



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105390678 B

(45)授权公告日 2018.05.01

(21)申请号 201510736289.8

H01M 4/38(2006.01)

(22)申请日 2015.11.03

H01M 4/587(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

H01M 10/0525(2010.01)

申请公布号 CN 105390678 A

H01M 10/42(2006.01)

(43)申请公布日 2016.03.09

(56)对比文件

(73)专利权人 宁德新能源科技有限公司

CN 102723491 A, 2012.10.10, 说明书第4,

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路1号

59-60段.

CN 104956523 A, 2015.09.30, 全文.

(72)发明人 陈培培 彭昌志 付成华 吉维肖
龙兵 唐超

审查员 姜峰

(74)专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理
有限公司 11444

代理人 王刚 龚敏

(51)Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

权利要求书2页 说明书13页 附图1页

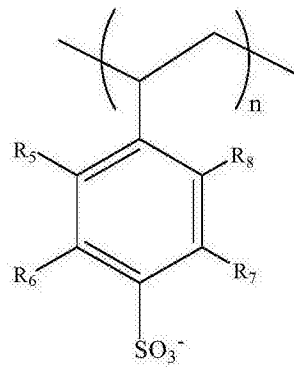
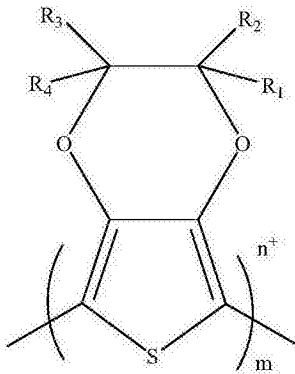
(54)发明名称

负极材料以及包括该负极材料的锂离子电池

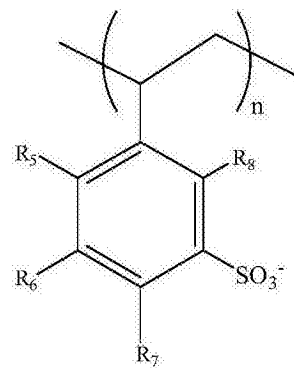
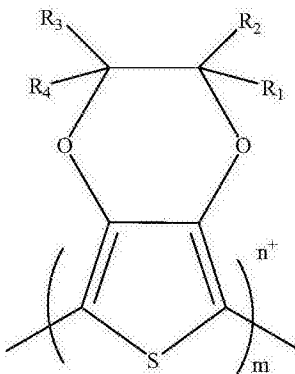
(57)摘要

本申请涉及一种负极材料以及包括该负极材料的锂离子电池,其中负极材料包括基材以及位于基材表面的包覆层,基材为负极活性材料,包覆层包括选自PEDOT:PSS类物质中至少一种,在PEDOT:PSS类物质中,可含有下述取代基:氢原子、卤原子、氰基、磺酸基、硝基、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基、在上述碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基中含有氧原子的基团、以及上述碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基被卤原子或氰基取代所形成的基团,卤原子为F、Cl、Br。将负极材料应用到锂离子电池中后,能够使得锂离子电池具有优异的安全性、高温存储性能、高温循环性能以及倍率性能。

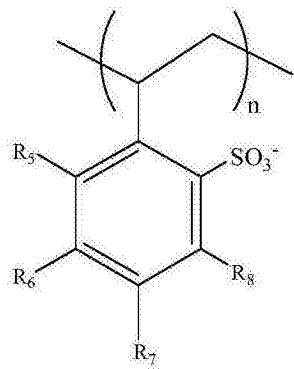
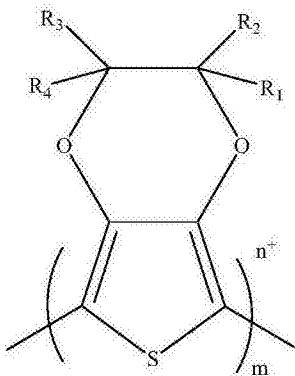
1. 一种负极材料,其特征在於,包括基材以及位於基材表面的包覆层,其中,所述基材为负极活性材料,所述包覆层包括选自下述式I、式II和式III所示的PEDOT:PSS类物质中的一种或多种:



式 I、



式 II、



式 III、

R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈各自独立地为选自氢原子、卤原子、氰基、磺酸基、硝基、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基、在上述碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基中含有氧原子的基团、以及上述碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基被卤原子或氰基取代所形成的基团中的一种,其中,卤原子为F、Cl、Br;

m为5~1000的整数。

2. 根据权利要求1所述的负极材料,其特征在於,R₁、R₂、R₃、R₄、R₅、R₆、R₇、R₈各自独立地为选自碳原子数为1~6的链状烷基、碳原子数为3~8的环烷基、碳原子数为2~6的烯基、碳原子数为6~14的芳基、碳原子数为1~6的烷氧基、碳原子数为2~8的烯氧基、碳原子数为6~14的芳氧基、碳原子数为1~6的卤代链状烷基、碳原子数为3~8的卤代环烷基、碳原子数为

2~6的卤代烯基、碳原子数为6~14的卤代芳基、碳原子数为2~6的链状烷氧基、碳原子数为4~8的环烷氧基、碳原子数为3~6的烯氧基、碳原子数为7~14的芳氧基中的一种。

3. 根据权利要求1所述的负极材料,其特征在于, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地为选自碳原子数为1~5的烷基、碳原子数为6~10的芳基中的一种。

4. 根据权利要求1所述的负极材料,其特征在于, R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地为选自卤原子、硝基、磺酸基、氧基中的一种。

