



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114497483 A

(43) 申请公布日 2022.05.13

(21) 申请号 202111675097.2

H01M 4/66 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.31

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/139 (2010.01)

(71) 申请人 惠州锂威新能源科技有限公司

H01M 10/0525 (2010.01)

地址 516100 广东省惠州市博罗县园洲镇  
东坡大道欣旺达产业园4号、5号、6号、  
17号厂房1-4楼、18号厂房

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(72) 发明人 吕庆文 安建 金柱 林祥凤  
于子龙 陈杰

(74) 专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代  
理事务所 12201

专利代理师 潘俊达 王滔

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

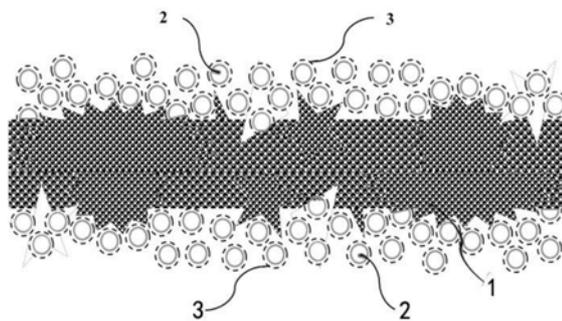
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种负极片及其制备方法以及锂离子电池

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池技术领域,尤其涉及一种负极片及其制备方法以及锂离子电池,包括碳纳米管集流体以及至少涂覆于所述碳纳米管集流体一表面的活性物质层,所述活性物质层包括纳米硅和还原氧化石墨烯,所述还原氧化石墨烯包覆所述纳米硅。本发明的负极片表面具有核壳结构的活性物质,层状碳壳结构为硅内核中心提供膨胀缓冲容间,而且碳纳米管表面具有粗糙的孔隙,能够容纳活性物质,从而提供双层保护,缓解硅在充放电过程中的体积膨胀。



1. 一种负极片,其特征在于,包括碳纳米管集流体以及至少涂覆于所述碳纳米管集流体一表面的活性物质层,所述活性物质层包括纳米硅和还原氧化石墨烯,所述还原氧化石墨烯包覆所述纳米硅。

2. 根据权利要求1所述的一种负极片的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤S1、称取氧化石墨和纳米硅,将氧化石墨和纳米硅混合沉淀共沉形成氧化石墨包覆纳米硅混合物;

步骤S2、将氧化石墨包覆纳米硅混合物加入溶剂进行分散得到氧化石墨烯包覆纳米硅混合浆料;

步骤S3、取碳纳米管集流体,将氧化石墨烯包覆纳米硅混合浆料涂覆在碳纳米管集流体的至少一表面,烘干形成层状,通入碳源进行热还原得到还原氧化石墨烯包覆所述纳米硅的活性物质层,制得负极片。

3. 根据权利要求2所述的一种负极片的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中氧化石墨和纳米硅的重量份数比为30~80:20~60。

4. 根据权利要求3所述的一种负极片的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中沉淀共沉的时间为4~24h。

5. 根据权利要求2或3所述的一种负极片的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中氧化石墨包覆纳米硅混合物与溶剂的重量份数比为50~90:15~35。

6. 根据权利要求2所述的一种负极片的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中热还原的温度为600℃~1600℃,时间为1min~30min。

7. 根据权利要求2所述的一种负极片的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中碳纳米管集流体的制备方法包括以下步骤:

步骤A1、将甲醇和正己烷混合得到溶剂,将二茂铁和噻吩溶解于溶剂中得到混合液;

步骤A2、将混合液放入裂解炉中进行裂解,拉伸,收集得到碳纳米管集流体。

8. 根据权利要求7所述的一种负极片的制备方法,其特征在于,所述步骤A1中甲醇和正己烷的体积比为2~20:1~5,混合液中二茂铁的浓度为8~20mg/mL,噻吩的浓度为2~8μL/mL。

