



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102992307 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 26

(21) 申请号 201210464884. 7

(22) 申请日 2012. 11. 16

(73) 专利权人 深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司

地址 518106 广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第 8 栋
深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司

(72) 发明人 李子坤 黄友元

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332

代理人 巩克栋

(51) Int. Cl.

C01B 31/04(2006. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

H01M 4/587(2010. 01)

H01M 4/133(2010. 01)

(56) 对比文件

CN 102485648 A, 2012. 06. 06,

US 4663230, 1987. 05. 05,

CN 1330420 A, 2002. 01. 09,

CN 102530931 A, 2012. 07. 04,

审查员 李文涛

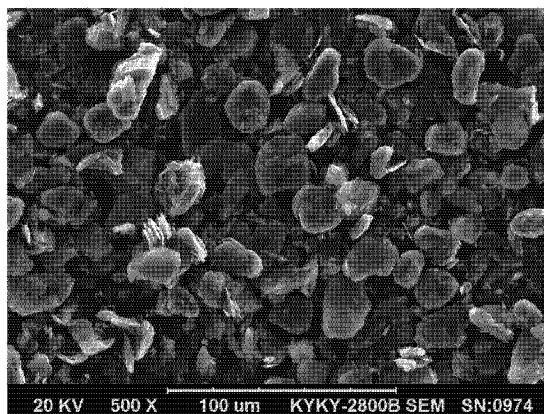
权利要求书3页 说明书13页 附图3页

(54) 发明名称

一种锂离子电池用人造石墨负极材料、其制备方法及其用途

(57) 摘要

本发明涉及一种锂离子电池用人造石墨负极材料的制备方法,所述方法以非金属碳化物为原料经过一次高温分解或两次高温分解,制备得到人造石墨,属于锂离子电池领域。本发明提供的锂离子电池用人造石墨负极材料的石墨化度高、压实密度高,且电化学性能表现优异,首次脱锂比容量较高,介于 360~365mAh/g 之间,首次库仑效率为 83%~90%,15 周容量保持率在 98.3% 以上,适用于容量型锂离子电池,且生产流程简单,易于工业化。



1. 一种锂离子电池用人造石墨负极材料的制备方法,其特征在于,所述方法以非金属碳化物为原料,经过一次高温分解或两次高温分解,制备得到人造石墨;

所述原料中,非金属碳化物的含量大于 50wt% ;

其中,所述非金属碳化物为碳化硅和 / 或碳化硼;所述高温分解的温度选自 2400-3000℃ ;所述高温分解的时间选自 4-10h ;所述高温分解的反应氛围独立地选自真空氛围,或者充满保护性气体和 / 或还原性气体的氛围。

2. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述原料中,非金属碳化物的含量为 51-100% 。

3. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述原料中还包括 0-50wt% 的石墨和 / 或可石墨化原料。

4. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述原料中还包括 0-49wt% 的石墨和 / 或可石墨化原料。

5. 如权利要求 3 或 4 所述的方法,其特征在于,所述可石墨化原料为焦炭粉末、沥青、煤、金刚石中的任意 1 种或至少 2 种的组合。

6. 如权利要求 3 或 4 所述的方法,其特征在于,所述石墨为鳞片石墨或隐晶质石墨。

7. 如权利要求 1 所述的方法,其特征在于,所述原料中,非金属碳化物的含量为 100% 。

8. 如权利要求 1 所述的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:

(1) 将非金属碳化物进行一次高温分解,冷却后得到中间产物 1 ;

(2) 将中间产物 1 粉碎得到中间产物 2 ;

(3) 将中间产物 2 除杂,然后打散,过筛得到人造石墨 a 。

9. 如权利要求 8 所述的方法,其特征在于,所述步骤 (3) 之后进行步骤 (4) :

(4) 将人造石墨 a 进行二次高温分解,获得人造石墨 b 。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (1) 和步骤 (4) 所述高温分解的反应氛围独立地选自真空氛围,或者充满保护性气体和 / 或还原性气体的氛围。

11. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (1) 和步骤 (4) 所述高温分解在充满保护性气体的氛围中进行。

12. 如权利要求 10 所述的方法,其特征在于,当反应氛围为真空氛围时,真空氛围的真空度 $\leq 10 \times 10^{-2}$ torr ;

当反应氛围为充满保护性气体和 / 或还原性气体的氛围时,所述反应氛围内充填的气体选自氮气、氩气、氦气、氖气或氢气中的任意 1 种或至少 2 种的组合 ;所述充填的气体的流量为 0-150L/h 。

13. 如权利要求 12 所述的方法,其特征在于,当反应氛围为真空氛围时,真空氛围的真空度为 3×10^{-2} - 5×10^{-2} torr 。

14. 如权利要求 12 所述的方法,其特征在于,所述充填的气体的流量为 50-100L/h 。

15. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (1) 和步骤 (4) 所述高温分解的反应容器为石墨化炉。

16. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (1) 和步骤 (4) 所述高温分解的反应容器为内串式石墨化炉或艾奇逊石墨化炉。

17. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (1) 和步骤 (4) 所述高温分解的

温度为 2500-2800℃ ;所述高温分解的时间为 4-8h。

18. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (1) 和步骤 (4) 所述高温分解的温度为 2600℃,所述高温分解的时间为 6h。

19. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (1) 所述非金属碳化物的纯度为 98.2 ~ 99.2%,平均粒度为 6.6 ~ 60 μm,比表面积为 0.56 ~ 3.43m²/g。

20. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 所述粉碎得到的中间产物 2 的平均粒度控制在 12 ~ 18 μm,比表面积控制在 2 ~ 7m²/g。

21. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 所述粉碎得到的中间产物 2 的平均粒度控制在 12.4 ~ 17.9 μm,比表面积控制在 2 ~ 6.8m²/g。

22. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (2) 所述粉碎采用 TWDJ 涡轮式粉碎机、超级旋风涡流磨、气流涡旋微粉机、风选粉碎机、双辊粉碎机或颚式粉碎机中的任意 1 种。

23. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 所述除杂为除去中间产物 2 的非金属元素杂质 ;所述除杂包括酸浸泡,清洗,脱水,烘干步骤。

24. 如权利要求 23 所述的方法,其特征在于,所述酸浸泡为用酸浸泡中间产物 2,除去其中的非金属元素杂质。

25. 如权利要求 24 所述的方法,其特征在于,所述酸选自氢氟酸、硝酸、盐酸、或硫酸中的任意 1 种或至少 2 种的组合。

26. 如权利要求 23 所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 所述清洗为用水清洗。

27. 如权利要求 26 所述的方法,其特征在于,所述用水清洗为向除杂溶液中不断加入水同时进行脱水的方式进行清洗。

28. 如权利要求 23 所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 所述烘干的温度为 100 ~ 150℃,烘干时间为 10 ~ 20h。

29. 如权利要求 23 所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 所述烘干温度为 123℃,烘干时间为 18.5h。

30. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 所述打散步骤选用宽式细粉碎机、立轴式微粉碎机、振筛型粉碎机、锤片式粉碎机、水滴型粉碎机或气流型粉碎机中的任意 1 种设备进行。

31. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 所述过筛的筛网目数为 170-220 目。

32. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 所述过筛的筛网目数为 200 目。

33. 如权利要求 8 或 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (3) 得到的人造石墨 a 的平均粒度控制在 13.3 ~ 18.7 μm,比表面积控制在 2.75 ~ 9.61m²/g。

34. 如权利要求 9 所述的方法,其特征在于,步骤 (4) 所述二次高温分解的反应条件与步骤 (1) 所述一次高温分解的反应条件相同。

35. 一种锂离子电池用人造石墨负极材料,其特征在于,所述人造石墨负极材料由权利要求 1-34 任一项所述的方法制备得到 ;所述人造石墨负极材料具有呈球形或长径比为 1 ~ 2 的类球形的中间相。

36. 如权利要求 35 所述的人造石墨负极材料,其特征在于,所述人造石墨负极材料的纯度为 98.4 ~ 99.7%,平均粒度为 14 ~ 20 μm ,比表面积为 2.1 ~ 5.5 m^2/g ,振实密度为 0.76 ~ 0.91 g/cm^3 ,压实密度为 1.9 ~ 2.13 g/cm^3 。

