



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104393298 B

(45)授权公告日 2016.11.09

(21)申请号 201410556821.3

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2014.10.20

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104393298 A

CN 102067363 A, 2011.05.18, 说明书第4、11、25、38-42、144-155、173-176、218-227段以及表1.

(43)申请公布日 2015.03.04

CN 102067363 A, 2011.05.18, 说明书第4、

(73)专利权人 洛阳月星新能源科技有限公司
地址 471000 河南省洛阳市白马寺科技工业园98号

11、25、38-42、144-155、173-176、218-227段以及表1.

(72)发明人 徐军红 陈玉

CN 101920957 A, 2010.12.22, 说明书第3-16段.

(74)专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限公司 41119

CN 101916847 A, 2010.12.15, 说明书第3-6、42段.

代理人 牛爱周

CN 102485648 A, 2012.06.06, 说明书摘要、说明书第4-11段.

(51)Int. Cl.

CN 1624955 A, 2005.06.08, 全文.

H01M 4/587(2010.01)

审查员 武绪丽

H01M 4/133(2010.01)

G01B 31/04(2006.01)

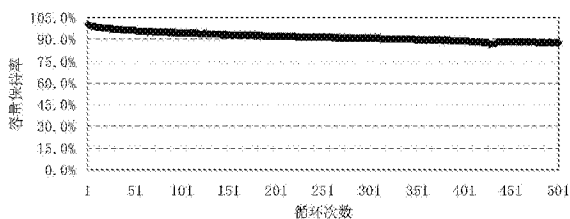
权利要求书1页 说明书8页 附图1页

(54)发明名称

一种锂离子电池用块状石墨负极材料、制备方法及其锂离子电池

(57)摘要

本发明公开了一种锂离子电池用块状石墨负极材料、制备方法及其锂离子电池,该负极材料包括块状石墨基体,所述块状石墨基体表面包覆有石墨包覆层。本发明的锂离子电池用块状石墨负极材料,块状石墨基体表面存在大量微孔,经包覆后石墨包覆层与块状石墨基体的结合性好,使块状石墨负极材料具有分子间结合力强、振实密度高、可逆比容量高、倍率性能好的优点,采用该块状石墨负极材料制备的负极片反弹、膨胀小,制备的锂离子电池具有良好的电化学性能;该块状石墨负极材料拓展了块状石墨的用途,提升了天然石墨产品附加值,扩大了锂离子电池负极材料来源的发展空间;该负极材料可用作铝壳、软包及圆柱等锂离子电池的负极材料,具有广阔的应用前景。



1. 一种锂离子电池用块状石墨负极材料,其特征在于:包括块状石墨基体,所述块状石墨基体表面包覆有石墨包覆层;

该块状石墨负极材料的D50为14.36~17.98 μm ,振实密度为1.023~1.169g/cm³,比表面积为1.369~2.058m²/g;

所述锂离子电池用块状石墨负极材料采用包括如下步骤的方法制得:

1) 取块状石墨基体与包覆剂混合均匀后,在保护气氛下升温至1000~1400 $^{\circ}\text{C}$ 并保温2~5h 进行炭化处理,后降至室温,得炭化料;

2) 将步骤1) 所得炭化料在2500~3000 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保温5~7h 进行石墨化处理,降至室温后再经筛分、除磁处理,即得;

步骤1) 中所述块状石墨基体与包覆剂的质量比为1:0.03~0.06;

所述包覆剂为呋喃树脂或乙烯- 丙烯酸乙酯树脂。

2. 一种如权利要求1所述的锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法,其特征在于:包括下列步骤:

1) 取块状石墨基体与包覆剂混合均匀后,在保护气氛下升温至1000~1400 $^{\circ}\text{C}$ 并保温2~5h 进行炭化处理,后降至室温,得炭化料;

2) 将步骤1) 所得炭化料在2500~3000 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保温5~7h 进行石墨化处理,降至室温后再经筛分、除磁处理,即得;

步骤1) 中所述块状石墨基体与包覆剂的质量比为1:0.03~0.06;

所述包覆剂为呋喃树脂或乙烯- 丙烯酸乙酯树脂。

3. 根据权利要求2所述的锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法,其特征在于:步骤1) 中,所述块状石墨基体的纯度为99.95%~99.99%,D50为8.5~17.5 μm ,振实密度为0.8~1.0g/cm³,比表面积为5.5~9.5m²/g。

4. 根据权利要求3所述的锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法,其特征在于:所述块状石墨基体是由以下方法制备的:

