜过程中成为LiF的形核中心,在SEI内形成均匀的碱金属氟盐,有助于形成薄而致密的SEI膜,提升SEI膜的杨氏模量,抑制不可逆锂损失,提高电池的循环使用寿命,同时提高离子迁移速率,进而提升大电流下锂离子电池的循环稳定性。

[0014] 在上述技术方案中,所述的金属杂原子与石墨的重量比为0.5~5%,优选1~3%,有利于在首次SEI膜成膜过程中形成均匀的碱金属氟盐,有助于形成薄而致密的SEI膜,提升SEI膜的杨氏模量,抑制不可逆锂损失,提高电池的循环使用寿命。

[0015] 在上述技术方案中,所述的石墨为天然石墨、人造石墨、球形石墨等其中的任何一种碳基负极材料。

[0016] 第二方面,本发明提出一种锂离子电池改性石墨负极材料的制备方法,此方法只用于示例,其他可以制备本材料的方法也在本专利保护范围之内,包括如下步骤:

[0017] 步骤1、将一定量的石墨与含两种以上的N、O、F等高电负性非金属杂原子有机碳源前驱体以及一种以上的金属杂原子无机、有机盐前驱体与溶剂充分混合后蒸发去除溶剂,得到固体粉末;

[0018] 步骤2、将步骤1中得到的固体粉末于氮气或者氩气惰性气体中300~700℃碳化0.5~5h,降至室温,即得到所需的电池用负极石墨复合材料;

[0019] 在上述技术方案中,在步骤1中,所述的非金属杂原子有机碳源前驱体包括含氮有机碳源(包括但不限于三聚氰氨、苯胺、聚丙烯腈等)、含氧有机碳源(包括但不限于均苯三酚酸、槲皮素、山柰酚、没食子酸、儿茶素、单宁酸和多酚酰胺,焦性没食子酸等)、含氟有机碳源(包括但不限于聚四氟乙烯、偏二氟乙烯和三氟氯乙烯共聚物、偏二氟乙烯和六氟丙烯共聚物、偏二氟乙烯、三氟氯乙烯和六氟丙烯的三元共聚物、或上述含氟聚合物的衍生物等)。

[0020] 在上述技术方案中,在步骤1中,所述的金属杂原子无机、有机盐前驱体包括Bi、Zn、Mg、Ca、Sn、Zr、Ti等金属离子的硝酸盐、硫酸盐、氯化物、醋酸盐等。

[0021] 在上述技术方案中,在步骤1中,所述的溶剂包括不同比例的水、乙醇、丙酮、氮氮二甲基甲酰胺、四氢呋喃等一种或两种以上的任意比例混合,以能溶解前驱体并分散石墨为宜。

[0022] 第三方面,本发明提出一种负极极片,包括本发明第一方面的负极活性材料。

[0023] 在上述技术方案中,负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层,所述负极膜层由如上所述的负极浆料涂覆在所述负极集流体上形成。作为示例,负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面,负极膜层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

[0024] 在上述技术方案中,所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如,作为金属箔片,可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯(PP),聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET),聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT),聚苯乙烯(PS),聚乙烯(PE)等的基材)上而形成。

[0025] 在上述技术方案中,可以通过以下方式制备负极极片:将上述用于制备负极极片的组分,例如粘结剂、导电剂、本发明第一方面所述的负极活性材料和任意其他组分分散于溶剂(例如去离子水)中,形成负极浆料;将负极浆料涂覆在负极集流体上,经烘干、冷压等工序后,即可得到负极极片。

[0026] 第四方面,本发明提出一种二次电池,包括本发明第三方面实施例的负极极片。

[0027] 第五方面,本发明提出一种用电装置,包括本发明第四方面实施例的二次电池。

[0028] 有益效果:

[0029] 与现有工艺相比,本负极材料由于可以形成更稳定致密连续且富含高离子电导率氟化物的SEI膜,能够有效避免在后期充放电过程中SEI膜的破碎与损失,在显著提高负极材料首轮库伦效率的同时,可以显著提高负极材料的循环寿命和大电流充放电性能。