5. 根据权利要求1所述的负极材料,其特征在于, n 为 m 的 $1/3 \sim 1/15$,且 n 为整数。

6. 根据权利要求1所述的负极材料,其特征在于,包覆层的含量为负极材料的总重量的0.05~20%。

7. 根据权利要求1所述的负极材料,其特征在于,所述负极活性材料为石墨和/或硅-碳复合物。

8. 一种锂离子电池,其特征在于,包括含有权利要求1~7中任一项所述的负极材料的负极片、正极片和锂电池隔膜。

负极材料以及包括该负极材料的锂离子电池

技术领域

[0001] 本申请涉及锂离子电池领域,特别的,涉及一种负极材料以及包括该负极材料的锂离子电池。

背景技术

[0002] 在飞速发展的信息时代中,手机、笔记本、相机等电子产品的需求逐年增加。由于锂离子电池具有能量密度高、无记忆效应、工作电压高等特点,将其作为电子产品的工作电源,正逐步取代传统的Ni-Cd、MH-Ni电池。随着电子产品市场需求的扩大及动力、储能设备的发展,人们对锂离子电池的安全性能的要求也不断提高,然而,在现阶段,锂离子电池的安全性能却是制约锂离子电池发展的瓶颈之一。

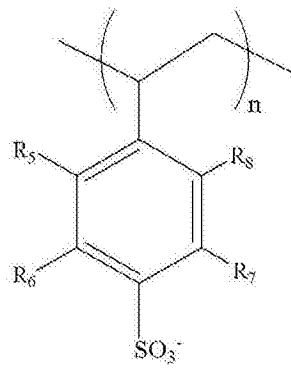
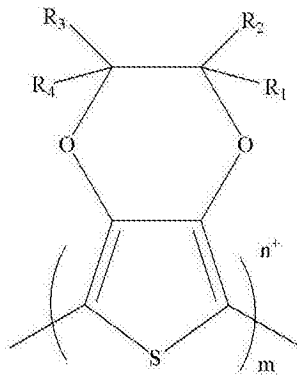
[0003] 其中造成锂离子电池安全隐患的原因之一就是电解液在正、负极界面发生氧化还原发生,产生热量,导致电池温度升高,从而引起较多的副反应的发生,从而使得电池热失控。因此,有效抑制高温下副反应的发生对提高锂离子电池的安全性能非常重要。

[0004] 目前,用于提高锂离子电池的安全性能的措施主要分为两种,即外部措施和内部措施。外部措施主要是通过通过在锂离子电池的封口处添加电池安全阀达到目的,内部措施主要是通过改变锂离子电池的内部结构和使用材料来实现。目前,研究者已经在采用内部措施提高锂离子电池安全性能方面进行了许多研究,比如添加阻燃添加剂、使用陶瓷隔膜、使用过量的负极材料等。关于改变负极材料表面结构来提高锂离子电池安全性能方面的报道还很少,例如在CN102820471中,采用石墨/LiAlO₂/碳纳米管复合材料来改善锂离子电池的安全性能,制备工艺比较复杂。

发明内容

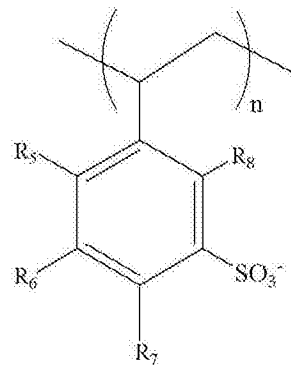
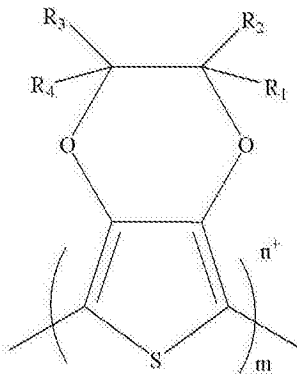
[0005] 为了解决上述问题,本申请人进行了锐意研究,结果发现:选用前述式I、式II和式III所示的PEDOT:PSS类物质中的至少一种对负极活性材料包覆后所形成的负极材料,应用到锂离子电池中后,能够提高锂离子电池的安全性能、高温存储性能、高温循环性能以及锂离子电池的倍率性能,从而完成本申请。

[0006] 本申请的目的在于提供一种负极材料,包括基材以及位于基材表面的包覆层,其中,所述基材为负极活性材料,所述包覆层包括选自下述式I、式II和式III所示的PEDOT:PSS类物质中的一种或多种:

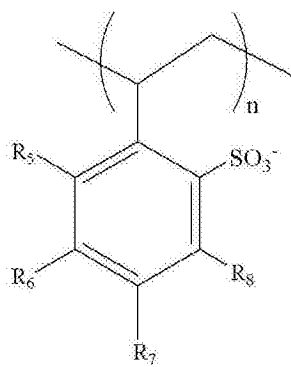
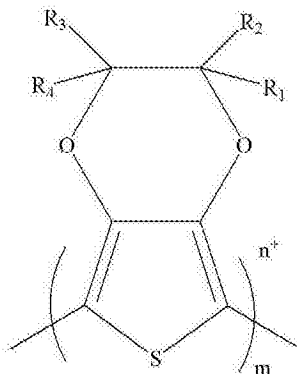


式 I、

[0007]



式 II、



式 III、

[0008] R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 、 R_5 、 R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地为选自氢原子、卤原子、氰基、磺酸基、硝基、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基、在上述碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基中含有氧原子的基团、以及上述碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基被卤原子或氰基取代所形成的基团中的一种，其中，卤原子为F、Cl、Br。

[0009] 本申请的另一目的在于提供一种锂离子电池，包括含有本申请提供的负极材料的负极片、正极片和锂电池隔膜。

[0010] 本申请提供的负极材料中，由于在负极活性材料的表面包覆有上述所提到的PEDOT:PSS类物质，将该负极材料应用到锂离子电池中后，能够使得锂离子电池具有优异的安全性能、良好的高温存储性能、优异的高温循环性能以及优异的倍率性能。

