



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115295800 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 04

(21) 申请号 202211224001.5

(22) 申请日 2022.10.09

(71) 申请人 青岛龙迪碳材料科技有限公司

地址 266721 山东省青岛市青岛平度市田庄镇西石岭村

(72) 发明人 车小林

(74) 专利代理机构 北京中索知识产权代理有限公司 11640

专利代理师 刘洁

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/42 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

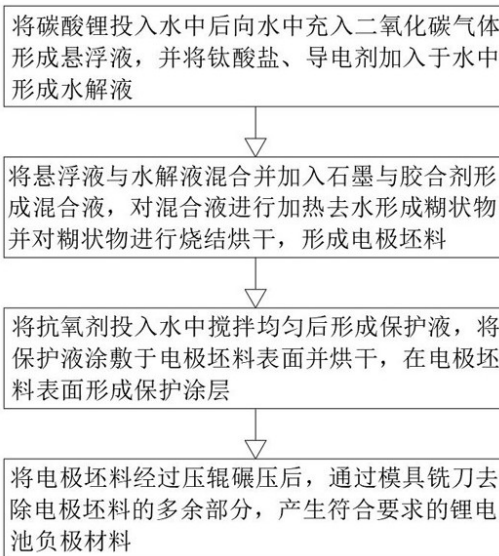
权利要求书1页 说明书13页 附图1页

(54) 发明名称

一种锂电池负极材料及其烧结制备方法

(57) 摘要

本发明涉及锂电池技术领域,具体地说,涉及一种锂电池负极材料及其烧结制备方法。其包括以下重量份的原料:碳酸锂39-57份、石墨25-36份、钛酸盐27-35份、导电剂9-14份、抗氧化剂3-9份、胶合剂5-11份;胶合剂包括丁苯橡胶、天然橡胶和羧甲基纤维素钠。本发明中通过添加钛酸锂,由于其晶体在嵌入或脱出锂离子时晶格常数和体积变化都很小,能够避免由于多次充放电导致的结构损坏,提高电极的循环性能和使用寿命,通过将抗氧化剂涂敷于电极表面,形成抗氧化涂层,能够避免电极由于氧化导致无效损耗,而通过添加胶合剂,能够提供强粘接力,以保持电极结构的完整性,避免电池容量的下降。



1. 一种锂电池负极材料,其特征在于,包括以下重量份的原料:碳酸锂39-57份、石墨25-36份、钛酸盐27-35份、导电剂9-14份、抗氧剂3-9份、胶合剂5-11份;

所述胶合剂包括丁苯橡胶、天然橡胶和羧甲基纤维素钠。

2. 根据权利要求1所述的锂电池负极材料,其特征在于:所述钛酸盐为钛酸锂,所述导电剂为碳纤维。

3. 根据权利要求1所述的锂电池负极材料,其特征在于:所述抗氧剂包括二氧化硅、三氧化二铝、五氧化二磷和三氧化二硼。

4. 一种如权利要求1-3中任意所述的锂电池负极材料的烧结制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将碳酸锂投入水中后向水中充入二氧化碳气体形成悬浮液,并将钛酸盐、导电剂加入于水中形成水解液;

S2、将悬浮液与水解液混合并加入石墨与胶合剂形成混合液,对混合液进行加热去水形成糊状物,并对糊状物进行烧结烘干,形成电极坯料;

S3、将抗氧剂投入水中搅拌均匀后形成保护液,将保护液涂敷于电极坯料表面并烘干,在电极坯料表面形成保护层;

S4、将电极坯料经过压辊碾压后,通过模具铣刀去除电极坯料的多余部分,产生符合要求的锂电池负极材料。

5. 根据权利要求4所述的锂电池负极材料的烧结制备方法,其特征在于:所述S1中,碳酸锂投入水中时,水温为10-25℃。

6. 根据权利要求4所述的锂电池负极材料的烧结制备方法,其特征在于:所述S2中,对混合液加热前,以5-15rpm/min的转速搅拌18-32min。

7. 根据权利要求6所述的锂电池负极材料的烧结制备方法,其特征在于:所述S2中,对糊状物进行烧结烘干时包括三个阶段即升温阶段、保温阶段和降温阶段,升温阶段时加热温度为50-1050℃,保温阶段加热温度为1050-1350℃,降温阶段将温度降至常温。

8. 根据权利要求4所述的锂电池负极材料的烧结制备方法,其特征在于:所述S3中,保护液在室温下的粘度为2-10mPa·s。

9. 根据权利要求4所述的锂电池负极材料的烧结制备方法,其特征在于:所述S3中,保护涂层的厚度为8-22μm。

10. 根据权利要求4所述的锂电池负极材料的烧结制备方法,其特征在于:所述S4中模具铣刀在切除多余坯料时,使用水溶性切削液浇筑于刀身。

## 一种锂电池负极材料及其烧结制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域,具体地说,涉及一种锂电池负极材料及其烧结制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂金属电池一般是使用二氧化锰为正极材料,以金属锂或其合金金属为负极材料,使用非水电解质溶液的电池,相较于铅酸电池,锂电池具有更长的使用寿命,并且同等体积下锂电池的电池容量更大,另外铅酸电池会污染环境,而锂电池可以回收较为环保。