取块状石墨颗粒,粉碎,采用碱酸法进行化学提纯后,经清洗、干燥后,高温提纯,降至室温后再二次粉碎即得块状石墨基体。

5. 根据权利要求4所述的锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法,其特征在于:所述碱酸法是将块状石墨、NaOH 固体与去离子水按1:0.2~0.4:0.6~0.8的质量比在500~600 $^{\circ}\text{C}$ 下碱融1~2h,水洗及干燥后再用浓度为13%~17%的盐酸在70~90 $^{\circ}\text{C}$ 条件下恒温酸浸2~3h,最后水洗并干燥。

6. 根据权利要求4所述的锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法,其特征在于:所述高温提纯是在2000~3000 $^{\circ}\text{C}$ 条件下保温0.5~1.5h。

7. 一种锂离子电池,其特征在于:采用权利要求1所述的块状石墨负极材料作为负极材料。

一种锂离子电池用块状石墨负极材料、制备方法及锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,具体涉及一种锂离子电池用块状石墨负极材料,同时还涉及一种锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法及使用该块状石墨负极材料的锂离子电池。

背景技术

[0002] 与传统的铅酸、镍镉二次电池相比,锂离子电池具有工作电压高、比能量高、工作温度范围宽、放电平稳、循环寿命长、无记忆效应等优点,因此其作为一种新型储能电源广泛应用于通信设备、电动工具、航空航天等领域。目前,随着技术的不断进步,人们对锂离子电池提出了更高的要求,具有高能量密度、高倍率性能、长循环寿命、高安全系数等性能的锂离子电池逐渐成为人们的研究热点。

[0003] 作为锂离子电池关键材料之一,负极材料一直备受人们的关注。锂离子电池负极材料需满足以下特点:1)氧化还原电位接近锂电位;2)锂离子插入和脱出应可逆;3)锂离子在主体材料中扩散系数大;4)充放电过程中主体结构稳定;5)电子和离子电导率高;6)价格便宜,无污染。在现有材料中,石墨因其成本低廉、加工性能好、导电性好、性能稳定等特点而成为锂离子电池负极材料的主流。

[0004] 天然石墨在我国储量十分丰富,价格低廉,且结晶度高,是目前生产上广泛使用的负极材料之一。根据结晶形态不同,天然石墨可分为致密结晶状石墨、鳞片石墨、隐晶质石墨三类,其中致密结晶状石墨又称作块状石墨,该石墨是由气成作用而形成的。块状石墨品位很高,碳含量为60%~65%,甚至高达80%~98%,结晶肉眼可见,晶体排列杂乱无章,呈致密块状构造。目前,科研工作者主要对鳞片石墨作锂离子电池负极材料进行了大量研究,而块状石墨则鲜有研究。因此,为拓展块状石墨的用途,扩大锂离子电池负极材料来源的发展空间,开发一种块状石墨负极材料成为锂离子电池的重要研究方向之一。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种锂离子电池用块状石墨负极材料。

[0006] 本发明的第二个目的是提供一种锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法。

[0007] 本发明的第三个目的是提供一种使用上述块状石墨负极材料的锂离子电池。

[0008] 为了实现以上目的,本发明所采用的技术方案是:一种锂离子电池用块状石墨负极材料,包括块状石墨基体,所述块状石墨基体表面包覆有石墨包覆层。

[0009] 该块状石墨负极材料的D50(中位粒径)为12~20 μm ,振实密度为0.8~1.3g/cm³,比表面积为1.1~2.4m²/g。

[0010] 一种上述的锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法,包括下列步骤:

[0011] 1)取块状石墨基体与包覆剂混合均匀后,在保护气氛下升温至1000~1400℃并保温2~5h进行炭化处理,后降至室温,得炭化料;

[0012] 2)将步骤1)所得炭化料在2500~3000℃条件下保温5~7h进行石墨化处理,降至室温后再经筛分、除磁处理,即得。

[0013] 步骤1)中所述块状石墨基体与包覆剂的质量比为1:0.03~0.06。

[0014] 所述包覆剂为沥青、呋喃树脂或乙烯-丙烯酸乙酯树脂(EAA树脂)。

[0015] 所述包覆剂的D50 \leq 3 μ m。

[0016] 步骤1)中,所述块状石墨基体的纯度为99.95%~99.99%,D50为8.5~17.5 μ m,振实密度为0.8~1.0g/cm³,比表面积为5.5~9.5m²/g。

[0017] 所述块状石墨基体是由以下方法制备的:

[0018] 取块状石墨颗粒,粉碎,采用碱酸法进行化学提纯后,经清洗、干燥后,高温提纯,降至室温后再二次粉碎即得块状石墨基体。

[0019] 所述块状石墨基体可由D50不同的块状石墨颗粒混合而成。

[0020] 所述块状石墨颗粒的80%~95%,D50为25~100 μ m。

[0021] 所述粉碎是指粉碎并分级选出D50为20~30 μ m的颗粒。

[0022] 所述碱酸法是将块状石墨、NaOH固体与去离子水按1:0.2~0.4:0.6~0.8的质量比在500~600℃下碱融1~2h,水洗及干燥后再用浓度为13%~17%的盐酸在70~90℃条件下恒温酸浸2~3h,最后水洗并干燥。