附图说明

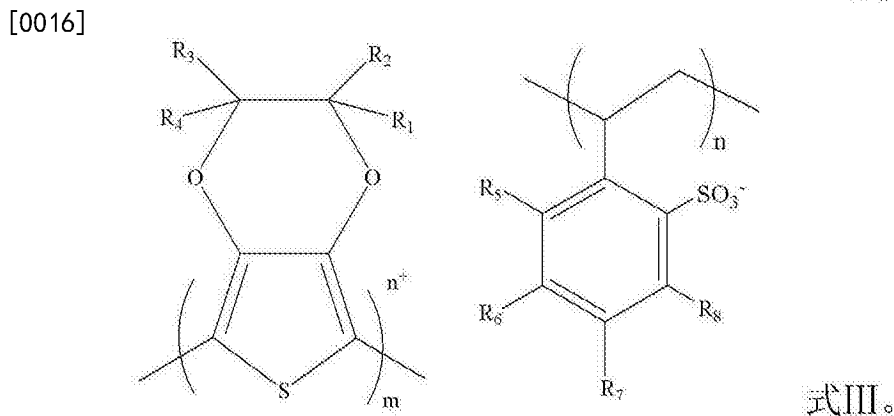
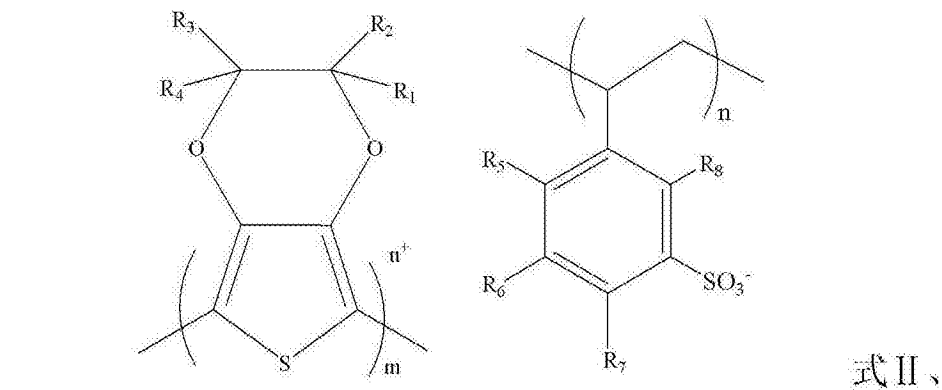
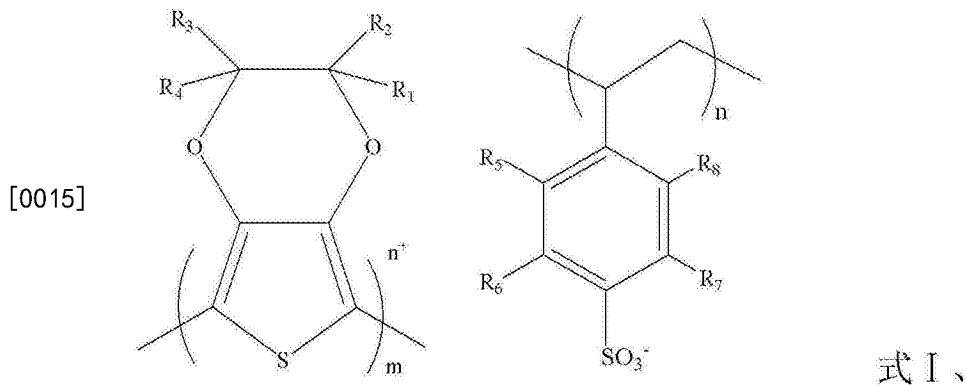
[0011] 图1为实施例1中得到的负极材料的扫描电镜图片；

[0012] 图2为对比例1中得到的负极材料的扫描电镜图片。

具体实施方式

[0013] 下面通过对本申请进行详细说明,本申请的特点和优点将随着这些说明而变得更加清楚、明确。

[0014] 本申请的目的在于提供一种负极材料,包括基材以及位于基材表面的包覆层,其中,所述基材为负极活性材料,所述包覆层包括选自下述式I、式II和式III所示的PEDOT:PSS类物质中的一种或多种:



[0017] 上述提到的PEDOT为聚3,4-乙撑二氧噻吩,PSS为聚苯乙烯磺酸盐,此外,在式I、式II和式III所示的PEDOT:PSS类物质中,部分 $-SO_3^-$ 可以 $-SO_3H$ 的形式存在,式I、式II和式III所示的PEDOT:PSS类物质整体呈电中性。

[0018] 在上述式I、式II和式III中, $n < m$ 。

[0019] 在上述式I、式II和式III中, $R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ 各自独立地为选自氢原子、卤原子、氰基、磺酸基、硝基、碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6

~26的芳基、在上述碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基中含有氧原子的基团、以及上述碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基被卤原子或氰基取代所形成的基团中的一种,其中,卤原子为F、Cl、Br。

[0020] 在上述式I、式II、式III中,碳原子数为1~20的烷基,烷基可为链状烷基,也可为环烷基,位于环烷基的环上的氢可被烷基取代。优选地,选择碳原子数为1~10的烷基,进一步优选地,选择碳原子数为1~6的链状烷基,碳原子数为3~8的环烷基,更进一步优选地,选择碳原子数为1~4的链状烷基,碳原子数为5~7的环烷基。作为烷基的实例,具体可以举出:甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、环戊基、环己基。

[0021] 在上述式I、式II、式III中,碳原子数为2~20的烯基,烯基可为环状烯基,也可为链状烯基。另外,烯基中双键的个数优选为1个。优选地,选择碳原子数为2~10的烯基,进一步优选地,选择碳原子数为2~6的烯基,更进一步优选地,选择碳原子数为2~5的烯基。作为烯基的实例,具体可以举出:乙烯基、烯丙基、异丙烯基、戊烯基、环己烯基、环庚烯基、环辛烯基。