[0003] 锂电池的负极材料性能决定着锂电池的充放电效率、循环性能等,为了提高锂电池的充放电性能,需要对锂电池的负极材料进行改良,一般通过对负极材料进行球化以及表面改性以便于锂电池负极中的锂离子的嵌入脱出,然而现有的锂电池负极在经过多次充放电后,其电极结构不再完整,从而使得电池的容量降低,因此提出一种锂电池负极材料及其烧结制备方法。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种锂电池负极材料及其烧结制备方法,以解决上述背景技术中提出的技术问题。

[0005] 为实现上述目的,一方面,本发明目的在于,提供了一种锂电池负极材料,包括以下重量份的原料:碳酸锂39-57份、石墨25-36份、钛酸盐27-35份、导电剂9-14份、抗氧剂3-9份、胶合剂5-11份;

所述胶合剂包括丁苯橡胶、天然橡胶和羧甲基纤维素钠。

[0006] 作为本技术方案的进一步改进,所述钛酸盐为钛酸锂,所述导电剂为碳纤维。

[0007] 作为本技术方案的进一步改进,所述抗氧剂包括二氧化硅、三氧化二铝、五氧化二磷和三氧化二硼。

[0008] 另一方面,本发明还提供了一种如上述所述的锂电池负极材料的烧结制备方法,包括以下步骤:

S1、将碳酸锂投入水中后向水中充入二氧化碳气体形成悬浮液,并将钛酸盐、导电剂加入于水中形成水解液;

S2、将悬浮液与水解液混合并加入石墨与胶合剂形成混合液,对混合液进行加热去水形成糊状物,并对糊状物进行烧结烘干,形成电极坯料;

S3、将抗氧剂投入水中搅拌均匀后形成保护液,将保护液涂敷于电极坯料表面并烘干,在电极坯料表面形成保护涂层;

S4、将电极坯料经过压辊碾压后,通过模具铣刀去除电极坯料的多余部分,产生符合要求的锂电池负极材料。

[0009] 作为本技术方案的进一步改进,所述S1中,碳酸锂投入水中时,水温为10-25℃。

[0010] 作为本技术方案的进一步改进,所述S2中,对混合液加热前,以5-15rpm/min的转

速搅拌18-32min。

[0011] 作为本技术方案的进一步改进,所述S2中,对糊状物进行烧结烘干时包括三个阶段即升温阶段、保温阶段和降温阶段,升温阶段时加热温度为50-1050℃,保温阶段加热温度为1050-1350℃,降温阶段将温度降至常温。

[0012] 作为本技术方案的进一步改进,所述S3中,保护液在室温下的粘度为2-10mPa·s。

[0013] 作为本技术方案的进一步改进,所述S3中,保护涂层的厚度为8-22μm。

[0014] 作为本技术方案的进一步改进,所述S4中模具铣刀在切除多余坯料时,使用水溶性切削液浇筑于刀身。

[0015] 本发明中通过以锂离子嵌入脱出时晶体常数和体积变化较小的钛酸锂作为钛酸盐,提供较为坚固的电极结构,并且通过添加有钛酸盐作为充放电材料,其充放电时 $xLi + xe^{-} + 6C \rightleftharpoons Li_xC_6$ ,充电时锂离子插入,放电时锂离子脱插,其中通过添加有胶合剂并以胶合剂中的丁苯橡胶、天然橡胶和羧甲基纤维素钠提供粘接力,保持电极结构的完整性,其中由于丁苯橡胶与天然橡胶的分子结构相似,丁苯橡胶与天然橡胶的相容性好,通过混有天然橡胶能够解决因丁苯橡胶中因反式结构多、结构不规整以及侧基上带有苯环结构,而导致的胶料弹性低的问题,通过在电极表面涂覆有由抗氧剂形成的涂层,能够避免由于电极氧化造成的无效损耗,确保电极的使用寿命,另外抗氧剂中的二氧化硅与胶合剂中的羧甲基纤维素钠反应,羧甲基可通过化学键如共价键等与硅相连,并且连接力较强,可保持硅颗粒之间的连接,能够在硅表面形成类似固体电解质相界面膜的包覆,抑制电解液的分解,从而避免电池多次充放电后的容量降低。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

该锂电池负极材料及其烧结制备方法中,通过添加钛酸锂,由于其晶体在嵌入或脱出锂离子时晶格常数和体积变化都很小,能够避免由于多次充放电导致的结构损坏,提高电极的循环性能和使用寿命,通过将抗氧剂涂敷于电极表面,形成抗氧化涂层,能够避免电极由于氧化导致无效损耗,而通过添加胶合剂,能够提供强粘接力,以保持电极结构的完整性,避免电池容量的下降。

## 附图说明

[0017] 图1为本发明的制备流程图。

## 具体实施方式

[0018] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0019] 一方面,本实施例目的在于,提供了一种锂电池负极材料,包括以下重量份的原料:碳酸锂39-57份、石墨25-36份、钛酸盐27-35份、导电剂9-14份、抗氧剂3-9份、胶合剂5-11份;

胶合剂包括丁苯橡胶、天然橡胶和羧甲基纤维素钠,通过添加有丁苯橡胶、天然橡胶和羧甲基纤维素钠作为胶合剂,能够提供强粘接力,并且丁苯橡胶与天然橡胶共溶,能够

改善胶合剂弹性低的问题,从而对电极进行粘接以保持电极结构的完整性。

[0020] 在上述基础上,本发明实施例中,钛酸盐为钛酸锂,所述导电剂为碳纤维,通过添加钛酸锂,其晶体在嵌入或脱出锂离子时晶格常数和体积变化都很小,在多次充放电循环中,能够避免由于电极材料来回伸缩导致的结构损坏,提高电极的循环性能和使用寿命,降低因结构受损导致的比容量衰减,通过添加碳纤维,由于碳纤维的线性结构,能够在电极中形成良好的导电网络,能够降低电池内阻及改善电池性能。