37. 如权利要求 35 所述的人造石墨负极材料,其特征在于,所述人造石墨负极材料的首次脱锂比容量为 360 ~ 365 mAh/g ,首次库仑效率为 83% ~ 90%,15 周容量保持率在 98.3%以上。

38. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池的负极材料包括活性物质、导电剂、粘结剂;所述活性物质为权利要求 35 所述的锂离子电池用人造石墨负极材料;所述导电剂选自炭黑、导电石墨、碳纳米管、科琴黑中的任意 1 种或至少 2 种的组合;所述粘结剂选自 PVA、PTFE、CMC、PP、PVDF/NMP、SBR 橡胶、氯化橡胶中的任意 1 种或至少 2 种的组合。

39. 如权利要求 38 所述的锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池的负极材料按重量配比包括:活性物质:导电剂:粘结剂=92:3:5;所述活性物质为权利要求 35 所述的锂离子电池用人造石墨负极材料。

一种锂离子电池用人造石墨负极材料、其制备方法及其用途

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池负极材料及其制备方法,具体涉及一种锂离子电池用人造石墨负极材料及其制备方法,属于锂离子电池领域。

背景技术

[0002] 锂离子电池是指以两种不同的能够可逆地嵌入及脱出锂离子的嵌锂化合物分别作为电池正极和负极的二次电池体系。充电时,锂离子从正极脱嵌,通过电解质和隔膜,嵌入到负极中;放电时则相反,锂离子从负极脱嵌,通过电解质和隔膜,嵌入到正极中。

[0003] 锂离子电池的负极是由负极活性物质、粘合剂和添加剂混合制成糊状胶合剂均匀涂抹在铜箔两侧,经干燥、滚压而成。早期的锂离子电池由于采用金属锂作为负极材料存在着“锂枝晶”、“死锂”等现象,严重制约了其发展应用。

[0004] 石墨由于具备电子电导率高、锂离子扩散系数大、层状结构在嵌锂前后体积变化小、嵌锂容量高和嵌锂电位低等优点,成为目前主流的商业化锂离子电池负极材料。石墨可以分为天然石墨和人造石墨;天然石墨又分为鳞片石墨和微晶石墨。微晶石墨的成矿过程与人造石墨的生产过程很相似,它是由煤演变而来的,具有很高的固定炭含量,有的可达80%以上,其结构由非取向的石墨微晶构成。鳞片石墨的成矿机理和取向结构均与微晶石墨不同,其石墨化度较高,结晶度较高,结构较为完整,所以其比容量较高(大约360mAh/g),更接近理论值;其层间结合力较弱,易于滑落,表层比较脆,易于加工,成本较低;压实后不易反弹,其压实密度较高。

[0005] 人造石墨是将易石墨化炭(如沥青焦炭、石油焦等炭材料)在 N_2 气氛中于1900~2800℃经粘结成型后,再炭化、石墨化处理制得的材料。与天然石墨相比,人造石墨的石墨化度较低(最高仅可达93%),结晶度较低,且有部分乱层结构,所以人造石墨的比容量较低(大约350mAh/g);加工难度较大,制造成本较高;压实后易反弹,其压实密度较低。

[0006] 因此,如何开发一种具有高石墨化度、高放电容量、高压实密度,兼备现有人造石墨和天然鳞片石墨优点的能够用作锂离子电池负极材料的人造石墨,是本领域一个亟待解决的技术问题。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明的目的之一在于提供一种具有高度石墨化、高放电容量、高压实密度,兼备现有人造石墨和天然鳞片石墨优点的能够用作锂离子电池负极材料的人造石墨。

[0008] 本发明所述的用作锂离子电池负极材料的人造石墨是以非金属碳化物的混合物为原料,经由一次石墨化(或称一次高温分解)或者二次石墨化(或称二次高温分解)所获得的人造石墨。

[0009] 优选地,所述原料中,非金属碳化物的含量大于50wt%,优选51-100%。所述原料

中,非金属碳化物的含量为 100wt% 意指所述原料中只含有非金属碳化物。

[0010] 优选地,所述原料中还包括 0-50wt% 的石墨和 / 或可石墨化原料,优选含有 0-49wt% 的石墨和 / 或可石墨化原料;所述可石墨化原料优选为焦炭粉末、沥青、煤、金刚石中的任意 1 种或至少 2 种的组合,所述石墨优选为鳞片石墨、隐晶质石墨。所属原料中石墨和 / 或可石墨化原料的量为 0wt% 意指所述原料中不含有任何石墨或可石墨化原料。

[0011] 本发明的目的在于提供一种直接由非金属碳化物制备石墨的方法,所述方法全部或主要以非金属碳化物为原料,也可以加入石墨或可石墨化原料进行辅助。

[0012] 所述非金属碳化物的粒度和纯度没有具体限定,可以均一也可以不均一。

[0013] 在本发明中,所述“石墨化”意指将非金属碳化物在高温下分解,固体碳结晶得到人造石墨,因此在本发明中所述的“石墨化”和“高温分解”可以等价替换。

[0014] 本发明所述人造石墨具有呈球形或长径比为 1~2 的类球形的中间相;同时,其负极材料的纯度为 98.4~99.7%,例如 98.5%、98.7%、98.8%、98.9%、99.2%、99.5%、99.6% 等,平均粒度为 14~20 μm ,例如 14.1 μm 、14.5 μm 、14.8 μm 、15.2 μm 、15.8 μm 、16.4 μm 、17 μm 、17.6 μm 、18.2 μm 、18.7 μm 、19.4 μm 、19.8 μm 等,比表面积为 2.1~5.5 m^2/g ,例如 2.2 m^2/g 、2.6 m^2/g 、3.0 m^2/g 、3.3 m^2/g 、3.8 m^2/g 、4.3 m^2/g 、4.87 m^2/g 、5.23 m^2/g 、5.4 m^2/g 、5.47 m^2/g 等,振实密度为 0.76~0.91 g/cm^3 ,例如 0.77 g/cm^3 、0.81 g/cm^3 、0.86 g/cm^3 、0.89 g/cm^3 、0.901 g/cm^3 、0.908 g/cm^3 等,压实密度为 1.9~2.13 g/cm^3 ,例如 1.91 g/cm^3 、1.98 g/cm^3 、2.05 g/cm^3 、2.08 g/cm^3 、2.11 g/cm^3 、2.12 g/cm^3 等。

[0015] 优选地,所述人造石墨负极材料的首次脱锂比容量为 360~365 mAh/g ,例如 361 mAh/g 、362 mAh/g 、364 mAh/g 等;首次库仑效率为 83%~90%,例如 83.5%、84%、85%、87%、88.6%、88.9% 等;15 周容量保持率在 98.3% 以上,例如 98.4%、98.7%、99%、99.2%、99.4% 等。

[0016] 本发明的目的之二是提供一种所述锂离子电池用人造石墨负极材料的制备方法,所述方法生产流程简单,易于工业化。

[0017] 本发明所述的锂离子电池用人造石墨负极材料的制备方法为以非金属碳化物为原料经过一次高温分解或两次高温分解,制备得到人造石墨。

[0018] 优选地,所述原料中,非金属碳化物的含量大于 50wt%,例如 50.2wt%、50.5wt%、51wt%、54wt%、58wt%、67wt%、69wt%、75wt%、79wt%、82wt%、89wt%、92wt%、95wt%、98wt%、99wt%、100wt% 等,优选 51-100%。所述原料中,非金属碳化物的含量为 100wt% 意指所述原料中只含有非金属碳化物。

[0019] 优选地,所述原料中还包括 0-50wt% 的石墨和 / 或可石墨化原料,例如石墨和 / 或可石墨化原料的百分含量为 0.1wt%、0.5wt%、5.2wt%、22wt%、35wt%、42wt%、45wt%、48wt% 等,优选含有 0-49wt% 的石墨和 / 或可石墨化原料;所述可石墨化原料优选为焦炭粉末、沥青、煤、金刚石中的任意 1 种或至少 2 种的组合,所述石墨优选为鳞片石墨、隐晶质石墨。所述原料中,除了可以包括非金属化合物以外,还可以包括的原料典型但非限制性的实例有焦炭粉末 / 沥青、煤 / 沥青、焦炭粉末 / 沥青 / 煤、焦炭粉末 / 沥青 / 煤 / 鳞片石墨、焦炭粉末 / 沥青 / 石墨等。

