



(21) 申请号 202411527514.2

(22) 申请日 2024.10.30

(71) 申请人 高能时代(深圳)新能源科技有限公司

地址 518100 广东省深圳市龙岗区横岗街
道六约北社区深竹路2号厂房301

(72) 发明人 赖熠珠 李浩东 孙振 罗明

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有
限公司 44205

专利代理师 尹凡华

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/052 (2010.01)

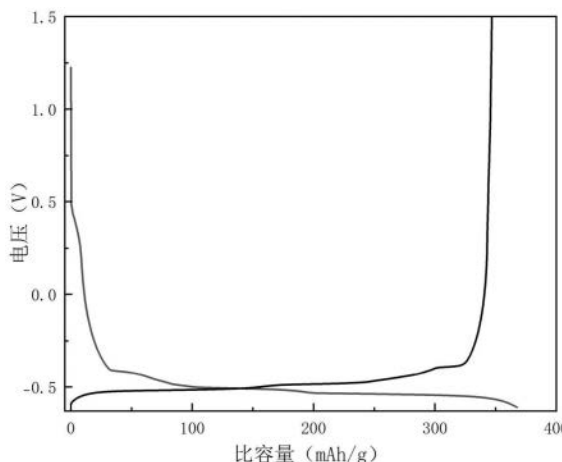
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种包覆型负极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于电池材料技术领域,公开了一种包覆型负极材料及其制备方法和应用。该包覆型负极材料,包括石墨和包覆在石墨表面的包覆层;包覆层的组成包括海藻酸盐和金属盐。通过海藻酸盐和金属盐形成的包覆层可减缓硫化物电解质在石墨表面发生分解,从而提高电池的首次库伦效率。此外,这对于硫化物与石墨之间的界面稳定性具有良好的改善作用。



1. 一种包覆型负极材料,其特征在于,包括石墨和包覆在所述石墨表面的包覆层;所述包覆层的组成包括海藻酸盐和金属盐。
2. 根据权利要求1所述的包覆型负极材料,其特征在于,所述海藻酸盐包括海藻酸钠或海藻酸钾。
3. 根据权利要求1所述的包覆型负极材料,其特征在于,所述金属盐包括铝盐、钙盐、钡盐或锌盐。
4. 根据权利要求1所述的包覆型负极材料,其特征在于,所述铝盐、钙盐、钡盐或锌盐可为硝酸盐或氯盐。
5. 根据权利要求1所述的包覆型负极材料,其特征在于,所述石墨为天然石墨、中间相碳微球、复合石墨中的一种。
6. 根据权利要求1所述的包覆型负极材料,其特征在于,所述石墨可被硅或钛酸锂代替。
7. 权利要求1-6任一项所述的包覆型负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:
将海藻酸盐与溶剂混合形成海藻酸盐溶液,加入石墨混合,得到悬浮液;将金属盐加入所述悬浮液中,形成凝胶溶液,干燥,得到所述包覆型负极材料。
8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述海藻酸盐与石墨的质量比为0.1-10:100;和/或,所述海藻酸盐与金属盐的质量比为0.12: (0.01-1)。
9. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述金属盐在加入前,先用溶剂溶解,得到金属盐溶液,所述金属盐溶液的浓度为0.05-0.1mol/L。
10. 一种硫化物电池,其特征在于,包括权利要求1-6任一项所述的包覆型负极材料。

一种包覆型负极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料技术领域,特别涉及一种包覆型负极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 目前传统液态锂离子电池的能量密度接近极限,并且还存在热失控的安全问题。固态电池因其高能量密度和高安全性正成为研究热点。固态电池根据电解质的不同可分为聚合物固态电池、氧化物固态电池和硫化物固态电池。其中硫化物固态电解质具有超高的离子电导率,以及良好的层压力学特性使其成为国外的主要研究热点。石墨作为目前商业化最成功的负极材料,具有良好的循环稳定性。但是作为硫化物固态电池负极面临着许多挑战:锂离子在嵌入石墨过程中形成固体电解质界面膜(SEI)消耗大量 Li^+ ,以及硫化物电解质在石墨负极表面发生分解,造成首次库伦效率低,从而影响锂离子电池的整体性能。

[0003] 因此,亟需提供一种新的负极,使得其能抑制硫化物固态电解质在石墨表面的分解,以及具有高的首次库伦效率。

发明内容

[0004] 本发明旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种包覆型负极材料及其制备方法和应用。本发明所述包覆型负极材料能抑制硫化物固态电解质在石墨表面的分解,以及具有高的首次库伦效率,例如首次库伦效率不低于87%,甚至超过94%。

