



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107199008 A

(43)申请公布日 2017.09.26

(21)申请号 201710379985.7

H01M 4/1393(2010.01)

(22)申请日 2017.05.25

(71)申请人 广东东岛新能源股份有限公司

地址 524047 广东省湛江市奋勇高新区东盟产业园文莱路01号

申请人 湛江市聚鑫新能源有限公司

(72)发明人 吴其修 叶雨佐 吴有铭 史有利

(74)专利代理机构 北京知元同创知识产权代理事务所(普通合伙) 11535

代理人 刘元霞 牛艳玲

(51)Int.Cl.

B01J 19/20(2006.01)

B01J 3/02(2006.01)

B01J 2/10(2006.01)

B01F 15/02(2006.01)

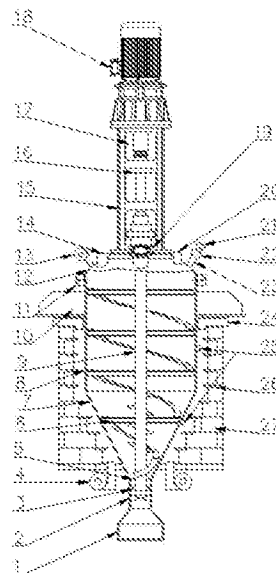
权利要求书2页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

人造石墨前驱体二次造粒用高温反应装置及投料方法

(57)摘要

本发明提供一种人造石墨前驱体二次造粒用高温反应装置及投料方法,所述反应装置包括反应釜与位于该反应釜底部之外和/或侧壁之外温度控制装置,所述反应釜包括上部封头、中部直筒和下部锥形筒体,其中,所述中部直筒的上端与所述封头的下端相连,所述中部直筒的下端与所述锥形筒体的上部相连;并且其中,所述封头为保温封头,例如保温夹套封头,如双层保温夹套封头。本发明的反应釜采用空冷实现反应釜的散热,使反应釜冷却时间缩短,提高劳动生产率,并且节省大量氮气,从而大幅降低了生产成本,经济效益十分显著。集中引导治理烟气,尾渣回收利用,实现清洁能源生产,环境保护度提高95%以上。



CN 107199008 A

1. 一种反应装置,其特征在于,所述反应装置包括反应釜与位于该反应釜底部之外和/或侧壁之外温度控制装置,所述反应釜包括上部封头、中部直筒和下部锥形筒体;

其中,所述中部直筒的上端与所述封头的下端相连,所述中部直筒的下端与所述锥形筒体的上部相连;

优选地,所述温度控制装置覆盖反应釜底部和/或侧壁。

2. 根据权利要求1所述的反应装置,其特征在于,所述温度控制装置至少在朝向反应釜底部或侧壁的一侧设置有耐火砖;

优选地,反应釜外部侧壁与耐火砖之间存在间隙;

优选地,所述温度控制装置采用电阻炉加热;

例如,所述温度控制装置使用井式电阻炉进行加热;

优选地,电阻炉的电阻丝嵌入温度控制装置的耐火砖内。

3. 根据权利要求1或2所述的反应装置,其特征在于,所述封头为保温封头,例如保温夹套封头,如双层保温夹套封头;

优选地,所述反应釜的封头上设置有进料口、气体入口、真空吸料管和尾气出口;

优选地,所述反应釜的底部设置有出料口;

优选地,所述进料口与反应釜外的进料管道连接,所述出料口与反应釜外的出料管道连接;

优选地,所述封头上还设置有检查孔和/或压力表。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的反应装置,其特征在于,所述反应釜外壁的上部和/或下部设置有测温装置;

优选地,所述出料管道与出料口之间设置有阀门,例如球阀;

优选地,所述反应釜通过所述阀门与冷却釜相连;

优选地,所述尾气出口与废气处理设备连接,例如与除尘塔、除硫塔、排浆池等依次或分别连接。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的反应装置,其特征在于,所述反应釜内部设置有搅拌装置,所述搅拌装置与驱动装置相连,所述搅拌装置包括搅拌主轴和桨式搅拌器;

