



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 113772668 B

(45) 授权公告日 2024. 01. 23

(21) 申请号 202111004928.3

(22) 申请日 2021.08.30

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113772668 A

(43) 申请公布日 2021.12.10

(73) 专利权人 湛江市聚鑫新能源有限公司

地址 524051 广东省湛江市坡头区官渡工
业园聚鑫路1号

专利权人 广东东岛新能源股份有限公司

(72) 发明人 刘明东 王宪 叶雨佐 吴其修

(74) 专利代理机构 北京知元同创知识产权代理
事务所(普通合伙) 11535

专利代理师 刘元霞 谢蓉

(51) Int. Cl.

H01M 4/587 (2010.01)

C01B 32/05 (2017.01)

C01B 32/21 (2017.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 103897714 A, 2014.07.02

CN 112670466 A, 2021.04.16

CN 113113572 A, 2021.07.13

WO 2017024775 A1, 2017.02.16

JP 2020161385 A, 2020.10.01

CN 1585172 A, 2005.02.23

CN 106486652 A, 2017.03.08

WO 2021004204 A1, 2021.01.14

CN 1547278 A, 2004.11.17

CN 110880600 A, 2020.03.13

CN 106486669 A, 2017.03.08

CN 111081989 A, 2020.04.28

CN 112701288 A, 2021.04.23

CN 109244465 A, 2019.01.18

CN 108565461 A, 2018.09.21

许斌. 碳材料生产技术600问. 北京 冶金工
业出版社, 2006, 84-85页.

审查员 李念念

权利要求书1页 说明书4页

(54) 发明名称

一种倍率性能高的石墨负极材料及其制备
方法和在锂离子电池中的用途

(57) 摘要

本发明公开了一种负极材料及其制备方法和应用。所述负极材料的制备方法为：(1) 将沥青与石墨混合，得到混合料；其中，所述沥青软化点 $\geq 220^{\circ}\text{C}$ ，所述沥青中的二次喹啉不溶物含量为10-20%；(2) 将步骤(1)的混合料在常压下进行炭化处理，所述炭化处理的温度为 $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$ ，制备得到负极材料。本发明所述负极材料具有高倍率性能，特别是对天然石墨负极包覆后，可以代替人造石墨制作电池负极材料，从而大大降低成本。

1. 一种负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将沥青与石墨混合,得到混合料;其中,所述沥青软化点为 $220 \sim 250^{\circ}\text{C}$,所述沥青中的二次喹啉不溶物含量为10-20%;

(2) 将步骤(1)的混合料在常压下进行炭化处理,所述炭化处理是以 $1 \sim 5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $420 \sim 460^{\circ}\text{C}$,保温2~6h后,再采用 $20 \sim 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 $800 \sim 1200^{\circ}\text{C}$,制备得到负极材料;

步骤(1)中,沥青与石墨的质量比为 $(1 \sim 5):100$ 。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,石墨的中值粒径 D_{50} 为 $5 \sim 25\mu\text{m}$,固定碳含量大于99.0wt%。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述炭化处理的温度为 $1000 \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 。

4. 权利要求1-3任一项所述的方法制备得到的负极材料。

5. 根据权利要求4所述的负极材料,其特征在于,所述负极材料具有核壳结构,所述核为石墨,所述壳为硬碳和各向同性无定型炭的复合物,所述壳中硬碳的质量含量为15~30%;所述负极材料中壳的质量含量为1~4%。

6. 权利要求4或5所述的负极材料的用途,其特征在于,用于锂离子电池中。

一种倍率性能高的石墨负极材料及其制备方法和在锂离子电池中的用途

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池碳负极材料技术领域,特别是涉及一种倍率性能高的石墨负极材料及其制备方法和在锂离子电池中的用途。

背景技术

[0002] 锂离子电池因其工作电压高、能量密度大、循环寿命长、自放电小、无记忆效应等优点,成为上世纪九十年代以来继镍氢电池之后的新一代二次电池。在锂离子电池技术的开发过程中,电池品质不断提高,生产成本不断下降。在对锂离子电池技术进步的贡献中负极材料起了很大作用。