附图说明

[0030] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅为本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0031] 图1为天然石墨的扫描电镜照片;

[0032] 图2为实施例1的透射电镜照片;

[0033] 图3为实施例1的扫描电镜照片;

[0034] 图4为实施例1的扫描电镜碳能谱扫描照片;

[0035] 图5为实施例1的扫描电镜锌能谱扫描照片;

[0036] 图6为实施例1的扫描电镜氧能谱扫描照片;

[0037] 图7为实施例1的扫描电镜氮能谱扫描照片;

[0038] 图8为实施例1 0.1 C充放电1圈以后材料表面SEI膜的XPS能谱图;

[0039] 图9为对比例3 0.1 C充放电1圈以后材料表面SEI膜的XPS能谱图。

具体实施方式

[0040] 以下,适当地参照附图详细说明具体公开了本发明的粘结剂、隔离膜、极片、电极组件、电池单体、电池和用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明书的情况。例如,有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长,便于本领域技术人员的理解。此外,附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本发明而提供的,并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

[0041] 如果没有特别的说明,本发明的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

[0042] 如果没有特别的说明,本发明的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

[0043] 如果没有特别的说明,本发明的所有步骤可以顺序进行,也可以随机进行,优选是顺序进行的。例如,所述方法包括步骤(a)和(b),表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b),也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如,所述提到所述方法还可包括步骤(c),表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法,例如,所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c),也可包括步骤(a)、(c)和(b),也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

[0044] 如果没有特别的说明,本发明所提到的“包括”和“包含”表示开放式,也可以是封闭式。例如,所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分,也可以仅包括或包含列出的组分。

[0045] 如果没有特别的说明,在本发明中,术语“或”是包括性的。举例来说,短语“A或B”表示“A,B,或A和B两者”。更具体地,以下任一条件均满足条件“A或B”:A为真(或存在)并且B为假(或不存在);A为假(或不存在)而B为真(或存在);或A和B都为真(或存在)。

[0046] 实施例1

[0047] 原料机械混合:将市售天然石墨和三聚氰胺和没食子酸按照重量比为100:6.5 : 13充分混合后溶解在乙醇中,然后加入一定量的醋酸锌(石墨与Zn的质量比为100 : 2)。所述混合物充分搅拌混合后,在120 °C真空搅拌条件下去除溶剂得到固体混合物,将上述固体混合物在氮气气氛下5°C/min的升温速率升至500 °C,保温2h得到N,O-Zn共掺杂碳包覆的天然石墨负极材料。所得材料的掺杂碳含量与石墨的比值 $X = ((M_{\text{样品}} - M_{\text{石墨}}) / M_{\text{石墨}})$ 。N,O含量通过元素分析仪定量分析测试得到,碳材料中的金属含量采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测试得到。其结果列于表1。

[0048] 实施例2

[0049] 将市售球形石墨和焦性没食子酸和偏二氟乙烯、三氟氯乙烯和六氟丙烯的三元共聚物按照重量比为100 : 1.3 : 2充分混合后溶解分散在丙酮中,然后加入一定量的硫酸钙(石墨与Ca的质量比为100 : 0.5)。所述混合物在50 °C充分搅拌混合后,在120 °C真空搅拌条件下去除溶剂得到固体混合物,将上述固体混合物在氮气气氛下5°C/min的升温速率升至700 °C,保温0.5h得到O,F-Ca共掺杂碳包覆的天然石墨负极材料。所得材料的掺杂碳含量以及O,F含量,金属含量测试方法同实施例1。其结果列于表1。

[0050] 实施例3

[0051] 将市售人造石墨和苯胺和偏二氟乙烯、三氟氯乙烯和六氟丙烯的三元共聚物按照重量比为100 : 13.5 : 20充分混合后溶解分散在丙酮中,然后加入一定量的硝酸镁(石墨与Mg的质量比为100 : 5)。所述混合物在50 °C充分搅拌混合后,在120 °C真空搅拌条件下去除溶剂得到固体混合物,将上述固体混合物在氮气气氛下5°C/min的升温速率升至600 °C,保温5h得到N,F-Mg共掺杂碳包覆的天然石墨负极材料。所得材料的掺杂碳含量以及N,F含量,金属含量测试方法同实施例1。其结果列于表1。