9. 根据权利要求7或8所述的一种负极片的制备方法,其特征在于,所述步骤A2中裂解温度为800~2000℃,裂解时间为5~30min。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,包括权利要求1所述的负极片。

## 一种负极片及其制备方法以及锂离子电池

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,尤其涉及一种负极片及其制备方法以及锂离子电池。

### 背景技术

[0002] 近年来,随着办公娱乐形式多样化、便携化,消费者对移动电子产品的使用需求日益增长,这也驱动着商用锂离子电池能量密度的不断提升。石墨是目前商品化应用最大的负极材料,但其理论比容量为372mAh/g不能满足下一代电池对高能量密度的要求,因此亟需开发一种新型高比容量的负极材料来替代石墨解决高能量密度技术瓶颈。研究者发现硅的理论比容量为4200mAh/g,是石墨的十倍之多,但硅负极在脱嵌锂过程中会产生300%的体积膨胀(石墨约10%~30%),巨大的体积膨胀将导致电极粉化,循环跳水,这成为了限制硅负极应用的首要问题。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的之一在于:针对现有技术的不足,而提供一种负极片,解决硅负极充入电过程中的体积膨胀的问题,而且具有提高电池倍率和循环性能的作用。

[0004] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0005] 一种负极片,包括碳纳米管集流体以及至少涂覆于所述碳纳米管集流体一表面的活性物质层,所述活性物质层包括纳米硅和还原氧化石墨烯,所述还原氧化石墨烯包覆所述纳米硅。

[0006] 本发明的负极片表面具有核壳结构的活性物质,层状碳壳结构为硅内核中心提供膨胀缓冲空间,而且碳纳米管表面具有粗糙的孔隙,能够容纳活性物质,从而提供双层保护,缓解硅在充放电过程中的体积膨胀。而且碳纳米管与碳壳结构导电性较高,且碳纳米管表面具有一定的粘结性,可减少导电剂和粘结剂的使用,一方面大大降低了原材料成本,另一方面提高了电池的能量密度。碳纳米管表面比较粗糙,孔隙率较高,可存储更多的电解液,使电极浸润性更加好,进一步提升电池倍率性能。

[0007] 本发明的目的之二在于:针对现有技术的不足,而提供一种负极片的制备方法,操作简单,可控性好,可批量生产。

[0008] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0009] 一种负极片的制备方法,包括以下步骤:

[0010] 步骤S1、称取氧化石墨烯和纳米硅,将氧化石墨烯和纳米硅混合沉淀共沉形成氧化石墨烯包覆纳米硅混合物;

[0011] 步骤S2、将氧化石墨烯包覆纳米硅混合物加入溶剂进行分散得到氧化石墨烯包覆纳米硅混合浆料;

[0012] 步骤S3、取碳纳米管集流体,将氧化石墨烯包覆纳米硅混合浆料涂覆在碳纳米管集流体的至少一表面,烘干形成层状,通入碳源进行热还原得到还原氧化石墨烯包覆所述

纳米硅的活性物质层,制得负极片。

[0013] 优选地,所述步骤S1中氧化石墨和纳米硅的重量份数比为30~80:20~60。氧化石墨和纳米硅的重量份数比为30:20、30:35、30:40、30:50、30:60、40:20、50:20、60:20、70:20、80:20、45:60。

[0014] 优选地,所述步骤S1中沉淀共沉的时间为4~24h。沉淀共沉的时间为4h、6h、8h、10h、12h、15h、16h、18h、20h、21h、22h、23h、24h。

[0015] 优选地,所述步骤S2中氧化石墨包覆纳米硅混合物与溶剂的重量份数比为50~90:15~35。氧化石墨包覆纳米硅混合物与溶剂的重量份数比为50:15、50:20、50:22、50:25、50:28、50:29、50:30、50:35、60:15、70:15、80:15、90:15、56:27、64:29、73:24、84:19、86:30、

