

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2015年11月5日 (05.11.2015)



(10) 国际公布号
WO 2015/165215 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/587 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2014/088167
- (22) 国际申请日: 2014年10月9日 (09.10.2014)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201410177200.4 2014年4月29日 (29.04.2014) CN
- (71) 申请人: 华为技术有限公司 (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。
- (72) 发明人: 夏圣安 (XIA, Shengan); 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。 李慧 (LI, Hui); 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。 谢封超 (XIE, Fengchao); 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。
- (81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。
- 本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: COMPOSITE CATHODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREOF, CATHODE POLE PIECE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 发明名称: 复合负极材料及其制备方法、锂离子二次电池负极极片和锂离子二次电池

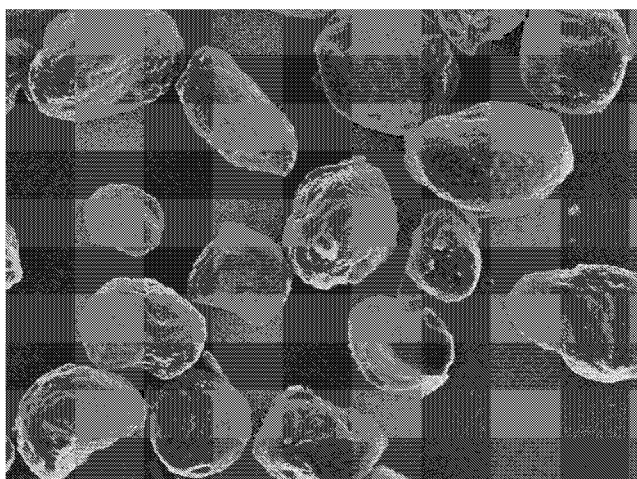


图1 / FIG. 1

(57) Abstract: A composite cathode material, comprising a carbon core and a carbon coating layer; the carbon coating layer is a carbon layer coating the surface of the carbon core; both the carbon core and the carbon coating layer comprise doping elements, the doping elements being at least one of the elements of N, P, B, S, O, F, Cl and H. Also provided are a preparation method of the composite cathode material, cathode pole piece of a lithium ion secondary battery comprising the composite cathode material, and lithium ion secondary battery comprising the cathode active material of the lithium ion secondary battery.

(57) 摘要: 一种复合负极材料, 包括碳素内核和碳包覆层, 所述碳包覆层为包覆在所述碳素内核表面的碳层, 其特征在于, 所述碳素内核和所述碳包覆层中均包含掺杂元素, 所述掺杂元素为 N、P、B、S、O、F、Cl、H 元素中至少一种。还提供了复合负极材料的制备方法、包含复合负极材料的锂离子二次电池负极极片以及包含锂离子二次电池负极活性材料的锂离子二次电池。



WO 2015/165215 A1

复合负极材料及其制备方法、锂离子二次电池负极极片和锂离子二次电池

技术领域

本发明涉及锂离子二次电池领域，特别是涉及一种复合负极材料及其制备方法、锂离子二次电池负极极片和锂离子二次电池。

背景技术

由于锂电池石墨负极材料具有循环寿命长、首效高、成本低、环境友好、易加工等多种优点，使得该材料已经在便携电子设备、电动车和储能领域得到广泛应用。

但石墨的理论比容量较低（约 372 毫安时/克），与电解液相容性差、倍率特性不好，通过碳包覆技术，使得石墨与电解液的相容性得到了改善，但其倍率性一直难以提高，而且容量已接近极限。

发明内容

有鉴于此，本发明实施例第一方面提供了一种具有高容量、低成本、长寿命和高倍率充放电特性的复合负极材料，该复合负极材料能够突破石墨负极的理论容量和倍率限制。

第一方面，本发明实施例提供了一种复合负极材料，所述复合负极材料包括碳素内核和碳包覆层，所述碳包覆层为包覆在所述碳素内核表面的碳层，其特征在于，所述碳素内核中包含第一掺杂元素，所述第一掺杂元素为 N、P、B、S、O、F、Cl、H 元素中至少一种。

结合第一方面，在第一方面的第一种可实现的方式中，所述碳包覆层包含第二掺杂元素，所述第二掺杂元素为 N、P、B、S、O、F、Cl、H 元素中至少两种，所述第一掺杂元素与所述第二掺杂元素可以相同也可以不相同。

结合第一方面或第一方面的第一种可实现的方式，在第一方面的第二种可实现的方式中，所述碳包覆层的质量占所述碳包覆层和所述碳素内核的总质量的

5%至 30%。

结合第一方面或第一方面的第一种可实现的方式或第一方面的第二种可实现的方式，在第一方面的第三种可实现的方式中，所述复合负极材料中所述掺杂元素的质量含量为 0.1%至 50%。

结合第一方面或第一方面的第一种可实现的方式或第一方面的第二种可实现的方式中或第一方面的第三种可实现的方式，在第一方面的第四种可实现的方式中，所述碳素内核包括天然石墨、人造石墨、膨胀石墨、氧化石墨、硬碳、软碳、石墨烯、碳纳米管、碳纤维中的至少一种。

第二方面，本发明实施例提供了一种用于制备第一方面任一项所述的复合负极材料的方法：

将离子液体（如三苯基硼、3-甲基-丁基吡啶二氰胺盐或 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺）与碳素材料进行混合震荡，获得第一混合物；

将所述第一混合物放入管式炉内，通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体，经过煅烧后即可制得复合负极材料。

结合第二方面，在第二方面的第一种可能的实现方式中，

将离子液体与碳素材料进行混合震荡的时间为 30 至 120 分钟，

所述通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体包括：

通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体的速率为 5 至 100ml/min，含掺杂元素的氢化物与惰性气体的体积比为 1: 1 至 1: 10；

