

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2017 年 11 月 30 日 (30.11.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/201758 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/36 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/083758

(22) 国际申请日: 2016 年 5 月 27 日 (27.05.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED)
[CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 苏义松(SU, Yi song); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。
郭永胜(GUO, Yong sheng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利代理有限公司(SCIHEAD PATENT AGENT CO., LTD.); 中国广东省广州

市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: METAL ION/CHELATING RESIN-LITHIUM METAL COMPOSITE OXIDE BATTERY AND NEGATIVE ELECTRODE THEREOF

(54) 发明名称: 金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池及其负极

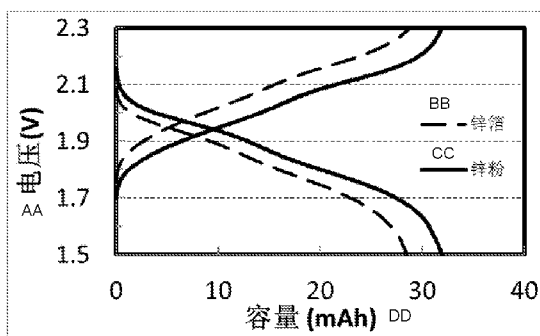


图 2

AA VOLTAGE (V)
BB ZINC FOIL

CC ZINC POWDER
DD CAPACITY (MAH)

(57) Abstract: The present invention discloses a negative electrode of a metal ion/chelating resin battery. The electrode comprises: a negative electrode current collector and a negative electrode material layer distributed on the negative electrode current collector. The negative electrode material layer comprises: a frame, a chelating/adsorbing functional group fixedly disposed on the frame, and a metal ion attached, by means of an ionic bond or coordinate bond, to the chelating/adsorbing functional group. An elemental metal material for replenishing an active metal ion is provided in at least one of the following locations: between the negative electrode current collector and the negative electrode material layer; within the negative electrode material layer; or on a side of the negative electrode material layer away from the negative electrode current collector. The invention further discloses a manufacturing method for a negative electrode of a metal ion/chelating resin battery, and for a metal ion/chelating resin-lithium metal composite oxide battery.

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：本发明公开了一种金属离子/螯合树脂电池负极，其包括负极集流体和分布在负极集流体上的负极材料层，负极材料层包括骨架、固定在骨架上的螯合/吸附基团以及通过离子键或配位键形成于螯合/吸附基团上的金属离子，其中，负极集流体与负极材料层之间、负极材料层中、负极材料层远离负极集流体一侧中的至少一处设有可补充活性金属离子的对应的金属单质。此外，本发明还公开了一种金属离子/螯合树脂电池负极的制备方法和一种金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池。

金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池及其负极

技术领域

本发明属于电池领域，更具体的说，本发明涉及一种具有理想循环性能的金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池及其负极。

背景技术

金属离子/螯合树脂电池具有环保、低成本和安全等优点，因此近来获得了广泛的应用。

金属离子/螯合树脂负极含有大量的螯合树脂颗粒，螯合树脂颗粒会吸附电解液中的金属离子，使金属离子的浓度降低。此外，金属离子在循环过程中会转化为非活性的化合物，包括氧化物、氢氧化物等。随着金属离子的损失，电池的容量会随着循环的进行不断降低，导致电池的循环性能变差。

有鉴于此，确有必要提供一种具有理想循环性能的金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池及其负极。

发明内容

本发明的目的在于：提供一种具有理想循环性能的金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池及其负极。

为了实现上述发明目的，本发明提供了一种金属离子/螯合树脂电池负极，其包含负极集流体和分布在负极集流体上的负极材料层，负极材料层包括骨架、固定在骨架上的螯合/吸附基团以及通过离子键或配位键形成于螯合/吸附基团上的金属离子，其中，所述负极集流体与负极材料层之间、负极材料层中、负极材料层远离负极集流体一侧中的至少一处设有可补充活性金属离子的对应的金属单质。

