



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106941167 B

(45) 授权公告日 2020.11.06

(21) 申请号 201710249534.1

H01M 4/583 (2010.01)

(22) 申请日 2017.04.17

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106941167 A

(56) 对比文件

CN 101323447 A, 2008.12.17

CN 103682283 A, 2014.03.26

CN 102515145 A, 2012.06.27

CN 103311523 A, 2013.09.18

(43) 申请公布日 2017.07.11

(73) 专利权人 中航锂电(洛阳)有限公司

地址 471003 河南省洛阳市高新技术开发
区滨河北路66号

审查员 杜凯

(72) 发明人 李利森 贾志涛 韩冰海 高娇阳
万爽

(74) 专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限
公司 41119

代理人 张鹏辉

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

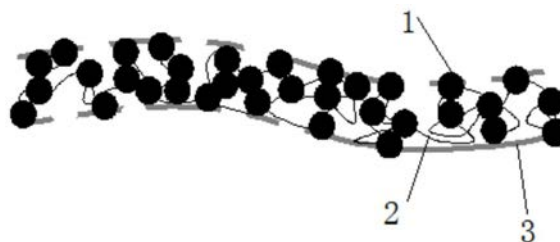
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种锂离子电池多孔复合负极材料及其制
备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锂离子电池多孔复合负极材料及其制备方法,属于锂离子电池电极材料技术领域。所述的制备方法,包括以下步骤:(1)将多孔石墨材料、导电剂、聚合物、造孔剂于溶剂中混合均匀,得电纺丝液;(2)将电纺丝液进行电纺丝制得复合纤维;(3)在惰性气体保护下,先将复合纤维在300℃保温1h,然后在1000~1500℃的温度范围内煅烧0.5h~15h,降至室温即得或者先将复合纤维在300~320℃保温1~2h,然后在1000~1500℃煅烧0.5~15h,冷却后加入化学腐蚀剂除去造孔剂,干燥后冷却得。本发明制备的多孔复合负极材料具有良好的倍率性能,满足锂离子快速充电的性能要求。



1. 一种锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将多孔石墨材料、导电剂、聚合物、第一造孔剂于溶剂中混合均匀,得电纺丝液;

(2) 将电纺丝液进行电纺丝制得复合纤维;

(3) 在惰性气体保护下,先将复合纤维在300~320℃保温1~2h,然后在1000~1500℃煅烧0.5h~15h,高温分解除去造孔剂,冷却即得;

或者

(a) 将多孔石墨材料、导电剂、聚合物、第二造孔剂于溶剂中混合均匀,得电纺丝液;

(b) 将电纺丝液进行电纺丝制得复合纤维;

(c) 先将复合纤维在300~320℃保温1~2h,然后在1000~1500℃煅烧0.5~15h,冷却后加入化学腐蚀剂除去造孔剂,干燥后冷却得;

步骤(1)中所述的多孔石墨材料、导电剂、聚合物、第一造孔剂的质量比为:(10~30):(0.1~7):(8~30):(5~15);步骤(a)中所述的多孔石墨材料、导电剂、聚合物、第二造孔剂的质量比为:(10~30):(0.1~7):(8~30):(5~15);

所述的多孔石墨材料的平均粒径D50为3~15 μm ,其比表面积为1.0~2.5 m^2/g 。

2. 根据权利要求1所述的锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述的多孔石墨材料为具有多孔结构的人造石墨、天然石墨、中间相碳微球中一种或者两种以上的复合材料。

3. 根据权利要求1所述的锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述的多孔石墨材料的制备方法包括以下步骤:将人造石墨、天然石墨、中间相碳微球中一种或者两种以上的复合材料在碱性水溶液中浸渍5min~48h,浸渍温度为20℃~60℃,然后在惰性气体保护下在500℃~1200℃热处理0.5h~48h,用水清洗,干燥即得。

4. 根据权利要求1所述的锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述的第一造孔剂为有机造孔剂;所述的第二造孔剂为氧化物造孔剂;其中所述