所述经过煅烧后即可制得复合负极材料具体包括：

以 1 至 10°C/min 的升温速率将管式炉内升温至 500 至 1000°C 并保温 0.5 至 12 小时，随后冷却至室温，即可得到复合负极材料。

第三方面，本发明实施例提供了一种用于制备第一方面任一项所述的复合负极材料的方法：

将碳素材料放入管式炉内；

将所述管式炉抽真空，向所述管式炉内通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体，并在 500 至 1000°C 的温度下保温 1 至 12 小时；

向所述管式炉内通入含掺杂元素的有机小分子与惰性载气的混合气体，在 500 至 1000°C 的温度下保温 1 至 12 小时即可制得复合负极材料，其中，所述有机小分子包括吡啶、吡咯、噻吩中的一种。

结合第三方面，在第三方面的第一种可能的实现方式中，含掺杂元素的氢化物与惰性载气的体积比为 1: 1 至 1: 10；含掺杂元素的有机小分子与惰性载气的体积比为 1: 1 至 1: 10。

第四方面，本发明实施例提供了一种用于制备第一方面任一项所述的复合负极材料的方法：

将表面活性剂（如十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基苯磺酸钠、羧甲基纤维素钠）溶解在酸（如盐酸、硫酸、硝酸、磷酸）中制得第一混合溶液；

将碳素材料超生分散在所述第一混合溶液中，并加入氧化剂（如过硫酸铵、三氯化铁、硫酸铁）获得悬浊液；

向所述悬浊液中加入吡咯单体制得第二混合溶液；

将所述第二混合溶液进行保温反应，获得黑色沉淀物；

将所述黑色沉淀物洗涤至中性并进行干燥，将干燥后的黑色沉淀物放置在管式炉中，通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体，经过烧结后即可制得所述复合负极材料。

结合第四方面，在第四方面的第一种可能的实现方式中，

所述将所述第二混合溶液进行保温反应，获得黑色沉淀物具体包括：

将所述第二混合溶液在 0 至 4°C 下保温反应 1 至 24h 后过滤，获得黑色沉淀物；

所述将所述黑色沉淀物洗涤至中性并进行干燥，将干燥后的黑色沉淀物放置在管式炉中，通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体混合气，经过烧结后即可制得复合负极材料具体包括：

将所述黑色沉淀物用氯化氢溶液洗涤至中性并在 50 至 100°C 下干燥 1 至 24 小时，然后将干燥后的黑色沉淀物放置在管式炉中，通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体，在 500 至 1000°C 下烧结 0.5 至 10 小时即可制得复合负

极材料。

第五方面，本发明实施例提供了一种锂离子二次电池负极极片，所述锂离子二次电池负极极片包括集流体和涂覆在所述集流体上的复合负极材料。

第六方面，本发明实施例提供了一种锂离子二次电池，其特征在于，所述锂离子二次电池由锂离子二次电池负极极片、正极极片、隔膜、非水电解液和外壳组成，所述锂离子二次电池负极极片包括集流体和涂覆在所述集流体上的复合负极材料。

从上可知，本发明实施例第一方面提供的复合负极材料包含石墨内核和碳包覆层，且石墨内核和碳包覆层中均有元素掺杂。利用掺杂元素在碳层中形成晶格缺陷，不仅可以提高电子云流动性，而且还能降低反储锂应势垒、增加储锂结合位点、增加石墨碳的层间距，大大地提高了锂离子迁移速度，并能突破石墨的理论容量 372 mAh/g，从而提升了所述复合负极材料容量和倍率性。本发明实施例第二方面至第四方面提供的如第一方面任一项所述的复合负极材料的制备方法工艺简单方便，成本低，易于工业化生产。本发明实施例第五方面提供的一种锂离子二次电池负极极片和第六方面提供的锂离子二次电池使用寿命长且电导率良好。

本发明实施例的优点将会在下面的说明书中部分阐明，一部分根据说明书是显而易见的，或者可以通过本发明实施例的实施而获知。

附图说明

图1为本发明实施例一制得的复合负极材料的SEM（scanning electron microscope，扫描式电子显微镜）图；

图2为本发明实施例一中扣式电池在不同倍率下充放电循环图；

图3为本发明实施例一中复合负极材料在不同充电状态下的XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy，X射线光电子能谱）谱。

具体实施方式

以下所述是本发明实施例可选的实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明实施例原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本发明实施例的保护范围。

本发明实施例第一方面提供了一种复合负极材料，解决了现有技术中倍率性难以提高、容量已接近极限的问题。本发明实施例第二方面至第四方面提供了如第一方面所述的复合负极材料的制备方法，工艺简单方便，成本低，易于工业化生产。本发明实施例第五方面提供了包含如第一方面所述的复合负极材料的锂离子二次电池负极极片，以及本发明实施例第六方面提供了包含如第一方面所述的复合负极材料的锂离子二次电池。

第一方面，本发明实施例提供了一种复合负极材料，所述复合负极材料包括碳素内核和碳包覆层，所述碳包覆层为包覆在所述碳素内核表面的碳层，其特征在于，所述碳素内核中包含第一掺杂元素，所述第一掺杂元素为 N、P、B、S、O、F、Cl、H 元素中至少一种。

可选的，所述碳包覆层包含第二掺杂元素，所述第二掺杂元素为 N、P、B、S、O、F、Cl、H 元素中至少两种，所述第一掺杂元素与所述第二掺杂元素可以相同也可以不相同。

可选的，所述碳包覆层的质量占所述碳包覆层和所述碳素内核的总质量的 5% 至 30%。

可选的，所述复合负极材料中所述掺杂元素的质量含量为 0.1% 至 50%。

可选的，所述碳素内核包括天然石墨、人造石墨、膨胀石墨、氧化石墨、硬碳、软碳、石墨烯、碳纳米管、碳纤维中的至少一种。

本发明实施例第一方面提供了一种复合负极材料，该复合负极材料包含石墨内核和碳包覆层，且石墨内核和碳包覆层中均有元素掺杂。利用掺杂元素在碳层中形成晶格缺陷，不仅可以提高电子云流动性，而且还能降低反储锂应势垒、增加储锂结合位点、增加石墨碳的层间距，大大地提高了锂离子迁移速度，并能突破石墨的理论容量 372 mAh/g（毫安时/克），从而提升了该复合负极材料

