



(21) 申请号 202110648445.0

(22) 申请日 2021.06.10

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115472829 A

(43) 申请公布日 2022.12.13

(73) 专利权人 国家能源投资集团有限责任公司

地址 100011 北京市东城区安定门西滨河
路22号

专利权人 北京低碳清洁能源研究院

(72) 发明人 潘广宏 苏志江 梁文斌 卫昶

陈全彬

(74) 专利代理机构 北京信诺创成知识产权代理

有限公司 11728

专利代理师 陈悦军

(51) Int.Cl.

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 104969389 A, 2015.10.07

CN 108565438 A, 2018.09.21

CN 102522561 A, 2012.06.27

CN 112573517 A, 2021.03.30

审查员 杨颢

权利要求书3页 说明书10页

(54) 发明名称

负极材料及其制备方法与应用、负极片与应用

(57) 摘要

本发明涉及碳材料领域,公开了一种负极材料及其制备方法与应用、一种负极片与应用。该负极材料具有以下特征:(1)所述负极材料的总孔体积 $\leq 0.02\text{cm}^3/\text{g}$,孔径为2-50nm的介孔体积为 $0.0001-0.02\text{cm}^3/\text{g}$;(2)所述负极材料通过拉曼光谱获得的D峰和G峰的高度比满足以下条件: $0.20 \leq \text{ID}/\text{IG} \leq 1$ 。负极材料的结构致密度高、晶粒尺寸小,使得包含该负极材料的电池不仅具有高的充放电容量、高的首次库伦效率、倍率性能优异,更具有优异的持续高倍率循环性能,并且制备方法工艺简单、成本低。

1. 一种负极材料,其特征在于,所述负极材料具有以下特征:

(1) 所述负极材料的总孔体积 $\leq 0.02\text{cm}^3/\text{g}$,孔径为2-50nm的介孔的孔体积为 $0.00001-0.02\text{cm}^3/\text{g}$;

(2) 所述负极材料通过拉曼光谱获得的D峰和G峰的高度比满足以下条件: $0.20 \leq \text{ID}/\text{IG} \leq 1$;

所述负极材料通过粉末XRD获得的c轴方向的微晶尺寸 L_c 满足以下条件: $25\text{nm} \leq L_c \leq 38.1\text{nm}$ 。

2. 根据权利要求1所述的负极材料,其中,所述负极材料的总孔体积为 $0.0001-0.01\text{cm}^3/\text{g}$,孔径为2-50nm的介孔的孔体积为 $0.00001-0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 。

3. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料的总孔体积为 $0.0002-0.007\text{cm}^3/\text{g}$,孔径为2-50nm的介孔的孔体积为 $0.0001-0.007\text{cm}^3/\text{g}$ 。

4. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料通过拉曼光谱获得的D峰和G峰的高度比满足以下条件: $0.25 \leq \text{ID}/\text{IG} \leq 0.9$ 。

5. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料通过拉曼光谱获得的D峰和G峰的高度比满足以下条件: $0.3 \leq \text{ID}/\text{IG} \leq 0.8$ 。

6. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料通过粉末XRD获得的(002)晶面的层间距 d_{002} 满足以下条件: $0.3340\text{nm} \leq d_{002} \leq 0.3400\text{nm}$ 。

7. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料通过粉末XRD获得的(002)晶面的层间距 d_{002} 满足以下条件: $0.3350\text{nm} \leq d_{002} \leq 0.3390\text{nm}$ 。

8. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料通过粉末XRD获得的(002)晶面的层间距 d_{002} 满足以下条件: $0.3364\text{nm} \leq d_{002} \leq 0.3370\text{nm}$ 。

9. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料通过粉末XRD获得的c轴方向的微晶尺寸 L_c 满足以下条件: $28\text{nm} \leq L_c \leq 38.1\text{nm}$ 。

10. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料通过粉末XRD获得的c轴方向的微晶尺寸 L_c 满足以下条件: $30\text{nm} \leq L_c \leq 38.1\text{nm}$ 。

11. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料通过XRD获得a轴方向的微晶尺寸 L_a 满足以下条件: $40\text{nm} \leq L_a \leq 150\text{nm}$ 。

12. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料通过XRD获得a轴方向的微晶尺寸 L_a 满足以下条件: $45\text{nm} \leq L_a \leq 120\text{nm}$ 。

13. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料通过XRD获得a轴方向的微晶尺寸 L_a 满足以下条件: $50\text{nm} \leq L_a \leq 100\text{nm}$ 。

14. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料的石墨化度满足以下条件: $82 \leq \text{石墨化度} \leq 95$ 。

15. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料的石墨化度满足以下条件: $84 \leq \text{石墨化度} \leq 91$ 。

16. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料的石墨化度满足以下条件: $85 \leq \text{石墨化度} \leq 90$ 。

17. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料的比表面积为 $0.1-10\text{m}^2/\text{g}$ 。

18. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料的比表面积为 $0.5-5\text{m}^2/\text{g}$ 。

19. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料的比表面积为 $1-3\text{m}^2/\text{g}$ 。
20. 根据权利要求1或2所述的负极材料,其中,所述负极材料包含煤基石墨的第一相碳和无定形碳的第二相碳;
所述第一相碳的部分或全部表面包覆有所述第二相碳;
或者,所述第二相碳分散于所述第一相碳中。
21. 根据权利要求20所述的负极材料,其中,以所述负极材料的总重量计,所述第一相碳与所述第二相碳的质量比为2-99:1。
22. 根据权利要求20所述的负极材料,其中,以所述负极材料的总重量计,所述第一相碳与所述第二相碳的质量比为4-70:1。
23. 一种权利要求1-22中任意一项所述的负极材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:
(1) 将煤进行粉碎,得到煤颗粒;
(2) 将所述煤颗粒进行石墨化,得到石墨化材料;
(3) 将所述石墨化材料与改性剂进行混合,得到混合料;
(4) 在空气气氛下,将所述混合料进行预氧化,得到预氧化样品;
(5) 在惰性气氛下,将所述预氧化样品进行碳化,得到所述负极材料;
所述煤满足以下条件:镜质组反射率 ≥ 2 ;挥发分 $\leq 10\text{wt}\%$;灰分 $\leq 15\text{wt}\%$;
其中,步骤(3)中,所述预氧化的条件包括:预氧化温度为 $50-600^\circ\text{C}$,预氧化时间为1-100h。
24. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述煤满足以下条件:镜质组反射率 ≥ 2.3 ;挥发分 $\leq 10\text{wt}\%$;灰分 $\leq 6\text{wt}\%$ 。
25. 根据权利要求23或24所述的方法,其中,步骤(2)中,所述石墨化的条件包括:石墨化温度为 2900°C 及以上,石墨化时间为0.5-100h。
26. 根据权利要求23或24所述的方法,其中,步骤(2)中,所述石墨化的条件包括:石墨化温度为 $3000-3500^\circ\text{C}$,石墨化时间为1-80h。
27. 根据权利要求23或24所述的方法,其中,所述改性剂为无定形碳的前驱体。
28. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述改性剂选自沥青和/或树脂。
29. 根据权利要求23所述的方法,其中,所述改性剂为沥青时,所述改性剂满足以下条件:改性剂的软化点 $\geq 50^\circ\text{C}$; 400°C 时改性剂的粘度 $\leq 1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。
30. 根据权利要求29所述的方法,其中,所述改性剂为沥青时,所述改性剂满足以下条件:改性剂的软化点 $\geq 150^\circ\text{C}$; 400°C 时改性剂的粘度 $\leq 100\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。
31. 根据权利要求30所述的方法,其中,所述改性剂为沥青时,所述改性剂满足以下条件:改性剂的软化点为 $200-360^\circ\text{C}$; 400°C 时改性剂的粘度 $\leq 20\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。
32. 根据权利要求23或24所述的方法,其中,所述石墨化材料与所述改性剂的用量比为1-99.9:1。
33. 根据权利要求23或24所述的方法,其中,所述石墨化材料与所述改性剂的用量比为4-99:1。
34. 根据权利要求23或24所述的方法,其中,步骤(3)中,所述预氧化的条件包括:预氧化温度为 $100-550^\circ\text{C}$ 。

35. 根据权利要求23或24所述的方法, 其中, 步骤(3)中, 所述预氧化的条件包括: 预氧化温度为200-500°C。

36. 根据权利要求23或24所述的方法, 其中, 步骤(3)中, 所述预氧化的条件包括: 预氧化时间为3-80h。

37. 根据权利要求23或24所述的方法, 其中, 步骤(5)中, 所述碳化的条件包括: 碳化温度为800-1500°C, 碳化时间为0.1-100h。

38. 根据权利要求23或24所述的方法, 其中, 步骤(5)中, 所述碳化的条件包括: 碳化温度为900-1400°C, 碳化时间为0.5-80h。

39. 根据权利要求23或24所述的方法, 其中, 步骤(5)中, 所述碳化的条件包括: 碳化温度为1000-1300°C, 碳化时间为1-50h。

40. 由权利要求23-39中任意一项所述的制备方法制得的负极材料。

41. 一种负极片, 其特征在于, 所述负极片包括权利要求1-22和40中任意一项所述的负极材料。

42. 根据权利要求41所述的负极片, 其中, 当负极片的压实密度为1.4-1.6g/cm³时, 所述负极片的OI≤15。

43. 根据权利要求41或42所述的负极片, 其中, 当负极片的压实密度为1.4-1.6g/cm³时, 所述负极片的OI为0.1-15。

44. 根据权利要求41或42所述的负极片, 其中, 当负极片的压实密度为1.4-1.6g/cm³时, 所述负极片的OI为1-10。

45. 权利要求1-22和40中任意一项所述的负极材料或权利要求41-44中任意一项所述的负极片在锂离子电池中的应用。

负极材料及其制备方法与应用、负极片与应用

技术领域

[0001] 本发明涉及碳材料领域,具体涉及一种负极材料及其制备方法与应用、一种负极片与应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池负极主要是碳材料,包括无定形碳、天然石墨和人造石墨。石墨具有规则层状结构和优异导电性,其理论比容量为 $372\text{mA} \cdot \text{h/g}$,效率高,是目前主流的负极材料。目前开发人造石墨的原料主要有三类:同性焦,沥青胶和针状焦。同性焦基人造石墨结晶度低,各向同性度高,容量低,功率性高。针状焦基人造石墨容量高,倍率相对差些,沥青胶一般居于二者之间。

