



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111354927 B

(45) 授权公告日 2021.09.03

(21) 申请号 201811584695.7

H01M 4/587 (2010.01)

(22) 申请日 2018.12.24

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

审查员 王晨

申请公布号 CN 111354927 A

(43) 申请公布日 2020.06.30

(73) 专利权人 上海杉杉科技有限公司

地址 201209 上海市浦东新区金海路3158号

(72) 发明人 谢秋生 董爱想 陈然 刘盼

(74) 专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283

代理人 薛琦 邹玲

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

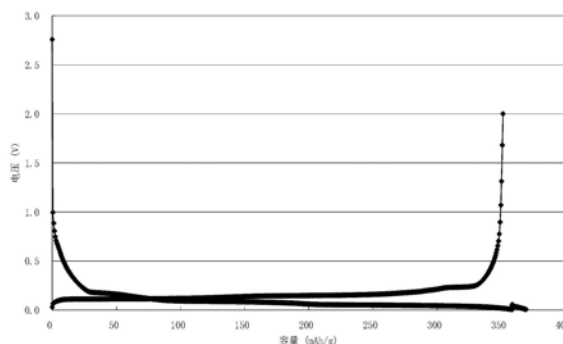
权利要求书2页 说明书7页 附图1页

(54) 发明名称

复合石墨负极材料、锂离子电池及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种复合石墨负极材料、锂离子电池及其制备方法和应用。该制备方法包括如下步骤：S1：制备煅前生焦粉、鳞片石墨粉和石墨化催化剂与能够石墨化的粘合剂的捏合物；其中，煅前生焦粉和鳞片石墨粉的质量比为1：1.5~1：4，石墨化催化剂的用量为煅前生焦粉和鳞片石墨粉质量之和的0.1~0.8%，能够石墨化的粘合剂的用量为煅前生焦粉和鳞片石墨粉质量之和的1~9%；S2：炭化处理；S3：催化石墨化高温处理。由该复合石墨负极材料制得的锂二次电池具有高的充放电容量、高的首次效率和高的容量保持率。



1. 一种复合石墨负极材料的制备方法,其包括如下步骤:

S1:制备煅前生焦粉、鳞片石墨粉和石墨化催化剂与能够石墨化的粘合剂的捏合物;其中,所述煅前生焦粉和所述鳞片石墨粉的质量比为1:1.5~1:4,所述石墨化催化剂的用量为所述煅前生焦粉和所述鳞片石墨粉质量之和的0.1~0.6%,所述能够石墨化的粘合剂的用量为所述煅前生焦粉和所述鳞片石墨粉质量之和的1~6%;

S2:炭化处理;

S3:催化石墨化高温处理。

2. 如权利要求1所述的复合石墨负极材料的制备方法,其特征在于,所述石墨化催化剂的用量为所述煅前生焦粉和所述鳞片石墨粉质量之和的0.25~0.6%;

和/或,所述能够石墨化的粘合剂的用量为所述煅前生焦粉和所述鳞片石墨粉质量之和的3~6%。

3. 如权利要求1所述的复合石墨负极材料的制备方法,其特征在于,所述捏合物的制备方法包括以下步骤:将所述煅前生焦粉、所述鳞片石墨粉、所述石墨化催化剂和所述能够石墨化的粘合剂混合均匀,加热捏合混合物;较佳地,先将所述煅前生焦粉、所述鳞片石墨粉和所述石墨化催化剂混合均匀,再加入所述能够石墨化的粘合剂混合均匀,加热捏合混合物;

其中,所述捏合为固相捏合或液相捏合;所述加热的温度较佳地为160~180℃;所述捏合的时间较佳地为1~2小时。

4. 如权利要求1所述的复合石墨负极材料的制备方法,其特征在于,还包括在步骤S1结束后,将所述捏合物压片并粉碎后进行压块成形;其中,所述压片较佳地为压成厚度2~5mm的片状物;所述粉碎较佳地为粉碎成粒径为5~100 μm 的颗粒;所述压块成形较佳地为挤压成形、模具成形或冷等静压成形。

