



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114709398 A

(43) 申请公布日 2022. 07. 05

(21) 申请号 202210400774.8

(22) 申请日 2022.04.17

(71) 申请人 晖阳(贵州)新能源材料有限公司

地址 562409 贵州省黔西南布依族苗族自治州义龙新区鲁屯镇合营村二组(义龙大道旁)

(72) 发明人 杜辉玉

(74) 专利代理机构 贵阳东圣专利商标事务有限公司 52002

专利代理师 袁庆云

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

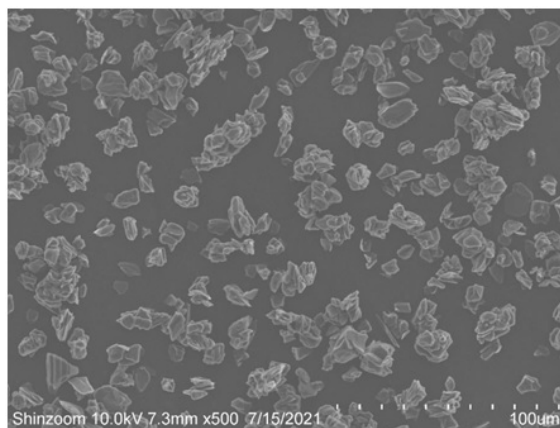
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料及其制备方法,复合材料呈核壳结构,内核为改性石墨,外壳为含硫快离子导体无定形碳材料,其中硫快离子导体为 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{S}_3$  ( $3 \geq x \geq 1, 3 \geq y \geq 1$ ), M为Zr, Al, V, Fe, B, Ni或Ti中的一种;以复合材料的质量100%计,所述外壳的质量占比为1~10%。所述外壳中,以质量百分比计,由10~50%含硫快离子导体和50~90%的无定形碳组成。将锂盐、金属化合物、硫化物添加到碳氢化合物中配制成溶液,喷雾干燥,碳化得到。本发明通过在改性石墨表面包覆含硫快离子导体提升材料的快充性能,提高首次效率及其循环性能。



1. 一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料, 呈核壳结构, 内核为改性石墨, 外壳为含硫快离子导体无定形碳材料, 其中硫快离子导体为 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{S}_3$  ( $3 \geq x \geq 1, 3 \geq y \geq 1$ ), M为Zr、Al、V、Fe、B、Ni或Ti中的一种; 以复合材料的质量100%计, 所述外壳的质量占比为1~10%。

2. 如权利要求1所述的一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料, 其中: 所述改性石墨为氧化人造石墨、氧化天然石墨, 氟化人造石墨或氟化天然石墨中的一种。

3. 如权利要求1所述的一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料, 其中: 所述外壳中, 以质量百分比计, 由10~50%含硫快离子导体和50~90%的无定形碳组成。

4. 一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 改性石墨的制备:

按照质量比100:10~50:10~50将石墨、高锰酸钾和五氧化二磷加入到98%浓硫酸或50%氢氟酸中, 在温度为50~100℃搅拌1~6h, 过滤, 洗涤至中性, 80℃真空干燥24h, 得到改性石墨;

(2) 包覆材料的制备:

按照1~3:1~3:3摩尔比称取锂盐、金属化合物、硫化物添加到碳氢化合物中配制成1~10wt%溶液, 球磨分散均匀后喷雾干燥, 得到包覆材料;

(3) 石墨复合材料的制备:

按照质量比1~5:5~9:100称取包覆材料、粘结剂、改性石墨混合均匀, 80℃真空干燥24h, 之后在惰性气体保护下, 在300~800℃进行低温热处理6~24小时, 然后冷却至室温后在惰性气体保护下, 以2800~3200℃进行催化石墨化高温处理24~48小时, 即得。

5. 如权利要求4所述的一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法, 其中: 所述步骤(2)中锂盐为氢氧化锂、碳酸锂、乙酸锂、氯化锂或硫酸锂中的一种。

6. 如权利要求4所述的一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法, 其中: 所述步骤(2)中金属化合物为二氧化锆、氯化锆、硫酸锆、硝酸锆, 乙酸铝、硝酸铝、氯化铝、硫酸铝, 偏矾酸铵、五氧化二钒、三氧化二钒、碳酸硼、三氧化二硼、二氧化钛、氯化钛、硝酸钛、硝酸铁、氯化铁、硫酸铁、硝酸镍、硫酸镍或氯化镍中的一种。

