



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115084532 A

(43) 申请公布日 2022.09.20

(21) 申请号 202211014147.7

(22) 申请日 2022.08.23

(71) 申请人 江苏正力新能电池技术有限公司
地址 215000 江苏省苏州市常熟市东南街
道新安江路68号

(72) 发明人 唐文 张传健 张浩 刘娇
于清江 江柯成

(74) 专利代理机构 苏州市中南伟业知识产权代
理事务所(普通合伙) 32257
专利代理师 苏张林

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/134 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书2页 说明书11页 附图1页

(54) 发明名称

一种负极材料、其制备方法、负极片及锂离子
子电池

(57) 摘要

本发明公开了一种负极材料的制备方法,包
括:将硅镁合金颗粒、硅颗粒、石英砂颗粒混合均
匀,真空下一次加热,经冷却、球磨后得到镁掺杂
的前驱体;将所述镁掺杂的前驱体与调节剂混
合,二次加热,经冷却、球磨后得到所述负极材
料;其中,所述硅镁合金颗粒、硅颗粒、石英砂颗
粒的质量比为2~30:70~150:2~100,所述调节剂
由碳源与导电材料混合得到,所述调节剂与镁掺
杂的前驱体的质量比为1~30:100。本发明还公开
了由上述方法制备的负极材料、负极片以及锂离
子电池。本发明提供的负极材料,能够抑制硅晶
体的体积膨胀,在提高电池的首次库伦效率和循
环稳定性的同时,减少了极片加工和电池循环过
程中的产气。



1. 一种负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

将硅镁合金颗粒、硅颗粒、石英砂颗粒混合均匀,真空下一次加热,经冷却、球磨后得到镁掺杂的前驱体;

将所述镁掺杂的前驱体与调节剂混合,二次加热,经冷却、球磨后得到所述负极材料;

其中,所述硅镁合金颗粒、硅颗粒、石英砂颗粒的质量比为2~30:70~150:2~100,所述调节剂由碳源与导电材料混合得到,所述调节剂与镁掺杂的前驱体的质量比为1~30 : 100。

2. 根据权利要求1所述的一种负极材料的制备方法,其特征在于,所述硅镁合金颗粒、硅颗粒和石英砂颗粒的粒径均在0.05~200 μm 之间。

3. 根据权利要求1所述的一种负极材料的制备方法,其特征在于,所述调节剂是由碳源与导电材料按80~100 : 0.1~24的质量比混合得到的。

4. 根据权利要求1所述的一种负极材料的制备方法,其特征在于,所述一次加热的温度为800 $^{\circ}\text{C}$ ~1250 $^{\circ}\text{C}$,时间为1~5h;所述二次加热的温度为400 $^{\circ}\text{C}$ ~950 $^{\circ}\text{C}$,时间为1~5h。

5. 根据权利要求1所述的一种负极材料的制备方法,其特征在于,所述硅镁合金颗粒中含有0.2~20wt%的含锂物质;所述含锂物质包括金属锂、氧化锂、氢氧化锂、碳酸锂、氢化锂、氮化锂、氟化锂、氯化锂和溴化锂中的至少一种。

6. 根据权利要求1~5任一项所述的方法制备得到的一种负极材料。

7. 根据权利要求6所述的一种负极材料,其特征在于,所述负极材料的pH为10.2~13.2,锂含量为0.5~12wt%,镁含量为0.01~5wt%。

8. 一种负极片,其特征在于,包括负极集流体以及形成于所述负极集流体至少一侧表面的负极层;

所述负极层依次包括底层、夹心层、横纹层以及顶层,其中,所述底层和夹心层均为含硅层,所述含硅层中包含权利要求6所述的负极材料,且底层中的含硅量低于夹心层中的含硅量;所述横纹层和顶层为无硅层,所述无硅层中不包含权利要求6所述的负极材料。

9. 根据权利要求8所述的一种负极片,其特征在于,所述底层和夹心层由活性物质、粘结物质、导电材料按照85~98:0.4~5.0:0.2~5的质量比组成;其中,所述底层的活性物质由负极材料、石墨活性材料按照5~20:80~100的质量比混合得到,所述夹心层的活性物质由负极材料、石墨活性材料按照20~60:40~100的质量比混合得到。

10. 根据权利要求9所述的一种负极片,其特征在于,所述负极材料的中值粒径 $D_{50}\text{-Si@Mg\&Li}$ 、所述石墨活性材料的中值粒径 $D_{50}\text{-Gr}$ 满足以下关系: $|1 - D_{50}\text{-Si@Mg\&Li} / D_{50}\text{-Gr}| \leq 3.2$ 。

11. 根据权利要求8所述的一种负极片,其特征在于,所述横纹层和夹心层由石墨活性材料、粘结物质、导电材料按照90~98:0.2~3.5:0.1~3的质量比组成。

12. 根据权利要求8所述的一种负极片,其特征在于,所述负极层的压实密度为1.22~1.86 g/cm^3 ;所述负极层的厚度 $\leq 500\mu\text{m}$ 。

13. 根据权利要求8所述的一种负极片,其特征在于,所述横纹层是由形成于夹心层上的多个间隔分布的线条组成;相邻两线条之间的间隔距离 $\geq 10\mu\text{m}$ 。