5. 如权利要求1所述的复合石墨负极材料的制备方法,其特征在于,所述煅前生焦粉为石油焦煅前生焦粉或沥青焦煅前生焦粉;所述煅前生焦粉的粒径D50为1~60 μm ;

和/或,所述鳞片石墨粉的粒径D50为20~40 μm ;

和/或,所述石墨化催化剂为下述元素的碳化物和氧化物中的一种或多种:硅、铁、锡或硼,较佳地为硅的碳化物和/或铁的氧化物;

和/或,所述能够石墨化的粘合剂为石油沥青、煤沥青的一种;所述能够石墨化的粘合剂的粒径为0.1mm以下。

6. 如权利要求1所述的复合石墨负极材料的制备方法,其特征在于,所述炭化处理的温度为800~1500℃;所述炭化处理的时间为2~6小时;所述炭化处理在惰性气体保护下进行,所述惰性气体较佳地为氮气;

和/或,所述炭化处理后冷却至室温,所述室温为5~40℃。

7. 如权利要求1所述的复合石墨负极材料的制备方法,其特征在于,所述的催化石墨化高温处理的温度为2800~3200℃;所述催化石墨化高温处理的时间为24~48小时;所述的催化石墨化高温处理在石墨化加工炉中进行。

8. 一种由权利要求1~7任一项所述的复合石墨负极材料的制备方法制得的复合石墨负极材料。

9. 一种锂离子电池,其负极材料包括权利要求8所述的复合石墨负极材料。

10. 一种如权利要求8所述的复合石墨负极材料在锂离子电池中的应用。

复合石墨负极材料、锂离子电池及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种复合石墨负极材料、锂离子电池及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 近年来,锂离子电池在移动电话、笔记本电脑、数码摄像机和便携式电器上得到了大量应用。锂离子电池有能量密度大、工作电压高、体积小、质量轻、无污染、快速充放电、循环寿命长等方面的优异性能,是21世纪发展的理想能源。随着电子信息产业的迅猛发展,各种产品对小型化、轻量化的要求不断提高,对锂离子二次电池大容量、快速充电等高性能的要求日益迫切。锂离子电池容量的提高主要依赖炭负极材料的发展和完善,因此提高锂离子电池负极材料的比容量、减少首次不可逆容量及改善循环稳定性一直是研究开发的重点。

[0003] 锂离子二次电池的负极材料目前主要是石墨微粉。天然石墨有理想的层状结构,具有很高的放电容量(接近理论容量372mAh/g),成本低但其存在结构不稳定,易造成溶剂分子的共嵌入,使其在充放电过程中层片脱落,导致锂离子二次电池循环性能差,安全性差。为了克服天然石墨性能上的不足,现有技术对天然石墨进行改性处理。日本专利JP10294111用沥青对石墨炭材料进行低温包覆,包覆后须进行不融化处理和轻度粉碎,这种方法难以做到包覆均匀。日本专利JP11246209是将石墨和硬炭颗粒在10~300℃温度下在沥青或焦油中浸渍,然后进行溶剂分离和热处理,这种方法难以在石墨和硬炭表面形成具有一定厚度的高度聚合的沥青层。日本专利JP2000003708用机械方法对石墨材料进行圆整化,然后在重油、焦油或沥青中进行浸渍,再进行分离和洗涤,单纯从包覆方法看与JP11246209相近。日本专利JP2000243398是利用沥青热解产生的气氛对石墨材料进行表面处理,这种方法不大可能使被改性材料的形态得到很大改善,因而使电性能的提高受到限制。日本专利JP2002042816以芳烃为原料用CVD法进行包覆或用沥青酚醛树脂进行包覆,这与JP2000182617和JP2000283398在效果上有相似之处。中国专利CN104143635B将球形天然石墨、针状焦生焦粉、石墨化催化剂和能够石墨化的粘合剂捏合成型后进行炭化处理和高温处理。

[0004] 上述文献报道的各种改进方法的不足是,不能有效提高石墨类负极材料的放电容量和首次放电效率,以及改善循环性能。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于克服现有石墨负极材料的放电容量和首次放电效率低、循环性能差的缺陷,从而提供了一种复合石墨负极材料、锂离子电池及其制备方法和应用。由本发明的复合石墨负极材料制得的锂二次电池具有高的充放电容量、高的首次效率和高的容量保持率。