[0022] 在上述式I、式II、式III中,碳原子数为6~26的芳基,其中苯基、苯烷基、至少含有一个苯基的芳基例如联苯基、稠环芳烃基例如萘、蒽、菲均可,在联苯基和稠环芳烃基上还可以连接有其它取代基团,例如烷基或是烯基。优选地,选择碳原子数为6~16的芳基,进一步优选地,选择碳原子数为6~14的芳基,更进一步优选地,选择碳原子数为6~9的芳基。作为芳基的实例,具体可以举出:苯基、苄基、联苯基、对甲苯基、邻甲苯基、间甲苯基。

[0023] 在上述式I、式II、式III中,当前述所提到的碳原子数为1~20的烷基中含有氧原子时,可为碳原子数为1~20的烷氧基。优选地,选择碳原子数为1~10的烷氧基,进一步优选地,选择碳原子数为1~6的烷氧基,更进一步优选地,选择碳原子数为1~4的烷氧基。作为烷氧基的实例,具体可以举出:甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基、环戊氧基、环己氧基。

[0024] 在上述式I、式II、式III中,当前述所提到的碳原子数为2~20的烯基中含有氧原子时,可为烯氧基。优选地,选择碳原子数为2~10的烯氧基,进一步优选地,选择碳原子数为2~8的烯氧基,更进一步优选地,选择碳原子数为2~6的烯氧基。作为烯氧基的实例,具体可以举出:丙烯基氧基、丁烯基氧基、戊烯基氧基、己烯基氧基、庚烯基氧基、辛烯基氧基。

[0025] 在上述式I、式II、式III中,当前述所提到的碳原子数为6~26的芳基中含有氧原子时,可为芳氧基。优选地,选择碳原子数为6~16的芳氧基,进一步优选地,选择碳原子数为6~14的芳氧基,更进一步优选地,选择碳原子数为6~10的芳氧基。作为芳氧基的实例,具体可以举出:苯氧基、苄氧基、4-甲基苯氧基、3,5-二甲基苯氧基、4-甲基苄氧基、3-甲基苄氧基、2,6-二异丙基苄氧基、1-萘氧基。

[0026] 在上述式I、式II、式III中,当前述提到的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基被卤原子取代后,相应的形成碳原子数为1~20的卤代烷基、碳原子数为2~20的卤代烯基、碳原子数为6~26的卤代芳基,其中卤原子为F、Cl、Br。在所形成的卤代基团中,卤原子对部分氢原子或者全部氢原子进行取代,例如,卤原子的个数可为1个、2个、3个或4个。

[0027] 优选地,选择碳原子数为1~10的卤代烷基、碳原子数为2~10的卤代烯基、碳原子数为6~16的卤代芳基,进一步优选地,选择碳原子数为1~6的卤代链状烷基、碳原子数为3~8的卤代环烷基、碳原子数为2~6的卤代烯基、碳原子数为6~14的卤代芳基,更进一步优选地,选择碳原子数为1~4的链状卤代烷基、碳原子数为5~7的卤代环烷基、碳原子数为2~5的卤代烯基、碳原子数为6~10的卤代芳基。卤代基团的实例,具体可以举出:三氟甲基(-CF₃)、2-氟乙基、3-氟正丙基、2-氟异丙基、4-氟正丁基、3-氟仲丁基、5-氟正戊基、4-氟异戊基、1-氟乙烯基、3-氟烯丙基、6-氟-4-己烯基、邻氟苯基、对氟苯基、间氟苯基、4-氟甲基苯基、2,6-二氟甲基苯基、2-氟-1-萘基,其中F可被Cl和/或Br取代。

[0028] 在上述式I、式II、式III中,当前述提到的碳原子数为1~20的烷基、碳原子数为2~20的烯基、碳原子数为6~26的芳基被氰基取代后,相应的形成碳原子数为2~21的烷氰基、碳原子数为3~21的烯氰基、碳原子数为7~27的芳氰基,其中氰基可对上述烷基、烯基、芳基中的部分氢原子或者全部氢原子进行取代,氰基的个数优选为1个。

[0029] 优选地,选择碳原子数为2~10的烷氰基、碳原子数为3~10的烯氰基、碳原子数为7~16的芳氰基,进一步优选地,选择碳原子数为2~6的链状烷氰基、碳原子数为4~8的环烷氰基、碳原子数为3~6的烯氰基、碳原子数为7~14的芳氰基,更进一步优选地,选择碳原子数为3~5的链状烷氰基、碳原子数为4~7的环烷氰基、碳原子数为3~5的烯氰基、碳原子数为7~10的芳氰基。作为含有氰基的基团的实例,具体可以举出:氰甲基、2-氰基乙基、3-氰基正丙基、2-氰基异丙基、4-氰基正丁基、4-氰基异戊基、6-氰基正己基、3-氰基环戊基、4-氰甲基环己基、2-氰基乙烯基、3-氰基烯丙基、1-氰甲基异丙烯基、4-氰基-1-丁烯基、5-氰基-2-戊烯基、6-氰基-2-己烯基、2-氰甲基-3-环戊烯基、4-氰基-2-环己烯基、4-氰基苯基、2-氰甲基苯基、3,5-二氰甲基苯基、2-氰基苯甲基、2-氰基-1-萘基。

[0030] 作为PEDOT:PSS类物质的实例,具体参见下述表1:

[0031] 表1

PEDOT:PSS 类物质编号	选取的 代表式	基团的选择	m 的 取值	n 的 取值
物质 1	式 I	$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ 均为氢	10	1
物质 2	式 I	$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ 均为氢	600	60
物质 3	式 I	$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ 均为氢	3000	300
物质 4	式 I	$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ 均为氢	600	200
物质 5	式 I	$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ 均为氢	600	40
物质 6	式 II	$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ 均为氢	600	60
物质 7	式 III	$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ 均为氢	600	60
[0032] 物质 8	式 I	$R_1, R_2, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ 均为氢, R_3 为甲氧基	600	60
物质 9	式 I	$R_1, R_2, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8$ 均为氢, R_3 为硝基	600	60
物质 10	式 I	$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_8$ 均为氢, R_7 为甲氧基	600	60
物质 11	式 I	$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_8$ 均为氢, R_7 为硝基	600	60
物质 12	式 I	$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 均为氢, R_8 为甲氧基	600	60
物质 13	式 I	$R_1, R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7$ 均为氢, R_8 为硝基	600	60
物质 14	式 I	$R_1, R_2, R_3, R_5, R_6, R_7$ 均为氢, R_4, R_8 均为甲氧基	600	60
物质 15	式 I	$R_1, R_2, R_3, R_5, R_6, R_7$ 均为氢, R_4, R_8 均为硝基	600	60
物质 16	式 I	$R_1, R_2, R_3, R_5, R_6, R_7$ 均为氢, R_4 为甲基, R_8 为乙基	600	60
物质 17	式 I	$R_1, R_2, R_3, R_5, R_6, R_7$ 均为氢, R_4 为 $-CF_3$, R_8 为 F	600	60
物质 18	式 I	$R_1, R_2, R_3, R_5, R_6, R_7$ 均为氢, R_4 为 $-CF_3$, R_8 为甲氧基	600	60

[0033] 经研究发现,选用式I、式II和式III所示的PEDOT:PSS类物质中的至少一种对负极活性材料进行包覆后所形成的负极材料,该负极材料在相对低温下,例如在室温下,具有较高的导电性,而在相对高温下,导电能力急剧下降。当电池发生热冲击,过充,短路失效时,温度急剧上升至100℃以上,此时,PEDOT:PSS类物质发生脱杂,导电子能力急剧下降,限制电子的传输,切断电池内部反应的电子源,从而为电池提供现场的过热保护。将本申请提供的负极材料,应用到电池中后,能够减少电解液与负极材料的副反应,使得锂离子电池具有优异的安全性能,例如具有优异的热冲击安全性能和过冲安全性能,良好的高温存储性能,例如在45℃下具有优异的高温存储性能,优异的高温循环性能,例如在45℃下,循环多次后仍然具有较高的容量保持率,以及该锂离子电池还具有优异的倍率性能。

[0034] 在上述式I、式II和式III中,优选的, R_1, R_2, R_3, R_4 各自独立地为选自给电子基团中的一种,和/或 R_5, R_6, R_7, R_8 各自独立地为选自吸电子基团中的一种,则能够进一步提高电池的安全性能。其中卤原子例如F、Cl,硝基、氰基、磺酸基等均可作为吸电子基团;烷基例如碳原子数为1~5的烷基、芳基例如碳原子数为6~10的芳基等均可作为给电子基团。

[0035] 在式I、式II和式III中,优选地,m为3~3000的整数,若m的数值过大,会导致电导率较差,同时也会影响电池的动力学性能,例如降低电池的倍率性能,若m的数值过小,则导致PEDOT:PSS类物质不稳定,应用在电池中后,还会进一步聚合,从而会释放 H_2 ,影响电池的存储性能。进一步优选地,m为5~1000的整数,更进一步优选地,m为5~800的整数。

[0036] 在式I、式II和式III所示的PEDOT:PSS类物质中,优选地, n 为 m 的 $1/3\sim 1/15$,且 n 为整数。若 n 较过小,会影响电池的动力学性能,例如会降低电池的倍率性能。进一步优选地, n 为 $1/3\sim 1/10$ 。

[0037] 在本申请中,式I、式II和式III所示的PEDOT:PSS类物质中,其中PEDOT和PSS部分均可按照现有的合成方法进行合成得到。

[0038] 在上述负极材料中,优选地,包覆层的含量为负极材料的总重量的 $0.05\sim 20\%$,当包覆层的含量低于 0.05% 时,包覆后的负极材料对锂离子电池的安全性能的改善作用并不明显,当包覆层的含量高于 20% 时,过多的PEDOT:PSS类物质会钝化负极,从而影响锂离子电池的动力学性能,例如降低锂离子电池的倍率性能。

[0039] 在上述负极材料中,负极活性材料优选为石墨和/或硅-碳复合物,其中碳-硅复合物中的硅、碳的重量比可为硅:碳=7:3。

[0040] 在上述负极材料中,所述包覆层为式I、式II和式III所示的PEDOT:PSS类物质对基材进行包覆后形成的,所述包覆的方法为常规方法,例如,可通过下述方法进行包覆获得含有包覆层的负极材料:将PEDOT:PSS类物质的配制成水溶液,然后加入负极材料、水,混合均匀后,进行干燥,获得负极材料。

[0041] 本申请的另一目的在于提供一种锂离子电池,包括含有本申请提供的负极材料的负极片、正极片和锂电池隔膜。

[0042] 在上述锂离子电池中,所述正极片中还包括正极活性材料,其中,所述正极活性材料优选为钴酸锂、磷酸铁锂、锰酸锂以及锂镍锰钴三元材料中的一种或多种。

[0043] 在上述锂离子电池中,锂电池隔膜的具体种类并不受到具体的限制,可以是现有锂离子电池中使用的任何隔膜材料,例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及它们的多层复合膜,但不仅限于这些。

[0044] 由于锂离子电池中含有导电碳材料,该锂离子电池具有优异的安全性能、良好的高温存储性能、优异的高温循环性能以及优异的倍率性能。

[0045] 实施例

[0046] 以下通过具体实例进一步描述本申请。不过这些实例仅仅是范例性的,并不对本申请的保护范围构成任何限制。

[0047] 在下述实施例、对比例以及试验例中,所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明,均为常规试剂、常规材料以及常规仪器,均可商购获得,其中所涉及的试剂也可通过常规合成方法合成获得。

[0048] 在下述实施例、对比例以及试验例中,所用到的试剂如下:

[0049] PEDOT:PSS类物质:所用聚吡咯为前述表1中提到的物质2、物质6~18。

[0050] 负极活性材料:石墨;碳-硅复合物(在碳-硅复合物中,硅、碳的重量比为硅:碳的=7:3)。

[0051] 实施例1~19锂离子电池(下述均简称电池)1~19的制备

[0052] 电池1~19均按照下述方法进行制备:

[0053] (1) 负极材料的制备

[0054] 负极材料1~19均按照下述方法进行制备:

[0055] 将200g PEDOT:PSS类物质的水溶液、300g负极活性材料、550g去离子水,充分混合

搅拌5小时后,用喷雾干燥机对其进行干燥,获得含有包覆层的负极材料,其中,PEDOT:PSS类物质在水溶液中的质量百分含量为1.5%。

[0056] (2) 负极片制备

[0057] 将1.2kg质量百分含量为1.5%的增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)溶液、0.07kg质量百分含量为50%的粘结剂丁苯橡胶乳液、2.4kg上述步骤(1)中的得到的负极材料混合,搅拌均匀后,获得负极浆料,再将负极浆料均匀地涂布在厚度为12 μm 的负极集流体铜箔上,然后在120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤1h,再依次经过压实、分切,获得负极片。

[0058] (3) 正极片制备

[0059] 将1.42kg溶剂N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)、1.2kg质量百分含量为10%的粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)、0.16kg的导电剂导电石墨以及7.2kg正极活性材料钴酸锂(LiCoO_2)混合,搅拌均匀后,获得正极浆料,再将正极浆料均匀地涂布在厚度为16 μm 的正极集流体铝箔上,然后在120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤1h,再依次经过压实、分切,获得正极片。

[0060] (4) 电解液制备

[0061] 在干燥房中,将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)按重量比为EC:PC:DEC=1:1:1进行混合,得到混合溶剂,然后向混合溶剂中加入锂盐 LiPF_6 ,获得非水电解液,其中 LiPF_6 的浓度为1mol/L。

[0062] (5) 锂离子电池的制备

[0063] 将上述正极片和负极片用厚度为12 μm 的聚丙烯隔离膜分隔开并卷绕成方形的裸电芯,再装入铝箔包装袋,在80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤除水后,然后依次注入上述电解液、密封、化成、排气、测试容量,获得锂离子电池。

[0064] 在上述制备锂离子电池的过程中,所用到的负极材料、负极材料中所用到的负极活性材料和相应的包覆层中所用到的PEDOT:PSS类物质的具体种类及其包覆层的含量以及获得的锂离子电池,如下述表2中所示,其中,所述包覆层的含量为基于负极材料的总重量计算得到的百分数。

[0065] 表2

实施例编号	电池编号	负极活性材料编号	负极材料		
			基材	包覆层	
			具体种类	PEDOT:PSS 类物质的具体种类	包覆层含量
实施例 1	电池 1	负极材料 1	石墨	物质 2	1%
实施例 2	电池 2	负极材料 2	石墨	物质 2	5%
实施例 3	电池 3	负极材料 3	石墨	物质 2	10%
实施例 4	电池 4	负极材料 4	石墨	物质 2	15%
实施例 5	电池 5	负极材料 5	石墨	物质 6	1%
实施例 6	电池 6	负极材料 6	石墨	物质 7	1%
实施例 7	电池 7	负极材料 7	石墨	物质 8	1%
[0066] 实施例 8	电池 8	负极材料 8	石墨	物质 9	1%
实施例 9	电池 9	负极材料 9	石墨	物质 10	1%
实施例 10	电池 10	负极材料 10	石墨	物质 11	1%
实施例 11	电池 11	负极材料 11	石墨	物质 12	1%
实施例 12	电池 12	负极材料 12	石墨	物质 13	1%
实施例 13	电池 13	负极材料 13	石墨	物质 14	1%
实施例 14	电池 14	负极材料 14	石墨	物质 15	1%
实施例 15	电池 15	负极材料 15	碳-硅复合物	物质 16	1%
实施例 16	电池 16	负极材料 16	碳-硅复合物	物质 17	1%
实施例 17	电池 17	负极材料 17	碳-硅复合物	物质 18	1%
实施例 18	电池 18	负极材料 18	石墨	物质 2	0.05%
实施例 19	电池 19	负极材料 19	石墨	物质 2	20%

[0067] 对比例1~2锂离子电池(简称电池)1[#]~2[#]的制备

[0068] 对比例1

[0069] 重复实施例1中电池1的制备,其中,在负极片的制备中,所用到的负极材料替换为没有经过包覆的石墨,其余条件均不变,获得电池1[#]。

[0070] 对比例2

[0071] 重复实施例1中电池1的制备,其中在负极片的制备中,所用到的负极材料替换为没有经过包覆的碳-硅复合物,其余条件均不变,获得电池2[#]。

[0072] 试验例

[0073] 一、负极材料的扫描电镜(SEM)测试

[0074] 将在实施例1中获得负极材料1和对比例1中的没有经过包覆的负极材料石墨进行扫描电镜测试后,分别获得SEM图片,如图1、2中所示。

[0075] 在图1中,可以看出:在石墨经过包覆后形成的负极材料中,PEDOT:PSS类物质在石墨表面形成了致密的导电聚合物层,包覆后所形成的负极材料的表面光滑;在图2中,可以看出:未经包覆的石墨表面比较粗糙;相比起图2所示的未经包覆的石墨的表面,包覆后所形成的负极材料的表面变得明显光滑,由此可以得知,本申请成功获得了包覆后的负极材料。

[0076] 二、电池热冲击安全性能测试

[0077] 将制备得到的电池1~19以及电池1[#]~2[#]均进行下述测试:

[0078] 在25℃下,以0.5C倍率恒流将电池充电至4.4V,再在4.4V的恒压下充电至0.05C,然后将电池放入恒温箱中,以5℃/min的升温速率将恒温箱升温至150℃,记录恒温箱由25℃升温至150℃所需的时间为h₁,再将电池在150℃下进行烘烤,直至电芯冒烟和起火,记录恒温箱由25℃升温至电芯冒烟和起火所需的时间为h₂,则通过电池在150℃下承受烘烤的时间表征电池热冲击安全性能,即所述承受烘烤的时间为 $h = h_2 - h_1$,电池在150℃下承受烘烤的时间h参见下述表3。

[0079] 三、电池过充安全性能测试

[0080] 将制备得到的电池1~19以及电池1[#]~2[#]均进行下述测试:

[0081] 在25℃下,以0.5C倍率恒流将电池充电至4.4V,记录从开始充电至电压为4.4V所需的时间为h₁₁,之后仍然以0.5C倍率恒流将电池充电至10V,再将电池在10V的恒压下充电,直至电芯冒烟和起火,记录从开始充电至电芯冒烟和起火所需的时间为h₂₁,则通过电池在0.5C、10V条件下的抗过充时间表征电池过充安全性能,即所述抗过充时间 $h' = h_{21} - h_{11}$,电池的抗过充时间h'参见下述表3。

[0082] 四、电池的高温循环性能测试

[0083] 将制备得到的电池1~19以及电池1[#]~2[#]均进行下述测试:

[0084] 在45℃下,将电池静置30分钟,之后以0.5C倍率恒流将电池充电至4.4V,再在4.4V的恒压下充电至0.05C,并静置5分钟,然后以0.5C倍率恒流放电至3.0V,此为一个充放电循环过程,此次的放电容量为锂离子电池的首次放电容量,之后分别进行50次、100次、300次、500次充放电循环过程。电池循环后的容量保持率参见表3,其中,电池循环N次后的容量保持率如下式计算得到。

[0085] 电池循环N次后的容量保持率(%) = 第N次循环的放电容量/首次放电容量 × 100%,其中N代表循环次数。

[0086] 五、电池的高温存储性能测试

[0087] 将制备得到的电池1~19以及电池1[#]~2[#]均进行下述测试:

[0088] 在室温下,以0.5C恒流将电池充电至4.40V,然后恒压充电至电流为0.05C,此时测试电芯的厚度并记为h₀;然后将电池放入60℃的恒温箱中,保温30天后,每隔6天测试电芯的厚度并记为h_n,其中n为电池高温存储的天数。电池在60℃下存储后的厚度膨胀率参见表4,厚度膨胀率通过下式计算得到。

[0089] 电池高温存储n天后的厚度膨胀率(%) = $[(h_n - h_0) / h_0] \times 100\%$

[0090] 六、电池倍率性能测试

[0091] 将制备得到的电池1~19以及电池1[#]~2[#]均进行下述测试:

[0092] 在25℃下,将电池静置30分钟,之后以0.5C倍率恒流将电池充电至4.4V,然后在

4.4V下恒压充电至0.05C,并静置5分钟,然后将电池分别在0.2C、0.5C、1.0C、1.5C、2.0C的不同倍率下放电至3.0V,每次放电结束之后,再静置5分钟,此时记录电池的放电容量。其中,以在0.2C倍率下的放电容量为基准,通过下式分别计算得到电池在不同倍率下的放电容量比,电池在不同倍率下的放电容量比数据参见表5。

[0093] 电池的倍率放电容量比(%) = (相应倍率下的放电容量/0.2C倍率下的放电容量) × 100%

[0094] 表3

电池编号	承受烘烤时间 /min	抗过充时间 /min	N次循环后的容量保持率(%)			
			50次	100次	300次	500次
电池 1	35	72	93.45	90.48	80.63	71.10
电池 2	42	84	93.93	91.80	83.50	75.61
电池 3	58	95	94.69	92.17	88.52	78.19
电池 4	70	110	95.06	93.60	86.17	80.20
电池 5	36	70	93.23	90.12	80.12	70.10
电池 6	38	74	93.67	90.87	80.42	70.70
电池 7	41	82	93.85	91.28	82.63	73.10
电池 8	27	63	93.05	89.78	79.63	68.21
电池 9	25	58	93.53	90.48	80.26	72.10
电池 10	43	76	93.47	90.61	80.93	71.74
电池 11	26	60	93.63	90.58	80.36	72.20
电池 12	42	75	94.25	91.39	81.71	72.52
电池 13	34	71	93.50	90.53	80.68	71.15
电池 14	36	72	93.52	90.55	80.70	71.17
电池 15	37	71	93.50	90.53	80.68	71.15
电池 16	36	74	93.51	90.54	80.69	71.16
电池 17	34	75	93.53	90.56	80.71	71.18
电池 18	17	58	92.43	87.17	73.91	58.67
电池 19	83	135	97.69	94.19	88.41	82.19
电池 1 [#]	11	50	92.20	85.35	71.15	52.56
电池 2 [#]	15	75	91.20	84.05	73.15	56.78

[0096] 表4

电池编号	60℃, N 天后电芯的厚度膨胀率/%				
	6 天	12 天	18 天	24 天	30 天
电池 1	3.50	4.80	8.30	9.60	12.70
电池 2	3.10	5.20	7.80	8.60	10.30
电池 3	2.60	4.30	6.30	7.50	8.50
电池 4	2.30	4.20	5.20	5.80	7.00
电池 5	3.42	4.34	8.78	9.24	12.14
电池 6	3.62	4.51	8.71	9.72	12.31
电池 7	3.51	4.78	8.23	9.62	12.41
电池 8	3.43	4.81	8.35	9.46	12.63
电池 9	3.51	4.75	8.48	9.52	12.84
电池 10	3.47	4.41	8.64	9.68	12.82
电池 11	3.61	4.85	8.58	9.62	12.94
电池 12	4.25	5.19	9.42	10.46	13.60
电池 13	3.55	4.85	8.35	9.65	12.75
电池 14	3.57	4.87	8.37	9.67	12.77
电池 15	3.55	4.85	8.35	9.65	12.75
电池 16	3.56	4.86	8.36	9.66	12.76
电池 17	3.58	4.88	8.38	9.68	12.78
电池 18	4.80	8.40	16.30	22.50	37.90
电池 19	2.20	4.40	5.30	5.50	6.50
电池 1 [#]	5.30	10.30	20.60	28.40	42.50
电池 2 [#]	5.10	9.60	18.90	27.60	39.70