14. 根据权利要求8所述的一种负极片,其特征在于,所述横纹层是采用波浪纹刮刀将浆料刮涂于夹心层上而得到的。

15. 一种锂离子电池,包括正极片、负极片、隔膜和电解液,所述隔膜被设置为隔离所述

正极片与负极片,其特征在于,所述负极片为权利要求8-14任一项所述的负极片。

一种负极材料、其制备方法、负极片及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,具体涉及一种负极材料、其制备方法、负极片及锂离子电池。

背景技术

[0002] 目前,锂离子电池(LIB)广泛应用于便携式设备、电子产品中,然而,仍然在电动汽车和可再生能源储存电网的应用中存在一些问题,包括能量密度、材料成本和使用安全等。因此,发展具有高能量密度和长循环寿命性能的锂离子电池是目前主流研发方向。

[0003] 石墨仍然是唯一可以用于大型商业领域的负极材料,虽然其容量仅为372mAh/g,相比之下,作为负极材料,硅(Si)的最高理论容量达到了4200mAh/g,因此吸引了无数人的关注。但硅负极具有的几个致命的缺点限制了它的应用,例如体积膨胀大、循环性能差能力、首次库伦效率低等。通过对含硅电池体系的研究发现,循环过程中锂和硅反应生成的 Li_4SiO_4 、 Li_2O 以及 $\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$ 等不可逆物质是导致容量下降、首效低的根本原因;此外,在锂化/脱锂过程中不同晶面的各向异性引起的应变将直接导致颗粒破碎,当硅颗粒破碎后,连续生成的SEI层将消耗有限的阴极锂离子,不利于维护固体电解质界面(SEI)的稳定性,最终导致库仑效率和容量的快速衰减。目前,通过在碳包覆的基础上掺锂、与石墨复合等方式得到的硅负极材料,循环性能、首次库伦效率得到了有效改善。但是由于锂与水反应会产生气体,导致负极极片和电池的加工性能差、合格率降低。

发明内容

[0004] 本发明要解决的技术问题是提供一种负极材料,在硅颗粒掺杂包覆硅镁合金之后,再使硅或硅氧颗粒与调节剂混合加热生成碳化包覆层,能够抑制硅晶体的体积膨胀,减少含锂物质暴露在负极材料的表层,进而减少负极材料与水之间反应产生的气体,使材料具备较好的电化学性能。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明提供了如下的技术方案:

第一方面,本发明提供了一种负极材料的制备方法,包括以下步骤:

将硅镁合金颗粒、硅颗粒、石英砂颗粒混合均匀,真空下一次加热,经冷却、球磨后得到镁掺杂的前驱体;

将所述镁掺杂的前驱体与调节剂混合,二次加热,经冷却、球磨后得到所述负极材料;

其中,所述硅镁合金颗粒、硅颗粒、石英砂颗粒的质量比为2~30:70~150:2~100,所述调节剂由碳源与导电材料混合得到,所述调节剂与镁掺杂的前驱体的质量比为1~30 : 100。

[0006] 进一步地,所述硅镁合金颗粒、硅颗粒和石英砂颗粒的粒径均在0.05~200 μm 之间。

[0007] 进一步地,所述调节剂是由碳源与导电材料按照80~100:0.1~24的质量比混合得到的。

[0008] 进一步地,所述一次加热的温度为800℃~1250℃,时间为1~5h;所述二次加热的温度为400℃~950℃,时间为1~5h。

[0009] 进一步地,所述硅镁合金颗粒中含有0.2~20wt%的含锂物质;

所述含锂物质包括金属锂、氧化锂、氢氧化锂、碳酸锂、氢化锂、氮化锂、氟化锂、氯化锂和溴化锂中的至少一种。

[0010] 第二方面,本发明提供了由所述的方法制备得到的一种负极材料。

[0011] 进一步地,所述负极材料的pH为10.2~13.2,锂含量为0.5~12wt%,镁含量为0.01~5wt%。

[0012] 第三方面,本发明提供了一种负极片,包括负极集流体以及形成于所述负极集流体至少一侧表面的负极层;

所述负极层依次包括底层、夹心层、横纹层以及顶层,其中所述底层和夹心层均为含硅层,所述含硅层中包含所述负极材料,且底层中的含硅量低于夹心层的含硅量;所述横纹层和顶层为无硅层,所述无硅层中不包含所述负极材料。

[0013] 进一步地,所述底层和夹心层由活性物质、粘结物质、导电材料按照85~98:0.4~5.0:0.2~5的质量比组成,其中所述底层的活性物质由负极材料、石墨活性材料按照5~20:80~100的质量比混合得到,所述夹心层的活性物质由负极材料、石墨活性材料按照20~60:40~100的质量比混合得到。

[0014] 进一步地,所述负极材料的中值粒径D50-Si@Mg&Li、所述石墨活性材料的中值粒径D50-Gr满足以下关系: $|1-D50-Si@Mg&Li/D50-Gr| \leq 3.2$ 。