[0016] 优选地,所述步骤S3中热还原的温度为600℃~1600℃,时间为1min~30min。热还原的温度为600℃、650℃、700℃、750℃、800℃、850℃、900℃、950℃、1000℃、1100℃、1150℃、1180℃、1250℃、1280℃、1300℃、1400℃、1500℃、1550℃、1600℃。时间为1min、2min、3min、4min、5min、5min、7min、8min、9min、10min、14min、18min、20min、22min、25min、26min、28min、30min。

[0017] 优选地,所述步骤S3中碳纳米管集流体的制备方法包括以下步骤:

[0018] 步骤A1、将甲醇和正己烷混合得到溶剂,将二茂铁和噻吩溶解于溶剂中得到混合液;

[0019] 步骤A2、将混合液放入裂解炉中进行裂解,拉伸,收集得到碳纳米管集流体。

[0020] 优选地,所述步骤A1中甲醇和正己烷的体积比为2~20:1~5,混合液中二茂铁的浓度为8~20mg/mL,噻吩的浓度为2~8μL/mL。

[0021] 优选地,所述步骤A2中裂解温度为800~2000℃,裂解时间为5~30min。

[0022] 本发明的目的之三在于:针对现有技术的不足,而提供一种锂离子电池,具有良好的安全性、倍率性能以及循环性能。

[0023] 为了实现上述目的,本发明采用以下技术方案:

[0024] 一种锂离子电池,包括上述的负极片。具体地,一种锂离子电池,包括正极片、上述负极片、隔离膜、电解液以及壳体,隔离膜分隔所述正极片和所述负极片,壳体装设所述正极片、负极片、隔离膜以及电解液。

[0025] 其中,正极片的集流体上涂覆的活性物质层,可以是包括但不限于化学式如 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_{2-b}\text{N}_b$  (其中 $0.95 \leq a \leq 1.2$ ,  $x > 0$ ,  $y \geq 0$ ,  $z \geq 0$ , 且 $x+y+z=1$ ,  $0 \leq b \leq 1$ , M选自Mn, Al中的一种或多种的组合, N选自F, P, S中的一种或多种的组合)所示的化合物中的一种或多种的组合,所述正极活性物质还可以是包括但不限于 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiVO}_2$ 、 $\text{LiCrO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoMnO}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、 $\text{LiCoPO}_4$ 、 $\text{LiMnPO}_4$ 、 $\text{LiFePO}_4$ 、 $\text{LiNiPO}_4$ 、 $\text{LiCoFSO}_4$ 、 $\text{CuS}_2$ 、 $\text{FeS}_2$ 、 $\text{MoS}_2$ 、 $\text{NiS}$ 、 $\text{TiS}_2$ 等中的一种或多种的组合。所述正极活性物质还可以经过改性处理,对正极活性物质进行改性处理的方法对于本领域技术人员来说应该是已知的,例如,可以采用包覆、掺杂等方法对正极活性物质进行改性,改性处理所使用的材料可以是包括但不限于Al, B, P, Zr, Si, Ti, Ge, Sn, Mg, Ce, W等中的一种或多种的组合。而所述正极集流体通常是汇集电流的结构或零件,所述正极集流体可以是本领域各种适用于作为锂离子电池正极集流体的材料,例如,所述正极集流体可以是包括但不限于金属箔等,更具体可以是包括但不

限于铝箔等。

[0026] 而所述隔膜可以是本领域各种适用于锂离子电池隔膜的材料,例如,可以是包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、芳纶、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺,聚酰胺、聚酯和天然纤维等中的一种或多种的组合。

[0027] 该锂离子电池还包括电解液,电解液包括有机溶剂、电解质锂盐和添加剂。其中,电解质锂盐可以是高温性电解液中采用的 $\text{LiPF}_6$ 和/或 $\text{LiBOB}$ ;也可以是低温型电解液中采用的 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiBOB}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 中的至少一种;还可以是防过充型电解液中采用的 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiBOB}$ 、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiTFSI}$ 中的至少一种;亦可以是 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 中的至少一种。而有机溶剂可以是环状碳酸酯,包括PC、EC;也可以是链状碳酸酯,包括DFC、DMC、或EMC;还可以是羧酸酯类,包括MF、MA、EA、MP等。而添加剂包括但不限于成膜添加剂、导电添加剂、阻燃添加剂、防过充添加剂、控制电解液中 $\text{H}_2\text{O}$ 和HF含量的添加剂、改善低温性能的添加剂、多功能添加剂中的至少一种。

