



# (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107749472 A

(43)申请公布日 2018.03.02

(21)申请号 201710982952.1

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.10.20

(71)申请人 乌兰察布市大盛石墨新材料股份有限公司

地址 013650 内蒙古自治区乌兰察布市兴和县兴旺角工业园区

(72)发明人 张彬 赵磊

(74)专利代理机构 杭州华进联浙知识产权代理有限公司 33250

代理人 李丽华

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/587(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

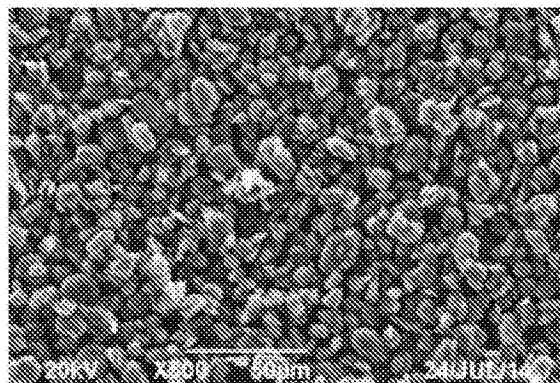
权利要求书1页 说明书7页 附图1页

(54)发明名称

一种高性能石墨复合负极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种石墨复合负极材料,该石墨复合负极材料具有核壳结构,该石墨复合负极材料包括内核部分和包覆于内核部分的外壳部分,其中内核部分为氧化锆-石墨复合材料,外壳部分为无机锂复合物,所述石墨复合负极材料的外壳部分具有孔洞结构。本发明还提供一种石墨复合负极材料的制备方法。



1. 一种石墨复合负极材料,其特征在于,该石墨复合负极材料具有核壳结构,该石墨复合负极材料包括内核部分和包覆于内核部分的外壳部分,其中内核部分为氧化锆-石墨复合材料,外壳部分为无机锂复合物,所述石墨复合负极材料的外壳部分具有孔洞结构。

2. 如权利要求1所述的石墨复合负极材料,其特征在于,所述石墨复合负极材料的内核部分与外壳部分的厚度比为(10~15):(0.5~2)。

3. 如权利要求1所述的石墨复合负极材料,其特征在于,所述氧化锆-石墨复合材料中石墨的粒径为1微米~5微米,氧化锆的粒径为100微米~500微米,所述氧化锆-石墨复合材料中石墨与氧化锆的质量比为100:(1~10)。

4. 如权利要求1所述的石墨复合负极材料,其特征在于,所述无机锂复合物包括无机锂化合物和导电剂,所述无机锂化合物为偏铝酸锂、锆酸锂、钛酸锂、硅酸锂、硅酸镁锂、锡酸锂、锌酸锂中的至少一种,所述导电剂为碳纳米管、石墨烯、碳纤维、炭黑中的至少一种。

5. 一种如权利要求1~4任一项石墨复合负极材料的制备方法,其特征在于,其包括以下步骤:

将粘结剂、分散剂、导电剂、无机锂化合物依次加至N-甲基吡咯烷酮中,得到混合物;

在惰性气氛下,将氧化锆通过化学气相沉积法沉积至石墨,得到氧化锆-石墨复合材料;

向所述混合物加入氧化锆-石墨复合材料,分散后再过滤,得到预制品;以及

对所述预制品进行热处理,得到石墨复合负极材料,其中,粘结剂在热处理过程中发生分解而在石墨复合负极材料的表面形成孔洞结构。

6. 如权利要求5所述的石墨复合负极材料的制备方法,其特征在于,在制备混合物的步骤中,所述粘结剂由聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素钠及碳酸乙烯酯组成,其中,聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素钠、碳酸乙烯酯的质量比为(50~79):(10~20):(1~5)。

7. 如权利要求5所述的石墨复合负极材料的制备方法,其特征在于,在制备混合物的步骤中,所述分散剂为十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、胆酸钠、木质磺酸钠中的至少一种,所述粘结剂、分散剂、导电剂、无机锂化合物与N-甲基吡咯烷酮的比例为:(5g~10g):(1g~5g):(1g~5g):(70g~80g):500mL。

8. 如权利要求5所述的石墨复合负极材料的制备方法,其特征在于,在制备氧化锆-石墨复合材料的步骤中,所述化学气相沉积法的温度为1200℃~1400℃,所述化学气相沉积法的时间为1小时~3小时。