[0021] 进一步的,抗氧剂包括二氧化硅、三氧化二铝、五氧化二磷和三氧化二硼,通过将抗氧剂涂敷于电极表面,使得微纳米陶瓷粉在电极表面形成抗氧化涂层,能够避免电极由于氧化导致无效损耗,从而提高电极的使用寿命。

[0022] 本发明中通过以锂离子嵌入脱出时晶体常数和体积变化较小的钛酸锂作为钛酸盐,提供较为坚固的电极结构,并且通过添加有钛酸盐作为充放电材料,其充放电时 $xLi + xe^{-} + 6C \rightleftharpoons Li_xC_6$ ,充电时锂离子插入,放电时锂离子脱插,其中通过添加有胶合剂并以胶合剂中的丁苯橡胶、天然橡胶和羧甲基纤维素钠提供粘接力,保持电极结构的完整性,其中由于丁苯橡胶与天然橡胶的分子结构相似,丁苯橡胶与天然橡胶的相容性好,通过混有天然橡胶能够解决因丁苯橡胶中因反式结构多、结构不规整以及侧基上带有苯环结构,而导致的胶料弹性低的问题,通过在电极表面涂覆有由抗氧剂形成的涂层,能够避免由于电极氧化造成的无效损耗,确保电极的使用寿命,另外抗氧剂中的二氧化硅与胶合剂中的羧甲基纤维素钠反应,羧甲基可通过化学键如共价键等与硅相连,并且连接力较强,可保持硅颗粒之间的连接,能够在硅表面形成类似固体电解质相界面膜的包覆,抑制电解液的分解,从而避免电池多次充放电后的容量降低。

[0023] 请参阅图1所示,本发明实施例还提供了一种锂电池负极材料的烧结制备方法,具体步骤如下:

1. 将碳酸锂39-57份投入水温为10-25℃的水中后向水中充入二氧化碳气体形成悬浮液,并将钛酸盐27-35份、导电剂9-14份加入于水中形成水解液,碳酸锂无机物微溶于水,并且温度越高溶解度越低,通过充入二氧化碳气体,能够使得碳酸锂转变为酸式碳酸盐,从而便于锂离子的溶解;

2. 将悬浮液与水解液混合并加入石墨25-36份与胶合剂5-11份形成混合液,对混合液以5-15rpm/min的转速搅拌18-32min后,对混合液进行加热去水形成糊状物,并对糊状物进行三个阶段的烧结烘干形成电极坯料,其中三个阶段即升温阶段、保温阶段和降温阶段,升温阶段时加热温度为50-1050℃,保温阶段加热温度为1050-1350℃,降温阶段将温度降至常温,通过对混合液进行搅拌,以便于后续形成的糊状物内各组分的均匀分布,确保制备的电极材料的质量,升温阶段时主要用于糊状物内水分的蒸发,保温阶段通过在高温下将锂离子的分布状态保持下来;

3. 在室温下将抗氧剂3-9份投入水中搅拌均匀后形成粘度为2-10mPa·s的保护液,将保护液涂敷于电极坯料表面并烘干,在电极坯料表面形成厚度为8-22μm的保护涂层,粘度的大小决定着保护涂层的质量,进而影响电极的性能,当保护涂层的厚度较薄时不便于电极的抗氧化,厚度较厚时影响电池内物质的利用效果,即影响电池的充放电性能;

4. 将电极坯料经过压辊碾压后,通过模具铣刀去除电极坯料的多余部分,并且模具铣刀在切除多余坯料时,使用水溶性切削液浇筑于刀身,产生符合要求的锂电池负极材

料,通过浇筑有水溶性切削液能够防止铣刀的磨损以及避免粉尘的飞散。

[0024] 根据锂电池负极材料中不同原料的用量以及工艺参数的不同,通过以下具体的实施例来对本发明提供的一种锂电池负极材料进一步说明。

#### [0025] 实施例1

1.将碳酸锂39份投入水温为10℃的水中后向水中充入二氧化碳气体形成悬浮液,并将钛酸盐27份、导电剂9份加入于水中形成水解液,碳酸锂无机物微溶于水,并且温度越高溶解度越低,通过充入二氧化碳气体,能够使得碳酸锂转变为酸式碳酸盐,从而便于锂离子的溶解;

2.将悬浮液与水解液混合并加入石墨25份与胶合剂5份形成混合液,对混合液以5rpm/min的转速搅拌18min后,对混合液进行加热去水形成糊状物,并对糊状物进行三个阶段的烧结烘干形成电极坯料,其中三个阶段即升温阶段、保温阶段和降温阶段,升温阶段时加热温度为50℃,保温阶段加热温度为1050℃,降温阶段将温度降至常温,通过对混合液进行搅拌,以便于后续形成的糊状物内各组分的均匀分布,确保制备的电极材料的质量,升温阶段时主要用于糊状物内水分的蒸发,保温阶段通过在高温下将锂离子的分布状态保持下来;

3.在室温下将抗氧剂3份投入水中搅拌均匀后形成粘度为2mPa·s的保护液,将保护液涂敷于电极坯料表面并烘干,在电极坯料表面形成厚度为8μm的保护涂层,粘度的大小决定着保护涂层的质量,进而影响电极的性能,当保护涂层的厚度较薄时不便于电极的抗氧化,厚度较厚时影响电池内物质的利用效果,即影响电池的充放电性能;