[0006] 为了实现上述目的,本发明提供以下技术方案:

[0007] 本发明提供了一种复合石墨负极材料的制备方法,其包括如下步骤:

[0008] S1:制备煅前生焦粉、鳞片石墨粉和石墨化催化剂与能够石墨化的粘合剂的捏合物;其中,所述煅前生焦粉和所述鳞片石墨粉的质量比为1:1.5~1:4,所述石墨化催化剂的用量为所述煅前生焦粉和所述鳞片石墨粉质量之和的0.1~0.8%,所述能够石墨化的粘合剂的用量为所述煅前生焦粉和所述鳞片石墨粉质量之和的1~9%;

[0009] S2:炭化处理;

[0010] S3:催化石墨化高温处理。

[0011] 本发明中,所述石墨化催化剂的用量较佳地为所述煅前生焦粉和所述鳞片石墨粉质量之和的0.25~0.6%。

[0012] 本发明中,所述能够石墨化的粘合剂的用量较佳地为所述煅前生焦粉和所述鳞片石墨粉质量之和的3~6%。

[0013] 本发明中,所述捏合物可通过本领域常规方法制得,较佳地包括以下步骤:将所述煅前生焦粉、所述鳞片石墨粉、所述石墨化催化剂和所述能够石墨化的粘合剂混合均匀,加热捏合混合物;更佳地包括以下步骤:先将所述煅前生焦粉、所述鳞片石墨粉和所述石墨化催化剂混合均匀,再加入所述能够石墨化的粘合剂混合均匀,加热捏合混合物。其中,所述捏合可为固相捏合或液相捏合,较佳地为液相捏合。所述加热的温度可根据本领域常规方法进行选择,一般为低于所述能够石墨化的粘合剂的交联温度并且在所述能够石墨化的粘合剂的软化点温度以上10~80℃,所述加热温度较佳地为160~180℃。加热捏合时间短会导致物料结块,混合不均匀,加热捏合时间长会导致粘合剂挥发损失,不能形成捏合物的成型体,所述加热捏合时间较佳地为1~2小时。

[0014] 在本发明一较佳的实施方式中,在步骤S1结束后,将所述捏合物压片并粉碎后进行压块成形。其中,所述压片是为了便于搬运、保管和计量,并且可以通过压片检验混合的均匀性和粘结性,所述压片较佳地为压成厚度2~5mm的片状物。所述粉碎可采用本领域各种常规的粉碎工艺进行,本发明中所述粉碎较佳地为粉碎成粒径为5~100μm的颗粒。所述压块成形是为了方便后续的石墨化处理,可采用本领域各种常规的方法进行,如挤压成形、模具成形或冷等静压成形。

[0015] 本发明中,所述煅前生焦粉可选用本领域各种常规的煅前生焦粉,较佳地为石油焦煅前生焦粉或沥青焦煅前生焦粉。所述煅前生焦粉的粒径可为本领域此类材料的常规粒径,较佳地D50为1~60μm。

[0016] 本发明中,所述鳞片石墨粉可选用本领域各种常规的鳞片石墨粉,所述鳞片石墨粉的粒径可为本领域此类材料的常规粒径,较佳地D50为20~40μm。

[0017] 本发明中,所述石墨化催化剂可为本领域常规,较佳地为下述元素的碳化物和氧化物中的一种或多种:硅、铁、锡或硼,更佳地为硅的碳化物和/或铁的氧化物。

[0018] 本发明中,所述能够石墨化的粘合剂指在石墨负极材料领域中常用的能够起粘合作用,并且石墨化后能够制成人造石墨的粘合剂,较佳地为石油沥青、煤沥青的一种。所述石油沥青或煤沥青的粒径较佳地为0.1mm以下。本发明所述的石油沥青、煤沥青可选用本领域各种规格的石油沥青、煤沥青。