优选地,所述搅拌主轴为单螺带框式搅拌器,所述桨式搅拌器具有螺旋搅拌叶;

优选地,所述桨式搅拌器的至少一部分设置于所述出料管道内部;

优选地,所述反应釜为高温反应釜。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的反应装置,其特征在于,所述温度控制装置内还设置有冷却装置,例如风冷装置,优选循环风冷装置;例如,在耐火砖内设置通风管道,所述通风管道的一端与风冷装置连接。

7. 一种人造石墨前驱体的反应装置投料方法,包括下述步骤:

a) 将人造石墨前驱体和有机碳源粘结剂混合得到物料混合物;

b) 预热权利要求1-6任一项所述反应装置的反应釜;

c) 在加热所述反应釜的条件下,向反应釜内加入步骤a)得到的物料混合物;

d) 停止加料,在搅拌下继续加热使反应釜升温,然后保温;

e) 停止搅拌,将反应釜内的物料排放;

f) 冷却反应釜;

优选地,重复步骤c)、d)、e)、f),进行连续生产;

优选地,步骤a)中,所述人造石墨前驱体选自石油焦、针状焦、沥青焦、中间相碳微球的一种或几种;

优选地,所述步骤a)还包括将所述人造石墨前驱体进行粉碎、分级、整形的步骤;

优选地,步骤a)中,所述有机碳源粘结剂选自石油沥青、煤沥青、酚醛树脂、聚氯乙烯、聚苯乙烯的一种或几种;

优选地,所述有机碳源粘结剂与所述人造石墨前驱体的重量比为(0~20):80;

优选地,步骤b)中,预热反应釜的升温速度为2.0~3.0℃/min,加热温度为200℃~300℃;

优选地,步骤c)中,加入物料混合物前,还包括下述步骤:先将反应釜抽真空,至真空度达到-0.08~-0.06MPa,关闭真空泵,加入物料混合物,然后向反应釜内通入惰性气体(如N₂);

优选地,步骤d)中的加热采用的升温速度为0.5~1.0℃/min,加热温度为500℃~650℃;

优选地,步骤d)中,产生的废气通过尾气出口排出;

优选地,排出的废气首先经过除硫塔去除废气中的硫,然后再通过排浆池对废气进行中和,并将收集到的废渣集中进行后续处理;

优选地,步骤d)中,搅拌时间为2~24h,例如5~8h;

优选地,步骤f)中,冷却方式为风冷,优选循环风冷;

优选地,步骤f)中,反应釜内温度降到300℃以下,优选为200~300℃;冷却时间为例如1~24h,如4~5h。

8. 权利要求1-6任一项所述反应装置的用途,其特征在于,所述反应装置用于人造石墨前驱体的二次造粒。

9. 一种人造石墨石墨化前驱体材料,其特征在于,所述采用如权利要求7所述的方法制备得到。

10. 一种锂离子电池负极材料,其特征在于,所述锂离子电池负极材料包含如权利要求9所述的人造石墨石墨化前驱体材料。

人造石墨前驱体二次造粒用高温反应装置及投料方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池碳负极材料技术领域,特别是涉及一种人造石墨前驱体二次造粒用高温反应装置及投料方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有比容量高、工作电压高、安全性好、无记忆效应等一系列的优点,广泛应用于笔记本电脑、移动电话和仪器仪表等诸多便携式电子仪器设备中。随着新能源汽车的普及,其应用范围已拓展到电动车、汽车等领域。近年来,随着电子产品及车载与储能设备对小型化、轻量化及多功能、长时间驱动化的要求不断提高,对锂离子电池高能量密度化、高倍率性能且长循环寿命的要求也在不断提升。