[0052] 实施例4

[0053] 将市售天然石墨和聚丙烯腈和单宁酸按照重量比为100 : 13.5 : 13.5充分混合后溶解分散在氮氮二甲基甲酰胺中,然后加入一定量的硝酸铋(石墨与Bi的质量比为100 : 3)。所述混合物在50 °C充分搅拌混合后,在120 °C真空搅拌条件下去除溶剂得到固体混合物,将上述固体混合物在氮气气氛下5°C/min的升温速率升至450 °C,保温1h得到N,O-Bi共掺杂碳包覆的天然石墨负极材料。所得材料的掺杂碳含量以及N,O含量,金属含量测试方法同实施例1。其结果列于表1。

[0054] 实施例5

[0055] 将市售天然石墨和聚丙烯腈和焦性没食子酸按照重量比为100 : 13.5 : 13.5充分混合后溶解分散在氮氮二甲基甲酰胺中,然后加入一定量的醋酸锡(石墨与Sn的质量比为100 : 3)。所述混合物在50 °C充分搅拌混合后,在120 °C真空搅拌条件下去除溶剂得到固体混合物,将上述固体混合物在氮气气氛下5°C/min的升温速率升至450 °C,保温1h得到N,O-Sn共掺杂碳包覆的天然石墨负极材料。所得材料的掺杂碳含量以及N,O含量,金属含量测试方法同实施例1。其结果列于表1。

[0056] 实施例6

[0057] 将市售天然石墨和三聚氰胺和儿茶素按照重量比为100 : 13.5 : 13.5充分混合后溶解分散在乙醇中,然后加入一定量的硝酸锆(石墨与Zr的质量比为100 : 3)。所述混合物在50 °C充分搅拌混合后,在120 °C真空搅拌条件下去除溶剂得到固体混合物,将上述固体混合物在氮气气氛下5°C/min的升温速率升至450 °C,保温2h得到N,O-Zr共掺杂碳包覆的天然石墨负极材料。所得材料的掺杂碳含量以及N,O含量,金属含量测试方法同实施例1。其结果列于表1。

[0058] 实施例7

[0059] 将市售天然石墨和三聚氰胺和儿茶素按照重量比为100 : 13.5 : 13.5充分混合后溶解分散在乙醇中,然后加入一定量的硝酸钛(石墨与钛的质量比为100 : 3)。所述混合物在50 °C充分搅拌混合后,在120 °C真空搅拌条件下去除溶剂得到固体混合物,将上述固体混合物在氮气气氛下5°C/min的升温速率升至450 °C,保温3h得到N,O-Ti共掺杂碳包覆的天然石墨负极材料。所得材料的掺杂碳含量以及N,O含量,金属含量测试方法同实施例1。其结果列于表1。

[0060] 对比例1

[0061] 将市售天然石墨和三聚氰胺按照重量比为100 : 20充分混合后溶解分散在乙醇中,所述混合物充分搅拌混合后,在120 °C真空搅拌条件下去除溶剂得到固体混合物,将上述固体混合物在氮气气氛下5°C/min的升温速率升至500 °C,保温2h得到N,掺杂碳包覆的天然石墨负极材料。所得材料的掺杂碳含量以及N含量测试方法同实施例1。其结果列于

表1。

[0062] 对比例2

[0063] 将市售天然石墨和没食子酸按照重量比为100 : 20充分混合后溶解分散在乙醇中,所述混合物充分搅拌混合后,在120 °C真空搅拌条件下去除溶剂得到固体混合物,将上述固体混合物在氮气气氛下5°C/min的升温速率升至500 °C,保温2h得到O掺杂碳包覆的天然石墨负极材料。所得材料的掺杂碳含量以及O含量测试方法同实施例1。其结果列于表1。

[0064] 对比例3

[0065] 将市售天然石墨和三聚氰胺和没食子酸按照重量比为100 : 6.5 : 13充分混合后溶解在乙醇中,所述混合物充分搅拌混合后,在120 °C真空搅拌条件下去除溶剂得到固体混合物,将上述固体混合物在氮气气氛下5°C/min的升温速率升至500 °C,保温2h得到O掺杂碳包覆的天然石墨负极材料。所得材料的掺杂碳含量以及N, O含量测试方法同实施例1。其结果列于表1。

