



(21) 申请号 201911193472.2

(22) 申请日 2019.11.28

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 111082038 A

(43) 申请公布日 2020.04.28

(73) 专利权人 中南大学  
地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 陈立宝 青飘 刘志坚 黄海峰  
武晨 陈月皎

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114  
专利代理师 蒋太炜

(51) Int. Cl.

H01M 4/40 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 103972470 A, 2014.08.06

CN 110233258 A, 2019.09.13

CN 106784770 A, 2017.05.31

CN 105655544 A, 2016.06.08

US 2005095504 A1, 2005.05.05

JP 2005158305 A, 2005.06.16

JP S60241653 A, 1985.11.30

US 2014170524 A1, 2014.06.19

CN 107665974 A, 2018.02.06

CN 109892040 B, 2010.08.04

Liu Sisi等. "Lithium-rich Li<sub>2.6</sub>B<sub>0.05</sub> alloy as an alternative anode to metallic lithium for rechargeable lithium batteries". 《ELECTROCHIMICA ACTA》. 2011, 第56卷(第24期), 第8900-8905页.

审查员 王翠莲

权利要求书1页 说明书7页 附图7页

(54) 发明名称

一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料及应用

(57) 摘要

本发明涉及能源电池领域,特别涉及一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料及应用。所述电极材料以质量百分比计,包括下述组分:Li 85.01-95%;B 4.99-9.99%;M 0.01~5%;所述M选自Au、Ag、Si、Al、Zn、C、Mg中的至少一种;所述电极材料用作锂电池负极材料时,其比容量为2700-3400mAh/g。本发明实现了高比容量和循环寿命的同步提升。

1. 一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料,其特征在于:所述电极材料以质量百分比计,包括下述组分:

Li 88.5-90.5%;

B 4.99-9.99%;

M 1.0-3.01%;

所述M选自Au、Ag、Si、Al、Zn、C、Mg中的至少一种;

所述M的加入不改变锂硼合金中锂硼化合物的结构和组成,M与锂形成固溶体或第二相锂合金,即锂硼合金由 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 相与固溶了M元素的锂固溶相两相构成或由 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 相与自由金属锂相和第二锂合金相三相构成;当掺入元素与锂形成第二锂合金相时, $\text{Li}_7\text{B}_6$ 骨架以细丝状均匀分布于整个锂硼合金中;

将所述电极材料制成正极与锂片负极组装成CR2016型扣式电池,以 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度恒流充电至 $0.4\text{V}$ ,测得其比容量为 $2700\text{-}3400\text{mAh/g}$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料,其特征在于:所述电极材料以质量百分比计,包括下述组分:

Li 88.55%;B 9.9%;Mg 1.55%;或

Li 89.85%;B 8.5%;Mg 1.65%。

3. 一种如权利要求1-2任意一项所述的锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料的应用,其特征在于:所述电极材料用作锂电池负极材料。

4. 根据权利要求3所述的一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料的应用,其特征在于:所述电极材料作为锂电池负极时,与正极材料匹配组成一次或二次锂电池;所述正极材料包括: $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{SnS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、VN、MoN、WN、 $\text{Ni}_3\text{N}$ 、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 、单质硫、有机多硫化物、碳硫复合材料、导电高分子硫复合材料、 $\text{O}_2$ 、导电高分子、有机醌类化合物、有机自由基材料中的至少一种。

5. 根据权利要求3所述的一种锂电池用低硼含量锂硼镁合金电极材料的应用,其特征在于:所述电极材料作为锂电池负极时,与之匹配的电解液中的溶剂为:碳酸丙烯酯、碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸甲丙酯、碳酸亚乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、二氧戊环、1,2-二甲氧基乙烷、N,N-二甲基甲酰胺、甲酸甲酯、乙酸甲酯、丁酸甲酯、丙酸乙酯、二甲氧甲烷、二甘醇二甲醚、亚硫酸二甲酯、亚硫酸二乙酯、亚硫酸乙烯酯、亚硫酸丙烯酯;电解液中的电解质盐为高氯酸锂、六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、六氟磷酸锂、三氟甲基磺酸锂、四氟草酸磷酸锂、二(三氟甲基磺酸)亚胺锂、三(三氟甲基磺酰)甲基锂、双草酸硼酸锂、草酸二氟硼酸锂、双氟磺酰亚胺锂。

6. 根据权利要求3所述的一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料的应用,其特征在于:所述电极材料作为锂电池负极时,与之匹配的电解液中添加含N-O键的无机或有机添加剂,添加量重量百分含量为 $0.02\%\sim 35\%$ 。

## 一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料及应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及能源电池领域,特别涉及一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料及应用。

### 背景技术

[0002] 鉴于化石燃料的不断枯竭和高污染,以及人们对于智能移动电子设备和电动汽车续航需求的日益提升,开发高比能量二次电池具有重要意义。自1991年以来,锂离子电池(LIBs)以其较长的循环寿命、较低的自放电率和较低的安全风险等诸多优势而被广泛应用于各个领域,然而经过近30年的不断优化和发展,传统锂离子电池的能量密度已接近其理论极限,特别是理论比容量为 $372\text{mAh g}^{-1}$ 的石墨负极。

[0003] 金属锂由于其具备最低的电极电位( $-3.04\text{V}$ ,对比标准氢电极)和极高的理论比容量( $3860\text{mAh/g}$ )而被认为是储能领域的“圣杯”,因此以金属锂作为负极的锂金属电池(LMBs)如锂/硫电池( $2600\text{Wh/kg}$ )和锂/空气电池( $3505\text{Wh/kg}$ )是极具潜力的下一代储能体系。然而金属锂由于性质较活泼,在作为二次电池负极时,在充放电过程中反复溶解、沉积,巨大的体积变化导致固体电解质界面(SEI)的不断破坏,一方面可能形成枝晶而刺穿隔膜造成电池内短路,进而引发燃烧等一系列安全事故。另一方面会消耗大量电解液,加速电池的失效,降低电池的循环寿命。

[0004] 锂硼合金具有丰富的自由锂依附在稳定的 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 丝状海绵亲锂骨架间隙中,以锂硼合金替代金属锂作为二次电池负极时, $\text{Li}_7\text{B}_6$ 的作用主要表现为:1.可以基本消除自由锂的定向结晶,减少枝晶的形成;2.降低有效电流密度,促进SEI膜的形成;3.作为自由锂沉积与脱出的宿主,降低充放电过程中负极材料的体积膨胀或避免由于锂大量脱出后引起的结构坍塌。目前,由于考虑到 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 骨架数量对自由锂支撑的稳定性,锂硼合金中硼(B)含量通常较高( $>10\%$ ),高的硼(B)含量大大降低了锂硼合金的最大比容量,但另一方面,过度追求比容量而降低硼(B)含量则会造成骨架结构效果不理想。为了进一步的追求减少枝晶的形成专利CN103972470A提出采用由两相组成的负极材料,在该专利中,一相是锂硼化合物 $\text{Li}_x\text{B}_y$ 的矩形骨架, $x=7, y=6$ 或 $x=5, y=4$ ;另一相为自由金属锂或锂合金,该相中自由金属锂或锂合金分布在多孔且物理性质稳定的 $\text{Li}_x\text{B}_y$ 骨架中, $x=7, y=6$ 或 $x=5, y=4$ ;锂合金的合金元素为Al、Mg、Zn或Si,重量百分含量占锂含量的 $0.5\% \sim 30\%$ 。其主要解决了二次锂电池的负极金属锂在循环过程中易产生枝晶、粉化,导致电池循环寿命低、安全性差的问题。但其并未涉及如何提高负极的比容量并同时提升产品的循环寿命这一问题。