7. 如权利要求4所述的一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法, 其中: 所述步骤(2)中硫化物为硫酸钠或硫化钠中的一种。

8. 如权利要求4所述的一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法, 其中: 所述步骤(3)中粘结剂为石油沥青或煤沥青中的一种, 软化点80~250℃。

## 一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料技术领域,具体的说涉及一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料,同时还涉及该含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随时市场对锂离子电池续航里程及其快充性能要求的提高,要求锂离子电池所用负极材料在具有高能量密度的同时,材料的快充性能、循环性能也得到提高。目前市场化的锂离子电池负极材料主要以人造石墨、天然石墨为主,提升快充性能主要是在石墨表面包覆软碳或硬碳提升锂离子的嵌脱速率,但是仅仅能满足 $\leq 5C$ 的倍率充电能力,且材料的首次效率及其循环性能偏差。而提升材料的快充性能的同时,兼顾材料的首次效率和循环,需从材料的包覆方面进行改善,即包覆锂离子导电率高、结构稳定及循环性能优异的材料,而快离子导体具有锂离子导电率高、首次效率高及结构稳定等优点,却存在电子导电率差等缺陷。因此在材料表面包覆锂离子导电率高的快离子导体的同时,材料的电子导电率也需要得到改善。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的在于克服上述缺点而提供一种通过在改性石墨表面包富含硫快离子导体提升材料的快充性能,提高首次效率及其循环性能的含硫快离子导体包覆石墨复合材料。

[0004] 本发明的另一目的在于提供该含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法。

[0005] 本发明的一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料,呈核壳结构,内核为改性石墨,外壳为含硫快离子导体无定形碳材料,其中硫快离子导体为 $Li_xM_yS_3$  ( $3 \geq x \geq 1, 3 \geq y \geq 1$ ),  $M$ 为Zr, Al, V, Fe, B, Ni或Ti中的一种;以复合材料的质量100%计,所述外壳的质量占比为1~10%。

[0006] 所述改性石墨为氧化人造石墨、氧化天然石墨,氟化人造石墨或氟化天然石墨中的一种。

[0007] 所述外壳中,以质量百分比计,由10~50%含硫快离子导体和50~90%的无定形碳组成。

[0008] 本发明的一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 改性石墨的制备:

[0010] 按照质量比100:10~50:10~50将石墨、高锰酸钾和五氧化二磷加入到98%浓硫酸或50%氢氟酸中,在温度为50~100℃搅拌1~6h,过滤,洗涤至中性,80℃真空干燥24h,得到改性石墨;

[0011] (2) 包覆材料的制备:

[0012] 按照1~3:1~3:3摩尔比将取锂盐、金属化合物、硫化物添加到碳氢化合物中配制1~10wt%溶液,球磨分散均匀后喷雾干燥,得到包覆材料;

[0013] (3) 石墨复合材料的制备:

[0014] 按照质量比1~5:5~9:100称取包覆材料、粘结剂、改性石墨混合均匀,80℃真空干燥24h,之后在惰性气体保护下,在300~800℃进行低温热处理6~24小时,然后冷却至室温后在惰性气体保护下,以2800~3200℃进行催化石墨化高温处理24~48小时,即得。

[0015] 上述的一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法,其中:所述步骤(2)中锂盐为氢氧化锂、碳酸锂、乙酸锂、氯化锂或硫酸锂中的一种。

[0016] 上述的一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法,其中:所述步骤(2)中金属化合物为二氧化锆、氯化锆、硫酸锆、硝酸锆,乙酸铝、硝酸铝、氯化铝、硫酸铝,偏矾酸铵、五氧化二钒、三氧化二钒、碳酸硼、三氧化二硼、二氧化钛、氯化钛、硝酸钛、硝酸铁、氯化铁、硫酸铁、硝酸镍、硫酸镍或氯化镍中的一种。

[0017] 上述的一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法,其中:所述步骤(2)中硫化物为硫酸钠或硫化钠中的一种。

[0018] 上述的一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法,其中:所述步骤(3)中粘结剂为石油沥青或煤沥青中的一种,软化点80~250℃。