[0019] 本发明中,所述炭化处理的温度可为本领域常规,较佳地为800~1500℃。所述炭化处理的时间可根据本领域常规方法进行选择,较佳地为2~6小时。所述炭化处理较佳地在惰性气体保护下进行,所述惰性气体可为本领域常规,较佳地为氮气。

[0020] 本发明中,步骤S2结束后一般冷却至室温,所述室温为5~40℃。

[0021] 本发明中,所述的催化石墨化高温处理的温度可为本领域常规,较佳地为2800~3200℃。所述催化石墨化高温处理的时间可根据本领域常规方法进行选择,较佳地为24~48小时。所述的催化石墨化高温处理可采用本领域常规方法进行,较佳地在石墨化加工炉中进行。

[0022] 本发明还提供了一种由上述制备方法制得的复合石墨负极材料,其性能参数如下表1所示:

[0023] 表1

| 序号 | 项目 | 指标 | 仪器名称及型号 |
|----|--------------------------------|-------------|---------------------|
| 1 | 粒径, D50 (μm) | 10~30 | 激光粒度分布仪 MS2000 |
| 2 | 真密度 (g/cm^3) | ≥ 2.20 | 超级恒温水槽 SC-15 |
| 3 | 灰分 (%) | ≤ 0.10 | 高温电炉 SX2-2.5-12 |
| 4 | 比表面积 (m^2/g) | 3.0~4.0 | 比表面积测定仪 NOVA2000 |
| 5 | 首次放电容量 (mAh/g) | ≥ 365 | 多通道电池测试 Bt2000 型 |
| | 首次放电效率 (%) | ≥ 94 | 多通道电池测试 Bt2000 型 |
| | 容量保持率 (%) | ≥ 92 | 全电池生产线 |

[0025] 本发明还提供一种锂离子电池,其负极材料包括所述复合石墨负极材料。

[0026] 本发明中,所述锂离子电池可采用本领域常规方法制备。

[0027] 本发明还提供了所述复合石墨负极材料在锂离子电池中的应用。

[0028] 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。

[0029] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0030] 本发明的积极进步效果在于:

[0031] 1、本发明的复合石墨负极材料放电容量大和首次放电效率高,其制成的扣式电池的综合性能优良,主要有以下优点:①电化学性能好,放电容量在365mAh/g以上;②放电平台及平台保持率较高;③大电流充放电性能较好;④首次放电效率 $\geq 94\%$;⑤循环性能好(300次循环,容量保持率 $\geq 92\%$);⑥安全性较好(130℃/60分钟,不爆、不涨);⑦对电解液及其它添加剂适应性较好。

[0032] 2、本发明的制备方法简单可行,适用于工业化生产。

附图说明

[0033] 图1为本发明实施例2的复合石墨负极材料的首次充放电曲线。

[0034] 图2为本发明实施例2的复合石墨负极材料的循环曲线。

具体实施方式

[0035] 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。

[0036] 所述石油沥青为大连明强化工材料有限公司生产的MQ-100中温沥青;

[0037] 所述煤沥青为河南博海化工有限公司生产的中温沥青。

[0038] 所述石油焦煨前生焦粉为山东益大新材料有限公司生产的石油焦;

[0039] 所述沥青焦煨前生焦粉为山西宏特煤化工有限公司生产的沥青焦;

[0040] 所述鳞片石墨粉为萝北北方石墨有限公司生产的鳞片石墨粉;

[0041] 所述石墨化催化剂为山东金蒙新材料股份有限公司生产的碳化硅。

[0042] 实施例1

[0043] 搅拌下交替加入石油焦煨前生焦粉(D50为25.1 μm)60kg、鳞片石墨粉(D50为25.4 μm)140kg和石墨化催化剂(SiO_2)1.6kg混合均匀,将混合物与石油沥青(粉碎至0.1mm以下)18kg于捏合锅中混合,于160 $^\circ\text{C}$ 进行捏合处理1小时,捏合结束后,在压片机中压成片状(4mm),粉碎成粒径小于100 μm 的颗粒,压块成形。在氮气的保护下,并在1100 $^\circ\text{C}$ 的温度下炭化处理2小时,之后将反应产物冷却至室温,再于2800 $^\circ\text{C}$ 进行36小时催化石墨化高温处理,制得颗粒粒径D50为17.8 μm 的复合石墨负极材料,其半电池容量367.5mAh/g,首次效率94.8%。