容量和倍率性。

第二方面，本发明实施例提供了第一方面所述的复合负极材料的制备方法，按以下方法中的一种进行制备：

方法一：

将离子液体（如三苯基硼、3-甲基-丁基吡啶二氰胺盐或1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺）与碳素材料进行混合震荡，获得第一混合物；

将所述第一混合物放入管式炉内，通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体，经过煅烧后即可制得复合负极材料。

可选的，在方法一中，将离子液体与碳素材料进行混合震荡的时间为30至120分钟，通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体的速率为5至100ml/min，含掺杂元素的氢化物与惰性气体的体积比为1:1至1:10；

所述经过煅烧后即可制得复合负极材料具体包括：

以1至10°C/min的升温速率将管式炉内升温至500至1000°C并保温0.5至12小时，随后冷却至室温，即可得到复合负极材料。

方法二：将碳素材料放入管式炉内；

将所述管式炉抽真空，向所述管式炉内通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体，并在500至1000度的温度下保温1至12小时；

向所述管式炉内通入含掺杂元素的有机小分子与惰性载气的混合气体，在500至1000的温度下保温1至12小时即可制得复合负极材料，其中，所述有机小分子包括吡啶、吡咯、噻吩中的一种。

可选的，在方法二中，含掺杂元素的氢化物与惰性载气的体积比为1:1至1:10；含掺杂元素的有机小分子与惰性载气的体积比为1:1至1:10。

方法三：

将表面活性剂（如十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基苯磺酸钠、羧甲基纤维素钠）溶解在酸（如盐酸、硫酸、硝酸、磷酸）中制得第一混合溶液；

将碳素材料超生分散在所述第一混合溶液中，并加入氧化剂（如过硫酸铵、三氯化铁、硫酸铁）获得悬浊液；

向所述悬浊液中加入吡咯单体制得第二混合溶液；

将所述第二混合溶液进行保温反应，获得黑色沉淀物；

将所述黑色沉淀物洗涤至中性并进行干燥，将干燥后的黑色沉淀物放置在管式炉中，通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体，经过烧结后即可制得所述复合负极材料。

可选的，在方法三中，所述将所述第二混合溶液进行保温反应，获得黑色沉淀物具体包括：

将所述第二混合溶液在 0 至 4°C 下保温反应 1 至 24h 后过滤，获得黑色沉淀物；

所述将所述黑色沉淀物洗涤至中性并进行干燥，将干燥后的黑色沉淀物放置在管式炉中，通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体混合气，经过烧结后即可制得复合负极材料具体包括：

将所述黑色沉淀物用氯化氢溶液洗涤至中性并在 50 至 100°C 下干燥 1 至 24 小时，然后将干燥后的黑色沉淀物放置在管式炉中，通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体，在 500 至 1000°C 下烧结 0.5 至 10 小时即可制得复合负极材料。

本发明实施例第二方面提供的一种锂离子二次电池负极活性材料的制备方法工艺简单方便，成本低，易于工业化生产。

第三方面，本发明实施例提供了一种锂离子二次电池负极极片，所述锂离子二次电池负极极片包括集流体和涂覆在所述集流体上的复合负极材料。本发明实施例第三方面提供的一种锂离子二次电池负极极片使用寿命长且电导率良好。其中所述锂离子二次电池负极活性材料如第一方面所述。

第四方面，本发明实施例提供了一种锂离子二次电池，所述锂离子二次电池由锂离子二次电池负极极片、正极极片、隔膜、非水电解液和外壳组成，所述锂离子二次电池负极极片包括集流体和涂覆在所述集流体上的复合负极材料。本发明实施例第四方面提供的锂离子二次电池使用寿命长且电导率良好。其中所述锂离子二次电池负极活性材料如第一方面所述。

下面分多个实施例对本发明实施例进行进一步的说明。本发明实施例不限于以下的具体实施例。在不变主权利的范围，可以适当的进行变更实施。

实施例一

一种复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

将十六烷基三甲基溴化铵（CTAB， $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ ，7.3g）溶解在冰水浴的HCl（120 mL，1 mol/L）溶液中，再加入10g天然石墨，超声分散30分钟，然后将过硫酸铵（APS，13.7g）加入其中，立刻形成白色的悬浊液，搅拌0.5小时后，再加入吡咯单体（Pyrrole，8.3mL），在4°C下保温反应24h后过滤，将得到的黑色沉淀物用1 mol/L的HCl溶液洗涤三次，再用纯净水洗涤至溶液呈无色中性，接着把沉淀物在80°C下干燥24h，最后将干燥后的沉淀物放置在管式炉中，通入10% N_2H_4/Ar 混合气，在700°C下烧结5小时即可得到复合负极材料。图1为该复合负极材料的SEM（scanning electron microscope，扫描式电子显微镜）图。

将制备得到的复合负极材料按照质量比85：10：5与导电炭黑、聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮中混合均匀涂于铜箔集流体上，120°C真空烘干，得到电极片，然后在手套箱中组装成扣式电池进行测试，其中，对电极采用锂金属，隔膜为celgard C2400，电解液为1.3M $LiPF_6$ 的EC和DEC（体积比为3:7）溶液。

如图2所示，图2为所得扣式电池的在不同电流下的充放电循环图，1C容量达到460 mAh/g，30C容量保持率50%。

如图3所示，图3为复合负极材料在不同充电状态下的XPS（X-ray Photoelectron Spectroscopy，X射线光电子能谱）谱，从图中可以看出，嵌锂之前N1s峰可拟合成位于398.2、399.7和401.2 eV的三个亚峰，分别归属于吡啶、吡咯和石墨-N，当电极全嵌锂后，吡啶-N的峰位移动到387.5 eV，这表明吡啶-N的氧化态变得更负，因此键能降低，该峰的位移证明了吡啶-N与 Li^+ 结合成键，再完全脱锂后，吡啶-N的峰位又回到初始位置，这表明 Li^+ 几乎完全从原来的吡啶-N位置脱离。以上现象证明 Li^+ 能可逆的与N-活化的位点键合，尤其是吡啶-N的位点。