作为本发明金属离子/螯合树脂电池负极的一种改进,所述金属单质选自锌、镁、铅、铬、锡、镉、铁、铜、钒或镍。

作为本发明金属离子/螯合树脂电池负极的一种改进,所述金属单质选自金属箔、金属粉、泡沫金属或金属网中的至少一种。

作为本发明金属离子/螯合树脂电池负极的一种改进,所述骨架选自聚苯乙烯树脂、聚氯乙烯树脂、聚甲基丙烯酸树脂、聚丙烯酸树脂、聚乙烯树脂或聚丙烯树脂中的至少一种。

作为本发明金属离子/螯合树脂电池负极的一种改进,所述螯合/吸附基团含有磷酸基团、亚胺基二乙酸基团或羧酸基团。

为了实现上述发明目的,本发明还提供了一种金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池,其包括含有锂金属复合氧化物的正极、含有金属离子的负极、位于正极和负极间的隔离膜和电解液,其中,所述含有金属离子的负极为前述金属离子/螯合树脂电池负极。

作为本发明金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池的一种改进,所述含锂金属复合氧化物选自锰酸锂、磷酸铁锂、钴酸锂、镍酸锂、镍钴锰酸锂中的至少一种。

此外,本发明还提供了一种金属离子/螯合树脂电池负极的制备方法,其包括以下步骤:

提供负极集流体;

制备含有骨架、固定在骨架上的螯合/吸附基团以及通过离子键或配位键形成于螯合/吸附基团上的活性金属离子的负极浆料;

将负极浆料压制、剪裁成含有负极材料层的负极膜片并烘干;以及

将负极膜片设置于负极集流体上制成金属离子/螯合树脂电池负极,其中,负极集流体与负极材料层之间、负极材料层中、负极材料层远离负极集流体一侧中的至少一处设有可补充活性金属离子的金属单质。

作为本发明金属离子/螯合树脂电池负极的制备方法的一种改进，所述金属单质选自锌、镁、铅、铬、锡、镉、铁、铜、钒或镍。

作为本发明金属离子/螯合树脂电池负极的制备方法的一种改进，所述金属单质选自金属箔、金属粉、泡沫金属或金属网中的至少一种。

作为本发明金属离子/螯合树脂电池负极的制备方法的一种改进，所述骨架选自聚苯乙烯树脂、聚氯乙烯树脂、聚甲基丙烯酸树脂、聚丙烯酸树脂、聚乙烯树脂或聚丙烯树脂中的至少一种。

作为本发明金属离子/螯合树脂电池负极的制备方法的一种改进，所述螯合/吸附基团含有磷酸基团、亚胺基二乙酸基团或羧酸基团中的至少一种。

相对于现有技术，本发明金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池及其负极具有以下优点：在活性金属离子转变为非活性的金属化合物以后，金属单质会慢慢转变为活性金属离子，补充不断损失的活性金属离子，因此可显著提升金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池的循环寿命，保持电池的容量不随循环的进行而降低。

附图说明

下面结合附图和实施例，对本发明金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池及其负极进行详细说明，其中：

图 1A 和图 1B 分别为本发明实施例 1 金属离子/螯合树脂-锰酸锂电池的电池结构示意图和本发明实施例 4 金属离子/螯合树脂-锰酸锂电池的电池结构示意图。

图 2 为本发明实施例 1 和实施例 4 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池的充放电性能，其中，电压区间为 1.5-2.3V。

实施例

为了使本发明的发明目的、技术方案和技术效果更加清晰，以下结合附图

和实施例，对本发明进一步详细说明。应当理解的是，本说明书中给出的实施例只是为了解释本发明，并不是为了限定本发明。

实施例 1

正极的制备：将 70wt%的正极材料锰酸锂粉末(300 目)、20wt%的导电剂导电碳 SP001 和 10wt%的粘结剂 PTFE 在去离子水中混合均匀，制成正极浆料；将正极浆料压制成膜片，膜片厚度为 0.6mm，面积重量为 500g/m²；将膜片裁剪成 3×5cm²的正极膜片；在 110-130℃的烘箱中去除正极膜片中的溶剂；将正极膜片与 50 微米厚的正极集流体不锈钢箔形成电池正极。