9. 如权利要求5所述的石墨复合负极材料的制备方法,其特征在于,在制备预制品的步骤中,所述氧化锆-石墨复合材料与混合物中的N-甲基吡咯烷酮的比例为(100g~200g):500mL。

10. 如权利要求5所述的石墨复合负极材料的制备方法,其特征在于,在制备石墨复合负极材料的步骤中,所述热处理的温度为250℃~350℃,所述热处理的时间为1小时~3小时。

## 一种高性能石墨复合负极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池材料领域,尤其涉及一种高性能石墨复合负极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池以比能量高、质量轻、寿命长及无记忆效应等优点,并广泛应用于各种民用电子设备及其电动汽车、储能、移动电源等领域。随着锂离子电池应用范围的越来越广泛,人们对锂离子电池具有更高的能量密度及其倍率性能,以满足未来电动汽车所用电池具有更长的续航里程及其快充快放能力。而负极材料是组成锂离子电池的关键部分,其性能的优劣对锂离子电池的容量、倍率及其循环性能。

[0003] 目前市场化的负极材料主要以石墨类为主,但是存在克容量偏低、倍率性能及其循环性能一般等缺陷,限制其锂离子电池能量密度等性能的提高。虽然研究者开发出硅碳负极、锡基负极等负极材料,但是存在膨胀率高、其在充放电过程中,容易造成活性物质与极片脱落,造成其循环性能下降。

[0004] 也有研究者通过在石墨中掺杂高容量的硅、锆等材料,以提高材料的克容量。比如,中国发明专利(公开号为:CN106025180A)公开了核壳结构的锂离子电池负极材料 $\text{GeO}_2/\text{C}$ 及其制备方法。该制备方法中,通过配置二氧化锆和碳源混合液,并经过球磨、烧结制备出复合材料。但是由于 $\text{GeO}_2$ 和碳源是通过固相混合,造成 $\text{GeO}_2$ 掺杂不均一、材料之间的结合力差,造成其循环性能、倍率性能较差。中国发明专利(公开号为:CN105529442A)公开了基于锆纳米粒子/多层石墨复合物的高性能锂离子电池负极材料的制备方法。该制备方法中,首先采用水溶液法,通过还原二氧化锆形成锆纳米颗粒,并与多层石墨材料相复合制备成纳米锆/多层石墨复合材料。该得到的复合材料虽然在克容量方面得到提高,但是其循环性能及其倍率性能并未得到改善,其原因是由于采用液相法制备出材料,石墨与纳米锆之间的结合力差,导电率差造成其循环性能及其倍率性能偏差。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供一种克容量高、循环性能佳、倍率性能佳的石墨复合负极材料及其制备方法。

[0006] 本发明提供一种石墨复合负极材料,该石墨复合负极材料具有核壳结构,该石墨复合负极材料包括内核部分和包覆于内核部分的外壳部分,其中内核部分为氧化锆-石墨复合材料,外壳部分为无机锂复合物,所述石墨复合负极材料的外壳部分具有孔洞结构。

[0007] 本发明还提供一种石墨复合负极材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0008] 将粘结剂、分散剂、导电剂、无机锂化合物依次加至N-甲基吡咯烷酮中,得到混合物;

[0009] 在惰性气氛下,将氧化锆通过化学气相沉积法沉积至石墨,得到氧化锆-石墨复合材料;

[0010] 向所述混合物加入氧化锆-石墨复合材料,分散后再过滤,得到预制品;以及

[0011] 对所述预制品进行热处理,得到石墨复合负极材料,其中,粘结剂在热处理过程中发生分解而在石墨复合负极材料的表面形成孔洞结构。

[0012] 与现有技术相比较,本发明所述石墨复合负极材料及其制备方法具有以下优点:

[0013] 第一,将氧化锆通过化学气相沉积法沉积于石墨的表面或者中间,而实现了氧化锆掺杂至石墨。相较于在溶液中将锆或者锆的化合物与石墨混合相比,该得到的石墨复合负极材料中氧化锆与石墨之间的结合力较强,氧化锆在石墨中分布掺杂均匀。因此,得到的石墨复合负极材料的克容量及循环性能可得到提高。

