



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117117136 A

(43) 申请公布日 2023. 11. 24

(21) 申请号 202311157389.6

H01M 4/133 (2010.01)

(22) 申请日 2023.09.07

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 深圳市贝特瑞新能源技术研究院有限公司

地址 518000 广东省深圳市坪山区龙田街道老坑社区宝兰路26号贝特瑞科技园1栋A2001

(72) 发明人 黄书 李子坤 黄友元

(74) 专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) 32256

专利代理师 王茹

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/38 (2006.01)

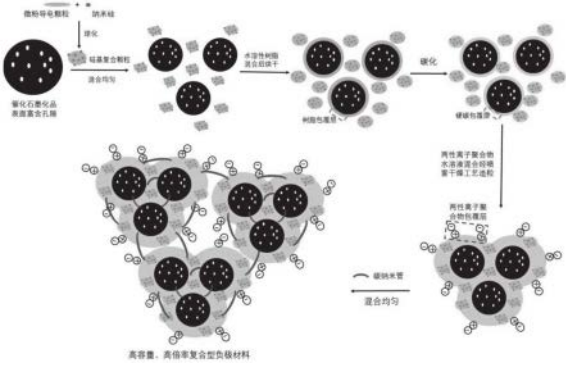
权利要求书2页 说明书15页 附图6页

(54) 发明名称

一种复合型石墨负极材料及其制备方法与应用

(57) 摘要

本发明公开了一种复合型石墨负极材料及其制备方法与应用。所述复合型石墨负极材料包括：多个二次颗粒，所述二次颗粒包括一次颗粒和包裹所述一次颗粒的两性离子聚合物包覆层，所述一次颗粒包括具有硬碳包覆层的石墨化颗粒和具有硬碳包覆层的硅基颗粒，所述石墨化颗粒具有多孔结构，所述硅基颗粒包括表面和内部分布有纳米硅粒子的石墨微粒；碳纳米管，至少连接于多个所述二次颗粒之间。本发明中复合型石墨负极材料的结构可有效缩短锂离子的传输路径，并缓解硅颗粒嵌锂时产生的体积膨胀而引起的性能快速衰减，具有各向同性好、离子传递速率快、传递通道多、电极结构稳定的特点，其制备的锂离子电池电极具有能量密度高、快充性能好的特点。



1. 一种复合型石墨负极材料,其特征在于,包括:

多个二次颗粒,所述二次颗粒包括一次颗粒和包裹所述一次颗粒的两性离子聚合物包覆层,所述一次颗粒包括具有硬碳包覆层的石墨化颗粒和具有硬碳包覆层的硅基颗粒,所述石墨化颗粒具有多孔结构,所述硅基颗粒包括表面和内部分布有纳米硅粒子的石墨微粒;

以及,碳纳米管,至少连接于多个所述二次颗粒之间。

2. 根据权利要求1所述的复合型石墨负极材料,其特征在于,所述复合型石墨负极材料具有如下特征(1)~(6)中的至少一个:

(1) 所述具有硬碳包覆层的石墨化颗粒包括作为核结构的石墨化颗粒及包覆于石墨化颗粒表面的硬碳包覆层;

(2) 所述具有硬碳包覆层的石墨化颗粒中的石墨化颗粒为微米级单颗粒,所述石墨化颗粒包括天然石墨、人造石墨、膨胀石墨、氧化石墨、微晶石墨中的任意一种或多种的组合;

(3) 所述具有硬碳包覆层的石墨化颗粒中石墨化颗粒的粒径D50为3~20 μm ;

(4) 所述具有硬碳包覆层的石墨化颗粒中石墨化颗粒的粒径D50为5~10 μm ;

(5) 所述具有硬碳包覆层的石墨化颗粒中硬碳包覆层的含量为0.01~5wt%;

(6) 所述具有硬碳包覆层的石墨化颗粒中硬碳包覆层的含量为0.01~3wt%。

3. 根据权利要求1所述的复合型石墨负极材料,其特征在于,所述复合型石墨负极材料具有如下特征(7)~(16)中的至少一个:

(7) 所述具有硬碳包覆层的硅基颗粒包括作为核结构的硅基颗粒及包覆于硅基颗粒表面的硬碳包覆层;

(8) 所述纳米硅粒子的中值粒径为20~100nm;

(9) 所述石墨微粒包括天然石墨、膨胀石墨、氧化石墨、微晶石墨中的任意一种或多种组合;

(10) 所述石墨微粒的孔隙率为5~50%;

(11) 所述石墨微粒的粒径D50为1~10 μm ;

(12) 所述石墨微粒的粒径D50为1~5 μm ;

(13) 所述具有硬碳包覆层的硅基颗粒中纳米硅粒子的含量为0.01~50wt%;

(14) 所述具有硬碳包覆层的硅基颗粒中纳米硅粒子的含量为1~30wt%;

(15) 所述具有硬碳包覆层的硅基颗粒中硬碳包覆层的含量为0.01~5wt%;

(16) 所述具有硬碳包覆层的硅基颗粒中硬碳包覆层的含量为0.01~3wt%。

4. 根据权利要求1所述的复合型石墨负极材料,其特征在于,所述复合型石墨负极材料具有如下特征(17)~(23)中的至少一个:

(17) 所述两性离子聚合物包覆层中的两性离子聚合物包括聚丙烯酸盐甜菜碱;

(18) 所述复合型石墨负极材料中两性离子聚合物包覆层的含量为0.01~20wt%;

(19) 所述复合型石墨负极材料中两性离子聚合物包覆层的含量为0.01~10wt%;

(20) 所述复合型石墨负极材料中碳纳米管的含量为0.01~3wt%;

(21) 所述复合型石墨负极材料中碳纳米管的含量为0.01~1wt%;

(22) 所述复合型石墨负极材料的粒径D50为5~30 μm ;

(23) 所述复合型石墨负极材料的粒径D50为8~20 μm 。

5. 一种复合型石墨负极材料的制备方法,其特征在于,包括:
采用催化石墨化工艺对焦原料进行催化石墨化处理,制得石墨化颗粒;
采用球化工艺将纳米硅粒子嵌入石墨微粒的内部孔隙及表面,制得硅基颗粒;
将所述石墨化颗粒、硅基颗粒、水溶性树脂加入水中充分混合,并经干燥、碳化处理,制得一次颗粒;其中,所述一次颗粒包括具有硬碳包覆层的石墨化颗粒和具有硬碳包覆层的硅基颗粒;
以及,采用喷雾干燥工艺将两性离子聚合物包覆于所述一次颗粒的表面并形成二次颗粒的结构,再与碳纳米管混合,制得复合型石墨负极材料。
6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述石墨化颗粒的制备方法包括:将焦原料与催化剂混合并于2800~3000℃进行催化石墨化处理,制得石墨化颗粒;
其中,所述石墨化颗粒的制备方法具有如下特征(24)~(28)中的至少一个:
(24) 所述催化剂包括三氧化二铁、碳化硅、三氧化二硼中的任意一种或多种的组合;
(25) 所述焦原料包括石油焦、针状焦、煤系焦中的任意一种或多种的组合;
(26) 所述催化剂的添加量为焦原料与催化剂两者之和的0.1~20wt%;
(27) 所述催化剂的添加量为焦原料与催化剂两者之和的1~10wt%;
(28) 所述催化石墨化处理采用的装置包括艾奇逊炉、箱式炉、内串炉或连续石墨化炉。
7. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法具体包括:将所述石墨化颗粒、硅基颗粒、水溶性树脂与水充分搅拌混合包覆并经干燥处理,获得水溶性树脂包覆材料,之后于保护性气氛中进行碳化处理,制得一次颗粒;
其中,所述制备方法具有如下特征(29)~(35)中的至少一个:
(29) 所述石墨化颗粒、硅基颗粒与水溶性树脂的质量比为(1-100):(1-80):(0.01-5);
(30) 所述水溶性树脂包括酚醛树脂、环氧树脂、糠醛树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸-聚氨酯共聚物、呋喃树脂、聚乙烯醇、壳聚糖、纤维素、丁苯橡胶、葡萄糖中的任意一种或多种的组合;
(31) 所述搅拌采用的搅拌速度为10-2000r/min,搅拌时间为10min-10h;
(32) 所述干燥处理采用的干燥温度为40~150℃,干燥时间为0.5~20h;
(33) 所述碳化处理的温度为400~1300℃;
(34) 所述碳化处理的时间为2~15h;
(35) 所述保护性气氛包括氮气气氛。
8. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法具体包括:将所述一次颗粒与含两性离子聚合物的水溶液混合并经喷雾干燥造粒处理,再与碳纳米管混合,制得复合型石墨负极材料;
其中,所述含两性离子聚合物的水溶液中两性离子聚合物的含量为0.1~90wt%。
9. 权利要求1-4中任一项所述的复合型石墨负极材料或由权利要求5-8中任一项所述制备方法制得的复合型石墨负极材料在制备电池负极片或锂离子电池中的用途。
10. 一种锂离子电池负极片,其特征在于,包括权利要求1-4中任一项所述的复合型石墨负极材料或由权利要求5-8中任一项所述制备方法制得的复合型石墨负极材料。

一种复合型石墨负极材料及其制备方法与应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种复合型石墨负极材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0002] 随着新能源汽车产业的不断发展,带动动力电池行业不断进步,对电池快充性能和能量密度的要求不断提高。2021年动力电池产业呈现出新能源汽车销量提升带动动力电池需求持续增长、动力电池企业竞争已经白热化以及企业在产能布局和合资合作方面持续发力等趋势。包覆工艺是提高材料倍率性能的有效手段,树脂材料作为包覆材料碳化后可形成硬碳层,硬碳具有各向同性,层间距较石墨大,在充电过程中锂离子扩散速度快,具有良好的倍率性能。离子型智能高分子材料作为包覆材料其有利于提高离子电导率,由其链段上的离子结构可有效促进 Li^+ 的传递,进而提高倍率性能。造粒工艺也是提高材料倍率性能的重要手段,造粒品较单颗粒品大幅提升材料整体的各项同性,进而提升倍率性能。