[0003] CN104681786A公开了一种煤基负极材料。该煤基负极材料是由煤基材料石墨化内层、中间层及分布于表面的外层组成。其制备方法包括:将煤基材料经过粉碎处理;再加入粘结剂,或粘结剂和改性剂混合;然后进行压型、高温石墨化,制成成品。

[0004] CN111232970A公开了一种石墨负极材料、锂离子电池、制备方法和应用。所述的制备方法包括以下步骤:将中间相碳微球生球、无烟煤粉与催化剂的混合物进行石墨化高温处理,即可;其中,所述的中间相碳微球生球与所述的无烟煤粉的质量比为1:9-8:1;所述无烟煤粉的粒径 D_{50} 为 $10-20\mu\text{m}$ 。

[0005] CN111628146A公开了一种沥青填充微晶石墨制备锂离子电池负极材料的工艺,以微晶石墨为原料,加入中低温煤焦油进行混捏处理,得到改性微晶石墨;再将改性微晶石墨转入反应釜中,加入液态中温沥青进行混合,升温至 $350-500^{\circ}\text{C}$,抽真空后静置1-3h,然后充入惰性气体,加压静置2-5h,泄压后得到沥青填充型微晶石墨;然后将沥青填充型微晶石墨进行轧片、制粉、碳化、筛分、除磁,得到目标产品。

[0006] 上述现有技术提供的负极材料的结构和工艺复杂、成本高,并且制得的负极材料虽然能够提供较高的电池容量以及首次库伦效率,但是电池的持续高倍率循环性能不足,无法满足市场的实际需求。

发明内容

[0007] 本发明的目的是为了克服现有技术存在的负极材料的结构复杂、持续高倍率循环性能差且制备工艺复杂、成本高的问题,提供一种负极材料及其制备方法与应用,该负极材料的结构致密度高、晶粒尺寸小,使得包含该负极材料的电池不仅具有高的充放电容量、高的首次库伦效率、倍率性能优异,更具有优异的持续高倍率循环性能,并且制备方法工艺简单、成本低。

[0008] 为了实现上述目的,本发明第一方面提供一种负极材料,其特征在于,所述负极材料具有以下特征:

[0009] (1)所述负极材料的总孔体积 $\leq 0.02\text{cm}^3/\text{g}$,孔径为2-50nm的介孔体积为 $0.00001-0.02\text{cm}^3/\text{g}$;

[0010] (2) 所述负极材料通过拉曼光谱获得的D峰和G峰的高度比满足以下条件： $0.20 \leq ID/IG \leq 1$ 。

[0011] 本发明第二方面提供一种负极材料的制备方法,其中,所述方法包括以下步骤:

[0012] (1) 将煤进行粉碎,得到煤颗粒;

[0013] (2) 将所述煤颗粒进行石墨化,得到石墨化材料;

[0014] (3) 将所述石墨化材料与改性剂进行混合后,得到混合料;

[0015] (4) 在空气气氛下,将所述混合料进行预氧化,得到预氧化样品;

[0016] (5) 在惰性气氛下,将所述预氧化样品进行碳化,得到所述负极材料。

[0017] 本发明第三方面提供一种由上述方法制得的负极材料。

[0018] 本发明第四方面提供上述煤基负极材料在锂离子电池中的应用。

[0019] 通过上述技术方案,本发明提供的负极材料及其制备方法与应用获得以下有益的效果:

[0020] (1) 本发明提供的负极材料的结构致密,晶粒尺寸小,包含该负极材料的电池具有优异的持续高倍率循环性能。

[0021] (2) 包含本发明所提供的负极材料的电池不仅具有优异的充放电容量和首次库伦效率,并且具有优异的持续高倍率循环性能,具体的,本发明的负极材料的充放电容量 $\geq 330\text{mAh/g}$,首次库伦效率 $\geq 92\%$ 、倍率性能优异、5C持续高倍率循环1500次容量保持率 $\geq 80\%$ 。

[0022] (3) 本发明中提供的负极材料制备方法中,将煤颗粒依次经过石墨化、与改性剂混合、预氧化以及碳化处理,能够使得制得负极材料的结构致密度显著提升,获得的负极材料的晶粒尺寸小,锂离子嵌入脱出的通道多,扩散快,进而显著改善了负极材料的持续高倍率循环性能。

[0023] (4) 包含本发明所提供的负极材料的负极片具有低的OI值,具体的,当负极片的压实密度为 $1.4-1.6\text{g/cm}^3$ 时,负极片的 $OI \leq 15$,表明该负极片具有优异的取向性,各项同性度高,使得包含该负极片的电池具有优异的倍率性能和持续高倍率循环性能。

具体实施方式

[0024] 在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值,这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说,各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间,以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围,这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

[0025] 本发明第一方面提供一种负极材料,其特征在于,所述负极材料具有以下特征:

[0026] (1) 所述负极材料的总孔体积 $\leq 0.02\text{cm}^3/\text{g}$,孔径为2-50nm的介孔的孔体积为 $0.00001-0.02\text{cm}^3/\text{g}$;

[0027] (2) 所述负极材料通过拉曼光谱获得的D峰和G峰的高度比满足以下条件： $0.20 \leq ID/IG \leq 1$;

[0028] 本发明中,满足如上所述条件的负极材料中的孔少,并且负极材料的结构致密,缺陷少,晶粒尺寸小,由此在保持较高的充放电容量、首次库伦效率以及倍率性能的前提下,能够显著提高持续高倍率循环性能。

[0029] 本发明中,负极材料的总孔体积和孔径2-50nm的介孔的孔体积采用氮气吸附比表面积法测得。

[0030] 进一步地,当所述负极材料的总孔体积为 $0.0001-0.01\text{cm}^3/\text{g}$,孔径为2-50nm的介孔的孔体积为 $0.00001-0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 时,由该负极材料作为负极的锂离子电池具有高的充放电容量、首次库伦效率和倍率性能,并且具有优异的持续高倍率循环性能。

[0031] 进一步地,当所述负极材料的总孔体积为 $0.0002-0.007\text{cm}^3/\text{g}$,孔径为2-50nm的介孔的孔体积为 $0.0001-0.007\text{cm}^3/\text{g}$ 时,由该负极材料作为负极的锂离子电池具有高的充放电容量、首次库伦效率和倍率性能,并且具有优异的持续高倍率循环性能。

[0032] 进一步地,当所述负极材料通过拉曼光谱获得的D峰和G峰的高度比满足以下条件: $0.25 \leq I_D/I_G \leq 0.9$,优选地 $0.30 \leq I_D/I_G \leq 0.8$ 时,由该负极材料作为负极的锂离子电池具有高的充放电容量和首次库伦效率,并且具有优异的持续高倍率循环性能。

[0033] 根据本发明,所述负极材料通过粉末XRD获得的(002)晶面的层间距 d_{002} 满足以下条件: $0.3340\text{nm} \leq d_{002} \leq 0.3400\text{nm}$ 。

[0034] 根据本发明,所述负极材料通过粉末XRD获得的c轴方向的微晶尺寸 L_c 满足以下条件: $25\text{nm} \leq L_c \leq 70\text{nm}$ 。

[0035] 根据本发明,所述负极材料通过XRD获得a轴方向的微晶尺寸 L_a 满足以下条件: $40\text{nm} \leq L_a \leq 150\text{nm}$ 。

[0036] 本发明中,负极材料的(002)晶面的层间距 d_{002} 、c轴方向的微晶尺寸 L_c 和a轴方向的微晶尺寸 L_a 通过对负极材料进行粉末XRD测试获得。

[0037] 本发明中,当所述负极材料的(002)晶面的层间距 d_{002} 、c轴方向的微晶尺寸 L_c 和a轴方向的微晶尺寸 L_a 满足上述条件时,该负极材料具有晶粒尺寸小,锂离子嵌入脱出的通道多,路程短等特点,能够进一步改善包含该负极材料的电池的倍率性能。

[0038] 进一步地,所述负极材料通过粉末XRD获得的(002)晶面的层间距 d_{002} 满足以下条件: $0.3350\text{nm} \leq d_{002} \leq 0.3390\text{nm}$,优选 $0.3364\text{nm} \leq d_{002} \leq 0.3370\text{nm}$ 。

[0039] 根据本发明,所述负极材料通过粉末XRD获得的c轴方向的微晶尺寸 L_c 满足以下条件: $28\text{nm} \leq L_c \leq 60\text{nm}$,优选 $30\text{nm} \leq L_c \leq 50\text{nm}$ 。

[0040] 根据本发明,所述负极材料通过XRD获得a轴方向的微晶尺寸 L_a 满足以下条件: $45\text{nm} \leq L_a \leq 120\text{nm}$,优选 $50\text{nm} \leq L_a \leq 100\text{nm}$ 。

[0041] 根据本发明,所述负极材料的石墨化度(G)满足以下条件:

[0042] $82 \leq \text{石墨化度} \leq 95$,优选 $84 \leq \text{石墨化度} \leq 91$,更优选 $85 \leq \text{石墨化度} \leq 90$ 。

[0043] 本发明中,负极材料的石墨化度G按照以下公式计算得到:

[0044] $G = (0.344 - d_{002}) / (0.344 - 0.3354)$,其中, d_{002} 通过布拉格方程计算得到。

[0045] 根据本发明,所述负极材料的比表面积(BET)为 $0.1-10\text{m}^2/\text{g}$,优选为 $0.5-5\text{m}^2/\text{g}$,更优选为 $1-3\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0046] 本发明中,负极材料的比表面积采用氮气吸附比表面积方法测得。

[0047] 根据本发明,所述负极材料包含煤基石墨的第一相碳和无定形碳的第二相碳;

[0048] 所述第一相碳的部分或全部表面包覆有所述第二相碳;