[0019] 本发明与现有技术相比,具有明显的有益效果,从以上技术方案可知:本发明采用改性石墨,是由于其含有环氧基和羟基,在电池充放电过程中,环氧基能够与来自负极的锂离子反应开环形成羟基锂,来提升材料的动力学性能及其首次效率;在材料表面包覆盖含硫快离子导体,利用快离子导体在充放电过程中锂离子传输速率快的特性提升材料的快充性能,同时硫原子能增大无定形碳的层间距,进一步提升材料的快充性能;且无定形碳高的电子导电性与快离子体高的离子导电性产生协同作用,改善材料的快充性能同时降低温升。

## 附图说明

[0020] 图1为实施例1得到的石墨复合材料的SEM图。

## 具体实施方式

[0021] 实施例1

[0022] 一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0023] (1) 氧化人造石墨的制备:

[0024] 将100g人造石墨、30g高锰酸钾和30g五氧化二磷加入到500ml,98%浓硫酸中,在温度为80℃搅拌均匀3h,过滤,去离子水洗涤至中性,80℃真空干燥24h,得到氧化人造石墨;

[0025] (2) 包覆材料的制备:

[0026] 称取14.8g碳酸锂(0.2mol)、24.6g二氧化锆(0.2mol)、23.4g硫酸钠(0.3mol)添加到507ml环己烷中配制成5wt%溶液,球磨分散均匀后喷雾干燥,得到包覆材料;

[0027] (3) 石墨复合材料的制备:

[0028] 称取3g包覆材料,7g石油沥青粘结剂(软化点250℃)及100g氧化人造石墨混合均匀,80℃真空干燥24h,之后在氩气惰性气体保护下,在500℃进行低温热处理12小时,然后冷却至室温后在氩气惰性气体保护下,以3000℃进行催化石墨化高温处理36小时,即得含硫快离子导体包覆石墨复合材料。

[0029] 实施例2

[0030] 一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0031] (1) 氧化人造石墨的制备:

[0032] 将100g人造石墨、10g高锰酸钾和10g五氧化二磷加入的500ml,50%氢氟酸中,在温度为50℃搅拌均匀6h,过滤,洗涤至中性,80℃真空干燥24h,得到氧化人造石墨;

[0033] (2) 包覆材料的制备:

[0034] 称取2.5g氢氧化锂(0.1mol)、28.3g硫酸锆(0.1mol)、23.4g硫化钠(0.3mol)添加到542ml环己烷中配制成10wt%溶液,球磨分散均匀后喷雾干燥,得到包覆材料;

[0035] (3) 石墨复合材料的制备:

[0036] 称取5g包覆材料,9g煤沥青(软化点200℃)粘结剂及100g氧化人造石墨混合均匀,80℃真空干燥24h,之后在氩气惰性气体保护下,在300℃进行低温热处理24小时,然后冷却至室温后在氩气惰性气体保护下,以2800℃进行催化石墨化高温处理48小时,得到含硫快离子导体包覆石墨复合材料。

[0037] 实施例3:

[0038] 一种含硫快离子导体包覆石墨复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0039] (1) 氧化人造石墨的制备:

[0040] 将100g人造石墨、50g高锰酸钾和50g五氧化二磷加入到500ml,98%浓硫酸中,在温度为100℃搅拌均匀1h,过滤,洗涤至中性,80℃真空干燥24h,得到氧化人造石墨;

[0041] (2) 包覆材料的制备:

[0042] 称取18g(0.3mol)氯化锂、61.2g(0.3mol)乙酸铝、23.4g硫酸钠(0.3mol)添加到500ml葡萄糖中配制成1wt%溶液,球磨分散均匀后喷雾干燥,得到包覆材料;

[0043] (3) 石墨复合材料的制备:

[0044] 称取1g包覆材料,5g石油沥青(软化点80℃)及其100g氧化人造石墨混合均匀,80℃真空干燥24h,之后在氩气惰性气体保护下,在800℃进行低温热处理6小时,然后冷却至室温后在氩气惰性气体保护下,以3200℃进行催化石墨化高温处理24小时,得到石墨复合含硫快离子导体包覆石墨复合材料材料。

[0045] 对比例:

[0046] 将100g人造石墨、30g高锰酸钾和30g五氧化二磷加入到500ml,98%浓硫酸中,在温度为80℃搅拌均匀3h,过滤,去离子水洗涤至中性,80℃真空干燥24h,得到氧化人造石墨;之后称取10g石油沥青(软化点200℃)粘结剂及其100g氧化人造石墨混合均匀,80℃真空干燥24h,之后再在氩气惰性气体保护下,在500℃进行低温热处理12小时,然后冷却至室温;之后在氩气惰性气体保护下,以3000℃进行石墨化高温处理36小时,得到石墨复合材料。