[0015] 进一步地,所述横纹层和夹心层由石墨活性材料、粘结物质、导电材料按照90~98:0.2~3.5:0.1~3的质量比组成。

[0016] 进一步地,所述负极层的压实密度为1.22~1.86g/cm³;所述负极层的厚度 $\leq 500\mu\text{m}$ 。

[0017] 进一步地,所述横纹层是由形成于夹心层上的多个间隔分布的线条组成;相邻两线条之间的间隔距离 $\geq 10\mu\text{m}$ 。

[0018] 进一步地,所述横纹层是采用波浪纹刮刀将浆料刮涂于夹心层上而得到的。

[0019] 第四方面,本发明提供了一种锂离子电池,包括正极片、负极片、隔膜和电解液,所述隔膜被设置为隔离所述正极片与负极片,所述负极为上述的负极片。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

1. 本发明提供的负极材料,在硅颗粒表面掺杂包覆镁锂之后,使硅或硅氧颗粒与调节剂混合加热生成碳化包覆层,能够抑制硅晶体的体积膨胀,减少含锂物质暴露在负极材料的表层,减少负极材料与水之间反应产生的气体,使材料具备较好的电化学性能。

[0021] 2. 本发明的负极片,底层、夹心层、横纹层以及顶层四层分层排列,电池循环时,高硅夹心层主要发挥硅材料的高容量特性,而低硅底层承接高硅夹心层单面的体积变化应力;无硅顶层涂覆于高硅夹心层上层,横纹层内嵌于无硅顶层,形成横梁,承接高硅夹心层另一面的体积变化应力,在保证硅负极高容量得到发挥的前提下,能尽可能地减少高硅夹心层与电解液之间的直接接触,减少含硅层体积变化以及与电解液的反应,可以有效地改善电极材料在加工以及循环过程中的产气以及极片膨胀率,改善负极片的结构性能;此外,横纹层相当于顶层内部的强化结构,承受顶层拉应力的作用,增强了顶层的抗开裂性能。

附图说明

[0022] 图1为实施例3的负极片纵切面示意图；

图2为实施例3的负极片横切面示意图；

其中：1、负极集流体薄片；2、A面负极层；21、底层；22、夹心层；23、横纹层；24、顶层。

具体实施方式

[0023] 除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“及/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0024] 本发明提供了一种负极材料的制备方法，包括以下步骤：(1)将硅镁合金颗粒、硅颗粒、石英砂颗粒混合均匀，真空下一次加热，经冷却、球磨后得到镁掺杂的前驱体；(2)将所述镁掺杂的前驱体与调节剂混合，二次加热，经冷却、球磨后得到所述负极材料。

[0025] 本发明中，将硅镁合金颗粒、硅颗粒与石英砂颗粒混合，于真空下一次加热，可以使部分硅与石英砂(二氧化硅)反应得到一氧化硅，并且可以在硅颗粒或氧化硅表面形成硅镁层。其中一次加热的温度优选为 $800^{\circ}\text{C}\sim 1250^{\circ}\text{C}$ ，例如可以为 800°C 、 820°C 、 850°C 、 880°C 、 900°C 、 920°C 、 950°C 、 980°C 、 1000°C 、 1020°C 、 1050°C 、 1080°C 、 1100°C 、 1120°C 、 1150°C 、 1180°C 、 1200°C 、 1220°C 、 1250°C 等；一次加热的时间优选为 $1\sim 5\text{h}$ ，例如可以为 1h 、 1.5h 、 2h 、 2.5h 、 3h 、 3.5h 、 4h 、 4.5h 、 5h 等。

[0026] 本发明中，所述硅镁合金颗粒、硅颗粒、石英砂颗粒的粒径优选地在 $0.05\sim 200\mu\text{m}$ 之间，例如可以为 $1\sim 100\mu\text{m}$ 、 $5\sim 100\mu\text{m}$ 、 $1\sim 50\mu\text{m}$ 、 $5\sim 50\mu\text{m}$ 、 $1\sim 40\mu\text{m}$ 、 $5\sim 40\mu\text{m}$ 、 $1\sim 30\mu\text{m}$ 、 $5\sim 30\mu\text{m}$ 等等。

[0027] 本发明中，所述硅镁合金颗粒、硅颗粒、石英砂颗粒的质量比优选为 $2\sim 30:70\sim 150:2\sim 100$ ，例如可以为 $15:100:40$ 、 $15:120:40$ 、 $20:120:40$ 、 $20:120:50$ 、 $25:100:60$ 、 $25:120:60$ 、 $30:120:60$ 、 $20:120:65$ 等。

[0028] 本发明中，所述调节剂由碳源与导电材料混合得到。优选地，所述调节剂是由碳源与导电材料按 $80\sim 100:0.1\sim 24$ 的质量比混合得到的，例如按 $100:1$ 、 $100:3$ 、 $100:5$ 、 $100:8$ 、 $100:10$ 、 $100:15$ 、 $100:20$ 的质量比混合得到。其中，碳源可选择本领域常用的碳源材料，包括但不限于沥青、多巴胺、聚丙烯、聚乙烯、聚苯胺、聚乙烯醇、聚酰胺中的一种或多种。所述导电材料可选择本领域常用的导电材料，包括但不限于导电炭黑、乙炔黑、石墨、石墨烯、微纳米线状导电材料、微纳米管状导电材料中的一种或多种。