[0003] 现有技术中,专利CN115692638A中将硅、碳和石墨多元复合制备了纳米硅复合负极材料;专利CN113206249A中公开了在氧化亚硅颗粒表面包覆非晶碳、碳纳米材料和固态电解质(两种分布形式);专利CN113745489A中公开了在硅碳材料包覆一层柔韧性好的聚合物材料;上述专利的技术方案虽然能够提高负极材料的性能;但上述专利仅从提供膨胀空间、提升束缚能力角度缓解嵌锂时引起的体积膨胀,而未能保持硅基材料颗粒间的紧密接触。

发明内容

[0004] 本发明的主要目的在于提供一种复合型石墨负极材料及其制备方法与应用,以克服现有技术的不足。

[0005] 为实现前述发明目的,本发明采用的技术方案包括:

[0006] 本发明实施例提供了一种复合型石墨负极材料,其包括:

[0007] 多个二次颗粒,所述二次颗粒包括一次颗粒和包裹所述一次颗粒的两性离子聚合物包覆层,所述一次颗粒包括具有硬碳包覆层的石墨化颗粒和具有硬碳包覆层的硅基颗粒,所述石墨化颗粒具有多孔结构,所述硅基颗粒包括表面和内部分布有纳米硅粒子的石墨微粒;

[0008] 以及,碳纳米管,至少连接于多个所述二次颗粒之间。

[0009] 本发明实施例还提供了一种复合型石墨负极材料的制备方法,其包括:

[0010] 采用催化石墨化工艺对焦原料进行催化石墨化处理,制得石墨化颗粒;

[0011] 采用球化工艺将纳米硅粒子嵌入石墨微粒的内部孔隙及表面,制得硅基颗粒;

[0012] 将所述石墨化颗粒、硅基颗粒、水溶性树脂加入水中充分混合,并经干燥、碳化处理,制得一次颗粒;其中,所述一次颗粒包括具有硬碳包覆层的石墨化颗粒和具有硬碳包覆层的硅基颗粒;

[0013] 以及,采用喷雾干燥工艺将两性离子聚合物包覆于所述一次颗粒的表面并形成二次颗粒的结构,再与碳纳米管混合,制得复合型石墨负极材料。

[0014] 本发明实施例还提供了前述的复合型石墨负极材料或由前所述制备方法制得的复合型石墨负极材料在制备电池负极片或锂离子电池中的用途。

[0015] 本发明实施例还提供了一种锂离子电池负极片,其包括前述的复合型石墨负极材料或由前述制备方法制得的复合型石墨负极材料。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0017] (1) 本发明中提供的复合型石墨负极材料的制备方法可以提升界面离子电导率;

[0018] (2) 本发明通过引入硅,有利于提高材料的容量,通过将纳米硅粒子和石墨微粒复合为硅颗粒在嵌锂时产生的体积膨胀提供缓解空间和应力,并有利于缓解硅材料由于嵌锂而引起的体积膨胀而引起的性能快速衰减;

[0019] (3) 本发明通过引入两性离子聚合物作为包覆材料,一方面提升离子电导率,促进了 Li^+ 从电解液到负极材料颗粒表面传递,有效缩短锂离子的传输路径,即缩短电解液中 Li^+ 到达活性物质表面,进而到反应中心的距离,提升倍率性能;两性离子聚合物分子链段上的离子键可形成“智能开关”结构,可维持颗粒间的有效连接以达到缓解硅颗粒由于嵌锂时体积膨胀而引起的性能快速衰减的目的;

[0020] (4) 本发明中复合型石墨负极材料的结构可有效缩短锂离子的传输路径,即缩短电解液中 Li^+ 到达活性物质表面,进而到反应中心的距离,且“智能开关”结构和碳纳米管有利于维持电极结构的稳定和完整,并缓解硅颗粒嵌锂时产生的体积膨胀而引起的性能快速衰减,具有各向同性好、离子传递速率快、传递通道多、电极结构稳定的特点,其制备的锂离子电池电极具有能量密度高、快充性能好的特点。

附图说明

[0021] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明中记载的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0022] 图1是本发明一典型实施方案中具有高容量、高倍率性能的复合型石墨负极材料的制备流程和结构示意图;

[0023] 图2是本发明一典型实施方案中 Li^+ 从负极材料颗粒表面向活性中心传递的模型图;

[0024] 图3是本发明一典型实施方案中造粒品颗粒间的“智能开关”结构及其在 Li^+ 脱嵌过程中的作用示意图;

[0025] 图4是本发明一典型实施方案中造粒品内部颗粒间的“智能开关”结构及其在 Li^+ 脱嵌过程中的作用示意图;

[0026] 图5是本发明一典型实施方案中两性离子型智能高分子PDMAAPS结构图;

[0027] 图6是本发明一典型实施方案中两性离子型智能高分子PDMAAPS红外图;

[0028] 图7是本发明一典型实施方案中石墨化颗粒品的SEM形貌图;

[0029] 图8是本发明一典型实施方案中硅基颗粒的SEM形貌图;

[0030] 图9a和图9b是本发明一典型实施方案中硅基颗粒切面的EDS谱图；

[0031] 图10是本发明一典型实施方案中碳纳米管的SEM形貌图；

[0032] 图11-图12是本发明一典型实施方案中具有高容量、高倍率性能的复合型石墨负极材料成品的SEM形貌图。

具体实施方式

[0033] 鉴于现有技术的缺陷,本案发明人经长期研究和大量实践,得以提出本发明的技术方案,下面将对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0034] 本发明中的高容量、高倍率的复合型石墨负极材料为包覆离子型智能高分子材料的含硅基复合材料的造粒品,通过催化石墨化工艺提升石墨材料的容量;掺入硅基材料进一步提升容量和倍率性能;通过造粒和硬碳包覆提升倍率性能;通过离子型智能高分子包覆层一方面其离子键作用可提升离子电导率,促进 Li^+ 传递,另一方面形成的“智能开关”结构,可维持颗粒间的有效连接以达到缓解硅颗粒由于嵌锂时体积膨胀而引起的性能快速衰减的目的;碳纳米管的引入不仅提高导电性,还可在硅颗粒由于嵌锂而产生体积膨胀时提供支撑,维持电极导电结构的稳定和完整。本发明所用碳纳米管不仅为导电功能,还有支撑功能。

[0035] 第一步经催化石墨化工艺制备石墨化颗粒,不仅可以提高石墨化度、提升容量,进而提升能量密度,且其表面富含孔隙,可增加锂离子的传递通道,为 Li^+ 向颗粒内部和反应中心的传递提供传输路径,有利于提升倍率性能;

[0036] 第二步通过球化工艺将纳米硅嵌入石墨微粒内部孔隙和表面制备得硅基颗粒,为硅颗粒在嵌锂时产生的体积膨胀提供缓解空间和应力,并有利于缓解硅颗粒由于嵌锂时体积膨胀而引起的性能快速衰减;

[0037] 第三步将前两步所制备的石墨化颗粒和硅基颗粒按一定比例混合经树脂材料液相包覆并烘干,形成具有树脂包覆层的颗粒,经碳化后形成具有硬碳包覆层的单颗粒品。硬碳结构有利于增加锂离子的传递通道,进一步提高材料的各向同性,促进锂离子向颗粒内部传递;

[0038] 第四步加入离子型智能高分子材料(即:两性离子聚合物)的水溶液,经喷雾干燥工艺造粒,即得具有离子型智能高分子材料将包覆层的造粒品,再加入碳纳米管混合即得高容量、高倍率的复合型石墨负极材料成品,如图1所示。造粒可提高材料的各向同性,进而提升倍率性能。高分子链段上的两性离子结构有利于提高锂离子的电导率,有效地促进 Li^+ 从电解液到负极材料颗粒表面传递,缩短锂离子的传输路径,即缩短电解液中 Li^+ 到达活性物质表面,进而到反应中心的距离,如图2所示,且高分子链段上的两性离子可形成“智能开关”结构,当 Li^+ 嵌入时,硅颗粒的体积膨胀,造粒品颗粒间及造粒品内部的“开关”打开,当 Li^+ 脱出后由于离子键的作用,“开关”闭合,如图3和图4所示,“智能开关”的结构有利于维持电极结构的稳定和完整,并缓解硅颗粒由于嵌锂时产生的体积膨胀而引起的性能快速衰减。碳纳米管的加入不仅提高导电性,还可在硅颗粒由于嵌锂而产生体积膨胀时提供支撑,维持电极导电网络的稳定和完整。

[0039] 总之,上述方式所制备的复合型石墨负极材料的结构可有效缩短锂离子的传输路径,即缩短电解液中 Li^+ 到达活性物质表面,进而到反应中心的距离,且“智能开关”结构和碳纳米管有利于维持电极结构的稳定和完整,并缓解硅颗粒嵌锂时产生的体积膨胀而引起的性能快速衰减,具有各向同性好、离子传递速率快、传递通道多、电极结构稳定的特点,其制备的锂离子电池电极具有能量密度高、快充性能好的特点。

[0040] 具体的,作为本发明技术方案的一个方面,其所涉及的一种复合型石墨负极材料包括:

[0041] 多个二次颗粒,所述二次颗粒包括一次颗粒和包裹所述一次颗粒的两性离子聚合物包覆层,所述一次颗粒包括具有硬碳包覆层的石墨化颗粒和具有硬碳包覆层的硅基颗粒,所述石墨化颗粒具有多孔结构,所述硅基颗粒包括表面和内部分布有纳米硅粒子的石墨微粒;