### 发明内容

[0005] 本发明针对现有技术中的不足,提供一种可同时提高产品比能量并同时提升产品循环寿命的低硼含量锂硼合金电极材料及应用。

[0006] 本发明通过控制硼含量实现活性锂百分比含量与骨架结构支撑效果之间的合理匹配;同时通过控制掺入元素的种类和百分比含量,从提升 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 骨架电化学窗口以及第二

锂合金相强化两方面提高产品比能量并同步提升产品循环寿命的目的。

[0007] 本发明一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料,所述电极材料以质量百分比计,包括下述组分:

[0008] Li 85.01-95%、优选为87-92%、进一步优选为88.5-90.5%;

[0009] B 4.99-9.99%、优选为7.5-9.99%、进一步优选为8.0-9.9%;

[0010] M 0.01~5%、优选为1.0-3.01%、进一步优选为1.5-2.0%;

[0011] 所述M选自Au、Ag、Si、Al、Zn、C、Mg中的至少一种、优选为Mg;

[0012] 所述M的加入不改变锂硼合金中锂硼化合物的结构和组成,M与锂形成固溶体或第二相锂合金,即锂硼合金由 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 相与固溶了M元素的锂固溶相两相构成或由 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 相与自由金属锂相和第二锂合金相三相构成。

[0013] 所述电极材料用作锂电池负极材料时,其比容量为2700-3400mAh/g。

[0014] 作为进一步的优选方案,所述电极材料以质量百分比计,包括下述组分:

[0015] Li 88.55%;B 9.9%;Mg1.55%;

[0016] 在本发明中,当所述电极材料以质量百分比计,由下述组分组成时:Li89.85%;B 8.5%;Mg1.65%;其所得产品的性能远远优于其他产品。

[0017] 本发明一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料及其应用,所述电极材料用作锂电池负极材料。

[0018] 本发明一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料及其应用,所述电极材料作为锂电池负极进行放电时,吸附于 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 骨架间隙中的自由金属锂优先溶解形成锂离子,在锂硼合金骨架间隙中的自由金属锂消耗完之前, $\text{Li}_7\text{B}_6$ 相中的Li不会脱出。通过控制掺入元素的种类和百分比含量,从提升 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 骨架电化学窗口以及第二锂合金相强化两方面提高产品比能量并同步提升产品循环寿命的目的。M元素作为M-Li固溶相元素时,自由锂完全脱出后,M元素附着于 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 骨架表面,提高骨架表面的电化学窗口,降低了充放电过程中骨架的破坏;当M元素作为第二锂合金相元素时,第二锂合金相均布于 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 骨架与自由金属锂之间,通过第二相强化作用进一步提升骨架的支撑作用。

[0019] 本发明一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料及其应用,所述电极材料作为锂电池负极时,与正极材料匹配组成一次、二次或固态锂电池;所述正极材料材料包括:  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiNiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiCoMnO}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{SnS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{TiS}_2$ 、 $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MnO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{WO}_3$ 、VN、MoN、WN、 $\text{Ni}_3\text{N}$ 、 $\text{Fe}_2\text{N}$ 、单质硫、有机多硫化物、碳硫复合材料、导电高分子硫复合材料、 $\text{O}_2$ 、导电高分子、有机醌类化合物、有机自由基材料中的至少一种。

[0020] 本发明一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料及其应用,所述电极材料作为锂电池负极时,与之匹配的电解液包括但不限于下述溶剂:碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、四氢呋喃(THF)、2甲基四氢呋喃(2Me-THF)、二氧戊环(DOL)、1,2二甲氧基乙烷(DME)、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、丁酸甲酯(MB)、丙酸乙酯(EP)、二甲氧甲烷(DMM)、二甘醇二甲醚(DG)、亚硫酸二甲酯(DMS)、亚硫酸二乙酯(DES)、亚硫酸乙烯酯(ES)、亚硫酸丙烯酯(PS)。

[0021] 本发明一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料及其应用,所述电极材料作为锂电池负极时,与之匹配的电解质盐包括但不限于:高氯酸锂( $\text{LiClO}_4$ )、六氟砷酸锂( $\text{LiAsF}_6$ )、四氟硼酸锂( $\text{LiBF}_4$ )、六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )、三氟甲基磺酸锂( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、三氟甲基磺酸锂( $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ )、四氟草酸磷酸锂( $\text{LiPF}_4(\text{C}_2\text{O}_4)$ )、二(三氟甲基磺酸)亚胺锂( $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ )、三(三氟甲基磺酰)甲基锂( $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ )、双草酸硼酸锂 $\text{LiBOB}$ 、草酸二氟硼酸锂 $\text{LiDFBO}$ 、双氟磺酰亚胺锂( $\text{LiFSI}$ )。

[0022] 本发明一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料及其应用,所述电极材料作为锂电池负极时,与之匹配的聚合物电解质包括但不限于如下基体:聚醚系(如PEO)、聚丙烯腈系(PAN)、聚甲基丙烯酸酯系(PMMA)、聚偏氟乙烯系(PVDF)。

[0023] 本发明一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料的应用,所述电极材料作为锂电池负极时,与之匹配的电解液中添加含N-O键的无机或有机添加剂,添加量重量百分含量为0.02%~35%。

[0024] 本发明一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料及其应用,所述电极材料用作锂电池负极材料时,其比容量为2700-3400mAh/g。

[0025] 本发明与现有技术相比有益效果为:

[0026] 本发明通过改变向锂硼合金中掺入元素的种类和百分比含量,在不改变锂硼合金中 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 骨架的结构和组成的同时,当掺入元素与锂形成固溶相时,弥散分布于自由金属锂中的固溶相在自由金属锂完全脱出后,固溶相中掺入元素溶出并均匀附着于 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 骨架上,提高了 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 骨架的电化学窗口,从而提升了骨架稳定性。另一方面,当掺入元素与锂形成第二锂合金相时,利用第二相强化作用,大量 $\text{Li}_7\text{B}_6$ 骨架能够以细丝状均匀分布于整个锂硼合金中而不至于在自由锂完全脱出后骨架整体崩塌,提升了整个骨架结构的比表面积和骨架间隙的储锂能力,进而可以做到将硼含量降低至10%以下而又不致使骨架结构对自由锂的支撑效果不理想。通过对硼(B)含量和掺入元素的种类和百分比含量的不断调控,最终做到掺入元素的种类和含量在不影响锂硼合金整体结构的情况下起到相应的作用,当硼(B)含量降低至10%以下时能够使锂硼合金比容量提升至2800mAh/g以上,这一数值在此之前是从未达到的。

[0027] 另一方面,通过实际验证,本发明所述一种锂电池用低硼含量锂硼合金电极材料与多种正极材料匹配时,与同等质量纯锂相比,相应电池循环容量保持率有较大提升。

## 附图说明

[0028] 图1为 $\text{Li}:\text{B}:\text{Mg}=88.55:9.9:1.55$ 配比的锂硼镁合金作为正极与纯金属锂负极组装成扣式电池充电时的电压-比容量曲线。

[0029] 图2为 $\text{Li}:\text{B}:\text{Mg}=70:26:4$ 配比的锂硼镁合金作为正极与纯金属锂负极组装成扣式电池充电时的电压-比容量曲线。