[0028] 相对于现有技术,本发明的有益效果在于:本发明的负极片表面具有核壳结构的活性物质,层状碳壳结构为硅内核中心提供膨胀缓冲容间,而且碳纳米管表面具有粗糙的孔隙,能够容纳活性物质,从而提供双层保护,缓解硅在充放电过程中的体积膨胀。而且碳纳米管与碳壳结构导电性较高,且碳纳米管表面具有一定的粘结性,可减少导电剂和粘结剂的使用,一方面大大降低了原材料成本,另一方向提高了电池的能量密度。碳纳米管表面比较粗糙,孔隙率较高,可存储更多的电解液,使电极浸润性更加好,进一步提升电池倍率性能。

## 附图说明

[0029] 图1是本发明的负极片的结构示意图之一。

[0030] 图2是本发明的负极片的结构示意图之二。

[0031] 其中:1、碳纳米管集流体;2、纳米硅;3、还原氧化石墨烯。

## 具体实施方式

[0032] 下面结合具体实施方式和说明书附图,对本发明作进一步详细的描述,但本发明的实施方式并不限于此。

[0033] 实施例1

[0034] 步骤一、正极片制备:将NCM811正极活性物质、导电剂超导碳和碳管、粘结剂聚偏氟乙烯按质量比96:2.0:0.5:1.5混合均匀制成正极浆料,将正极浆料涂布在铝箔集流体的一表面上,在 $85^\circ\text{C}$ 下烘干收卷后,再在铝箔另一面按上述方法进行正极浆料多模头涂布和干燥,然后将制备出的铝箔双面涂有正极活性物质层的极片进行冷压处理;进行切边、裁片、分条,分条后,制成正极片;

[0035] 步骤二、负极片制备:

[0036] 1.1碳纳米管集流体1的制备:

[0037] 步骤A1、将甲醇和正己烷混合得到溶剂,将二茂铁和噻吩溶解于溶剂中得到混合液;甲醇和正己烷的体积比为15:2。

[0038] 步骤A2、将混合液放:  $1600^\circ\text{C}$ 的裂解炉中进行裂解20min,拉伸收集得到碳纳米管,

制得碳纳米管集流体1。

[0039] 1.2负极片的制备:

[0040] 步骤S1、称取氧化石墨和纳米硅2,将氧化石墨和纳米硅2混合沉淀共沉20h形成氧化石墨包覆纳米硅2混合物,氧化石墨和纳米硅2的重量份数比为75:50。

[0041] 步骤S2、将氧化石墨包覆纳米硅2混合物加入水进行分散得到氧化石墨烯包覆纳米硅2混合浆料;氧化石墨包覆纳米硅2混合物与溶剂的重量份数比为85:20。

[0042] 步骤S3、取上述制备的碳纳米管集流体1,将氧化石墨烯包覆纳米硅2混合浆料涂覆在碳纳米管集流体1的两侧表面,烘干形成层状,通入碳源进行加热至1200℃进行热还原25min得到还原氧化石墨烯3包覆所述纳米硅2的活性物质层,如图1,制得负极片;

[0043] 步骤三、电解液的制备:将六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)溶解于碳酸二甲酯(DEC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)混合溶剂中(三者的质量比为3:5:2),得到电解液。

[0044] 步骤四、隔膜:选取厚度为7μm的聚乙烯多孔薄膜作为隔膜。

[0045] 步骤五、将模切好的负极极片、隔膜、正极极片的按照顺序卷绕组装成电芯单体,并通过焊接极耳引出,正极极片与负极极片之间通过隔膜隔开,极耳采用铆焊的方式,将带极耳胶的金属极耳焊接,最后通过顶&侧封将铝塑膜与裸电芯焊接在一起,得到电芯;