[0042] 以及,碳纳米管,至少连接于多个所述二次颗粒之间。

[0043] 在一些优选实施例中,所述具有硬碳包覆层的石墨化颗粒包括作为核结构的石墨化颗粒及包覆于石墨化颗粒表面的硬碳包覆层。

[0044] 在一些优选实施例中,所述具有硬碳包覆层的石墨化颗粒中的石墨化颗粒为微米级单颗粒,所述石墨化颗粒包括天然石墨、人造石墨、膨胀石墨、氧化石墨、微晶石墨中的任意一种或多种的组合,且不限于此。

[0045] 在一些优选实施例中,所述具有硬碳包覆层的石墨化颗粒中石墨化颗粒的粒径 D_{50} 为 $3 \sim 20 \mu\text{m}$ 。

[0046] 进一步地,所述具有硬碳包覆层的石墨化颗粒中石墨化颗粒的粒径 D_{50} 为 $5 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0047] 在一些优选实施例中,所述具有硬碳包覆层的石墨化颗粒中硬碳包覆层的含量为 $0.01 \sim 5 \text{wt} \%$ 。

[0048] 进一步地,所述具有硬碳包覆层的石墨化颗粒中硬碳包覆层的含量为 $0.01 \sim 3 \text{wt} \%$ 。

[0049] 在一些优选实施例中,所述具有硬碳包覆层的硅基颗粒包括作为核结构的硅基颗粒及包覆于硅基颗粒表面的硬碳包覆层。

[0050] 在一些优选实施例中,所述硅基颗粒中的纳米硅粒子分布于石墨微粒的内部孔隙及表面。

[0051] 在一些优选实施例中,所述纳米硅粒子的中值粒径为 $20 \sim 100 \text{nm}$ 。

[0052] 在一些优选实施例中,所述石墨微粒包括天然石墨、膨胀石墨、氧化石墨、微晶石墨中的任意一种或多种组合,且不限于此。

[0053] 在一些优选实施例中,所述石墨微粒的孔隙率为 $5 \sim 50 \%$ 。

[0054] 在一些优选实施例中,所述石墨微粒的粒径 D_{50} 为 $1 \sim 10 \mu\text{m}$ 。

[0055] 进一步地,所述石墨微粒的粒径 D_{50} 为 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ 。

[0056] 进一步地,所述具有硬碳包覆层的硅基颗粒中纳米硅粒子的含量为 $0.01 \sim 50 \text{wt} \%$ 。

[0057] 进一步地,所述具有硬碳包覆层的硅基颗粒中纳米硅粒子的含量为 $1 \sim 30 \text{wt} \%$ 。

[0058] 在一些优选实施例中,所述具有硬碳包覆层的硅基颗粒中硬碳包覆层的含量为

0.01 ~ 5wt %。

[0059] 进一步地,所述具有硬碳包覆层的硅基颗粒中硬碳包覆层的含量为0.01 ~ 3wt %。

[0060] 在一些优选实施例中,所述两性离子聚合物包覆层中的两性离子聚合物聚丙烯酸盐甜菜碱(PDMAPS),且不限于此。

[0061] 在一些优选实施例中,所述复合型石墨负极材料中两性离子聚合物包覆层的含量为0.01 ~ 20wt %。

[0062] 进一步地,所述复合型石墨负极材料中两性离子聚合物包覆层的含量为0.01 ~ 10wt %。

[0063] 在一些优选实施例中,所述复合型石墨负极材料中碳纳米管的含量为0.01 ~ 3wt %。

[0064] 进一步地,所述复合型石墨负极材料中碳纳米管的含量为0.01 ~ 1wt %。

[0065] 在一些优选实施例中,所述复合型石墨负极材料的粒径D50为5 ~ 30 μm 。

[0066] 进一步地,所述复合型石墨负极材料的粒径D50为8 ~ 20 μm 。

[0067] 在一些更为具体的实施例中,所述复合型石墨负极材料为包覆离子型智能高分子材料的含硅基复合材料的造粒品,所述包覆离子型智能高分子材料的含硅基复合材料的造粒品包括:多个二次颗粒,所述二次颗粒包括一次颗粒和包裹所述一次颗粒的两性离子聚合物包覆层,所述一次颗粒包括具有硬碳包覆层的石墨化颗粒和具有硬碳包覆层的硅基颗粒,所述石墨化颗粒具有多孔结构,所述硅基颗粒包括表面和内部分布有纳米硅粒子的石墨微粒;以及,碳纳米管,至少连接于多个所述二次颗粒之间。

[0068] 进一步地,具有硬碳包覆层的石墨化颗粒中的石墨化颗粒为石墨微米级单颗粒,包括天然石墨、人造石墨(经催化石墨化工艺制备)、膨胀石墨、氧化石墨和微晶石墨中的一种或多种组合,上述石墨单颗粒的粒径D50=3-20 μm ,例如为3 μm 、5 μm 、7 μm 、9 μm 、10 μm 、12 μm 、15 μm 、18 μm 或20 μm ,较佳地为D50=5-10 μm ;所述人造石墨(经催化石墨化工艺制备)在石墨化过程添加的催化剂为三氧化二铁、碳化硅、氧化硼中的一种或多种组合;催化剂的添加量为0.1 ~ 20wt %,较佳地为1 ~ 10wt %。

[0069] 进一步地,具有硬碳包覆层的硅基颗粒中所用的纳米硅粒子的中值粒径为20 ~ 100nm,所用的石墨微粒包括天然石墨、膨胀石墨、氧化石墨和微晶石墨中的一种或多种组合,石墨微粒的粒径为D50=1 ~ 10 μm ,例如为1 μm 、2 μm 、3 μm 、4 μm 、5 μm 、6 μm 、7 μm 、8 μm 、9 μm 或10 μm ,较佳地为1-5 μm ;纳米硅粒子的质量占所制备的硅基材料质量的0.01-50wt %,例如0.01wt %、0.1wt %、1wt %、5wt %、10wt %、20wt %、30wt %、40wt %或50wt %;较佳地为1-30wt %。

[0070] 进一步地,具有硬碳包覆层的石墨化颗粒和具有硬碳包覆层的硅基颗粒的硬碳包覆层的前驱体为水溶性树脂材料,为酚醛树脂、环氧树脂、糠醛树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸-聚氨酯共聚物、呋喃树脂、聚乙烯醇、壳聚糖、纤维素、丁苯橡胶、葡萄糖中的一种或多种组合。将石墨单颗粒、硅基复合材料、水溶性树脂材料和水混合后烘干,经碳化后形成具有硬碳包覆层的单颗粒品,其中硬碳包覆层的质量占单颗粒品的0.01-5wt %,例如0.01wt %、0.1wt %、1wt %、2wt %、3wt %、4wt %或5wt %;较佳地为0.01-3%。所述硬碳前驱体的质量占单颗粒品的0.1-20wt %。

[0071] 进一步地,上述具有硬碳包覆层的单颗粒品加入两性离子型智能高分子水溶液中

混合后经喷雾干燥工艺造粒,再加入碳纳米管并充分混合,即制备得高容量、高倍率的复合型石墨负极材料成品。所述离子型智能高分子为两性离子聚合物(聚丙烯酸盐甜菜碱,PDMAPE),如图5所示,其红外图如图6所示。两性离子型智能高分子材料的质量占整个负极材料成品的0.01-20wt%,例如0.01wt%、0.1wt%、1wt%、3wt%、5wt%、10wt%、15wt%或20wt%;较佳地为0.01-10wt%。所述碳纳米管的质量占整个负极材料成品的0.01-3wt%,例如0.01wt%、0.1wt%、0.5wt%、1wt%、2wt%或3wt%;较佳地为0.01-1%。成品的粒径为 $D_{50}=5-30\mu\text{m}$,例如为 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 或 $30\mu\text{m}$;较佳地为 $D_{50}=8-20\mu\text{m}$ 。

[0072] 本发明实施例的另一个方面还提供了一种复合型石墨负极材料的制备方法,其包括:

[0073] 采用催化石墨化工艺对焦原料进行催化石墨化处理,制得石墨化颗粒;

[0074] 采用球化工艺将纳米硅粒子嵌入石墨微粒的内部孔隙及表面,制得硅基颗粒;

[0075] 将所述石墨化颗粒、硅基颗粒、水溶性树脂加入水中充分混合,并经干燥、碳化处理,制得一次颗粒;其中,所述一次颗粒包括具有硬碳包覆层的石墨化颗粒和具有硬碳包覆层的硅基颗粒;

[0076] 以及,采用喷雾干燥工艺将两性离子聚合物包覆于所述一次颗粒的表面并制备成二次颗粒结构,再与碳纳米管混合,制得复合型石墨负极材料。

[0077] 在一些优选实施例中,所述石墨化颗粒的制备方法包括:将焦原料与催化剂混合并于 $2800\sim 3000^{\circ}\text{C}$ 进行催化石墨化处理,制得石墨化颗粒;

[0078] 在一些优选实施例中,所述催化剂包括三氧化二铁、碳化硅、三氧化二硼中的任意一种或多种的组合,且不限于此。

[0079] 在一些优选实施例中,所述焦原料包括石油焦、针状焦、煤系焦中的任意一种或多种的组合,且不限于此。

[0080] 在一些优选实施例中,所述焦原料的粒径 D_{50} 为 $3\sim 20\mu\text{m}$ 。

[0081] 进一步地,所述焦原料的粒径 D_{50} 为 $5\sim 10\mu\text{m}$ 。

[0082] 在一些优选实施例中,所述催化剂的添加量为焦原料与催化剂两者之和的0.1~20wt%。

[0083] 进一步地,所述催化剂的添加量为焦原料与催化剂两者之和的1~10wt%。

[0084] 在一些优选实施例中,所述催化石墨化处理采用的装置包括艾奇逊炉、箱式炉、内串炉或连续石墨化炉。

[0085] 在一些优选实施例中,所述制备方法具体包括:将所述石墨化颗粒、硅基颗粒、水溶性树脂与水充分搅拌混合包覆并经干燥处理,获得具有树脂包覆层的单颗粒,之后于保护气氛中进行碳化处理,制得具有硬碳包覆层的单颗粒品。