[0030] 图3为 $\text{Li}:\text{B}:\text{C}=64:28:8$ 配比的锂硼碳合金作为正极与纯金属锂负极组装成扣式电池充电时的电压-比容量曲线。

[0031] 图4为 $\text{Li}:\text{B}=74:26$ 配比的锂硼合金作为正极与纯金属锂组装成扣式电池充电时的电压-比容量曲线。

[0032] 图5为 $\text{Li}:\text{B}:\text{Mg}=88.55:9.9:1.55$ 配比的锂硼镁合金 $1\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度下充电至

0.4v时, 锂硼镁合金不同放大倍数下的表面SEM形貌。

[0033] 图6为Li:B:Mg=88.55:9.9:1.55配比的锂硼镁合金、Li:B:C=64:31:5配比的锂硼碳合金、Li:B=74:26配比的锂硼合金以及纯金属锂在固定容量1mAh, 电流密度1mA/cm<sup>2</sup>下的对称电池循环时间-电压对比图。

[0034] 图7为Li:B:Mg=88.55:9.9:1.55配比的锂硼镁合金与纯金属锂分别和硫碳复合正极材料(含硫65%)组装成CR2016扣式电池后, 在0.84A/g电流密度下循环300圈后的循环-容量保持率对比图。

[0035] 图8为Li:B:Mg=88.55:9.9:1.55配比的锂硼镁合金与纯金属锂分别和硫碳复合正极材料(含硫65%)组装成CR2016扣式电池后, 在0.17A/g电流密度下比容量-电压曲线对比图。

[0036] 图9为Li:B:Mg=89.85:8.5:1.65配比的锂硼合金与纯金属锂分别与商用钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)正极材料组装成CR2016扣式电池后, 在0.13A/g电流密度下分别循环150圈和300圈的循环-容量保持率对比图。

[0037] 图10为Li:B:Mg=89.85:8.5:1.65配比的锂硼合金与纯金属锂分别与商用钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)正极材料组装成CR2016扣式电池后, 在0.13A/g电流密度下电池首圈比容量-电压曲线对比图。

[0038] 图11为Li:B:Mg=88.55:9.9:1.55和Li:B:Mg=70:26:4配比的锂硼镁合金以及纯金属锂分别与商用磷酸铁锂(LiFePO<sub>4</sub>)正极材料组装成CR2016扣式电池, 在0.85A/g电流密度下分别循环500圈的容量保持率-电压曲线对比图。

[0039] 详细说明:

[0040] 从图1中可看出以Li:B:Mg=88.55:9.9:1.55配比的锂硼镁合金负极材料在正常脱锂电位下能够脱出的自由锂含量达72.6%, 即其有效比容量在2800mAh/g以上。

[0041] 从图2中可看出以Li:B:Mg=70:26:4配比的锂硼镁合金负极材料在正常脱锂电位下能够脱出的自由锂含量为48.9%, 即其有效比容量为1890.4mAh/g, 比以Li:B:Mg=88.55:9.9:1.55配比的锂硼镁合金少了近32%, 说明B和掺入元素含量的增多, 会大大降低材料能够脱出的自由锂含量。

[0042] 从图3中可看出以Li:B:C=64:28:8配比的锂硼碳合金负极材料在正常脱锂电位下能够脱出的自由锂含量为39.3%, 即其有效比容量为1517.2mAh/g, 对比图1、2、3, 说明自由锂的含量与原始物料配比没有线性的定量关系。

[0043] 从图4中可看出以Li:B=74:26配比的锂硼合金负极材料在正常脱锂电位下能够脱出的自由锂含量为50.1%, 即其有效比容量为1936.7mAh/g, 对比Li:B:Mg=70:26:4配比的锂硼镁合金, 由于二者原始物料锂配比较接近, 因此比容量差异不大。

[0044] 从图5中可看出以Li:B:Mg=88.55:9.9:1.55配比的锂硼镁合金中自由锂完全脱出后, Li7B6骨架结构仍然保持着较为完好的丝状海绵形态, 说明即使该材料中所含硼含量较低, 但适量Mg的加入使得Li7B6的骨架结构稳定性较为良好。

[0045] 从图6中可看出以Li:B:C=64:28:8配比的锂硼碳合金负极材料循环稳定性较差, 极化电位比纯锂还高, 而以Li:B:Mg=88.55:9.9:1.55配比的锂硼镁合金负极循环稳定性较锂硼碳和纯金属锂好的多, 说明添加了适量Mg的锂硼合金具有更加稳定的Li7B6骨架, 能够控制循环过程锂的溶解和沉积速率, 有效减少锂枝晶的形成。

[0046] 从图7中可看出以Li:B:Mg=88.55:9.9:1.55配比的锂硼镁合金和纯金属锂分别作为负极与硫碳复合正极材料匹配后,在接近相同的测试条件下,在循环300圈后,以锂硼镁合金作为负极的电池有近60%的容量保持率,而以纯金属锂作为负极的电池只有40%左右。

[0047] 从图8中可看出,以Li:B:Mg=88.55:9.9:1.55配比的锂硼镁合金和纯金属锂分别作为负极与硫碳复合正极材料(含硫65%)匹配后,具有基本一致的充放电曲线,说明锂硼镁合金代替纯锂作为负极时,不会有额外的副反应发生。

[0048] 从图9中可看出,以Li:B:Mg=89.85:8.5:1.65配比的锂硼镁合金和纯金属锂分别作为负极与商用钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)正极匹配后,在接近相同的测试条件下,以纯锂作为负极的电池在循环150圈后容量便衰减至40%,而以锂硼镁合金作为负极的电池则在循环300圈还有近60%的容量,说明锂硼镁合金负极与多种正极材料匹配时都能表现明显的循环性能提升,具有普适性。

[0049] 从图10中可看出,以Li:B:Mg=89.85:8.5:1.65配比的锂硼镁合金和纯金属锂分别作为负极与商用钴酸锂(LiCoO<sub>2</sub>)正极匹配后,具有基本一致的充放电曲线,说明锂硼镁合金负极适应多种正极材料体系。

[0050] 从图11中可看出,以Li:B:Mg=88.55:9.9:1.55配比的锂硼镁合金和Li:B:Mg=74:26:4配比的锂硼镁合金负极材料具有相近的容量保持率,B含量低很多的前者能够具备如此优异的性能,说明合理搭配B含量和掺入元素的种类和数量,能够达到循环性能与比容量的平衡,最大化利用材料特性。

## 具体实施方式

[0051] 实施实例1

[0052] 以Li:B:Mg=88.55:9.9:1.55配比的锂硼合金带为原料,在此将其命名为Li-B-Mg-1将锂硼合金带裁成直径d=16的圆片并称取得质量M=0.0254g。

[0053] 将其作为正极与锂片负极组装成CR2016型扣式电池,记录得以1mA/cm<sup>2</sup>的电流密度恒流充电至0.4V时的放电容量C<sub>1</sub>=71.26mAh,C<sub>1</sub>/M得到该锂硼合金实际比容量C<sub>b</sub>=2805.7mAh/g(见图1),C<sub>b</sub>/3860得该圆片活性锂百分比含量为72.6%,取五组圆片活性含量平均值作为该型号锂硼合金材料活性锂含量。

[0054] (1) 将硫碳复合材料(含硫65%)、乙炔黑、聚四氟乙烯粘合剂按质量比8:1:1混合均匀,以N-甲基吡咯烷酮为分散剂,球磨混料均匀后涂覆于铝箔上,在鼓风干燥箱中55℃干燥2h,之后移至真空干燥箱中60℃干燥12h备用。以Celgard2400为隔膜,采用1mol二(三氟甲基磺酸酐)亚铵锂LiTFSI/1,2-二甲氧基乙烷DME+1,3-二氧环戊烷DOL(体积比1:1),含2%LiNO<sub>3</sub>添加剂的电解液。