实施例二

一种复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

将十六烷基三甲基溴化铵（CTAB， $(C_{16}H_{33})N(CH_3)_3Br$ ，7.3g）溶解在冰水浴的HCl（120 mL，1 mol/L）溶液中，再加入10g人造石墨，超声分散30分钟，然后将过硫酸铵（APS，13.7g）加入其中，立刻形成白色的悬浊液，搅拌0.5小时后，再加入吡咯单体（Pyrrole，8.3mL），在4°C下保温反应24h后过滤，将得到的黑色沉淀物用1 mol/L的HCl溶液洗涤三次，再用纯净水洗涤至溶液呈无色中性，接着把沉淀物在80°C下干燥24h，最后将干燥后的沉淀物放置在管式炉中，通入15%PH₃/Ar混合气，流量控制为20 ml/min，以2°C/min的升温速率将管式炉内升温至700°C并保温5小时，即可得到复合负极材料。

将制备得到的复合负极材料按照质量比85: 10: 5与导电炭黑、聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮中混合均匀涂于铜箔集流体上，120°C真空烘干，得到电极片，然后在手套箱中组装成扣式电池进行测试，其中，对电极采用锂金属，隔膜为celgard C2400，电解液为1.3M LiPF₆的EC和DEC（体积比为3:7）溶液。所得扣式电池1C容量达到620 mAh/g，30C容量保持率43%。

实施例三

一种复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

在干燥气氛下，将5 g三苯基硼与1 g膨胀石墨均匀混合后，在震荡混合其中震荡60 min，将混合物转入到坩埚中放入管式炉内，通入30%NH₃/Ar混合气，流量控制为10 ml/min，以2°C/min的升温速率将管式炉内升温至800°C并保温6小时，再通入Ar负载气化的噻吩单体（4:1 v/v）做反应气，Ar流量控制为250ml/min，保温3小时，随后冷却至室温，即可得到复合负极材料。

将制备得到的复合负极材料按照质量比85: 10: 5与导电炭黑、聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮中混合均匀涂于铜箔集流体上，120°C真空烘干，得到电极片，然后在手套箱中组装成扣式电池进行测试，其中，对电极采用锂金属，隔膜为celgard C2400，电解液为1.3M LiPF₆的EC和DEC（体积比为3:7）溶液。所得扣式电池1C容量达到510 mAh/g，30C容量保持率44%。

实施例四

一种复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

在干燥气氛下，将5 g三苯基硼与1 g膨胀石墨均匀混合后，在震荡混合其中震荡60 min，将混合物转入到坩埚中放入管式炉内，通入30%NH₃/Ar混合气，流量控制为10 ml/min，以2°C/min的升温速率将管式炉内升温至800°C并保温6小时，随后冷却至室温，即可得到复合负极材料。

将制备得到的复合负极材料按照质量比85: 10: 5与导电炭黑、聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮中混合均匀涂于铜箔集流体上，120°C真空烘干，得到电极片，然后在手套箱中组装成扣式电池进行测试，其中，对电极采用锂金属，隔膜为celgard C2400，电解液为1.3M LiPF₆的EC和DEC（体积比为3:7）溶液。所得扣式电池1C容量达到540 mAh/g，30C容量保持率51%。

实施例五

一种复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

在干燥气氛下，将5 g三苯基硼与1 g硬碳均匀混合后，在震荡混合其中震荡60 min，将混合物转入到坩埚中放入管式炉内，通入10%H₂S/Ar混合气，流量控制为30 ml/min，以2°C/min的升温速率将管式炉内升温至600°C并保温4小时，随后冷却至室温，即可得到复合负极材料。

将制备得到的复合负极材料按照质量比85: 10: 5与导电炭黑、聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮中混合均匀涂于铜箔集流体上，120°C真空烘干，得到电极片，然后在手套箱中组装成扣式电池进行测试，其中，对电极采用锂金属，隔膜为celgard C2400，电解液为1.3M LiPF₆的EC和DEC（体积比为3:7）溶液。所得扣式电池1C容量达到420 mAh/g，30C容量保持率42%。

实施例六

一种复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

将3 g天然石墨放入管式炉内，将管式炉抽真空，先通入Ar负载气化的BCl₃（4:1 v/v）做反应气，Ar流量控制为250ml/min，以30°C/min的升温速率将管式炉内的温度升到800°C并保温3小时，再通入Ar负载气化的吡啶单体（5:1 v/v）做反应气，Ar流量控制为50ml/min，并保温6小时，待管式炉冷却至室温，即可

得到复合负极材料。

将制备得到的复合负极活性材料按照质量比85: 10: 5与导电炭黑、聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮中混合均匀涂于铜箔集流体上, 120℃真空烘干, 得到电极片, 然后在手套箱中组装成扣式电池进行测试, 其中, 对电极采用锂金属, 隔膜为celgard C2400, 电解液为1.3M LiPF₆的EC和DEC (体积比为3:7) 溶液。所得扣式电池1C容量达到450 mAh/g, 30C容量保持率20%。

实施例七

一种复合负极材料的制备方法, 包括以下步骤:

将3 g人造石墨放入管式炉内, 将管式炉抽真空, 先通入Ar负载气化的吡咯单体 (5:1 v/v) 做反应气, Ar流量控制为50ml/min, 以30℃/min的升温速率将管式炉内的温度升到800℃并保温6小时, 再通入25%PH₃/Ar, 流量控制为100ml/min, 并保温4小时, 待管式炉冷却至室温, 即可得到复合负极材料。