[0086] 进一步地,所述石墨化颗粒、硅基颗粒与水溶性树脂的质量比为(1-100):(1-80):(0.01-5)。

[0087] 进一步地,所述水溶性树脂包括酚醛树脂、环氧树脂、糠醛树脂、丙烯酸树脂、聚氨酯树脂、丙烯酸-聚氨酯共聚物、呋喃树脂、聚乙烯醇、壳聚糖、纤维素、丁苯橡胶、葡萄糖中的任意一种或多种的组合,且不限于此。

[0088] 进一步地,所述搅拌采用的搅拌速度为 $10-2000\text{r/min}$,搅拌时间为 $10\text{min}-10\text{h}$ 。

[0089] 进一步地,所述干燥处理采用的干燥温度为 $40\sim 150^{\circ}\text{C}$,干燥时间为 $0.5\sim 20\text{h}$ 。

- [0090] 进一步地,所述碳化处理的温度为400~1300℃。
- [0091] 进一步地,所述碳化处理的时间为2~15h。
- [0092] 进一步地,所述保护性气氛包括氮气气氛,且不限于此。
- [0093] 进一步地,所述水溶性树脂和水的质量比为(0.1-90):(99.9-10)。
- [0094] 在一些优选实施例中,所述制备方法具体包括:
- [0095] 将所述一次颗粒与含两性离子聚合物的水溶液混合并经喷雾干燥造粒处理,再与碳纳米管混合,制得复合型石墨负极材料;
- [0096] 其中,所述含两性离子聚合物的水溶液中两性离子聚合物的含量为0.1~90wt%。
- [0097] 在一些更为具体的实施例中,所述复合型石墨负极材料的制备方法包括:
- [0098] (1)将焦原料和催化剂按比例称量并混合均匀,经石墨化后得石墨化颗粒,如图7所示,所述石墨化工艺可以采用艾奇逊炉、箱式炉、内串炉或连续石墨化炉;
- [0099] (2)将纳米硅粒子和石墨微粒按比例称量并加入球化机中制备成硅基颗粒,如图8和图9a-图9b所示;
- [0100] (3)将步骤(1)所制备的石墨化颗粒和步骤(2)所制备的硅基颗粒以及水溶性树脂材料按比例称量并加入水中,充分搅拌后烘干,经碳化后形成均匀的硬碳包覆层。所述的搅拌速度为10-2000r/min,搅拌时间为10min-10h,烘干温度为40-150℃,烘干时间为0.5-20h,碳化温度为400-1300℃,碳化时间为2-15h,在保护气体气氛中进行,该保护气体可以是氮气。
- [0101] (4)将步骤(3)所制备的具有硬碳包覆层的石墨化颗粒和具有硬碳包覆层的硅基颗粒加入含有离子型智能高分子材料的水溶液中,经喷雾干燥工艺造粒,再加入碳纳米管(如图10所示)并充分混合,即制备得高容量、高倍率的复合型石墨负极材料成品,如图11-图12所示。所述的离子型智能高分子材料为两性离子聚合物,其溶液的固含量为0.1-90wt%,添加量为整个负极活性材料的0.1-10wt%。
- [0102] 本发明综合碳基骨架可为硅基材料嵌锂时体积膨胀提供缓冲空间和应力、碳纳米管可提高导电性、柔性聚合物可提高对硅基材料的束缚能力以及具有高离子电导率包覆层的有益效果,并进一步引入“智能开关”结构,不仅可对硅基材料嵌锂时体积膨胀提供束缚能力并起一定程度的缓解作用,还可通过“开关”结构进一步提高对二次颗粒整体的束缚能力并维持颗粒间的有效连接和导电网络的完整以达到缓解硅颗粒由于嵌锂时体积膨胀而引起的性能快速衰减的目的。
- [0103] 本发明实施例的另一个方面还提供了前述的复合型石墨负极材料或由前述制备方法制得的复合型石墨负极材料在制备电池负极片或锂离子电池中的用途。
- [0104] 本发明实施例的另一个方面还提供了一种锂离子电池负极片,其包括前述的复合型石墨负极材料或由前述制备方法制得的复合型石墨负极材料。
- [0105] 下面结合若干优选实施例及附图对本发明的技术方案做进一步详细说明,本实施例在以发明技术方案为前提下进行实施,给出了详细的实施方式和具体的操作过程,但本发明的保护范围不限于下述的实施例。
- [0106] 下面所用的实施例中所采用的实验材料,如无特殊说明,均可由常规的生化试剂公司购买得到。
- [0107] 一、石墨化颗粒品的制备:以D50=8 μ m的焦微米颗粒作为原料,三氧化二硼作为催

化剂,按比例称量并混合均匀后经艾奇逊炉3000℃石墨化工艺制备石墨化颗粒品。

[0108] 实施例v

[0109] 将990g焦微米颗粒 ($D_{50}=8\mu\text{m}$) 和10g三氧化二硼加入VC机中混合,搅拌速度为300r/min,混合时间为60min后经石墨化制备石墨化颗粒品。

[0110] 实施例2

[0111] 将950g焦微米颗粒 ($D_{50}=8\mu\text{m}$) 和50g三氧化二硼加入VC机中混合,搅拌速度为300r/min,混合时间为60min后经石墨化制备石墨化颗粒品。

[0112] 实施例3

[0113] 将900g焦微米颗粒 ($D_{50}=8\mu\text{m}$) 和100g三氧化二硼加入VC机中混合,搅拌速度为300r/min,混合时间为60min后经石墨化制备石墨化颗粒品。

[0114] 实施例4

[0115] 将850g焦微米颗粒 ($D_{50}=8\mu\text{m}$) 和150g三氧化二硼加入VC机中混合,搅拌速度为300r/min,混合时间为60min后经石墨化制备石墨化颗粒品。

[0116] 实施例5

[0117] 将800g焦微米颗粒 ($D_{50}=8\mu\text{m}$) 和200g三氧化二硼加入VC机中混合,搅拌速度为300r/min,混合时间为60min后经石墨化制备石墨化颗粒品。

[0118] 对比例1

[0119] 将1000g焦微米颗粒 ($D_{50}=8\mu\text{m}$) 经石墨化制备石墨化颗粒品。

[0120] 表1实施例1-5及对比例1中石墨化颗粒品的基本指标和扣电测试结果

名称	粒度 $D_{50}/\mu\text{m}$	比表 $/\text{g m}^{-2}$	振实 $/\text{g cm}^{-3}$	石墨 化度/ %	比容量 $/\text{mAh g}^{-1}$	首效 /%	1C 倍率放 电容量保 持率/%	2C 倍率 放电容量 保持率 /%
实施例 1	7.8	1.64	1.08	94.2	350.2	94.2	36	12
实施例 2	8.1	2.17	1.04	95.2	354.0	94.0	42	15
实施例 3	8.6	3.37	1.00	96.5	358.8	93.8	48	20
实施例 4	8.9	3.86	0.97	96.9	360.6	93.5	55	23
实施例 5	9.3	4.20	0.93	97.5	362.5	93.0	59	25
对比例 1	7.9	1.56	1.12	93.9	349.5	94.5	34	10

[0122] 上述结果显示,随着催化剂的添加量增加,石墨化度提升,容量和倍率性能提升,比表增大,说明表面孔隙增多,但振实减小,综合各项指标及装炉量和成本,选取催化剂添加量为10%即实施例3所制备的石墨化颗粒品作为基材开展后续实施例实验。

[0123] 二、硅基颗粒的制备:将纳米硅粒子和石墨微粒按比例称量并混合均匀后加入球化机中制备成硅基颗粒。为平行对比性能,通过调节球化参数将实施例6至实施例10所制备的硅基颗粒的粒度均控制在 $D_{50}=5\mu\text{m}$ 左右。

[0124] 实施例6

[0125] 将50g纳米硅粒子和950g石墨微粒加入VC机中混合,搅拌速度为300r/min,混合时间为60min后加入球化机中,经球化后制备硅基颗粒。

[0126] 实施例7

[0127] 将150g纳米硅粒子和850g石墨微粒加入VC机中混合,搅拌速度为300r/min,混合时间为60min后加入球化机中,经球化后制备硅基颗粒。

[0128] 实施例8

[0129] 将300g纳米硅粒子和700g石墨微粒加入VC机中混合,搅拌速度为300r/min,混合时间为60min后加入球化机中,经球化后制备硅基颗粒。

[0130] 实施例9

[0131] 将400g纳米硅粒子和600g石墨微粒加入VC机中混合,搅拌速度为300r/min,混合时间为60min后加入球化机中,经球化后制备硅基颗粒。

[0132] 实施例10

[0133] 将500g纳米硅粒子和500g石墨微粒加入VC机中混合,搅拌速度为300r/min,混合时间为60min后加入球化机中,经球化后制备硅基颗粒。

[0134] 表2实施例6-10中硅基颗粒的扣电测试结果

[0135]	名称	比容量 /mAh g ⁻¹	首效 /%	1C 倍率放电容量保持率/%	2C 倍率放电容量保持率/%
	实施例 6	520.8	92.7	36	25
	实施例 7	850.5	88.0	45	32
	实施例 8	1350.6	81.5	63	47
	实施例 9	1680.8	77.6	73	56
	实施例 10	2030.6	71.5	84	65

[0136] 三、一次颗粒的制备:将石墨化颗粒品和硅基颗粒按比例混合经树脂材料液相包覆并碳化,形成具有硬碳包覆层的单颗粒品,即一次颗粒,包括具有硬碳包覆层的石墨化颗粒和具有硬碳包覆层的硅基颗粒。

