



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106207161 A

(43) 申请公布日 2016. 12. 07

(21) 申请号 201510236348. 5

(22) 申请日 2015. 05. 06

(71) 申请人 南开大学

地址 300071 天津市卫津路 94 号南开大学
化学学院

(72) 发明人 陈军 胡小飞 程方益 张宁
丛亮 张凯

(51) Int. Cl.

H01M 4/525(2010. 01)

H01M 4/131(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

负极材料与制备方法以及用该负极材料的锂离子二次电池

(57) 摘要

本发明涉及一种负极材料与制备方法以及使用该负极材料的锂离子二次电池。以经过处理的成本低廉、来源广泛的土壤作为负极材料和与镍钴铝酸锂正极材料组装成锂离子二次电池。隔膜为聚乙烯、聚丙烯和聚乙烯构成的三层膜或玻璃纤维纸,电解液为酯类电解液 / 含锂盐。导电剂为由乙炔黑、Super P、KS6、碳纳米管、石墨烯、Vulcan XC-72 中的一种或几种进行混合而成。所用粘结剂和溶剂分别为聚偏二氟乙烯和 N- 甲基吡咯烷酮或羧甲基纤维素钠和水。本发明作为锂离子二次电池负极材料,成本低廉、来源广泛,可以有效降低锂离子电池的成本并提高其安全性与电化学性能。该锂离子二次电池特别具备室温可充、低成本、高倍率和长寿命的特点。

1. 一种锂离子二次电池负极材料,其特征在于包括:煅烧、球磨处理后的土壤,该处理后的土壤的元素分布为:C,52-60wt%;Si,30-40wt%;Al,3-4wt%;Fe,3-4wt%;Ca,1-2wt%;K,1-2wt%;Na,0.1-0.5wt%,其它微量元素0.01-0.05wt%;

上述各元素百分比含量之和为100%。

2. 按照权利要求1所述的负极材料,其特征在于所述的处理后的土壤粒径为0.1-1 μ m,比表面5-10m²/g;所述的处理后的土壤的振实密度为0.8-1.2g/cm³。

3. 一种权利要求1所述的锂离子二次电池负极材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 常温下从华北地区采集土壤、晾干;

2) 650-850 $^{\circ}$ C下,将土壤在马弗炉加热、煅烧1-3h;

3) 将煅烧后的土壤放入球磨罐中进行球磨,球磨时间18-24h,转速300-500rmin⁻¹。

4. 按照权利要求3所述的制备方法,其特征在于步骤3)中球磨罐体积为400-500cm³,直径6-10cm,高度6-10cm,每次放入土壤质量为4-6g,放入铅球总质量为20-30g,铅球规格有0.5cm和1cm两种,放入数量相同。

5. 一种锂离子二次电池用负极,其特征在于该锂离子二次电池负极包括集流体,和形成于所述集流体上的活性物质层,所述的活性物质层含有权利要求1所述的锂离子二次电池负极材料。

6. 一种权利要求5所述的锂离子二次电池用负极的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

将权利要求1所述的经过加热、煅烧热处理和球磨处理后得到的土壤、导电剂、粘结剂按比例加入至分散剂中调成浆液,均匀涂布在集流体表面,在室温至90-120 $^{\circ}$ C,0.05-0.1MPa压力的条件下进行烘干6-24h;然后将烘好的电极片在5-30MPa压力下,压10-60s,即得到负极片;

所述处理后的土壤、导电剂和粘结剂的质量百分比为导电剂40-10%、粘结剂10-5%、处理后的土壤为余量;

所述的导电剂选自乙炔黑、Super P、KS6、碳纳米管、石墨烯、Vulcan XC-72中的至少一种或几种进行混合而成;

所述的粘结剂和分散剂分别为聚偏氟乙烯和N-甲基吡咯烷酮或羧甲基纤维素钠和水;所述集流体为泡沫镍、铜箔或泡沫铜。

7. 一种锂离子二次电池,其特征在于包括:权利要求5所述的负极、正极、隔膜和电解质;

所述的正极使用NCA正极材料制备,制备方法是将NCA、导电剂、粘结剂按比例加入至分散剂中调成浆液,均匀涂布在集流体表面,在室温至80-100 $^{\circ}$ C,0.05-0.1MPa压力的条件下进行烘干6-24h;然后将烘好的电极片在10-30MPa压力下,压10-60s,即得到正极片;

所述NCA、导电剂和粘结剂的质量百分比为导电剂15-5%、粘结剂10-5%、NCA为余量,所述集流体为泡沫镍或铝箔;