[0049] 或者,所述第二相碳分散于所述第一相碳中。

[0050] 根据本发明,以所述负极材料的总重量计,所述第一相碳与所述第二相碳的质量

比为2-99:1。

[0051] 本发明中,负极材料中,第一相碳和第二相碳的含量根据原料的投料量以及残碳率计算得的。

[0052] 进一步优选地,以所述负极材料的总重量计,所述第一相碳与所述第二相碳的质量比为4-70:1。

[0053] 本发明第二方面提供一种负极材料的制备方法,其中,所述方法包括以下步骤:

[0054] (1) 将煤进行粉碎,得到煤颗粒;

[0055] (2) 将所述煤颗粒进行石墨化,得到石墨化材料;

[0056] (3) 将所述石墨化材料与改性剂进行混合,得到混合料;

[0057] (4) 在空气气氛下,将所述混合料进行预氧化,得到预氧化样品;

[0058] (5) 在惰性气氛下,将所述预氧化样品进行碳化,得到所述负极材料。

[0059] 本发明中,在制备负极材料的过程中,将改性剂与煤石墨化得到石墨化材料进行混合后,再依次进行预氧化和碳化处理,能够显著减少负极材料的孔体积,提高负极材料的致密程度,由此使得包含该负极材料的锂离子电池的持续高倍率循环性能得以显著改善。

[0060] 进一步地,本发明以煤为原料,并且上述方法制备负极材料时,不仅能够显著降低负极材料的制备成本,而且能够实现煤的高附加值利用和清洁高效转化。

[0061] 根据本发明,所述煤满足以下条件:镜质组反射率 ≥ 2 ;挥发分 $\leq 10\text{wt}\%$;灰分 $\leq 15\text{wt}\%$ 。

[0062] 本发明中,选用满足上述条件的煤作为原料,用于制备负极材料,能够获得结晶度适中、晶粒尺寸小且结构致密的负极材料,由此使得包含该负极材料的锂离子电池具有高的充放电容量、高的首次库伦效率以及优异的持续高倍率循环性能。

[0063] 本发明中,所述煤的镜质组反射率采用国标GB/T 6948方法测得、煤的挥发分含量以及灰分含量均采用国标GB/T30732方法测得。

[0064] 根据本发明,所述煤满足以下条件:镜质组反射率 ≥ 2.3 ;挥发分 $\leq 10\text{wt}\%$;灰分 $\leq 6\text{wt}\%$ 。

[0065] 本发明中,可以采用本领域中常规的设备,例如气流粉碎机、机械粉碎机、雷蒙磨等对煤进行粉碎。

[0066] 本发明中,步骤(1)中,所述煤颗粒的粒径 D_{50} 为1-100 μm ,优选为2-50 μm 。

[0067] 本发明中,煤颗粒的粒径 D_{50} 采用激光粒度仪测得。

[0068] 根据本发明,步骤(2)中,所述石墨化的条件包括:石墨化温度为2900 $^{\circ}\text{C}$ 以上,石墨化时间为0.5-100h。

[0069] 根据本发明,所述石墨化的条件包括:石墨化温度为3000-3500 $^{\circ}\text{C}$,石墨化时间为1-80h。

[0070] 根据本发明,所述改性剂为无定型碳的前驱体。

[0071] 进一步地,所述改性剂选自沥青和/或树脂。

[0072] 本发明中,所述沥青可以选自煤沥青、石油沥青、中间相沥青和氧化沥青中的至少一种。

[0073] 本发明中,当所述改性剂为沥青时,所述改性剂满足以下条件:改性剂的软化点 $\geq 50^{\circ}\text{C}$,400 $^{\circ}\text{C}$ 时改性剂的粘度 $\leq 1000\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0074] 本发明中,采用上述具有特定软化点以及粘度的改性剂对步骤(2)得到的石墨化材料进行改性,改性剂可以进入到煤石墨化得到的石墨化材料的孔道中,从而显著减少制得的负极材料中的孔体积,同时对煤石墨化得到的石墨化材料进行表面修饰,显著降低比表面积,提高产品的结构致密度,进而使得包含该负极材料的锂离子电池具有更高的首次库伦效率和更为优异的持续高倍率循环性能。

[0075] 进一步地,所述改性剂的软化点 $\geq 150^{\circ}\text{C}$,优选为 $200-360^{\circ}\text{C}$; 400°C 时改性剂的粘度 $\leq 100\text{Pa}\cdot\text{s}$;优选 $\leq 20\text{Pa}\cdot\text{s}$ 。

[0076] 根据本发明,所述石墨化材料与所述改性剂的用量比为 $1-99.9:1$ 。

[0077] 本发明中,石墨化材料与改性剂的用量满足上述范围时,能够使得制得的负极材料具有最优的配比,由此获得的负极材料具有优异的综合性能,具体的,如果改性剂的用量太高,由于过量的改性剂存在而导致得到的第二相碳集聚,从而降低充放电容量和首次库伦效率;而如果改性剂的用量太少,则导致改性剂对石墨化材料进行表面修饰的作用不足,最终导致负极材料的首次库伦效率以及持续高倍率循环性能降低。