[0003] 目前商品化锂离子电池的负极材料仍然是石墨类材料占主导地位,受到其本身结构的限制,在容量上已经达到了上限,因此,负极材料的能量密度一直难以取得较大突破。在此背景下,各终端市场转而对电池的倍率提出更迫切的要求,无论在3C领域(计算机、通讯和电子消费品)还是在EV领域,高倍率性能的负极材料是普遍的发展趋势。目前常用硬炭前驱体如酚醛树脂包覆天然石墨和人造石墨,然后进行炭化来提高其倍率性能。但是,酚醛树脂与石墨的亲合力差,包覆效果差,且首效低,产品质量不稳定。

发明内容

[0004] 本发明的目的是旨在解决现有石墨负极材料倍率性能较差,提供一种倍率性能高、首效高且循环性能好的石墨负极材料及其制备方法和在锂离子电池中的用途。

[0005] 本发明的技术方案如下:

[0006] 一种负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将沥青与石墨混合,得到混合料;其中,所述沥青软化点 $\geq 220^{\circ}\text{C}$,所述沥青中的二次喹啉不溶物含量为10~20%;

[0008] (2) 将步骤(1)的混合料在常压下进行炭化处理,所述炭化处理的温度为 $800\sim 1200^{\circ}\text{C}$,制备得到负极材料。

[0009] 根据本发明,步骤(1)中,石墨为天然石墨、人造石墨中的至少一种,所述人造石墨例如也可复合石墨。石墨的中值粒径 D_{50} 为 $5\sim 25\mu\text{m}$,固定碳含量大于99.0wt%。其中天然石墨的颗粒形状为球形、近似球形、卵圆形或土豆形。人造石墨的颗粒形状可任意。

[0010] 根据本发明,步骤(1)中,所述沥青选自煤沥青或者石油沥青,优选煤沥青。

[0011] 根据本发明,步骤(1)中,所述沥青软化点例如为 $220\sim 250^{\circ}\text{C}$;例如为 220°C 、 230°C 、 240°C 或 250°C ;所述沥青中的二次喹啉不溶物例如可以为10%、12%、14%、15%、16%、17%、18%或20%。

[0012] 根据本发明,所述步骤(1)中,沥青与石墨的质量比为 $(1\sim 5):100$,例如为1:100、2:100、3:100、4:100或5:100。

[0013] 根据本发明,所述步骤(1)中,所述混合为所属领域已知技术,所属领域技术人员

可根据需要选择合适的技术参数。所述混合的非限制性的例子包括：将沥青和石墨置于混合机中，控制温度在80~150℃，以转速50~500r/min，处理1~300min，得到混合料，所述混合过程中，沥青会包覆在石墨表面，实现对石墨进行包覆的过程；所述混合机选自高速改性VC混合机、锥形混合机、混捏机中的至少一种。

[0014] 根据本发明，所述步骤(2)中，所述炭化处理的温度为1000~1200℃，示例性为800℃、900℃、1000℃、1100℃、1200℃。进一步地，所述炭化的时间为1-6小时，例如2-5小时，示例性为4小时、6小时。所述炭化反应在惰性氛围保护下进行，例如所述惰性氛围为N₂氛围或氩气氛围。进一步地，炭化处理完成后，使所得产物自然降温。

[0015] 根据本发明，步骤(2)中，在进行炭化处理之前，先升温至420~460℃保温一段时间，再升温至800~1200℃碳化。保温时间例如为1-10h。示例性的，以1~5℃/min的升温速率升温至420~460℃，保温2~6h后，再采用20~30℃/min的升温速率升温至800~1200℃。

[0016] 根据本发明，所述步骤(2)中，炭化处理例如在炭化设备中进行，所述炭化设备可以是中频感应加热炉、石墨化炉或电煅炉中的至少一种，本领域技术人员可以根据实际情况进行选择。

[0017] 根据本发明，所述方法还包括，(3)将步骤(2)炭化处理后的产物进行打散、筛分处理，得到负极材料。

[0018] 根据本发明，步骤(3)中，打散可以在打散设备中进行，所述打散设备例如选自涡轮式打散机或气流式打散机中的至少一种，本领域技术人员可根据实际情况进行选择。