[0055] 以上述锂硼合金片与该正极以及电解液组装成锂硫电池。得到电池A;

[0056] 以金属锂片和与该正极以及电解液组装成锂硫电池,得到电池B;

[0057] 电池A以0.84A/g的电流密度进行恒流充放电,截止电压为1.8-2.7V,在0.17A/g电流密度下测得首圈放电比容量为1214.14mAh/g,充放电300次后,电池A比容量为699mAh/g,单圈平均容量衰减率分别为0.14%。(详见图7、8SC vs. Li-B-Mg-1)

[0058] 电池B以0.84A/g的电流密度进行恒流充放电,截止电压为1.8-2.7V,在0.17A/g电

流密度下测得首圈放电比容量为1133.15mAh/g,充放电300次后,电池B比容量为443mAh/g,单圈平均容量衰减率分别为0.2%。(详见图7、8SC vs. Pure Li)

[0059] (2)以两片直径 $d=16$ 的该材料分别作为正负极,以Celgard2400作为隔膜,采用1mol二(三氟甲基磺酸酐)亚铵锂LiTFSI/1,2-二甲氧基乙烷DME+1,3-二氧环戊烷DOL(体积比1:1),含2%LiNO<sub>3</sub>添加剂的电解液,组装CR2016扣式对称电池C,在1mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下固定1mAh的充放电容量进行充放电,得到电池C电压-循环时间图(详见图6中Li-B-Mg-1所示)。

[0060] 实施实例2

[0061] 以Li:B:Mg=89.85:8.5:1.65配比的锂硼合金带为原料,将锂硼合金带裁成直径 $d=16$ 的圆片并称取得质量 $M=0.0260$ g

[0062] 将其作为正极与金属锂负极组装成CR2016型扣式电池,记录得以1mA/cm<sup>2</sup>的电流密度恒流充电至0.4V时的放电容量 $C_2=74.5$ mAh, $C_2/M$ 得到该锂硼合金实际比容量 $C_d=2865.4$ mAh/g, $C_d/3860$ 得该圆片活性锂百分比含量为74.2%,取五组圆片活性含量平均值作为该型号锂硼合金材料活性锂含量。

[0063] 将商用LiCoO<sub>2</sub>粉末、乙炔黑、聚四氟乙烯粘合剂按质量比8:1:1混合均匀,以N-甲基吡咯烷酮为分散剂,球磨混料均匀后涂覆于铝箔上,在鼓风干燥箱中80℃干燥2h,之后移至真空干燥箱中120℃干燥12h备用。以Celgard2400为隔膜,采用1mol六氟磷锂(LiPF<sub>6</sub>),碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)+碳酸二甲酯(DMC)(体积比1:1),含1%碳酸亚乙烯酯(VC)添加剂的电解液。

[0064] 以上述锂硼合金片与该正极以及电解液组装成装成CR2016扣式电池。得到电池D;

[0065] 以金属锂片和与该正极以及电解液组装成装成CR2016扣式电池,得到电池E;

[0066] 电池D以0.13A/g的电流密度进行恒流充放电,截止电压为3-4.2V,充放电250次后比容量分别为104.1mAh/g,单圈平均容量衰减率为0.09%。(详见图9、10LiCoO<sub>2</sub> vs. Li-B-Mg-2)

[0067] 电池E以0.13A/g的电流密度进行恒流充放电,截止电压为3-4.2V,充放电150次后比容量为71.4mAh/g,单圈平均容量衰减率分别为0.3%。(详见图9、10LiCoO<sub>2</sub> vs. Pure Li)

[0068] 对比例1

[0069] 以Li:B:Mg=70:26:4配比的锂硼合金带为原料,在此将其命名为Li-B-Mg-3,将锂硼合金带裁成直径 $d=16$ 的圆片并称取得质量 $M=0.0285$ g。

[0070] 将其作为正极与金属锂负极组装成CR2016型扣式电池,记录得以1mA/cm<sup>2</sup>的电流密度恒流充电至0.4V时的放电容量 $C_3=53.88$ mAh, $C_1/M$ 得到该锂硼合金实际比容量 $C_e=1890.4$ mAh/g(详见图2), $C_e/3860$ 得该圆片活性锂百分比含量为47.5%,取五组圆片活性含量平均值作为该型号锂硼合金材料活性锂含量。

[0071] 将商用LiFePO<sub>4</sub>粉末、乙炔黑、聚四氟乙烯粘合剂按质量比8:1:1混合均匀,以N-甲基吡咯烷酮为分散剂,球磨混料均匀后涂覆于铝箔上,在鼓风干燥箱中80℃干燥2h,之后移至真空干燥箱中120℃干燥12h备用。以Celgard2400为隔膜,采用1mol六氟磷锂(LiPF<sub>6</sub>),碳酸乙烯酯(EC)+碳酸二甲酯(DMC)+碳酸二甲酯(DMC)(体积比1:1),含1%碳酸亚乙烯酯(VC)添加剂的电解液,

[0072] 以Li:B:Mg=88.55:9.9:1.55配比的锂硼合金与该正极以及电解液组装成CR2016



扣式电池。得到电池F;

[0073] 以Li:B:Mg=70:26:4配比的锂硼合金与该正极以及电解液组装成CR2016扣式电池。得到电池G;

[0074] 以金属锂片与该正极以及电解液组装成CR2016扣式电池。得到电池H;

[0075] 电池F以0.85A/g的电流密度进行恒流充放电,截止电压为2.4-4.2V,首圈放电比容量为120.67mAh/g,充放电500次后比容量为89.97mAh/g,单圈平均容量衰减率为0.04%。(详见图11LiFePO<sub>4</sub> vs.Li-B-Mg-1)

[0076] 电池G以0.85A/g的电流密度进行恒流充放电,截止电压为2.4-4.2V,首圈放电比容量为118.79mAh/g,充放电500次后比容量为81.95mAh/g,单圈平均容量衰减率为0.06%。(详见图11LiFePO<sub>4</sub> vs.Li-B-Mg-3)

[0077] 电池H以0.85A/g的电流密度进行恒流充放电,截止电压为2.4-4.2V,首圈放电比容量为118.83mAh/g,充放电500次后比容量为75.36mAh/g,单圈平均容量衰减率为0.07%。(详见图11LiFePO<sub>4</sub> vs.Pure Li)

[0078] 对比例2

[0079] 以Li:B:C=64:28:8配比的锂硼合金带为原料,在此将其命名为Li-B-C,将锂硼合金带裁成直径d=16的圆片并称取得质量M=0.0293g。

[0080] 将其作为正极与锂片负极组装成CR2016型扣式电池,记录得以1mA/cm<sup>2</sup>的电流密度恒流充电至0.4V时的放电容量C<sub>4</sub>=44.6mAh,C<sub>4</sub>/M得到该锂硼合金实际比容量C<sub>f</sub>=1517.2mAh/g(见图3),C<sub>f</sub>/3860得该圆片活性锂百分比含量为39.3%,取五组圆片活性含量平均值作为该型号锂硼合金材料活性锂含量。

