



(21) 申请号 202310790053.7

(22) 申请日 2023.06.30

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 116759552 A

(43) 申请公布日 2023.09.15

(73) 专利权人 南京航空航天大学

地址 211106 江苏省南京市江宁区将军大道29号

(72) 发明人 张校刚 王盈来 窦辉

(74) 专利代理机构 杭州天勤知识产权代理有限公司 33224

专利代理师 胡红娟

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 10/42 (2006.01)

C01B 32/05 (2017.01)

C01B 32/205 (2017.01)

(56) 对比文件

CN 105932281 A, 2016.09.07

CN 113830761 A, 2021.12.24

CN 114899357 A, 2022.08.12

审查员 冯婷

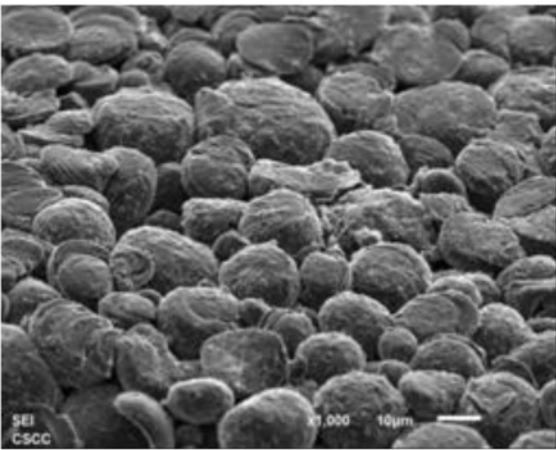
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

一种快充复合型石墨材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种快充复合型石墨材料及其制备方法和应用,涉及石墨材料技术领域,快充复合型石墨材料的制备方法包括以下步骤:(1)将单颗粒生料与树脂混合均匀,得到混合料,所述的单颗粒生料为单颗粒人造石墨或中间相碳微球;(2)将混合料进行四阶段热处理得到所述的快充复合型石墨材料;第一阶段热处理的温度为100℃~550℃,第二阶段热处理的温度为1000℃~1500℃,第三阶段热处理的温度为2700℃~3200℃,第四阶段热处理逐渐降低加热功率,自然冷却。该快充复合型石墨材料具有高克容量、高效率 and 快充特性,进一步利用该快充复合型石墨材料制备得到的电池芯内阻小、大倍率充放电性能强、具有长循环性能。



1. 一种二次快充型电池芯, 其特征在于, 包括正极片、负极片、隔膜和有机电解液;

所述的正极片包括正极集流体、正极活性物质和粘结剂, 正极活性物质包括磷酸铁锂和导电剂; 磷酸铁锂、导电剂和粘结剂的质量比为92~95:2~4:3~4; 所述的正极片双面面密度 $\leq 360\text{g/m}^2$, 压实密度 $\leq 1.5\text{g/cm}^3$;

所述的负极片包括负极集流体和设置于负极集流体表面的复合涂层, 复合涂层从内至外包括涂炭层、人造石墨层和快充复合型石墨材料层;

所述的涂炭层的厚度为 $0.2\mu\text{m}\sim 2\mu\text{m}$; 所述的人造石墨层的厚度为 $3\mu\text{m}\sim 80\mu\text{m}$; 所述的快充复合型石墨材料层的厚度为 $20\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$;

所述的涂炭层包括导电剂和粘结剂, 导电剂和粘结剂的质量比为60~85:15~40;

所述的人造石墨层包括人造石墨、导电剂和粘结剂, 人造石墨、导电剂和粘结剂的质量比为94~98:1~3:1~3;

所述的快充复合型石墨材料层包括快充复合型石墨材料、导电剂和粘结剂, 快充复合型石墨材料、导电剂和粘结剂的质量比为90~93:4~5:3~5;

所述的导电剂选自导电炭黑、VGCF、碳纳米管、石墨烯中的一种或多种;

所述的粘结剂选自聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚偏四氟乙烯、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、聚丙烯酸丁酯、聚丙烯酸、聚乙二醇中的一种或多种;

所述的负极片双面面密度 $\leq 200\text{g/m}^2$, 压实密度 $\leq 1.55\text{g/cm}^3$;

所述的快充复合型石墨材料具有核壳结构, 以人造石墨或中间相碳微球为核, 以硬碳为壳, 制备方法包括以下步骤:

(1) 将单颗粒生料与树脂混合均匀, 得到混合料, 所述的单颗粒生料为单颗粒人造石墨或中间相碳微球;