[0019] 根据本发明，步骤(3)中，筛分处理可为本领域常规方法，例如采用振动筛分机进行筛分处理，筛分目数为200-400目。

[0020] 本发明还提供一种由上述方法制备得到的负极材料。

[0021] 根据本发明，所述负极材料具有核壳结构，所述核为石墨，所述壳为硬碳和各向同性无定型炭的复合物，所述壳中硬碳的质量含量为15~30%。

[0022] 根据本发明，所述负极材料中壳的质量含量为1~4%。

[0023] 根据本发明，所述负极材料放电容量≥360mAh/g，例如363mAh/g~367mAh/g，首次充放电效率≥91%。

[0024] 根据本发明，所述负极材料常温下2C充放循环800周容量保持率在80%以上。

[0025] 本发明还提供了一种上述负极材料的用途，其用于锂离子电池中。

[0026] 本发明的有益效果是：

[0027] (1) 本发明的制备方法可得到高倍率的负极材料，其更优异的倍率性能较市场上的常规产品更高；采用本发明的负极材料制成的电池的放电容量≥360mAh/g，首次充放电效率≥91%，常温下2C充放循环800周容量保持率80%以上，特别是对天然石墨负极包覆后，可以代替人造石墨制作电池负极材料，从而大大降低成本。

[0028] (2) 本发明采用二次喹啉不溶物含量高的沥青作为包覆材料，在炭化过程中，沥青转化成各向同性的无定型炭和硬炭，其中，二次喹啉不溶物转化为大层间距的硬炭；包覆层（即壳层）由硬炭和各向同性无定型炭组成的复合物，硬碳层间距大，且各向同性无定型炭也有利于锂离子同样可以从多个方向嵌入，提高负极材料的倍率性能。

[0029] (3) 该方法制备工艺简单，成本低廉，具有较高的实用性。

具体实施方式

[0030] 下文将结合具体实施例对本发明的技术方案做更进一步的详细说明。应当理解, 下列实施例仅为示例性地说明和解释本发明, 而不应被解释为对本发明保护范围的限制。凡基于本发明上述内容所实现的技术均涵盖在本发明旨在保护的范围内。

[0031] 除非另有说明, 以下实施例中使用的原料和试剂均为市售商品, 或者可以通过已知方法制备。

[0032] 实施例1

[0033] 称取天然石墨100kg, 其理化指标为中值粒径 (D_{50}) 为25 μm , 固定碳含量99.50wt%; 称取煤沥青 (软化点250 $^{\circ}\text{C}$ 、二次喹啉不溶物含量为15%) 3kg; 将天然石墨和煤沥青交叉投入到高速改性VC混合机, 以100r/min的转速混合100min, 混料结束后放入炭化炉中, 在氮气气氛下以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至460 $^{\circ}\text{C}$, 保温4h后, 继续以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至1000 $^{\circ}\text{C}$, 恒温3h, 之后将反应物冷却至室温, 再经200目振动筛分机筛分, 得到的筛下物为负极材料。

[0034] 实施例2

[0035] 称取天然石墨100kg, 其理化指标为中值粒径 (D_{50}) 为17 μm , 固定碳含量99.70wt%; 称取煤沥青 (软化点230 $^{\circ}\text{C}$ 、二次喹啉不溶物含量为17%) 4kg; 将天然石墨和煤沥青交叉投入到高速改性VC混合机, 以80r/min的转速混合180min, 混料结束后放入石墨化炉中, 在氮气气氛下以3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至450 $^{\circ}\text{C}$, 保温3h后, 继续以25 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至1200 $^{\circ}\text{C}$, 恒温3h, 之后将反应物冷却至室温, 再经300目振动筛分机筛分, 得到的筛下物为负极材料。

[0036] 实施例3

[0037] 称取天然石墨100kg, 其理化指标为中值粒径 (D_{50}) 为10 μm , 固定碳含量99.50wt%; 称取石油沥青 (软化点250 $^{\circ}\text{C}$ 、二次喹啉不溶物含量为10%) 5kg; 将天然石墨和石油沥青交叉投入到高速改性VC混合机, 以400r/min的转速混合100min, 混料结束后放入炭化炉中, 在氮气气氛下以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至430 $^{\circ}\text{C}$, 保温2h后, 继续以22 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至1100 $^{\circ}\text{C}$, 恒温6h, 之后将反应物冷却至室温, 再经240目振动筛分机筛分, 得到的筛下物为负极材料。