所述的导电剂选自乙炔黑、Super P、KS6、碳纳米管、石墨烯、Vulcan XC-72中的至少一种或几种进行混合而成;

所述粘结剂和分散剂分别为聚偏氟乙烯和N-甲基吡咯烷酮或羧甲基纤维素钠和水;

所述隔膜为聚乙烯、聚丙烯和聚乙烯依次构成的三层复合膜、Celgard 系列膜或玻璃纤维纸。

8. 按照权利要求 7 所述的锂离子二次电池,其特征在於所述电解质的溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酯中的一种或几种混合而成,溶质为高氯酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂或六氟磷酸锂。

9. 按照权利要求 7 所述的锂离子二次电池,其特征在於电解质锂盐的浓度 $0.5-1.8\text{mol L}^{-1}$ 。

10. 按照权利要求 7 至 9 任意一项所述的锂离子二次电池,其特征在於该锂离子二次电为钮扣式电池或 18650 型电池。

负极材料与制备方法以及用该负极材料的锂离子二次电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子二次电池负极材料与制备方法以及使用该负极材料的锂离子二次电池,具体为一种成本低廉、来源广泛的土壤作为锂离子二次电池用负极材料和制备方法以及该负极材料制成的负极与镍钴铝酸锂 ($\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$, $0.8 < x < 0.92$, $0.05 < y < 0.1$, 简称为 NCA) 正极材料组装成锂离子二次电池,该锂离子二次电池特别具备室温可充、低成本、高倍率和长寿命的特点。

背景技术

[0002] 自从锂离子电池被商业化以来,它已应用于我们生活中的方方面面。随着锂离子电池在消费电子产品、电动车和智能电网等领域的应用规模不断扩大,发展超廉价、高安全并具有生物兼容性的负极材料势在必行。虽然商业化石墨具有较低的成本和 372mAh/g 的理论比容量,但是它存在低压放电时产生锂枝晶、发生事故时可燃性强等问题 (Huang, X., Qi, X. Y., Boey, F., Zhang, H., Graphene-based composites. Chem. Soc. Rev., 2012, 41 :666)。因此,需要寻找新的廉价且来源广泛的负极材料。

[0003] 地壳中的土壤是一种几乎取之不尽用之不竭的资源,容易开采,具有极低的原料成本和良好的生物兼容性,其主要成分是晶态二氧化硅。目前已有一些报道证实了无定型的二氧化硅可作为锂离子二次电池的负极材料,并表现出较高的容量和循环性能 (Yan, N., Wang, F., Zhong, H., Li, Y., Wang, Y., Hu, L., Chen, Q. W., Hollow Porous SiO_2 Nanocubes Towards High-performance Anodes for Lithium-ion Batteries. Sci. Rep., 2013, 3 : 1568)。还有一些研究发现高能机械球磨能使晶态二氧化硅无定型化 (Chang, W.-S., Park, C.-M., Kim, J.-H., Kim, Y.-U., Jeong G., Sohn, H.-J., Quartz (SiO_2): a new energy storage anode material for Li-ion batteries. Energy Environ. Sci., 2012 :5, 6895), 这些都为土壤作为锂离子二次电池的负极材料提供了理论基础。截至目前,土壤应用于电化学储能领域未见报道。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种锂离子二次电池负极材料,经过处理的土壤作为锂离子二次电池负极材料,成本低廉、来源广泛,可以有效降低锂离子电池的成本并提高其安全性与电化学性能。

[0005] 本发明的另一目的是提供土壤作为锂离子二次电池负极材料的制备方法,经过简单处理即可得到锂离子二次电池使用该负极材料。该制备方法操作简便易行、可大规模生产。

[0006] 本发明的再一个目的是提供使用土壤作为锂离子二次电池的负极材料,该负极材料与镍钴铝酸锂 (NCA) 正极材料组装成锂离子二次电池,该锂离子二次电池特别具备室温可充、低成本、高倍率和长寿命的特点。

[0007] 本发明提供的锂离子二次电池负极材料包括:煅烧、球磨处理的土壤,其煅烧

后的元素分布为:Si 30-40wt%, Al 3-4wt%, Fe 3-4wt%, Ca 1-2wt%, K 1-2wt%, Na 0.1-0.5wt%, O 52-60wt%, 其它为微量元素 0.01-0.05wt% (指除土壤中所含上述元素之外的其它物质,为微量元素)。处理后的土壤粒径为 0.1-1 μm , 比表面 5-10 m^2/g , 振实密度为 0.8-1.2 g cm^3 。

[0008] 本发明提供的土壤作为锂离子二次电池负极材料的制备方法包括以下步骤:

[0009] 1) 常温下从华北地区采集土壤、洗涤、晾干;

[0010] 2) 650-850 $^{\circ}\text{C}$ 下,将土壤在马弗炉加热、煅烧 1-3h;

[0011] 3) 将煅烧后的土壤放入球磨罐中进行球磨,球磨时间 18-24h,转速 300-500 r min^{-1} 。得到

[0012] 其中,步骤 3) 中球磨罐体积为 400-500 cm^3 ,直径 6-10cm,高度 6-10cm,每次放入土壤质量为 4-6g,放入铅球总质量为 20-30g,铅球规格有 0.5cm 和 1cm 两种,放入数量基本相同。

[0013] 本发明还提供了一种锂离子电池用负极,锂离子二次电池负极包括集流体,和形成于所述集流体上的活性物质层,所述活性物质层含有上述锂离子二次电池用负极材料。该锂离子电池用负极的制备方法包括以下步骤:

[0014] 将经过加热、煅烧热处理和球磨处理后得到的土壤、导电剂、粘结剂按比例加入至分散剂中调成浆液,均匀涂布在集流体表面,在 25-120 $^{\circ}\text{C}$,0.05-0.1MPa 压力的条件下进行烘干 6-24h。然后将烘好的电极片在 5-30MPa 压力下,压 10-60s,即得到负极片。

[0015] 所述处理后的土壤、导电剂和粘结剂的质量百分比为导电剂 40-10%、粘结剂 10-5%、处理后的土壤为余量,所述集流体为泡沫镍、铜箔或泡沫铜。

[0016] 本发明提供的一种高倍率和长寿命的锂离子二次电池包括:上述处理后的土壤作为锂离子二次电池用负极材料制备的负极、正极、隔膜和电解质(电解液)。

[0017] 所述正极使用的 NCA 正极材料制备,制备方法是将 NCA、导电剂、粘结剂按比例加入至分散剂中调成浆液,均匀涂布在集流体表面,在室温至 80-100 $^{\circ}\text{C}$,0.05-0.1MPa 压力的条件下进行烘干 6-24h。然后将烘好的电极片在 10-30MPa 压力下,压 10-60s,即得到正极片。

[0018] 所述 NCA、导电剂和粘结剂的质量百分比为导电剂 15-5%、粘结剂 10-5%、NCA 为余量,所述集流体为泡沫镍或铝箔。

[0019] 所述导电剂选自乙炔黑、Super P、KS6、碳纳米管、石墨烯、Vulcan XC-72 中的至少一种或几种进行混合而成。

[0020] 所述粘结剂和分散剂分别为聚偏氟乙烯(PVdF)和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)或羧甲基纤维素钠(NaCMC)和水。1mg 粘结剂需用 0.04-0.06ml 分散剂。

[0021] 所述隔膜为聚乙烯、聚丙烯和聚乙烯依次构成的三层复合膜、Celgard 系列膜(Celgard 2340)或玻璃纤维纸。

[0022] 所述电解质(液)的溶剂为碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸丙烯酯(PC)中的一种或几种混合而成,溶质为高氯酸锂(LiClO_4)、四氟硼酸锂(LiBF_4)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)或六氟磷酸锂(LiPF_6)。电解质锂盐的浓度 0.5-1.8 mol L^{-1} 。

[0023] 按照通用的方法将上述的负极片与锂片组装成钮扣式半电池、与 NCA 正极片组装

成钮扣式全电池。所述半电池与所述全电池的隔膜和电解质（液）一致。电池组装过程均在惰性气体环境的手套箱中进行。

[0024] 同理,按照通用的方法将上述的负极片与 NCA (例如 $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$, 其它的镍钴铝酸锂正极材料也可使用) 正极片、Celgard 系列 (如 Celgard 2340) 隔膜和电解质 (液) 组装成高容量的可充 18650 型通用电池, 电池直径为 18mm, 高度为 65mm。电池组装车间湿度控制在 3% 以下。