[0137] 将上述实施例3所制备的石墨化颗粒品和实施例7所制备的硅基颗粒按7:3的质量比充分混合后用作后续工艺的骨料,将上述骨料以及水溶性树脂材料按比例称量并加入水中,充分搅拌,搅拌速度为300r/min,时间为60min,烘干后碳化形成均匀的硬碳包覆层,烘干温度为40-150℃,烘干时间为0.5-20h,碳化采用高砂窑,温度为1150℃,碳化时间为10h,在氮气气氛中进行。

[0138] 为平行对比性能,所用到的硬碳前驱体均选用水溶性酚醛树脂,其残碳按50%计算。

[0139] 实施例11

[0140] 将99.5g上述混合后的骨料加入100g固含量为1%的酚醛树脂分散体中充分搅拌,烘干后加入高砂窑中碳化,制备得硬碳碳化层的质量为0.5%的复合型单颗粒品,即一次颗粒。

[0141] 实施例12

[0142] 将99g上述混合后的骨料加入100g固含量为2%的酚醛树脂分散体中充分搅拌,烘干后加入高砂窑中碳化,即制备得硬碳碳化层的质量为1%的复合型单颗粒品,即一次颗粒。

[0143] 实施例13

[0144] 将98g上述混合后的骨料加入100g固含量为4%的酚醛树脂分散体中充分搅拌,烘干后加入高砂窑中碳化,即制备得硬碳碳化层的质量为2%的复合型单颗粒品,即一次颗粒。

[0145] 实施例14

[0146] 将97g上述混合后的骨料加入100g固含量为6%的酚醛树脂分散体中充分搅拌,烘干后加入高砂窑中碳化,即制备得硬碳碳化层的质量为3%的复合型单颗粒品,即一次颗粒。

[0147] 实施例15

[0148] 将95g上述混合后的骨料加入100g固含量为10%的酚醛树脂分散体中充分搅拌,烘干后加入高砂窑中碳化,即制备得硬碳碳化层的质量为5%的复合型单颗粒品,即一次颗粒。

[0149] 表3实施例11-15中一次颗粒的扣电测试结果

[0150]	名称	比容量 /mAh g ⁻¹	首效 /%	1C 倍率放电 容量保持率/%	2C 倍率放电 容量保持率 /%	极片膨胀率 /%
	实施例 11	505.2	92.0	45	22	35.0
	实施例 12	504.9	91.8	50	23	34.9
	实施例 13	504.2	91.2	60	26	34.5
	实施例 14	502.0	90.6	67	31	33.6
	实施例 15	500.6	90.0	73	35	33.5

[0151] 上述结果显示,随着硬碳包覆含量的增加,倍率性能提升,但对极片的膨胀改善效果不明显,说明硬碳层可明显提升倍率性能,但对于由于硅颗粒在嵌锂过程而产生的体积膨胀无明显的束缚作用。

[0152] 四、二次颗粒的制备:将一次颗粒加入含有两性离子型智能高分子材料的溶液中,充分搅拌后经喷雾干燥工艺造粒,两性离子型智能高分子材料均匀的包覆于一次颗粒表面。

[0153] 为平行对比性能,实施例16至实施例23均采用实施例14所制备的单颗粒品开展实验,并通过调控喷雾干燥工艺的参数将造粒品的粒度调整为 $D_{50}=15\mu\text{m}$ 。下述实施例中的两性离子型聚合物为聚丙烯酸盐甜菜碱。

[0154] 实施例16

[0155] 将99.5g单颗粒品加入100g固含量为0.5%两性离子型聚合物溶液中,搅拌均匀后经喷雾干燥工艺制备得含有两性离子型聚合物包覆层的造粒品,即二次颗粒。

[0156] 实施例17

[0157] 将99g单颗粒品加入100g固含量为1%两性离子型聚合物溶液中,搅拌均匀后经喷雾干燥工艺制备得含有两性离子型聚合物包覆层的造粒品,即二次颗粒。

[0158] 实施例18

[0159] 将97g单颗粒品加入100g固含量为3%两性离子型聚合物溶液中,搅拌均匀后经喷雾干燥工艺制备得含有两性离子型聚合物包覆层的造粒品,即二次颗粒。

[0160] 实施例19

[0161] 将95g单颗粒品加入100g固含量为5%两性离子型聚合物溶液中,搅拌均匀后经喷雾干燥工艺制备得含有两性离子型聚合物包覆层的造粒品,即二次颗粒。

[0162] 实施例20

[0163] 将92g单颗粒品加入100g固含量为8%两性离子型聚合物溶液中,搅拌均匀后经喷雾干燥工艺制备得含有两性离子型聚合物包覆层的造粒品,即二次颗粒。

[0164] 实施例21

[0165] 将90g单颗粒品加入100g固含量为10%两性离子型聚合物溶液中,搅拌均匀后经喷雾干燥工艺制备得含有两性离子型聚合物包覆层的造粒品,即二次颗粒。

[0166] 实施例22

[0167] 将85g单颗粒品加入100g固含量为15%两性离子型聚合物溶液中,搅拌均匀后经喷雾干燥工艺制备得含有两性离子型聚合物包覆层的造粒品,即二次颗粒。

[0168] 实施例23

[0169] 将80g单颗粒品加入100g固含量为20%两性离子型聚合物溶液中,搅拌均匀后经喷雾干燥工艺制备得含有两性离子型聚合物包覆层的造粒品,即二次颗粒。

[0170] 表4实施例16-23中含两性离子型聚合物包覆层的造粒品的扣电测试结果

名称	比容量 /mAh g ⁻¹	首效 /%	1C 倍率 放电容量 保持率/%	2C 倍率 放电容量 保持率 /%	阻抗/ Ω	离子电导 率/mS cm ⁻¹	极片膨胀 率/%
实施例 16	501.9	90.6	70	32	50	0.42	33.0
实施例 17	501.6	90.5	73	34	49	0.43	32.1
[0171] 实施例 18	501.2	90.3	78	38	47	0.45	30.0
实施例 19	500.6	89.9	84	43	44	0.48	26.8
实施例 20	499.8	89.4	89	49	40	0.53	20.6
实施例 21	499.2	88.9	91	55	36	0.58	18.2
实施例 22	497.8	88.6	92	58	35	0.60	17.0
实施例 23	496.0	88.2	93	60	34	0.62	16.8

[0172] 上述结果显示,随着两性离子型聚合物添加量的增加,电极的离子电导率提升,倍率性能提升,极片膨胀率明显降低,说明两性离子型聚合物对极片膨胀即对硅颗粒由于嵌锂而产生的体积膨胀有明显的束缚作用,有利于解硅颗粒嵌锂时产生的体积膨胀而引起的性能快速衰减。

[0173] 五、复合型石墨负极材料的制备:将上述制备的具有两性离子型聚合物包覆层的造粒品与碳纳米管按比例称量并充分混合,即制备得高容量、高倍率复合型石墨负极材料成品。

[0174] 为平行对比性能,实施例24至实施例29均采用实施例21所制备的具有两性离子型聚合物包覆层的造粒品开展实验。

[0175] 实施例24

[0176] 将99.95g具有两性离子型聚合物包覆层的造粒品和0.05g碳纳米管充分混合均匀,制备得高容量、高倍率复合型石墨负极材料成品。

[0177] 实施例25

[0178] 将99.9g具有两性离子型聚合物包覆层的造粒品和0.1g碳纳米管充分混合均匀,制备得高容量、高倍率复合型石墨负极材料成品。

[0179] 实施例26

[0180] 将99.5g具有两性离子型聚合物包覆层的造粒品和0.5g碳纳米管充分混合均匀,制备得高容量、高倍率复合型石墨负极材料成品。

[0181] 实施例27

[0182] 将99g具有两性离子型聚合物包覆层的造粒品和1g碳纳米管充分混合均匀,制备得高容量、高倍率复合型石墨负极材料成品。

[0183] 实施例28

[0184] 将98g具有两性离子型聚合物包覆层的造粒品和2g碳纳米管充分混合均匀,制备得高容量、高倍率复合型石墨负极材料成品。

[0185] 实施例29

[0186] 将97g具有两性离子型聚合物包覆层的造粒品和3g碳纳米管充分混合均匀,制备得高容量、高倍率复合型石墨负极材料成品。

[0187] 表5实施例24-29中高容量、高倍率复合型石墨负极材料成品的扣电测试结果

[0188]	名称	比容量 /mAh g ⁻¹	首效 /%	1C 倍率放电 容量保持率 /%	2C 倍率放电 容量保持率 /%	极片膨胀率 /%
	实施例 24	499.0	88.8	91	56	18.2
	实施例 25	498.9	88.7	91.5	57	18.2
	实施例 26	498.8	88.6	92	59	18.1
	实施例 27	498.5	88.4	94	62	18.0
	实施例 28	498.0	88.1	94.5	63	18.0
	实施例 29	497.2	87.5	94.8	63.1	17.9

[0189] 上述结果显示,随着碳纳米管的添加量增加,电极的阻抗明显降低,说明导电性明显提升,极片膨胀率稍有减小但无明显降低,说明碳纳米管对硅颗粒由于嵌锂而产生体积膨胀并无明显束缚能力,但可提供一定的支撑作用,有利于维持电极导电网络的稳定和完整,进而提升倍率性能。

[0190] 基于上述实施例的测试结果,以实施例3所制备的催化石墨化单颗粒品作为基材开展后续实施例和对比例的实验,所用到的硬碳前驱体均选用水溶性酚醛树脂,其残碳按50%计算。

[0191] 实施例30

[0192] 将催化石墨化单颗粒品和实施例6所制备的硅基负极材料按7:3的质量比充分混合后用作后续工艺的骨料,将98g上述骨料加入100g固含量为4%的酚醛树脂分散体中充分搅拌,烘干后加入高砂窑中碳化,称量94.5g碳化物加入100g固含量为5%两性离子型聚合