[0003] 负极材料作为电池核心部件之一,对电池综合性能起着关键性作用。在现有负极材料中,人造石墨由于具有与电解液相容性好、循环和倍率性能佳等优点,成为商业化的锂离子电池负极材料。但人造石墨的容量比较低,导致其在动力电池的应用受到限制。现有技术中,将小粒度人造石墨前驱体(石油焦、针状焦、沥青焦等)和粘结剂(沥青、煤焦油)混合加热搅拌,采用二次造粒的方法,将小粒度的人造石墨前驱体粘结得到较大粒度的产品,从而使产品的孔隙增加,提高人造石墨的容量和循环性能。上述方法中,最核心的环节就是高温二次造粒的过程。二次造粒过程方法需要使用高温反应釜,但现有的反应釜在使用过程中存在不足。例如,(1)人造石墨前驱体需要在600℃高温下进行,反应完成后需要向反应釜通入氮气降温,反应釜冷却时间长且浪费氮气,影响了劳动生产率并增加产品成本;(2)反应物料(石油焦、针状焦、沥青焦和沥青)粘结度大,物料容易堵住反应釜出料口下面的管道,物料温度高达600℃,人工疏通出料不现实,极大地影响了生产效率和产品质量;(3)反应釜物料进料是通过人工投料,增加工人劳动强度;(4)反应釜的测温装置固定在反应釜封头上,深入釜内5cm左右,测量的温度仅仅是反应釜上部温度,不能准确测出反应釜内部的实际温度。

[0004] 反应釜中存在的上述问题严重制约了锂离子电池负极材料行业的发展,因此,需研发结构和性能得到改善的反应釜,从而改善现有技术中存在的缺陷。

发明内容

[0005] 为改善现有技术的不足,本发明提供一种反应装置,所述反应装置包括反应釜与位于该反应釜底部之外和/或侧壁之外的温度控制装置,所述反应釜包括上部封头、中部直筒和下部锥形筒体。