将制备得到的复合负极材料按照质量比85: 10: 5与导电炭黑、聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮中混合均匀涂于铜箔集流体上, 120℃真空烘干, 得到电极片, 然后在手套箱中组装成扣式电池进行测试, 其中, 对电极采用锂金属, 隔膜为celgard C2400, 电解液为1.3M LiPF₆的EC和DEC (体积比为3:7) 溶液。所得扣式电池1C容量达到430 mAh/g, 30C容量保持率25%。

对比例一

把3 g天然石墨放入管式炉内, 将管式炉抽真空, 通入Ar/甲烷 (体积比为8: 2) 做反应气, 气流量控制为50ml/min, 以30℃/min的升温速率将管式炉内的温度升到700℃并保温6小时, 待管式炉冷却至室温, 碳包覆石墨负极材料。

将制备得到的复合负极材料按照质量比85: 10: 5与导电炭黑、聚偏二氟乙烯在N-甲基吡咯烷酮中混合均匀涂于铜箔集流体上, 120℃真空烘干, 得到电极片, 然后在手套箱中组装成扣式电池进行测试, 其中, 对电极采用锂金属, 隔膜为celgard C2400, 电解液为1.3M LiPF₆的EC和DEC (体积比为3:7) 溶液。所得扣式电池1C容量达到365 mAh/g, 30C容量保持率5%。

根据实施例七与对比例一可知, 该复合负极材料的实际容量突破了传统石

墨负极材料的理论容量（目前为372 mAh/g），并大大提高了石墨材料的快速充电能力。

效果实施例 为有力支持本发明实施例的有益效果，提供效果实施例如下，用以评测本发明实施例提供的产品的性能。

从本发明实施例一至实施例七可知，制得复合负极材料与同等温度下的对比例一制得的碳包覆石墨负极材料相比，具有高的容量和快速充放电的能力，这是因为掺杂元素在碳层中形成晶格缺陷，不仅可以提高电子云流动性，而且还能降低反储锂应势垒、增加储锂结合位点、增加石墨碳的层间距，大大地提高了锂离子迁移速度，并能突破石墨的理论容量372 mAh/g。

权利要求

1、一种复合负极材料，所述复合负极材料包括碳素内核和碳包覆层，所述碳包覆层为包覆在所述碳素内核表面的碳层，其特征在于，所述碳素内核中包含第一掺杂元素，所述第一掺杂元素为 N、P、B、S、O、F、Cl、H 元素中至少一种。

2、如权利要求 1 所述的复合负极材料，其特征在于，所述碳包覆层包含第二掺杂元素，所述第二掺杂元素为 N、P、B、S、O、F、Cl、H 元素中至少两种，所述第一掺杂元素与所述第二掺杂元素可以相同也可以不相同。

3、如权利要求 1 或 2 所述的复合负极材料，其特征在于，所述碳包覆层的质量占所述碳包覆层和所述碳素内核的总质量的 5%至 30%。

4、如权利要求 1 至 3 任一所述的复合负极材料，其特征在于，所述复合负极材料中所述掺杂元素的质量含量为 0.1%至 50%。

5、如权利要求 1 至 4 任一所述的复合负极材料，其特征在于，所述碳素内核包括天然石墨、人造石墨、膨胀石墨、氧化石墨、硬碳、软碳、石墨烯、碳纳米管、碳纤维中的至少一种。

6、一种用于制备权 1 至权 5 任一项所述的复合负极材料的方法，其特征在于，

将离子液体（如三苯基硼、3-甲基-丁基吡啶二氰胺盐或 1-乙基-3-甲基咪唑二氰胺）与碳素材料进行混合震荡，获得第一混合物；

将所述第一混合物放入管式炉内，通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体，经过煅烧后即可制得复合负极材料。

7、如权利要求 6 所述的方法，其特征在于，将离子液体与碳素材料进行混合震荡的时间为 30 至 120 分钟，

所述通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体包括：

通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体的速率为 5 至 100ml/min，含掺杂元素的氢化物与惰性气体的体积比为 1: 1 至 1: 10；

所述经过煅烧后即可制得复合负极材料具体包括：

以 1 至 10°C/min 的升温速率将管式炉内升温至 500 至 1000°C 并保温 0.5 至 12 小时，随后冷却至室温，即可得到复合负极材料。

8、一种用于制备权 1 至权 5 任一项所述的复合负极材料的方法，其特征在于，

将碳素材料放入管式炉内；

将所述管式炉抽真空，向所述管式炉内通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体，并在 500 至 1000°C 的温度下保温 1 至 12 小时；

向所述管式炉内通入含掺杂元素的有机小分子与惰性载气的混合气体，在 500 至 1000°C 的温度下保温 1 至 12 小时即可制得复合负极材料，其中，所述有机小分子包括吡啶、吡咯、噻吩中的一种。

9、如权利要求 8 所述的方法，其特征在于，含掺杂元素的氢化物与惰性载气的体积比为 1: 1 至 1: 10；含掺杂元素的有机小分子与惰性载气的体积比为 1: 1 至 1: 10。

10、一种用于制备权 1 至权 5 任一项所述的复合负极材料的方法，其特征在于，

将表面活性剂（如十六烷基三甲基溴化铵、十二烷基苯磺酸钠、羧甲基纤维素钠）溶解在酸（如盐酸、硫酸、硝酸、磷酸）中制得第一混合溶液；

将碳素材料超声分散在所述第一混合溶液中，并加入氧化剂（如过硫酸铵、三氯化铁、硫酸铁）获得悬浊液；

向所述悬浊液中加入吡咯单体制得第二混合溶液；

将所述第二混合溶液进行保温反应，获得黑色沉淀物；

将所述黑色沉淀物洗涤至中性并进行干燥，将干燥后的黑色沉淀物放置在管式炉中，通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体，经过烧结后即可制得所述复合负极材料。