负极的制备：将含有亚胺基二乙锌基团的苯乙烯树脂(西安蓝深树脂)分散于无水乙醇中并置于球磨机中球磨 4 小时，球磨机转速为 550rpm；将球磨后的树脂置于 80℃烘箱中烘干，用筛网分离出 200 目以下的树脂粉末；将 80wt%已过筛的负极材料树脂粉末、10wt%的导电剂导电碳 SP001、7wt%的粘结剂 PTFE、3wt%的增稠剂 CMC 在乙醇中混合均匀，制成负极浆料；将负极浆料压制成膜片，膜片厚度为 1mm，面积重量为 300g/m²；将膜片裁剪成 3.1×5.1cm²的负极膜片；在 70-120℃的烘箱中除去负极膜片中剩余的溶剂；将锌箔置于负极膜片与 20 微米厚的负极集流体不锈钢箔之间形成电池负极；压实电池负极，使集流体、锌箔、负极材料接触紧密，减小残存空气对电池的影响，增加负极材料与负极集流体之间的接触，减少负极的电阻，电池负极的结构如图 1(A)所示。

电池的制备：将电池正极、电池负极、隔离膜组装成电池，注入 1ml 的电解液，在真空环境下密封，制成锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池。

电池测试条件：将所组装的电池在 1.5V-2.3V 电压范围内以 1C 速率进行恒电流充放电，并计算其容量、比容量、库伦效率以及循环次数。

实施例 2

本发明实施例 2 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池与本发明实施例 1 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池基本相同，不同之处在于：在制备电池负极时，用含有胺基磷

酸锌的苯乙烯树脂(西安蓝深树脂)取代含有亚胺基二乙锌基团的苯乙烯树脂(西安蓝深树脂)。

实施例 3

本发明实施例 3 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池与本发明实施例 1 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池基本相同, 不同之处在于: 在制备电池负极时, 用含有乙酸锌的苯乙烯树脂(西安蓝深树脂)取代含有亚胺基二乙锌基团的苯乙烯树脂(西安蓝深树脂)。

实施例 4

正极的制备: 将 70wt%的正极材料锰酸锂粉末(300 目)、20wt%的导电剂导电碳 SP001 和 10wt%的粘结剂 PTFE 在去离子水中混合均匀, 制成正极浆料; 将正极浆料压制成膜片, 膜片厚度为 0.6mm, 面积重量为 500g/m^2 ; 将膜片裁剪成 $3\times 5\text{cm}^2$ 的正极膜片; 在 $110\text{-}130^\circ\text{C}$ 的烘箱中去除正极膜片中的溶剂; 将正极膜片与 50 微米厚的正极集流体不锈钢箔形成电池正极。

负极的制备: 将含有亚胺基二乙锌基团的苯乙烯树脂(西安蓝深树脂)分散于无水乙醇中并置于球磨机中球磨 4 小时, 球磨机转速为 550rpm; 将球磨后的树脂置于 80°C 烘箱中烘干, 用筛网分离出 200 目以下的颗粒; 将 70wt%已过筛的负极材料树脂粉末、10wt%的导电剂导电碳 SP001、10wt%的 200 目锌粉、7wt%的粘结剂 PVDF、3wt%的增稠剂 CMC 在乙醇中混合均匀, 制成负极浆料; 将负极浆料压制成膜片, 膜片厚度为 0.6mm, 面积重量为 400g/m^2 ; 将膜片裁剪成 $3.1\times 5.1\text{cm}^2$ 的负极膜片; 在 $70\text{-}120^\circ\text{C}$ 的烘箱中去除负极膜片中剩余的溶剂; 将负极膜片与 20 微米厚的集流体不锈钢箔形成电池负极; 压实电池负极, 使负极集流体、锌粉与负极材料的复合层接触紧密, 减小残存空气对电池的影响, 增加负极材料与负极集流体之间的接触, 减少负极的电阻, 电池负极的结构如图 1(B) 所示。