[0029] 本发明中，调节剂与镁掺杂的前驱体混合后，可以粘附在镁掺杂的前驱体表面，经过二次加热后，形成碳化包覆层，可抑制硅晶体的体积膨胀；同时，碳化包覆层将硅晶体与电解液隔绝开来，减少含锂物质暴露在负极材料表层，降低负极材料与水反应产生的气体，使材料具备较好的电化学性能。所述调节剂与镁掺杂的前驱体的质量比优选为 $1\sim 30:100$ ，例如可以为 $1:100$ 、 $3:100$ 、 $5:100$ 、 $8:100$ 、 $10:100$ 、 $20:100$ 、 $30:100$ 等等。若调节剂的含量过低，则无法在镁掺杂的前驱体表面形成较为完整的碳化包覆层，若调节剂的含量过高，则形成的碳化包覆层过厚，会影响电池的容量。

[0030] 本发明中，二次加热的温度优选为 $400^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ ，例如可以为 400°C 、 450°C 、 500

℃、550℃、600℃、650℃、700℃、750℃、800℃、850℃、900℃、950℃等；二次加热的时间优选为1~5h，例如可以为1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h等。

[0031] 在优选的实施方式中，所述硅镁合金颗粒中还含有一定含量的含锂物质。含锂物质的加入可以降低硅晶体的膨胀，同时可以提高锂电池的首效，提升其电化学性能。含锂物质的含量优选为0.2~20wt%，例如可以为0.2 wt%、0.5 wt%、1 wt%、1.5 wt%、2 wt%、2.5 wt%、3 wt%、3.5 wt%、4 wt%、4.5 wt%、5 wt%、10 wt%、15 wt%、20 wt%等等。含锂物质的种类可为金属锂、氧化锂、氢氧化锂、碳酸锂、氢化锂、氮化锂、氟化锂、氯化锂、溴化锂中的一种或多种。

[0032] 本发明还提供了由上述方法制备的负极材料。优选地，所述负极材料的中值粒径D50为1.5~24 μm ，比表面积SSA为0.40~2.6 m^2/g 。

[0033] 优选地，所述负极材料中，锂含量为0.5~12wt%，镁含量为0.01~5wt%，负极材料的pH在10.2~13.2。其中，pH的测试方法为：将负极材料、煮沸冷却的去离子水按照质量比1:9混合搅拌，用pH计测定pH值。

[0034] 负极材料会与空气中的水与二氧化碳反应生成氢氧化锂、碳酸锂、氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁等碱性物质，负极材料表面的pH是由反应产生的碱性物质的多少来决定的。而通过调节锂和镁的添加量，即可控制负极材料表面氧化锂、氧化镁的量，进而控制负极材料表面的pH值。当配锂、镁量过多时，表面过多的氧化锂、氧化镁会与空气中的水与二氧化碳反应生成过量的氢氧化锂、碳酸锂、氧化镁、氢氧化镁、碳酸镁等碱性物质，导致负极材料表面的pH较高，在充电过程中这些碱性物质会发生分解并与电解液发生反应产生气体，阻碍充放电过程中锂离子的扩散，使得材料的电化学性能降低；当负极材料中配锂、镁量过少或者为零时，则无法发挥锂、镁提升负极材料性能的作用，此时由于负极材料表面仅有非常少的氧化锂、氧化镁与水、二氧化碳反应生成碱性物质，因此负极材料表面的pH较低。本发明中，通过合理的锂、镁添加量（锂含量为0.5~12wt%，镁含量为0.01~5wt%），控制负极材料表面的pH范围为10.2~13.2，从而能够达到提高负极材料性能的作用。

[0035] 本发明还提供了一种负极片，包括负极集流体以及负极集流体上A面或/和B面的负极层，A面负极层与B面负极层结构为对称结构，下面以A面负极层进行详细说明。

[0036] 本发明中，所述负极集流体可选用本领域常用的负极集流体材质，包括但不限于铜箔、泡沫镍/铜箔、镀锌铜箔、镀镍铜箔、涂炭铜箔、镍箔、钛箔、含碳多孔铜箔中的一种或几种；优选为铜箔、镀锌铜箔、镀镍铜箔或涂炭铜箔。

[0037] 请参见附图1-2，本发明中，负极层包括依次层叠设置于负极集流体上的底层、夹心层、横纹层以及顶层，这四层结构紧密排列，四层的压实密度优选地在1.22~1.86 g/cm^3 之间。以底层厚度为D1、夹心层厚度为D2、横纹层厚度为D3、顶层厚度为D4，则优选地，这四层的总厚度 $D1+D2+D3+D4 \leq 500\mu\text{m}$ 。

[0038] 本发明中，横纹层是由形成于夹心层上的多个间隔分布的线条组成，因此，上述横纹层附着于夹心层上层面，因横纹层的间隔线条均为顶层填充，因此横纹层接触夹心层上层面，横纹层的线条与线条之间的顶层也接触夹心层上层面。本发明中，通过在负极片中设置横纹层，从而起到了横梁的作用，可以强化顶层的内部结构，承受顶层拉应力，增强顶层的抗开裂性能。优选地，所述横纹层中的线条平行于负极集流体薄片的边缘，相邻两线条之间的间隔距离 $\geq 10\mu\text{m}$ 。