11、如权利要求 10 所述的方法，其特征在于，

所述将所述第二混合溶液进行保温反应，获得黑色沉淀物具体包括：

将所述第二混合溶液在 0 至 4°C 下保温反应 1 至 24h 后过滤，获得黑色沉

淀物;

所述将所述黑色沉淀物洗涤至中性并进行干燥,将干燥后的黑色沉淀物放置在管式炉中,通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体混合气,经过烧结后即可制得复合负极材料具体包括:

将所述黑色沉淀物用氯化氢溶液洗涤至中性并在 50 至 100°C 下干燥 1 至 24 小时,然后将干燥后的黑色沉淀物放置在管式炉中,通入含掺杂元素的氢化物与惰性载气的混合气体,在 500 至 1000°C 下烧结 0.5 至 10 小时即可制得复合负极材料。

12、一种锂离子二次电池负极极片,其特征在于,所述锂离子二次电池负极极片包括集流体和涂覆在所述集流体上的权 1 至权 5 任一项所述的复合负极材料。

13、一种锂离子二次电池,其特征在于,所述锂离子二次电池由锂离子二次电池负极极片、正极极片、隔膜、非水电解液和外壳组成,所述锂离子二次电池负极极片包括集流体和涂覆在所述集流体上的权 1 至权 5 任一项所述的复合负极材料。