电池的制备: 将电池正极、电池负极、隔离膜组装成电池, 注入 1ml 的电

解液，在真空环境下密封，制备成锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池。

实施例 5

本发明实施例5锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池与本发明实施例4锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池基本相同，不同之处在于：在制备电池负极时，用含有胺基磷酸锌的苯乙烯树脂(西安蓝深树脂)取代含有亚胺基二乙锌基团的苯乙烯树脂(西安蓝深树脂)。

实施例 6

本发明实施例6锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池与本发明实施例1锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池基本相同，不同之处在于：在制备电池负极时，用含有亚胺基二乙酸锌基团的聚氯乙烯树脂(阿拉丁)取代含有亚胺基二乙锌基团的苯乙烯树脂(西安蓝深树脂)。

实施例 7

本发明实施例7锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池与本发明实施例1锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池基本相同，不同之处在于：在制备电池负极时，用含有亚胺基二乙酸锌基团的聚丙烯酸树脂(阿拉丁)取代含有亚胺基二乙锌基团的苯乙烯树脂(西安蓝深树脂)。

实施例 8

本发明实施例8锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池与本发明实施例1锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池基本相同，不同之处在于：在制备电池负极时，用含有乙酸锌基团的聚丙烯酸树脂(阿拉丁)取代含有亚胺基二乙锌基团的苯乙烯树脂(西安蓝深树脂)。

实施例 9

本发明实施例9铅离子/螯合树脂-锰酸锂电池与本发明实施例1锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池基本相同，不同之处在于：在制备电池负极时，用含有亚胺基二乙铅的苯乙烯树脂(西安蓝深树脂)取代含有亚胺基二乙锌基团的苯乙烯树脂

(西安蓝深树脂), 用铅箔取代锌箔。

实施例 10

本发明实施例 10 镍离子/螯合树脂-锰酸锂电池与本发明实施例 1 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池基本相同, 不同之处在于: 在制备电池负极时, 用含有亚胺基二乙镍的苯乙烯树脂(西安蓝深树脂)取代含有亚胺基二乙锌基团的苯乙烯树脂(西安蓝深树脂), 用镍箔取代锌箔。

实施例 11

本发明实施例 11 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池与本发明实施例 4 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池基本相同, 不同之处在于: 在制备电池负极时, 在负极膜片和负极集流体之间还放入一层锌箔, 锌箔规格与本发明实施例 1 中制备负极时使用的锌箔规格相同。

实施例 12

本发明实施例 12 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池与本发明实施例 1 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池基本相同, 不同之处在于: 在制备电池负极时, 同时使用含有亚胺基二乙酸锌的聚氯乙烯树脂(西安蓝深树脂)和含有磷酸锌的聚苯乙烯树脂(西安蓝深树脂), 二者的重量比为 1: 1, 负极中的树脂总含量保持与实施例 1 中的总含量相同, 为 80wt%。

实施例 13

本发明实施例 13 锌离子/螯合树脂-磷酸铁锂电池与本发明实施例 1 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池基本相同, 不同之处在于: 正极材料采用磷酸铁锂替代实施例 1 中的锰酸锂。

实施例 14

本发明实施例 14 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池与本发明实施例 1 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池基本相同, 不同之处在于: 正极材料中采用钴酸锂替代实施例 1 中的锰酸锂。

对比例 1

对比例 1 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池与本发明实施例 1 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池基本相同，不同之处在于：在制备电池负极时，负极膜片与 20 微米厚的负极集流体不锈钢箔之间未设置锌箔。

对比例 2

对比例 2 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池与本发明实施例 1 锌离子/螯合树脂-锰酸锂电池基本相同，不同之处在于：在制备电池负极时，将锌箔置于背离负极膜片的 20 微米厚的负极集流体不锈钢箔表面形成电池负极，既图 1(A)中负极集流体与锌箔的位置互换。