[0005] 本发明利用海藻酸盐(例如海藻酸钠SA)分子结构含有丰富的-OH官能团和能够促进离子传输的醚氧官能团,而在海藻酸盐溶液中引入其他金属阳离子能够发生交联现象。本发明利用该交联现象在石墨表面包覆一层聚合物,以减缓硫化物电解质在石墨表面发生分解,从而提高电池的首次库伦效率。此外,这对于硫化物与石墨之间的界面稳定性具有良好的改善作用。

[0006] 本发明的第一方面提供一种包覆型负极材料。

[0007] 具体的,一种包覆型负极材料,包括石墨和包覆在所述石墨表面的包覆层;

[0008] 所述包覆层的组成包括海藻酸盐和金属盐。

[0009] 优选的,所述海藻酸盐包括海藻酸钠或海藻酸钾。

[0010] 优选的,所述金属盐包括铝盐、钙盐、钡盐或锌盐。

[0011] 优选的,所述铝盐、钙盐、钡盐或锌盐可为硝酸盐或氯盐。例如九水合硝酸铝。

[0012] 优选的,所述石墨为天然石墨、中间相碳微球、复合石墨中的一种;进一步优选为中间相碳微球。

[0013] 优选的,所述海藻酸盐与石墨的质量比为0.1-10:100。

[0014] 优选的,所述海藻酸盐与金属盐的质量比为0.12:(0.01-1)。

[0015] 优选的,所述石墨可被硅或钛酸锂代替。

- [0016] 本发明的第二方面提供一种包覆型负极材料的制备方法。
- [0017] 具体的,一种包覆型负极材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0018] 将海藻酸盐与溶剂混合形成海藻酸盐溶液,加入石墨混合,得到悬浮液;将金属盐加入所述悬浮液中,形成凝胶溶液,干燥,得到所述包覆型负极材料。
- [0019] 优选的,所述海藻酸盐与溶剂的质量体积比为0.12g:(40-100)mL,进一步优选为0.12g:(40-80)mL。
- [0020] 优选的,所述海藻酸盐与石墨的质量比为0.1-10:100,进一步优选为0.12:(3-5)。例如为3:100。
- [0021] 优选的,所述海藻酸盐与金属盐的质量比为0.12:(0.01-1),进一步优选为0.12:(0.1-0.8)。
- [0022] 优选的,所述溶剂包括水,具体可以为去离子水。
- [0023] 优选的,所述金属盐在加入前,先用溶剂溶解,得到金属盐溶液,所述金属盐溶液的浓度为0.05-0.1mol/L。
- [0024] 优选的,所述干燥的温度为80-120℃,干燥的时间为6-12h。
- [0025] 本发明的第三方面提供一种包覆型负极材料的应用。
- [0026] 一种硫化物电池,包括上述包覆型负极材料。
- [0027] 优选的,所述硫化物电池包括硫化物固态电池或硫化物液态电池。所述硫化物电池为锂离子电池。
- [0028] 相对于现有技术,本发明的有益效果如下:
- [0029] (1) 本发明所述包覆型负极材料,包括石墨和包覆在所述石墨表面的包覆层;所述包覆层的组成包括海藻酸盐和金属盐。通过藻酸盐和金属盐形成的包覆层可减缓硫化物电解质在石墨表面发生分解,从而提高电池的首次库伦效率。此外,这对于硫化物与石墨之间的界面稳定性具有良好的改善作用。
- [0030] (2) 首次库伦效率是锂离子电池性能的一个重要参数,因为 Li^+ 嵌入石墨过程中会形成一层SEI膜,从而消耗 Li^+ ,而稳定的SEI可以减少后续 Li^+ 的消耗,对电池性能有很大影响。本发明通过在石墨表面进行溶胶-凝胶法包覆一层聚合物,能够减小电极的接触电阻,形成一层致密稳定的SEI膜,从而提高电池的首次库伦效率。
- [0031] 对比现有技术,本发明提供了一种新型石墨负极材料,实现了降本增效的结果。通过溶胶-凝胶法在石墨表面包覆了一层物质层,该层能够有效提高电池首圈库伦效率,将其从85.25%提高到94.37%。综上本发明制备的包覆型负极材料对硫化物固态电池具有优异的稳定性的,对于实现循环稳定性能好且安全的硫化物固态电池意义重大。

附图说明

- [0032] 图1为实施例1制备的包覆型负极材料组装的半电池的首圈充放电曲线图;
- [0033] 图2为对比例1制备的包覆型负极材料组装的半电池的首圈充放电曲线图。

具体实施方式

[0034] 为了让本领域技术人员更加清楚明白本发明所述技术方案,现列举以下实施例进行说明。需要指出的是,以下实施例对本发明要求的保护范围不构成限制作用。

[0035] 以下实施例中所用的原料、试剂或装置如无特殊说明,均可从常规商业途径得到,或者可以通过现有已知方法得到。

[0036] 实施例1

[0037] 一种包覆型负极材料,包括天然石墨和包覆在天然石墨表面的包覆层;