[0025] 本发明提供了一种锂离子二次电池负极材料与制备方法以及使用该负极材料的锂离子二次电池, 该锂离子二次电池特别具备室温可充、低成本、高倍率和长寿命的特点。特别指出的是, 与目前已经报道的锂离子电池相比, 本发明的负极材料 (经过简单处理的土壤) 制备方法便捷, 原料来源广泛, 成本十分低廉。所设计制作的钮扣式土壤 / 锂半电池具有可逆比容量高 (300mAh g^{-1}), 平均放电电压适宜 ($\sim 0.5\text{V}$), 倍率性能好 (在 1.6A g^{-1} 的电流密度下仍有 201mAh g^{-1} 的比容量), 循环寿命长 (0.2A g^{-1} 电流下循环 500 圈容量保持率为 92%) 的优点; 并且所设计的钮扣式 NCA / 土壤全电池具有工作电压较高 (2.7V) 和循环性能好 (0.1A g^{-1} 电流下循环 217 圈容量保持率为 91.2%) 的优点; 本发明所设计制作的 18650 型电池具有放电容量高 ($> 3000\text{mAh}$) 和质量与体积比能量高 (153Wh kg^{-1} 和 315Wh L^{-1}) 的优点。

附图说明

- [0026] 图 1 处理后的土壤的 X 射线衍射图。
[0027] 图 2 处理后的土壤的扫描电镜照片。
[0028] 图 3 处理后的土壤的拉曼谱图。
[0029] 图 4 处理后的 N_2 脱吸附曲线。
[0030] 图 5 钮扣式土壤 / 锂半电池在 0.2Ag^{-1} 电流密度下前两周的充放电曲线。
[0031] 图 6 钮扣式土壤 / 锂半电池在 0.2Ag^{-1} 电流密度下的循环性能图。
[0032] 图 7 钮扣式土壤 / 锂半电池的倍率性能图。
[0033] 图 8 钮扣式 NCA / 土壤全电池在 0.1Ag^{-1} 电流密度下前两周的充放电曲线。
[0034] 图 9 是钮扣式 NCA / 土壤全电池在 0.1Ag^{-1} 电流密度下的循环性能图。
[0035] 图 10 18650 型 NCA / 土壤电池在 4A 电流下前两周的充放电曲线。
[0036] 图 11 18650 型 NCA / 土壤电池在 4A 电流下的循环性能图。
[0037] 图 12 钮扣式 NCA / KS6 全电池在 0.1Ag^{-1} 电流密度下的前两周充放电曲线。
[0038] 图 13 钮扣式 NCA / KS6 全电池在 0.1Ag^{-1} 电流密度下的循环性能图。

具体实施方式

[0039] 下面结合具体实施例, 进一步详细阐述本发明。实施例中未注明具体条件的实验方法, 通常按照常规条件以及手册中所述的条件, 或按照制造厂商所建议的条件; 制备与检测所用的通用设备、材料、试剂等, 如无特殊说明, 均可从商业途径得到。

[0040] 术语解释:

[0041] 本文描述中记载的土壤负载量、土壤电极、土壤负极、钮扣式土壤或土壤 (全) 电池中的土壤是指经过加热、煅烧热处理和球磨处理后得到的土壤。

[0042] 本发明提供的锂离子二次电池负极材料包括：煅烧、球磨处理的土壤，其煅烧后的元素分布为：Si 30-40wt%，Al 3-4wt%，Fe 3-4wt%，Ca 1-2wt%，K 1-2wt%，Na 0.1-0.5wt%，O 52-60wt%，其它为微量元素 0.01-0.05wt%（指除土壤中所含上述元素之外的其它物质，为微量元素）。

[0043] 实施例 1：

[0044] 土壤的预处理方法的步骤如下：

[0045] 从南开大学校园中采集土壤原料，将土壤在马弗炉加热至 750℃煅烧 2h，再将煅烧后的土壤放入球磨罐中进行球磨，球磨时间 20h，转速 400r min⁻¹。（具体球磨条件：球磨罐体积为 98cm³，内径 5cm，高度 5cm，每次放入土壤质量为 6g，放入铅球总质量为 30g，铅球规格有 0.5cm 和 1cm 两种，放入数量相同）。

[0046] 将所得产物进行 XRD 测试，证明处理后的土壤主要成分为 SiO₂（图 1），其中 SiO₂的衍射峰与 JCPDS 卡片号 83-466 相吻合。扫描电镜照片显示其粒径约 1.5 微米（图 2），其真实密度为 0.9g cm⁻³。拉曼光谱图显示处理后的土壤在 100-200cm⁻¹出现了 2 个峰，480cm⁻¹出现了 1 个峰，对应 Si-O-Si 键的摇摆振动和伸缩振动（图 3）。N₂等温吸脱附曲线说明处理后的土壤的 BET (Brunauer-Emmett-Teller) 比表面为 6m²g⁻¹（图 4）。

[0047] 其中，处理后得到的土壤的主要元素分布：O, 57.31wt%；Si, 33.13wt%；Al, 3.16wt%；Fe, 3.07wt%；Ca, 1.26wt%；K, 1.90wt%；Na, 0.16wt%，其它微量元素 0.01wt%。