[0006] 根据本发明的实施方案,所述中部直筒的上端与所述封头的下端相连,所述中部直筒的下端与所述锥形筒体的上部相连。

[0007] 优选地,所述温度控制装置覆盖反应釜底部和/或侧壁。

[0008] 根据本发明的实施方案,所述温度控制装置至少在朝向反应釜底部或侧壁的一侧设置有耐火砖。

- [0009] 优选地,反应釜外部侧壁与耐火砖之间存在间隙。
- [0010] 优选地,所述温度控制装置采用电阻炉加热。例如,所述温度控制装置可以使用井式电阻炉加热。优选地,电阻炉的电阻丝可以嵌入温度控制装置的耐火砖内。
- [0011] 优选地,所述封头可以是保温封头,例如保温夹套封头,如双层保温夹套封头。
- [0012] 优选地,所述反应釜的封头上可以设置有进料口、气体入口、真空吸料管和尾气出口。
- [0013] 优选地,所述反应釜的底部设置有出料口。
- [0014] 优选地,所述气体入口用于通入作为保护气的惰性气体。
- [0015] 优选地,所述进料口可以与反应釜外的进料管道连接,所述出料口可以与反应釜外的出料管道连接。
- [0016] 根据本发明的技术方案,所述反应釜内部可以设置有搅拌装置,所述搅拌装置与驱动装置相连。
- [0017] 优选地,所述封头还可以设置有检查孔和/或压力表。
- [0018] 优选地,所述尾气出口与废气处理设备连接,例如与除尘塔、除硫塔、排浆池等依次或分别连接。
- [0019] 优选地,所述温度控制装置内还设置有冷却装置,例如风冷装置,优选循环风冷装置。例如,在耐火砖内可以设置通风管道,所述通风管道的一端与风冷装置连接。作为实例,耐火砖内设置有通风管道,所述通风管道的下端与风冷装置的风机连接。由此,通过风机送风,带动空气在管道内流动,以使温度控制装置和/或反应釜降温。
- [0020] 根据本发明优选的实施方案,在所述反应釜外壁的上部和/或下部还设置有测温装置。
- [0021] 优选地,所述出料管道与出料口之间设置有阀门,例如球阀。
- [0022] 优选地,所述反应釜通过所述阀门与冷却釜相连。
- [0023] 根据本发明,所述搅拌装置可以包括搅拌主轴和桨式搅拌器。
- [0024] 优选地,搅拌主轴为单螺带框式搅拌器。
- [0025] 优选地,桨式搅拌器具有螺旋搅拌叶。
- [0026] 优选地,桨式搅拌器的至少一部分设置于出料管道内。
- [0027] 优选地,所述反应釜为高温反应釜。
- [0028] 本发明还提供了一种人造石墨前驱体的反应装置投料方法,包括下述步骤:
- [0029] a) 将人造石墨前驱体和有机碳源粘结剂混合得到物料混合物;
- [0030] b) 预热本发明所述反应装置的反应釜;
- [0031] c) 在加热反应釜的条件下,向反应釜内加入步骤a)得到的物料混合物;
- [0032] d) 停止加料,在搅拌下继续加热使反应釜升温,然后保温;
- [0033] e) 停止搅拌,将反应釜内的物料排放;
- [0034] f) 冷却反应釜。
- [0035] 根据本发明的投料方法,优选重复步骤c)、d)、e)、f),进行连续生产。
- [0036] 优选地,步骤a)中,所述人造石墨前驱体可以选自例如石油焦、针状焦、沥青焦、中间相碳微球的一种或几种;优选地,所述步骤a)还包括将所述人造石墨前驱体进行粉碎、分级、整形的步骤;例如,经粉碎、分级和整形后的人造石墨前驱体的平均粒径D50为2~15 μm 。

- [0037] 优选地,步骤a)中,所述有机碳源粘结剂可以选自例如石油沥青、煤沥青、酚醛树脂、聚氯乙烯、聚苯乙烯的一种或几种;
- [0038] 优选地,所述有机碳源粘结剂的软化点可以为例如180~240℃;
- [0039] 所述有机碳源粘结剂优选为粉状,粒径优选为1~3 μm 。
- [0040] 优选地,所述有机碳源粘结剂与所述人造石墨前驱体的重量比可以为(0~20):80。
- [0041] 优选地,步骤b)中,预热反应釜的升温程序为:以2.0~3.0℃/min的升温速度加热到200℃~300℃。
- [0042] 优选地,步骤c)中,加入物料混合物前,还包括先将反应釜抽真空,至真空度达到-0.08~-0.06MPa,关闭真空泵,加入物料混合物,然后向反应釜内通入惰性气体(如N₂)。
- [0043] 优选地,步骤d)中的加热采用如下升温程序:以0.5~1.0℃/min的升温速度加热至500℃~650℃。
- [0044] 优选地,步骤d)中,产生的废气通过尾气出口排出。
- [0045] 优选地,排出的废气首先经过除硫塔去除废气中的硫,然后再通过排浆池对废气进行中和,并将收集到的废渣集中进行后续处理。
- [0046] 优选地,步骤d)中,搅拌时间可以为2~24h,例如5~8h。
- [0047] 优选地,步骤f)中,冷却方式为风冷,优选循环风冷。例如,在耐火砖内设有通风管道,风冷装置的风机与反应釜下端通风管道相连,通过风机的送风,带动空气在通风管道内流动,实现反应装置的冷却;
- [0048] 优选地,步骤f)中,反应釜内温度降到300℃以下,优选为200~300℃;冷却时间为例如1~24h,如4~5h。
- [0049] 本发明还提供所述反应装置的用途,其用于人造石墨前驱体的二次造粒。
- [0050] 本发明还提供通过所述投料方法制备得到的人造石墨石墨化前驱体材料。
- [0051] 本发明还提供一种锂离子电池负极材料,包含所述人造石墨石墨化前驱体材料。
- [0052] 本发明的有益效果
- [0053] 1.采用空冷实现反应釜的散热,使反应装置冷却时间缩短,提高劳动生产率,并且节省大量氮气,从而大幅降低了生产成本,经济效益十分显著。
- [0054] 2.利用真空负压原理,将物料吸入反应釜,使人造石墨前驱体二次造粒的生产工艺实现连续、高效加料,降低了工人劳动强度。
- [0055] 3.搅拌主轴下面带有桨式搅拌器,桨式搅拌器位于出料管道内,解决了反应釜出料口下面管道的堵塞问题。
- [0056] 4.在反应釜外壁上部和下部设有测温装置,准确控制反应釜内部的反应温度。
- [0057] 5.集中引导治理烟气,尾渣回收利用,实现清洁能源生产,环境保护度提高95%以上。
- [0058] 6.本发明制备的人造石墨前驱体经过石墨化后,所得到的人造石墨负极材料具有容量高、循环性能和倍率性能佳等优点。