[0038] 包覆层的组成包括海藻酸钠和硝酸铝。

[0039] 一种包覆型负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0040] 称取0.12g的海藻酸钠,将其置于50mL去离子水中,搅拌均匀,得到溶液A;

[0041] 称取3.88g的天然石墨缓慢加入溶液A中,以500rpm转速进行搅拌,形成均匀的悬浮液B;

[0042] 称取0.2626g的九水合硝酸铝,将其置于10mL去离子水中搅拌均匀,对应的浓度为0.07mol/L,然后逐滴滴加到悬浮液B中,得到凝胶溶液,在常温下反应4h;

[0043] 将上述反应得到的产物进行过滤,得到滤饼D;

[0044] 将滤饼D进行干燥,在80°C的真空烘箱中干燥12h,得到包覆型负极材料。

[0045] 实施例2

[0046] 一种包覆型负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0047] 称取0.12g的海藻酸钠,将其置于50mL去离子水中,搅拌均匀,得到溶液A;

[0048] 称取3.88g的天然石墨缓慢加入溶液A中,以500rpm转速进行搅拌,形成均匀的悬浮液B;

[0049] 称取0.0777g的氯化钙,将其置于10mL去离子水中搅拌均匀,对应的浓度为0.07mol/L,然后逐滴滴加到悬浮液B中,得到凝胶溶液,在常温下反应4h;

[0050] 将上述反应得到的产物进行过滤,得到滤饼D;

[0051] 将滤饼D进行干燥,在80°C的真空烘箱中干燥12h,得到包覆型负极材料。

[0052] 实施例3

[0053] 一种包覆型负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0054] 称取0.04g的海藻酸钠,将其置于50mL去离子水中,搅拌均匀,得到溶液A;

[0055] 称取3.88g的天然石墨缓慢加入溶液A中,以500rpm转速进行搅拌,形成均匀的悬浮液B;

[0056] 称取0.2626g的九水合硝酸铝,将其置于10mL去离子水中搅拌均匀,对应的浓度为0.07mol/L,然后逐滴滴加到悬浮液B中,得到凝胶溶液,在常温下反应4h;

[0057] 将上述反应得到的产物进行过滤,得到滤饼D;

[0058] 将滤饼D进行干燥,在80°C的真空烘箱中干燥12h,得到包覆型负极材料。

[0059] 实施例4

[0060] 一种包覆型负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0061] 称取0.12g的海藻酸钠,将其置于50mL去离子水中,搅拌均匀,得到溶液A;

[0062] 称取3.88g的天然石墨缓慢加入溶液A中,以500rpm转速进行搅拌,形成均匀的悬浮液B;

[0063] 称取0.375g的九水合硝酸铝,将其置于10mL去离子水中搅拌均匀,对应的浓度为0.1mol/L,然后逐滴滴加到悬浮液B中,得到凝胶溶液,在常温下反应4h;

[0064] 将上述反应得到的产物进行过滤,得到滤饼D;

- [0065] 将滤饼D进行干燥,在80℃的真空烘箱中干燥12h,得到包覆型负极材料。
- [0066] 对比例1
- [0067] 对比例1为天然石墨,不做其他处理。
- [0068] 对比例2
- [0069] 与实施例1相比,对比例2的区别仅在于不加九水合硝酸铝,其余过程与实施例1相同。
- [0070] 对比例3
- [0071] 与实施例1相比,对比例3的区别仅在于用等量的黄原胶代替实施例1中的海藻酸钠,其余过程与实施例1相同。
- [0072] 产品效果测试
- [0073] 取上述对比例和实施例所制备的包覆型负极材料进行首次库伦效率和不同电流密度下的倍率性能测试。
- [0074] 测试过程中制备固态电池的方法为:将包覆型负极材料与电解质 $\text{LiP}_6\text{S}_5\text{Cl}$ 一起进行研磨,然后加入粘结剂PTFE(聚四氟乙烯),再次研磨均匀后裁剪为8mm直径的圆片,放入模具中,加入电解质 $\text{LiP}_6\text{S}_5\text{Cl}$,对电极为Li-In合金。将整体以450MPa的压力进行压制得到电极片,组装纽扣电池时在极片两侧加上不锈钢垫片,其中一侧再加上镍网弹片,进行封装,得到半电池。测试压力为5MPa。充放电区间为-0.61至1.5V,以0.1C进行首圈充放电测试,测试结果如表1所示。
- [0075] 表1