[0014] 第二,在氧化锆-石墨复合材料的表面进一步包覆无机锂复合物,由于无机锂复合物中锂离子导电率高、与锂电池的电解液相容性高等优点,提高其大倍率条件下锂离子的传输速率。

[0015] 第三,无机锂复合物中的粘结剂在热处理之后发生分解而形成纳米/微米级别的孔洞,从而可提高石墨复合负极材料的吸液保液能力,从而提高锂离子电池的循环性能。

[0016] 另外,在无机锂复合物中的导电剂可提高石墨复合负极材料整体的导电率,从而进一步提高锂离子电池的倍率性能。

[0017] 该制备方法易于操作,利于工业化生产。

## 附图说明

[0018] 图1是实施例1所制备的石墨复合负极材料的扫描电镜照片。

## 具体实施方式

[0019] 以下将对本发明提供的石墨复合负极材料及其制备方法作进一步说明。

[0020] 本发明提供一种石墨复合负极材料。该石墨复合负极材料具有核壳结构,该石墨复合负极材料包括内核部分和包覆于内核部分的外壳部分,其中内核部分为氧化锆-石墨复合材料,外壳部分为无机锂复合物。所述石墨复合负极材料的外壳部分具有孔洞结构。

[0021] 所述石墨复合负极材料为颗粒状。所述石墨复合负极材料的粒径大小为1微米~50微米。所述石墨复合负极材料的内核部分与外壳部分的厚度比为(10~15):(0.5~2)。优选的,所述石墨复合负极材料的内核部分与外壳部分的厚度比为(10~15):(0.5~2)。

[0022] 所述氧化锆-石墨复合材料中石墨的粒径为1微米~5微米。氧化锆的粒径为100微米~500微米。所述氧化锆-石墨复合材料中石墨与氧化锆的质量比为100:(1~10)。所述氧化锆均匀分布于石墨中。氧化锆与石墨之间通过范德华力而紧密结合。

[0023] 所述无机锂复合物包括无机锂化合物和导电剂。所述无机锂化合物为偏铝酸锂、锆酸锂、钛酸锂、硅酸锂、硅酸镁锂、锡酸锂、锌酸锂中的至少一种。所述导电剂为碳纳米管、石墨烯、碳纤维、炭黑中的至少一种。由于导电剂具有优异的导电性能,因而可提高石墨复合负极材料整体的导电率,从而进一步提高锂离子电池的倍率性能。

[0024] 本发明还提供一种石墨复合负极材料的制备方法,其包括以下几个步骤:

[0025] S1,将粘结剂、分散剂、导电剂、无机锂化合物依次加至N-甲基吡咯烷酮中,得到混合物;

[0026] S2,在惰性气氛下,将氧化锆通过化学气相沉积法沉积至石墨,得到氧化锆-石墨

复合材料；

[0027] S3,向所述混合物加入氧化锆-石墨复合材料,分散后再过滤,得到预制品;以及

[0028] S4,对所述预制品进行热处理,得到石墨复合负极材料,其中,粘结剂在热处理过程中发生分解而在石墨复合负极材料的表面形成孔洞结构。

[0029] 在步骤S1中,所述粘结剂由聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素钠及碳酸乙烯酯组成,其中,聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素钠、碳酸乙烯酯的质量比为(50~79):(10~20):(1~5)。

[0030] 所述分散剂为十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵、胆酸钠、木质磺酸钠中的至少一种。所述粘结剂、分散剂、导电剂、无机锂化合物与N-甲基吡咯烷酮的比例为:(5g~10g):(1g~5g):(1g~5g):(70g~80g):500mL。

[0031] 在步骤S2中,将氧化锆通过化学气相沉积法沉积于石墨的表面或者中间,而实现了氧化锆掺杂至石墨。所述化学气相沉积法的温度为1200℃~1400℃,所述化学气相沉积法的时间为1小时~3小时。

[0032] 需要说明的是,步骤S1和步骤S2的顺序不做限定,可互换,也可同时进行。

[0033] 在步骤S3中,在氧化锆-石墨复合材料的表面进一步包覆无机锂复合物。所述氧化锆-石墨复合材料与混合物中的N-甲基吡咯烷酮的比例为(100g~200g):500mL。

[0034] 在步骤S4中,所述热处理的温度为250℃~350℃,所述热处理的时间为1小时~3小时。

[0035] 与现有技术相比较,本发明所述石墨复合负极材料及其制备方法具有以下优点:

[0036] 第一,将氧化锆通过化学气相沉积法沉积于石墨的表面或者中间,而实现了氧化锆掺杂至石墨。相较于在溶液中将锆或者锆的化合物与石墨混合相比,该得到的石墨复合负极材料中氧化锆与石墨之间的结合力较强,氧化锆在石墨中分布掺杂均匀。因此,得到的石墨复合负极材料的克容量及循环性能可得到提高。

[0037] 第二,在氧化锆-石墨复合材料的表面进一步包覆无机锂复合物,由于无机锂复合物中锂离子导电率高,锂离子与锂电池的电解液相容性高等优点,提高其大倍率条件下锂离子的传输速率。

[0038] 第三,无机锂复合物中的粘结剂在热处理之后发生分解而形成纳米/微米级别的孔洞,从而可提高石墨复合负极材料的吸液保液能力,从而提高锂离子电池的循环性能。

[0039] 另外,在无机锂复合物中的导电剂可提高石墨复合负极材料整体的导电率,从而进一步提高锂离子电池的倍率性能。

[0040] 该制备方法易于操作,利于工业化生产。

[0041] 以下,将结合具体的实施例对本发明所述石墨复合负极材料及其制备方法进一步说明。

[0042] 实施例1

[0043] 1)称取8g复合粘结剂(其中:5.6g聚偏氟乙烯、2g羧甲基纤维素钠及0.4g的碳酸乙烯酯)添加到500g的N-甲基吡咯烷酮中,分散均匀后,依次再添加3g的十二烷基苯磺酸钠、3g碳纳米管的导电剂,分散均匀后,再添加75g偏铝酸锂分散均匀后得到混合物A。

[0044] 2)在氩气气体保护下,将100g粒径为3μm石墨粉体放置在石英舟中,同时将5g粒径为300nm二氧化锆放置到加热口上,通过化学气相沉积法加热到1300℃,并保温2h,之后自然降温到室温,得到氧化锆-石墨复合材料B。

[0045] 3) 称取100g氧化锆-石墨复合材料B添加到500g混合物A中,混合均匀后,过滤,得到预制品。

[0046] 4) 将预制品转移到管式炉中,在氩气气氛条件下,升温到温度为300℃,并保温2h,之后自然降温至室温,并经过粉碎、分级得到石墨复合负极材料。

[0047] 实施例2

[0048] 1) 称取5g复合粘结剂(其中:2.5g聚偏氟乙烯、2.0g羧甲基纤维素钠及其0.5g的碳酸乙烯酯)添加到500g的N-甲基吡咯烷酮中,分散均匀后,依次再添加1g的十二烷基苯磺酸钠、0.5g石墨烯和0.5g碳纳米管组成的导电剂,分散均匀后,再添加50g锆酸锂和30g偏铝酸锂,分散均匀后得到混合物A。

[0049] 2) 在惰性气体保护下,将100g粒径为1.0μm石墨粉体放置在石英舟中,同时将1g粒径为100nm二氧化锆放置到加热口上,通过化学气相沉积法加热到1200℃,并保温3h,之后自然降温到室温,得到氧化锆-石墨复合材料B。

[0050] 3) 称取200g氧化锆-石墨复合材料B添加到500g混合物A中,混合均匀后,过滤,得到预制品。

[0051] 4) 将预制品转移到管式炉中,在氩气气氛条件下,升温到温度为250℃,并保温3h,之后自然降温至室温,并经过粉碎、分级得到石墨复合负极材料。

[0052] 实施例3

[0053] 1) 称取10g复合粘结剂(其中:7.9g聚偏氟乙烯、2g羧甲基纤维素钠及其0.1g的碳酸乙烯酯)添加到500份的N-甲基吡咯烷酮中,分散均匀后,依次再添加5g的十六烷基三甲基溴化铵、5g的气相生长碳纤维导电剂,分散均匀后,再添加70g钛酸锂分散均匀后得到混合物A。

[0054] 2) 在氩气气体保护下,将100g粒径为5.0μm石墨粉体放置在石英舟中,同时将10g粒径为500nm的二氧化锆放置到加热口上,通过化学气相沉积法加热到1400℃,并保温1h,之后自然降温到室温,得到氧化锆-石墨复合材料B。