的有机造孔剂为聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯中的一种;所述的氧化物造孔剂为二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、氧化铜中的一种。

5. 根据权利要求1所述的锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述的导电剂为导电炭黑、碳纳米管、氮掺杂碳纳米管、石墨烯、氮掺杂石墨烯、碳纤维中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述的聚合物为聚丙烯腈、聚苯胺、聚吡咯、聚酰亚胺中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法,其特征在于,所述电纺丝的工艺参数为:电压为5~20kV,电纺丝的速率为10 $\mu\text{L}/\text{min}$ ~20 $\mu\text{L}/\text{min}$,电极间的距离为15cm~20cm。

8. 一种采用权利要求1所述的制备方法制得的多孔复合负极材料。

一种锂离子电池多孔复合负极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种锂离子电池多孔复合负极材料及其制备方法,属于锂离子电池电极材料技术领域。

背景技术

[0002] 随着锂离子电池的行业发展和应用领域的拓宽,对于锂离子电池的功率密度和能量密度提出的更高要求,适合于快速充放电和长续航寿命的锂离子电池的需求尤为迫切。负极材料作为影响锂离子电池快充的关键材料,保证负极材料高容量的同时改善其快速充电性能是解决上述问题的有效途径。

[0003] 现有的石墨负极材料在充电过程中,锂离子从石墨层的边缘即平行于石墨层的方向嵌入石墨中,且达到石墨层中深处的距离较长,较小的扩散系数限制了其大倍率充电性能。另外在制备成电池进行大倍率反复充电时,由于负极材料反复快速膨胀收缩,极易造成石墨片层剥落,材料颗粒间的接点数减少,电极内的导电性网络被破坏,另外为保证能量密度进行的高压压实设计导致材料空隙减少,电解液渗透困难,易引起高倍率充电过程中电极极化的增大,最终导致电池的循环性能变差。

[0004] 中国专利(申请公布号:CN 105932320A,申请公布日:2016.09.07)公开了一种石墨改性制备复合负极材料的方法,并具体公开了以下内容:溶液A制备、溶液B制备、溶液C制备及复合负极材料制备四大过程,其中溶液A制备过程中使用聚合物基体、造孔剂、导电剂、无机添加剂和有机溶剂,溶液B制备过程中使用到了沥青和有机溶剂,溶液C制备过程中使用到溶液A和溶液B,最后是复合负极材料制备,将石墨添加到三维混料机中并添加溶液C进行搅拌,搅拌时三维混料机的升温速率控制在 $2\sim 10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 并加热到 $100\sim 160^{\circ}\text{C}$,三维混料机的转速控制在 $100\sim 150\text{转}/\text{min}$ 并搅拌 $1.0\sim 10\text{h}$,此后升温到 $600\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 并保温 $6\sim 24\text{h}$,最后在惰性气体保护下降温即得。该申请虽然运用了造孔技术及掺杂改性技术对石墨进行改性,提高了制备的复合负极材料的容量、比表面积和导电性能,但仍不能满足生产生活的需求,尤其是不能满足快速充电的需求。

发明内容

[0005] 为了解决现有锂离子电池负极材料快速充电性能差的缺陷,本发明的第一个目的在于提供一种可用于快速充电的多孔复合负极材料制备方法;本发明的第二个目的在于提供一种用该方法直接制得的快速充电的多孔复合负极材料。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 一种锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0008] (1) 将多孔石墨材料、导电剂、聚合物、第一造孔剂于溶剂中混合均匀,得电纺丝液;

[0009] (2) 将电纺丝液进行电纺丝制得复合纤维;

[0010] (3) 在惰性气体保护下,先将复合纤维在 $300\sim 320^{\circ}\text{C}$ 保温 $1\sim 2\text{h}$,然后在 $1000\sim$

1500℃煅烧0.5h~15h,高温分解除去造孔剂,冷却即得;

[0011] 或者

[0012] (a) 将多孔石墨材料、导电剂、聚合物、第二造孔剂于溶剂中混合均匀,得电纺丝液;

