

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁶

H01M 4/04

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 97115893.2

[43]公开日 1999年3月31日

[11]公开号 CN 1212473A

[22]申请日 97.9.25 [21]申请号 97115893.2
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号
[72]发明人 马树华 李 季 景遐斌 王佛松

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 锂离子电池碳材料负极的制备

[57]摘要

本发明属于锂离子电池碳材料负极的制备方法。

本发明采用含锂离子电解质盐或其含氧化合物的无机或有机溶液处理石墨或中等石墨化程度的碳材料电极,在电极表面预生成一层致密的锂离子导通的固体电解质薄膜以提高锂离子电池石墨类或中等石墨化程度碳材料负极的首次充放电效率及稳定循环容量。

本发明方法制备的电解质薄膜对石墨类电极性能改善幅度较大、对乱层结构碳也有明显的改善作用。

I S S N 1 0 0 8 - 4 4 2 7 4

专利文献出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种锂离子电池碳材料负极的制备方法，其特征在于选用的碳材料为石墨、中间相碳微球、碳纤维；选用的含锂离子电解质盐及其含氧化合物为 Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2O 、 LiCl ，用于溶解含锂离子电解质盐或其含氧化合物的溶剂为 H_2O 、乙醇、四氢呋喃，溶液浓度控制在重量百分比浓度 1—20% 之间；

具体制备步骤如下：

1) 将石墨或中等石墨化程度碳粉置于称量瓶中，按 3% 的重量比加入 5% 的聚四氟乙烯水乳液，再加入无水乙醇至称量瓶 1/2 处，放入搅拌子，在密闭状态下电磁搅拌 12 小时混合均匀后，自然状态下待乙醇挥发至溶液呈粘稠状后，用 $60\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力将混合物紧压在经过碱煮除油处理的干净镍网上，真空加热 160°C 干燥 48 小时，移入手套箱中，称量，密闭保存，得到待进行电解质膜沉积处理的粉末电极；

2) 将经石墨或中等石墨化程度碳粉制得的粉末电极置于培养皿中，加入含锂离子电解质盐或其含氧化合物的无机或有机溶液，自然放置 48—96 小时，取出，置于滤纸上，自然放置 48—96 小时后置于真空烘箱中，真空加热 $100—200^\circ\text{C}$ 、干燥 48 小时以上，得到预沉积膜电极。

说明书

锂离子电池碳材料负极的制备

本发明属于锂离子电池碳材料负极的制备方法。

新型锂离子电池由于采用嵌锂碳材料替代金属锂作为负极,使其既保留了锂电池高比能量的优点,又解决了循环寿命和安全性差的问题。随着锂离子电池的发展,在本世纪末将形成锂离子电池与氢镍、镉镍电池三分天下的局面,而成为通讯和信息产业的能源支柱产品。

然而,碳材料的负极电池性能极大地受到碳材料本身的结构、所用的电解质溶液的性质的影响。碳材料由六角形的石墨片层网面堆积而成,对于确定的微晶显示出特有的边缘(edge surface)、底面(basal plane)特征,具有各向异性反应性质。其中,作为电极的碳材料的微晶的边缘部分具有较强的电荷密度、电场强度较大,具有较高的反应性;相反,碳材料微晶的底面部分则电荷密度较小、电场较弱,反应性较差。碳上所发生的电化学反应主要集中发生于边缘部位。同时,锂离子电池所用的一些典型的溶剂及电解质盐由于本身各自的内在结构因素,其电化学还原分解反应的动力学及热力学性质也显著不同。比如,最常见的溶剂碳酸丙烯酯(PC)就极易发生还原分解反应,反应速度较快。首次充电过程中,溶剂及电解质盐的不可逆电化学还原分解反应产物锂的烷氧基碳酸盐将实时地沉积在碳电极表面,生成一层电子绝缘、锂离子导通的固体电解质膜,这层钝化膜的致密性质将强烈地影响着碳材料负极的电池性能。一层薄而致密的电极表面钝化膜的生成能够阻止锂离子的溶剂化共嵌入,保证锂离子在碳基底的石墨层间能够可逆地嵌入脱出,使碳电极具有好的锂离子电池负极性能。碳材料微晶的边缘、底面之间在量、尺寸及反应性之间的差别以及电解液组分还原分解的动力学速度决定了所生成的电极表面钝化膜的致密性质。

