



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 112242518 A

(43)申请公布日 2021.01.19

(21)申请号 201910638607.5

(22)申请日 2019.07.16

(71)申请人 宁波杉杉新材料科技有限公司

地址 315177 浙江省宁波市海曙区望春工
业园区聚才路1号

(72)发明人 曾繁俊 葛传长 范拯华 朱从连
张峰

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

代理人 薛琦 刘奉丽

(51)Int.Cl.

H01M 4/62(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

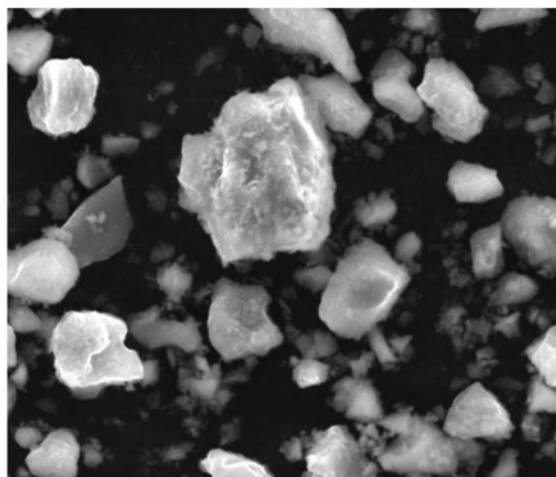
权利要求书2页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

改性硬炭负极材料及制备方法、锂离子电池
及其负极材料

(57)摘要

本发明公开了改性硬炭负极材料及制备方法、锂离子电池及其负极材料,其中,改性硬炭负极材料的制备方法包括以下步骤:步骤(1)将硬炭炭源依次进行预氧化处理、预碳化处理、碳化处理,得前驱体;所述的预氧化处理的温度为90~210℃;步骤(2)在酚单质溶液中依次加入步骤(1)中的所述前驱体、醛溶液和酸溶液反应后得半成品;步骤(3)将所述的半成品依次进行碳化处理、筛分处理,即得。由本发明的硬炭负极材料为原料制备得到的锂离子电池负极材料的性能优异,兼具首次放电效率高、放电容量高以及0.8V以下容量占比高的性能,得到的锂离子电池的性能更佳。



1. 一种改性硬炭负极材料的制备方法,其特征在于,其包括以下步骤:

步骤(1) 将硬炭炭源依次进行预氧化处理、预碳化处理、碳化处理,得前驱体;所述的预氧化处理的温度为 $90\sim 210^{\circ}\text{C}$;

步骤(2) 在酚单质溶液中依次加入步骤(1)中的所述前驱体、醛溶液和酸溶液反应后得半成品;

步骤(3) 将所述的半成品依次进行碳化处理、筛分处理,即得。

2. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述的硬炭炭源为沥青,较佳地为石油沥青和/或煤沥青,更佳地为石油沥青;

和/或,步骤(1)中,所述的预氧化处理为在氮气和氧气的混合气氛的条件下进行加热处理;

和/或,步骤(1)中,所述预氧化处理的时间为 $4\sim 10\text{h}$;

和/或,步骤(1)中,所述预氧化处理的温度为 $140\sim 190^{\circ}\text{C}$;

和/或,步骤(1)中,所述的预碳化处理的温度为 $500\sim 700^{\circ}\text{C}$,较佳地为 $500\sim 600^{\circ}\text{C}$,更佳地为 500°C ;

和/或,步骤(1)中,所述的预碳化处理的时间为 $1\sim 3\text{h}$;

和/或,步骤(1)中,所述的碳化处理的温度为 $900\sim 1200^{\circ}\text{C}$,较佳地为 $900\sim 1100^{\circ}\text{C}$;

和/或,步骤(1)中,所述碳化处理的时间为 $1\sim 5\text{h}$;

和/或,步骤(1)中,所述碳化处理在惰性气氛的条件下进行,所述惰性气氛较佳地为氮气和/或稀有气体,更佳地为氮气和/或氩气。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述硬炭炭源的平均粒径D50为 $3\sim 20\mu\text{m}$,较佳地为 $6\sim 10\mu\text{m}$,更佳地为 $9\sim 10\mu\text{m}$;

和/或,步骤(1)中,所述混合气氛中,所述氮气与氧气的质量比为 $(2\sim 5):1$;较佳地为 $(2.5\sim 5):1$;

步骤(1)中,当所述混合气氛中的氮气与氧气的质量比大于 $2.5:1$ 时,所述预氧化处理的温度为 $150\sim 210^{\circ}\text{C}$;

步骤(1)中,当所述混合气氛中的氮气与氧气的质量比小于或等于 $2.5:1$ 时,所述预氧化处理的温度为 $90\sim 150^{\circ}\text{C}$;