[0046] 步骤六、将电芯放置于真空干燥箱中,真空干燥4-48h,然后测试电芯水分,水分小于120ppm时,在充满氩气或氮气的惰性气体的手套箱中注入电解液,抽气封口后,再通过二次注液,补偿损失电解液后,制得锂离子电池。

[0047] 实施例2

[0048] 与实施例1的不同之处在于:负极片的制备中所述步骤S1中氧化石墨和纳米硅2的重量份数比为70:50。

[0049] 其余与实施例1相同,这是不再赘述。

[0050] 实施例3

[0051] 与实施例1的不同之处在于:负极片的制备中所述步骤S1中氧化石墨和纳米硅2的重量份数比为60:50。

[0052] 其余与实施例1相同,这是不再赘述。

[0053] 实施例4

[0054] 与实施例1的不同之处在于:负极片的制备中所述步骤S1中氧化石墨和纳米硅2的重量份数比为30:50。

[0055] 其余与实施例1相同,这是不再赘述。

[0056] 实施例5

[0057] 与实施例1的不同之处在于:负极片的制备中所述步骤S1中氧化石墨和纳米硅2的重量份数比为75:60。

[0058] 其余与实施例1相同,这是不再赘述。

[0059] 实施例6

[0060] 与实施例1的不同之处在于:负极片的制备中所述步骤S3中热还原的温度为1400℃,时间为25min。

[0061] 其余与实施例1相同,这是不再赘述。

[0062] 实施例7

[0063] 与实施例1的不同之处在于:负极片的制备中所述步骤S3中热还原的温度为1600℃,时间为25min。

[0064] 其余与实施例1相同,这是不再赘述。

[0065] 实施例8

[0066] 与实施例1的不同之处在于:负极片的制备中所述步骤S3中热还原的温度为1000℃,时间为25min。

[0067] 其余与实施例1相同,这是不再赘述。

[0068] 实施例9

[0069] 与实施例1的不同之处在于:负极片的制备中所述步骤S3中热还原的温度为800℃,时间为30min。

[0070] 其余与实施例1相同,这是不再赘述。

[0071] 实施例10

[0072] 与实施例1的不同之处在于:将氧化石墨烯包覆纳米硅2混合浆料涂覆于碳纳米管集流体1的两侧表面,如图2。

[0073] 其余与实施例1相同,这是不再赘述。

[0074] 对比例1

[0075] 与实施例1的不同之处在于:将硅碳负极活性物质与导电剂超导碳、增稠剂羧甲基纤维素钠、粘结剂丁苯橡胶按质量比96.5:1.0:1.0:1.5制成负极浆料。其余与实施例1相同,这是不再赘述。

[0076] 对比例2

[0077] 与实施例1的不同之处在于:集流体为铜箔集流体。

[0078] 其余与实施例1相同,这是不再赘述。

[0079] 性能测试:将上述实施例1-10以及对比例1-2制备出的锂离子电池进行下列容量保持率测试和极片厚度膨胀测试,测试结果记录表1。

[0080] 容量保持率:在25℃下,将锂离子二次电池以1C恒流充电至4.25V,之后以4.25V恒压充电至电流为0.05C,静置5min,然后以1C恒流放电至2.8V,此为一个充放电循环过程,此次的放电容量为首次循环的放电容量。将锂离子二次电池按照上述方法进行300次循环充放电测试,记录每一次循环的放电容量。循环容量保持率(%) = 第300次循环的放电容量/首次循环的放电容量 × 100%。

[0081] 极片厚度膨胀率:在35℃下,将锂离子电池以1C恒流充电至4.45V,然后恒压充电至电流为0.05C,再以1C恒流放电至3.0V,此为首次循环。按照上述条件对锂离子电池进行300次循环。用千分尺测试循环前和循环后的极片厚度。通过下式计算极片厚度膨胀率:极片厚度膨胀率 = [(循环后厚度 - 循环前厚度) / 循环前厚度] × 100%。