物溶液中,搅拌均匀后经喷雾干燥工艺制备得含有两性离子型聚合物包覆层的造粒品,再将所制备的99.5g造粒品和0.5g碳纳米管充分混合均匀,制备得高容量、高倍率复合型石墨负极材料成品。

[0193] 所制备的石墨负极材料成品中所用的硅基复合材料中硅纳米颗粒的质量占比为5%,硬碳碳化层的质量占单颗粒品的2%,两性离子型聚合物的质量占整个负极材料成品的5%,碳纳米管的质量占整个负极材料成品的0.5%。

[0194] 实施例31

[0195] 将催化石墨化单颗粒品和实施例6所制备的硅基负极材料按7:3的质量比充分混合后用作后续工艺的骨料,将98g上述骨料加入100g固含量为4%的酚醛树脂分散体中充分搅拌,烘干后加入高砂窑中碳化,称量89.5g碳化物加入100g固含量为10%两性离子型聚合物溶液中,搅拌均匀后经喷雾干燥工艺制备得含有两性离子型聚合物包覆层的造粒品,再将所制备的99.5g造粒品和0.5g碳纳米管充分混合均匀,制备得高容量、高倍率复合型石墨负极材料成品。

[0196] 所制备的石墨负极材料成品中所用的硅基复合材料中硅纳米颗粒的质量占比为5%,硬碳碳化层的质量占单颗粒品的2%,两性离子型聚合物的质量占整个负极材料成品的10%,碳纳米管的质量占整个负极材料成品的0.5%。

[0197] 实施例32

[0198] 将催化石墨化单颗粒品和实施例8所制备的硅基负极材料按7:3的质量比充分混合后用作后续工艺的骨料,将98g上述骨料加入100g固含量为4%的酚醛树脂分散体中充分搅拌,烘干后加入高砂窑中碳化,称量84.5g碳化物加入100g固含量为15%两性离子型聚合物溶液中,搅拌均匀后经喷雾干燥工艺制备得含有两性离子型聚合物包覆层的造粒品,再将所制备的99.5g造粒品和0.5g碳纳米管充分混合均匀,制备得高容量、高倍率复合型石墨负极材料成品。

[0199] 所制备的石墨负极材料成品中所用的硅基复合材料中硅纳米颗粒的质量占比为30%,硬碳碳化层的质量占单颗粒品的2%,两性离子型聚合物的质量占整个负极材料成品的15%,碳纳米管的质量占整个负极材料成品的0.5%。

[0200] 实施例33

[0201] 将催化石墨化单颗粒品和实施例10所制备的硅基负极材料按7:3的质量比充分混合后用作后续工艺的骨料,将98g上述骨料加入100g固含量为4%的酚醛树脂分散体中充分搅拌,烘干后加入高砂窑中碳化,称量79.5g碳化物加入100g固含量为20%两性离子型聚合物溶液中,搅拌均匀后经喷雾干燥工艺制备得含有两性离子型聚合物包覆层的造粒品,再将所制备的99.5g造粒品和0.5g碳纳米管充分混合均匀,制备得高容量、高倍率复合型石墨负极材料成品。

[0202] 所制备的石墨负极材料成品中所用的硅基复合材料中硅纳米颗粒的质量占比为50%,硬碳碳化层的质量占单颗粒品的2%,两性离子型聚合物的质量占整个负极材料成品的20%,碳纳米管的质量占整个负极材料成品的0.5%。

[0203] 对比例2

[0204] 将天然石墨单颗粒品和实施例6所制备的硅基负极材料按7:3的质量比充分混合后用作后续工艺的骨料,将98g上述骨料加入100g固含量为4%的酚醛树脂分散体中充分搅

拌,烘干后加入高砂窑中碳化,称量89.5g碳化物加入100g固含量为10%两性离子型聚合物溶液中,搅拌均匀后经喷雾干燥工艺制备得含有两性离子型聚合物包覆层的造粒品,再将所制备的99.5g造粒品和0.5g碳纳米管充分混合均匀,制备得复合型石墨负极材料成品。

[0205] 所制备的石墨负极材料成品中所用的硅基复合材料中硅纳米颗粒的质量占比为5%,硬碳碳化层的质量占单颗粒品的2%,两性离子型聚合物的质量占整个负极材料成品的10%,碳纳米管的质量占整个负极材料成品的0.5%。

[0206] 对比例3

[0207] 将天然石墨单颗粒品和实施例6所制备的硅基负极材料按7:3的质量比充分混合后用作后续工艺的骨料,将196g上述骨料加入200g固含量为4%的酚醛树脂分散体中充分搅拌,烘干后加入高砂窑中碳化,称量99.5g碳化物和0.5g碳纳米管充分混合均匀,制备得复合型石墨负极材料成品。

[0208] 所制备的石墨负极材料成品中所用的硅基复合材料中硅纳米颗粒的质量占比为5%,硬碳碳化层的质量占单颗粒品的2%,碳纳米管的质量占整个负极材料成品的0.5%。

[0209] 对比例4

[0210] 将微晶石墨单颗粒品和实施例6所制备的硅基负极材料按7:3的质量比充分混合后用作后续工艺的骨料,将98g上述骨料加入100g固含量为4%的酚醛树脂分散体中充分搅拌,烘干后加入高砂窑中碳化,称量89.5g碳化物加入100g固含量为10%两性离子型聚合物溶液中,搅拌均匀后经喷雾干燥工艺制备得含有两性离子型聚合物包覆层的造粒品,再将所制备的99.5g造粒品和0.5g碳纳米管充分混合均匀,制备得高容量、高倍率复合型石墨负极材料成品。

[0211] 所制备的石墨负极材料成品中所用的硅基复合材料中硅纳米颗粒的质量占比为5%,硬碳碳化层的质量占单颗粒品的2%,两性离子型聚合物的质量占整个负极材料成品的10%,碳纳米管的质量占整个负极材料成品的0.5%。

[0212] 对比例5

[0213] 将微晶石墨单颗粒品和实施例6所制备的硅基负极材料按7:3的质量比充分混合后用作后续工艺的骨料,将196g上述骨料加入200g固含量为4%的酚醛树脂分散体中充分搅拌,烘干后加入高砂窑中碳化,将所制备的99.5g碳化物和0.5g碳纳米管充分混合均匀,制备得复合型石墨负极材料成品。

[0214] 所制备的石墨负极材料成品中所用的硅基复合材料中硅纳米颗粒的质量占比为5%,硬碳碳化层的质量占单颗粒品的2%,碳纳米管的质量占整个负极材料成品的0.5%。

[0215] 采用本发明实施例和对比例制备得到的粘结剂来制备电极片,进行了如下性能的测定:电极的首次放电比容量、首次充放电效率、倍率性能及阻抗性能。

[0216] 其中,电极片的制备方法如下:

[0217] 将上述石墨负极材料按质量比石墨负极材料:碳黑导电剂SP:粘结剂=96.5:2:1.5配制成浆料,在室温下用机械搅拌30min,搅拌速度2000r/min,将配制的浆料涂覆于集流体上,在100℃烘箱中烘30min,再在130℃真空干燥箱中烘干8h,所制备极片组装成锂离子扣式电池进行恒流充放电测试,以锂片为对电极,将 LiPF_6 按1摩尔/升的浓度溶解在EC/DEC/EMC=2:3:1的混合溶剂中形成非水电解液,其中,EC为碳酸乙烯酯,EMC为碳酸甲基乙基酯,DEC为碳酸二乙酯,在手套箱中装配成电池。

[0218]
$$\sigma = \frac{d}{R_b \times S}$$
 公式 1

[0219] 其中,σ是离子电导率R_b是阻抗,S和d分别是电极的有效面积和厚度。

[0220] 表6实施例30-33高容量、高倍率复合型石墨负极材料成品及对比例2-5中产品的扣电测试结果

[0221] [0222]	名称	粒度 D50/μ m	振实 /g cm ⁻³	比容量 /mAh g ⁻¹	首效 /%	1C 倍 率放电	2C 倍率 放电容	阻抗 /Ω	离子电 导率	极片膨 胀率
						容量保 持率/%	量保持 率/%		/mS cm ⁻¹	/%
	实施例 30	14.9	1.05	406.6	93.5	52	30	52	0.44	16.2
	实施例 31	15.0	1.01	405.2	93.4	63	39	45	0.51	14.6
	实施例 32	15.1	0.95	654.2	90.2	95	45	42	0.54	22.2
	实施例 33	15.2	0.89	857.9	87.1	96	50	39	0.59	26.6
	对比例 2	15.1	0.98	405.6	92.3	55	30	65	0.35	17.2
	对比例 3	15.0	0.90	406.0	92.4	33	17	75	0.30	26.9
	对比例 4	15.1	0.90	390.9	86.5	56	32	60	0.38	17.8
	对比例 5	15.0	0.85	392.2	86.7	35	18	74	0.31	27.2

[0223] 结合表1和表6的测试结果,硬碳包覆造粒和包覆两性离子聚合物后制备的石墨负极的倍率性能明显提升、阻抗降低和离子电导率提升,但硬碳包覆层和两性离子聚合物的添加量过大将降低容量、首效和振实,不利于提高电极的能量密度,综合容量、首效、振实、倍率和离子电导率的综合性能。催化剂的添加量较佳地为1-10%;硅基复合材料所用的硅纳米颗粒的质量占比较佳地为1-30%;硬碳包覆层的质量占单颗粒品较佳地为0.01-3%;两性离子型智能高分子材料的质量占整个负极材料成品较佳地为0.01-10%;碳纳米管的质量占整个负极材料成品较佳地为0.01-1%。