步骤(1)中,当所述混合气氛中的氮气与氧气的质量比为 $(3.3\sim 5):1$ 时,所述预氧化处理的温度为 $170\sim 180^{\circ}\text{C}$;

步骤(1)中,当所述的混合气氛中的氮气与氧气的质量比为 $(2\sim 2.5):1$ 时,所述预氧化处理的温度为 $140\sim 150^{\circ}\text{C}$ 。

4. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,在所述的碳化处理之前还包括将预碳化处理之后的物料进行破碎处理,所述的破碎处理至物料的粒径为 $3\sim 20\mu\text{m}$ 即可。

5. 如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,所述酚单质溶液中酚单质的质量分数为 $30\sim 40\%$;

和/或,步骤(2)中,所述酚单质溶液中酚单质为甲酚、二甲酚和间苯二酚中的一种或多种;

和/或,步骤(2)中,所述的酚单质溶液与所述前驱体的质量比为 $(0.1\sim 0.3):1$;

和/或,步骤(2)中,所述醛溶液中醛的质量分数为 $37\sim 40\%$;

和/或,步骤(2)中,所述醛溶液中的醛为甲醛和/或乙醛;

和/或,步骤(2)中,所述的醛溶液与所述前驱体的质量比为(0.1~0.3):1;

和/或,步骤(2)中,所述酸溶液中酸的质量分数为80~99%;

和/或,步骤(2)中,所述酸溶液中的酸为硝酸、盐酸、磷酸、硼酸、草酸、强酸弱碱盐中的一种或者多种,较佳地为磷酸;

和/或,步骤(2)中,所述酸溶液与所述前驱体的质量比为(0.01~0.15):1。

6.如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)中,在加入所述前驱体后,先进行第一次混匀处理,所述的第一次混匀处理的操作为在50~100℃水浴加热的条件下搅拌30~60min;

和/或,步骤(2)中,在加入醛溶液后,先进行第二次混匀处理,所述第二次混匀处理的操作为搅拌5~20min;

和/或,步骤(2)中,在加入酸溶液后,先进行第三次混匀处理,所述第三次混匀处理的操作为在50~100℃水浴加热的条件下搅拌30~60min。

7.如权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤(3)中,所述的碳化处理之前还包括将所述的半成品进行洗涤、抽滤后干燥的操作,所述的洗涤的终点为使得产品的pH值为7;

和/或,步骤(3)中,所述的碳化处理的温度为950~1200℃;

和/或,步骤(3)中,所述的碳化处理的时间为2~5h;

和/或,步骤(3)中,所述的碳化处理在惰性气氛的条件下进行,所述惰性气氛较佳地为氮气和/或稀有气体,更佳地为氮气和/或氩气;

和/或,步骤(3)中,所述的筛分处理采用270目或300目振动筛进行。

8.一种由权利要求1~7任一项所述的制备方法制得的改性硬炭负极材料。

9.一种锂离子电池负极材料,其特征在于,其采用权利要求8所述的改性硬炭负极材料制得。

10.一种锂离子电池,其特征在于,其负极材料为权利要求9所述的锂离子电池负极材料。

改性硬炭负极材料及制备方法、锂离子电池及其负极材料

技术领域

[0001] 本发明具体涉及改性硬炭负极材料及制备方法、锂离子电池及其负极材料。

背景技术

[0002] 锂离子电池与原有电池相比,优点表现在容量大、工作电压高、荷电保持能力强、循环使用寿命长、安全性高、可快速充放电、无环境污染、无记忆效应、比能量高等。又因为锂离子二次电池容量的提高主要依赖于负极材料的发展和完善。因此,长期以来,提高锂离子电池负极材料的比容量、减少首次不可逆容量,一直是研究开发的重点。

[0003] 锂离子电池负极材料使用的石墨材料放电容量(接近理论容量372mAh/g)较低,易造成溶剂分子的共嵌入,使其在充放电过程中层片脱落,导致锂离子电池循环性能差,安全性差,很难满足现状对锂离子电池的要求。

[0004] 硬炭是指2500℃高温条件下依然难以石墨化的炭,是高分子聚合物的热结碳;由于硬炭具有短程有序,长程无序的特殊碳层结构,更加有利于锂离子的进出,所以硬炭具有很高的理论比容量和优异的倍率性能;但是现有技术中的硬炭材料充放电曲线中电压滞后。