[0039] 本发明中,所述横纹层可采用波浪纹刮刀将浆料刮涂于夹心层上而得到的,波浪纹刮刀将浆料涂覆为一条条间隔的线条。通过控制波浪纹刮刀的结构,即可调节横纹层中线条的大小、间距等参数。

[0040] 本发明中,底层、夹心层、横纹层以及顶层的材料并不相同,其中底层为低硅层,夹心层为高硅层,而横纹层和顶层均为无硅层。这种结构设计的构思在于:高硅夹心层主要发挥硅材料的高容量特性,下侧的低硅底层可以承接高硅夹心层单面的体积变化应力,抑制硅晶体的体积膨胀;无硅顶层涂覆于高硅夹心层上层,一方面能够承接高硅夹心层另一面的体积变化应力,另一方面能减少高硅夹心层与电解液之间直接接触,减少含硅层与电解液的反应。因此低硅底层和无硅顶层的设置可以保证在硅负极高容量得到充分发挥的前提下,有效地改善电极材料在加工以及循环过程中的产气以及极片膨胀率,改善负极片的结构性能。另外,横纹层内嵌于无硅顶层,形成横梁,能够增强顶层的抗开裂性能,从而能够更好的承接高硅夹心层的膨胀应力,抑制极片的膨胀。

[0041] 本发明中,底层和夹心层的原料均添加有上述的负极材料,而横纹层和顶层均未添加上述的负极材料。在优选的实施方式中,底层和夹心层的原料由预镁化-石墨活性材料、粘结物质和导电材料按照85~98:0.4~5.0:0.2~5的质量比组成,而横纹层和顶层的原料由石墨活性材料、粘结物质和导电材料按照90~98:0.2~3.5:0.1~3的质量比组成。

[0042] 上述“预镁化-石墨活性材料”指的是由负极材料与石墨活性材料混合得到的活性材料,其中,上述石墨活性材料包括但不限于人造石墨、天然石墨、改性石墨中的一种或几种。

[0043] 上述粘结物质可选择本领域常用的粘结剂,包括但不限于聚丙烯腈、聚偏氟乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠、聚甲基丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸锂、聚丙烯酰胺、聚酰胺、聚酰亚胺、聚丙烯酸酯、丁苯橡胶、海藻酸钠、壳聚糖、聚乙二醇、瓜尔胶等中的一种或几种。

[0044] 上述导电材料可选择本领域常用的导电剂,包括但不限于导电炭黑、碳纳米管、石墨烯中的一种或几种。

[0045] 由于底层和夹心层的含硅量不同,因此底层和夹心层中的“预镁化-石墨活性材料”中负极材料和石墨活性材料的配比不同。对于低硅底层来说,其预镁化-石墨活性材料中的负极材料、石墨活性材料按照5~20:80~100质量比混合得到,例如质量比可为5:100、8:100、10:100、12:100、15:100、18:100、20:100等。对于高硅夹心层,其预镁化-石墨活性材料中的负极材料、石墨活性材料按照20~60:40~100的质量比混合得到,例如质量比可为25:100、30:100、35:100、40:100、45:100、50:100、55:100、60:100等。

[0046] 优选地,以D50-Si@Mg&Li表示上述负极材料的中值粒径、以D50-Gr表示石墨活性材料的中值粒径,则D50-Si@Mg&Li、D50-Gr满足以下关系: $|1-D50-Si@Mg&Li/D50-Gr| \leq 3.2$ 。

负极活性材料中,不论是负极材料还是石墨活性材料,颗粒粒径均对于电池性能的发挥产生重要的影响。一方面,随着颗粒粒径的减少,比表面积不断增加,负极活性材料表面的副反应随之增加,因此导致电池的充放电性能降低,循环性能变差;另一方面,随着颗粒粒径的增大,比表面积减少,负极活性材料与电解液的接触位点减少,因此不利于锂离子的迁移、扩散和电子输运,界面电阻增加。本发明中,考虑到颗粒粒径的上述影响,通过设计负极材料和石墨活性材料颗粒的粒径配比满足 $|1-D50-Si@Mg&Li/D50-Gr| \leq 3.2$ 这一条

件,保证了两者间锂离子迁移、扩散和电子输运适配性较好,能够避免粒径差异较大导致材料性能变差的问题。

[0047] 本发明中,负极层可通过分层涂布的方法制备得到。具体的,可采用如下的方法制备得到负极层:

先将底层、夹心层、横纹层以及顶层各自所需的材料混合,再加去离子水搅拌、调粘度,得到各层浆料;然后通过直线刮刀将底层挤压涂覆在负极集流体薄片上,接着通过直线刮刀将夹心层挤压涂覆在底层上,再通过波浪纹刮刀将横纹层挤压涂覆在夹心层上,最后通过直线刮刀再将顶层挤压涂覆在横纹层上,经干燥、压片后,即在负极集流体薄片上得到负极层。