4.将电极坯料经过压辊碾压后,通过模具铣刀去除电极坯料的多余部分,并且模具铣刀在切除多余坯料时,使用水溶性切削液浇筑于刀身,产生符合要求的锂电池负极材料,通过浇筑有水溶性切削液能够防止铣刀的磨损以及避免粉尘的飞散。

#### [0026] 实施例2

1.将碳酸锂44份投入水温为15℃的水中后向水中充入二氧化碳气体形成悬浮液,并将钛酸盐29份、导电剂10份加入于水中形成水解液,碳酸锂无机物微溶于水,并且温度越高溶解度越低,通过充入二氧化碳气体,能够使得碳酸锂转变为酸式碳酸盐,从而便于锂离子的溶解;

2.将悬浮液与水解液混合并加入石墨29份与胶合剂6份形成混合液,对混合液以7rpm/min的转速搅拌21min后,对混合液进行加热去水形成糊状物,并对糊状物进行三个阶段的烧结烘干形成电极坯料,其中三个阶段即升温阶段、保温阶段和降温阶段,升温阶段时加热温度为350℃,保温阶段加热温度为1150℃,降温阶段将温度降至常温,通过对混合液进行搅拌,以便于后续形成的糊状物内各组分的均匀分布,确保制备的电极材料的质量,升温阶段时主要用于糊状物内水分的蒸发,保温阶段通过在高温下将锂离子的分布状态保持下来;

3.在室温下将抗氧剂4份投入水中搅拌均匀后形成粘度为3mPa·s的保护液,将保护液涂敷于电极坯料表面并烘干,在电极坯料表面形成厚度为11μm的保护涂层,粘度的大小决定着保护涂层的质量,进而影响电极的性能,当保护涂层的厚度较薄时不便于电极的抗氧化,厚度较厚时影响电池内物质的利用效果,即影响电池的充放电性能;

4.将电极坯料经过压辊碾压后,通过模具铣刀去除电极坯料的多余部分,并且模

具铣刀在切除多余坯料时,使用水溶性切削液浇筑于刀身,产生符合要求的锂电池负极材料,通过浇筑有水溶性切削液能够防止铣刀的磨损以及避免粉尘的飞散。

#### [0027] 实施例3

1.将碳酸锂51份投入水温为15℃的水中后向水中充入二氧化碳气体形成悬浮液,并将钛酸盐31份、导电剂11份加入于水中形成水解液,碳酸锂无机物微溶于水,并且温度越高溶解度越低,通过充入二氧化碳气体,能够使得碳酸锂转变为酸式碳酸盐,从而便于锂离子的溶解;

2.将悬浮液与水解液混合并加入石墨31份与胶合剂8份形成混合液,对混合液以9rpm/min的转速搅拌24min后,对混合液进行加热去水形成糊状物,并对糊状物进行三个阶段的烧结烘干形成电极坯料,其中三个阶段即升温阶段、保温阶段和降温阶段,升温阶段时加热温度为600℃,保温阶段加热温度为1200℃,降温阶段将温度降至常温,通过对混合液进行搅拌,以便于后续形成的糊状物内各组分的均匀分布,确保制备的电极材料的质量,升温阶段时主要用于糊状物内水分的蒸发,保温阶段通过在高温下将锂离子的分布状态保持下来;

3.在室温下将抗氧剂6份投入水中搅拌均匀后形成粘度为5mPa·s的保护液,将保护液涂敷于电极坯料表面并烘干,在电极坯料表面形成厚度为14μm的保护涂层,粘度的大小决定着保护涂层的质量,进而影响电极的性能,当保护涂层的厚度较薄时不便于电极的抗氧化,厚度较厚时影响电池内物质的利用效果,即影响电池的充放电性能;

4.将电极坯料经过压辊碾压后,通过模具铣刀去除电极坯料的多余部分,并且模具铣刀在切除多余坯料时,使用水溶性切削液浇筑于刀身,产生符合要求的锂电池负极材料,通过浇筑有水溶性切削液能够防止铣刀的磨损以及避免粉尘的飞散。

#### [0028] 实施例4

1.将碳酸锂55份投入水温为20℃的水中后向水中充入二氧化碳气体形成悬浮液,并将钛酸盐33份、导电剂13份加入于水中形成水解液,碳酸锂无机物微溶于水,并且温度越高溶解度越低,通过充入二氧化碳气体,能够使得碳酸锂转变为酸式碳酸盐,从而便于锂离子的溶解;

2.将悬浮液与水解液混合并加入石墨34份与胶合剂9份形成混合液,对混合液以12rpm/min的转速搅拌29min后,对混合液进行加热去水形成糊状物,并对糊状物进行三个阶段的烧结烘干形成电极坯料,其中三个阶段即升温阶段、保温阶段和降温阶段,升温阶段时加热温度为900℃,保温阶段加热温度为1250℃,降温阶段将温度降至常温,通过对混合液进行搅拌,以便于后续形成的糊状物内各组分的均匀分布,确保制备的电极材料的质量,升温阶段时主要用于糊状物内水分的蒸发,保温阶段通过在高温下将锂离子的分布状态保持下来;