[0005] 中国专利文献CN105845936A公开了一种锂离子电池用改性硬炭负极材料的制备方法,其包括如下步骤:(1)首先,向甲醛溶液或者乙醛溶液中加入苯酚、强碱,得到水溶性酚醛树脂;(2)将过硫酸铵加入上述步骤(1)制备的水溶性酚醛树脂,待完全溶解完后,加入等体积的植物油,混合均匀后倒入水热反应釜中反应得到固态硬炭前驱体;(3)在氮气或惰性气体的保护下,将步骤(2)所得固态硬炭前驱体升温加热得到硬炭;(4)将硬炭进行球磨或粉碎;(5)在硬炭基体中加入碳源,混合均匀,保温加热得到锂离子电池用改性硬炭负极材料。该硬炭负极材料虽然具有较高的放电容量与首次放电效率,但是由于其在外层包裹上沥青后形成了软炭结构,该结构的锂离子传输速率低于硬炭以致其电压滞后较为明显。因此,开发一款具有较高的放电容量和首次放电效率的同时其电压滞后也不明显的硬炭负极材料具有重要的研究意义以及应用价值。

发明内容

[0006] 本发明所解决的技术问题在于克服了现有技术的改性硬炭负极材料形态不规整,以及较高的可逆容量、首次放电效率与充放电曲线中电压滞后不明显的性能无法兼具的缺陷,而提供了改性硬炭负极材料及制备方法、锂离子电池及其负极材料。本发明制备得到的改性硬炭负极材料用于制备锂离子电池时,所得的锂离子电池负极材料的首次放电效率高、放电容量高以及0.8V以下容量的占比高,电压滞后不明显。

[0007] 本发明通过以下技术方案解决上述技术问题。

[0008] 本发明提供一种改性硬炭负极材料的制备方法,其包括以下步骤:

[0009] 步骤(1)将硬炭炭源依次进行预氧化处理、预碳化处理、碳化处理,得前驱体;所述的预氧化处理的温度为90~210℃;

[0010] 步骤(2)在酚单质溶液中依次加入步骤(1)中的所述前驱体、醛溶液和酸溶液反应后得半成品；

[0011] 步骤(3)将所述的半成品依次进行碳化处理、筛分处理，即得。

[0012] 步骤(1)中，本领域技术人员知晓，所述的硬炭炭源可为本领域常规，通常为沥青，较佳地为石油沥青和/或煤沥青，更佳地为石油沥青。

[0013] 其中，所述硬炭炭源的平均粒径D50一般为3~20 μm ，较佳地为6~10 μm ，最佳地为9~10 μm 。

[0014] 步骤(1)中，所述的预氧化处理可为本领域常规的操作，通常在氮气和氧气的混合气氛条件下进行加热处理。

[0015] 其中，所述混合气氛中，所述氮气与氧气的质量比可为本领域常规，一般为(2~5):1；较佳地为(2.5~5):1。

[0016] 其中，当所述混合气氛中的氮气与氧气的质量比大于2.5:1时，所述预氧化处理的温度一般在150~210 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0017] 其中，当所述混合气氛中的氮气与氧气的质量比小于或等于2.5:1时，所述预氧化处理的温度一般在90~150 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0018] 其中，当所述混合气氛中的氮气与氧气的质量比为(3.3~5):1时，所述预氧化处理的温度为170~180 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0019] 其中，当所述的混合气氛中的氮气与氧气的质量比为(2~2.5):1时，所述预氧化处理的温度为140~150 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0020] 其中，当所述混合气氛中的氮气与氧气的质量比为5:1时，所述预氧化处理的温度为180 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0021] 其中，当所述的混合气氛中的氮气与氧气的质量比为2.5:1时，所述预氧化处理的温度为150 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0022] 其中，所述预氧化处理的时间可为本领域常规，一般为4~10h，例如8h。

[0023] 其中，进行所述预氧化处理的设备可为本领域常规，一般为马弗炉、回转炉、井式炉或管式炉，较佳地为管式炉。

[0024] 步骤(1)中，所述的预氧化处理的温度较佳地为140~190 $^{\circ}\text{C}$ ，例如150 $^{\circ}\text{C}$ 或者180 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0025] 步骤(1)中，所述预碳化处理的操作条件可为本领域常规。所述的预碳化处理的温度一般为500~700 $^{\circ}\text{C}$ ，较佳地为500~600 $^{\circ}\text{C}$ ，更佳地为500 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0026] 其中，所述的预碳化处理的时间可为本领域常规，较佳地为1~3h，例如2h。

[0027] 其中，进行所述预碳化处理的设备可为本领域常规，一般为马弗炉、回转炉、井式炉或管式炉，较佳地为井式炉。

[0028] 步骤(1)中，在所述的碳化处理之前通常需要将预碳化处理之后的物料进行破碎处理，所述的破碎处理至物料的粒度符合本领域内可进行碳化处理的加工条件即可。所述的破碎处理较佳地在气流粉碎机中进行，所述破碎处理至物料的粒度为3~20 μm 即可。