[0020] 作为优选技术方案,本发明所述的锂离子电池用人造石墨负极材料的制备方法包括如下步骤:

[0021] (1) 将非金属碳化物进行一次高温分解,冷却后得到中间产物 1;

[0022] (2) 将中间产物 1 粉碎得到中间产物 2；

[0023] (3) 将中间产物 2 除杂, 然后打散, 过筛得到人造石墨 a；

[0024] 也就是说, 所述的锂离子电池用人造石墨负极材料的制备方法为非金属碳化物经过一次高温分解制备得到人造石墨 a。

[0025] 作为进一步优选的技术方案, 本发明所述的锂离子电池用人造石墨负极材料的制备方法在所述步骤(3)之后进行步骤(4)；

[0026] (4) 将人造石墨 a 进行二次高温分解, 获得人造石墨 b；

[0027] 也就是说, 所述的锂离子电池用人造石墨负极材料的制备方法为非金属碳化物经过两次高温分解得到人造石墨 b。

[0028] 所述人造石墨 a 和人造石墨 b 均为人造石墨, 只是在理化性能和电化学性能上有所区别, 具体的区别在后续说明书中进行了详细记载。

[0029] 优选地, 步骤(1)和步骤(4)所述高温分解的反应氛围独立地选自真空氛围, 或者充满保护性气体和 / 或还原性气体的氛围, 优选在充满保护性气体的氛围中进行高温分解。

[0030] 其中, 当反应氛围为真空氛围时, 真空氛围的真空度 $\leq 10 \times 10^{-2}$ torr, 例如 9.8×10^{-2} torr、 9.3×10^{-2} torr、 8.5×10^{-2} torr、 7.0×10^{-2} torr、 6.4×10^{-2} torr、 5.8×10^{-2} torr、 5.1×10^{-2} torr、 4.7×10^{-2} torr、 3.9×10^{-2} torr、 3.3×10^{-2} torr、 2.8×10^{-2} torr、 2.1×10^{-2} torr 等, 优选 $3 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-2}$ torr。

[0031] 其中, 当反应氛围为充满保护性气体和 / 或还原性气体的氛围时, 所述反应氛围内充填的气体选自氮气、氩气、氦气、氟气或氢气中的任意 1 种或至少 2 种的组合, 所述组合例如氮气 / 氩气、氦气 / 氟气、氢气 / 氟气 / 氮气、氦气 / 氩气 / 氢气 / 氮气等; 所述充填的气体的流量为 0-150L/h, 例如 0.1L/h、0.8L/h、3.3L/h、15L/h、34.1L/h、78.2L/h、85L/h、103L/h、125L/h、148L/h 等, 优选 50-100L/h。所述气体流量为反应容器中通入的保护性气体和 / 或还原性气体的流量, 当气体流量取 0L/h 时, 对应反应的氛围为真空氛围, 即不必向反应容器中通入气体。

[0032] 优选地, 步骤(1)和步骤(4)所述高温分解的反应容器为石墨化炉, 优选内串式石墨化炉或艾奇逊石墨化炉。

[0033] 优选地, 步骤(1)和步骤(4)所述高温分解的温度独立地选自 2400-3000℃, 例如 2420℃、2489℃、2550℃、2700℃、2740℃、2855℃、2890℃、2950℃、2980℃等, 优选 2500-2800℃, 进一步优选 2600℃; 所述高温分解的时间独立地选自 4-10h, 例如 4.1h、4.6h、4.9h、5.3h、5.9h、6.5h、7.0h、7.9h、8.5h、9.1h、9.9h 等, 优选 4-8h, 进一步优选 6h。

[0034] 优选地, 步骤(1)所述非金属碳化物选自碳化硅(SiC)和 / 或碳化硼(B_4C); 优选所述非金属碳化物的纯度为 98.2~99.2%, 例如纯度为 98.3~98.7%、98.2~99.0%、98.7~99.2% 等; 平均粒度为 6.6~60 μm , 例如 6.8 μm 、7.5 μm 、12 μm 、26 μm 、38 μm 、48 μm 、56 μm 、59 μm 等; 比表面积为 0.56~3.43 m^2/g , 例如 0.58 m^2/g 、0.63 m^2/g 、0.89 m^2/g 、1.02 m^2/g 、1.57 m^2/g 、2.36 m^2/g 、2.85 m^2/g 、3.03 m^2/g 、3.33 m^2/g 、3.40 m^2/g 等。本领域技术人员应该明了, 所述非金属碳化物除了选自本发明所述的碳化硅、碳化硼以外, 还可以选自任何本领域技术人员所能获知的现有技术或新技术中能够完成碳沉积得到人造石墨的材料。

[0035] 所述非金属碳化物在经过步骤(1)的一次高温分解后呈现“块状”微观特征, 其平

均粒度为 42~66 μm , 比表面积为 0.79~3.2 m^2/g 。

[0036] 优选地, 步骤(2)所述粉碎得到的中间产物 2 的平均粒度控制在 12~18 μm , 例如 12.3 μm 、13.2 μm 、14.5 μm 、15.1 μm 、15.8 μm 、16.3 μm 、17.5 μm 、17.8 μm 等; 比表面积控制在 2~7 m^2/g , 例如 2.2 m^2/g 、2.9 m^2/g 、3.7 m^2/g 、4.6 m^2/g 、5.2 m^2/g 、5.8 m^2/g 、6.3 m^2/g 等。

[0037] 优选地, 步骤(2)所述粉碎得到的中间产物 2 的平均粒度控制在 12.4~17.9 μm , 比表面积控制在 2~6.8 m^2/g ;

[0038] 本发明对粉碎机的型号没有具体限定, 任何一种能够将中间产物 1 粉碎到合格的粒度(平均粒度控制在 12.4~17.9 μm , 比表面积控制在 2~7 m^2/g) 的粉碎机均可用于本发明。优选地, 步骤(2)所述粉碎采用 TWDJ 涡轮式粉碎机、超级旋风涡流磨、气流涡旋微粉机、风选粉碎机、双辊粉碎机或颚式粉碎机中的任意 1 种; 进一步优选浙江天运粉碎设备有限公司的 TWDJ 涡轮式粉碎机、江苏三威公司 LGWM-100 型超级旋风涡流磨、浙江丰利公司的 QWJ-5~30 型气流涡旋微粉机、河南豫通公司的 700 型风选粉碎机、河南鑫源公司的 2PGC600 \times 750 型双辊粉碎机、河南鑫源公司的 2PEX250 \times 1200 型颚式粉碎机中的任意 1 种。

[0039] 优选地, 步骤(3)所述除杂为除去中间产物 2 的非金属元素杂质; 所述除杂包括酸浸泡, 清洗, 脱水, 烘干步骤;

[0040] 优选地, 所述酸浸泡为用酸浸泡中间产物 2, 除去其中的非金属元素杂质, 所述酸选自氢氟酸(HF)、硝酸(HNO_3)、盐酸(HCl)或硫酸(H_2SO_4)中的任意 1 种或至少 2 种的组合, 所述组合例如氢氟酸/硝酸、盐酸/硝酸、硫酸/硝酸、氢氟酸/硫酸/盐酸等。所述酸浸泡的目的是将中间产物 2 中的杂质去除, 任何一种能够达到该目的酸均可用于本发明, 优选自本发明所述的酸, 并且, 本发明所述的酸可以是混合酸, 混合的类型和比例, 本发明不做具体限定, 本领域技术人员可以根据自己的经验和所掌握的专业知识进行选择。