[0048] CR2032 型钮扣式土壤 /Li 半电池的组装及电化学测试步骤如下：

[0049] 将经过处理后的土壤、Vulcan XC-72、PVdF 以 5：4：1 的质量比加入至 NMP 中调成浆液，均匀涂布在泡沫镍上，在 100℃温度和 0.1MPa 压力的条件下进行烘干 10h。然后将烘好的电极片削成 12mm 圆片，在 5MPa 压力下压 10s，即得到土壤电极片，土壤负载量为 1mg cm⁻²，厚度 0.5mm。将上述土壤电极片与锂片（直径 14mm，厚度 0.3mm）组装成 CR2032 型钮扣式半电池。隔膜为玻璃纤维滤纸（直径 16mm，厚度 0.3mm，孔隙率 92-98%），电解液为 1M LiPF₆的 EC-DEC 混合溶液（EC 和 DEC 体积比为 1：1），电池组装过程均在充满 Ar 气的手套箱中进行。

[0050] 将组装好的钮扣式土壤 / 锂半电池进行充放电测试，测试电压范围为 0.01-2.0V。图 5 为钮扣式土壤 / 锂半电池在 0.2Ag⁻¹电流下，首周和第二周的充放电曲线，从图线中可以看出，首周在 0.8V 左右出现较短的放电平台，放电比容量为 880mAh g⁻¹；第二周在 0.2V 左右出现较长的放电平台，放电比容量为 432mAh g⁻¹，较大的不可逆容量是由于 SEI 膜的生成造成的。图 6 为钮扣式土壤 / 锂半电池在 0.2A g⁻¹的电流密度下的循环性能图，循环 510 周后放电比容量稳定在 280mAh g⁻¹，容量保持率为 92.4%，库仑效率为 ~ 100%。图 7 为钮扣式土壤 / 锂半电池的倍率性能图，在 0.4、0.8 和 1.6A g⁻¹的电流密度下，分别展示出 267、231 和 201mAhg⁻¹的放电比容量。

[0051] 实施例 2：

[0052] 土壤预处理方法及土壤电极制备方法同实施例 1。

[0053] CR2032 型钮扣式 NCA/ 土壤全电池的组装及电化学测试步骤如下：

[0054] 将 NCA (LiNi_{0.81}Co_{0.1}Al_{0.09}O₂，镍钴铝酸锂，NCA)、Vulcan XC-72、PVdF 以 8：1：1 加入至 NMP 中调成浆液，均匀涂布在铝箔（厚度 30 μm）上，在 100℃温度和 0.1MPa 压力的条件下烘干 10h。然后将烘好的电极片削成 12mm 的圆片，在 20MPa 压力下压 10s，即得到

NCA 正极片, NCA 负载量为 1mg cm^{-2} , 厚度 $0.5\ \mu\text{m}$ 。将上述 NCA 正极片与土壤负极片组装成 CR2032 型钮扣式全电池, 隔膜和电解液与实施例 1 相同, 电池组装过程均在充满 Ar 气的手套箱中进行。

[0055] 其中, $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ 的制备方法见文献: Jo, M., Noh, M., Oh, P., Kim, Y., Cho, J., A New High Power $\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ Cathode Material for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.*, 2014, 4:1301583. 其中的制备方法叙述如下: 第一步为 $\text{Ni}_{0.89}\text{Co}_{0.11}(\text{OH})_2$ 前驱体的制备。氮气氛围中, 六水硫酸镍和七水硫酸钴按照摩尔比 9 : 1 配置 2M 的水溶液并于 7L 的反应器中不停搅拌。2M 的氢氧化钠溶液和适量氢氧化铵溶液作为螯合剂分别加入上述反应器中并保持 50°C 和 pH 11 的酸碱值。将绿色的共沉淀粉末离心洗涤, 并在 80°C 下真空干燥过夜 (14 小时)。第二步为最终产物的制备。将上述 2mg 前驱体和醋酸铝溶解在 30mL 乙醇中并剧烈搅拌 1h。之后再 80°C 下真空干燥。然后, 干燥的粉末和一水合氢氧化锂按照摩尔比 1 : 1.03 混合并在 450°C 下干燥 5 小时。之后再 750°C 下煅烧 18 小时即得到最终产物。