附图说明

- [0059] 图1为本发明实施例1-4所用反应釜的结构示意图,其中各附图标记具有如下含

义:

[0060] 1.冷却釜,2.球阀,3.桨式搅拌器,4.风机,5.出料口,6.螺旋搅拌叶,7.锥体,8.锥形筒体,9.搅拌主轴,10.支座,11.连接筒体的法兰,12.双层保温夹套封头,13.真空泵,14.进料口,15.机架,16.传动轴承组,17.上下轴连接器,18.电机,19.检查孔,20.惰性保护气入口,21.除硫塔接口,22.排浆池接口,23.尾气出口,24.通风管道,25.测温装置,26.电阻丝,27.电阻炉。

具体实施方式

[0061] 下面结合具体实施例,进一步阐述本发明。应理解,这些实施例仅用于说明本发明而不适用于限制本发明的范围。此外,应理解,在阅读了本发明所记载的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落入本申请保护的范围内。

[0062] 除非另有说明,下述实施例中所用的试剂均可市购获得,或者可通过已知方法制备。

[0063] 实施例1

[0064] 将平均粒度D50为5 μm 的石油焦和石油沥青按重量比为85:15均匀混合,采用2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度将图1所示的反应釜加热到280 $^{\circ}\text{C}$ 。启动真空泵使反应釜真空度达到-0.06MPa,关闭真空泵。将物料混合物投入反应釜中,然后向反应釜内通入 N_2 ,继续升温,采用0.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度将反应釜加热到650 $^{\circ}\text{C}$,然后保温下搅拌5h,停止搅拌,打开球阀将物料排入冷却釜中冷却。待反应釜冷却到280 $^{\circ}\text{C}$ 后,进行再次投料,重复进行前述步骤,实现循环成批连续生产。

[0065] 实施例2

[0066] 将平均粒度D50为6 μm 的针状焦和煤沥青按重量比为90:10均匀混合,采用2.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度将图1所示的反应釜加热到260 $^{\circ}\text{C}$ 。启动真空泵使反应釜真空度达到-0.08MPa,关闭真空泵。将物料混合物投入反应釜中,然后向反应釜内通入 N_2 ,采用1.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度将反应釜加热到600 $^{\circ}\text{C}$,然后保温下搅拌6h,停止搅拌,打开球阀将物料排入冷却釜中冷却。待反应釜冷却到260 $^{\circ}\text{C}$ 后进行再次投料,重复进行前述步骤,实现循环成批连续生产。

[0067] 实施例3

[0068] 将平均粒度D50为3 μm 的沥青焦和酚醛树脂按重量比为80:20均匀混合,采用3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度将图1所示的反应釜加热到300 $^{\circ}\text{C}$ 。启动真空泵使反应釜真空度达到-0.06MPa,关闭真空泵。将物料混合物投入反应釜中,然后向反应釜内通入 N_2 ,采用1.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度将反应釜温度加热到650 $^{\circ}\text{C}$,当反应釜温度达到650 $^{\circ}\text{C}$ 时,然后保温下搅拌时间为6h,停止搅拌,打开球阀将物料排入冷却釜中冷却。待反应釜冷却到300 $^{\circ}\text{C}$ 后进行再次投料,重复进行前述步骤,实现循环成批连续生产。