[0081] 取两片直径d=16的该材料分别作为正负极,以Celgard2400作为隔膜,采用1mol二(三氟甲基磺酸酐)亚铵锂LiTFSI/1,2-二甲氧基乙烷DME+1,3-二氧环戊烷DOL(体积比1:1),含2%LiNO<sub>3</sub>添加剂的电解液,组装CR2016扣式对称电池I,在1mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下固定1mAh的充放电容量进行充放电,得到电池I电压-循环时间图(详见图6中Li-B-C所示)。

[0082] 对比例3

[0083] 以Li:B=74:26配比的锂硼合金带为原料,在此将其命名为Li-B,将锂硼合金带裁成直径d=16的圆片并称取得质量M=0.0259g。

[0084] 将其作为正极与锂片负极组装成CR2016型扣式电池,记录得以1mA/cm<sup>2</sup>的电流密度恒流充电至0.4V时的放电容量C<sub>5</sub>=50.16mAh,C<sub>5</sub>/M得到该锂硼合金实际比容量C<sub>g</sub>=1936.7mAh/g(见图4),C<sub>g</sub>/3860得该圆片活性锂百分比含量为50.1%,取五组圆片活性含量平均值作为该型号锂硼合金材料活性锂含量。取两片直径d=16的该材料分别作为正负极,以Celgard2400作为隔膜,采用1mol二(三氟甲基磺酸酐)亚铵锂LiTFSI/1,2-二甲氧基乙烷DME+1,3-二氧环戊烷DOL(体积比1:1),含2%LiNO<sub>3</sub>添加剂的电解液,组装CR2016扣式对称电池J,在1mA/cm<sup>2</sup>的电流密度下固定1mAh的充放电容量进行充放电,得到电池J电压-循环时间图(详见图6中Li-B所示)。