[0041] 优选地, 步骤(3)所述清洗为用水清洗, 本发明所述清洗的过程为本领域常规的技术手段, 凡是能够将中间产物 2 中混有的杂质去除的水洗方式均可用于本发明, 本发明不做具体限定。典型但非限制性的用水清洗的例子有, 向除杂溶液中不断加入水同时进行脱水的方式进行清洗。本发明对清洗用的水没有具体限定, 可以是自来水、去离子水或蒸馏水中的任意 1 种或至少 2 种的组合。而同时, 对于“向除杂溶液中不断加入水同时进行脱水的方式”的实现设备, 现有技术也有很多, 本发明也没有特殊规定, 典型但非限制性的实例有恒大 SS450 型人工上部卸料离心机。即, 本发明所述中间产物 2 的清洗过程的典型但非限制性的实例为: 不断向酸处理过的除杂溶液中加入自来水, 同时用人工上部卸料离心机(恒大 SS450 型)进行脱水 30min。

[0042] 本发明步骤(3)所述烘干, 为本领域的公知技术, 本发明不做具体限定。优选地, 步骤(3)所述烘干的温度为 100~150 $^{\circ}\text{C}$, 例如 101 $^{\circ}\text{C}$ 、111 $^{\circ}\text{C}$ 、123 $^{\circ}\text{C}$ 、130 $^{\circ}\text{C}$ 、138 $^{\circ}\text{C}$ 、145 $^{\circ}\text{C}$ 、149 $^{\circ}\text{C}$ 等; 烘干时间为 10~20h, 例如 10.2h、11h、11.8h、12.3h、12.9h、13.8h、15h、16.8h、17.3h、17.8h、18.8h、19.2h、19.9h 等。典型但非限制性的烘干过程为: 以 0.5~3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速率从室温(20 $^{\circ}\text{C}$)升温至 100~150 $^{\circ}\text{C}$, 保温 10~20h。

[0043] 进一步优选地, 步骤(3)所述烘干的温度为 123 $^{\circ}\text{C}$, 烘干时间为 18.5h。

[0044] 本发明对步骤(3)所述打散步骤使用的设备型号没有具体限定, 任何一种能够将中间产物 2 打散到需要的粒度(平均粒度控制在 13.3~18.7 μm , 比表面积控制在 2.75~9.61 m^2/g) 的设备均可用于本发明。优选地, 步骤(3)所述打散步骤选用宽式细粉碎

机、立轴式微粉碎机、振筛型粉碎机、锤片式粉碎机、水滴型粉碎机或气流型粉碎机中的任意 1 种设备进行；其中，所述宽式细粉碎机选用江苏德高 SFSP60×80 型宽式细粉碎机。

[0045] 优选地，步骤(3)所述过筛的筛网目数为 170-220 目，例如 171 目、177 目、180 目、188 目、195 目、203 目、215 目、218 目等，优选 200 目。所述筛网可以通过商购获得，典型但非限制性的实例有中国航空工业第五四零厂的金属丝编织网试验筛，如 200 目的金属丝编织网试验筛。

[0046] 优选地，步骤(3)得到的人造石墨 a 的平均粒度控制在 $13.3 \sim 18.7 \mu\text{m}$ ，例如 $13.5 \mu\text{m}$ 、 $14.8 \mu\text{m}$ 、 $15.2 \mu\text{m}$ 、 $16.8 \mu\text{m}$ 、 $17.6 \mu\text{m}$ 、 $18.4 \mu\text{m}$ 、 $18.6 \mu\text{m}$ 等；比表面积控制在 $2.75 \sim 9.61 \text{m}^2/\text{g}$ ，例如 $2.77 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $3.31 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $3.82 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $4.38 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $4.92 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $5.60 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $6.32 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $6.97 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $7.51 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $8.28 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $8.89 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $9.21 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $9.60 \text{m}^2/\text{g}$ 等。

[0047] 优选地，步骤(4)所述二次高温分解的反应条件与步骤(1)所述一次高温分解的反应条件相同。本领域技术人员应该明了，所述“二次高温分解”和“一次高温分解”的反应条件相同意指高温分解的温度、高温分解的氛围、高温分解反应过程中的保护性气体的流量等反应条件均完全相同或者大致相同；所述大致相同意指所述“二次高温分解”和“一次高温分解”的反应条件的取值范围左右保持 10% 的波动范围。典型但非限制性的实例有：一次高温分解的温度为 2800°C ，二次高温分解的温度可以在 $2520 \sim 3080^\circ\text{C}$ 之间任意选择，例如 2530°C 、 2590°C 、 2680°C 、 2720°C 、 2980°C 、 3050°C 等；一次高温分解的保护性气体的流量为 50L/h ，二次高温分解的保护性气体的流量可以在 $45 \sim 55 \text{L/h}$ 之间任意选择，例如 45.2L/h 、 48L/h 、 51L/h 、 53L/h 、 54.3L/h 等。

[0048] 所述非金属碳化物在经过步骤(1)的一次高温分解和步骤(4)的二次高温分解后得到人造石墨 b，人造石墨 b 的微观特征呈现球形或长径比为 1~2 的类球形特征，其纯度为 98.7%~99.7%，平均粒度 D_{50} 为 $14 \sim 20 \mu\text{m}$ ，比表面积为 $2.1 \sim 5.5 \text{m}^2/\text{g}$ ，振实密度为 $0.76 \sim 0.91 \text{g}/\text{cm}^3$ ，粉体压实密度较高，介于 $1.9 \sim 2.13 \text{g}/\text{cm}^3$ 之间，石墨化度较高，介于 97.2%~100% 之间。其电化学性能表现为，首次脱锂比容量较高，介于 $360 \sim 365 \text{mAh/g}$ 之间，首次库仑效率为 83%~90%，15 周容量保持率在 98.3% 以上。

[0049] 需要指出的是，本发明制备人造石墨的步骤可以包括 n 次高温分解，n 的取值范围为 ≥ 1 的整数；当 $n=1$ 时，即为一次高温分解；当 $n=2$ 时，即为二次高温分解；当 $n=3$ 时即为三次高温分解。虽然本发明主要叙述了一次高温分解和二次高温分解的操作步骤，但是 $n \geq 3$ 的高温分解同样可以用于制备人造石墨，而且 $n \geq 3$ 的高温分解步骤即为重复步骤(4)所述的高温分解的步骤 n 次，是本领域技术人员通过本发明能够容易推测得到的。本领域技术人员可以通过经验判断得到 n 的取值越大，得到的人造石墨的理化性能和电化学性能更加优越，例如石墨化度更高、杂质成分更少、脱锂比容量更高等，但是考虑到一次高温分解和二次高温分解后得到的人造石墨的相关性能即可满足需要，而 $n \geq 3$ 的高温分解对相关性能的提高也非常有限，而且增加了生产成本，因此，本发明优选对非金属碳化物进行一次高温分解或二次高温分解制备人造石墨。

[0050] 本发明的目的之三是提供一种锂离子电池，所述锂离子电池的负极材料包括活性物质、导电剂、粘结剂；所述活性物质为本发明所述的锂离子电池用人造石墨负极材料；所述导电剂选自炭黑、导电石墨、碳纳米管、科琴黑中的任意 1 种或至少 2 种的组合，所述组合例如炭黑 / 导电石墨、碳纳米管 / 科琴黑 / 炭黑等；所述粘结剂选自 PVA（聚乙烯醇）、PTFE

(聚四氟乙烯)、CMC (羧甲基纤维素钠)、PP (聚烯烃类)、PVDF/NMP (聚偏二氟乙烯 /N- 甲基吡咯烷酮)、SBR 橡胶 (丁苯胶)、氯化橡胶中的任意 1 种或至少 2 种的组合,所述组合例如 PVA/PTFE、CMC/PP、PVDF/SBR 橡胶 /PP 等。

[0051] 作为可选技术方案,本发明所述锂离子电池的负极材料按重量配比包括:活性物质:导电剂:粘结剂=92:3:5;所述活性物质为本发明所述的锂离子电池用人造石墨负极材料。

[0052] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0053] (1) 本发明提供的锂离子电池用人工石墨负极材料的石墨化度高(最高达 100%),压实密度高(高达 $2.13\text{g}/\text{cm}^3$);且电化学性能表现优异,首次脱锂比容量较高,介于 $360\sim 365\text{mAh}/\text{g}$ 之间,首次库仑效率为 $83\%\sim 90\%$,15 周容量保持率在 98.3% 以上;