[0029] 步骤(1)中，所述的碳化处理的操作条件可为本领域常规。所述碳化处理的温度通常为900~1200 $^{\circ}\text{C}$ ，较佳地为900~1100 $^{\circ}\text{C}$ ，例如，900 $^{\circ}\text{C}$ 、1000 $^{\circ}\text{C}$ 、1050 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0030] 其中，所述碳化处理的时间可为本领域常规，较佳地为1~5h，例如4h。

[0031] 其中,所述的碳化处理通常在惰性气氛的条件下进行,所述惰性气氛一般是指在所述的处理过程中不参与反应的气氛,通常为氮气和/或稀有气体,较佳地为氮气和/或氩气。

[0032] 其中,进行所述碳化处理的设备可为本领域常规,一般为马弗炉、回转炉、井式炉或管式炉,较佳地管式炉。

[0033] 步骤(2)中,本领域技术人员知晓,所述的酚单质溶液由酚单质溶于溶剂中得到。所述酚单质溶液中的溶剂通常为去离子水。所述的酚单质溶液中酚单质的质量分数为30~40%。

[0034] 其中,所述酚单质溶液中的酚单质可为本领域常规,所述的酚单质通常为甲酚、二甲酚和间苯二酚中的一种或多种,较佳地为间苯二酚。

[0035] 其中,本领域技术人员知晓,所述的酚单质溶液与所述前驱体的质量比为(0.1~0.3):1,例如0.27:1。

[0036] 其中,本领域技术人员知晓,在所述的酚单质溶液中加入前驱体后得到的酚浆料,通常需要先进行第一次混匀处理的操作,所述的第一次混匀处理至酚单质溶液与前驱体充分混合即可。较佳地,所述的第一次混匀处理的操作为在50~100℃水浴加热的条件下搅拌30~60min。

[0037] 步骤(2)中,本领域技术人员知晓,所述醛溶液中的醛可为本领域常规,通常为甲醛和/或乙醛,较佳地为甲醛。所述醛溶液中的溶剂通常为去离子水。

[0038] 其中,所述醛溶液中醛的质量分数可为本领域常规,较佳地为37~40%。

[0039] 其中,本领域技术人员知晓,所述的醛溶液与所述前驱体的质量比为(0.1~0.3):1,例如0.127:1。

[0040] 其中,本领域技术人员知晓,在所述的醛溶液加入到上述的酚浆料后得到的醛浆料,通常需要对醛浆料先进行第二次混匀处理的操作,所述的第二次混匀处理至醛溶液与酚浆料充分混合均匀即可。较佳地,所述第二次混匀处理的操作为搅拌5~20min。

[0041] 步骤(2)中,本领域技术人员知晓,所述的酸溶液中的酸通常为硝酸、盐酸、磷酸、硼酸、草酸、强酸弱碱盐中的一种或者多种,较佳地为磷酸。所述酸溶液中的溶剂通常为去离子水。

[0042] 其中,所述酸溶液中酸的质量分数可为本领域常规,较佳地为80~99%,例如90%。

[0043] 其中,本领域技术人员知晓,所述酸溶液与所述前驱体的质量比为(0.01~0.15):1,例如0.025:1。

[0044] 其中,本领域技术人员知晓,在所述的酸溶液加入到上述的醛浆料得到混合浆料,通常需要对混合浆料先进行第三次混匀处理的操作,所述的第三次混匀处理的操作至酸溶液与醛浆料充分混合均匀即可。较佳地,所述第三次混匀处理的操作为在50~100℃水浴加热的条件下搅拌30~60min。

[0045] 步骤(3)中,本领域技术人员知晓,在步骤(3)中所述的碳化处理之前,通常需要将所述的半成品进行洗涤、抽滤后干燥的操作,所述的洗涤和抽滤的操作一般在布氏漏斗中进行。较佳地,所述洗涤的终点为使得产品的pH值为7。

[0046] 其中,所述的干燥通常为真空干燥处理,所述的真空干燥处理至半成品完全干燥

即可。所述的真空干燥处理较佳地在真空干燥箱中进行即可。较佳地,所述的真空干燥处理的温度为80~120℃,更佳地为90~110℃。较佳地,所述真空干燥处理的时间为6~10h,例如8h。

[0047] 步骤(3)中,所述的碳化处理可为本领域常规,所述碳化处理的温度通常为950~1200℃,例如1100℃。所述碳化处理的时间通常为2~5h,例如4h。

[0048] 步骤(3)中,所述的碳化处理通常在惰性气氛的条件下进行,所述惰性气氛一般是指在所述的处理过程中不参与反应的气氛,通常为氮气和/或稀有气体,较佳地为氮气和/或氩气。