[0066] 对比例4

[0067] 将市售天然石墨和三聚氰胺按照重量比为100 : 20充分混合后溶解在乙醇中,然后加入一定量的醋酸锌(石墨与Zn的质量比为100 : 2),所述混合物充分搅拌混合后,在120 °C真空搅拌条件下去除溶剂得到固体混合物,将上述固体混合物在氮气气氛下5°C/min的升温速率升至500 °C,保温2h得到N-Zn掺杂碳包覆的天然石墨负极材料。所得材料的掺杂碳含量以及N含量测试方法和金属含量的测试方法同实施例1。其结果列于表1。

[0068] 对比例5

[0069] 将市售天然石墨和没食子酸按照重量比为100 : 20充分混合后溶解在乙醇中,然后加入一定量的醋酸锌(石墨与Zn的质量比为100 : 2),所述混合物充分搅拌混合后,在120 °C真空搅拌条件下去除溶剂得到固体混合物,将上述固体混合物在氮气气氛下5°C/min的升温速率升至500 °C,保温2h得到O-Zn掺杂碳包覆的天然石墨负极材料。所得材料的掺杂碳含量以及O含量测试方法和金属含量的测试方法同实施例1。其结果列于表1。

[0070] 性能测试:

[0071] 对实施例以及对比例中的改性石墨负极材料分别采用扣式半电池法进行首轮库伦效率测试和大电流充放电性能测试,采用软包全电池法进行循环寿命测试结果列于表2,具体性能测试条件如下所述:

[0072] 1) 半电池性能测试:

[0073] (1) 半电池的装配

[0074] 电极的制备:在室温条件下,将得到的负极材料:CMC:SP:SBR=95%:2%:

[0075] 1.5%:1.5%(质量比)在纯水中混合均匀,配制成浆料;把浆料均匀涂覆在铜箔上,涂布面密度约4mg/cm²,然后把铜箔放入真空干燥箱中80°C烘干10h。将烘干后的铜箔裁成面积2cm²的圆片制成工作电极。

[0076] 半电池的装配:在室温条件下,以金属锂片作为对电极,以步骤1所得产品作为工作电极,PE隔膜(聚乙烯)为隔膜,1mol/L的LiPF₆/EC:DEC(体积比为1:1)溶液为电解液,在真空手套箱中组装成CR2430型纽扣电池。

[0077] 将组装好的电池室温静置24h后开始电化学测试,电化学性能测试在美国

ArbinBT2000型电池测试仪上进行。

[0078] (2) 进行容量、首次效率测试, 0.1C放电至0.005V, 得石墨首次嵌锂克容量, 静置30min, 以0.1C充电至2.0V, 完成首次循环, 得石墨首次脱锂克容量, 即为材料容量。石墨首次脱锂克容量与嵌锂克容量的比值即为首次效率。

[0079] (3) 常温1C恒流SOC测试方法: 常温下, ArbinBT2000型电池测试仪上, 对完成首次循环的扣式半电池进行1C恒流放电至0.005V, 得到对应的材料嵌锂克容量, 该克容量与首次循环材料的脱锂克容量的比值百分比, 即为常温1C恒流SOC。

[0080] (4) 常温3C恒流SOC测试方法: 常温下, ArbinBT2000型电池测试仪上, 对完成首次循环的扣式半电池进行3C恒流放电至0.005V, 得到对应的材料嵌锂克容量, 该克容量与首次循环材料的脱锂克容量的比值百分比, 即为常温3C恒流SOC。

[0081] (5) 常温5C恒流SOC测试方法: 常温下, ArbinBT2000型电池测试仪上, 对完成首次循环的扣式半电池进行5C恒流放电至0.005V, 得到对应的材料嵌锂克容量, 该克容量与首次循环材料的脱锂克容量的比值百分比, 为常温5C恒流SOC。

[0082] 2) 全电池性能测试:

[0083] (1) 软包全电池的装配

[0084] 全电池的负极为: 得到的负极材料: SP:CMC:SBR=95%:2%:1.5%:1.5% (质量比), 全电池的正极为LCO:PVDF:SP:KS-6=95%:2%:2%:1% (质量比), 全电池的电解液为1M-LiPF₆ (EC:DMC:EMC)=1:1:1 (体积比) 溶液, 正极设计容量145mAh/g, 负极设计容量360mAh/g, 设计过量系数1.10, 其中负极材料极片压实密度为1.50g/cm³, 单面密度为10mg/cm²。

[0085] 电化学性能测试在美国ArbinBT2000型电池测试仪上进行。

[0086] (2) 循环次数测试条件为: 在25℃和45℃下, 将二次电池进行1C/1C循环测试, 充放电电压范围2.88至4.35V, 容量衰减至首次放电比容量的80%时停止测试, 分别测得25℃和45℃ 1C时电池的循环稳定性。

[0087] 图1给出了天然石墨的扫描电镜照片, 图2和图3给出了实施例1改性天然石墨的透射电镜照片和扫描电镜照片, 由图可知, 通过实施例1的工艺可以在天然石墨表面形成一层均匀的掺杂碳包覆层, 图4-图7给出了实施例1的扫描电镜照片C, Zn, N, O 能谱图, 可以看出N, O-Zn 等非金属, 金属杂原子均匀地掺杂在碳包覆层内。

[0088] 图8是实施例1 扣式半电池测试条件下0.1C充放电1圈后拆解电池得到的负极表面SEI膜F元素的XPS能谱, 由图可以看出, 这种高电负性N, O非金属杂原子和金属杂原子协同作用的共掺杂结构有利于形成富LiF的SEI膜, 同时由于该表面的掺杂碳层均匀致密(图2, 3), 因此材料该材料不仅首轮库伦效率高, 而且大电流充放电情况下容量保持率高, 循环稳定性也显著提高。对比例3, 仅仅含有高电负性N, O掺杂碳材料, 不添加金属的情况下并不利于LiF的沉积, 所形成的SEI膜中, LiF含量较低(图9), 因此虽然该材料的首轮库伦效率也比较高, 但是由于SEI膜不稳定, 且离子导通率比较低导致该材料的循环稳定性和大功率充放电情况下的容量保持率显著降低(见表2)。

[0089] 表1、表2分别列出了所有实施例和对比例的成份、制备工艺条件和电池测试性能。

[0090] 表1 实施例的材料组成及制备工艺

[0091]

序号	X%2~20	Y/% 0.5~5			Z%	温度/°C	煅烧时间/h
		Y(N)%	Y(O) /%	Y(F) /%			
实施例 1	12.03	1.32	2.25		2.08	500	2
实施例 2	2.45		0.2	0.31	0.54	700	0.5
实施例 3	19.12	2.01		2.88	4.92	600	5
实施例 4	15.2	2.23	2.12		3.24	450	1
实施例 5	15.13	2.05	2.09		3.02	450	1
实施例 6	15.14	2.18	2.36		3.14	450	2
实施例 7	15.35	2.32	2.24		3.02	300	3
对比例 1	12.17	3.49				500	2
对比例 2	12.25		3.38			500	2
对比例 3	12.30	1.28	2.24			500	2
对比例 4	12.42	3.31			2.07	500	2
对比例 5	12.16		3.24		2.04	500	2

[0092]

表2 实施例的电化学性能测试结果

[0093]