(2) 将混合料进行四阶段热处理得到所述的快充复合型石墨材料; 第一阶段热处理的温度为 $100^\circ\text{C}\sim 550^\circ\text{C}$, 第二阶段热处理的温度为 $1000^\circ\text{C}\sim 1500^\circ\text{C}$, 第三阶段热处理的温度为 $2700^\circ\text{C}\sim 3200^\circ\text{C}$, 第四阶段热处理逐渐降低加热功率, 自然冷却; 第一阶段热处理的时间为3 h ~20 h; 第二阶段热处理的时间为2 h ~4 h; 第三阶段热处理过程中, 用时30 h ~50 h升温至 $2700^\circ\text{C}\sim 3200^\circ\text{C}$, 再保温10 h ~15h;

按隔膜/负极片/隔膜/正极片进行软绕或叠片, 经与外端子连接并封装、注液、化成、分容形成所述的二次快充型电池芯。

2. 根据权利要求1所述的二次快充型电池芯, 其特征在于, 所述的单颗粒生料的粒径D50的范围为: $7\text{微米}\leq D50\leq 12\text{微米}$ 。

3. 根据权利要求1所述的二次快充型电池芯, 其特征在于, 所述的树脂包括 β 树脂、酚醛树脂、环氧树脂、脲醛树脂、聚丙烯酸树脂、乙烯基酯、双马来酰胺、氰酸酯、三聚氰胺甲醛树脂、呋喃树脂或有机硅树脂; 所述的混合料中, 单颗粒生料与树脂的质量比为85-99.5:0.5-15。

一种快充复合型石墨材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及石墨材料技术领域,具体涉及一种快充复合型石墨材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 快充和长寿命是锂离子电池行业发展的瓶颈也是研究热点所在。目前的快充锂离子电池仍不能很好的平衡满足快充电池对能量密度、充电时间、使用寿命等的需求。石墨本身具有晶体化层状结构特征,其理论层间距小,无法满足大电流充电的要求,在快速充电时存在析锂风险,给电池和整个用电系统带来严重的安全隐患,现有技术中通常对石墨材料进行改性、包覆等处理以期制备得到大容量长循环的石墨负极材料。

[0003] 公开号为CN113697804A的中国专利文献公开了一种快充高首效硬碳/人造石墨负极材料及其制备方法,该发明将含碳原材料进行热处理,得硬碳材料;将所述硬碳材料粉碎,然后与包覆剂混合均匀,进行热处理,制得包覆硬碳材料;将所述包覆硬碳材料进行石墨化高温热处理,完成后即得所述快充高首效硬碳人造石墨负极材料。该制备方法选择硬碳作为主体,以提升负极材料的容量和快充性能;通过在硬碳表面包覆石墨降低硬碳比表面积、减少副反应,进而减少不可逆容量,提升首效;经过高温处理,减少硬碳中残留有缺陷结构,提升首效和循环稳定性。但该材料的首次效率虽然得到提升,但是会降低材料的倍率性能和循环性能。

[0004] 公开号为CN106654235A的中国专利文献公开了一种复合石墨材料、其制备方法及其用途,该复合石墨材料的制备方法包括:(1)将活化的天然石墨、人造石墨前驱体和沥青混合均匀,于惰性气氛下融合造粒;(2)将融合造粒产物与石墨化催化剂混合均匀,进行高温石墨化,得到复合石墨材料。利用该复合石墨材料制备的电极片具有压实密度高、电极片吸液速率快且对电解液兼容性好的优点,但成品电池常温充放电循环500周的容量保持率欠佳。

[0005] 公开号为CN115706230A的中国专利文献公开了一种复合石墨负极材料、负极片和锂离子电池,该复合石墨负极材料包括石墨颗粒和包覆于石墨颗粒表面的包覆层,并对复合石墨的比表面积变化率范围和复合石墨的粒径D50变化率范围做了限定。但是该发明在本质上并未解决天然石墨循环性能差且在循环过程中产气鼓胀的特性,仅仅是对天然石墨应用的改性提升,故其循环性能得不到大幅度的改观。

[0006] 虽然上述现有技术对石墨材料进行改性、修饰来制备得到性能优异的锂离子电池,但是其仍存在需要改进之处,因此,有必要开发出一种快充复合型石墨材料以期实现综合性能最优(高倍率、长寿命、高效率)。

发明内容

[0007] 本发明提供了一种快充复合型石墨材料的制备方法,通过对单颗粒生料与树脂组成的混合料进行四阶段热处理,制备得到具有高克容量、高效率 and 快充特性的快充复合型

石墨材料,进一步利用该快充复合型石墨材料制备得到的负极片具有膨胀小、适应快速接受锂离子充电特性,制备得到的电池芯内阻小、大倍率充放电性能强、具有长循环性能。

[0008] 具体采用的技术方案如下:

[0009] 一种快充复合型石墨材料的制备方法,包括以下步骤:

[0010] (1) 将单颗粒生料与树脂混合均匀,得到混合料,所述的单颗粒生料为单颗粒人造石墨或中间相碳微球;