[0054] (2) 本发明提供的锂离子电池用人工石墨负极材料的性能均接近天然鳞片石墨,克服了传统方法制备人造石墨的石墨化度不高,比容量不高,压实密度不高,制备工艺繁琐等缺点;

[0055] (3) 本发明提供的锂离子电池用人工石墨负极材料适用于容量型锂离子电池,且生产流程简单,易于工业化。

附图说明

[0056] 图 1 是本发明实施例 1 的一次石墨化后中间产物的 SEM 图片;

[0057] 图 2 是本发明实施例 1 的二次石墨化后得到的人造石墨的 SEM 图片;

[0058] 图 3 是本发明实施例 1 的人造石墨的 XRD 图谱;

[0059] 图 4 是本发明实施例 1 的人造石墨负极材料的充放电曲线图;

[0060] 图 5 是本发明图 4 的局部 1 的放大图;

[0061] 图 6 是本发明图 4 的局部 2 的放大图;

[0062] 表 1 为图 4 所述充放电曲线图的循环总表;

[0063] 表 1 图 4 所述充放电曲线图的循环总表

[0064]

循环周数	放电比容量(mAh/g)	充电比容量(mAh/g)	效率(%)
1	363.019	435.305	83.4
2	365.099	374.023	97.6
3	363.625	368.332	98.7

[0065] 图 4、图 5、图 6 中,线 1 为放电过程第 1 周的比容量 - 电压曲线;

[0066] 线 2 为放电过程第 2 周和第 3 周的比容量 - 电压曲线,由于放电第 2 周、第 3 周以及以后的放电周期中,电池的性能比较稳定,所以第 2 周和第 3 周的比容量 - 电压曲线基本重合;

[0067] 线 3 为充电过程第 1 周、第 2 周和第 3 周的比容量 - 电压曲线。

具体实施方式

[0068] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步详细说明。

[0069] 本发明的锂离子电池负极材料是以非金属碳化物的混合物为原料,经由一次石墨化(或称一次高温分解)或者二次石墨化(或称二次高温分解)所获得的人造石墨。该石墨材料在一次石墨化后呈现“块状”微观特征,其平均粒度为 $42\sim 66\ \mu\text{m}$,比表面积为 $0.79\sim 3.2\text{m}^2/\text{g}$;二次石墨化后呈现球形或长径比为 $1\sim 2$ 的类球形特征,其纯度为 $98.7\%\sim 99.7\%$,平均粒度D50为 $14\sim 20\ \mu\text{m}$,比表面积为 $2.1\sim 5.5\text{m}^2/\text{g}$,振实密度为 $0.76\sim 0.91\text{g}/\text{cm}^3$,粉体压实密度较高,介于 $1.9\sim 2.13\text{g}/\text{cm}^3$ 之间,石墨化度较高,介于 $97.2\%\sim 100\%$ 之间。其电化学性能表现为,首次脱锂比容量较高,介于 $360\sim 365\text{mAh}/\text{g}$ 之间,首次库仑效率为 $83\%\sim 90\%$,15周容量保持率在 98.3% 以上。

[0070] 本发明所述的锂离子电池人造石墨负极材料制备方法,包括以下步骤:

[0071] (1)将纯度为 $98.2\%\sim 99.2\%$,平均粒度为 $6.6\sim 60\ \mu\text{m}$,比表面积为 $0.56\sim 3.43\text{m}^2/\text{g}$ 的一种或多种非金属碳化物的混合物加入到内串式石墨化炉中,以 $1\sim 20^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率,在 $2400\sim 3000^\circ\text{C}$ 的温度范围内反应 $4\sim 8\text{h}$,所述反应氛围为真空氛围,或者充满保护性气体和/或还原性气体的氛围;气体流量为 $0\sim 150\text{L}/\text{h}$,然后自然冷却至室温,得到最终产物或者以此作为中间产物1。所述气体流量为反应容器中通入的保护性气体和/或还原性气体的流量,当气体流量取 $0\text{L}/\text{h}$ 时,对应反应的氛围为真空氛围,即不必向反应容器中通入气体;

[0072] 步骤(1)得到的中间产物1为石墨材料,其平均粒度为 $42.5\sim 66\ \mu\text{m}$,比表面积为 $0.79\sim 3.19\text{m}^2/\text{g}$,此外还可能含有微量杂质为碳化物的“晶片”。

[0073] (2)将中间产物1进行粉碎处理,得到平均粒度为 $12.4\sim 17.9\ \mu\text{m}$,比表面积为 $2\sim 6.8\text{m}^2/\text{g}$ 的中间产物2。

[0074] 所述的粉碎处理不作特别限定,可以采用浙江天运粉碎设备有限公司的TWDJ涡轮式粉碎机、超级旋风涡流磨(江苏三威公司LGWM-100型)、气流涡旋微粉机(浙江丰利公司的QWJ-5~30型)、风选粉碎机(河南豫通公司的700型)、双辊粉碎机(河南鑫源公司的2PGC600 \times 750型)、颚式粉碎机(河南鑫源公司的2PEX250 \times 1200型)。

[0075] (3)将中间产物2加入到由氢氟酸(HF)、硝酸(HNO₃)、盐酸(HCl)、硫酸(H₂SO₄)组成的混合酸(混合比例为HF:HNO₃:HCl:H₂SO₄=2:3:6:1)中浸泡5h,然后对中间产物2进行清洗,脱水,烘干,打散,过筛得到平均粒度为 $13.3\sim 18.7\ \mu\text{m}$,比表面积为 $2.75\sim 9.61\text{m}^2/\text{g}$ 的人造石墨a。

[0076] 所述清洗过程为不断向混合酸中加入自来水,同时用人工上部卸料离心机(恒大SS450型)进行脱水30min。然后移入烘箱内,以 $0.5\sim 3^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率从室温(20°C)升温至 $100\sim 150^\circ\text{C}$,保温 $10\sim 20\text{h}$,再进行打散处理。所述的打散处理不作特别限定,可以采用宽式细粉碎机(江苏德高SFSP60 \times 80型),或立轴式微粉碎机、振筛型粉碎机、锤片式粉碎机、水滴型粉碎机或气流型粉碎机。最后用中国航空工业第五四零厂的金属丝编织网试验筛(200目)进行过筛处理。

[0077] (4)将人造石墨a以与一次石墨化相同的条件进行二次石墨化得到人造石墨b。

[0078] 本发明所述方法制备的用作锂离子电池负极材料的人造石墨进行了如下性能的测定:

[0079] ①微观状态:

[0080] 用日本Hitachi-S4800型扫描电子显微镜测得在一次石墨化后具有“块状”特征,

用中科科仪 KYKY-2800B 型扫描电子显微镜测得二次石墨化后呈现球形或长径比为 1~2 的类球形微观特征。所述“长径比”采用下述方法定义：如果单个颗粒的长轴尺寸为 a，短轴尺寸为 b，则长径比为 a/b。

[0081] ②纯度：

[0082] 本发明所述方法制备的用作锂离子电池负极材料的人造石墨的纯度介于 98.4%~99.7% 之间。所述“纯度”定义为产品中碳含量百分数，其测试方法参照国家标准 GB212—91《煤的工业分析方法》中制定的方法。

[0083] ③粒度：

[0084] 本发明采用英国 Malvern-Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪测试产品平均粒度在 14~20 μm 之间。

[0085] ④比表面积：

[0086] 采用氮气吸附的 BET 法，美国康塔 Nova 1000e 比表面积 / 孔径分析仪测定为 2.1~5.5 m²/g。

[0087] ⑤振实密度：

[0088] 振实密度采用美国康塔 Auto Tap 振实密度仪机械振动 1000 次测定为 0.76~0.91 g/cm³。

[0089] ⑥压实密度：

[0090] 粉体压实密度介于 1.9~2.13 g/cm³ 之间，采用美国 Carver 压片机，对粉体施加 1 吨力压实后由公式 I 计算得到：

$$[0091] \quad \rho = \frac{10 \times m}{1.327 \times h} \quad \dots\dots\dots I$$

[0092] 其中，m 为加入压片模具中粉体总重量，单位为 g；h 为粉体压实后片的高度，单位为 mm，ρ 的单位 g/cm³；1.327 为该压片模具预柱直径。