比如,石墨是一类极具发展前途的锂离子电池用负极碳材料。石墨作为锂离子电池的负极,与其它结构的碳材料相比具有充放电平台低,电压稳定(0.0—0.2V vs. Li^+/Li)的优点。但是由于石墨的石墨化程度较大,碳微晶的边缘、底面之间的差别较大,反应不均匀性较强,电解液的还原分解反应主要发生于微晶的边缘部分,所生成的钝化膜的致密性质较差,在充电过程中,锂离子插入石墨层间时易发生溶剂化锂离子的共嵌入,引起石墨层的膨胀、崩溃等不可逆过程发生,使得石墨材料不适于直接作为二次锂电池的电极材料。特别

是在含还原分解反应动力学速度较快, 极易还原分解的溶剂碳酸丙烯酯(PC)的电解液中表现的更加显著, 电极的首次充放电效率、锂离子的嵌入容量极低, 根本不能使用。其它的非石墨类碳材料也都不同程度地存在着首次充放电效率低的问题, 使得电池密闭体系中锂源即正极材料的用量较大, 电池的生产成本较高, 不利于电池的大规模工业化生产。

一些研究者曾提出在电解液中添加冠醚 [J. O. Besenhard, M. W. Wagner, M. Winter, D. D. Jannakoudakis, P. D. Jannakoudakis and E. Theodoridou, *J. Power Sources*, 43 - 44, (1993)413], 将电池体系置于高压的二氧化碳气氛 [Z. X. Shu, R. S. McMillan and J. J. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, 140(4), 1993, 922] 及对碳材料进行预化学还原处理 [马树华, 国汉举, 李季, 梁洪泽, 景退斌, 王佛松. 电化学, 1996, 2(4): 413] 等, 这些改善办法都能够不同程度地提高碳材料的电极性能, 具有一定的实用效果。

上述改性办法都是着眼于改善由电极体系本身所自发形成的钝化膜的致密性质或者增大溶剂化锂离子的尺寸, 阻止锂离子的溶剂化共嵌入以对碳负极的电极性能进行改性, 这只是解决问题的一个方面。

本发明的目的是采用含锂离子电解质盐或其含氧化合物的无机或有机溶液体系处理石墨或中等石墨化程度碳材料电极, 在电极表面生成一层致密的锂离子导通的固体电解质薄膜以提高锂离子电池石墨类或中等石墨化程度碳材料负极的首次充放电效率及稳定循环容量。

本发明提出的改性办法摒弃了电池体系(电极基底、电解液体系等)本身各自所具有的内在缺陷的影响, 对于锂离子电池碳材料负极的电池性能进行改善。

本发明选用的碳材料为石墨、中间相碳微球、碳纤维; 选用的含锂离子电解质盐及其含氧化合物为 Li_2CO_3 、 LiOH 、 Li_2O 、 LiCl , 用于溶解含锂离子电解质盐或其含氧化合物的溶剂为 H_2O 、乙醇、四氢呋喃, 溶液浓度控制在重量百分比浓度 1 - 20% 之间;

具体制备步骤如下:

1) 将石墨或中等石墨化程度碳粉置于称量瓶中, 按 3% 的重量比加入 5% 的聚四氟乙烯水乳液, 再加入无水乙醇至称量瓶 1/2 处, 放入搅拌子, 在密闭状态下电磁搅拌 12 小时混合均匀后, 自然状态下待乙醇挥发至溶液呈粘稠状后, 用 $60\text{kg}/\text{cm}^2$ 的压力将混合物紧压在经过碱煮除油处理的干净镍网上, 真空加热 $160\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 48 小时, 移入手套箱中, 称量, 密闭保存, 得到待进行电解质膜沉积处理的粉末电极;