[0224] 此外,本案发明人还参照前述实施例,以本说明书述及的其它原料、工艺操作、工艺条件进行了试验,并均获得了较为理想的结果。

[0225] 应当理解,本发明的技术方案不限于上述具体实施案例的限制,凡是在不脱离本发明宗旨和权利要求所保护的范围情况下,根据本发明的技术方案做出的技术变形,均落于本发明的保护范围之内。

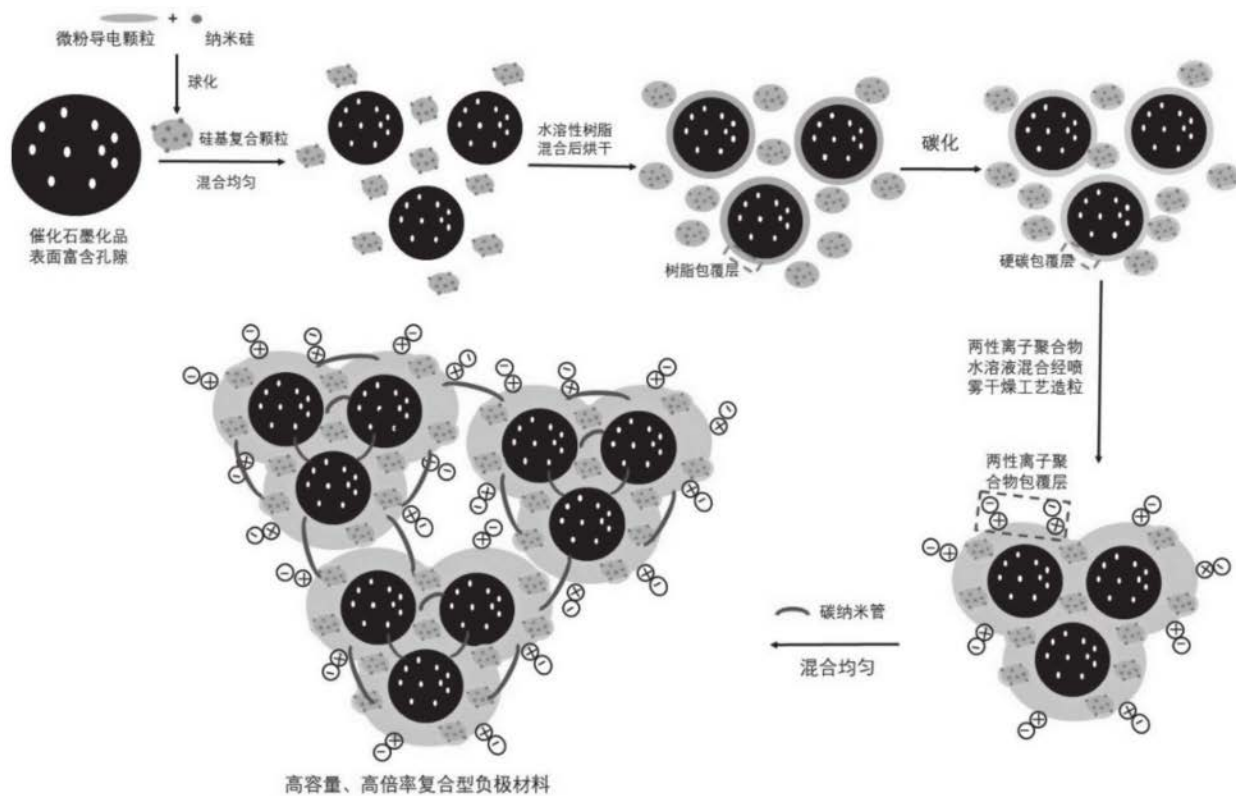


图1

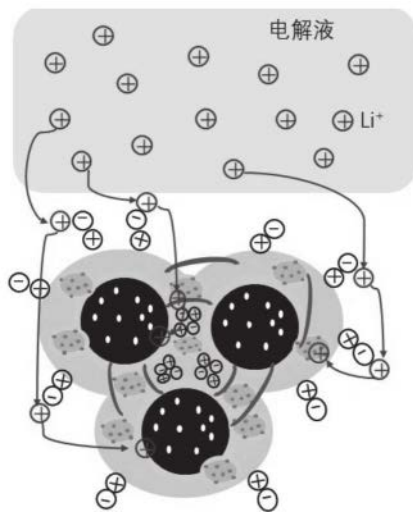


图2

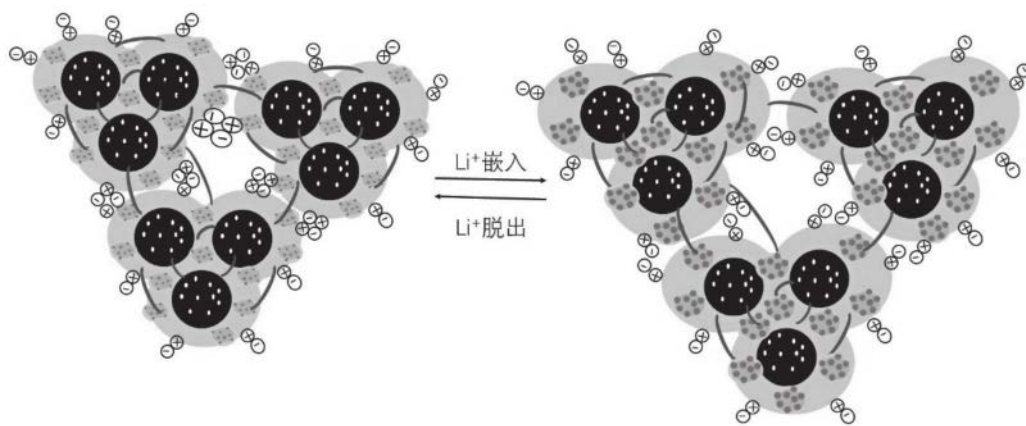


图3

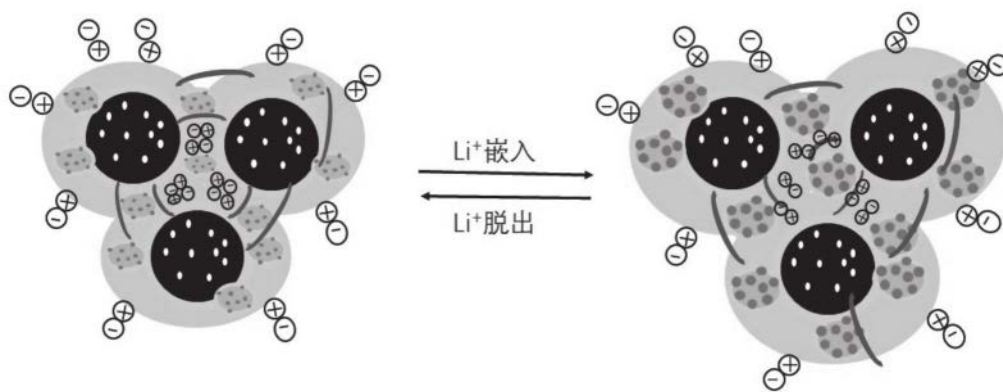


图4

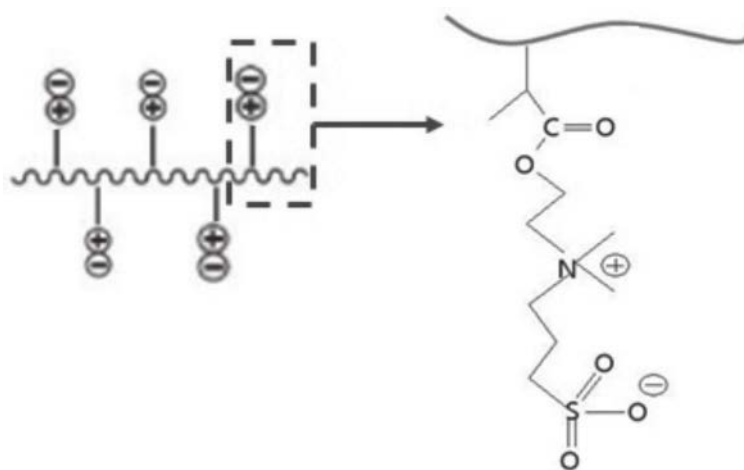