结果分析

表 1 实施例和对比例金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池的测试结果

	实验组别及工艺参数					实验结果	
	活性离子	补充单质类型	螯合基团	高分子骨架	金属箔位置	负极材料比容量 (不含金属单质质量)	循环(80% 初始容量)
对比例 1	锌离子	无	亚胺基二乙酸	聚苯乙烯	无	116mAh/g	14
对比例 2	锌离子	锌箔	亚胺基二乙酸	聚苯乙烯	背离负极膜片	121mAh/g	74
实施例 1	锌离子	锌箔	亚胺基二乙酸	聚苯乙烯	接触负极膜片	124mAh/g	258
实施例 2	锌离子	锌箔	胺基磷酸	聚苯乙烯	接触负极膜片	145mAh/g	549
实施例 3	锌离子	锌箔	羧基	聚苯乙烯	接触负极膜片	85mAh/g	117
实施例 4	锌离子	锌粉	亚胺基二乙酸	聚苯乙烯	无	141mAh/g	352
实施例 5	锌离子	锌粉	胺基磷酸	聚苯乙烯	无	155mAh/g	463
实施例 6	锌离子	锌箔	亚胺基二乙酸	聚氯乙稀	接触负极膜片	37mAh/g	183
实施例 7	锌离子	锌箔	亚胺基二乙酸	聚丙烯酸	接触负极膜片	54mAh/g	63
实施例 8	锌离子	锌箔	羧基	聚乙烯	接触负极膜片	96mAh/g	129
实施例 9	铅离子	铅箔	亚胺基二乙酸	聚苯乙烯	接触负极膜片	131mAh/g	307
实施例 10	镍离子	镍箔	亚胺基二乙酸	聚苯乙烯	接触负极膜片	119mAh/g	186
实施例 11	锌离子	锌箔/ 锌粉	亚胺基二乙酸	聚苯乙烯	接触负极膜片	145mAh/g	302
实施例 12	锌离子	锌箔	亚胺基二乙酸 /胺基磷酸	聚氯乙稀/ 聚苯乙烯	接触负极膜片	76mAh/g	213

请参阅表 1 所示测试结果，从实施例 1、4 与对比例 1 的对比可知，加入锌单质做为锌离子的补充源，电池的循环性能得到显著改善。这是因为，在对比例 1 中，活性锌离子会逐渐转化为非活性的锌化合物，使得电池容量发生不可逆转的降低，导致没有锌单质的电池循环性能特别差。由于锌单质也部分的是

电池中的活性物质，电池的容量也会得到一定的提升。

从实施例 1 与对比例 2 的对比可知，锌箔放置的位置对电池的循环性能和容量有很大影响。这是因为，如果负极膜片与锌箔被负极集流体隔开，负极膜片里面的锌离子的损失不能得到锌单质的及时补充，新生成的锌离子也需要跨越负极集流体才能到达负极膜片中，效率低下。

从实施例 1 与实施例 2 的对比可知，含有胺基磷酸根的树脂有更好的比容量和更好的循环性能。这是由于，相比于亚胺基二乙酸根，胺基磷酸根对锌离子有更强的螯合能力，导致电解液中的锌离子含量更少，循环能力得到提升。同样数量的磷酸根能够螯合住更多的锌离子，使得负极的比容量得到提升。

请结合参照图 2 所示，从实施例 1 与实施例 4，以及实施例 2 与实施例 5 的对比中可知，相较于锌箔，锌粉做为锌离子的补充源能够显著增加负极的比容量和循环寿命。这是由于锌箔只能对与其接触的一部分负极活性物质补充锌离子，而锌粉能够在负极中均匀分散开，为几乎整个负极均匀补充锌离子，因此具有更好的效果。

从实施例 1 与实施例 6 的对比可知，骨架高分子由苯乙烯换成氯乙烯，电池的容量急剧下降。这是因为，相较于氯代甲基对苯乙烯高分子骨架，螯合基团更难与氯乙烯中的氯发生反应，因此螯合基团在氯乙烯树脂中的密度比在苯乙烯树脂中的密度要低很多，导致容量较低。