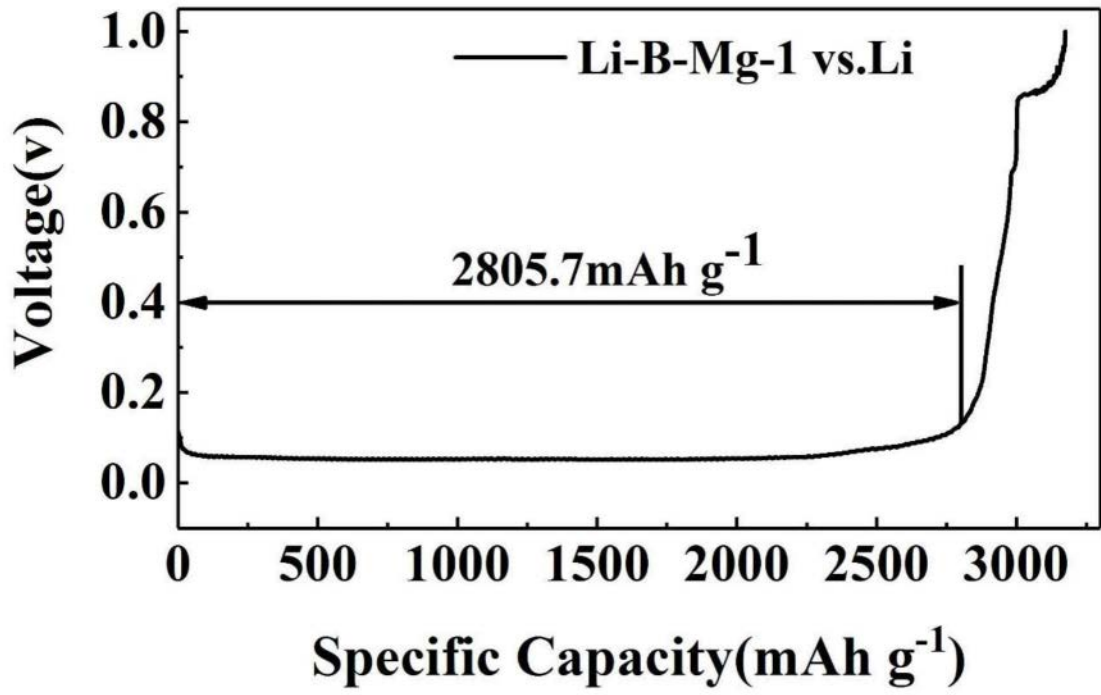


图1

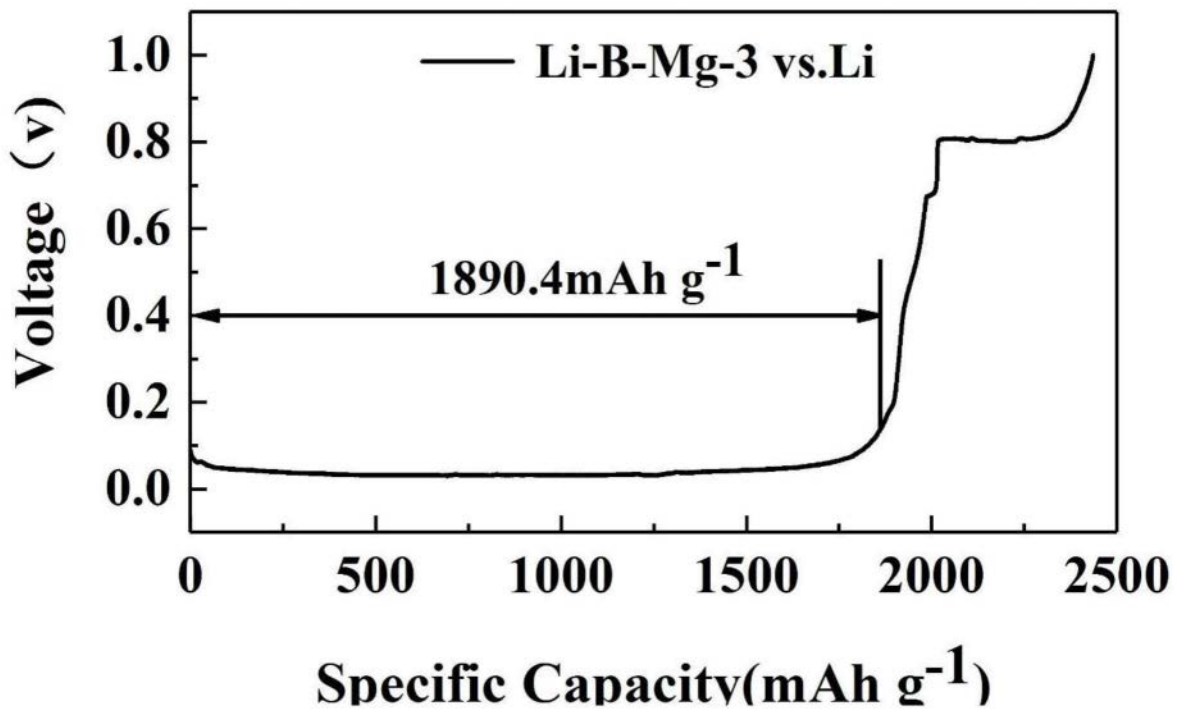


图2

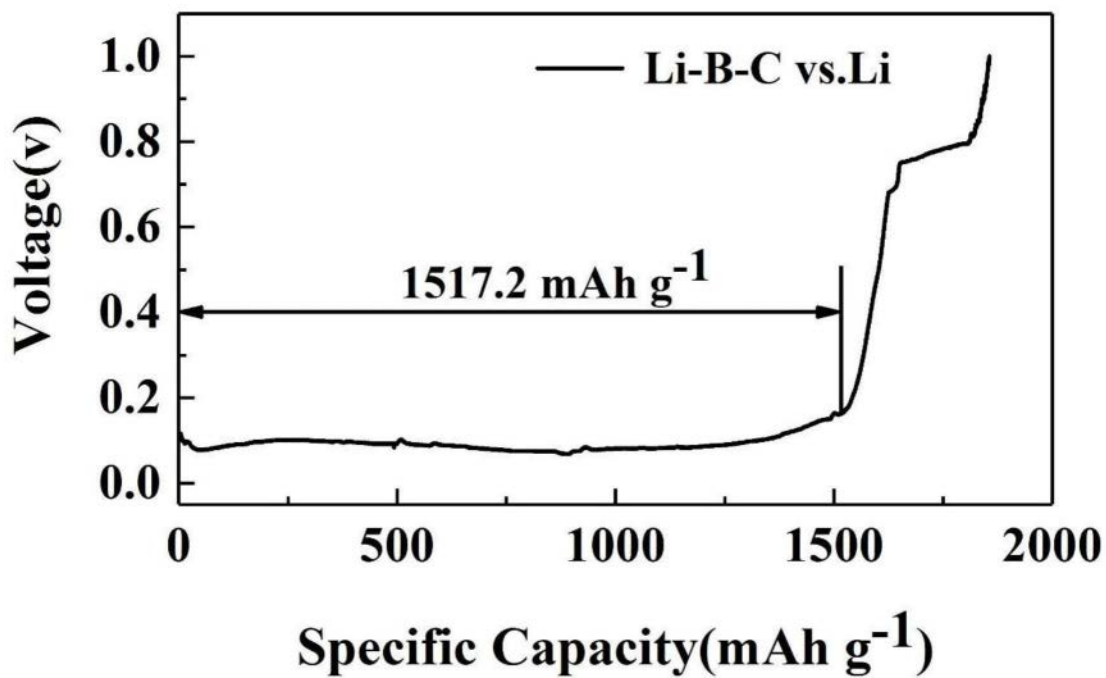


图3

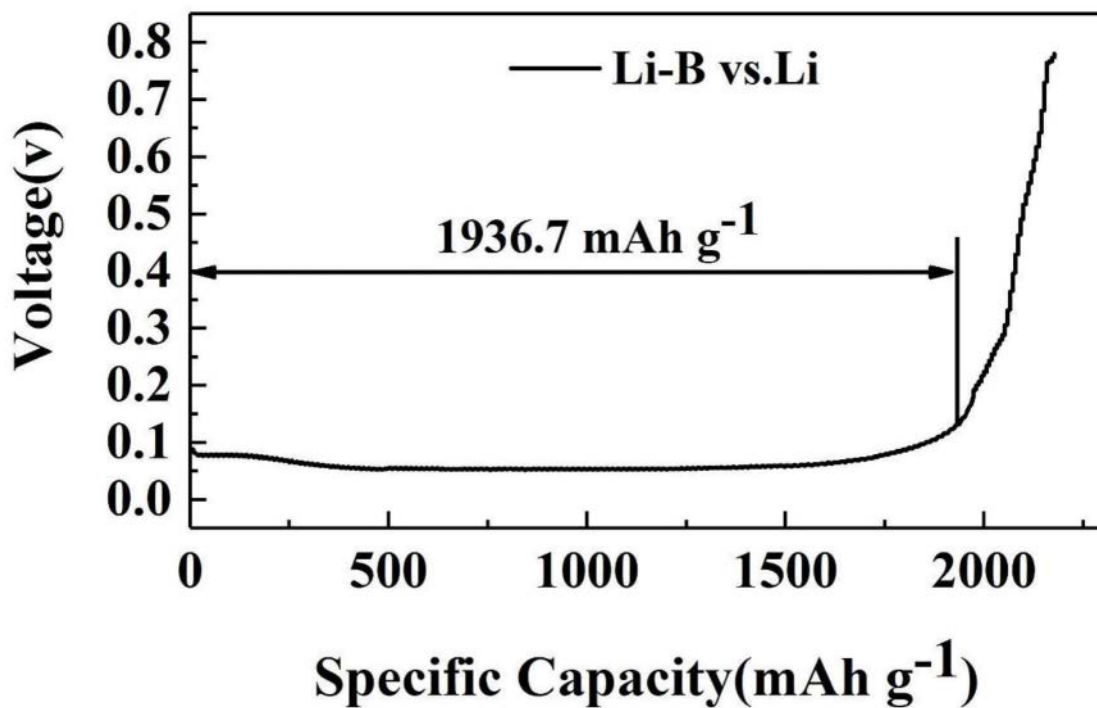