[0013] (b) 将电纺丝液进行电纺丝制得复合纤维;

[0014] (c) 先将复合纤维在300~320℃保温1~2h,然后在1000~1500℃煅烧0.5~15h,冷却后加入化学腐蚀剂除去造孔剂,干燥后冷却得。

[0015] 步骤(1)中所述的多孔石墨材料、导电剂、聚合物、第一造孔剂的质量比为:(10~30):(0.1~7):(8~30):(5~15);步骤(a)中所述的多孔石墨材料、导电剂、聚合物、第二造孔剂的质量比为:(10~30):(0.1~7):(8~30):(5~15)。

[0016] 进一步优选为所述的电纺丝液中多孔石墨材料、导电剂、聚合物、造孔剂、溶剂的质量比为:(10~30):(0.1~7):(8~30):(5~15):(100)。

[0017] 所述的溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺、二甲亚砜、N-甲基吡咯烷酮、碳酸亚乙酯、二甲基呋喃的一种或几种,但不限于此。

[0018] 在所述的锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法中,所用的多孔石墨材料是利用碱金属或碱金属的碱性水溶液对石墨进行浸渍,通过对分离后的石墨进行热处理进而形成多孔材料。

[0019] 在所述的锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法中,所述的多孔石墨材料为具有多孔结构的人造石墨、天然石墨、中间相碳微球中一种或者两种以上的复合。

[0020] 在所述的锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法中,所述的多孔石墨材料的平均粒径 D_{50} 为3~15 μm 。

[0021] 在所述的锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法中,所述的多孔石墨材料的制备方法包括以下步骤:将人造石墨、天然石墨、中间相碳微球或者两种以上的组合在碱性水溶液中浸渍5min~48h,浸渍温度控制在20℃~60℃,然后在惰性气体保护下在500℃~1200℃热处理0.5h~48h,用水清洗,干燥即得。

[0022] 所述的碱性水溶液为NaOH水溶液,KOH水溶液等。

[0023] 所述的碱性水溶液的浓度优选为0.05M~15M。

[0024] 在所述的锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法中,所述的第一造孔剂为有机造孔剂;所述的第二造孔剂为氧化物造孔剂。在电纺液中加入造孔剂,通过电纺丝后制成复合纤维,然后通过热分解、溶剂在有机溶剂中或者化学腐蚀的方法除去复合纤维中的造孔剂从而在复合纤维内部形成孔洞,增大负极材料的孔隙率,增加了锂离子进出石墨的通道,缩短了锂离子在石墨层间的扩散距离,从而提高了锂离子在石墨中的传输效率。

[0025] 所述的有机造孔剂为聚苯乙烯、聚乙烯醇、聚乙烯、聚乙酸乙烯酯、聚甲基丙烯酸甲酯中的一种。

[0026] 所述的氧化物造孔剂为二氧化硅、二氧化钛、氧化锌、氧化铜中的一种。

[0027] 所述的化学腐蚀剂为质量分数为5~20%的盐酸、质量分数为5~20%的硫酸、质量分数为5~15%的氢氟酸、质量分数为20~60%的氢氧化钠溶液中的一种。

[0028] 在所述的锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法中,所述的导电剂为乙炔黑、导电炭黑、碳纳米管、氮掺杂碳纳米管、石墨烯、氮掺杂石墨烯、碳纤维中的一种或两种以上

的复合材料。

[0029] 在所述的锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法中,所述的聚合物为聚丙烯腈、聚苯胺、聚吡咯、聚酰亚胺中的至少一种。

[0030] 在所述的锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法中,所述电纺丝的工艺参数为:电压:5~20KV,电纺丝的速率为10 μ L/min~20 μ L/min,电机间的距离为15cm~20cm。

[0031] 一种采用上述制备方法制得的锂离子电池多孔复合负极材料。

[0032] 本发明提供的多孔复合负极材料,一方面多孔结构增加了锂离子进出石墨层的通道,缩短了锂离子在石墨层间的扩散距离,同时有利于电解液快速渗透,提高了材料的吸液性能,降低了快速充电过程中的极化,缓解了充电时石墨的体积膨胀,另一方面,引入的导电剂增加了石墨的导电性,使得本发明的负极材料具有良好的倍率性能,满足锂离子电池大倍率充电性能的要求。