[0078] 进一步地,所述石墨化材料与所述改性剂的用量比为 $4-99:1$,优选为 $6-99:1$,更优选为 $8-99:1$ 。

[0079] 根据本发明,步骤(3)中,所述预氧化的条件包括:预氧化温度为 $50-600^{\circ}\text{C}$,预氧化时间为 $1-100\text{h}$ 。

[0080] 本发明中,在上述条件下对混合料进行预氧化处理,能够显著提升第二相碳的结构致密度,并且使得上述结构致密的第二相碳能够更好的填充于第一相碳的孔道中,并对第一相碳的表面起到修饰作用,最终使得制得的负极材料的结构致密度显著提升,进而使得包含该负极材料的电池能够在保持较高的充放电容量、首次库伦效率以及倍率性能的前提下,显著提高持续高倍率循环性能。

[0081] 进一步优选地,预氧化温度为 $100-550^{\circ}\text{C}$,更优选为 $200-500^{\circ}\text{C}$;预氧化时间为 $3-80\text{h}$ 。

[0082] 根据本发明,所述碳化的条件包括:碳化温度为 $800-1500^{\circ}\text{C}$,碳化时间为 $0.1-100\text{h}$ 。

[0083] 本发明中,在上述条件下对预氧化样品进行碳化,能够在充分保留活性组分的情形下,去除预氧化样品中的挥发分同时使碳重排,提高产品的致密度,进而使得制得的负极材料的综合性能更为优异。

[0084] 进一步优选地,碳化温度为 $900-1400^{\circ}\text{C}$,更优选为 $1000-1300^{\circ}\text{C}$;碳化时间为 $0.5-80\text{h}$,更优选为 $1-50\text{h}$ 。

[0085] 本发明第三方面提供由上述制备方法制得的负极材料。

[0086] 本发明第四方面提供一种负极片,其特征在于,所述负极片包含上述负极材料。

[0087] 本发明中,所述负极片还包括导电剂和粘结剂。对于负极材料、导电剂以及粘结剂的用量可以采用本领域中的常规用量,具体的:负极材料、导电剂和粘结剂的用量比为 $80-98:1-10:1-10$ 。

[0088] 对于导电剂和粘结剂的种类,可以采用本领域中的常规导电剂和粘结剂。

[0089] 本发明中,对于负极片的制备方法,可以按照本领域中的常规方法进行制备。具体的:将负极材料、导电炭黑Super P和粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)和增稠剂CMC以按配比混

合均匀,加入去离子水,用调浆机调成均匀的负极浆料,固含量控制在40-50wt%。用涂布机将该负极浆料均匀地涂布到铜箔上,干燥,裁片,得到负极片。

[0090] 根据本发明,当负极片的压实密度为 $1.4-1.6\text{g}/\text{cm}^3$ 时,所述负极片的OI ≤ 15 。

[0091] 本发明中,负极片的OI值是指负极片通过XRD获得的(004)晶面的峰强度I₀₀₄峰与(110)晶面的峰强度I₁₁₀的比值。

[0092] 本发明中,所述负极片具有低的OI值,表明该负极片具有优异的取向性,并且各项同性度高,由此使得包含该负极片的电池具有优异的电化学性能。

[0093] 进一步地,当所述负极材料的OI值为0.1-15,优选为1-10时,包含该负极片的锂离子电池具有高的充放电容量和首次库伦效率,并且具有优异的持续高倍率循环性能。

[0094] 本发明第四方面提供上述负极材料或负极片在锂离子电池中的应用。

[0095] 本发明中,包含上述负极材料或负极片的锂离子电池具有优异的电化学性能。具体的,包含上述负极材料的锂离子电池的充放电容量 $\geq 330\text{mAh/g}$,首次库伦效率 $\geq 92\%$,5C持续高倍率循环1500次容量保持率 $\geq 80\%$ 。

[0096] 以下将通过实施例对本发明进行详细描述。

[0097] (1) XRD分析

[0098] 负极材料的层间距 d_{002} 、 L_a 、 L_c 以及负极片的OI值均通过德国布鲁克AXS公司(Bruker AXS GmbH)的D8 Advance型X射线衍射仪进行测试分析获得;通过硅内标法进行校准, d_{002} 值通过布拉格公式计算得到, L_a 、 L_c 通过谢乐公式计算得到;

[0099] (2) 石墨化度G

[0100] 负极材料的石墨化度G按照以下公式计算得到:

[0101] $G = (0.344 - d_{002}) / (0.344 - 0.3354)$,其中, d_{002} 通过布拉格方程计算得到。

[0102] (3) BET和孔体积

[0103] 负极材料的BET和孔体积采用麦克公司3flex N2吸附-脱附仪测定孔体积。测试方法按照国标进行,样品预处理条件:温度 350°C ,时间6小时。

[0104] (4) 粒度

[0105] 煤的 D_{50} 通过英国马尔文仪器有限公司(Malvern Instruments Ltd.)的Malvern Mastersizer 2000激光粒度仪进行测试获得。