[0011] (2) 将混合料进行四阶段热处理得到所述的快充复合型石墨材料;第一阶段热处理的温度为 $100^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$,第二阶段热处理的温度为 $1000^{\circ}\text{C} \sim 1500^{\circ}\text{C}$,第三阶段热处理的温度为 $2700^{\circ}\text{C} \sim 3200^{\circ}\text{C}$,第四阶段热处理逐渐降低加热功率,自然冷却。

[0012] 本发明方法对单颗粒生料与树脂组成的混合料进行四阶段热处理,第一阶段热处理使树脂软化熔融并与单颗粒生料包覆一体,同时去除水分、小分子挥发物等;第二阶段热处理保证外层包覆物的碳化,第三阶段热处理为温度爬坡及高温石墨化过程,第四阶段热处理逐渐降低加热功率,自然冷却能够防止快速降温导致的裂纹,保护材料的结构;从而制备得到类球形、以人造石墨或中间相碳微球为核,以硬碳为壳的快充复合型石墨材料。

[0013] 优选的,所述的单颗粒生料的粒径D50的范围为: $7\mu\text{m} \leq \text{D50} \leq 12\mu\text{m}$;上述范围内的单颗粒生料,能够保证制得的复合型石墨材料具有倍率性能优异、适应锂离子在充放电过程中快速脱嵌的能力。

[0014] 优选的,所述的树脂包括 β 树脂、酚醛树脂、环氧树脂、脲醛树脂、聚丙烯酸树脂、乙烯基酯、双马来酰胺、氰酸酯、三聚氰胺甲醛树脂、呋喃树脂或有机硅树脂等。

[0015] 优选的,所述的混合料中,单颗粒生料与树脂的质量比为85-99.5:0.5-15。

[0016] 优选的,第一阶段热处理的时间为3h~20h;第二阶段热处理的时间为2h~4h;第三阶段热处理过程中,用时30h~50h升温至 $2700^{\circ}\text{C} \sim 3200^{\circ}\text{C}$,再保温10h~15h。

[0017] 本发明还提供了所述的快充复合型石墨材料的制备方法制得的快充复合型石墨材料,所述的快充复合型石墨材料呈类球形,具有核壳结构,以人造石墨或中间相碳微球为核,以硬碳为壳。

[0018] 所述的快充复合型石墨材料中,壳层的厚度为3~500nm。

[0019] 本发明还提供了一种负极片,包括所述的快充复合型石墨材料。

[0020] 优选的,所述的负极片包括负极集流体和设置于负极集流体表面的复合涂层,复合涂层从内至外包括涂炭层、人造石墨层和快充复合型石墨材料层;所述的涂炭层的厚度为 $0.2\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$;所述的人造石墨层的厚度为 $3\mu\text{m} \sim 80\mu\text{m}$;所述的快充复合型石墨材料层的厚度为 $20\mu\text{m} \sim 100\mu\text{m}$;

[0021] 本发明设计特定结构的多层极片,能够提升负极片的锂离子脱嵌能力、降低界面转移阻抗。

[0022] 优选的,所述的涂炭层包括导电剂和粘结剂,导电剂和粘结剂的质量比为60~85:15~40;

[0023] 优选的,所述的人造石墨层包括人造石墨、导电剂和粘结剂,人造石墨、导电剂和粘结剂的质量比为94~98:1~3:1~3;

[0024] 优选的,所述的快充复合型石墨材料层包括快充复合型石墨材料、导电剂和粘结剂,快充复合型石墨材料、导电剂和粘结剂的质量比为90~93:4~5:3~5;

[0025] 具体的,所述的导电剂选自导电炭黑、科琴黑、VGCF、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、石墨烯中的一种或多种;

[0026] 具体的,所述的粘结剂选自聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯腈、聚偏四氟乙烯,聚乙烯醇,聚四氟乙烯、羧甲基纤维素钠、丁苯橡胶、聚丙烯酸丁脂、聚丙烯酸、聚乙二醇中的一种或多种;

[0027] 优选的,所述的负极片双面面密度 $\leq 200\text{g/m}^2$,压实密度 $\leq 1.55\text{g/cm}^3$ 。

[0028] 本发明还提供了一种二次快充型电池芯,包括正极片、所述的负极片、隔膜和有机电解液;

[0029] 所述的正极片包括正极集流体、正极活性物质和粘结剂,正极活性物质包括磷酸铁锂和导电剂;磷酸铁锂、导电剂和粘结剂的质量比为 $92 \sim 95:2 \sim 4:3 \sim 4$;所述的正极片双面面密度 $\leq 360\text{g/m}^2$,压实密度 $\leq 1.5\text{g/cm}^3$;