[0048] 本发明的负极片可应用于锂离子电池中,能够有效地降低电池容量衰减,提高循环稳定性。电池的制备方法可为:将上述负极片、隔膜、正极片卷绕得到电芯,将电芯装入电池壳,真空干燥后,向电池壳内注入电解液,经封装、静置、化成、分容后,即得锂离子电池。

[0049] 上述正极片中的活性物质可为常见的正极材料,包括但不限于钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、镍锰酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、磷酸锰锂、磷酸铁锰锂、磷酸铁锂中的一种或多种。

[0050] 上述隔膜可选择锂离子电池常用的隔膜材料,包括但不限于聚丙烯隔膜、聚乙烯隔膜、聚酰亚胺隔膜、纤维素无纺布隔膜中的一种或多种。

[0051] 上述电解液可选择锂离子电池中常用的电解液,所述电解液中可以包含六氟磷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲基磺酰亚胺锂、四氟硼酸锂、二草酸硼酸锂、三氟甲磺酸锂、草酸二氟硼酸锂、二氟磷酸锂、4,5-二氰基-2-三氟甲基咪唑锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂中的一种或几种不等的锂盐。

[0052] 下面结合具体实施例对本发明作进一步说明,以使本领域的技术人员可以更好地理解本发明并能予以实施,但所举实施例不作为对本发明的限定。

[0053] 下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明,均为常规方法,所用的材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径得到。

[0054] 实施例1

1. 负极材料的制备

按照15:100:40的质量比将硅镁合金颗粒、硅颗粒和石英砂颗粒混合均匀,真空下升温至1130℃,加热1.5h,冷却、球磨得到镁掺杂的前驱体。接着,按照100:8的质量比将前驱体与调节剂混合,升温至600℃,加热1h,冷却、球磨后,得到负极材料。其中,硅镁合金颗粒、硅颗粒、石英砂颗粒的粒径在3~22μm之间,硅镁合金颗粒中含有3.4wt%的碳酸锂,调节剂是由沥青:乙炔黑按100:5的质量比混合得到。

[0055] 2. 负极层的制备

(1) 配制底层浆料

将预镁化-石墨活性材料、粘结物质和导电材料按照92:3.5:4.5质量比混合,即为低硅底层浆料。其中,预镁化-石墨活性材料由负极材料、人造石墨按照质量比10:100混合得到,粘结物质由丁苯橡胶、聚丙烯酰胺按照质量比5:1混合得到,导电材料由导电炭黑、碳纳米管按照质量比2:1混合得到。

[0056] (2) 配制夹心层浆料

将预镁化-石墨活性材料、粘结物质、导电材料按照95:2.5:2.5质量比混合,即为高硅夹心层浆料。其中,预镁化-石墨活性材料由负极材料、人造石墨按照质量比25:100混合得到,粘结物质由丁苯橡胶、聚丙烯酰胺按照质量比5:1混合得到,导电材料由导电炭黑、碳纳米管按照质量比2:1混合得到。

[0057] (3) 配制横纹层、顶层浆料

将人造石墨、粘结物质、导电材料按照97:2:1质量比混合,即为无硅横纹层、顶层浆料。其中,粘结物质由丁苯橡胶、聚丙烯酰胺按照质量比5:1混合得到,导电材料由导电炭黑、碳纳米管按照质量比2:1混合得到。

[0058] (4) 制备负极层

向上述配制的各种浆料中加去离子水搅拌、调粘度,得到各层浆料,接着将各层浆料利用直线刮刀、波浪纹刮刀按照底层、夹心层、横纹层、顶层顺序涂覆在负极集流体镀镍铜箔薄片上,干燥、压片,即在负极集流体薄片上得到厚度为175 μm 的A面负极层。

[0059] 按照A面负极层同样的制备方法制备B面负极层,即得到负极片。(负极材料的中值粒径D50-Si@Mg&Li为13.4 μm ,人造石墨的中值粒径D50-Gr为17.6 μm , $|1-D50-Si@Mg&Li/D50-Gr|=0.24\leq 3.2$)

3. 锂离子电池的制备

负极片、隔离膜、正极片(含96.5%的锂镍钴锰氧化物 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.12}\text{Mn}_{0.08}\text{O}_2$ 正极活性物质)卷绕得到电芯,将电芯装入电池壳,真空干燥后,向电池壳内注入电解液,经封装、静置、化成、分容后,即得锂离子电池。

[0060] 实施例2

实施例2与实施例1的区别在于:

低硅层浆料中预镁化-石墨活性材料、粘结物质和导电材料的质量配比为90:4.5:5.5;高硅夹心层浆料中预镁化-石墨活性材料、粘结物质、导电材料的质量配比为95.5:2.5:2.0;无硅横纹层和顶层浆料中人造石墨、粘结物质、导电材料的质量配比为96:2.5:1.5。

[0061] 实施例3

实施例3与实施例1的区别在于:

负极材料的制备过程中,硅镁合金颗粒、硅颗粒和石英砂颗粒的质量配比为20:120:50,一次加热温度为1070 $^{\circ}\text{C}$,加热时间为2h;二次加热的温度为550 $^{\circ}\text{C}$,加热时间为2.5h。硅镁合金颗粒、硅颗粒和石英砂颗粒粒径在5~31 μm 之间,硅镁合金颗粒中含有3.8wt%的碳酸锂。