[0093] ⑦产品晶体层间距 d002：

[0094] 产品晶体层间距 d002 由荷兰帕纳科 X'pert PRO X 射线衍射分析仪测定，d002 由公式 II 计算得到：

$$[0095] \quad d002 = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{002}} \quad \dots\dots\dots II$$

[0096] 其中，λ 为入射 X 射线的波长为 nm，θ₀₀₂ 为 (002) 衍射峰对应的衍射角；d002 的单位为 nm。

[0097] ⑧石墨化度：

[0098] 通过⑦得到的 d002 的数值，利用以下公式计算出其石墨化度：g 的单位为 %，介于 97.2%~100% 之间，

$$[0099] \quad g = \frac{0.344 - d002}{0.344 - 0.3354} \quad \dots\dots\dots III$$

[0100] 其中，0.344 是完全未石墨化炭材料的层间距，单位是 nm，此数值是富兰克林据经验规定的；

[0101] 0.3354 是理想单晶石墨的层间距，单位是 nm；

[0102] d002 是 XRD 图谱上由石墨主要特征峰 002 峰计算出的层间距；

[0103] g 值表示具有理想石墨晶格结构的几率。

[0104] 通常都用 III 式的 g 值来表示石墨化度,即不同过渡状态碳的结构接近理想石墨晶体的程度。对于均质单相石墨材料,用 XRD 测得的层间距是整个碳结构的统计平均值,因此 g 具有一定的物理意义,并作为石墨化度的衡量标准而广泛采用。

[0105] ⑨电化学性能测试:

[0106] A、利用了本发明所述的人造石墨制备锂离子电池,具体包括如下步骤:

[0107] (1)用本发明方法制备的人造石墨作锂离子电池负极材料活性物质,碳黑 Super P 为导电剂,聚偏氟乙烯 PVDF 为粘结剂制得电极材料;三者按照质量的配比为:活性物质:导电剂:粘结剂=92:3:5,向其中加入适量的 N-甲基吡咯烷酮(NMP)采用调浆机调匀成糊状,然后采用涂布机涂料于铜箔上,涂布厚度为 200 μm,烘干后冲孔成直径为 8.4mm 的极片。

[0108] (2)以纯锂片为对电极,该极片为工作电极,采用 Celgard 2400 型 PE/PP/PE 复合隔膜在德国布劳恩手套箱中组装成模具式(正极不锈钢垫片直径为 8.4mm;负极铜垫片直径为 11.4mm)模拟电池,H₂O 和 O₂偏压均低于 1ppm。电解液采用 1M LiPF₆/EC+DMC 的溶液,其中碳酸乙烯酯 EC 和二甲基碳酸酯 DMC 体积比为 1:1。

[0109] B、用武汉金诺 Land CT 2001A 充放电测试柜,在 0.01~2V 的电压范围内,以 70mA/g (约 0.2C) 的电流密度进行模拟电池充放电性能测试。测试方法和数据计算如下:

[0110] 首次嵌锂比容量:以 0.2C 的电流密度首次放电至 0.01V 的电容量/负极活性物质的质量;

[0111] 首次脱锂比容量:以 0.2C 的电流密度首次充电至 2V 的电容量/负极活性物质的质量;

[0112]

$$\text{首次库仑效率} = \frac{\text{首次脱锂比容量}}{\text{首次嵌锂比容量}} \times 100\%$$

[0113]

$$\text{15周容量保持率} = \frac{\text{第15次循环的脱锂比容量}}{\text{首次脱锂比容量}} \times 100\%。$$

[0114] 为便于理解本发明,本发明列举实施例如下。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0115] 具体实施例:

[0116] 实施例 1~6 和对比例 1 的工艺及其参数见表 2。

[0117] 其中,对比例 1 在本发明制备方法基础上仅进行一次石墨化处理而无后续工艺;对比例 2 和对比例 3 是对一般人造石墨制备方法的呈现,对比例 2 为 CN200610014878.6 中所述人造石墨的制备方法制备得到的人造石墨;对比例 3 为 CN200410018079.7 中所述人造石墨的制备方法制备得到的人造石墨。

[0118] 表 2 实施例 1~6 和对比例 1 的工艺条件

[0119]

工艺过程		实施例						对比例 1
		1	2	3	4	5	6	
原材料	成分	SiC	SiC	B ₄ C	B ₄ C	SiC+B ₄ C	SiC	SiC
	纯度(%)	99.2	98.2	98.2	99.2	98.6	98.5	98.2
	平均粒度(μm)	59.85	60.00	18.26	18.31	6.61	50.3	52.31
	比表面积(m ² /g)	1.19	0.56	1.51	1.01	3.43	0.98	0.86
一次高温分解	分解温度(°C)	2800	3000	2600	2400	2400	3000	2800
	保护性气氛	真空	氮气	氩气	氦气	氖气	氮气	真空
	气体流量(L/h)	0	50	100	150	100	50	0
中间产物 1	平均粒度(μm)	56.78	42.55	48.89	46.17	65.94	43.62	仅进行一次石墨化处理, 无后续工艺
	比表面积(m ² /g)	3.19	1.41	1.31	1.47	0.79	1.25	
粉碎处理	粉碎机型	涡轮式粉碎机	气流涡旋微粉机	超级旋风涡流磨	风选粉碎机	双辊粉碎机	气流涡旋微粉机	
中间产物 2	平均粒度(μm)	12.46	17.86	14.24	17.55	15.32	17.05	
	比表面积(m ² /g)	6.80	2.71	3.38	2.02	4.12	2.85	
纯化处理	浸泡、清洗、脱水	混合酸浸泡; 自来水清洗; 脱水 30min						
	烘干	升温速率(°C/min)	0.5	1	2	3	0.5	1
		温度	100	120	150	150	100	110

[0120]

	(°C)							
	保温时间 (h)	10	14	20	10	10	10	
	打散机型	宽式细粉碎机	立轴式微粉碎机	振筛型粉碎机	水滴型粉碎机	气流型粉碎机	立轴式微粉碎机	
	过筛	200 目筛网过筛处理						
人造石墨 a	平均粒度 (μm)	13.31	15.62	15.23	18.65	16.35	16.2	
	比表面积 (m ² /g)	9.61	2.75	3.30	2.96	3.65	2.95	
二次高温分解	温度(°C)	2800	3000	2600	2400	2400		
	保护性气氛	真空	氮气	氩气	氦气	氟气		
	气体流量 (L/h)	0	50	100	150	100		
人造石墨 b		性能测试结果见表 2						

[0121] 实施例 1~6 和对比例 1~3 制备得到的人造石墨的物理性能和电学性能测试结果见表 3。

[0122] 表 3 实施例和对比例制备得到的人造石墨的物理性能和电学性能测试结果

[0123]

测试结果	实施例						对比例		
	1	2	3	4	5	6	1	2	3
纯度(%)	99.70	98.49	99.45	99.10	98.74	98.6	85.3	/	/
平均粒度 D50(μm)	14.10	15.32	16.87	19.65	17.30	16.2	55.62	6~11	/
比表面积 (m ² /g)	5.49	3.04	3.12	2.13	2.65	2.95	3.21	1.4~1.6	1.6~1.9
振实密度	0.82	0.81	0.76	0.78	0.91	0.85	0.92	1.1~1.5	1~1.1

[0124]

(g/cm ³)									
压实密度 (g/cm ³)	1.90	2.02	2.00	2.01	2.13	2.01	2.11	/	/
石墨化度 g(%)	97.26	100	99.65	98.35	99.2	98.7	99.36	/	/
首次脱锂 比容量 (mAh/g)	363	361.4	365	360.5	361	360.8	317	320~330	330~340
首次库仑 效率(%)	83.4	85.2	89.1	88.6	89.5	86.3	88.3	/	90~95
15 周容量 保持率(%)	99.3	98.4	98.9	98.3	99.2	99.1	90.7	/	/