[0055] 3) 称取150g复合材料B添加到500g混合物A中,混合均匀后,过滤,得到预制品。

[0056] 4) 将预制品转移到管式炉中,在氩气气氛条件下,升温到温度为350℃,并保温1h,之后自然降温到石墨,并经过粉碎、分级得到石墨复合负极材料。

[0057] 对比例1

[0058] 将100g天然石墨、5g二氧化锆、1g聚偏氟乙烯及500gN-甲基吡咯烷酮通过球磨机搅拌均匀后,转移到管式炉中,并在氩气气氛中,温度为1200℃烧结2h,之后自然降温到室温得到石墨复合材料。

[0059] 对比例2

[0060] 将100g天然石墨添加到实施例1制备出的混合物A中,混合均匀后,过滤,之后转移到管式炉中,在氩气气氛条件下,升温到温度为250℃,并保温3h,之后自然降温到石墨,并经过粉碎、分级得到石墨复合材料。

[0061] 对实施例1所得到的石墨复合负极材料进行形貌测试,结果见图1。由图1可见,石墨复合负极材料呈现类球形,大小较为均一,粒径为10微米~15微米。

[0062] 进一步的,将实施例1至3所得石墨复合负极材料和对比例1及对比例1所得石墨复合材料作为负极材料组装成扣式电池A1、A2、A3、B1和B2。制备方法如下:在负极材料中添加

粘结剂、导电剂及溶剂,进行搅拌制浆,涂覆在铜箔上,经过烘干、碾压制得。所用粘结剂为LA132粘结剂(具体为:丙烯腈和聚丙烯酸的交联物、分子量10万),导电剂SP(超级碳黑),溶剂为二次蒸馏水,其比例为:负极材料:SP:LA132:二次蒸馏水=95g:1g:4g:220mL;电解液是LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC(1:1),金属锂片为对电极,隔膜采用聚乙烯(PE),聚丙烯(PP)或聚乙丙烯(PEP)复合膜。模拟电池装配在充氢气的手套箱中进行,电化学性能在武汉蓝电CT2001A型电池测试仪上进行,充放电电压范围为0.005V至2.0V,充放电速率为0.1C。

[0063] 对该得到的扣式电池A1、A2、A3、B1和B2进行扣电测试,结果如表1所示。

[0064] 表1扣电测试结果对比

[0065]

扣电电池	A1	A2	A3	B1	B2
所采用的负极材料	实施例1	实施例2	实施例3	对比例1	对比例2
首次放电容量(mAh/g)	458.2	446.4	432.3	365.3	361.2
首次效率(%)	94.9	94.7	93.5	90.1	92.4

[0066] 由表1可以看出,实施例1至3所得负极材料制得的扣电电池的放电容量及首次效率都明显高于对比例1及对比例2。可见,本发明的石墨复合负极材料能使电池具有良好的放电容量和效率。这是因为:在石墨复合负极材料引入高容量的二氧化锗,从而可提高石墨复合负极材料的克容量。并且,石墨复合负极材料中的外壳部分无机锂复合物的锂离子导电率高,可为充放电过程中形成SEI提供充足的锂离子,从而可提高石墨复合负极材料的首次效率。另外,无机锂复合物中的导电剂具有电子导电率强的特性,提高其电子的传输速率,并可提高材料的克容量发挥。

[0067] 2) 软包电池测试

[0068] 分别以实施例1至3所得石墨复合负极材料和对比例1及对比例1所得石墨复合材料作为负极材料,以磷酸铁锂为正极材料,采用LiPF<sub>6</sub>/EC+DEC(体积比1:1)为电解液,Celgard 2400膜为隔膜,制备出5AH软包电池C1、C2、C3、D1、D2。并测试负极材料的循环性能(充放电倍率为1.0C/1.0C)、同时再进行倍率测试及直流内阻测试。倍率测试:倍率充电的标准为(0.5C、1.0C、2.0C、3.0C),放电倍率为0.3C。直流内阻测试方法:按照《Freed0mcar电池测试手册》测试其直流内阻,测试结果见表2、表3、表4。

[0069] 表2循环性能测试结果

[0070]

软包 电池	初始容量 保持率(%)	循环 200 次 保持率(%)	循环 300 次 保持率(%)	循环 400 次 保持率(%)	循环 500 次 保持率(%)
C1	100	98.27	97.52	95.34	93.65
C2	100	97.76	96.95	94.32	92.79
C3	100	97.48	96.75	94.15	92.67
D1	100	97.01	94.12	92.14	90.39