3.在室温下将抗氧剂8份投入水中搅拌均匀后形成粘度为9mPa·s的保护液,将保护液涂敷于电极坯料表面并烘干,在电极坯料表面形成厚度为18μm的保护涂层,粘度的大小决定着保护涂层的质量,进而影响电极的性能,当保护涂层的厚度较薄时不便于电极的抗氧化,厚度较厚时影响电池内物质的利用效果,即影响电池的充放电性能;

4.将电极坯料经过压辊碾压后,通过模具铣刀去除电极坯料的多余部分,并且模具铣刀在切除多余坯料时,使用水溶性切削液浇筑于刀身,产生符合要求的锂电池负极材

料,通过浇筑有水溶性切削液能够防止铣刀的磨损以及避免粉尘的飞散。

#### [0029] 实施例5

1.将碳酸锂57份投入水温为25℃的水中后向水中充入二氧化碳气体形成悬浮液,并将钛酸盐35份、导电剂14份加入于水中形成水解液,碳酸锂无机物微溶于水,并且温度越高溶解度越低,通过充入二氧化碳气体,能够使得碳酸锂转变为酸式碳酸盐,从而便于锂离子的溶解;

2.将悬浮液与水解液混合并加入石墨36份与胶合剂11份形成混合液,对混合液以15rpm/min的转速搅拌32min后,对混合液进行加热去水形成糊状物,并对糊状物进行三个阶段的烧结烘干形成电极坯料,其中三个阶段即升温阶段、保温阶段和降温阶段,升温阶段时加热温度为1050℃,保温阶段加热温度为1350℃,降温阶段将温度降至常温,通过对混合液进行搅拌,以便于后续形成的糊状物内各组分的均匀分布,确保制备的电极材料的质量,升温阶段时主要用于糊状物内水分的蒸发,保温阶段通过在高温下将锂离子的分布状态保持下来;

3.在室温下将抗氧剂9份投入水中搅拌均匀后形成粘度为10mPa·s的保护液,将保护液涂敷于电极坯料表面并烘干,在电极坯料表面形成厚度为22μm的保护涂层,粘度的大小决定着保护涂层的质量,进而影响电极的性能,当保护涂层的厚度较薄时不便于电极的抗氧化,厚度较厚时影响电池内物质的利用效果,即影响电池的充放电性能;

4.将电极坯料经过压辊碾压后,通过模具铣刀去除电极坯料的多余部分,并且模具铣刀在切除多余坯料时,使用水溶性切削液浇筑于刀身,产生符合要求的锂电池负极材料,通过浇筑有水溶性切削液能够防止铣刀的磨损以及避免粉尘的飞散。

#### [0030] 实施例6

1.将碳酸锂45份投入水温为15℃的水中后向水中充入二氧化碳气体形成悬浮液,并将钛酸盐30份、导电剂9份加入于水中形成水解液,碳酸锂无机物微溶于水,并且温度越高溶解度越低,通过充入二氧化碳气体,能够使得碳酸锂转变为酸式碳酸盐,从而便于锂离子的溶解;

2.将悬浮液与水解液混合并加入石墨33份与胶合剂8份形成混合液,对混合液以10rpm/min的转速搅拌25min后,对混合液进行加热去水形成糊状物,并对糊状物进行三个阶段的烧结烘干形成电极坯料,其中三个阶段即升温阶段、保温阶段和降温阶段,升温阶段时加热温度为800℃,保温阶段加热温度为1250℃,降温阶段将温度降至常温,通过对混合液进行搅拌,以便于后续形成的糊状物内各组分的均匀分布,确保制备的电极材料的质量,升温阶段时主要用于糊状物内水分的蒸发,保温阶段通过在高温下将锂离子的分布状态保持下来;

3.在室温下将抗氧剂7份投入水中搅拌均匀后形成粘度为8mPa·s的保护液,将保护液涂敷于电极坯料表面并烘干,在电极坯料表面形成厚度为20μm的保护涂层,粘度的大小决定着保护涂层的质量,进而影响电极的性能,当保护涂层的厚度较薄时不便于电极的抗氧化,厚度较厚时影响电池内物质的利用效果,即影响电池的充放电性能;

4.将电极坯料经过压辊碾压后,通过模具铣刀去除电极坯料的多余部分,并且模具铣刀在切除多余坯料时,使用水溶性切削液浇筑于刀身,产生符合要求的锂电池负极材料,通过浇筑有水溶性切削液能够防止铣刀的磨损以及避免粉尘的飞散。



## [0031] 实施例7

1. 将碳酸锂42份投入水温为15℃的水中后向水中充入二氧化碳气体形成悬浮液, 并将钛酸盐35份、导电剂12份加入于水中形成水解液, 碳酸锂无机物微溶于水, 并且温度越高溶解度越低, 通过充入二氧化碳气体, 能够使得碳酸锂转变为酸式碳酸盐, 从而便于锂离子的溶解;

2. 将悬浮液与水解液混合并加入石墨26份与胶合剂7份形成混合液, 对混合液以8rpm/min的转速搅拌22min后, 对混合液进行加热去水形成糊状物, 并对糊状物进行三个阶段的烧结烘干形成电极坯料, 其中三个阶段即升温阶段、保温阶段和降温阶段, 升温阶段时加热温度为450℃, 保温阶段加热温度为1200℃, 降温阶段将温度降至常温, 通过对混合液进行搅拌, 以便于后续形成的糊状物内各组分的均匀分布, 确保制备的电极材料的质量, 升温阶段时主要用于糊状物内水分的蒸发, 保温阶段通过在高温下将锂离子的分布状态保持下来;