[0082] 表1实施例1-10以及对比例1-2锂离子电池容量保持率和极片厚度膨胀率测试表。

项目	容量保持率 (%)	极片厚度膨胀率 (%)	项目	容量保持率 (%)	极片厚度膨胀率 (%)
[0083] 实施例 1	87	5.4	实施例 2	85	6.3
实施例 3	84	6.4	实施例 4	84	6.4
实施例 5	85	6.5	实施例 6	86	6.5
实施例 7	85	6.3	实施例 8	84	6.5
[0084] 实施例 9	86	6.4	实施例 10	87	5.8
对比例 1	72	12.4	对比例 2	74	10.8

[0085] 由上述表1可以得出,本发明的锂离子电池相对于对比例1和对比例2的锂离子电池具有更好的容量保持率和更低的极片厚度膨胀率。这是因为本发明的采用核壳结构的活性材料,以层状碳壳结构包裹硅内核,有效地缓解硅在充放电过程中的体积膨胀,而且采用碳纳米管集流体1,该碳纳米管集流体1表面粗糙具有多个孔隙,能够容纳活性材料,从而进一步为硅的膨胀提供缓冲空间,从而解决了硅膨胀导致电池粉化等不良问题。而且碳纳米管与碳壳结构导电性较高,且碳纳米管表面具有一定的粘结性,可减少导电剂和粘结剂的使用,一方面大大降低了原材料成本,另一方向提高了电池的能量密度。碳纳米管表面比较粗糙,孔隙率较高,可存储更多的电解液,使电极浸润性更加好,进一步提升电池倍率性能,从而使制备出的锂离子电池具有高能量密度、高倍率性能以及循环性能。由实施例1-5对比得出,当设置所述步骤S1中氧化石墨和纳米硅2的重量份数比为75:50时,制备出的锂离子电池性能更好,这是因为氧化石墨刚好完整包覆纳米硅2内核,减少硅外露,有效避免体积膨胀导致性能下降。由实施例1、6-9对比得出,当设置所述步骤S3中热还原的温度为1200℃,时间为25min时制备出的锂离子电池性能更好,这是因为适当的热还原温度和时间控制,使氧化石墨烯能够原位还原生成结构紧密的还原氧化石墨烯3,增加电池使用寿命。由实施例1和实施例10对比得出,当负极浆料涂覆于碳纳米管两侧相对于涂覆于一侧有助于减缓极片厚度膨胀。由实施例1、对比例1对比得出,本发明的氧化石墨烯包覆纳米硅2混合浆料具有良好的电化学性能和稳定性,制备出的电池具有良好的容量保持率和较低的膨胀率。由实施例1和对比例2对比得出,使用本发明的碳纳米管集流体1有助于降低极片厚度膨胀率,这是因为集流体两侧的孔隙均能够提供核壳结构活性材料的容纳空间,从而进一步限制硅的体积膨胀,有效降低极片厚度膨胀率。

[0086] 根据上述说明书的揭示和教导,本发明所属领域的技术人员还能够对上述实施方式进行变更和修改。因此,本发明并不局限于上述的具体实施方式,凡是本领域技术人员在本发明的基础上所作出的任何显而易见的改进、替换或变型均属于本发明的保护范围。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。