从实施例 1 与实施例 7 的对比可知，骨架高分子有苯乙烯换成聚丙烯酸，电池容量有显著下降，循环寿命也有明显下降。这是因为，亚胺基与羧基之间形成的酰胺基团不稳定，使得聚丙烯酸树脂上的螯合基团密度较低，不能有效螯合电解液中的锌离子。在循环中，酰胺键容易水解，导致循环性能变差。

从实施例 3 与实施例 8 的对比可知，对于羧基基团，骨架高分子对负极的容量和循环性能没有很大的影响。这是因为，羧基基团在两个不同高分子骨架上面都有较高的密度，且连接的键均为稳定的共价键，所以性能接近。

从实施例 9 与实施例 10 的结果可以知道, 本发明用金属单质补充活性金属离子的方法不仅仅适用于锌离子/螯合树脂的电池, 也适用于很多二价的金属离子/螯合树脂作为负极的电池, 且可以显著提升电池的循环寿命和负极的比容量。

从实施例 11 的结果可以知道, 在同时使用锌箔和锌粉做为锌离子的补充源时, 电池的性能, 包括比容量和循环性能, 与实施例 4 的电池性能基本相同, 比实施例 1 中只使用锌箔做为锌离子的补充源性能要好。表明在实际使用中, 在使用锌箔或者锌粉做为锌离子的补充源时, 只需要选择其中的一种即可。

从实施例 12 的结果可以知道, 同时使用含有亚胺基二乙酸锌的聚氯乙烯树脂和含有胺基磷酸锌的聚苯乙烯树脂做为锌离子的络合树脂时, 电池的综合性能介于单独使用含有亚胺基二乙酸锌的聚氯乙烯树脂的实施例 6 的电池综合性能和单独使用含有胺基磷酸锌的聚苯乙烯树脂的实施例 2 的电池综合性能之间。表明在可供选择的螯合树脂中, 应尽可能的选择单位长度骨架高分子上螯合基团数量多、螯合基团与骨架高分子间连接化学键强的螯合树脂, 以期提升负极的比容量和循环性能。

表 2 正极材料对金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池性能的影响

	实验组别及工艺参数	实验结果	
	正极材料	正极物质比容量	循环(80%初始容量)
实施例 1	锰酸锂	108mAh/g	258
实施例 13	磷酸铁锂	82mAh/g	215
实施例 14	钴酸锂	115mAh/g	174

表 2 所示为正极材料对金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池性能的影响, 从表 2 中的实施例 1、13、14 的测试结果可知, 本发明金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池中的正极材料不限于锰酸锂, 其他的锂金属复合氧化物, 如磷酸铁锂和钴酸锂, 也可以用作本发明电池体系的中的正极材料且能保持电池体系的正常工作。

结合以上对本发明实施例的详细描述可以看出, 相对于现有技术, 本发明具有以下优点:

用螯合树脂类的金属离子负极组装成的电池，随着循环的进行，负极中的金属会慢慢转化成非活性的金属化合物，从而导致电池容量随着循环的进行而不断降低。采用本发明的方法补充活性金属离子，在活性金属离子转变为非活性的金属化合物以后，金属单质会慢慢转变为活性金属离子，补充不断损失的活性金属离子，因此可显著提升金属离子/螯合树脂--锂金属复合氧化物电池的循环寿命，保持电池的容量不随循环的进行而降低。

根据上述原理，本发明还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此，本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本发明的一些修改和变更也应当落入本发明的权利要求的保护范围内。此外，尽管本说明书中使用了一些特定的术语，但这些术语只是为了方便说明，并不对本发明构成任何限制。

权 利 要 求 书

1. 一种金属离子/螯合树脂电池负极, 包含负极集流体和分布在负极集流体上的负极材料层, 负极材料层包括骨架、固定在骨架上的螯合/吸附基团以及通过离子键或配位键形成于螯合/吸附基团上的金属离子, 其特征在于: 所述负极集流体与负极材料层之间、负极材料层中、负极材料层远离负极集流体一侧中的至少一处设有可补充活性金属离子的对应的金属单质。