[0049] 步骤(3)中,所述的筛分处理的条件和方法可为本领域常规。所述的筛分处理较佳地采用270目或300目振动筛进行;更佳地采用300目振动筛进行。

[0050] 本发明还提供了一种由上述制备方法所制得的改性硬炭负极材料。

[0051] 本发明还提供了一种锂离子电池负极材料,其采用所述改性硬炭负极材料制得。

[0052] 本发明中,由上述硬炭负极材料制备得到的锂离子电池负极的性能参数及其检测方法如下表1所示。

[0053] 表1本发明中锂离子电池负极材料的性能参数及其检测方法

[0054]	序号	项目	指标	检测方法	仪器名称
	1	粒径 D50, μm	5~20	激光法	激光粒度分布仪 MS2000
	2	比表面积, m^2/g	≤ 15	氮吸附法	比表面积测定仪 NOVA2000
	3	放电容量, mAh/g	≥ 460	扣式电池	美国 ArbinBT2000 型电池测试仪
	4	首次放电效率, %	≥ 83		美国 ArbinBT2000 型电池测试仪
	5	0.8V 以下容量占比	≥ 75		美国 ArbinBT2000 型电池测试仪

[0055] 由表中可知,由本发明中锂离子电池负极材料的比表面积可 $\leq 15\text{m}^2/\text{g}$,放电容量可 $\geq 460\text{mAh/g}$,首次放电效率可 $\geq 83\%$,0.8V以下容量占比可 $\geq 75\%$,电池的性能优异,电压滞后现有不明显,0.8V以下容量占比最高可达79.1%;且放电容量高,最高可达486.2mAh/g;首次放电效率高,最高可达85.7%。

[0056] 本发明中,所述的锂离子电池负极材料的制备方法可为本领域常规,其制备方法较佳地包括以下步骤:(1)在聚偏氟乙烯溶液依次加入硬炭负极材料、导电炭黑得电池负极浆料;(2)将所述的电池负极浆料涂在铜箔上得极片(3)将所述的极片干燥、滚压即得。

[0057] 步骤(1)中,所述的聚偏氟乙烯溶液中的溶剂可为本领域常规,较佳地为N-甲基吡咯烷酮。

[0058] 步骤(1)中,所述的聚偏氟乙烯溶液中的聚偏氟乙烯的质量浓度可为本领域常规,较佳地为6~7%。

[0059] 步骤(1)中,本领域技术人员知晓,在硬炭负极材料和导电炭黑加入到聚偏氟乙烯溶液之后通常需要进行搅拌的操作,所述的搅拌的操作将原料搅拌均匀即可。

[0060] 步骤(1)中,本领域技术人员知晓,所述的电池负极浆料中的聚偏氟乙烯溶液、硬炭负极材料、导电炭黑的质量比一般为8:1:1。

[0061] 步骤(2)中,本领域技术人员知晓,所述的电池负极浆料通过涂布机均匀的涂在铜箔上即可。

[0062] 步骤(3)中,所述的干燥的条件可为本领域常规的操作,较佳地在90~120℃真空干燥箱中真空干燥2~6小时后,例如在110℃真空干燥箱中真空干燥4小时。

[0063] 步骤(3)中,所述的滚压可为本领域常规的操作,较佳地在辊压机上进行滚压的操作。

[0064] 本发明还提供了一种锂离子电池,其负极材料为所述锂离子电池负极材料。

[0065] 所述的锂离子电池的制备方法可为本领域常规,其制备方法较佳地包括以下步骤:

[0066] 以所述的锂离子电池负极材料为负极,金属锂片为对电极,1M LiPF₆/EC+DEC+DMC的混合液为电解液,在充氩气的手套箱中装配,即得锂离子电池。

[0067] 本发明中,所述的电解液中的EC:DEC:DMC的体积比可为本领域常规,一般为1:1:1。

[0068] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0069] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0070] 本发明的积极进步效果在于:由本发明的硬炭负极材料制备得到的锂离子电池的比表面积 $\leq 15\text{m}^2/\text{g}$,放电容量 $\geq 460\text{mAh/g}$,首次放电效率 $\geq 83\%$,0.8V以下容量占比 $\geq 75\%$,电池的性能优异,电压滞后不明显,0.8V以下容量占比最高可达79.1%;且放电容量高,最高可达486.2mAh/g;首次放电效率高,最高可达85.7%。本发明的锂离子电池负极材料比表面积低,放电容量和首次放电效率高,其制成的锂离子电池的综合性能优良。

附图说明

[0071] 图1为包覆前的锂离子电池负极材料的扫描电镜照片。

[0072] 图2为实施例2中的包覆后的锂离子电池负极材料的扫描电镜照片。

具体实施方式

[0073] 下面通过实施例的方式进一步说明本发明,但并不因此将本发明限制在所述的实施例范围之中。下列实施例中未注明具体条件的实验方法,按照常规方法和条件,或按照商品说明书选择。

[0074] 下述实施例中的煤沥青为鞍钢股份有限公司生产的改质煤沥青;

[0075] 下述实施例中的石油沥青为大连明强化工材料有限公司生产的高温石油沥青;