3. 在室温下将抗氧剂5份投入水中搅拌均匀后形成粘度为5mPa·s的保护液, 将保护液涂敷于电极坯料表面并烘干, 在电极坯料表面形成厚度为8μm的保护涂层, 粘度的大小决定着保护涂层的质量, 进而影响电极的性能, 当保护涂层的厚度较薄时不便于电极的抗氧化, 厚度较厚时影响电池内物质的利用效果, 即影响电池的充放电性能;

4. 将电极坯料经过压辊碾压后, 通过模具铣刀去除电极坯料的多余部分, 并且模具铣刀在切除多余坯料时, 使用水溶性切削液浇筑于刀身, 产生符合要求的锂电池负极材料, 通过浇筑有水溶性切削液能够防止铣刀的磨损以及避免粉尘的飞散。

## [0032] 实施例8

1. 将碳酸锂50份投入水温为10℃的水中后向水中充入二氧化碳气体形成悬浮液, 并将钛酸盐35份、导电剂10份加入于水中形成水解液, 碳酸锂无机物微溶于水, 并且温度越高溶解度越低, 通过充入二氧化碳气体, 能够使得碳酸锂转变为酸式碳酸盐, 从而便于锂离子的溶解;

2. 将悬浮液与水解液混合并加入石墨25份与胶合剂5份形成混合液, 对混合液以10rpm/min的转速搅拌25min后, 对混合液进行加热去水形成糊状物, 并对糊状物进行三个阶段的烧结烘干形成电极坯料, 其中三个阶段即升温阶段、保温阶段和降温阶段, 升温阶段时加热温度为1050℃, 保温阶段加热温度为1150℃, 降温阶段将温度降至常温, 通过对混合液进行搅拌, 以便于后续形成的糊状物内各组分的均匀分布, 确保制备的电极材料的质量, 升温阶段时主要用于糊状物内水分的蒸发, 保温阶段通过在高温下将锂离子的分布状态保持下来;

3. 在室温下将抗氧剂5份投入水中搅拌均匀后形成粘度为10mPa·s的保护液, 将保护液涂敷于电极坯料表面并烘干, 在电极坯料表面形成厚度为15μm的保护涂层, 粘度的大小决定着保护涂层的质量, 进而影响电极的性能, 当保护涂层的厚度较薄时不便于电极的抗氧化, 厚度较厚时影响电池内物质的利用效果, 即影响电池的充放电性能;

4. 将电极坯料经过压辊碾压后, 通过模具铣刀去除电极坯料的多余部分, 并且模具铣刀在切除多余坯料时, 使用水溶性切削液浇筑于刀身, 产生符合要求的锂电池负极材料, 通过浇筑有水溶性切削液能够防止铣刀的磨损以及避免粉尘的飞散。

## [0033] 表1 实施例1-8中原料用量对比

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
碳酸锂 /份	39	44	51	55	57	45	42	50
钛酸盐 /份	27	29	31	33	35	30	35	35
导电剂 /份	9	10	11	13	14	9	12	10
石墨 /份	25	29	31	34	36	33	26	25
胶合剂 /份	5	6	8	9	11	8	7	5
抗氧剂 /份	3	4	6	8	9	7	5	5

表2 实施例1-8中工艺参数对比

	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8
水温/°C	10	15	15	20	25	15	15	10
搅拌转速 / (rpm/min)	5	7	9	12	15	10	8	10
搅拌时间 /min	18	21	24	29	32	25	22	25
升温温度/°C	50	350	600	900	1050	800	450	1050
保温温度/°C	1050	1150	1200	1250	1350	1250	1200	1150
粘度 / (mPa·s)	2	3	5	9	10	8	5	10
厚度/μm	8	11	14	18	22	20	8	15

## 对比例1

本对比例采用实施例1的工艺,只缺少胶合剂,其余不变,具体步骤如下:

1. 将碳酸锂39份投入水温为10°C的水中后向水中充入二氧化碳气体形成悬浮液,并将钛酸盐27份、导电剂9份加入于水中形成水解液,碳酸锂无机物微溶于水,并且温度越高溶解度越低,通过充入二氧化碳气体,能够使得碳酸锂转变为酸式碳酸盐,从而便于锂离子的溶解;

2. 将悬浮液与水解液混合并加入石墨25份形成混合液,对混合液以5rpm/min的转速搅拌18min后,对混合液进行加热去水形成糊状物,并对糊状物进行三个阶段的烧结烘干形成电极坯料,其中三个阶段即升温阶段、保温阶段和降温阶段,升温阶段时加热温度为50°C,保温阶段加热温度为1050°C,降温阶段将温度降至常温,通过对混合液进行搅拌,以便于后续形成的糊状物内各组分的均匀分布,确保制备的电极材料的质量,升温阶段时主要用于糊状物内水分的蒸发,保温阶段通过在高温下将锂离子的分布状态保持下来;

3. 在室温下将抗氧剂3份投入水中搅拌均匀后形成粘度为 $2\text{mPa} \cdot \text{s}$ 的保护液,将保护液涂敷于电极坯料表面并烘干,在电极坯料表面形成厚度为 $8\mu\text{m}$ 的保护涂层,粘度的大小决定着保护涂层的质量,进而影响电极的性能,当保护涂层的厚度较薄时不便于电极的抗氧化,厚度较厚时影响电池内物质的利用效果,即影响电池的充放电性能;