图5

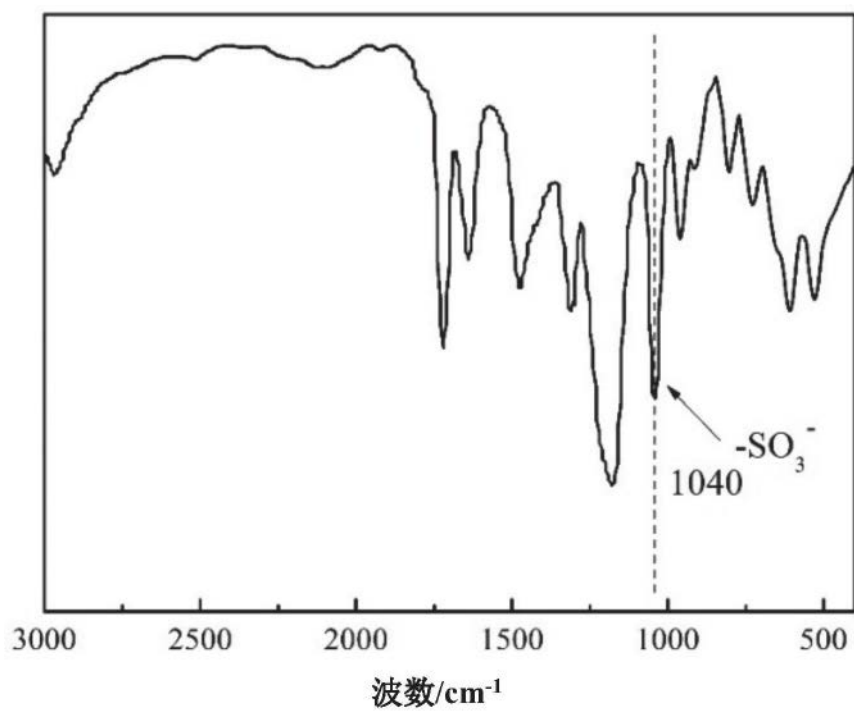


图6

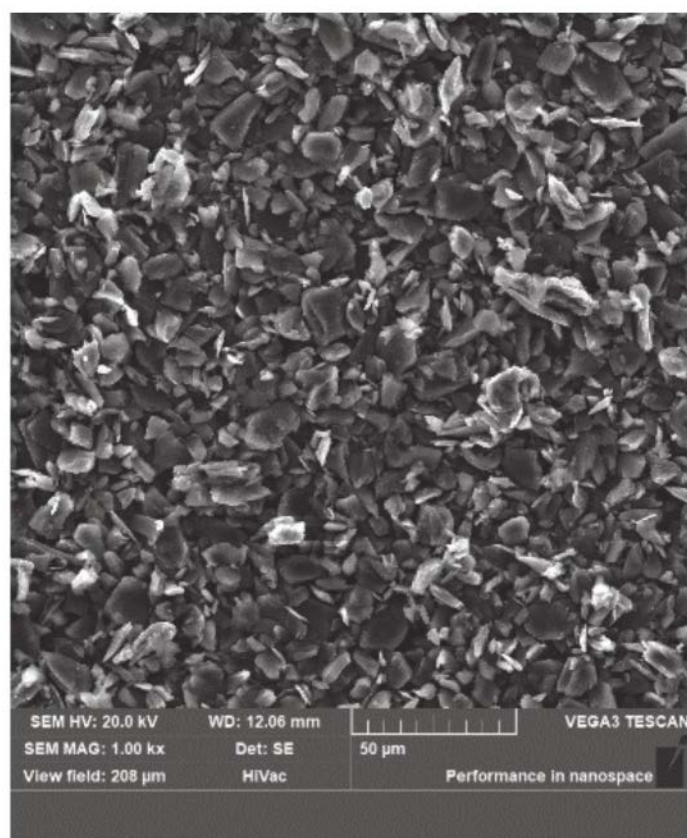


图7

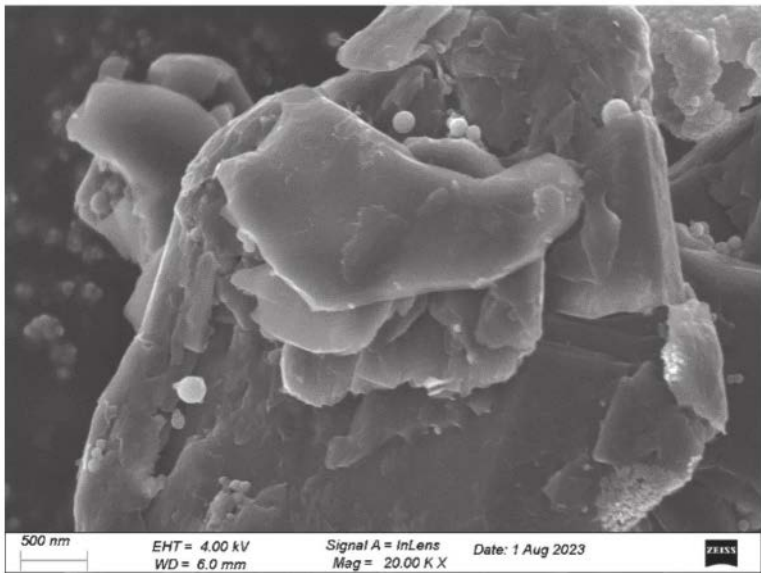


图8

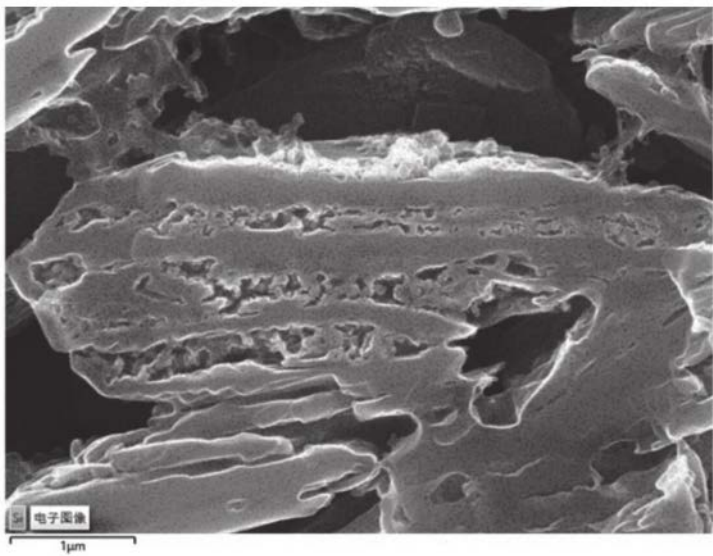


图9a

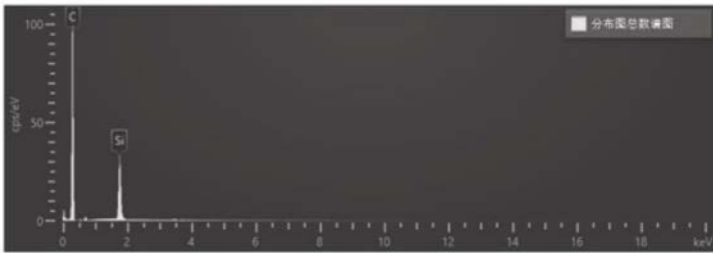


图9b

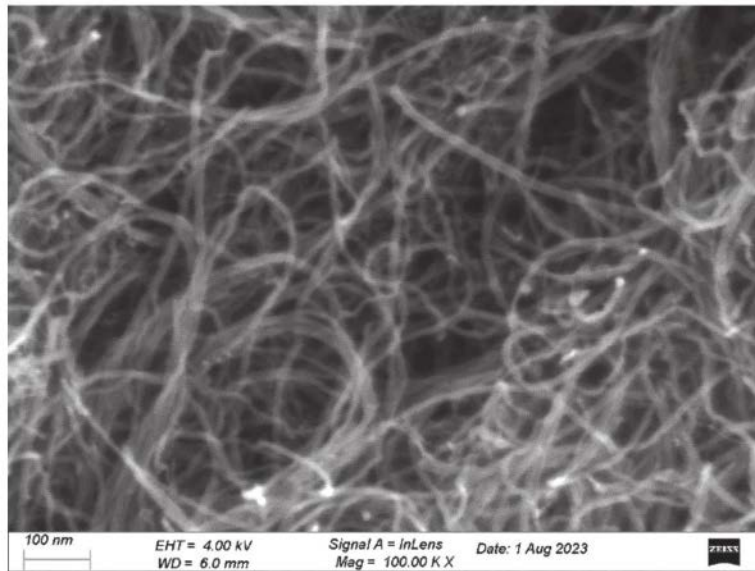


图10

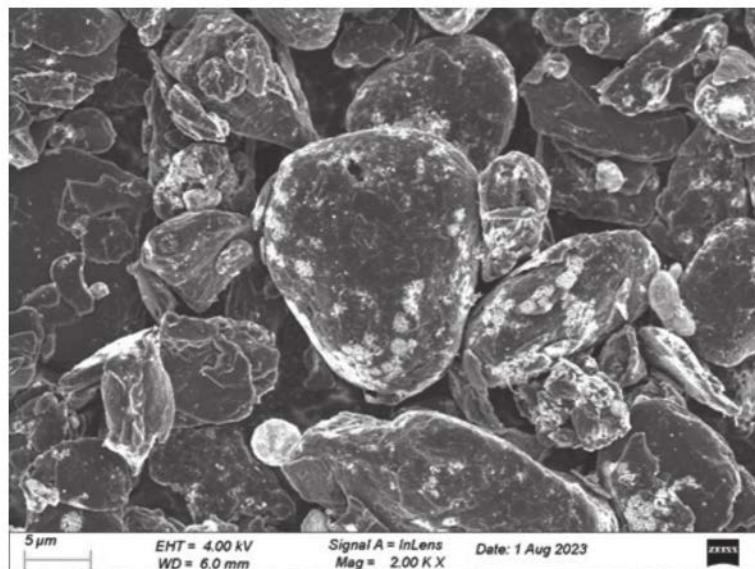


图11

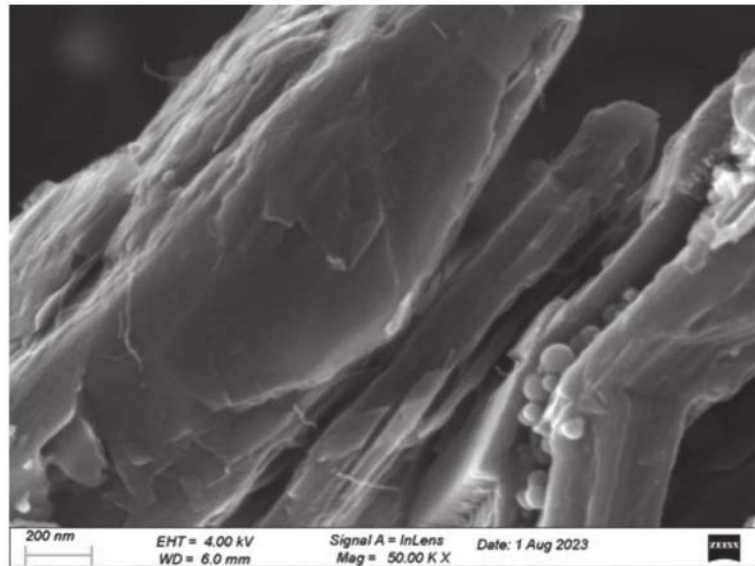


图12