[0076] 下述实施例中,所用的沥青平均粒径D50在3~20 μm 之间。

[0077] 实施例1

[0078] 改性硬炭负极材料的制备,具体包括以下步骤:

[0079] 步骤(1),预先通氮气和氧气的质量比为5:1的混合气氛置换管式炉中的气氛,接着取石油沥青(粒径D50为10 μm)300g置于管式炉中,将管式炉加热至150℃进行预氧化处理8h;将预氧化处理后的物料置于500℃的井式炉中进行预碳化处理2h;接着再将预碳化处理后的物料置于气流粉碎机中进行破碎处理至粒径为9 μm 的粉末,再将该粉末置于管式炉中进行900℃的碳化处理4h,得前驱体。

[0080] 步骤(2),将7.1g间苯二酚加入20.0g去离子水中,搅拌至完全溶解后加入100g的

前驱体,进行第一次混匀处理得酚浆料,第一次混匀处理是在60℃水浴加热条件下搅拌60min,之后缓慢加入12.7g质量分数为37%的甲醛水溶液进行第二次混匀,第二次混匀处理搅拌15min;然后加入磷酸的质量分数为90%的2.5g的磷酸溶液,进行第三次混匀处理,第三次混匀处理是在60℃水浴加热条件下搅拌60min,即得半成品。

[0081] 步骤(3),将半成品在布氏漏斗中洗涤抽滤至半成品的pH为7,接着将洗涤抽滤后的产物置于100℃真空干燥箱中干燥8h,干燥后的产物置于1100℃氮气气氛下进行碳化处理4h,接着过300目气锤超声筛分处理,取筛下物,即得改性硬炭负极材料。

[0082] 实施例1~11以及对比例1和2的改性硬炭负极材料的制备的参数如下表所述,其余未列出的参数均与实施例1相同。

[0083] 表2各实施例及对比例的工艺参数

[0084]

编号	沥青粒径 (μm)	硬炭炭源	N_2/O_2 (质量比)	预氧化处理的温度 ($^{\circ}\text{C}$)	预碳化处理的温度($^{\circ}\text{C}$)	步骤(1)中 碳化处理的温度($^{\circ}\text{C}$)	步骤(3)中 碳化处理的温度($^{\circ}\text{C}$)
实施例 1	10	石油沥青	5: 1	150	500	900	1100
实施例 2	9	煤沥青	5: 1	150	500	900	1100
实施例 3	5	石油沥青	5: 2	180	500	900	1100
实施例 4	6	石油沥青	5: 1	150	600	900	1100
实施例 5	10	石油沥青	5: 1	150	600	1000	1000
实施例 6	14	煤沥青	5: 2	150	600	1100	1100
实施例 7	14	煤沥青	5: 2	180	700	1100	1100
实施例 8	10	石油沥青	5: 1	180	500	900	1100
实施例 9	9	煤沥青	5: 2	150	500	900	1100
实施例 10	5	煤沥青	5: 2	180	500	900	1100
实施例 11	14	石油沥青	5: 2	180	600	900	1100
实施例 12	14	石油沥青	5: 2	90	600	900	1100
对比例 1	9	煤沥青	5: 1	80	500	900	1100
对比例 2	9	煤沥青	5: 1	220	500	900	1100

[0085] 对比例3

[0086] 该对比例中改性硬炭负极材料的制备的工艺中的步骤(2)是将酚单质水溶液、甲醛水溶液与磷酸水溶液混合进行第一次混匀处理后,再加入到前驱体中,其余参数以及步骤同实施例1。

[0087] 实施例13

[0088] 锂离子电池的制备

[0089] 上述各实施例1~12以及对比例1~5中锂离子电池的制备具体包括以下步骤:

[0090] (1)以N-甲基吡咯烷酮为溶剂配制质量分数为6~7%的聚偏氟乙烯溶液,在6~7%的聚偏氟乙烯溶液中依次加入硬炭负极材料、导电炭黑搅拌均匀的电池负极浆料;电池负极浆料中的6~7%的聚偏氟乙烯溶液、硬炭负极材料、导电炭黑的质量比为80:10:10;

[0091] (2)将所述的电池负极浆料通过涂布机均匀的涂在铜箔上做成极片;

[0092] (3)将所述极片在110℃真空干燥箱中真空干燥4小时后,接着极片在辊压机上滚

压,得锂离子电池负极材料;

[0093] (4)以金属锂片为对电极,以1M $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DEC}+\text{DMC}$ 的体积比为1:1:1的混合液为电解液,以日本旭化成锂电隔膜为隔膜,在充氩气的德国布劳恩手套箱中装配,即得锂离子电池。