[0044] 实施例2

[0045] 搅拌下交替加入石油焦煨前生焦粉(D50为9.5 μm)80kg、鳞片石墨粉(D50为25.4 μm)120kg和石墨化催化剂(SiC)0.6kg混合均匀,将混合物与石油沥青(粉碎至0.1mm以下)8kg于捏合锅中混合,于160 $^\circ\text{C}$ 进行捏合处理1小时,捏合结束后,在压片机中压成片状(3mm),粉碎成粒径小于100 μm 的颗粒,压块成形。在氮气的保护下,并在800 $^\circ\text{C}$ 的温度下炭化处理6小时,之后将反应产物冷却至室温,再于3000 $^\circ\text{C}$ 进行48小时催化石墨化高温处理,制得颗粒粒径D50为18.3 μm 的复合石墨负极材料,其半电池容量368.1mAh/g,首次效率94.2%。

[0046] 实施例3

[0047] 搅拌下交替加入沥青焦煨前生焦粉(D50为50.1 μm)70kg、鳞片石墨粉(D50为20.5 μm)130kg和石墨化催化剂(SiO_2)0.5kg混合均匀,与煤沥青(粉碎至0.1mm以下)12kg到捏合锅中混合,于160 $^\circ\text{C}$ 进行捏合处理1小时,捏合结束后,在压片机中压成片状(5mm),粉碎成粒径小于100 μm 的颗粒,压块成形。在氮气的保护下,并在1500 $^\circ\text{C}$ 的温度下炭化处理3小时,之后将反应产物冷却至室温,再于3200 $^\circ\text{C}$ 进行48小时催化石墨化高温处理,制得颗粒粒径D50为17.4 μm 的复合石墨负极材料,其半电池容量368.0mAh/g,首次效率94.6%。

[0048] 实施例4

[0049] 搅拌下交替加入沥青焦煨前生焦粉(D50为1.2 μm)40kg、鳞片石墨粉(D50为20.5 μm)

m) 160kg和石墨化催化剂(Fe_2O_3) 1.2kg混合均匀,与煤沥青(粉碎至0.1mm以下) 6kg于捏合锅中混合,于160℃进行捏合处理2小时,捏合结束后,在压片机中压成片状(5mm),粉碎成粒径小于100 μm 的颗粒,压块成形。在氮气的保护下,并在1000℃的温度下炭化处理4小时,之后将反应产物冷却至室温,再于2800℃进行48小时催化石墨化高温处理,制得颗粒粒径D50为10.6 μm 的复合石墨负极材料,其半电池容量366.7mAh/g,首次效率94.0%。

[0050] 实施例5

[0051] 搅拌下交替加入石油焦煨前生焦粉(D50为6.1 μm) 60kg、鳞片石墨粉(D50为30.2 μm) 140kg和石墨化催化剂(B_2O_3) 0.2kg混合均匀,与石油沥青(粉碎至0.1mm以下) 16kg到捏合锅中混合,于170℃进行捏合处理1.5小时,捏合结束后,在压片机中压成片状(2mm),粉碎成粒径小于100 μm 的颗粒,压块成形。在氮气的保护下,并在1100℃的温度下炭化处理2小时,之后将反应产物冷却至室温,再于3200℃进行24小时催化石墨化高温处理,制得颗粒粒径D50为30.4 μm 的复合石墨负极材料,其半电池容量367.4mAh/g,首次效率94.8%。

[0052] 实施例6

[0053] 搅拌下交替加入石油焦煨前生焦粉(D50为8.5 μm) 60kg、鳞片石墨粉(D50为25.4 μm) 140kg和石墨化催化剂(SiC) 1kg混合均匀,与石油沥青(粉碎至0.1mm以下) 4kg于捏合锅中混合,于180℃进行捏合处理1小时,捏合结束后,在压片机中压成片状(2mm),粉碎成粒径小于100 μm 的颗粒,压块成形。在氮气的保护下,并在900℃的温度下炭化处理5小时,之后将反应产物冷却至室温,再于3200℃进行48小时催化石墨化高温处理,制得颗粒粒径D50为16.8 μm 的复合石墨负极材料,其半电池容量366.1mAh/g,首次效率94.4%。