[0062] 实施例4

实施例4与实施例3的区别在于:

低硅层浆料中预镁化-石墨活性材料、粘结物质和导电材料的质量配比为90:4.5:5.5;高硅夹心层浆料中预镁化-石墨活性材料、粘结物质、导电材料的质量配比为95.5:2.5:2.0;无硅横纹层和顶层浆料中人造石墨、粘结物质、导电材料的质量配比为96:2.5:1.5。

[0063] 负极层的厚度为189 μm ,正极活性物质为含96.2%的锂镍钴锰氧化物 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.24}\text{Mn}_{0.16}\text{O}_2$ 。

[0064] 实施例5

实施例5与实施例1的区别在于：

负极材料的制备过程中，硅镁合金颗粒、硅颗粒和石英砂颗粒的质量配比为25:120:60，一次加热温度为960℃，加热时间为3h；二次加热的温度为510℃，加热时间为3h。硅镁合金颗粒、硅颗粒和石英砂颗粒粒径在1~36μm之间，硅镁合金颗粒中含有4.0wt%的碳酸锂。

[0065] 负极层的厚度为189μm，正极活性物质为含96.2%的锂镍钴锰氧化物 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.24}\text{Mn}_{0.16}\text{O}_2$ 。负极材料的中值粒径D50-Si@Mg&Li为9.1μm，人造石墨的中值粒径D50-Gr为19.4μm。

[0066] 实施例6

实施例6与实施例5的区别在于：

低硅层浆料中预镁化-石墨活性材料、粘结物质和导电材料的质量配比为90:4.5:5.5；高硅夹心层浆料中预镁化-石墨活性材料、粘结物质、导电材料的质量配比为95.5:2.5:2.0；无硅横纹层和顶层浆料中人造石墨、粘结物质、导电材料的质量配比为96:2.5:1.5。

[0067] 负极层的厚度为143μm。

[0068] 实施例7

实施例7与实施例5的区别在于：

负极材料的制备过程中，硅镁合金颗粒、硅颗粒和石英砂颗粒的质量配比为30:120:65，一次加热温度为840℃，加热时间为5h；二次加热的温度为450℃，加热时间为4h。硅镁合金颗粒、硅颗粒和石英砂颗粒粒径在2~38μm之间，硅镁合金颗粒中含有4.5wt%的碳酸锂。

[0069] 负极层的厚度为143μm。

[0070] 实施例8

实施例8与实施例7的区别在于：

低硅层浆料中预镁化-石墨活性材料、粘结物质和导电材料的质量配比为90:4.5:5.5；高硅夹心层浆料中预镁化-石墨活性材料、粘结物质、导电材料的质量配比为95.5:2.5:2.0；无硅横纹层和顶层浆料中人造石墨、粘结物质、导电材料的质量配比为96:2.5:1.5。

[0071] 负极层的厚度为112μm。

[0072] 对比例1

对比例1与实施例1区别在于：前驱体没有加调节剂。

[0073] 对比例2

对比例2与实施例1区别在于：负极集流体铜箔以及铜箔上的A面负极层和B面负极层没有无硅横纹层。

[0074] 对比例3

对比例3与实施例1区别在于：负极集流体铜箔以及铜箔上的A面负极层和B面负极层没有无硅顶层。

[0075] 对比例4

对比例4与实施例6区别在于:前驱体没有加调节剂。

[0076] 对比例5

对比例5与实施例6区别在于:负极集流体铜箔以及铜箔上的A面负极层和B面负极层没有无硅横纹层。

[0077] 对比例6

对比例6与实施例6区别在于:负极集流体铜箔以及铜箔上的A面负极层和B面负极层没有无硅顶层。

[0078] 测试例

1、满充电下电池极片膨胀情况、负极材料以及电池产气情况

(1) 满充电下电池极片膨胀情况

分别测量实施例、对比例压片后负极片厚度,以及满充电下电池负极片的厚度,计算负极极片膨胀率。其中,负极极片膨胀率=(满充电下负极片厚度-压片后负极片厚度)/压片后负极片厚度*100%。

[0079] (2) 负极材料产气情况

将10g负极材料、10g煮沸冷却的去离子水混合装至铝塑膜中,密封好后将铝塑膜放至水槽,利用排水法测量体积,静置24h后再次放至水槽,利用排水法测量体积,计算前后体积变化率,即为负极材料产气情况。其中,体积变化率=(静置24h后铝塑膜密体积-密封好时铝塑膜体积)/密封好时铝塑膜体积*100%。

[0080] (3) 电池产气情况

利用排水法测得未进行电性能测试时电池体积和充放电循环400圈后电池满充状态的体积,计算前后体积变化率,即为电池产气情况。其中,体积变化率=(循环400圈满充电池体积-待测电池体积)/待测电池体积*100%。

[0081] 2. 电性能检测

常温25℃下,起始、截止电压分别为2.8V、4.25V,将实施例和对比例制备的电池从1C充至4.25V,再于4.25V恒压充至电流减至0.05 C为止,0.2C放电至2.8V,记录第50圈、第200圈、第400圈的容量保持率。