4. 将电极坯料经过压辊碾压后,通过模具铣刀去除电极坯料的多余部分,并且模具铣刀在切除多余坯料时,使用水溶性切削液浇筑于刀身,产生符合要求的锂电池负极材料,通过浇筑有水溶性切削液能够防止铣刀的磨损以及避免粉尘的飞散。

[0034] 对比例2

本对比例采用实施例2的工艺,只缺少胶合剂,其余不变,具体步骤类似对比例1,本对比例不再赘述。

[0035] 对比例3

本对比例采用实施例3的工艺,只缺少胶合剂,其余不变,具体步骤类似对比例1,本对比例不再赘述。

[0036] 对比例4

本对比例采用实施例4的工艺,只缺少胶合剂,其余不变,具体步骤类似对比例1,本对比例不再赘述。

[0037] 对比例5

本对比例采用实施例5的工艺,只缺少胶合剂,其余不变,具体步骤类似对比例1,本对比例不再赘述。

[0038] 表3 对比例1-5中原料用量对比

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
碳酸锂/份	39	44	51	55	57
钛酸盐/份	27	29	31	33	35
导电剂/份	9	10	11	13	14
石墨/份	25	29	31	34	36
胶合剂/份	/	/	/	/	/
抗氧剂/份	3	4	6	8	9

表4 对比例1-5中工艺参数对比

	对比例 1	对比例 2	对比例 3	对比例 4	对比例 5
水温/℃	10	15	15	20	25
搅拌转速/ (rpm/min)	5	7	9	12	15
搅拌时间 /min	18	21	24	29	32
升温温度/℃	50	350	600	900	1050
保温温度/℃	1050	1150	1200	1250	1350
粘度/ (mPa·s)	2	3	5	9	10
厚度/ $\mu\text{m}$	8	11	14	18	22

#### 对比例6

本对比例在对比例1的基础上,又缺少了抗氧剂,其余不变,具体步骤与实施例1相似,本对比例不再赘述。

#### [0039] 对比例7

本对比例在对比例2的基础上,又缺少了导电剂,其余不变,具体步骤与实施例2相似,本对比例不再赘述。

#### [0040] 对比例8

本对比例在对比例3的基础上,将水温改为30℃,其余不变,具体步骤与实施例3相似,本对比例不再赘述。

#### [0041] 对比例9

本对比例在对比例4的基础上,将搅拌转速改为25rpm/min,其余不变,具体步骤与实施例4相似,本对比例不再赘述。

#### [0042] 对比例10

本对比例在对比例5的基础上,将搅拌时间改为15min,其余不变,具体步骤与实施例5相似,本对比例不再赘述。

#### [0043] 对比例11

本对比例在对比例1的基础上,将升温温度改为1100℃,其余不变,具体步骤与实施例1相似,本对比例不再赘述。

#### [0044] 对比例12

本对比例在对比例2的基础上,将保温温度改为900℃,其余不变,具体步骤与实施例2相似,本对比例不再赘述。

#### [0045] 对比例13

本对比例在对比例3的基础上,将粘度改为15mPa·s,其余不变,具体步骤与实施例3相似,本对比例不再赘述。

#### [0046] 对比例14

本对比例在对比例4的基础上,将厚度改为30 $\mu\text{m}$ ,其余不变,具体步骤与实施例4相似,本对比例不再赘述。

[0047] 对比例15

本对比例在对比例5的基础上,将厚度改为5 $\mu\text{m}$ ,其余不变,具体步骤与实施例5相似,本对比例不再赘述。

[0048] 表5 对比例6-15中原料用量对比

	对比 例 6	对比 例 7	对比 例 8	对比 例 9	对比 例 10	对比 例 11	对比 例 12	对比 例 13	对比 例 14	对比 例 15
碳酸 锂/ 份	39	44	51	55	57	39	44	51	55	57
钛酸 盐/ 份	27	29	31	33	35	27	29	31	33	35
导电 剂/ 份	9	/	11	13	14	9	10	11	13	14
石墨 /份	25	29	31	34	36	25	29	31	34	36
胶合 剂/ 份	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
抗氧 剂/ 份	/	4	6	8	9	3	4	6	8	9

表6 对比例6-15中工艺参数对比

	对比 例 6	对比 例 7	对比 例 8	对比 例 9	对比 例 10	对比 例 11	对 比 例 12	对 比 例 13	对 比 例 14	对 比 例 15
水温/ $^{\circ}\text{C}$	10	15	30	20	25	10	15	15	20	25
搅拌转速/ (rpm/min)	5	7	9	25	15	5	7	9	12	15
搅拌时间 /min	18	21	24	29	15	18	21	24	29	32
升温温度/ $^{\circ}\text{C}$	50	350	600	900	1050	1100	350	600	900	1050
保温温度/ $^{\circ}\text{C}$	1050	1150	1200	1250	1350	1050	900	1200	1250	1350
粘度/ ( $\text{mPa}\cdot\text{s}$ )	2	3	5	9	10	2	3	15	9	10
厚度/ $\mu\text{m}$	8	11	14	18	22	8	11	14	30	5

试验例1

将上述实施例1-8制备的锂电池负极材料和对比例1-15制备的锂电池负极材料进行充放电测试,将多次充放电的电量平均值除以电极自身重量得到放电比容量,并检测经过30次充放电之后的电池容量与原电池容量的百分比,将放电比容量和电池容量占比数据填入表7