[0054] 实施例7

[0055] 搅拌下交替加入沥青焦煨前生焦粉(D50为9.1 μm) 60kg、鳞片石墨粉(D50为25.4 μm) 140kg和石墨化催化剂(SnO_2) 0.8kg混合均匀,与煤沥青(粉碎至0.1mm以下) 14kg于捏合锅中混合,于160℃进行捏合处理1小时,捏合结束后,在压片机中压成片状(5mm),粉碎成粒径小于100 μm 的颗粒,压块成形。在氮气的保护下,并在1100℃的温度下炭化处理2小时,之后将反应产物冷却至室温,再于3200℃进行48小时催化石墨化高温处理,制得颗粒粒径D50为17.1 μm 的复合石墨负极材料,其半电池容量368.6mAh/g,首次效率94.6%。

[0056] 对比例1

[0057] 搅拌下交替加入石油焦煨前生焦粉(D50为6.5 μm) 60kg、鳞片石墨粉(D50为25.4 μm) 140kg和石油沥青(粉碎至0.1mm以下) 18kg到反应釜中混合,进行热包覆处理,包覆结束后在氮气的保护下,并在1100℃的温度下炭化处理2小时,之后将反应产物冷却至室温,与添加剂(SiO_2) 1.6kg交替加入悬臂双螺旋锥形混合机中混合后再进行48小时催化石墨化高温处理(3200℃)。制得颗粒粒径D50为19.4 μm 的复合石墨负极材料,其半电池容量357.0mAh/g,首次效率87.6%,容量保持率为82.46%。

[0058] 对比例2

[0059] 搅拌下交替加入石油焦煨前生焦粉(D50为25.1 μm) 60kg、鳞片石墨粉(D50为20.5 μm) 140kg和石油沥青(粉碎至0.1mm以下) 18kg到捏合锅中混合,于160℃进行捏合处理1小时,捏合结束后,在压片机中压成片状(2mm),粉碎成粒径小于100 μm 的颗粒,压块成形。在氮气的保护下,并在1100℃的温度下炭化处理2小时,之后将反应产物冷却至室温,再于2800℃进行48小时石墨化高温处理,制得颗粒粒径D50为19.2 μm 石墨负极材料,其半电池容量

347.2mAh/g,首次效率94.3%,容量保持率为88.21%。

[0060] 对比例3

[0061] 搅拌下交替加入石油焦煨前生焦粉(D50为25.1 μ m)60kg、球形石墨粉(D50为25.4 μ m)140kg和石墨化催化剂(SiO₂)1.6kg混合均匀,与煤沥青(粉碎至0.1mm以下)18kg到捏合锅中混合,于160℃进行捏合处理1小时,捏合结束后,在压片机中压成片状(4mm),粉碎成粒径小于100 μ m的颗粒,压块成形。在氮气的保护下,并在1100℃的温度下炭化处理2小时,之后将反应产物冷却至室温,再于2800℃进行36小时石墨化高温处理,制得颗粒粒径D50为25.6 μ m的复合石墨负极材料,其半电池容量355.3mAh/g,首次效率89.7%,容量保持率为76.58%。

[0062] 效果实施例

[0063] (1)对实施例1~7以及对比实施例1~3中的复合石墨负极材料分别进行粒径、真密度、比表面积以及灰分等测试,结果列于表2中。测试所使用的仪器名称及型号为:粒径,激光粒度分布仪MS2000;真密度,超级恒温水槽SC-15;灰分,高温电炉SX2-2.5-12;比表面积,比表面积测定仪NOVA2000。