[0056] 将组装好的钮扣式 NCA/ 土壤全电池进行充放电测试, 测试电压范围为 1.8-3.0V。图 8 为钮扣式 NCA/ 土壤全电池在 0.1Ag^{-1} 电流下, 首周和第二周的充放电曲线, 从图线中可以看出, 首周在 2.5V 左右出现倾斜的放电平台, 放电比容量为 $\sim 160\text{mAh g}^{-1}$ 。图 9 为钮扣式 NCA/ 土壤全电池在 0.1Ag^{-1} 的电流密度下的循环性能图, 循环 200 周后放电比容量稳定在 140mAh g^{-1} , 容量保持率为 87.5%, 库仑效率为 $> 95\%$ 。

[0057] 实施例 3:

[0058] 土壤预处理方法同实施例 1。

[0059] 其中, 处理后得到的土壤的主要元素分布: O, 57.31wt%; Si, 33.13wt%; Al, 3.16wt%; Fe, 3.07wt%; Ca, 1.26wt%; K, 1.90wt%; Na, 0.16wt%, 其它微量元素 0.01wt%。

[0060] 18650 型 NCA/ 土壤电池的组装及电化学测试步骤如下:

[0061] 将的 NCA ($\text{LiNi}_{0.81}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$, 镍钴铝酸锂, NCA)、炭黑、PVdF 以 8 : 1 : 1 加入至 NMP 中调成浆液, 均匀涂布在铝箔 (厚度 $30\ \mu\text{m}$) 上, 在 100°C 温度和 0.1MPa 压力的条件下烘干 10h, 再经 15MPa 压力滚压, 即得到正极片, 单体电池 NCA 负载量为 20mg。将经过处理后的土壤、炭黑、PVdF 以 5 : 4 : 1 的质量比加入至 NMP 中调成浆液, 均匀涂布在铜箔上, 在 100°C 温度和 0.1MPa 压力的条件下进行烘干 10h, 再经 1MPa 压力滚压, 即得到负极片, 单体电池土壤负载量为 20mg。每块电池由两个正极片和三个负极片堆叠在一起构成, 电解液与实施例 1 相同, 隔膜为 Celgard 2340 (直径 16mm, 厚度 30mm)。18650 电池直径为 18mm, 高度为 65mm, 电池总质量 50g, 电池组装车间湿度控制在 3% 以下。

[0062] 将组装好的 18650 型 NCA/ 土壤电池进行充放电测试, 测试电压范围为 1.8-3.0V。图 10 为 18650 型 NCA/ 土壤电池在 4A 电流下, 首周和第二周的充放电曲线, 从图线中可以看出, 首周放电容量为 3000mAh, 平均电压为 2.55V; 第二周放电容量为 3100mAh g^{-1} , 平均电压为 2.55V。图 11 为 18650 型 NCA/ 土壤电池在 4A 电流下的循环性能图, 循环 100 周后放电容量稳定在 3200mAh g^{-1} , 容量保持率为 $\sim 100\%$, 库仑效率为 84-99%。

[0063] 对比例:

[0064] 以商业化的 KS6 (特密高石墨有限公司) 为负极材料, CR2032 型钮扣式 NCA/KS6 全电池的组装及电化学测试步骤同实施例 2。图 12 为钮扣式 NCA/KS6 全电池在 0.1Ag^{-1} 电

流密度下的首周与第二周的充放电曲线从图线中可以看出,首周在 2.6V 左右出现放电平台,放电比容量为 153.6mAh g^{-1} ;第二周在 2.6V 左右出现类似的放电平台,放电比容量为 155.8mAh g^{-1} 。图 13 为钮扣式 NCA/KS6 全电池密度在 0.1A g^{-1} 电流下的循环性能图,经过 100 周循环后,放电比容量为 108.3mAh g^{-1} ,容量保持率为 98.6%,库仑效率为 88.7%。

[0065] 电池性能测试结果见下表:

[0066]

	放电比容量 / mAh g^{-1}				
	第 1 周	第 10 周	第 50 周	第 100 周	第 200 周
实施例 2	162.9	175.0	173.2	166.8	147.7
对比例	153.6	146.7	115.9	108.3	-

[0067] 从表中可以看出实施例 2 中钮扣式 NCA/土壤全电池具有良好的循环性能以及较高的放电比容量。电池在第 10, 50, 100, 200 周仍然分别具有 107%、106%、102%、91% 的容量保持率,明显高于对比例中的钮扣式 NCA/KS6 全电池。可以看出具有土壤负极有利于锂离子的嵌入、脱出,从而提高了电池整体的电化学性能。同时添加的导电碳和土壤中的非活性物质(如硅铝酸盐)为充放电过程中产生的体积变化提供了有效的缓冲,提高了电池的寿命。