2) 将经石墨或中等石墨化程度碳粉制得的粉末电极置于培养皿中，加入含锂离子电解质盐或其含氧化合物的无机或有机溶液，自然放置 48 — 96 小时，取出，置于滤纸上，自然放置 48 — 96 小时后置于真空烘箱中，真空加热 100 — 200 °C、干燥 48 小时以上，得到预沉积膜电极。

本发明对石墨类碳材料电极的电池性能改善幅度较大。经过本发明处理后得到的预沉积膜电极，能够使用含易还原溶剂碳酸丙烯酯(PC, Propylene Carbonate)的电解液；同时，本发明对非石墨类的中等石墨化程度乱层结构碳材料电极也具有明显的改善作用。

经本发明沉积固体电解质膜的石墨或碳粉末电极表面呈暗灰白色，表面电子电导为 10^{-10} S/cm 以下，电子绝缘，但锂离子导通，可以有效地抑制溶剂化锂离子的共嵌入，避免石墨层的崩溃，提高电极的锂离子嵌入脱出充放电容量至 270 — 340mAh/g，并且可以抑制溶剂的进一步还原分解而提高首次充放电效率至 60 — 91%。

本发明制备工艺简单可行，易于工业实施。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1：

将 1 克中间相碳微球石墨粉 MCMB28 (Mesocarbon microbeads, 2800 °C) 置于称量瓶中，按 3% 的重量比加入 5% 的聚四氟乙烯水乳液，再加入无水乙醇至称量瓶 1/2 处，放入搅拌子，在密闭状态下电磁搅拌 12 小时混合均匀后，自然状态下候乙醇挥发至溶液呈粘稠状后，用 60kg/cm^2 的压力将混合物紧压在经过碱煮等除油处理的干净镍网上，真空加热 160 °C 干燥 48 小时，移入手套箱中，称量，密闭保存。

将 MCMB28 石墨粉按上述方法制备的粉末电极置于培养皿中，加入 1% 的 LiOH 水溶液，使溶液液面超出电极表面 2—3 厘米，自然放置 96 小时，取出，置于滤纸上，自然放置 96 小时后置于真空烘箱中，真空加热 150 °C、干燥 48 小时以上。移入手套箱中装配电池进行单电极的电池性能测试。

典型的电极电池性能如下：

充放电电流密度： 0.5mA/cm^2

(1). 在 1M LiClO₄ EC/DEC 电解液中

首次放电容量： 290.8mAh/g ，充放电效率： 69.5%

第二次放电容量： 287.2mAh/g ，充放电效率： 96.3%

第十次放电容量： 289.1mAh/g ，充放电效率： 98.7%

首次充放电效率提高 20.8%，稳定循环容量提高 140.2mAh/g

(2).在 1M LiClO₄ PC/DME 电解液中

首次放电容量:291.3mAh/g, 充放电效率:62.5%

第二次放电容量:261.8mAh/g, 充放电效率:94.4%

第十次放电容量:266.7mAh/g, 充放电效率:90.7%

首次充放电效率提高 19.9%, 稳定循环容量提高 185.8mAh/g

实施例 2:

将MCMB28石墨粉按实施例1中所述方法制备的粉末电极置于培养皿中, 加入20%的Li₂CO₃水溶液, 使溶液液面超出电极表面2—3厘米, 自然放置96小时, 取出, 置于滤纸上, 自然放置96小时后置于真空烘箱中, 真空加热150℃、干燥48小时以上。移入手套箱中装配电池进行单电极的电池性能的测试。

将经过一定次数的充放电循环以后的电极取出在扫描电子显微镜下观察时, 可以观察到表面晶体膜比较均匀、致密、平滑, 高低轮廓清晰, 沉积的晶体膜层随着碳电极基底本身的起伏变化而起伏变化, 与电极基底的附着比较紧密, 基本没有龟裂产生。

典型的电极电池性能如下:

充放电电流密度:0.5mA/cm²

(1).在 1M LiClO₄ EC/DEC 电解液中

首次放电容量:296.1mAh/g, 充放电效率:90.3%

第二次放电容量:290.5mAh/g, 充放电效率:99.8%

第十次放电容量:288.1mAh/g, 充放电效率:97.3%

首次充放电效率提高 41.6%, 稳定循环容量提高 139.2mAh/g

(2).在 1M LiClO₄ PC/DME 电解液中

首次放电容量:273.5mAh/g, 充放电效率:88.7%

第二次放电容量:269.4mAh/g, 充放电效率:97.9%

第十次放电容量:258.6mAh/g, 充放电效率:98.3%

首次充放电效率提高 46.1%, 稳定循环容量提高 177.7mAh/g

实施例 3:

将天然石墨粉(NG)按实施例1中所述方法制备的粉末电极置于培养皿中, 加入5%的LiCl水溶液, 使溶液液面超出电极表面2—3厘米, 自然放置96小时, 取出, 置于滤纸上, 自然放置96小时后置于真空烘箱中, 真空加热150℃、干燥48小时以上。移入手套箱中装配电池进行单电极的电池性能的测试。

典型的电极电池性能如下:

充放电电流密度:0.5mA/cm²

(1).在 1M LiClO₄ EC/DEC 电解液中

首次放电容量:327.1mAh/g, 充放电效率:84.2%

第二次放电容量:311.6mAh/g, 充放电效率:93.3%

第十次放电容量:307.2mAh/g, 充放电效率:95.7%

首次充放电效率提高 34.4%, 稳定循环容量提高 64.5mAh/g

(2).在 1M LiClO₄ PC/DME 电解液中

首次放电容量:279.3mAh/g, 充放电效率:75.7%

第二次放电容量:240.8mAh/g, 充放电效率:89.6%

第十次放电容量:210.5mAh/g, 充放电效率:94.7%

首次充放电效率提高 59.9%, 稳定循环容量提高 185.1mAh/g

实施例 4:

将天然石墨粉(NG)按实施例1中所述方法制备的粉末电极置于培养皿中, 加入5%的LiCl四氢呋喃溶液, 使溶液液面超出电极表面2—3厘米, 自然放置96小时, 取出, 置于滤纸上, 自然放置96小时后置于真空烘箱中, 真空加热150℃、干燥48小时以上。移入手套箱中装配电池进行单电极的电池性能的测试。

典型的电极电池性能如下:

充放电电流密度:0.5mA/cm²

(1).在 1M LiClO₄ EC/DEC 电解液中

首次放电容量:279.5mAh/g, 充放电效率:76.8%

第二次放电容量:251.3mAh/g, 充放电效率:95.7%

第十次放电容量:248.0mAh/g, 充放电效率:97.3%

首次充放电效率提高 27.0%, 稳定循环容量提高 5.3mAh/g

(2).在 1M LiClO₄ PC/DME 电解液中

首次放电容量:217.5mAh/g, 充放电效率:63.8%

第二次放电容量:203.7mAh/g, 充放电效率:90.4%

第十次放电容量:198.1mAh/g, 充放电效率:94.9%

首次充放电效率提高 48.0%, 稳定循环容量提高 172.7mAh/g

实施例 5:

将MCMB10碳粉按实施例1中所述方法制备的粉末电极置于培养皿中, 加入5%的Li₂CO₃乙醇溶液, 使溶液液面超出电极表面2—3厘米, 自然放置96小时, 取出, 置于滤纸上, 自然放置96小时后置于真空烘箱中, 真空加热150℃、干燥48小时以上。移入手套箱中装配电池进行单电极的电池性能的测试。

典型的电极电池性能如下:

充放电电流密度: $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$

(1).在 1M LiClO_4 EC/DEC 电解液中

首次放电容量: $279.6\text{mAh}/\text{g}$ 充放电效率: 73.5%

第二次放电容量: $265.0\text{mAh}/\text{g}$, 充放电效率: 98.4%

第十次放电容量: $255.3\text{mAh}/\text{g}$, 充放电效率: 98.3%

首次充放电效率提高 13.2% , 稳定循环容量提高 $114.0\text{mAh}/\text{g}$

(2).在 1M LiClO_4 PC/DME 电解液中

首次放电容量: $249.0\text{mAh}/\text{g}$, 充放电效率: 60.2%

第二次放电容量: $222.9\text{mAh}/\text{g}$, 充放电效率: 96.5%

第十次放电容量: $203.2\text{mAh}/\text{g}$, 充放电效率: 98.9%

首次充放电效率提高 13.1% , 稳定循环容量提高 $72.7\text{mAh}/\text{g}$

实施例 6:

将MCMB10碳粉按实施例1中所述方法制备的粉末电极置于培养皿中, 加入5%的LiOH乙醇溶液, 使溶液液面超出电极表面2—3厘米, 自然放置96小时, 取出, 置于滤纸上, 自然放置96小时后置于真空烘箱中, 真空加热 150°C 、干燥48小时以上。移入手套箱中装配电池进行单电极的电池性能的测试。

典型的电极电池性能如下:

充放电电流密度: $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$

(1).在 1M LiClO_4 EC/DEC 电解液中

首次放电容量: $243.6\text{mAh}/\text{g}$, 充放电效率: 77.8%

第二次放电容量: $223.5\text{mAh}/\text{g}$, 充放电效率: 94.3%

第十次放电容量: $210.8\text{mAh}/\text{g}$, 充放电效率: 95.8%

首次充放电效率提高 17.5% , 稳定循环容量提高 $69.5\text{mAh}/\text{g}$

(2).在 1M LiClO_4 PC/DME 电解液中

首次放电容量: $200.9\text{mAh}/\text{g}$, 充放电效率: 75.4%

第二次放电容量: $216.7\text{mAh}/\text{g}$, 充放电效率: 89.3%

第十次放电容量: $203.8\text{mAh}/\text{g}$, 充放电效率: 92.8%

首次充放电效率提高 28.3% , 稳定循环容量提高 $73.3\text{mAh}/\text{g}$

实施例 7:

将沥青碳纤维(T-3, 1200°C)碳粉按实施例1中所述方法制备的粉末电极置于培养皿中, 加入1%的 Li_2O 水溶液, 使溶液液面超出电极表面2—3厘米, 自然放置96小时, 取出, 置于滤纸上, 自然放置96小时后置于真空烘箱中, 真空

加热150℃、干燥48小时以上。移入手套箱中装配电池进行单电极的电池性能的测试。

典型的电极电池性能如下:

充放电电流密度:0.5mA/cm²

(1).在 1M LiClO₄ EC/DEC 电解液中

首次放电容量:346.5mAh/g, 充放电效率:79.4%

第二次放电容量:338.3mAh/g, 充放电效率:92.1%

第十次放电容量:327.5mAh/g, 充放电效率:98.3%

首次充放电效率提高 32.1%, 稳定循环容量提高 44.6mAh/g

(2).在 1M LiClO₄ PC/DME 电解液中

首次放电容量:297.4mAh/g, 充放电效率:82.1%

第二次放电容量:259.8mAh/g, 充放电效率:94.9%

第十次放电容量:241.3mAh/g, 充放电效率:96.7%

首次充放电效率提高 36.9%, 稳定循环容量提高 23.3mAh/g

实施例 8:

将沥青碳纤维(T-3, 1200℃)碳粉按实施例1中所述方法制备的粉末电极置于培养皿中, 加入10%的Li₂O水溶液, 使溶液液面超出电极表面2—3厘米, 自然放置96小时, 取出, 置于滤纸上, 自然放置96小时后置于真空烘箱中, 真空加热150℃、干燥48小时以上。移入手套箱中装配电池进行单电极的电池性能的测试。

典型的电极电池性能如下:

充放电电流密度:0.5mA/cm²

(1).在 1M LiClO₄ EC/DEC 电解液中

首次放电容量:318.6mAh/g, 充放电效率:67.4%

第二次放电容量:285.7mAh/g, 充放电效率:92.4%

第十次放电容量:279.3mAh/g, 充放电效率:96.7%

首次充放电效率提高 20.1%, 稳定循环容量降低 3.6mAh/g

(2).在 1M LiClO₄ PC/DME 电解液中

首次放电容量:292.5mAh/g, 充放电效率:67.0%

第二次放电容量:248.1mAh/g, 充放电效率:90.5%

第十次放电容量:234.3mAh/g, 充放电效率:94.2%

首次充放电效率提高 21.8%, 稳定循环容量提高 16.3mAh/g