[0064] (2)采用半电池测试方法对实施例1~7以及对比实施例1~3中的复合石墨负极材料进行放电容量以及首次效率的测试,结果列于表2。

[0065] 半电池测试方法为:石墨样品、含有6~7%聚偏氟乙烯的N-甲基吡咯烷酮及2%的导电炭黑按91.6:6.6:1.8的比例混合均匀,涂于铜箔上,将涂好的极片放入温度为110℃真空干燥箱中真空干燥4小时备用。模拟电池装配在充氩气的德国布劳恩手套箱中进行,电解液为1M LiPF₆+EC:DEC:DMC=1:1:1(体积比),金属锂片为对电极,电化学性能测试在美国ArbinBT2000型电池测试仪上进行,充放电电压范围为0.005至1.0V,充放电速率为0.1C。

[0066] (3)采用全电池测试方法对实施例2的复合石墨负极材料进行测试。全电池测试方法为:以实施例2的复合石墨颗粒作为负极,以钴酸锂作为正极,1M-LiPF₆EC:DMC:EMC=1:1:1(体积比)溶液作电解液装配成全电池,测试1C充放300周后容量保持率可达94.57%,表明循环性能好,结果如图2所示。

[0067] (4)对由实施例1~7的复合石墨制成的成品电池其它相关项目测试结果为:放电平台(3.6V) \geq 75%,循环100周平台保持 \geq 95%;倍率放电3C容量 \geq 50%;300次循环,容量保持率 \geq 92%;过充、高温短路、热冲击等安全性能测试稳定性好,不起火,不爆炸,表面温度不超过150℃;对电解液及其它添加剂适应性较好,不析锂;产品稳定,批次之间几乎没有差别;过充性能较好;极片加工性好。

[0068] 表2

[0069]

| 实施例 | 粒径 (μm) | 真密度 (g/cm^3) | 比表面积 (m^2/g) | 灰分 (%) | 放电容量 (mAh/g) | 首次放电效率 (%) | 容量保持率 (%) |
|-------|-------------------------|-----------------------------------|-----------------------------------|-----------|-----------------------------------|---------------|--------------|
| 1 | 17.8 | 2.24 | 3.5 | 0.04 | 367.5 | 94.8 | 93.89 |
| 2 | 18.3 | 2.22 | 3.8 | 0.04 | 368.1 | 94.2 | 94.57 |
| 3 | 17.4 | 2.23 | 3.1 | 0.04 | 368.0 | 94.6 | 94.12 |
| 4 | 10.6 | 2.24 | 3.3 | 0.04 | 366.7 | 94.0 | 94.36 |
| 5 | 30.4 | 2.24 | 3.4 | 0.04 | 367.4 | 94.8 | 92.18 |
| 6 | 16.8 | 2.26 | 3.7 | 0.06 | 366.1 | 94.4 | 93.54 |
| 7 | 17.1 | 2.25 | 3.5 | 0.07 | 368.6 | 94.6 | 93.67 |
| 对比例 1 | 19.4 | 2.22 | 3.5 | 0.06 | 357.0 | 87.6 | 82.46 |
| 对比例 2 | 19.2 | 2.17 | 2.9 | 0.04 | 347.2 | 94.3 | 88.21 |
| 对比例 3 | 25.6 | 2.25 | 3.6 | 0.08 | 355.3 | 89.7 | 76.58 |

[0070] 从上面的数据可以看出,对比例1的首次放电效率低,仅为87.6%;对比例2的放电容量低,仅为347.2mAh/g;对比例3的容量保持率低,仅为76.58%。采用本专利所述方法制备的复合石墨负极材料,比表面积可以控制在 $3.0\sim 4.0\text{m}^2/\text{g}$,放电容量可达365mAh/g以上,克容量较高,降低了不可逆容量的损失,提高了能量密度,减少正极的用量;比表面积控制在合适的范围,既能保证颗粒表面细孔发达,又有利于抑制锂离子电池体系产生气胀现象,电池的安全性能好;过充性能较好;理想的电压平台,放电电压很快能达到平稳状态,如图1所示;循环性能好,循环300次后容量保持率可达到94.57%(实施例2),如图2所示。