[0068] 工业实用性

[0069] 本发明提供了一种锂离子二次电池负极材料与制备方法以及使用该负极材料的锂离子二次电池,该锂离子二次电池特别具备室温可充、低成本、高倍率和长寿命的特点。在电极形成时的压制负荷小,放电容量大,充放电效率高,负荷特性优异。特别指出的是,与目前已经报道的锂离子电池相比,本发明的负极材料(经过简单处理的土壤)制备方法便捷,原料来源广泛,成本十分低廉。本发明可以广泛用在例如电子装置领域等各种使用锂二次电池的应用领域中。由于本发明土壤负极具有廉价易得、来源广泛、合成简便和性能优良等特点。因此,在锂二次电池的工业生产领域中,它具有重大的应用价值,将来有望成为商业化的锂离子电池负极。

[0070] 上面参照具体实施方案详细地解释了本发明。但是,本领域的技术人员明显看到,在不脱离本发明的目的和范围的情况下,可以对其进行各种修改。

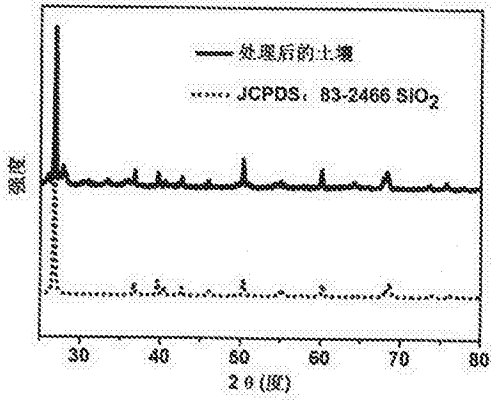


图 1

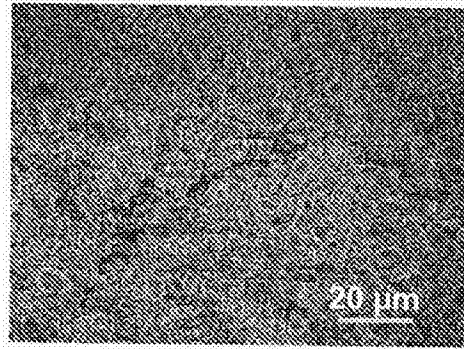


图 2

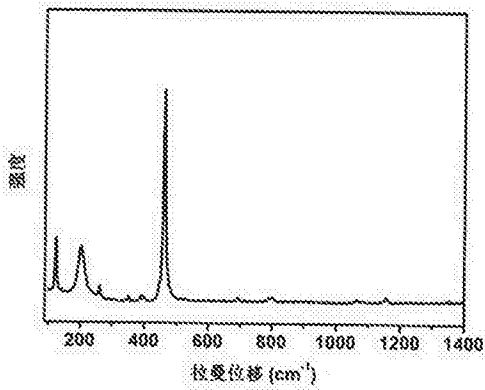