2. 根据权利要求 1 所述的金属离子/螯合树脂电池负极, 其特征在于: 所述金属单质选自锌、镁、铅、铬、锡、镉、铁、铜、钒或镍。

3. 根据权利要求 1 所述的金属离子/螯合树脂电池负极, 其特征在于: 所述金属单质选自金属箔、金属粉、泡沫金属或金属网中的至少一种。

4. 根据权利要求 1 所述的金属离子/螯合树脂电池负极, 其特征在于: 所述骨架选自聚苯乙烯树脂、聚氯乙烯树脂、聚甲基丙烯酸树脂、聚丙烯酸树脂、聚乙烯树脂或聚丙烯树脂中的至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的金属离子/螯合树脂电池负极, 其特征在于: 所述螯合/吸附基团含有磷酸基团、亚胺基二乙酸基团或羧酸基团中的至少一种。

6. 一种金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池, 其包括含有锂金属复合氧化物的正极、含有金属离子的负极、位于正极和负极之间的隔离膜和电解液, 其特征在于: 所述含有金属离子的负极为权利要求 1 至 5 中任一项所述的金属离子/螯合树脂电池负极。

7. 根据权利要求 6 所述的金属离子/螯合树脂-锂金属复合氧化物电池, 其特征在于: 所述锂金属复合氧化物选自锰酸锂、磷酸铁锂、钴酸锂、镍酸锂、镍钴锰酸锂中的至少一种。

8. 一种金属离子/螯合树脂电池负极的制备方法, 其包括以下步骤:

提供负极集流体;

制备含有骨架、固定在骨架上的螯合/吸附基团以及通过离子键或配位键形成于螯合/吸附基团上的活性金属离子的负极浆料;

将负极浆料压制、剪裁成含有负极材料层的负极膜片并烘干; 以及

将负极膜片设置于负极集流体上制成金属离子/螯合树脂电池负极, 其中, 负极集流体与负极材料层之间、负极材料层中、负极材料层远离负极集流体一侧中的至少一处设有可补充活性金属离子的对应的金属单质。

9. 根据权利要求 8 所述的金属离子/螯合树脂电池负极的制备方法, 其特征在于: 所述金属单质选自锌、镁、铅、铬、锡、镉、铁、铜、钒或镍。

10. 根据权利要求 8 所述的金属离子/螯合树脂电池负极的制备方法, 其特征在于: 所述金属单质选自金属箔、金属粉、泡沫金属或金属网中的至少一种。

11. 根据权利要求 8 所述的金属离子/螯合树脂电池负极的制备方法, 其特征在于: 所述骨架选自聚苯乙烯树脂、聚氯乙烯树脂、聚甲基丙烯酸树脂、聚丙烯酸树脂、聚乙烯树脂或聚丙烯树脂中的至少一种。