[0030] 进一步优选的,所述的正极片双面面密度为 $200\text{g/m}^2 \sim 260\text{g/m}^2$;所述的负极片双面面密度 $\leq 150\text{g/m}^2$,压实密度 $\leq 1.45\text{g/mm}^3$;

[0031] 按隔膜/负极片/隔膜/正极片进行软绕或叠片,经与外端子连接并封装、注液、化成、分容形成所述的二次快充型电池芯。

[0032] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0033] (1) 本发明提供了一种快充复合型石墨材料的制备方法,通过对单颗粒生料与树脂组成的混合料进行四阶段热处理,制备得到具有高克容量、高效率和快充特性的快充复合型石墨材料;

[0034] (2) 本发明的负极片中,涂炭层能够降低负极活性材料与集流体界面的电荷转移阻抗,同时针对负极活性材料特性,通过梯度活性物质设计或多层涂布手段保障负极的动力学性能发挥,以达到快充特性,同时为构造高孔隙率、强动力学膜片对涂布面密度负载量和压实密度进行了优化,将负极材料性能发挥最优且利于低成本长循环、快充特性;

[0035] (3) 本发明利用所述的快充复合型石墨材料制备的电池芯满足5C快充,10C快放性能,尤其常温5C循环2000次保持率81.8%,2C循环8000次保持率73.0%,表现出优异的倍率及长循环特性。

附图说明

[0036] 图1为实施例1制得的快充复合型石墨材料的SEM图。

[0037] 图2为实施例2制得的快充复合型石墨材料的SEM图。

[0038] 图3为实施例2制得的快充复合型石墨材料的XRD图。

[0039] 图4为实施例4制得的负极片的结构示意图,其中,附图标记1为负极集流体,2为涂炭层,3为人造石墨层,4为快充复合型石墨材料层。

[0040] 图5为实施例5制得的电池芯的充电曲线。

[0041] 图6为实施例5制得的电池芯的放电曲线。

[0042] 图7为实施例5制得的电池芯的倍率循环图。

[0043] 图8为实施例5制得的电池芯的循环曲线。

具体实施方式

[0044] 下面结合实施例与附图,进一步阐明本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明,而不适用于限制本发明的范围。下列实施例中未注明具体条件的操作方法,通常按照常规条件,或按照制造厂商所建议的条件。

[0045] 实施例中,单颗粒人造石墨购买于上海杉杉科技有限公司,中间相碳微球购买于中钢碳素化学股份有限公司,单颗粒人造石墨和中间相碳微球的粒径范围均为 $7\mu\text{m}\leq D_{50}\leq 12\mu\text{m}$ 。

[0046] 实施例1

[0047] (1) 将中间相碳微球与酚醛树脂以质量比20:1混合均匀,得到混合料;

[0048] (2) 将混合料进行四阶段热处理得到所述的快充复合型石墨材料;第一阶段热处理的温度为 550°C ,时间为3h;第二阶段热处理的温度为 1200°C ,时间为3h;第三阶段热处理过程中,用时36h升温至 2800°C ,再保温12h,第四阶段热处理逐渐降低加热功率,自然冷却。

[0049] 本实施例制得的快充复合型石墨材料的SEM图如图1所示,该快充复合型石墨材料为球型结构,颗粒较为规整,其球型表面有疏松多孔的结构。

[0050] 实施例2

[0051] (1) 将单颗粒人造石墨与 β 树脂以质量比15:1混合均匀,得到混合料;

[0052] (2) 将混合料进行四阶段热处理得到所述的快充复合型石墨材料;第一阶段热处理的温度为 120°C ,时间为18h;第二阶段热处理的温度为 1300°C ,时间为3h,第三阶段热处理过程中,用时40h升温至 3000°C ,再保温10h,第四阶段热处理逐渐降低加热功率,自然冷却。

[0053] 本实施例制得的快充复合型石墨材料的SEM图如图2所示,其球型表面较为光滑,颗粒分布均匀,XRD图如图3所示,从图中可以看出, 23° 处的特征峰表面其具备硬碳,为包覆层表征;从 $40^{\circ}\sim 50^{\circ}$ 及 $25\sim 28^{\circ}$ 特征峰可以观察得出其具有人造石墨特性。

[0054] 实施例3

[0055] (1) 将单颗粒人造石墨与环氧树脂以质量比9:1混合均匀,得到混合料;

[0056] (2) 将混合料进行四阶段热处理得到所述的快充复合型石墨材料;第一阶段热处理的温度为 105°C ,时间为20h;第二阶段热处理的温度为 1500°C ,时间为2h,第三阶段热处理过程中,用时30h升温至 2900°C ,再保温10h,第四阶段热处理逐渐降低加热功率,自然冷却。

[0057] 实施例4

[0058] 制备结构如图4所示的负极片,该负极片包括负极集流体1和设置于负极集流体1表面的复合涂层,复合涂层从内至外包括涂炭层2、人造石墨层3和快充复合型石墨材料层4;