附图说明

[0033] 图1为实施例1中多孔复合负极材料结构示意图,其中1为多孔碳材料,2为导电剂,3为碳纤维软碳层。

具体实施方式

[0034] 下面通过实施例对本发明作进一步的详细说明。此处所描述的具体实施例仅用于解释本发明,并不用于限定本发明。

[0035] 实施例1

[0036] 本实施例中的多孔复合负极材料结构示意图如图1,其中1为多孔碳材料,2为导电剂,3为碳纤维软碳层。

[0037] 本实施例的多孔锂离子电池多孔复合负极材料的制备方法包括如下步骤:

[0038] 1) 多孔石墨材料的制备:在室温25℃条件下,将平均粒径 D_{50} 为10 μ m,比表面积为1.2m²/g的人造石墨粉末在5M KOH水溶液中浸泡10小时;然后,通过真空过滤将石墨粉末分离,在氩气气氛中,温度800℃下处理2小时,用去离子水清洗石墨粉末,最后在60℃下干燥36小时即获得多孔人造石墨;

[0039] 2) 电纺丝溶液的制备:将5份聚甲基丙烯酸甲酯、10份聚丙烯腈、0.1份碳纳米管、10份多孔人造石墨均匀分散在100份N,N-二甲基甲酰胺中,即得;

[0040] 3) 多孔复合负极材料的制备:在室温25℃条件下,将上述电纺丝溶液在15kV的电压下,以1mL/h的速度进行电纺丝制得复合纤维,电极间的距离为20cm,铝箔作为收集电极;将复合纤维在炉中以1.5℃/min升温至300℃保持1h,然后以2.5℃/h升温至1100℃保持3h,降至室温后即得多孔复合材料;整个煅烧过程中通入氩气作为保护气氛。

[0041] 实施例2

[0042] 本实施例中步骤2)中使用0.5份碳纳米管,其他与实施例1中相同。

[0043] 实施例3

[0044] 1) 多孔石墨材料的制备:在室温25℃条件下,将平均粒径 D_{50} 为10 μ m,比表面积为1.2m²/g的人造石墨粉末在5M KOH水溶液中浸泡10小时;然后,通过真空过滤将石墨粉末分离,在氩气气氛中,温度800℃下处理2小时,用去离子水清洗石墨粉末,最后在60℃下干燥

36小时即获得多孔人造石墨；

[0045] 2) 电纺丝溶液的制备：将10份聚丙烯腈溶解在100份N,N-二甲基甲酰胺中，依次称取0.3份碳纳米管、15份多孔人造石墨、5份SiO₂超声均匀分散在溶液中，其中，SiO₂纳米粒子直径在50nm；

[0046] 3) 多孔复合负极材料的制备：在室温25℃条件下，将上述电纺丝溶液在12kV的电压下，以1mL/h的速度进行电纺丝制得复合纤维，电极间的距离为18cm，铝箔作为收集电极；将复合纤维在炉中以1.5℃/min升温至300℃保持1h，然后以2.5℃/h升温至1100℃保持3h，降至室温后得到SiO₂/C纤维。将复合纤维在浓NaOH溶液中（浓度为20%~60%）浸泡10h，去离子水洗至中性后，干燥即得多孔复合负极材料。

[0047] 实施例4

[0048] 1) 多孔石墨材料的制备：在室温25℃条件下，将平均粒径D₅₀为12μm，比表面积为2.5m²/g的天然石墨粉末在2M NaOH水溶液中浸泡12小时；然后，通过真空过滤将石墨粉末分离，在氩气气氛中处理1小时（温度900℃），用去离子水清洗石墨粉末，最后在50℃下干燥40小时即获得多孔天然石墨；