[0094] 效果实施例

[0095] 锂离子电池的粒径在激光粒度分布仪MS2000上采用激光法进行测试;锂离子电池的比表面积在比表面积测定仪NOVA2000上采用氮吸附法进行测试;锂离子电池的放电容量、首次放电效率以及0.8V以下放电容量占比的性能在美国ArbinBT2000型电池测试仪上进行测试,充放电电压范围为0.005至2.0V,充放电速率为0.2C。

[0096] 由实施例1~12和对比例1~3所制得的改性硬炭负极材料制备得到的锂离子电池负极材料的性能参数如下表3所示。

[0097] 表3实施例1~12和对比例1~3的锂离子电池负极材料的性能参数

[0098]

样品编号	粒径 (μm)	比表面积 (m^2/g)	放电容量 (mAh/g)	首次放电效率 (%)	0.8V 以下放 电容量占比
实施例 1	13.2	4.6	481	85	76.3
实施例 2	12.6	5.8	478.7	84.8	78.8
实施例 3	8.9	11.2	473.6	83.6	75.2
实施例 4	9.5	10.3	476	83.3	76.7
实施例 5	14	4.4	480.2	84.4	77.2
实施例 6	18.1	3.1	470.8	85.7	75.1
实施例 7	17.7	3.5	460.2	83	75.5
实施例 8	12.9	6.1	486.2	84.9	77.8

[0099]

实施例 9	12	6.7	483.9	83.7	79.1
实施例 10	9	11.3	471.3	83.5	75.2
实施例 11	19.8	15	465	83.4	75
实施例 12	9	6.5	468.9	84.0	75
对比例 1	9	4	430.3	77.1	69
对比例 2	9	20	423.4	68.6	68
对比例 3	12	15	435.6	75.2	65

[0100] 本实施例中制备得到的锂离子电池负极材料的比表面积 $\leq 15\text{m}^2/\text{g}$,放电容量 $\geq 460\text{mAh/g}$,首次放电效率 $\geq 83\%$,0.8V以下容量占比 $\geq 75\%$,电池的性能优异,电压滞后不明显,0.8V以下容量占比最高可达79.1%;且放电容量高,最高可达486.2mAh/g;首次放电效率高,最高可达85.7%。