[0059] 首先将导电炭黑和聚丙烯酸以质量比为70:30混合制备得到涂炭浆料,对负极集流体进行涂布,制备得到目标厚度为1微米的涂炭层;再将人造石墨、导电炭黑和聚偏四氟乙烯以质量比95.5:1.5:3混合,制备得到人造石墨层浆料,将人造石墨层浆料涂覆在涂炭层的表面,制备得到目标厚度为10微米的人造石墨层;再将实施例1得到的快充复合型石墨材料、导电炭黑、碳纳米管和聚偏二氟乙烯HSV900以质量比93:3:1:3混合,制备得到人造快充复合型石墨材料层浆料,将人造快充复合型石墨材料层浆料涂覆在人造石墨层的表面,

制备得到目标厚度为30微米的人造快充复合型石墨材料层,得到负极片,并优化负极片双面密度为 $138\text{g}/\text{m}^2$,压实密度为 $1.43\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0060] 实施例5

[0061] 制备包括正极集流体、正极活性物质和粘结剂的正极片,其中正极活性物质包括磷酸铁锂和导电剂;磷酸铁锂、导电剂和粘结剂的质量比为995:2:3;优化正极片双面面密度为 $256\text{g}/\text{m}^2$,压实密度为 $2.25\text{g}/\text{cm}^3$;

[0062] 制备方形铝壳55Ah电池芯:将隔膜(干法单拉,三层共挤16微米隔膜)、实施例4得到的负极片、隔膜、正极片通过卷绕或叠片方式形成卷芯,正负极通过超声焊接引出端子,通过激光焊进行壳体密封,电芯干燥后(正极片水分控制:卡尔费舍尔水分测试仪 200°C 条件下 $\leq 300\text{PPM}$)进行注液,静置浸润后进入化成,二次补液后壳体密封,电芯老化、分容,得到所述的二次快充型电池芯。

[0063] 对该电池芯进行倍率充电测试,充放电电压范围: $2.5 \sim 3.65\text{V}$,常温条件下进行1C/1C充放电,2C/1C充放电,3C/1C充放电,4C/1C充放电,5C/1C充放电,中间静置时间为30min,结果如图5所示,表明该电池芯具备1C至5C的倍率充电能力,其5C充电容量/1C充电容量 $\geq 96\%$,显示较好的倍率充电性能;

[0064] 对该电池芯进行倍率放电测试,充放电电压范围: $2.5 \sim 3.65\text{V}$,常温条件下进行1C/1C充放电,1C/2C充放电,1C/3C充放电,1C/4C充放电,1C/5C充放电,1C/6C充放电,1C/7C充放电,1C/8C充放电,1C/9C充放电,1C/10C充放电,中间静置时间为30min,结果如图6所示,表明电芯具备1C至10C的倍率放电能力,其5C放电容量/1C放电容量 $\geq 99\%$,10C放电容量/1C放电容量 $\geq 96\%$,显示较好的倍率放电性能;

[0065] 对不同批次按同种方法制备的两个电池芯参照GB31484倍率循环5C(1C=55A)测试,充放电电压范围: $2.5 \sim 3.65\text{V}$,常温5C/5C条件下,中间静置30min,如此往复进行循环测试,从图7的5C充放电曲线可以看出,该电池芯循环2000次保持率 $\geq 86\%$,表现出优异的倍率循环特性,同时两个电池芯性能差别不大,说明本发明方法重现性好。

[0066] 对该电池芯参照GB36276进行倍率2P(1P=176W)循环测试,充放电电压范围: $2.5 \sim 3.65\text{V}$,常温2P/2P条件下,中间静置30min,如此往复进行循环测试,从图8的循环曲线可以看出,电芯循环8000次保持率 $\geq 73.0\%$,表现出优异的循环特性。

[0067] 对比例1

[0068] 本实施例中负极片的制备方法与实施例4的区别仅在于,利用中间相碳微球代替快充复合型石墨材料制备负极片;并按照实施例5中的步骤制备得到方形铝壳55Ah电池芯;测试结果表明,该电池芯倍率可满足5C充/10C放电能力,但其循环性能5C循环1000次保持率80%,2P循环3500次保持率80%。

[0069] 对比例2

[0070] 本实施例中复合型石墨材料与实施例1中的快充复合型石墨材料的区别仅在于,利用中钢碳素化学股份有限公司的MG11代替实施例1中的中间相碳微球;进一步的,负极片的制备方法与实施例4的区别仅在于,负极集流体表面的涂层仅为复合型石墨材料层;并按照实施例5中的步骤制备得到方形铝壳55Ah电池芯;测试结果表明,该电池芯倍率可满足5C充电容量/1C充电容量=93%,10C放电容量/1C放电容量=95%,循环性能5C循环同样条件下2000次70%保持率,2P循环5000次保持率80%。