[0076]		首圈放电比容量 (mAh/g)	首圈充电比容量 (mAh/g)	首次库伦效率(%)
	实施例 1	367.67	346.97	94.37
	实施例 2	355.42	322.08	90.62
	实施例 3	360.22	320.05	88.85
	实施例 4	386.34	338.00	87.49
	对比例 1	377.17	321.56	85.25
[0077]	对比例 2	438.79	354.49	80.79
	对比例 3	428.50	298.46	69.65

- [0078] 从表1可以看出,实施例1-4对应的首次库伦效率明显高于对比例1-3。
- [0079] 图1为实施例1制备的包覆型负极材料组装的半电池的首圈充放电曲线图;
- [0080] 图2为对比例1制备的包覆型负极材料组装的半电池的首圈充放电曲线图。
- [0081] 由图2可看到半电池在0.5V附近出现一个电压先降低后升高的驼峰,这是因为裸露的石墨与电解质进行接触造成电解质的分解,因此在锂离子嵌入之前造成50mAh/g的容量损失,因此首次库伦效率较低。此外,在锂离子嵌入石墨形成的第二和第三平台界限模糊,这是不利的。

[0082] 从图1看由实施例1对应的半电池在0.5V处的驼峰消失,但是依然有轻微的副反应发生,不可逆损失降低至34mAh/g,因此首次库伦效率明显提升至94.37%,这是一种显著的改进。

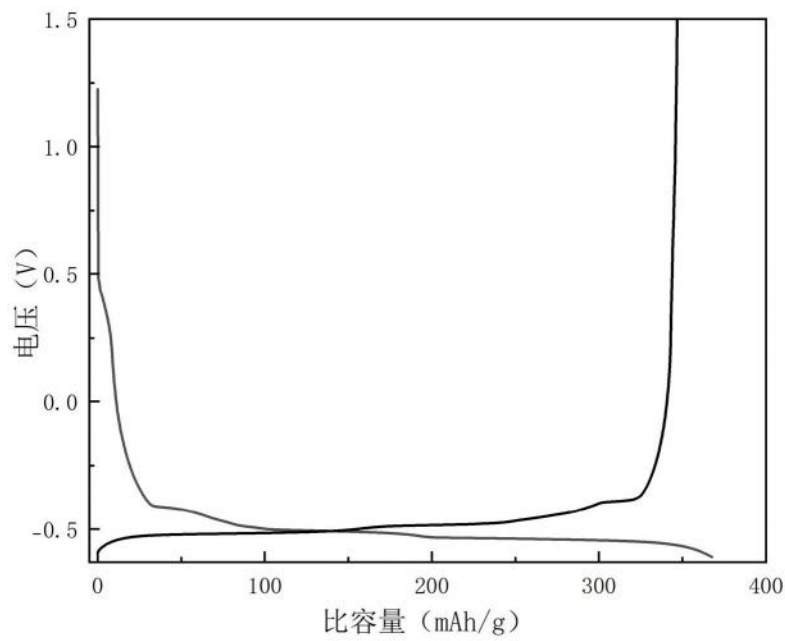


图1

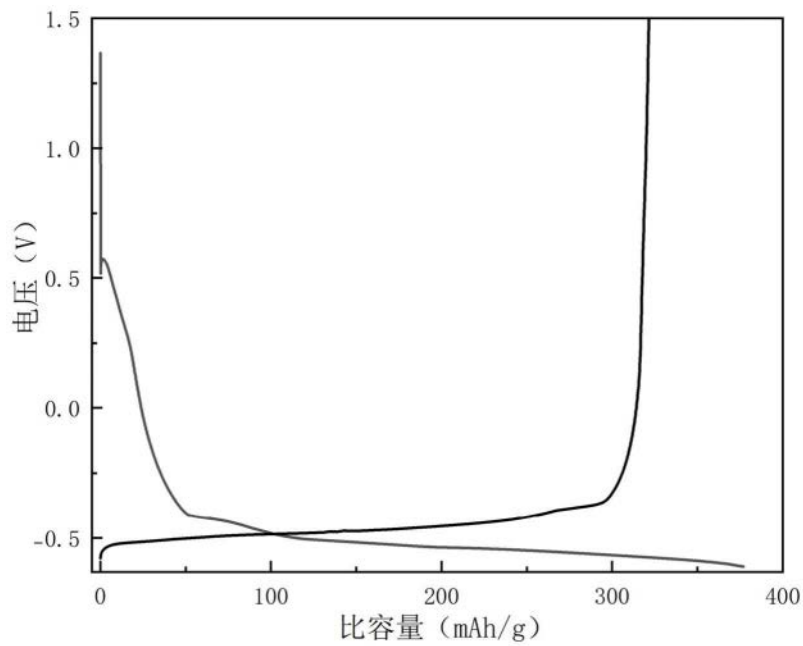


图2