[0125] 本发明所述方法制备的人造石墨(包括人造石墨 a 和人造石墨 b) 是以非金属碳化物(假设分子式为 MC; M 指非金属元素如 Si、B 等) 为原材料, 可经几步处理而得到。步骤(1) 为非金属碳化物粉体在保护性气氛中直接高温分解($\geq 2400^{\circ}\text{C}$), 发生如下反应: $\text{MC} \rightarrow \text{M}(\text{g}) \uparrow + \text{C}(\text{s}) \downarrow$, 气态 M 挥发掉, 而固体 C 以高结晶度的石墨形式存在。

[0126] 如所示, 步骤(1) 得到的石墨材料(中间产物 1) 具有“块状”结构的微观特征(图 1 为实施例 1 在步骤(1) 的一次高温分解后中间产物的 SEM 图片), 其石墨化度较高, 取向性较好, 属于六方晶系, 并且呈现“质轻、视觉光亮”等特点。

[0127] 从表 2 可以看出, 无论非金属碳化物粉体的粒度多大, 一次石墨化后的石墨材料平均粒度均在 $40\sim 60\ \mu\text{m}$ 之间。但该石墨材料可能含有一定量的碳化物“晶片”杂质, 出现晶片的主要原因是非金属元素 M 蒸气在保温过程中没有完全挥发掉, 而在石墨化炉降温过程中又与生成的石墨发生逆向反应, 再次生成碳化物晶体。

[0128] 步骤(2) 为粉碎中间产物 1 而得到中间产物 2, 包括粉碎其中的碳化物晶片, 以便进行除杂处理。经粉碎后, 原石墨材料的“质轻、视觉光亮”特征消失, 源于对石墨“片状”结构的破坏。

[0129] 步骤(3) 为对中间产物 2 进行除杂纯化处理, 主要指除去石墨材料中的非金属元素杂质, 本发明采用酸浸泡法, 经处理后的石墨中杂质大大减少甚至消失。

[0130] 步骤(4) 为在经过清洗、脱水、烘干、打散、过筛后进行的二次石墨化, 其操作与一次石墨化相同。

[0131] 二次石墨化的目的是一方面除去石墨中剩余的杂质, 另一方面是获得较好结构的石墨产品。如图 2 所示, 该石墨产品为类球形结构(图 2 为本发明实施例 1 的二次高温分解后人造石墨的 SEM 图片), 不再是初始的块状结构, 具有较强的(002)和(004)衍射峰表明石墨的完整晶体结构, 类似天然鳞片石墨(如图 3 所示, 图 3 为本发明实施例 1 的人造石墨的 XRD 图谱)。

[0132] 同时, 本发明提供的人造石墨的球形层状结构解决了由于各向异性过高引起的石墨片层溶胀, 塌陷和不能快速大电流充放电的问题。

[0133] 从图 4(图 4 是实施例 1 的人造石墨负极材料的充放电曲线图)和表 3 实施例和对

比例中石墨产品的物理性能和电化学性能测试结果可以看出,实施例 1~6 得到的石墨产品粉体压实密度较高,在 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 左右;石墨化度较高,大于 97%;比容量较高,大于 $360\text{mAh}/\text{g}$ 。而一般由焦炭石墨化,甚至改性处理后得到的人造石墨其粉体压实密度约在 $1\sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 之间;石墨化度小于 93%;最高比容量约 $350\text{mAh}/\text{g}$ 左右。

[0134] 对比例 1 中石墨材料由一次石墨化后得到,其比容量发挥仅在 $317\text{mAh}/\text{g}$,主要原因是一方面该石墨材料含有碳化物杂质,另一方面该石墨材料为片状结构,不利于锂离子的扩散传输。对比例 2 和 3 给出了一般人造石墨的测试结果,其容量发挥在 $340\text{mAh}/\text{g}$ 以下,远不如本发明制备的人造石墨,所以本发明的人造石墨适用于储能电池用的负极材料。

[0135] 在本发明中,所述“石墨化”意指将非金属碳化物在高温下分解,固体碳结晶得到石墨,因此在本发明中所述的“石墨化”和“高温分解”可以等价替换。

[0136] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细工艺设备和工艺流程,但本发明并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程,即不意味着本发明必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发明产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