图 3

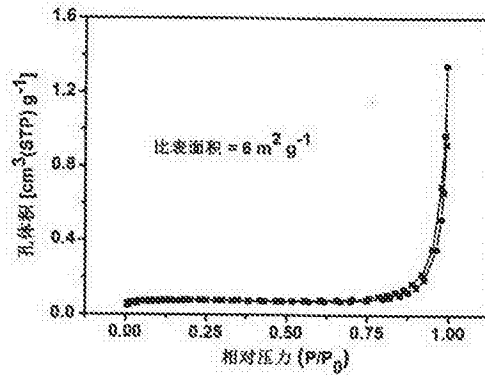


图 4

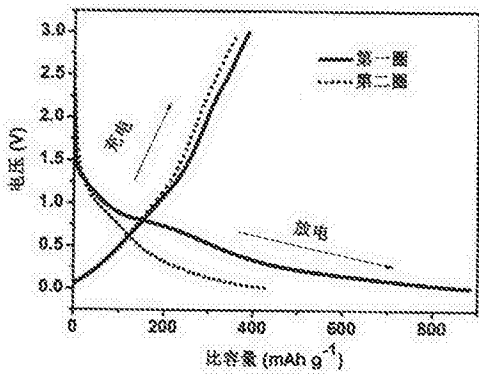


图 5

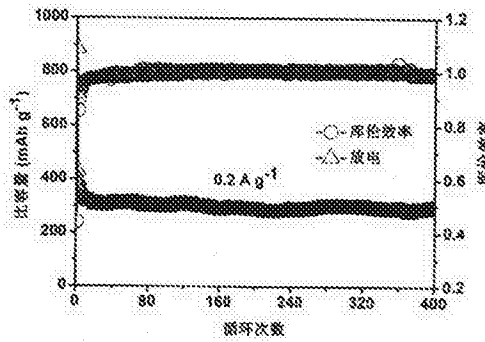


图 6

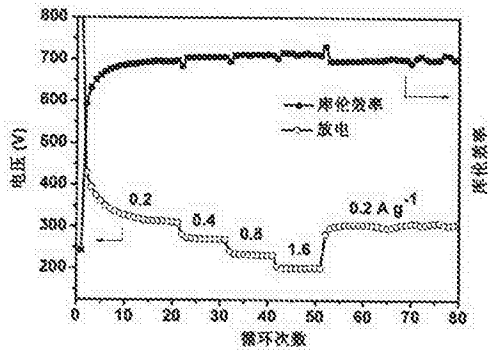


图 7

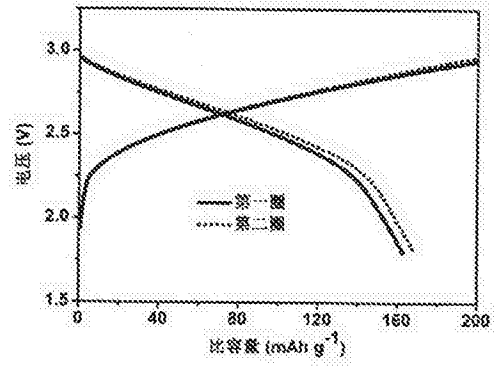


图 8

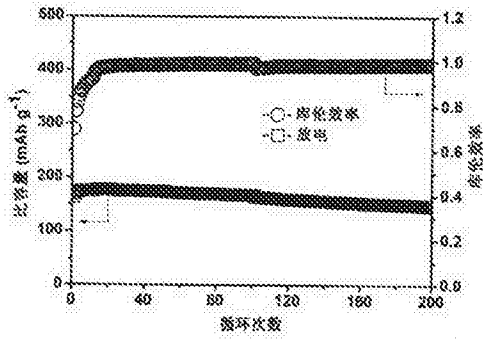


图 9

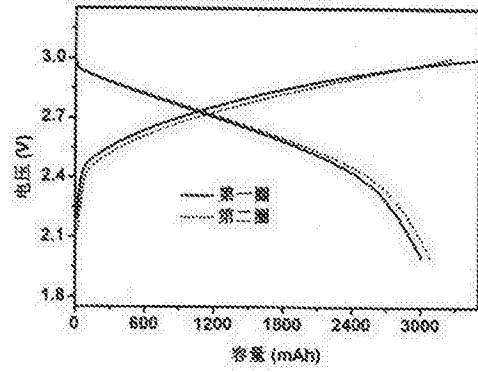


图 10

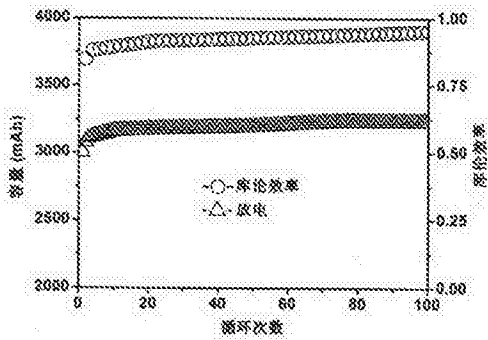


图 11

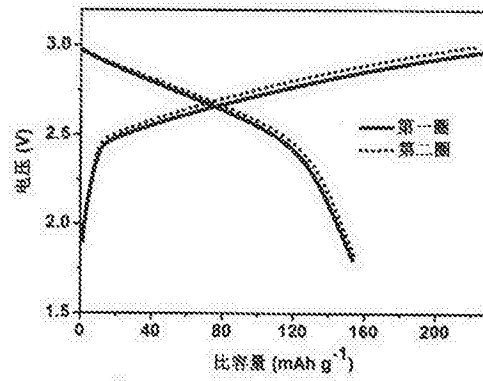


图 12

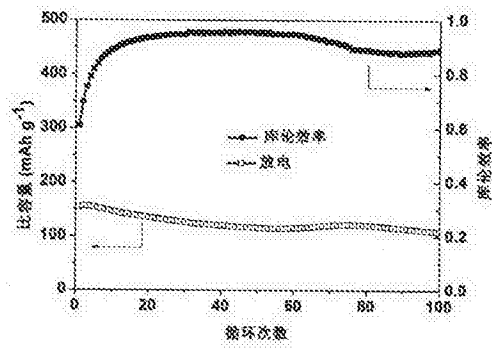


图 13