[0106] (5) 煤的镜质组反射率采用国标GB/T 6948方法测得、煤的挥发分含量以及灰分含量均采用国标GB/T30732方法测得。

[0107] (6) 改性剂的软化点:通过用梅特勒滴定法测试沥青的软化点。

[0108] (7) 改性剂的粘度:通过德国哈克公司的MARS40型旋转流变仪测试,测试温度为 400°C ,剪切速率为 $10/\text{s}$ 。

[0109] (8) 电池性能

[0110] a、电池充放电容量和首次库伦效率通过武汉市蓝电电子股份有限公司的电池测试系统CT2001A电池测试仪进行充放电测试,电流 0.1C ($1\text{C} = 350\text{mAh/g}$),电压 $0-3\text{V}$ 。

[0111] b、5C持续高倍率循环性能通过新威电池测试仪进行充放电测试,测试条件:室温下,5C恒流转恒压充电到 4.2V ,截止电流 0.05C ,5C恒流放电到 2.5V 。

[0112] 实施例1

[0113] (1) 将煤(镜质组反射率2.445;挥发分7.7wt%;灰分2.6wt%)通过机械粉碎机粉

碎,得到 $D_{50}=10\mu\text{m}$ 的煤颗粒;

[0114] (2) 将煤颗粒在 3000°C 、25h的条件下进行石墨化,得到石墨化材料;

[0115] (3) 将上述93份的石墨化材料与7份的石油沥青(软化点为 240°C , 400°C 时粘度为 $8.553\text{Pa}\cdot\text{s}$)进行混合后,得到混合料,石墨化材料与改性剂石油沥青的质量比为13.3:1;

[0116] (4) 在空气气氛下,将混合料于 300°C 、20h的条件下进行预氧化,得到预氧化样品;

[0117] (5) 在惰性气体下,上述预氧化样品于 1200°C 进行炭化5小时;过筛得到负极材料A1。

[0118] 实施例2

[0119] (1) 将煤(镜质组反射率2.445;挥发分7.7wt%;灰分2.6wt%)通过机械粉碎机粉碎,得到 $D_{50}=10\mu\text{m}$ 的煤颗粒;

[0120] (2) 将煤颗粒在 3000°C 、25h的条件下进行石墨化,得到石墨化材料;

[0121] (3) 将上述85份的石墨化材料与15份的石油沥青(软化点为 240°C , 400°C 时粘度为 $8.553\text{Pa}\cdot\text{s}$)进行混合后,得到混合料,石墨化材料与改性剂石油沥青的质量比为5.7:1;

[0122] (4) 在空气气氛下,将混合料于 300°C 、20h的条件下进行预氧化,得到预氧化样品;

[0123] (5) 在惰性气体下,上述预氧化样品于 1200°C 进行炭化5小时;过筛得到负极材料A2。

[0124] 实施例3

[0125] 按照实施例1的方法制备负极材料A3,不同的是:石墨化材料的用量为97份,改性剂的用量为3份,二者的质量比为32.3:1。制得负极材料A3。

[0126] 实施例4

[0127] 按照实施例1的方法制备负极材料A4,不同的是:石墨化材料的用量为70份,改性剂的用量为30份,二者的质量比为2.3:1。制得负极材料A4。制得负极材料A4。

[0128] 实施例5

[0129] 按照实施例1的方法制备负极材料A5,不同的是:采用软化点为 260°C , 400°C 时粘度为 $0.557\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的中间相沥青代替软化点为 240°C 、 400°C 时粘度为 $8.553\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的石油沥青。制得负极材料A5。

[0130] 实施例6

[0131] 按照实施例1的方法制备负极材料A6,不同的是:采用软化点为 280°C , 400°C 时粘度为 $10.580\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的氧化沥青代替软化点为 240°C 、 400°C 时粘度为 $8.553\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的石油沥青。制得负极材料A6。

[0132] 实施例7

[0133] 按照实施例1的方法制备负极材料A7,不同的是:采用复合改性剂代替软化点为 240°C , 400°C 时粘度为 $8.553\text{Pa}\cdot\text{s}$ 的石油沥青;其中复合改性剂为中间相沥青(软化点为 260°C , 400°C 时粘度为 $0.557\text{Pa}\cdot\text{s}$)和氧化沥青(软化点为 280°C , 400°C 时粘度为 $10.580\text{Pa}\cdot\text{s}$)以质量比为4:3的混合物。制得负极材料A7。

[0134] 实施例8

[0135] 按照实施例1的方法制备负极材料A8,不同的是:预氧化的温度 180°C 、时间4h。制得负极材料A8。

[0136] 实施例9

[0137] 按照实施例1的方法制备负极材料A9,不同的是:预氧化的温度400℃、时间10h。制得负极材料A9。

[0138] 实施例10

[0139] 按照实施例1的方法制备负极材料A10,不同的是:采用蔗糖代替实施例中的石油沥青。制得负极材料A10。

[0140] 对比例1

[0141] 按照实施例1的方法制备负极材料,不同的是:不进行步骤(3)、步骤(4)以及步骤(5),制得负极材料D1。负极材料D1呈均相,不含有第二相碳。

[0142] 对比例2

[0143] 按照实施例1的方法制备负极材料,不同的是:不进行步骤(4)的预氧化步骤。制得负极材料D2。

[0144] 对比例3

[0145] 按照实施例1的方法制备负极材料,不同的是:将煤、石油沥青直接进行混合,得到混合物,并按照实施例1的石墨化步骤对该混合物进行石墨化,制得负极材料D3。负极材料D3中,石油沥青完全石墨化,负极材料D3中不含第二相无定形碳。