[0069] 实施例4

[0070] 将平均粒度D50为6 μm 的石油焦和煤沥青按重量比为92:8均匀混合,采用2.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温速度将图1所示的反应釜加热到250 $^{\circ}\text{C}$ 。启动真空泵使反应釜真空度达到-0.06MPa,关闭真空泵。将上述物料混合物投入反应釜中,然后向反应釜内通入 N_2 ,采用1.0 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速度将反应釜加热到650 $^{\circ}\text{C}$,然后保温下搅拌5h,停止搅拌,打开球阀将物料排入冷却釜中冷却。待反应釜冷却到250 $^{\circ}\text{C}$ 后进行再次投料,重复进行前述步骤,实现循环成批连续

生产。对比例1

[0071] 将平均粒度D50为5 μ m的石油焦和石油沥青按重量比为85:15均匀混合,采用2 $^{\circ}$ C/min升温速度将反应釜加热到280 $^{\circ}$ C。启动真空泵使反应釜真空度达到-0.06MPa,关闭真空泵。将上述物料混合物投入反应釜中,然后向反应釜内通入N₂,采用0.5 $^{\circ}$ C/min的升温速度将反应釜加热到650 $^{\circ}$ C,然后保温下搅拌5h,停止搅拌,打开球阀将物料排入冷却釜中冷却。与实施例1不同的是,本对比例在不冷却反应釜的情况下,直接在650 $^{\circ}$ C温度下进行再次投料,进行循环成批连续生产。

[0072] 电化学性能测试

[0073] 分别将上述实验制得的人造石墨前驱体石墨化材料作为锂离子电池负极材料,与水溶性粘结剂LA133和导电剂按照96:3:1的质量比混合制浆,涂于铜箔电极上,真空干燥后作为负极;以锂为对电极,电解液使用1M LiPF₆的碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二甲酯(DMC)和碳酸甲乙酯(EMC)质量比为1:1:1的混合液,隔膜为PE/PP/PE复合膜,组装成模拟电池,以0.5mA/cm²(0.2C)的电流密度进行恒流充放电实验,充电电压限制在0.01~2.0V,测试人造石墨负极材料的首次充电比容量、首次放电比容量和首次充放电效率。测试结果列于表1。

[0074] 表1.电化学性能测试结果

[0075]

序号	批次	首次充电 比容量 mAh/g	首次放电 比容量 mAh/g	首次充放 电效率%	500周循环容量保 持率%
实施例 1	第 1 批料	360	350	97.4	95.6
	第 2 批料	360	350	97.4	95.6
	第 3 批料	360	350	97.4	95.6
实施例 2	第 1 批料	355	345	97.1	95.2
	第 2 批料	355	345	97.4	95.2
	第 3 批料	355	346	97.4	95.2
实施例 3	第 1 批料	358	347	97.0	95.3
	第 2 批料	358	347	97.0	95.3
	第 3 批料	358	347	97.0	95.3
实施例 4	第 1 批料	362	352	97.2	95.4
	第 2 批料	362	352	97.2	95.4
	第 3 批料	362	352	97.2	95.4
对比例 1	第 1 批料	360	350	97.4	95.6
	第 2 批料	360	350	97.4	92.6
	第 3 批料	360	350	97.4	91.5

[0076] 从表1可以看到,如果向反应釜中投入下一批物料之前,不经过冷却高温反应釜的

步骤,直接向反应釜中加入物料,所制备的人造石墨负极材料的循环性能明显较差。

[0077] 以上,对本发明的实施方式进行了说明。但是,本发明不限于上述实施方式。凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