[0071] 以上所述的实施例对本发明的技术方案进行了详细说明,应理解的是以上所述的仅为本发明的具体实施例,并不用于限制本发明,凡在本发明的原则范围内所做的任何修改、补充或类似方式替代等,均应包含在本发明的保护范围之内。

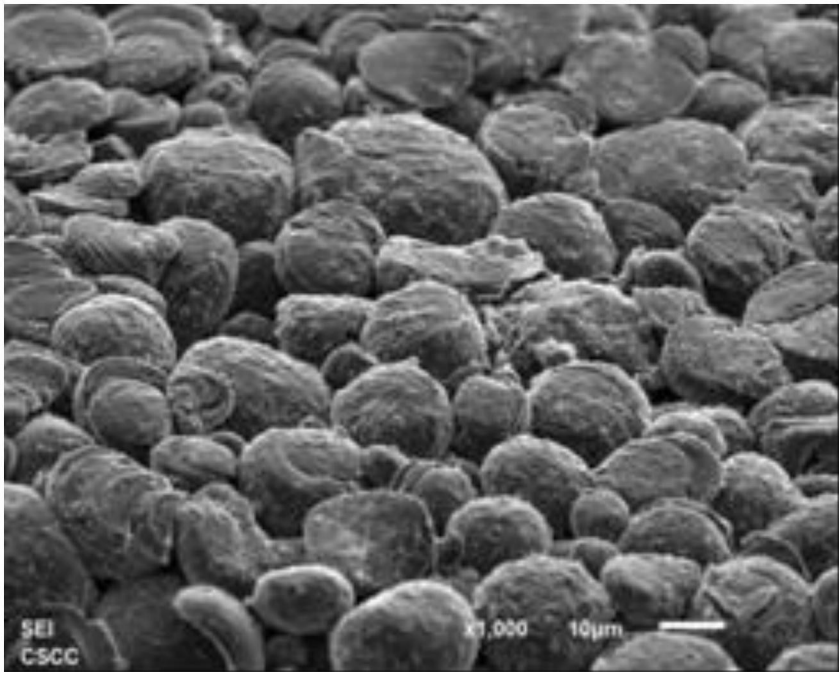


图1