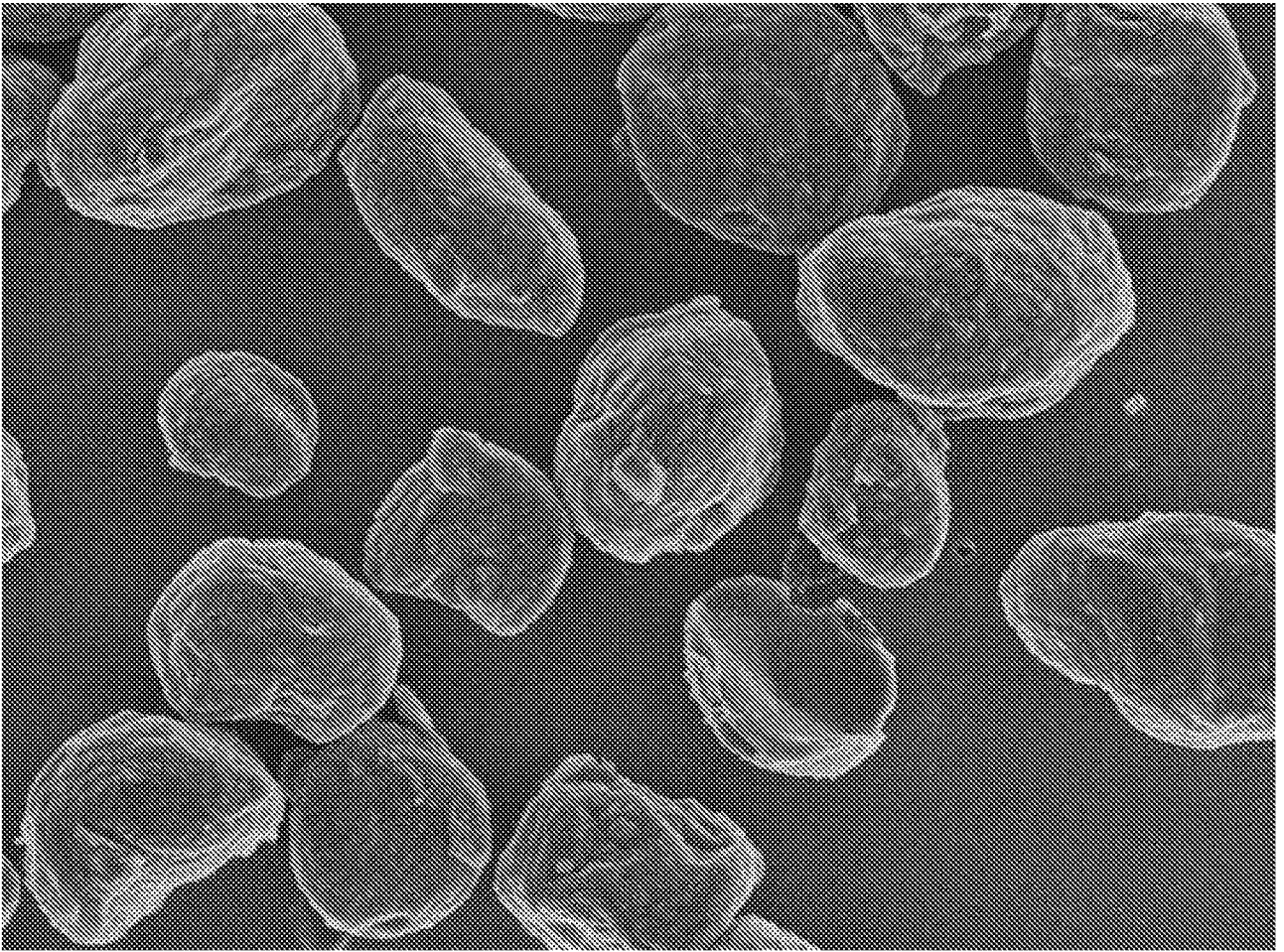


图 1

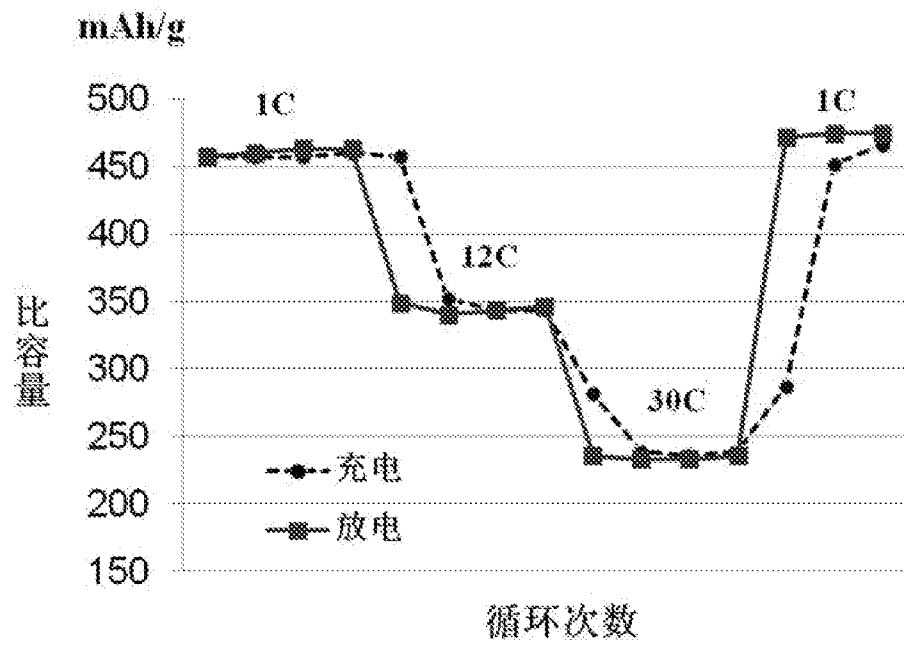


图 2

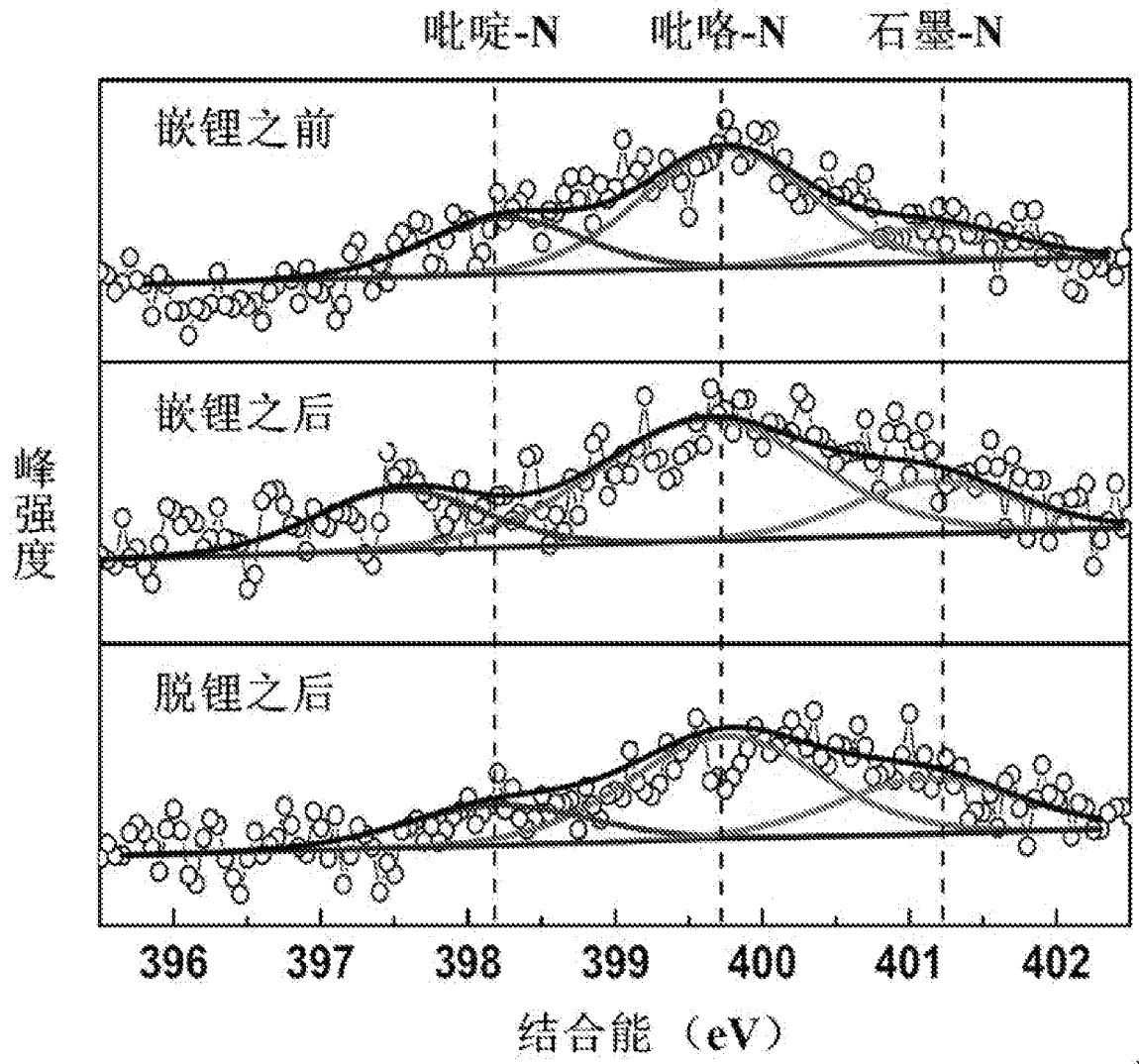


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/088167

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/587 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, GOOGLE: negative electrode, core, shell, N, P, B, S, O, F, Cl, H, negative, anode, lithium, battery, cell, coat+, cover+, carbon, dop+, graphite, graphene, hardening carbon, soft carbon, carbon nanotube, carbon fiber