[0146] 对比例4

[0147] 按照实施例1的方法制备负极材料,不同的是:步骤(3)中不含有石油沥青。制得负极材料D4。负极材料D4呈均相,不含有第二相碳。

[0148] 对实施例和对比例中获得的负极材料进行表征,结果如表1所示。

[0149] 表1

[0150]

样品	BET m ² /g	V1 cm ³ /g	V2 cm ³ /g	ID/IG	L _c nm	L _a nm	G	OI 值	d ₀₀₂ nm	M1/M2
A1	1.48	0.002618	0.002003	0.399	37.6	68.7	88.4	3.5	0.33640	24.6
A2	2.26	0.003667	0.003035	0.423	36.2	69.9	87.6	4.0	0.33647	10.5

[0151]	A3	2.75	0.004515	0.003261	0.359	35.4	55.0	88.1	5.4	0.33642	59.9
	A4	3.73	0.007640	0.005910	0.819	29.6	76.2	85.4	3.2	0.33666	4.3
	A5	1.58	0.002184	0.001500	0.348	36.5	74.4	89.2	3.6	0.33633	20.8
	A6	1.81	0.002262	0.001821	0.349	37.6	68.7	88.6	3.5	0.33638	22.5
	A7	1.78	0.000206	0.000102	0.406	37.6	68.7	89.4	3.4	0.33631	21.5
	A8	2.91	0.006732	0.004581	0.464	35.4	67.1	87.8	3.8	0.33645	24.6
	A9	2.66	0.003952	0.002736	0.406	38.1	71.4	87.2	3.9	0.33650	24.6
	A10	4.12	0.007961	0.005200	0.497	32.2	61.8	86.2	7.6	0.33659	33.2
	D1	3.57	0.011620	0.008810	0.102	40.4	79.9	90.3	12.4	0.33623	-
	D2	3.32	0.008789	0.005001	0.349	37.6	68.7	87.7	10.2	0.33646	26.6
	D3	2.81	0.007501	0.005678	0.099	32.1	69.3	91.6	12.9	0.33612	-
	D4	3.42	0.010126	0.007866	0.101	38.6	81.8	90.4	13.1	0.33623	-

[0152] V1是指负极材料的总孔体积;V2是指负极材料的介孔体积;M1是指负极材料中第一相碳的质量,M2是指负极材料中第二相碳的质量,OI值为压实密度为1.55g/cm³时的OI值。

[0153] 测试例

[0154] (1) 半电池性能测试:

[0155] 将实施例以及对比例制得的负极材料与导电炭黑Super P和粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)以按92:3:5的质量比混合均匀,加入溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP),搅拌成均匀的负极浆料,用刮刀将该负极浆料均匀地涂布到铜箔上,干燥,得到负极片,裁片后,转移到MBraun 2000手套箱中(Ar气氛,H₂O和O₂浓度小于0.1×10⁻⁶体积%),以金属锂片作为参比电极,组装成扣式电池。对该扣式电池的充放电容量和首次库伦效率进行测试,测试结果如表2所示。

[0156] (2) 全电池性能测试:

[0157] 将实施例以及对比例制得的负极材料作为活性物质与导电炭黑Super P和粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)和增稠剂CMC以按94:2:3:1的质量比混合均匀,加入去离子水,用调浆机调成均匀的负极浆料,固含量控制在40-50wt%。用涂布机将该负极浆料均匀地涂布到铜箔上,干燥,裁片,得到负极片;匹配三元正极材料NCM523,加入电解液和隔膜,组装成软包电池。对该软包电池进行5C持续高倍率循环寿命测试。循环过程为:5C恒流转恒压充电到4.2V,截止电流0.05C,5C恒流放电到2.5V,依次循环往复。计算循环至1500次时的放电容量/首次放电容量的容量保持率,计为5C持续高倍率循环1500次容量保持率%,测试结果如表2所示。

[0158] 表2

实施例	半电池		全电池
	0.1 C 充电容量 mAh/g	首次库伦效率 %	5C 持续高倍率循环 1500 次容量保持率 %
A1	346	94.1	84.6
A2	340	93.2	89.3
A3	348	94.1	83.3
A4	332	92.7	80.7
A5	350	94.2	84.9
A6	347	94.1	84.7
A7	349	93.9	85.6
A8	343	93.7	83.2
A9	344	93.8	83.8
A10	340	92.9	79.4
D1	346	93.9	60.6
D2	340	93.1	80.3
D3	351	94.7	66.5
D4	347	94.0	61.9

[0160] 通过表1以及表2的结果可以看出,采用本发明实施例制得的负极材料具有结构致密、晶粒尺寸小的特点,而包含该负极材料的电池,在保持较高的充放电容量、首次库伦效率以及倍率性能的前提下,能够显著提高持续高倍率循环性能。

[0161] 以上详细描述了本发明的优选实施方式,但是,本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内,可以对本发明的技术方案进行多种简单变型,包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合,这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容,均属于本发明的保护范围。