表7 实施例与对比例制备的锂电池负极材料的电池性能对比

	放电比容量/(mAh/g)	电池容量占比/%
实施例 1	1959	98.7
实施例 2	2015	99.4
实施例 3	1978	99.2
实施例 4	1894	99.1
实施例 5	1879	98.1
实施例 6	1963	98.8
实施例 7	1923	99.0
实施例 8	1892	98.7
对比例 1	1843	97.2
对比例 2	1824	97.1
对比例 3	1753	96.3
对比例 4	1864	97.5
对比例 5	1862	97.3
对比例 6	1793	97.5
对比例 7	1842	97.6
对比例 8	1822	97.5
对比例 9	1843	97.7
对比例 10	1821	97.4
对比例 11	1811	96.5
对比例 12	1818	95.3
对比例 13	1831	96.6
对比例 14	1799	97.3
对比例 15	1823	97.4

根据表7所示,实施例1-8中制备的锂电池负极材料相较于对比例1-15中制备的锂电池负极材料,实施例锂电池负极材料的放电比容量和电池容量占比均好于对比例锂电池负极材料,实施例1-8中锂电池负极材料的放电比容量均高于1879mAh/g,并且电池容量占比均高于98.1,当对比例1-15中成分有不同减少、工艺条件有所改变时,锂电池负极材料的放电比容量、电池容量占比均有不同程度的下降,因此可以说明,本发明制备的锂电池负极材料具有良好的充放电性能。

[0049] 以上显示和描述了本发明的基本原理、主要特征和本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的仅为本发明的优选例,并不用来限制本发明,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种

变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

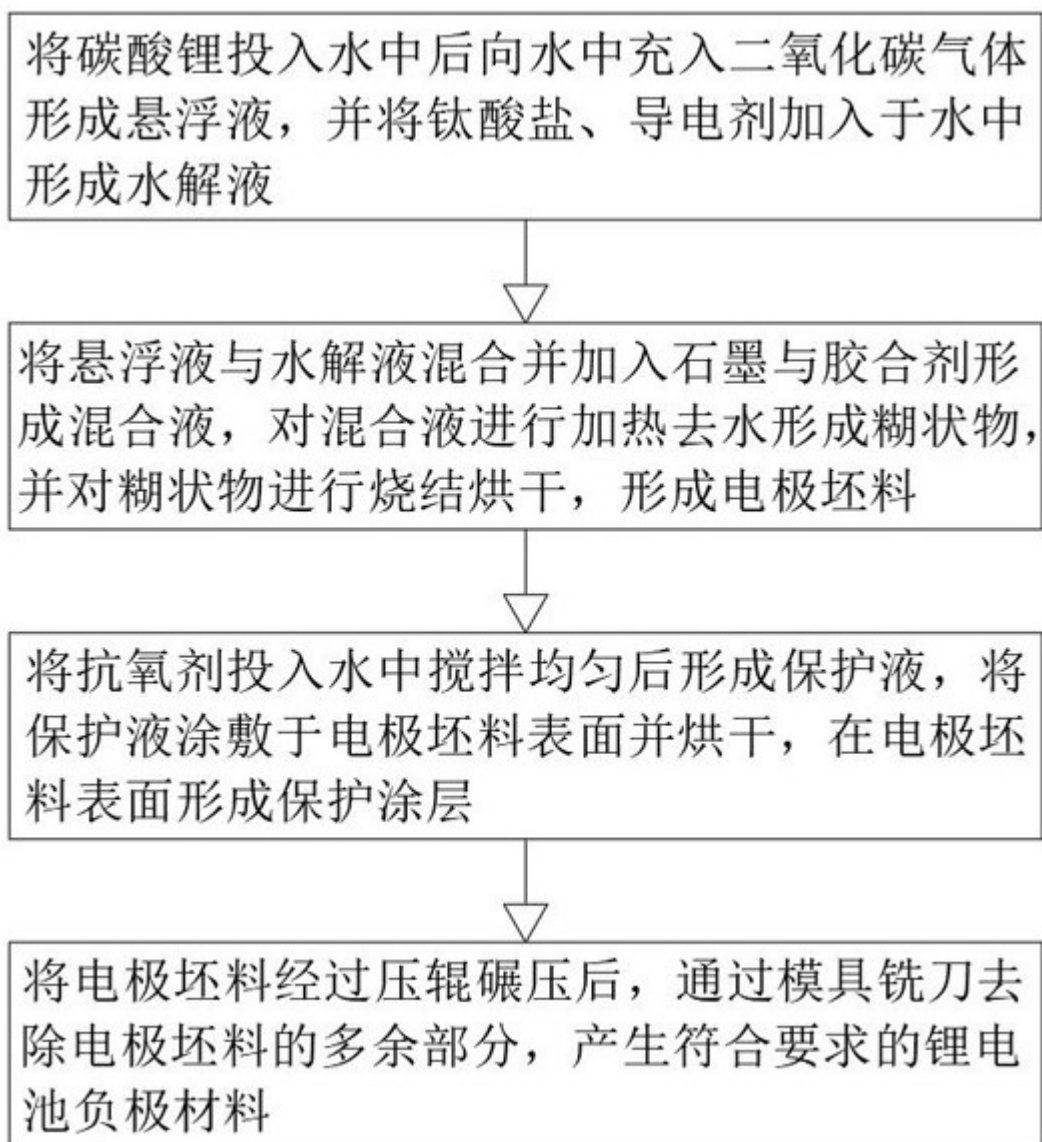


图1