序号	扣式电池半电池					全电池	
	容量 (mAh/g)	首次效率 (%)	常 温 1C 恒 流 SOC (%)	常 温 3C 恒 流 SOC (%)	常 温 5C 恒 流 SOC (%)	25°C1C/1C 循环寿命 @80%SOH	45°C1C/1C 循环寿命 @80%SOH
实施例 1	382.5	95.2	98.2	95.6	75.5	15000	8000
实施例 2	378.6	90.1	96.5	94.3	74.3	14500	7700
实施例 3	376.8	89.7	98.7	94.7	74.8	14300	7600
实施例 4	375.2	90.3	98.2	95.1	73.6	14300	8000
实施例 5	374.1	92.1	97.5	95.3	75.1	14300	7800
实施例 6	374.8	88.5	96.4	95.8	75.2	14800	7500
实施例 7	376.8	91.4	98.3	93.2	74.8	14800	7800
对比例 1	355.5	75.1	95.6	84.2	55.2	6000	4000
对比例 2	356.2	76.2	94.3	86.6	56.7	6000	3500
对比例 3	358.6	84.5	94.2	85.3	57.3	6000	3500
对比例 4	362.4	79.3	96.7	87.9	58.9	8500	5000
对比例 5	362.2	78.2	97.2	88.6	59.8	8500	5000

[0094] 相比于实施例1,对比例4、对比例5分别是单一非金属杂原子、金属杂原子(N,Zn),(O,Zn)掺杂碳包覆的天然石墨,由表2可知包覆碳表面的电负性对提高材料的首轮库伦效率和循环稳定性具有重要影响,单一的高电负性非金属杂原子掺杂无法形成有效的协同作用,提高SEI膜中LiF的含量,因此在SEI膜成膜过程中会形成大量不稳定的有机SEI膜,因此导致材料的首轮库伦效率降低的同时,大电流充放电的容量保持率和循环稳定性显著地降低。该结果充分说明了至少两种以上的高电负性非金属杂原子和金属杂原子掺杂碳制剂协同起作用的必要性。

[0095] 以上所述仅是本发明的具体实施方式,使本领域技术人员能够理解或实现本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本申请的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所发明的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