[0047] 性能测试:

[0048] (1) SEM测试

[0049] 实施例1得到的石墨复合材料的SEM图片如图1所示;由图中可以看出,材料呈现颗粒状结构,大小分布合理,造粒程度较好,粒径介于(10-15)μm之间。

[0050] (2) 扣式电池测试:

[0051] 分别将实施例1-3和对比例中所得锂离子电池负极材料组装成扣式电池A1、A2、

A3、B1；其制备方法为：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，导电剂SP，负极材料分别为实施例1-3和对比例制备出的负极材料，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，并制备出负极极片；电解液是 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}$  (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，模拟电池装配在充氮气的手套箱中进行，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。按照GBT-24533-2019《锂离子电池石墨类负极材料》标准测试首次放电容量、首次充放电效率、比表面积和倍率，测试结果如表1所示。

[0052] 表1

| 项目                             | 实施例 1 | 实施例 2 | 实施例 3 | 对比例   |
|--------------------------------|-------|-------|-------|-------|
| 首次放电容量<br>(mAh/g)              | 358.3 | 357.4 | 356.5 | 350.4 |
| 首次充放电效率 (%)                    | 96.5  | 95.6  | 95.4  | 92.1  |
| 比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) | 3.2   | 3.4   | 3.1   | 1.5   |
| 倍率 (3C/0.2C)                   | 98.3% | 98.1% | 97.8% | 93.1% |

[0054] 从表1可以看出，采用实施例1-3所得石墨复合材料的锂离子电池的首次放电容量及首次充放电效率明显高于对比例。实验结果表明，本发明实施例通过在材料外表面包覆快离子导体，为首次充放电过程中提供锂离子，从而提高其首次效率；并依靠氧化人造石墨的多孔结构(高的比表面积)，提高锂离子的嵌出通道，提高其倍率性能。

### [0055] (3) 软包电池制作与测试

[0056] 以实施例1-3和对比例制备出的材料作为负极材料。以三元材料( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ )为正极，以 $\text{LiPF}_6$  (溶剂为EC+DEC，体积比1:1，浓度1.3mol/L)为电解液，celegard2400为隔膜制备出2Ah软包电池C1、C2、C3、D1，即得到三元锂电池。

[0057] 测试上述软包电池的倍率性能，充放电电压范围2.8~4.2V，温度 $25 \pm 3.0^\circ\text{C}$ ，以1.0C、3.0C、5.0C、10.0C进行充电，以1.0C进行放电。其结果见表2。

[0058] 表2

| 型号     | 倍率       | 1C    | 3C    | 5C    | 10C   |
|--------|----------|-------|-------|-------|-------|
|        | 电流 (A)   | 2     | 6     | 10    | 20    |
| [0059] | 容量 (Ah)  | 2.08  | 2.04  | 1.99  | 1.93  |
|        | 充电比例 (%) | 100   | 97.99 | 95.59 | 92.93 |
|        | 恒流比 (%)  | 94.91 | 94.79 | 93.93 | 87.24 |
|        | 温度 (°C)  | 27.9  | 28.2  | 29.1  | 32.8  |
|        | 容量 (Ah)  | 2.08  | 2.02  | 1.98  | 1.91  |
| [0060] | 充电比例 (%) | 100   | 97.19 | 95.19 | 92.04 |
|        | 恒流比 (%)  | 94.91 | 94.69 | 93.83 | 87.14 |
|        | 温度 (°C)  | 27.9  | 28.9  | 31.1  | 34.8  |
|        | 容量 (Ah)  | 2.08  | 2.02  | 1.98  | 1.91  |
| [0061] | 充电比例 (%) | 100   | 97.09 | 95.01 | 91.94 |
|        | 恒流比 (%)  | 94.31 | 94.19 | 93.03 | 86.54 |
|        | 温度 (°C)  | 27.9  | 28.2  | 31.1  | 35.8  |
|        | 容量 (Ah)  | 2.08  | 2.00  | 1.91  | 1.83  |
| [0062] | 充电比例 (%) | 100   | 95.99 | 91.59 | 87.93 |
|        | 恒流比 (%)  | 91.91 | 89.79 | 87.93 | 82.24 |
|        | 温度 (°C)  | 29.2  | 32.1  | 34.9  | 38.5  |
|        | 容量 (Ah)  | 2.08  | 2.00  | 1.91  | 1.83  |