图4

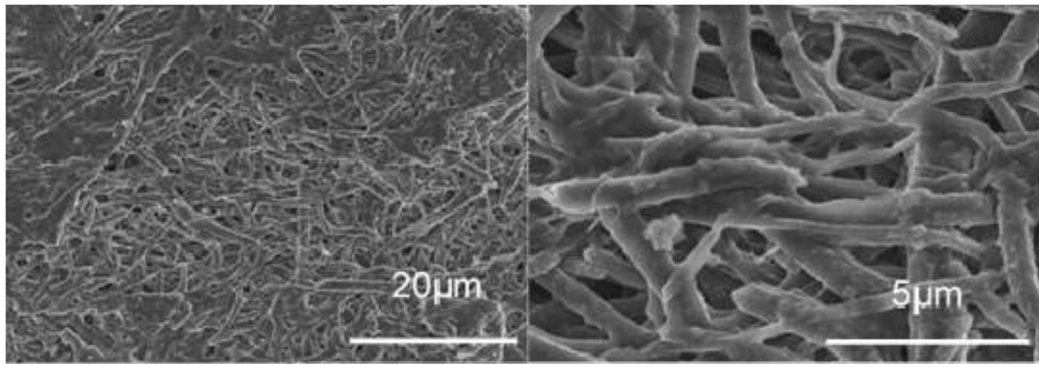


图5

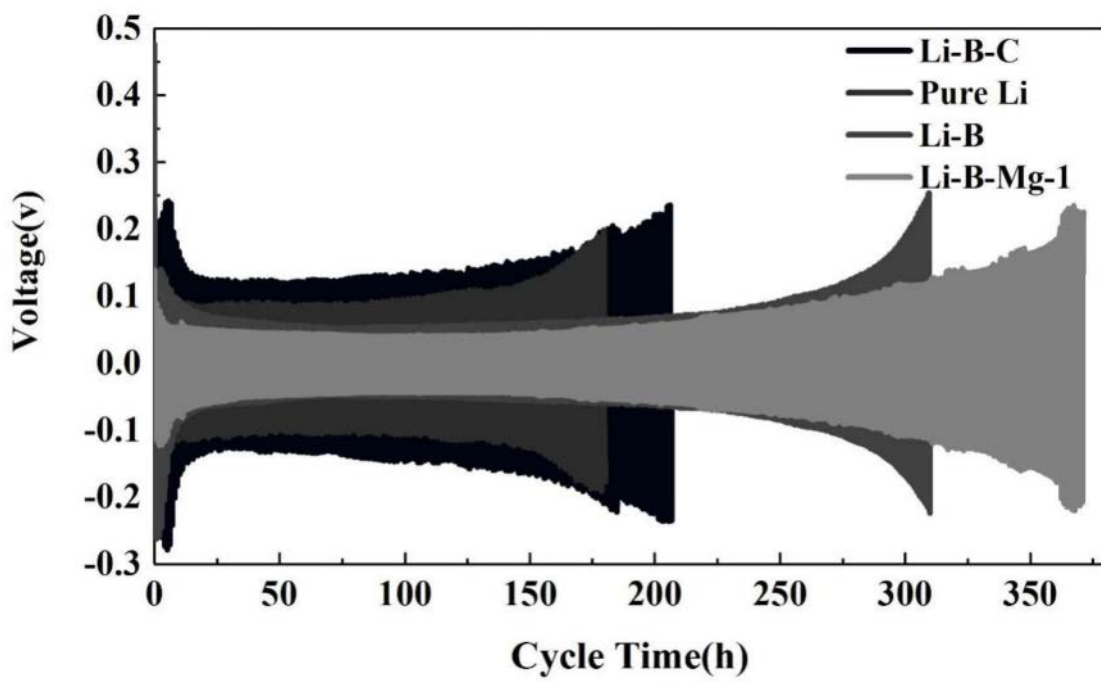


图6

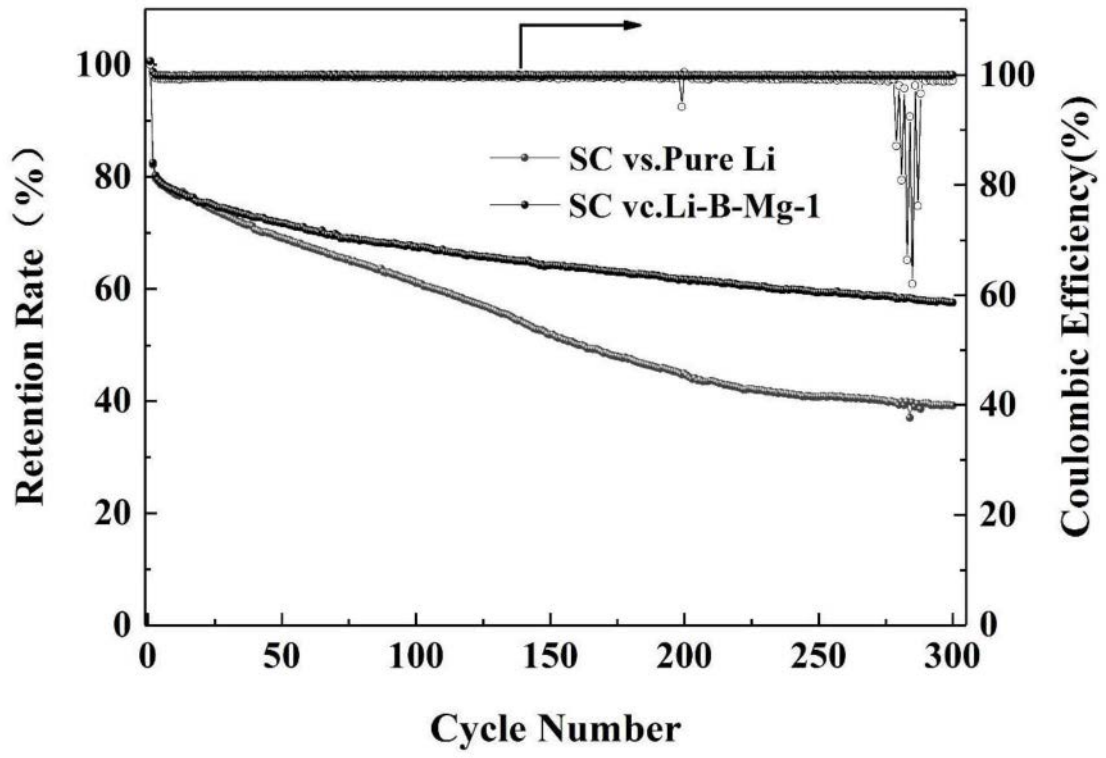


图7