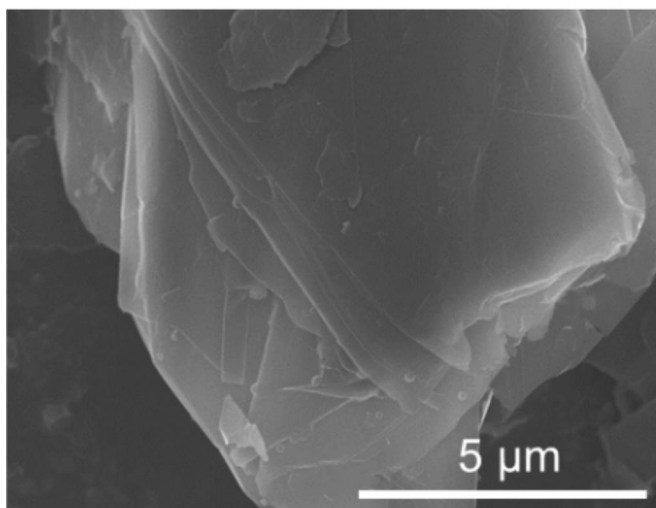


图1

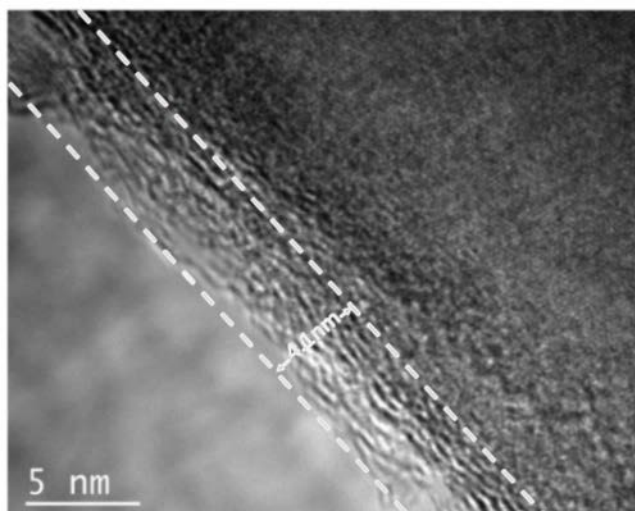


图2

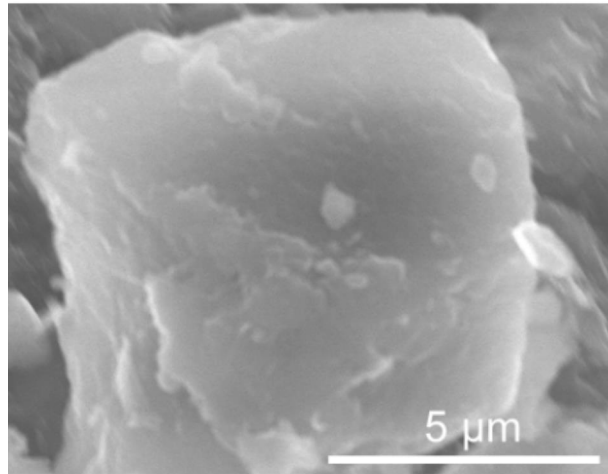


图3

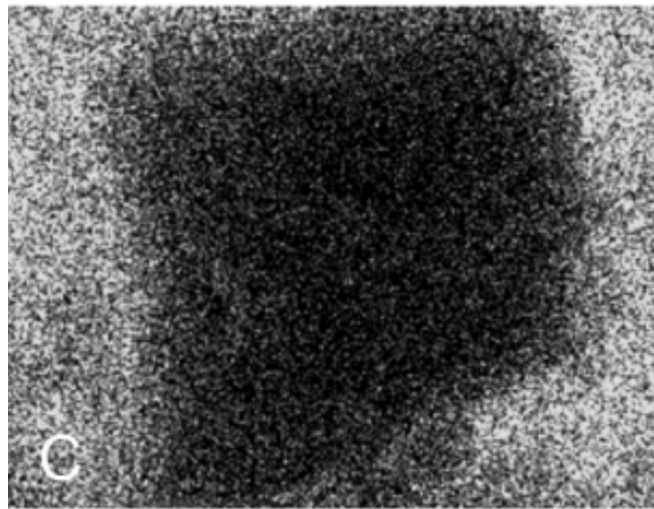


图4

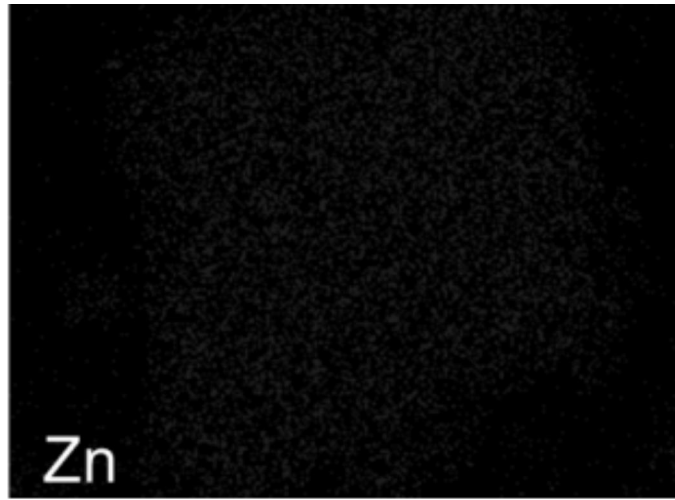