12. 根据权利要求 8 所述的金属离子/螯合树脂电池负极的制备方法, 其特征在于: 所述螯合/吸附基团含有磷酸基团、亚胺基二乙酸基团或羧酸基团中的至少一种。

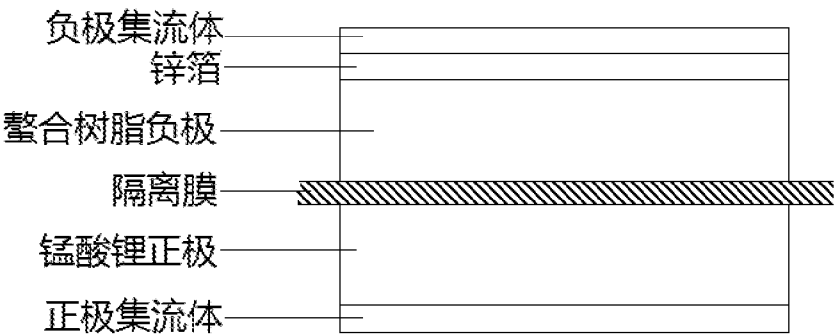


图 1A

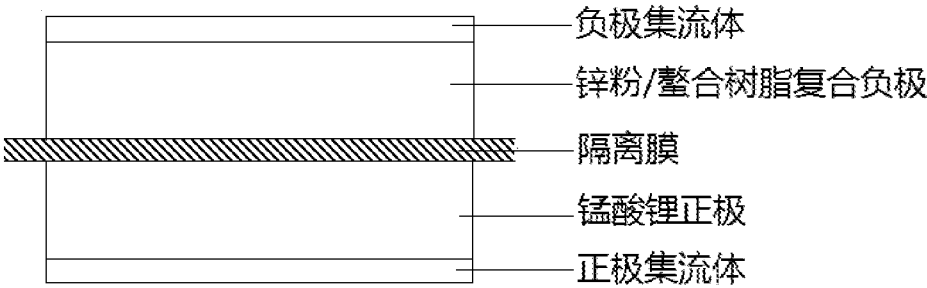


图 1B

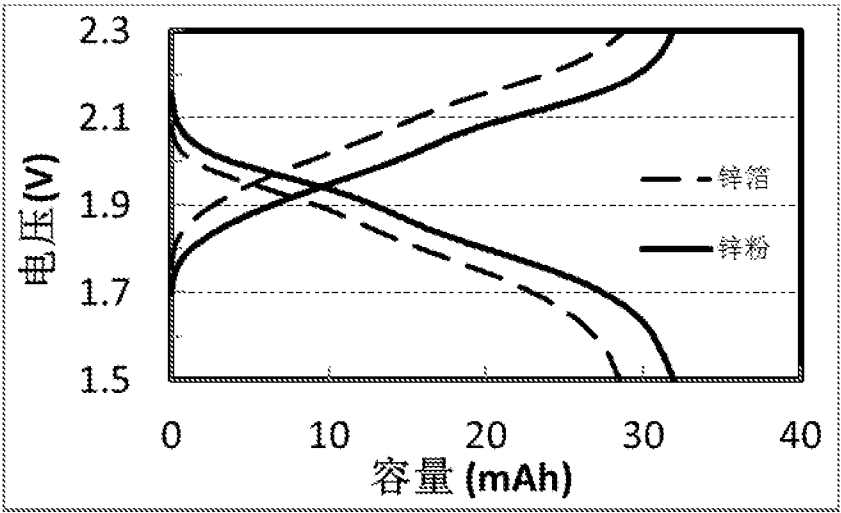


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/083758

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 10/36 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, DWPI, CNTXT, CNABS: negative electrode, polymethylacrylic resin, metal, elementary, phosphoric acid, lithium, cathod, negative, methacrylate ester, carboxylic acid, frame, iminodiacetic acid, chelate, PVC, polyvinyl chloride resin, polystyrene resin

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104659342 A (NANJING JINGYAN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.), 27 May 2015 (27.05.2015), the whole document	1-12

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 22 February 2017 (22.02.2017)	Date of mailing of the international search report 02 March 2017 (02.03.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer ZHANG, Ying Telephone No.: (86-10) 62089302

International application No.
PCT/CN2016/083758

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/083758

A. 主题的分类

H01M 10/36(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNKI, DWPI, CNTXT, CNABS: 金属, 单质, 磷酸, 锂, 负极, 聚甲基丙烯酸树脂, 骨架, 羧酸, 亚胺基二乙酸, 螯合, 聚氯乙烯树脂, 聚苯乙烯树脂, metal, elementary, phosphoric acid, lithium, cathod, negative, methacrylate ester, carboxylic acid, frame, iminodiacetic acid, chelate, PVC, polyvinyl chloride resin, polystyrene resin

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104659342 A (南京精研新能源科技有限公司) 2015年 5月 27日 (2015 - 05 - 27) 全文	1-12

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2017年 2月 22日

国际检索报告邮寄日期

2017年 3月 2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

张颖

电话号码 (86-10)62089302

国际申请号	PCT/CN2016/083758
-------	-------------------

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)	
CN	104659342	A	2015年 5月 27日	WO	2016034143 A1	2016年 3月 10日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)