[0082] 表1 极片及电池的产气情况

	负极极片膨胀率	负极材料体积变化率	电池体积变化率
实施例 1	34.9%	140.6%	42.3%
实施例 2	34.4%	140.5%	39.3%
实施例 3	35.6%	140.4%	41.2%
实施例 4	34.2%	141.2%	40.6%
实施例 5	35.6%	116.4%	36.2%
实施例 6	34.1%	121.0%	32.7%
实施例 7	34.3%	113.0%	35.2%
实施例 8	35.0%	111.4%	34.1%
对比例 1	46.5%	188.5%	58.5%
对比例 2	39.8%	/	45.4%
对比例 3	41.7%	/	52.8%
对比例 4	46.8%	196.9%	57.2%
对比例 5	41.3%	/	43.6%
对比例 6	43.7%	/	53.4%

从表1的结果可知,对比例1~6的负极极片膨胀率分别为46.5%、39.8%、41.7%、46.8%、41.3%、43.7%,而实施例1~8负极极片膨胀率在34.1~35.6%之间,实施例1~8负极极片膨胀率整体较低。与实施例1~8测试结果相比,对比例1、对比例4没有加调节剂时,负极极片膨胀率更高,效果更差;而负极没有横纹层以及顶层时,负极极片膨胀率同样增大。从负极材料体积变化情况、电池循环第400圈后电池体积变化情况来看,对比例1、对比例4没有加调节剂时,负极材料体积变化和电池循环第400圈后电池体积变化更大,产气量更多,不利于材料加工以及电池循环,产气现象严重。此外对比例3、对比例6的电池体积变化相对于实施例1~8的电池,体积更大,产气量高,也说明极片在没有无硅顶层的情况下,电池结构性能低,产气现象较严重。

[0083] 因此,本发明中通过在镁锂掺杂的前驱体中添加调节剂,同时设计底层、夹心层、横纹层以及顶层四层不同硅含量层,在硅负极高容量得到充分发挥的前提下,尽量减少高硅夹心层与电解液之间的直接接触,减少含硅层体积变化以及与电解液的反应,能有效地改善电极材料在加工过程以及循环过程中的产气以及极片膨胀率,改善负极片的结构性能。

[0084] 表2 各组电池在25℃下的容量保持率

	25℃下容量保持率		
	第 50 圈	第 200 圈	第 400 圈
实施例 1	89.2%	88.5%	85.7%
实施例 2	89.4%	88.3%	85.3%
实施例 3	88.3%	88.0%	85.2%
实施例 4	90.7%	89.7%	85.8%
实施例 5	90.4%	87.6%	85.9%
实施例 6	90.1%	88.3%	86.3%
实施例 7	89.6%	87.2%	86.0%
实施例 8	89.5%	89.0%	86.6%
对比例 1	87.3%	84.7%	80.9%
对比例 2	88.3%	84.4%	81.8%
对比例 3	88.2%	83.1%	80.6%
对比例 4	87.6%	84.4%	81.4%
对比例 5	89.0%	86.3%	81.3%
对比例 6	88.6%	84.2%	79.6%

从表2中可以看出,实施例1~8的第50圈容量保持率在88.3~90.7%之间,对比例1~6的50圈容量保持率在87.3~89.6%,容量保持率差别不大。但从第200圈、第400圈来看,对比例3、6电池衰减较快,对比例3电池容量保持率分别降至83.1%、80.6%,对比例6电池容量保持率分别降至84.2%、79.6%,这说明极片没有无硅顶层情况下电池衰减最快。实施例1~8在第200圈、第400圈分别在87.2~89.7%之间和85.2~86.6%之间,容量保持率较好,这说明本发明通过在镁锂掺杂的前驱体中添加调节剂,同时设计底层、夹心层、横纹层以及顶层四层不同硅含量层,能有效地降低容量衰减,提高循环稳定性。

[0085] 以上所述实施例仅是为充分说明本发明而所举的较佳的实施例,本发明的保护范围不限于此。本技术领域的技术人员在本发明基础上所作的等同替代或变换,均在本发明的保护范围之内。本发明的保护范围以权利要求书为准。



图 1

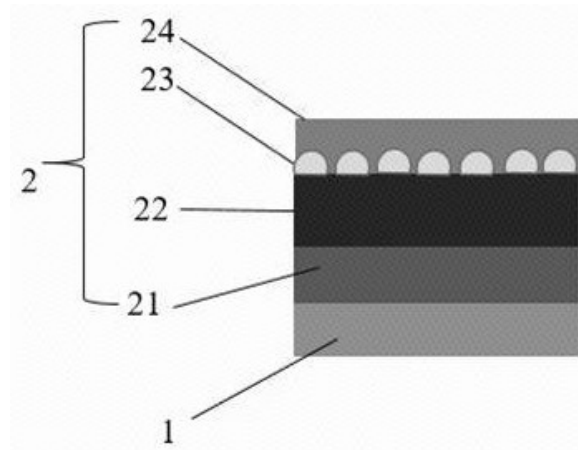


图 2