图5

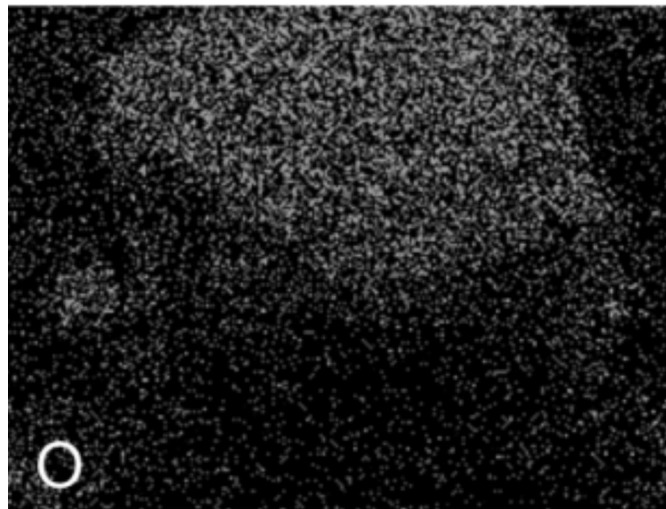


图6

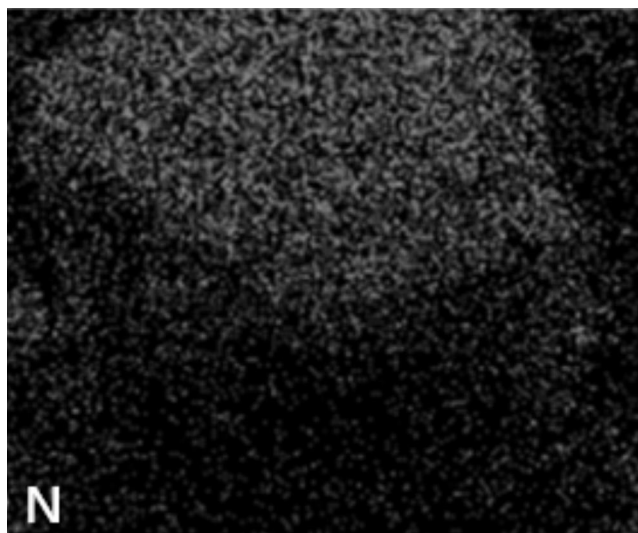


图7

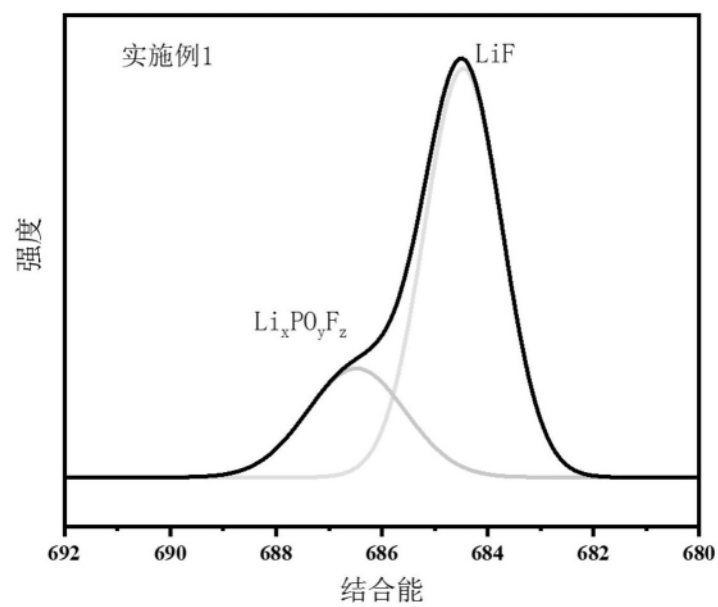


图8

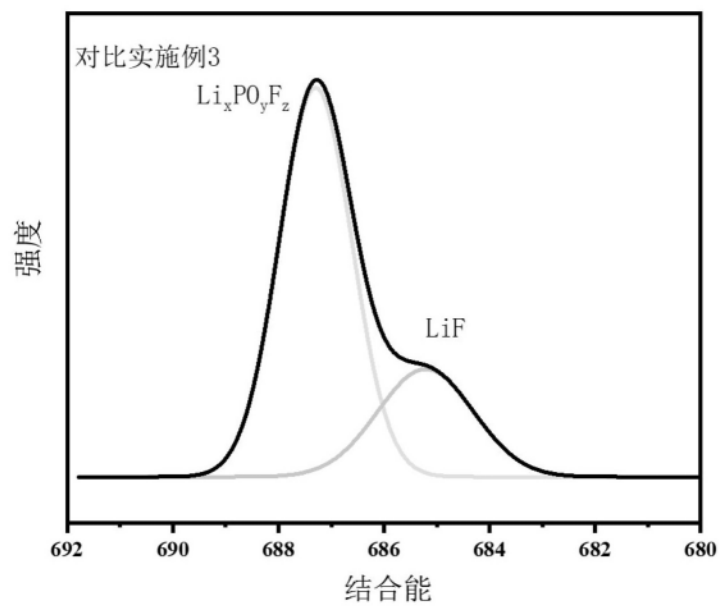


图9