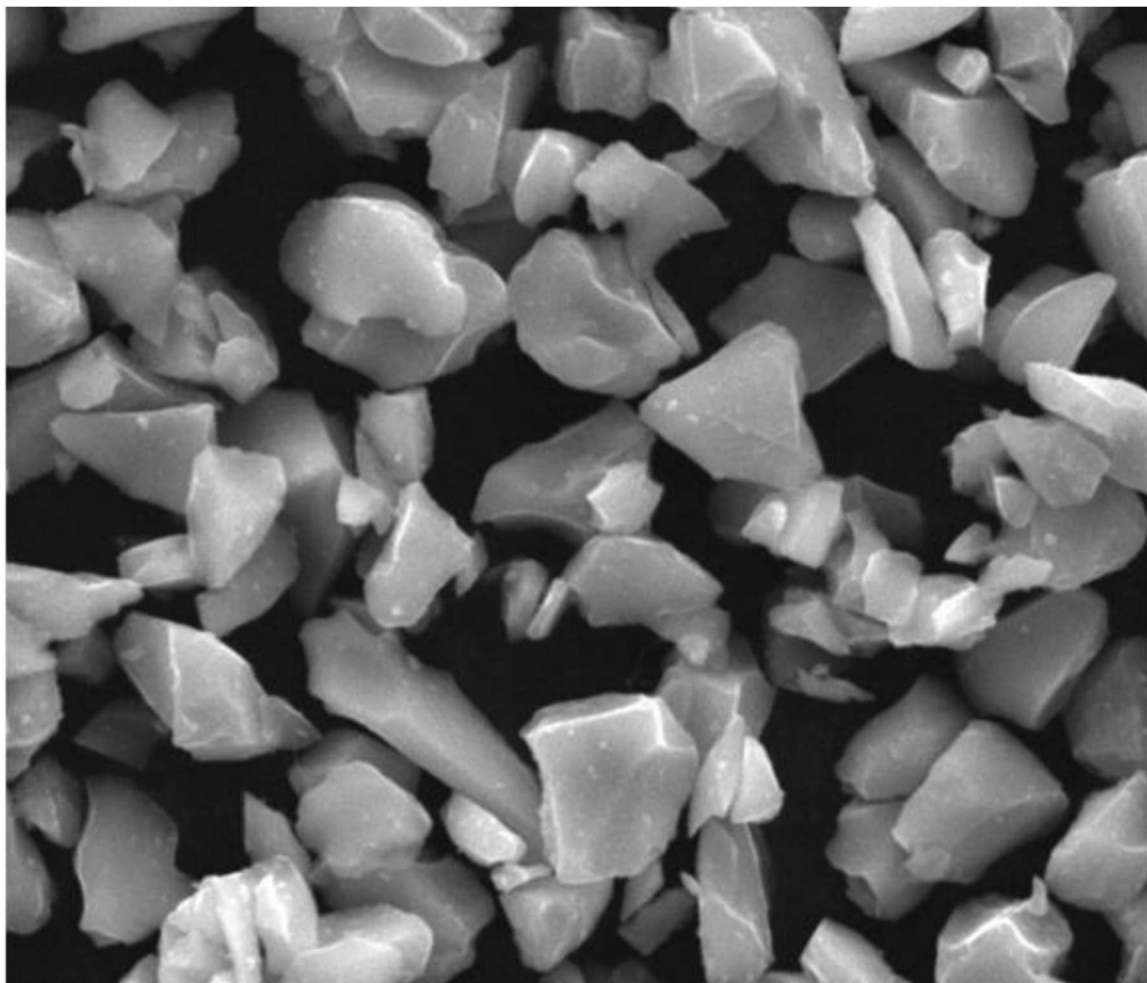


图1

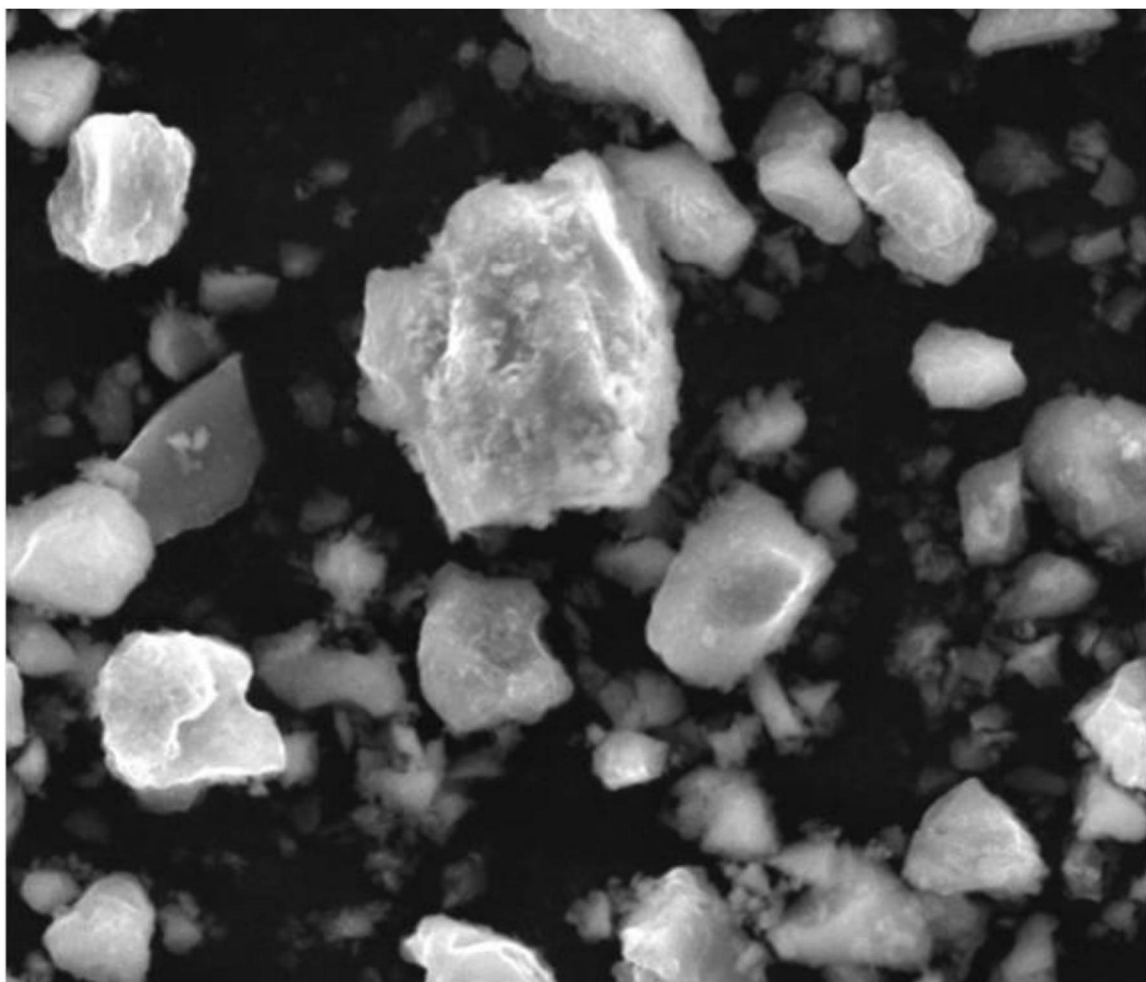


图2