[0061] 由表2可知,实施例1-3中软包电池的倍率充电性能明显优于对比例,即充电时间较短,分析原因在于:电池充电过程中需要锂离子的迁移,而实施例中的负极材料具有较多的孔洞结构,为锂离子的嵌出提供较多通道,从而提高其倍率性能,同时包覆层含有快离子导体提高其离子的传输速率,并提高其倍率性能。

[0062] (4) 极片吸液保液能力及其循环测试

[0063] 将实施例1-3和对比例中制备锂离子电池时得到的负极极片按照如下方法测试吸液速度:在手套箱中,选取1cm×1cm的负极极片,在滴定管中吸入电解液,并滴定在极片上,直至电解液在极片表面明显无电解液时终止,记下时间和电解液的滴加量,即得吸液速度。保液率的测试方法:按照极片参数计算出理论注液量m1,并将极片放置到理论电解液中,放置24h,称量出极片吸收的电解液m2,最后得到保液率=m2/m1\*100%。

[0064] 循环测试标准:2C/2C, 25±3℃, 2.8-4.2V;

[0065] 测试结果见表3。

[0066] 表3

|        | 项目    | 吸液速度     | 保液率(24h 电解液量/0h 循环性能(2C/2C, 500 | 周)    |
|--------|-------|----------|---------------------------------|-------|
|        |       | (mL/min) | 电解液量)                           |       |
| [0067] | 实施例 1 | 9.1      | 94.8%                           | 94.5% |
|        | 实施例 2 | 8.6      | 94.1%                           | 94.3% |
|        | 实施例 3 | 8.1      | 93.8%                           | 94.1% |
| [0068] | 对比例   | 4.2      | 85.1%                           | 91.8% |

[0069] 由表3可以看出,实施例1-3制备出的负极极片的吸液能力明显优于对比例1,其原因为石墨负极材料具有孔洞结构且具有高的比表面积,提高其材料的吸液保液能力。同时材料表面包覆快离子导体,具有结构稳定提升锂离子的离子传输速率,提升循环性能。

[0070] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非对本发明作任何形式上的限制,任何未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

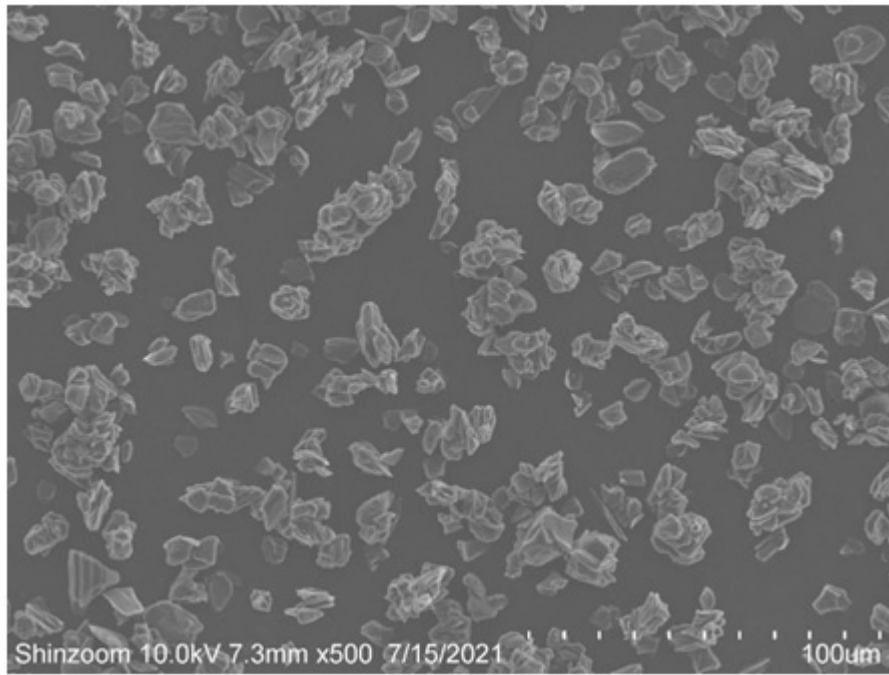


图1