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103094528 A (BTR NEW ENERGY MATERIALS INC.), 08 May 2013 (08.05.2013), description, paragraphs [0007]-[0025] and [0160]	1-5, 12, 13
X	CN 101887966 A (BTR NEW ENERGY MATERIALS INC.), 17 November 2010 (17.11.2010), description, paragraphs [0003]-[0007] and [0053]	1-5, 12, 13
Y	CN 103050699 A (BTR NEW ENERGY MATERIALS INC.), 17 April 2013 (17.04.2013), description, paragraphs [0006]-[0045]	1-5, 12, 13
Y	CN 103647055 A (CHENGDU XINGNENG NEW MATERIALS CO., LTD.), 19 March 2014 (19.03.2014), description, paragraphs [0004] and [0005]	1-5, 12, 13
Y	CN 102034975 A (QINGDAO INSTITUTE OF BIOENERGY AND BIOPROCESS TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 27 April 2011 (27.04.2011), description, paragraphs [0008]-[0019]	1-5, 12, 13

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>“&” document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">01 December 2014 (01.12.2014)</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">30 December 2014 (30.12.2014)</p>
<p>Name and mailing address of the ISA/CN:</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">LIU, Ying</p> <p>Telephone No.: (86-10) 82245488</p>

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2014/088167

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 102832378 A (ZHEJIANG WELLY ENERGY CORPORATION), 19 December 2012 (19.12.2012), description, paragraphs [0005]-[0013] and [0036]	1-5, 12, 13
A	CN 101841019 A (HUNAN UNIVERSITY), 22 September 2010 (22.09.2010), the whole document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2014/088167

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103094528 A	08 May 2013	None	
CN 101887966 A	17 November 2010	CN 101887966 B	05 December 2012
		WO 2011157013 A1	22 December 2011
		JP 2013534024 A	29 August 2013
		KR 20130030769 A	27 March 2013
CN 103050699 A	17 April 2013	KR 20140092754 A	24 July 2014
		JP 2014130821 A	10 July 2014
CN 103647055 A	19 March 2014	None	
CN 102034975 A	27 April 2011	None	
CN 102832378 A	19 December 2012	None	
CN 101841019 A	22 September 2010	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2014/088167

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/587 (2010.01) i</p> <p>按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类</p>																				
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, GOOGLE: 负极, 阳极, 锂, 电池, 包覆, 碳, 核, 壳, 掺杂, 石墨, 硬碳, 硬化碳, 软碳, 石墨烯, 碳纳米管, 碳纤维, N, P, B, S, O, F, Cl, H, negative, anode, lithium, battery, cell, coat+, cover+, carbon, dop+, graphite, graphene, hardening carbon, soft carbon, carbon nanotube, carbon fiber</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 103094528 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2013年 5月 08日 (2013 - 05 - 08) 说明书第[0007]-[0025], [0160]段</td> <td>1-5, 12, 13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101887966 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2010年 11月 17日 (2010 - 11 - 17) 说明书第[0003]-[0007], [0053]段</td> <td>1-5, 12, 13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103050699 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2013年 4月 17日 (2013 - 04 - 17) 说明书第[0006]-[0045]段</td> <td>1-5, 12, 13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103647055 A (成都兴能新材料有限公司) 2014年 3月 19日 (2014 - 03 - 19) 说明书第[0004], [0005]段</td> <td>1-5, 12, 13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102034975 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2011年 4月 27日 (2011 - 04 - 27) 说明书第[0008]-[0019]段</td> <td>1-5, 12, 13</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 103094528 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2013年 5月 08日 (2013 - 05 - 08) 说明书第[0007]-[0025], [0160]段	1-5, 12, 13	X	CN 101887966 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2010年 11月 17日 (2010 - 11 - 17) 说明书第[0003]-[0007], [0053]段	1-5, 12, 13	Y	CN 103050699 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2013年 4月 17日 (2013 - 04 - 17) 说明书第[0006]-[0045]段	1-5, 12, 13	Y	CN 103647055 A (成都兴能新材料有限公司) 2014年 3月 19日 (2014 - 03 - 19) 说明书第[0004], [0005]段	1-5, 12, 13	Y	CN 102034975 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2011年 4月 27日 (2011 - 04 - 27) 说明书第[0008]-[0019]段	1-5, 12, 13
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	CN 103094528 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2013年 5月 08日 (2013 - 05 - 08) 说明书第[0007]-[0025], [0160]段	1-5, 12, 13																		
X	CN 101887966 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2010年 11月 17日 (2010 - 11 - 17) 说明书第[0003]-[0007], [0053]段	1-5, 12, 13																		
Y	CN 103050699 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2013年 4月 17日 (2013 - 04 - 17) 说明书第[0006]-[0045]段	1-5, 12, 13																		
Y	CN 103647055 A (成都兴能新材料有限公司) 2014年 3月 19日 (2014 - 03 - 19) 说明书第[0004], [0005]段	1-5, 12, 13																		
Y	CN 102034975 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2011年 4月 27日 (2011 - 04 - 27) 说明书第[0008]-[0019]段	1-5, 12, 13																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2014年 12月 01日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2014年 12月 30日</p>																			
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 中国</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>	<p>受权官员</p> <p>刘颖</p> <p>电话号码 (86-10)82245488</p>																			

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 102832378 A (浙江瓦力新能源科技有限公司) 2012年 12月 19日 (2012 - 12 - 19) 说明书第[0005]-[0013], [0036]段	1-5, 12, 13
A	CN 101841019 A (湖南大学) 2010年 9月 22日 (2010 - 09 - 22) 全文	1-13

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2014/088167

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	103094528	A	2013年 5月 08日	无	
CN	101887966	A	2010年 11月 17日	CN	101887966 B 2012年 12月 05日
				WO	2011157013 A1 2011年 12月 22日
				JP	2013534024 A 2013年 8月 29日
				KR	20130030769 A 2013年 3月 27日
CN	103050699	A	2013年 4月 17日	KR	20140092754 A 2014年 7月 24日
				JP	2014130821 A 2014年 7月 10日
CN	103647055	A	2014年 3月 19日	无	
CN	102034975	A	2011年 4月 27日	无	
CN	102832378	A	2012年 12月 19日	无	
CN	101841019	A	2010年 9月 22日	无	

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)