[0049] 2) 电纺丝溶液的制备：将6份聚甲基丙烯酸甲酯、12份聚丙烯腈、0.5份碳纳米管、11.5份多孔天然石墨均匀分散在100份N,N-二二甲基甲酰胺中，即得。

[0050] 3) 多孔复合负极材料的制备：在室温25℃条件下，将上述电纺丝溶液在13kV的电压下，以1.3mL/h的速度进行电纺丝制得复合纤维，电极间的距离为15cm，铝箔作为收集电极；将复合纤维在炉中以2℃/min升温至320℃保持2h，然后以3℃/h升温至1000℃保持4h，降至室温后即得多孔复合材料；整个煅烧过程中通入氩气作为保护气氛。

[0051] 实施例5

[0052] 本实施例的步骤2) 中使用相同质量的石墨烯替代碳纳米管，其他与实施例1相同。

[0053] 实施例6

[0054] 1) 多孔石墨材料的制备：在室温25℃条件下，将平均粒径D₅₀为12μm，比表面积为2.5m²/g的天然石墨粉末在2M NaOH水溶液中浸泡12小时；然后，通过真空过滤将石墨粉末分离，在氩气气氛中处理1小时（温度900℃），用去离子水清洗石墨粉末，最后在50℃下干燥40小时即获得多孔天然石墨；

[0055] 2) 电纺丝溶液的制备：将15份聚甲基丙烯酸甲酯、30份聚丙烯腈、7份碳纳米管、30份多孔天然石墨均匀分散在100份N,N-二二甲基甲酰胺中，即得。

[0056] 3) 多孔复合负极材料的制备：在室温25℃条件下，将上述电纺丝溶液在13kV的电压下，以1.3mL/h的速度进行电纺丝制得复合纤维，电极间的距离为15cm，铝箔作为收集电极；将复合纤维在炉中以2℃/min升温至320℃保持2h，然后以3℃/h升温至1000℃保持4h，降至室温后即得多孔复合材料；整个煅烧过程中通入氩气作为保护气氛。

[0057] 实施例7

[0058] 1) 多孔石墨材料的制备：在室温25℃条件下，将平均粒径D₅₀为12μm，比表面积为2.5m²/g的天然石墨粉末在2M NaOH水溶液中浸泡12小时；然后，通过真空过滤将石墨粉末分离，在氩气气氛中处理1小时（温度900℃），用去离子水清洗石墨粉末，最后在50℃下干燥40小时即获得多孔天然石墨；

[0059] 2) 电纺丝溶液的制备：将5份聚甲基丙烯酸甲酯、8份聚丙烯腈、0.5份碳纳米管、10

份多孔天然石墨均匀分散在100份N,N-二二甲基甲酰胺中,即得。

[0060] 3) 多孔复合负极材料的制备:在室温25℃条件下,将上述电纺丝溶液在13kV的电压下,以1.3mL/h的速度进行电纺丝制得复合纤维,电极间的距离为15cm,铝箔作为收集电极;将复合纤维在炉中以2℃/min升温至320℃保持2h,然后以3℃/h升温至1000℃保持4h,降至室温后即得多孔复合材料;整个煅烧过程中通入氩气作为保护气氛。

[0061] 对比例1

[0062] 本对比例中采用与实施例1中相同的人造石墨粉作为原料制备复合负极材料,人造石墨粉的平均粒径 D_{50} 为10 μm ,比表面积为1.2 m^2/g ;制备过程中不对人造石墨粉进行如实施例1步骤1)中的处理,制备电纺丝溶液及复合负极材料的制备方法与实施例1相同。

[0063] 对比例2

[0064] 以与实施例1步骤1)中相同的方式制备多孔石墨材料,该多孔石墨材料即为负极材料。

[0065] 试验例

[0066] 采用扣式电池测试方法对实施例1~3以及对比例1、2中的负极材料进行放电容量、首次效率以及快充性能的测试,结果列于表1。

[0067] 本发明所用扣式电池测试方法为:在LA132水溶液中加入导电炭黑,然后加入石墨样品,搅拌均匀后,均匀涂在铜箔表面制成极片。将涂好的极片放入100℃真空干燥箱中真空干燥6h,取出极片在辊压机上辊压备用。扣式电池装配在充满Ar气的手套箱中进行,电解液为1.2MLiPF₆,EC:DEC:DMC=1:1:1(体积比),金属锂片为对电极。容量测试在蓝电测试仪上进行。