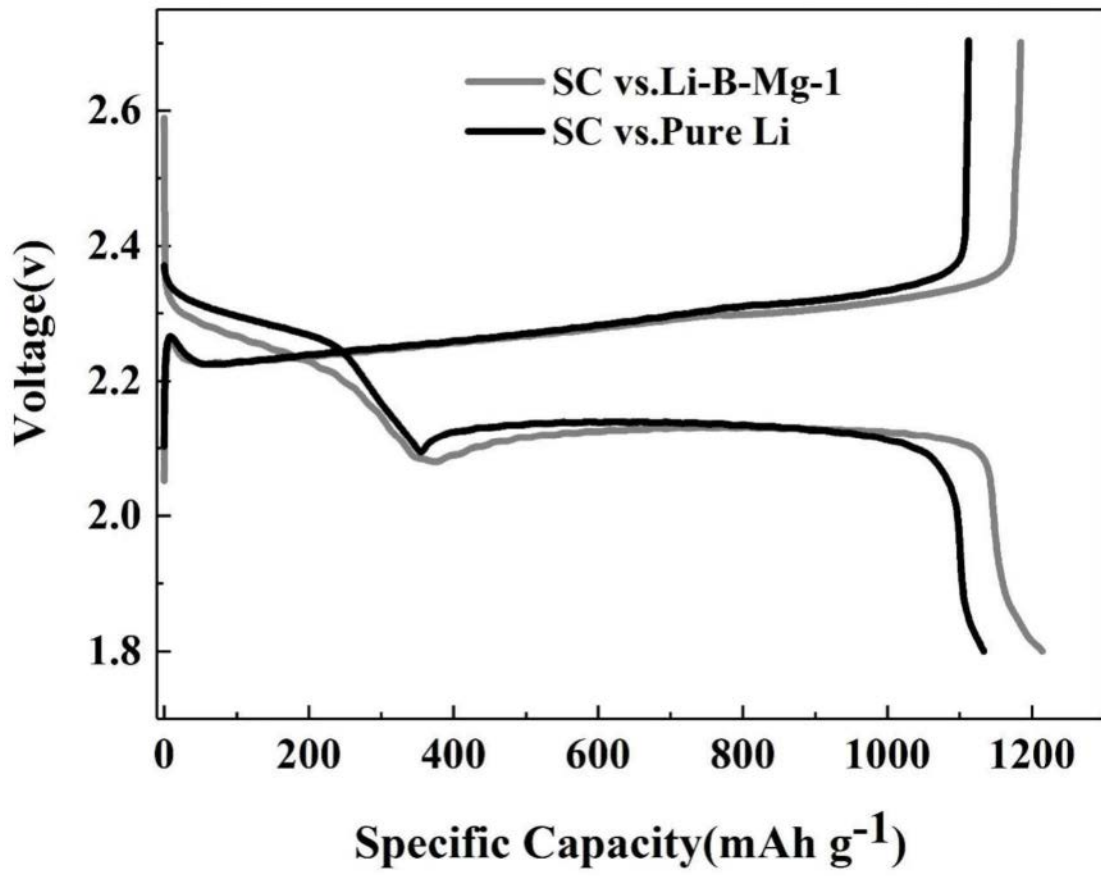


图8

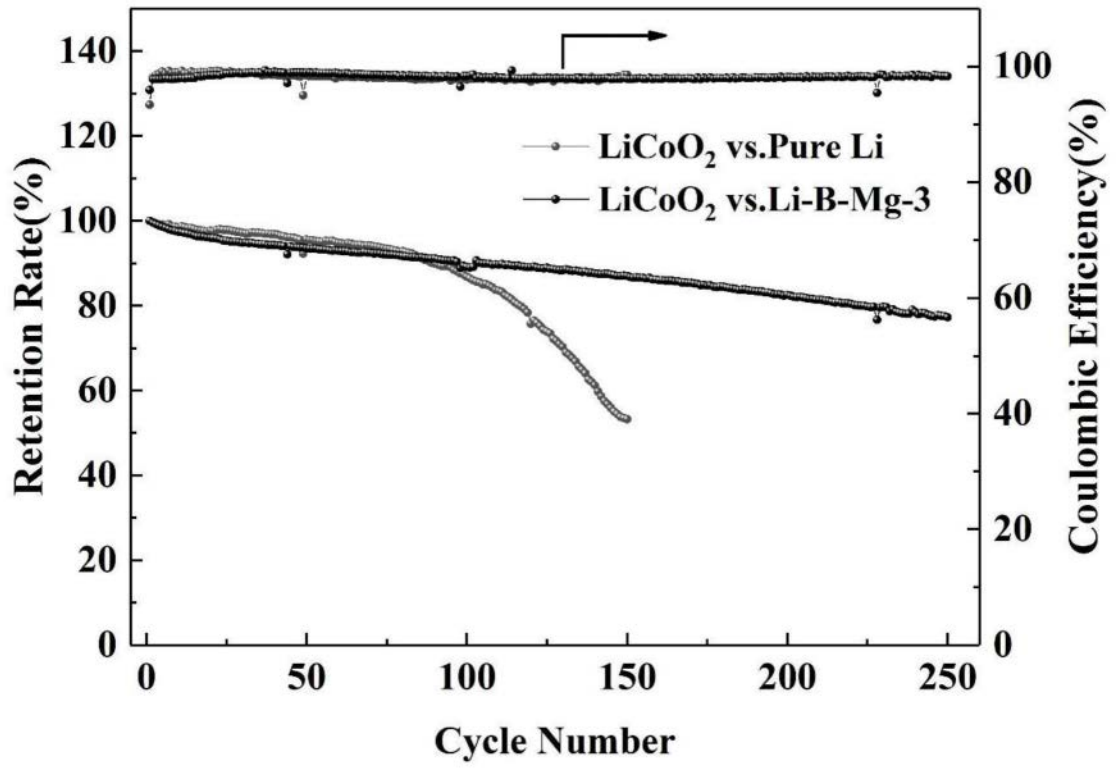


图9

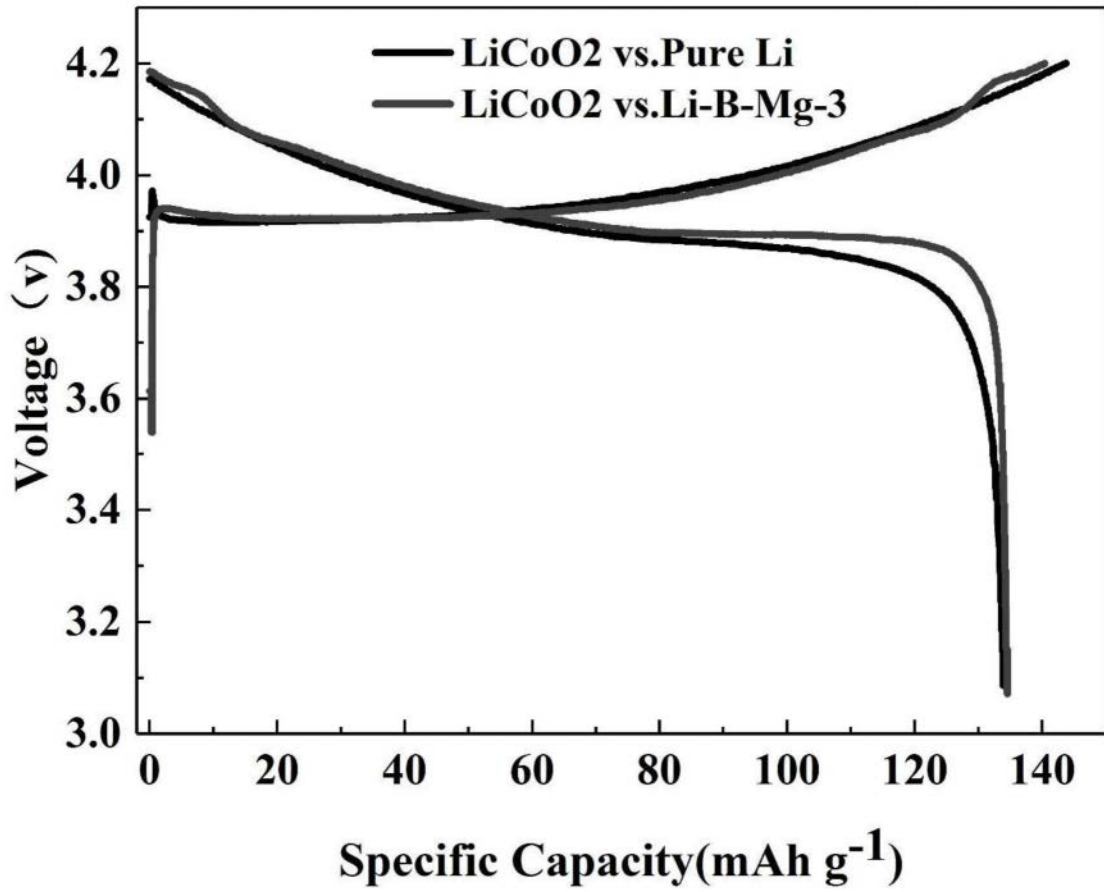


图10

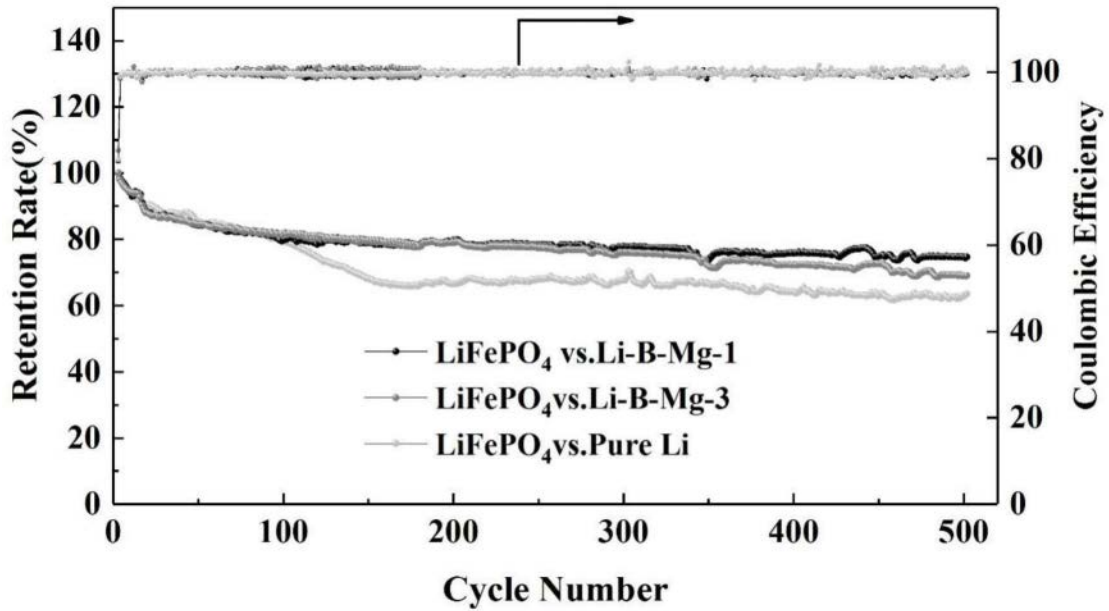


图11