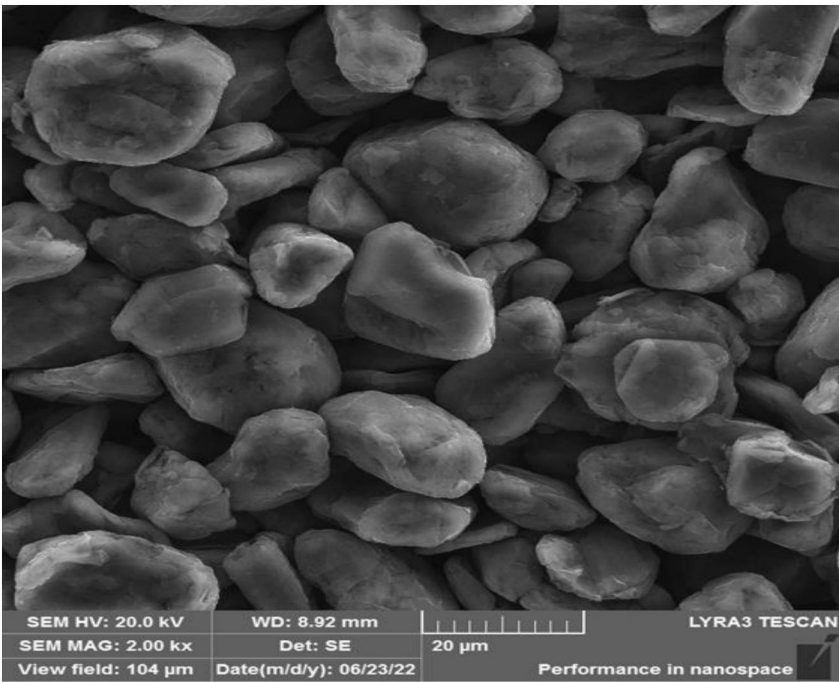


图2

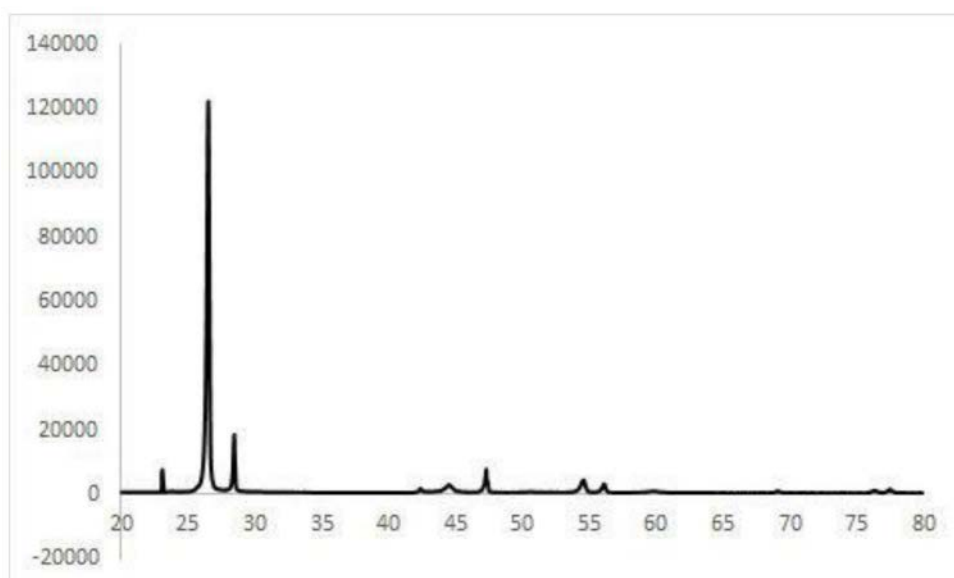


图3

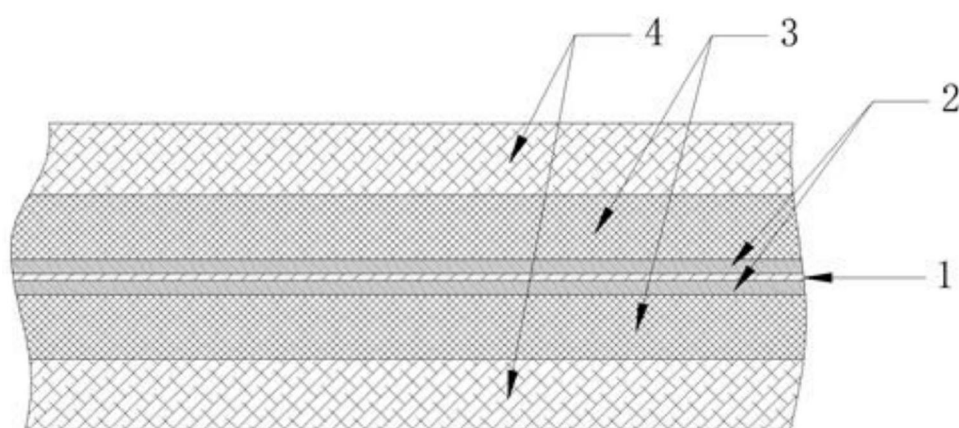


图4

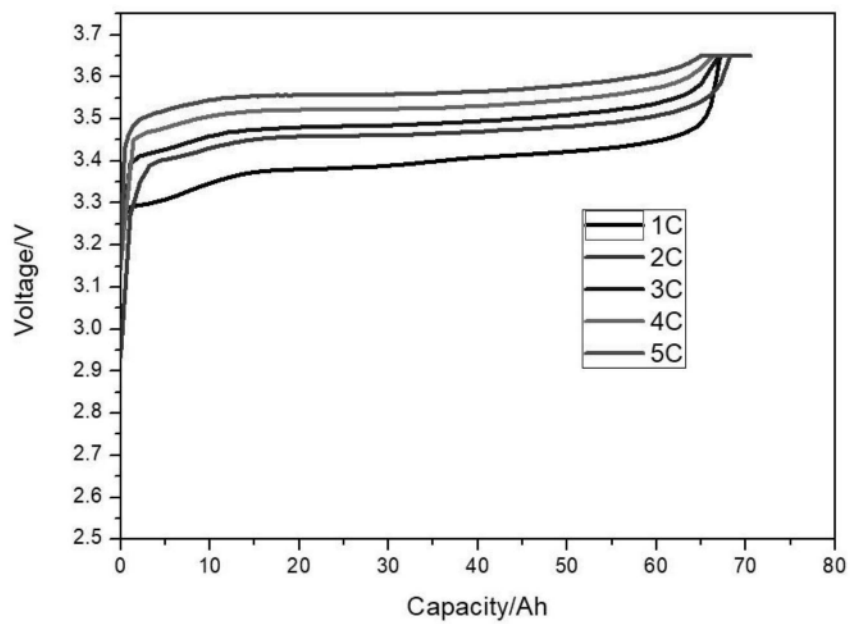