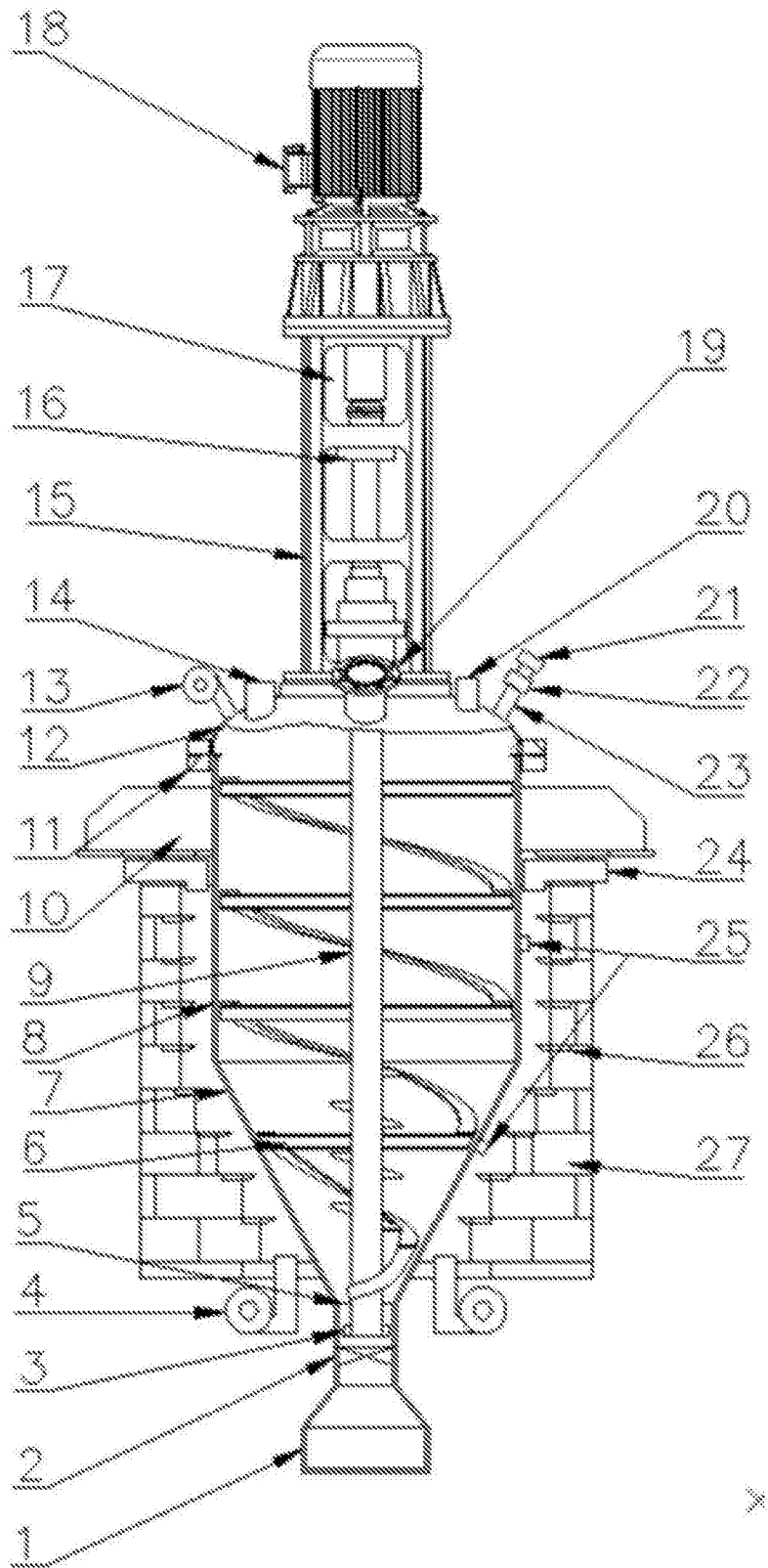


图1