[0068] 扣式电池测试工步:首先以0.1C充电至0.005V,搁置5分钟,以0.1C放电至2.5V,循环两次;以6C充电至0.005V,搁置5分钟。

[0069] 在25℃±2℃条件下,平行测试扣式电池8个,去除异常值后取平均值(根据GB4883-1985规定测定值超过平均值两倍标准差时,该数值为异常值)。利用以下公式计算负极材料克容量:

[0070] $C = C_{\text{ave}} / [(M_{\text{电极}} - M_{\text{铜箔}}) \times \text{活性物质百分比}]$

[0071] 其中C:负极材料克容量mAh/g; C_{ave} :扣式电池平均放电容量mAh; $M_{\text{电极}}$:负极片重量g; $M_{\text{铜箔}}$:铜箔的重量g。

[0072] 表1扣式电池测试

[0073]

	初始充电容量 (mAh/g)	首次效率(%)	6C/0.1C 充电倍率特性 (%)
实施例 1	340	93.9	90.3
实施例 2	353	92.3	88.9
实施例 3	348	92.7	89.2
对比例 1	334	92	78.5
对比例 2	325	90	80.1

[0074] 本发明先将石墨碳材料在碱性水溶液中浸渍,然后进行热处理,使得碳材料的碳层之间形成一定剥离氧化,造成一定结构缺陷,使得碳材料的比表面积增大,有利于导电剂、聚合物、造孔剂与其充分接触,组分之间分布均匀。通过电纺丝制得复合纤维,制得的复合纤维各组分之间分布均匀,有利于后续造孔的过程中,形成孔分布均匀,孔径均匀的复合负极材料。最后通过煅烧或者煅烧加化学腐蚀剂处理,去除造孔剂制得复合负极材料。在煅烧的过程中,高的处理温度能将碳材料上的缺陷去除,例如去除一些含氧官能团和碳层边缘残缺结构,从而使得材料的导电性能得到提升。

[0075] 本发明制得的复合负极材料,孔径分布均匀,具有较高的比表面积,为锂离子的传输提供良好的传输通道,有利锂离子的传输,而且本发明的复合负极材料缺陷较少,导电性高,结构稳定性好。通过上述的扣式电池测试,可以发现其良好的结构和高的比表面积能够接受和传输更多的锂离子,致使其初始容量明显高于对比例中的初始容量,通过充电倍率特性测试,说明本发明中的复合负极材料结构稳定,缺陷较少,容量保持率高。本发明所述方法制备的多孔碳复合负极材料具有优异的电化学性能,尤其具备优秀的倍率性能。

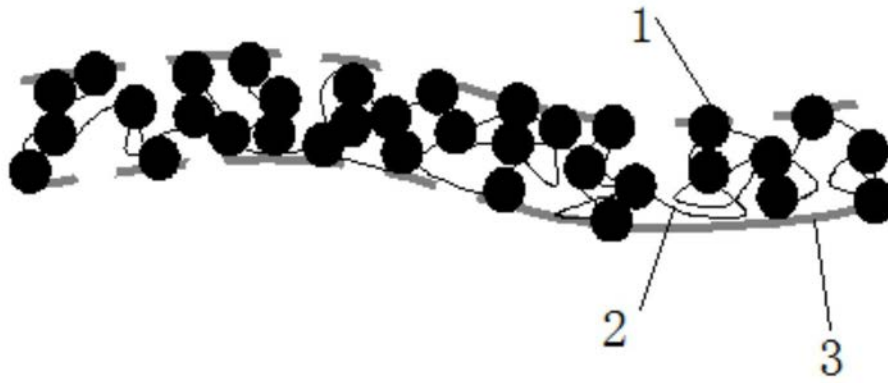


图1