[0097]

[0098] 表5

电池编号	不同倍率下放电容量比%			
	0.5C	1.0C	1.5C	2.0C
电池 1	99.30	96.13	90.97	78.62
电池 2	99.13	95.15	86.52	75.42
电池 3	99.08	94.86	84.22	72.35
电池 4	98.45	92.52	76.48	65.42
电池 5	99.15	96.53	90.17	78.24
电池 6	99.72	96.12	90.79	78.51
电池 7	99.34	96.16	90.57	78.63
电池 8	99.46	96.45	90.41	78.82
电池 9	99.86	96.73	90.61	78.74
电池 10	99.27	96.70	90.27	78.82
电池 11	99.96	96.83	90.71	78.84
电池 12	99.65	97.48	91.05	79.60
电池 13	99.35	96.18	91.02	78.67
电池 14	99.37	96.20	91.04	78.69
电池 15	99.35	96.18	91.02	78.67
电池 16	99.36	96.19	91.03	78.68
电池 17	99.38	96.21	91.05	78.70
电池 18	99.35	95.42	89.78	77.85
电池 19	98.12	92.16	78.78	60.85
电池 1 [#]	98.99	93.53	83.23	67.07
电池 2 [#]	98.31	93.45	84.38	68.65

[0099] 由上述表3,表4和表5中的相关测试数据可以得知:相比起对比例中的电池1[#]、电池2[#],由于在电池1~19中所采用的负极材料均为采用PEDOT:PSS类物质包覆负极活性材料后得到的,电池1~19在150℃下承受烘烤的时间、在0.5C、10V条件下的抗过充时间、在45℃下循环500次后的容量保持率以及在0.5C、1.0C、1.5C、2.0C不同倍率下的放电容量比均有大幅的提高,电池1~19在60℃下存储30天后的厚度膨胀率均得到了大幅的降低。

[0101] 由此可以得知,本申请提供的负极材料,应用到锂离子电池中后,能够大幅提高电池的安全性能、高温循环性能、高温存储以及倍率放电性能。

[0102] 另外,由上述表3,表4和表5中的相关测试数据可以得知:当R₁、R₂、R₃、R₄各自独立地为选自给电子基团中的一种,和/或R₅、R₆、R₇、R₈各自独立地为选自吸电子基团中的一种时,则能够进一步提高电池的安全性能。

[0103] 根据上述说明书的揭示,本申请所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此,本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式,对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请的权利要求的保护范围内。

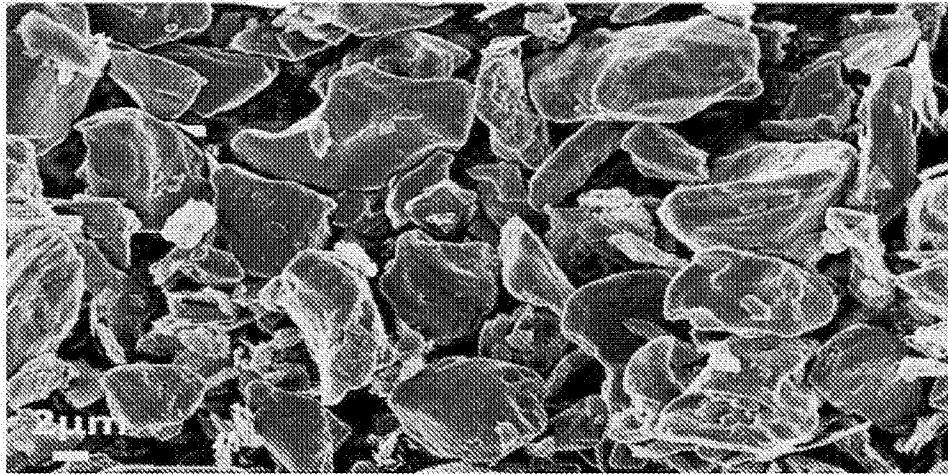


图1

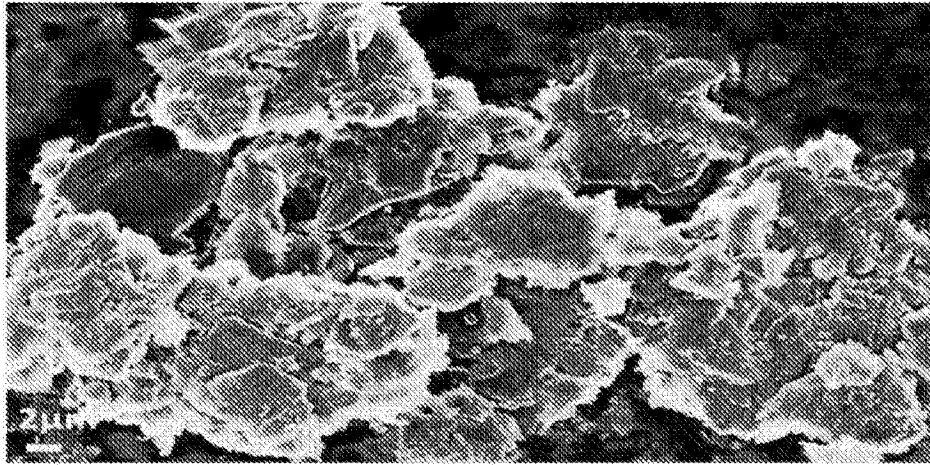


图2