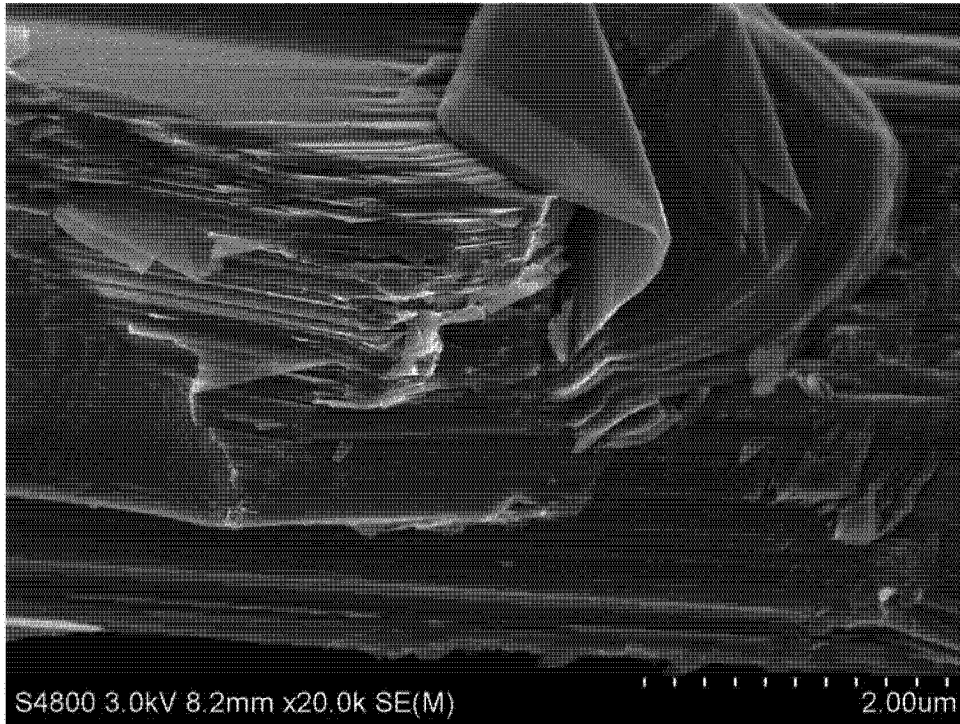


图 1

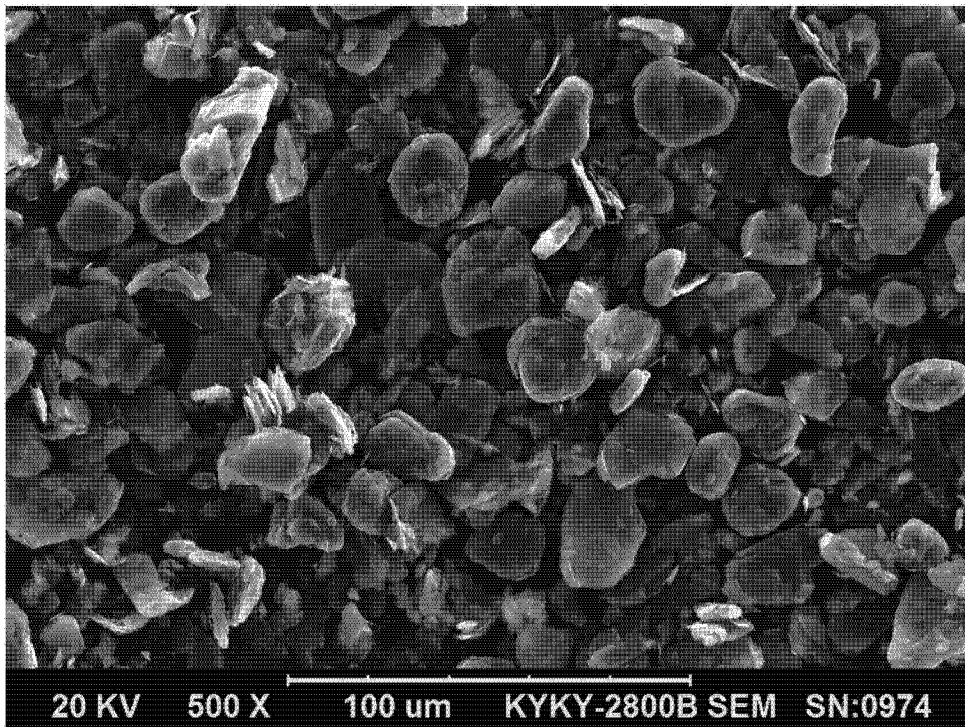


图 2

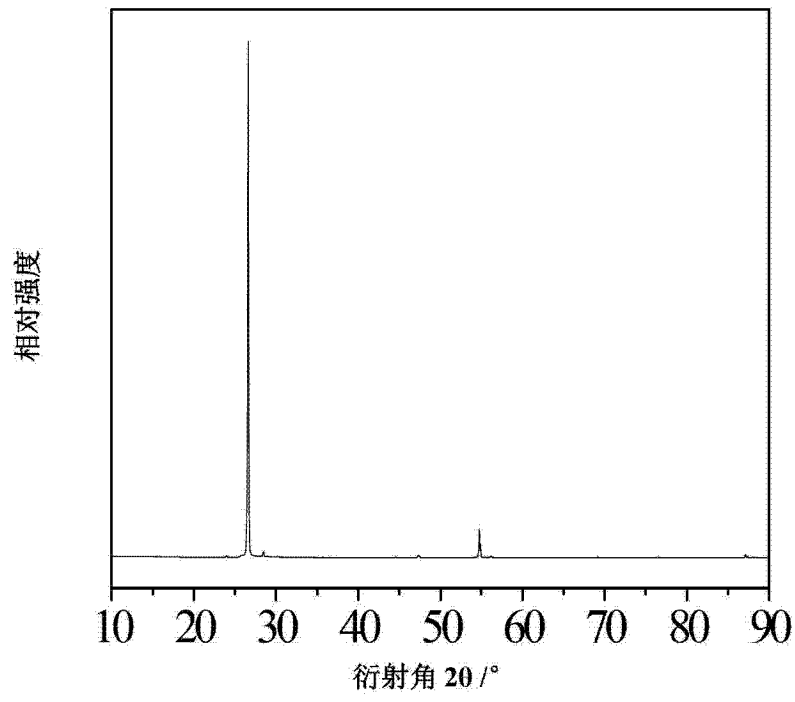


图 3

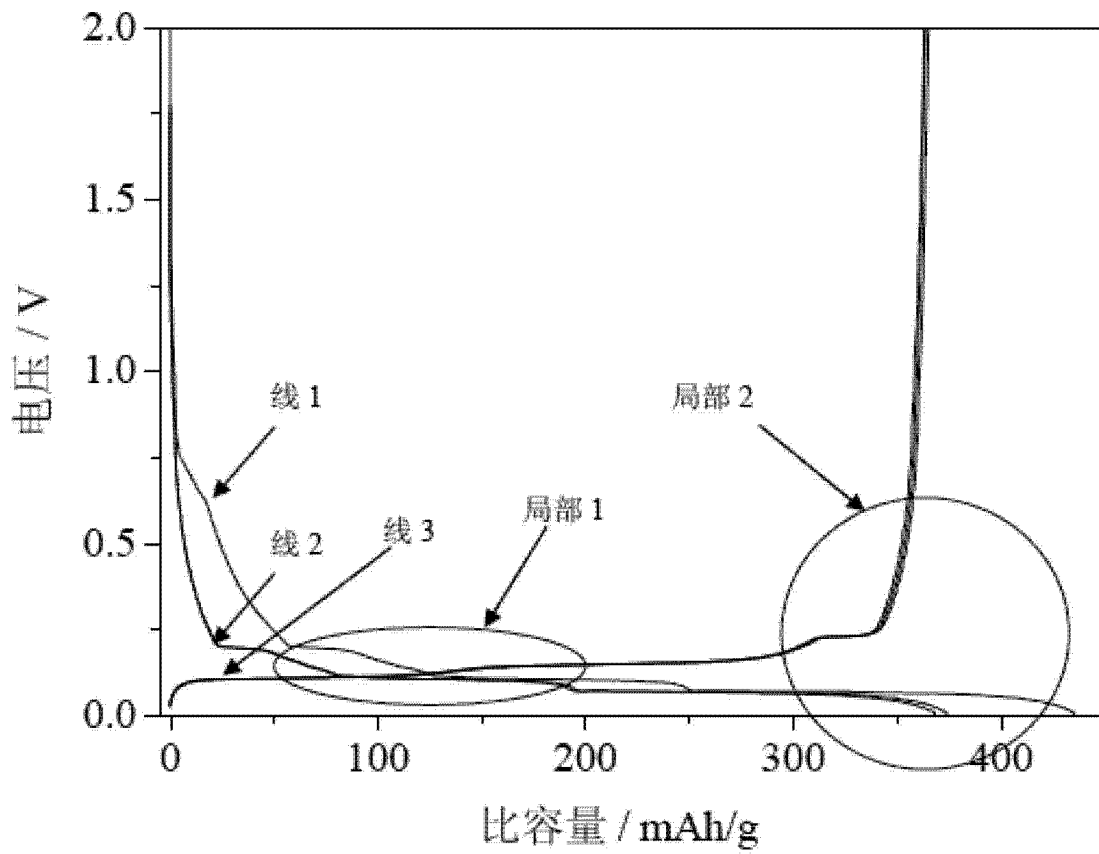


图 4

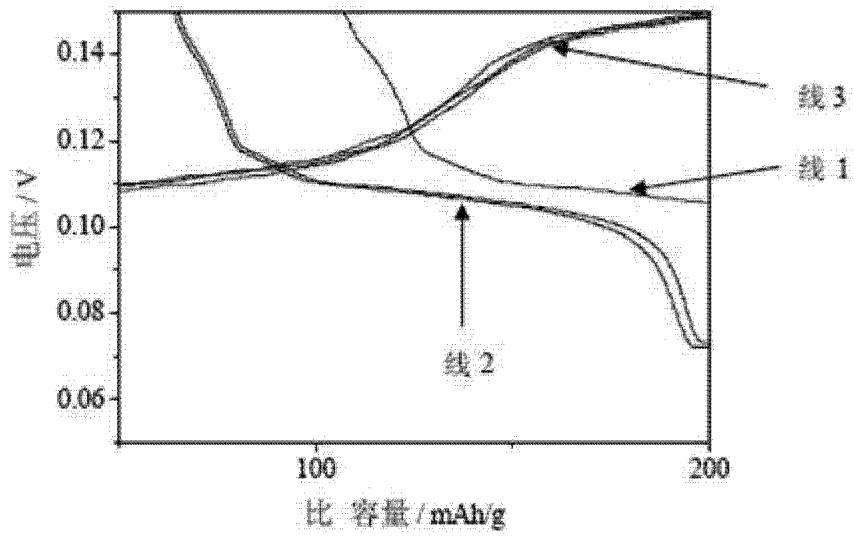


图 5

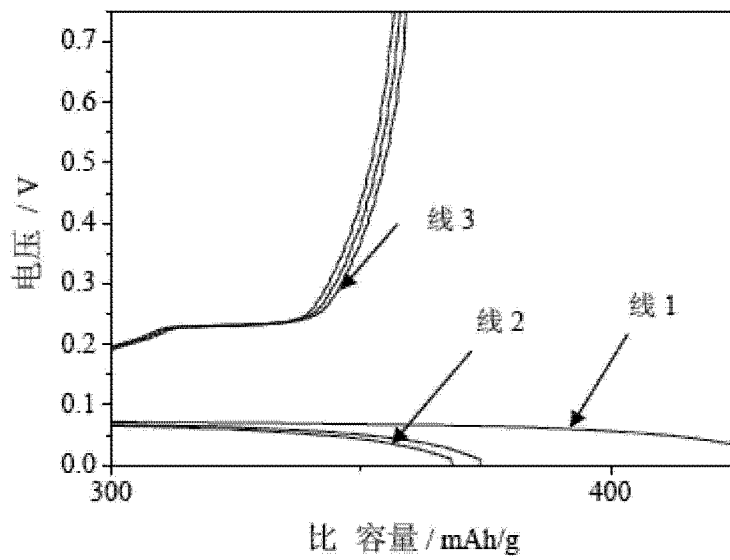


图 6