[0071]

D2	100	96.78	94.01	91.18	90.15
----	-----	-------	-------	-------	-------

[0072] 由表2可见,实施例1至3所得负极材料在各个阶段循环性能优于对比例1及对比例2。原因在于:石墨表面包覆无机锂复合物,无机锂复合物中锂离子导电率高,并可在充放电过程中提供充足的锂离子,从而提供其循环性能;同时外壳部分中粘结剂分解形成的纳米/微米孔洞,可提高石墨复合负极材料的吸液保液能力,从而提高石墨复合负极材料的循环性能。

[0073] 表3软包电池的倍率充电性能

[0074]

	倍率充电时间 (h)			
	t/0.5C	t/1.0C	t/2.0C	t/3.0C
实施例 1	3.767	2.432	1.478	1.011
实施例 2	3.865	2.543	1.529	1.143
实施例 3	3.879	2.567	1.609	1.215
对比例 1	4.234	2.987	1.976	1.587
对比例 2	4.389	3.122	2.321	1.823

[0075] 由表3可见,采用实施例1至3所得石墨复合负极材料制备的软包电池的倍率充电性能明显优于对比例1及对比例2,即,充电时间较短。原因在于:电池充电过程中需要锂离子的迁移,而无机锂复合物能够提供充足的锂离子,从而缩短充电时间,提高电池的倍率充电性能。

[0076] 表4软包电池的直流内阻比较

[0077]

	放电深度/电阻 (mΩ)								
	90%	80%	70%	60%	50%	40%	30%	20%	10%
实施例 1	1.72	1.74	1.81	1.84	1.92	1.96	1.97	2.06	2.11
实施例 2	1.73	1.75	1.85	1.89	1.98	2.03	2.07	2.11	2.16
实施例 3	1.75	1.78	1.88	1.94	2.04	2.08	2.13	2.19	2.24
对比例 1	1.92	1.94	2.05	2.15	2.21	2.34	2.41	2.47	2.55
对比例 2	1.97	1.99	2.11	2.21	2.29	2.41	2.52	2.61	2.78

[0078] 由表4可见,不同放电深度条件下,相较于对比例1及对比例2,采用实施例1至3石墨



复合负极材料得到的软包电池直流内阻得到降低。分析原因在于：本发明石墨复合负极材料中具有孔洞结构，而为锂离子能够提供大量的锂离子通道，并且，导电剂具有较强的吸液保液能力，有利于降低电池内阻。以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以对本发明进行若干改进和修饰，这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0079] 对所公开的实施例的上述说明，使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的，本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下，在其它实施例中实现。因此，本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例，而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

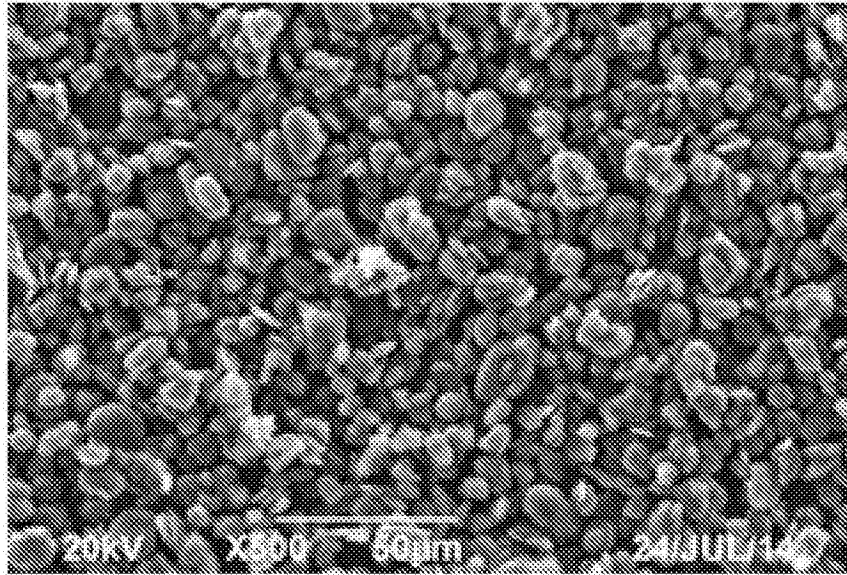


图1