图5

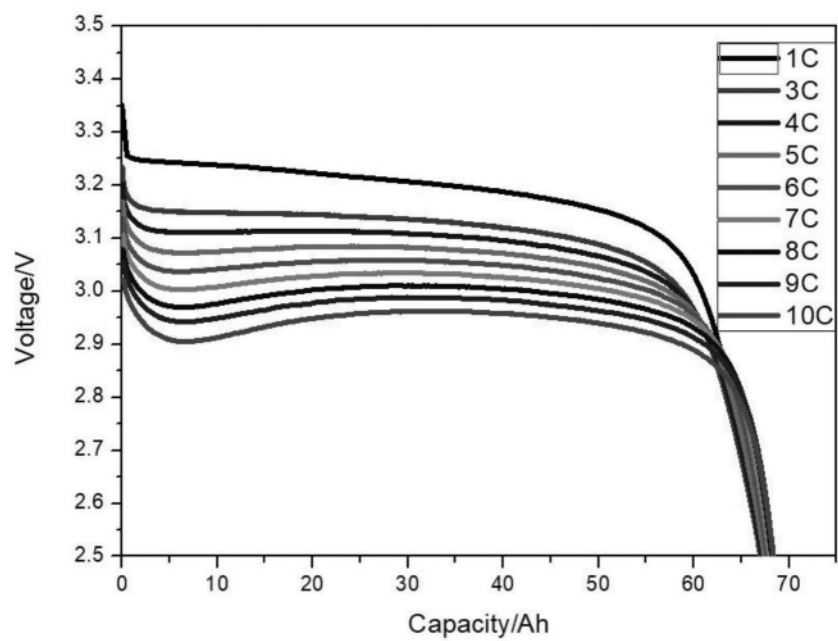


图6

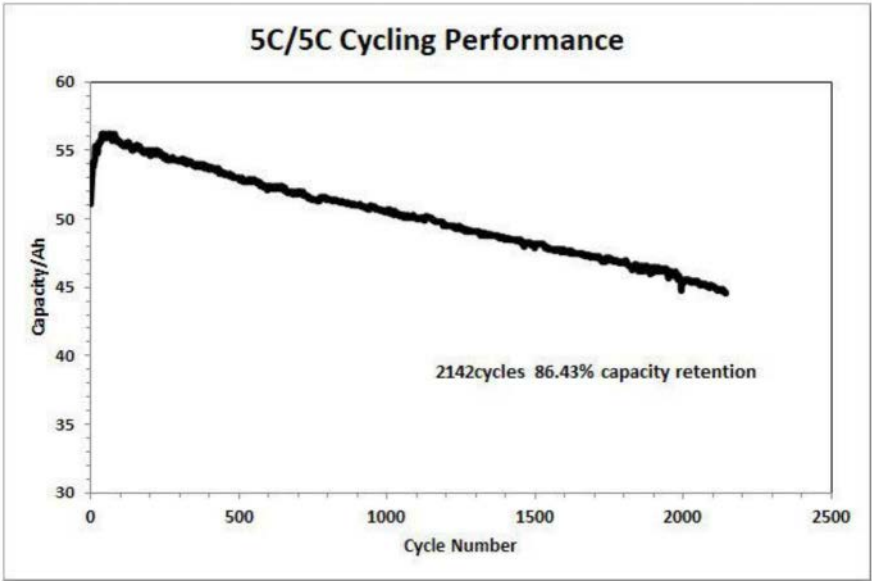


图7

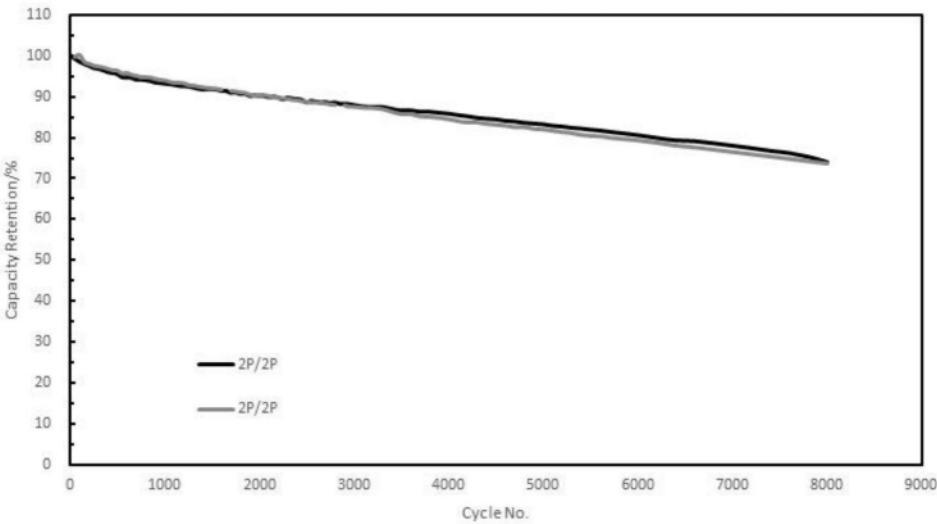


图8