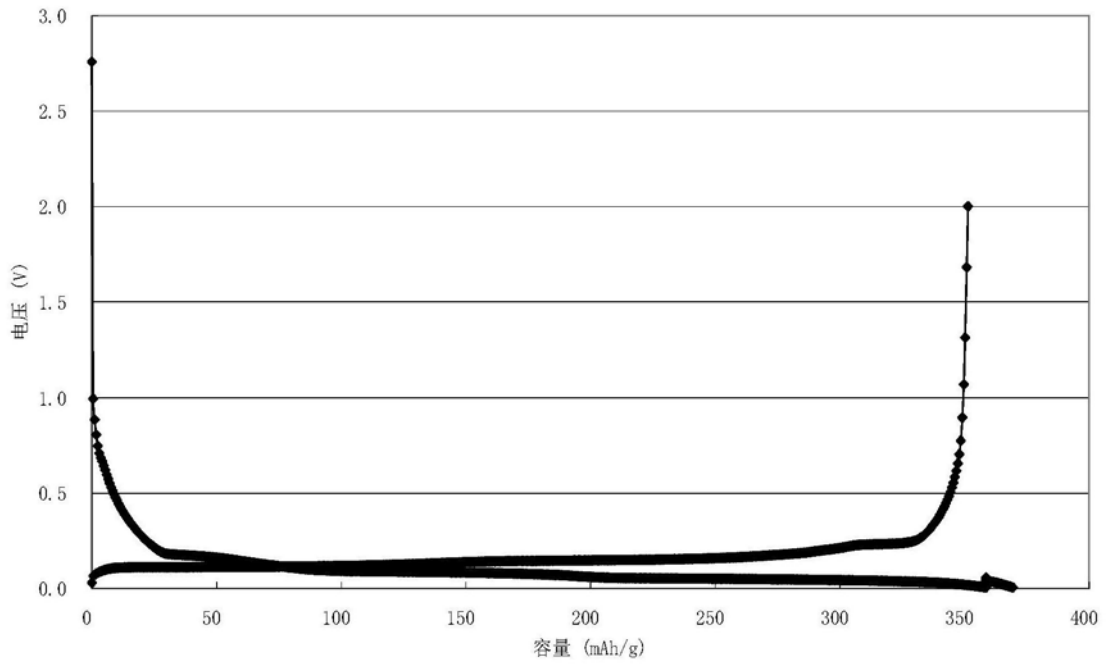


图1

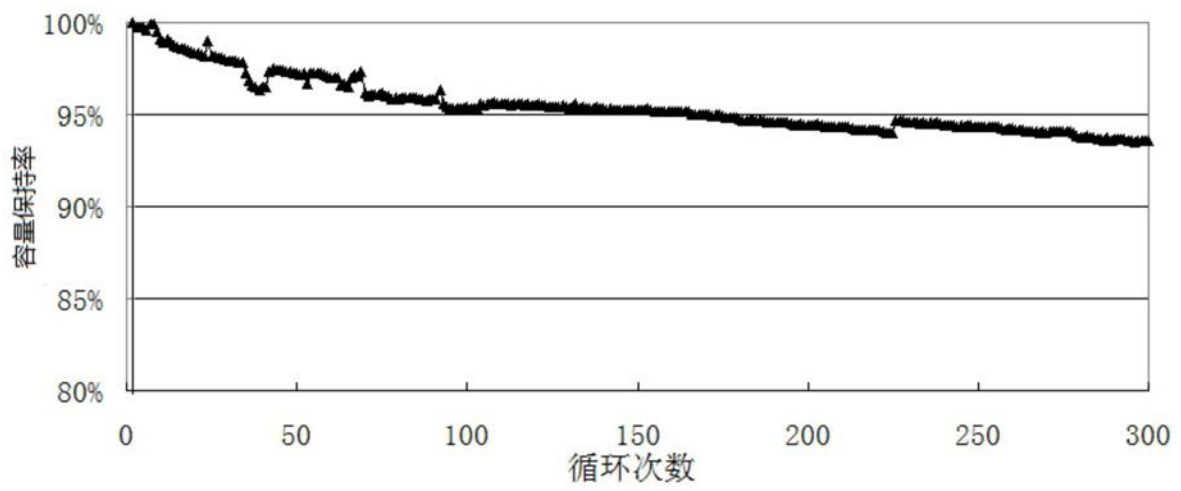


图2