[0038] 实施例4

[0039] 称取人造石墨100kg, 其理化指标为中值粒径 (D_{50}) 为17 μm , 固定碳含量99.90wt%; 称取煤沥青 (软化点220 $^{\circ}\text{C}$ 、二次喹啉不溶物含量为14%) 4kg; 将天然石墨和煤沥青交叉投入到高速改性VC混合机, 以80r/min的转速混合180min, 混料结束后放入石墨化炉中, 在氮气气氛下以5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至420 $^{\circ}\text{C}$, 保温2h后, 继续以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至1200 $^{\circ}\text{C}$, 恒温3h, 之后将反应物冷却至室温, 再经300目振动筛分机筛分, 得到的筛下物为负极材料。

[0040] 对比例1

[0041] 称取天然石墨100kg, 其理化指标为中值粒径 (D_{50}) 为25 μm , 固定碳含量99.50wt%; 称取煤沥青 (软化点250 $^{\circ}\text{C}$ 、二次喹啉不溶物含量为1%) 3kg; 将天然石墨和煤沥青交叉投入到高速改性VC混合机, 以100r/min的转速混合100min, 混料结束后放入炭化炉中, 在氮气气氛下以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至460 $^{\circ}\text{C}$, 保温4h后, 继续以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至1000 $^{\circ}\text{C}$,

恒温3h,之后将反应物冷却至室温,再经200目振动筛分机筛分,得到的筛下物为负极材料。

[0042] 对比例2

[0043] 称取天然石墨100kg,其理化指标为中值粒径(D_{50})为25 μm ,固定碳含量99.50wt%;称取煤沥青(软化点150 $^{\circ}\text{C}$ 、二次喹啉不溶物含量为15%)3kg;将天然石墨和煤沥青交叉投入到高速改性VC混合机,以100r/min的转速混合100min,混料结束后放入炭化炉中,在氮气气氛下以4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至460 $^{\circ}\text{C}$,保温4h后,继续以20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率至1000 $^{\circ}\text{C}$,恒温3h,之后将反应物冷却至室温,再经200目振动筛分机筛分,得到的筛下物为负极材料。

[0044] 电化学性能测试

[0045] 半电测试方法:实施例1-4和对比例1-2制备的负极材料:导电炭黑(SP):羧甲基纤维素(CMC):丁苯橡胶(SBR)=95:1:1.5:2.5混合均匀,涂于铜箔上,将涂好的极片放入120 $^{\circ}\text{C}$ 真空干燥箱干燥12小时。在氩气保护的布劳恩手套箱内进行模拟电池装配,电解液为1M- LiPF_6 +EC:DEC:DMC=1:1:1(体积比),金属锂片为对电极,在5V、10mA新威电池测试柜进行模拟电池测试,充放电压为0.01-1.5V,充放电速率为0.1C,测试所得的首次容量和效率列于表1。

[0046] 全电池测试方法:以实施例1-4和对比例1-4制备的负极材料为负极,以钴酸锂为正极,1M- LiPF_6 +EC:DEC:DMC=1:1:1(体积比)溶液作电解液装配成全电池,以0.5C和2.0C的倍率进行常温充放电,电压范围为3.0-4.2V,测试所得的循环性能列于表1。

[0047] 充电最大倍率测试方法:分别以不同倍率对电芯充电至100%SOC,拆解电芯,观察负极片析锂情况。

[0048] 表1.实施例1-4和对比例1-2制备的负极材料的电化学性能测试结果

[0049]	序号	沥青软化点 $^{\circ}\text{C}$	二次喹啉不溶物含量%	首次放电容量(mAh/g)	首次充电效率%	室温 0.5C 循环 800 周容量保持率%	室温 2.0C 循环 800 周容量保持率%	最大充电倍率(C)
	实施例 1	250	15	366.7	91.4	92.2	83.5	2.5
[0050]	实施例 2	230	17	364.2	91.8	92.7	83.3	2.5
	实施例 3	250	10	365.4	91.6	91.6	83.6	2.5
	实施例 4	220	14	363.2	93.2	95.9	86.1	3
	对比例 1	250	3	362.4	91.2	80.2	46.7	0.5
	对比例 2	150	15	361.1	90.3	78.6	40.8	0.5

[0051] 容量保持率低于80%即说明电池失效。从表1可以看到,本发明的制备方法制备得到的负极材料具有更优异的性能,其首次放电容量、倍率性能和循环性能均比现有技术中常规产品更高。

[0052] 以上,对本发明的实施方式进行了说明。但是,本发明不限于上述实施方式。凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。