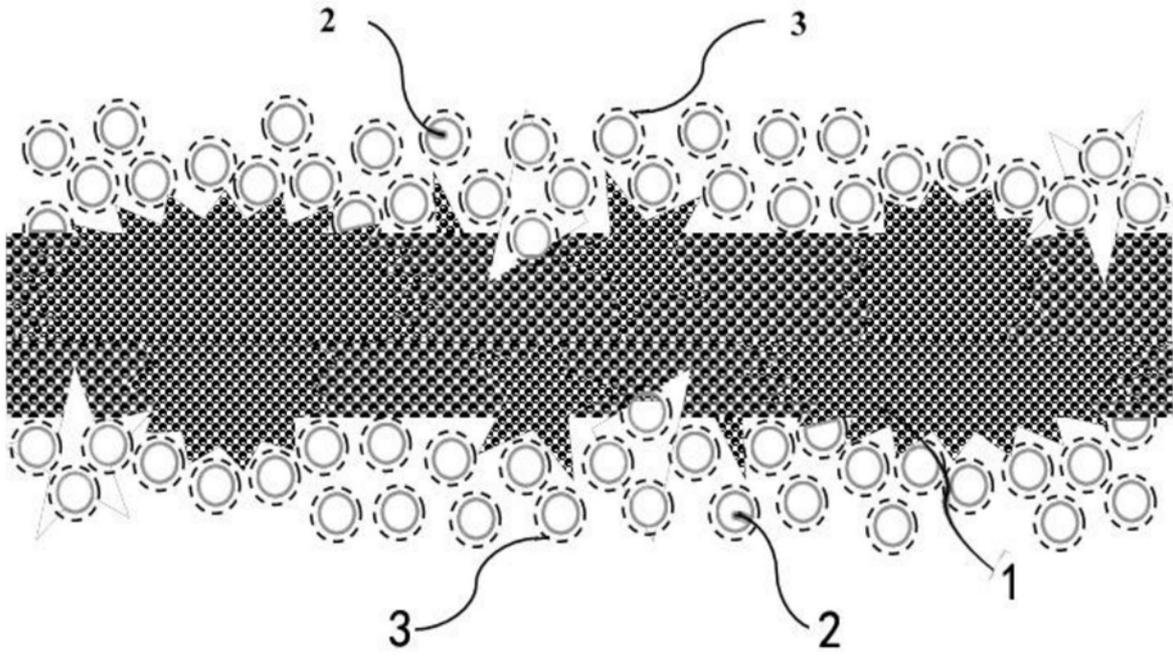


图1

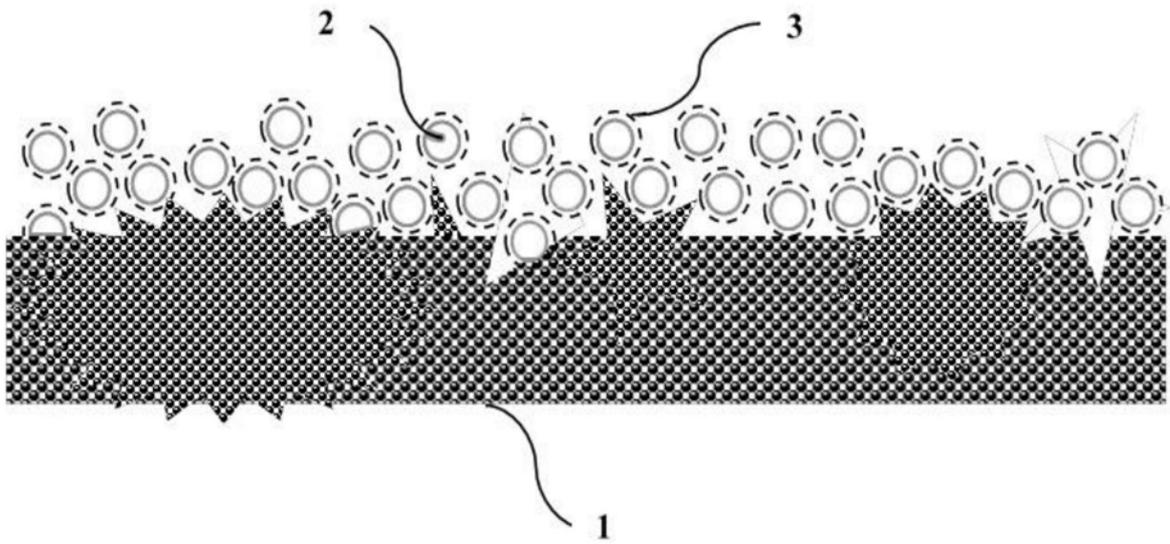


图2