[0023] 所述清洗是用去离子水清洗1~4次。

[0024] 所述干燥是在50~120℃条件下干燥3~10h。

[0025] 所述高温提纯是在2000~3000℃条件下保温0.5~1.5h。

[0026] 所述二次粉碎是指粉碎并分级选出D50为8.5~17.5 μ m的颗粒。

[0027] 步骤2)中,所述筛分是用200~250目筛网筛分。

[0028] 一种锂离子电池,采用上述的块状石墨负极材料作为负极材料。

[0029] 本发明的锂离子电池用块状石墨负极材料,是块状石墨基体表面包覆有石墨包覆层,块状石墨基体表面存在大量微孔,这些微孔大大增大了包覆剂与基体的接触面积,增加了结合层的紧密度,使得最终产物块状石墨的结构更为致密;经包覆后石墨包覆层与块状石墨基体的结合性好,使块状石墨负极材料具有分子间结合力强、振实密度高、可逆比容量高、倍率性能好的优点,采用该块状石墨负极材料制备的负极片反弹、膨胀小,制备的锂离子电池具有良好的电化学性能,满足了人们对于锂离子电池高能量密度、高倍率性能、长循环寿命、高安全系数的要求;该块状石墨负极材料拓展了块状石墨的用途,提升了天然石墨产品附加值,扩大了锂离子电池负极材料来源的发展空间;该负极材料可用作铝壳、软包及圆柱等锂离子电池的负极材料,具有广阔的应用前景。

[0030] 本发明的锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法,是将块状石墨基体与包覆剂混合均匀后,经炭化、石墨化处理后再粉碎、筛分、除磁,所得块状石墨负极材料具有良好的电化学性能,能提高锂离子电池的可逆比容量、充放电效率、循环性能稳定及倍率性能;该制备方法工艺简单,操作方便,原料来源广泛,成本低,适合大规模工业化生产。

[0031] 进一步的,块状石墨基体是将块状石墨原材料经粉碎、化学提纯、水洗、干燥、筛分,再经高温二次提纯后,得到的纯度为99.95%~99.99%的块状石墨颗粒,高温提纯一方面使得石墨纯度得到提高,另一方面使得石墨进一步石墨化,从而提高了块状石墨的石墨化度,从而提高了块状石墨基体的质量。

附图说明

[0032] 图1为实施例1所得块状石墨负极材料制成的负极片的反弹、膨胀曲线图。

[0033] 图2为采用实施例1所得块状石墨负极材料组装的锂离子电池全电池的首次放电曲线图；

[0034] 图3为采用实施例1所得块状石墨负极材料组装的锂离子电池全电池的循环曲线图。

具体实施方式

[0035] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的说明。

[0036] 具体实施方式中所用试剂和原料均为市售商品。

[0037] 实施例1

[0038] 本实施例的锂离子电池用块状石墨负极材料,包括块状石墨基体,所述块状石墨基体表面包覆有石墨包覆层。该块状石墨负极材料的D50为 $17.36\mu\text{m}$,振实密度为 $1.152\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $1.526\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0039] 本实施例的锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法,包括下列步骤:

[0040] 1)选取纯度为90%、D50为 $50\mu\text{m}$ 的块状石墨,用粉碎机粉碎分级选出粒度分布D50为 $20\mu\text{m}$ 的块状石墨颗粒,将块状石墨、NaOH固体与去离子水按1:0.3:0.7的质量比在 550°C 下碱融1.5h,水洗及干燥后再用15%盐酸在 80°C 恒温下酸浸2.5h,去离子水清洗3次后置于真空干燥炉中升温至 50°C 干燥10h,得到纯度为98.8%的块状石墨颗粒,于纯化炉中加热到 3000°C ,保温0.5h,降至室温后再用粉碎机二次粉碎分级得到纯度为99.98%,D50为 $17.5\mu\text{m}$,振实密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 的块状石墨基体;

[0041] 2)将步骤1)所得块状石墨基体与 $D50\leq 3\mu\text{m}$ 的沥青按1:0.04的质量比在混合机中混合均匀后,在氮气保护下,于密闭窑炉中升温至 1000°C 并保温5h进行炭化处理,后降至室温,得炭化料;

[0042] 3)将步骤2)所得炭化料置于温度为 2700°C 的高温窑炉中保温6h进行石墨化处理,降至室温后再用200目筛网筛分、去磁机除磁处理,即得D50为 $17.36\mu\text{m}$,振实密度为 $1.152\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $1.526\text{m}^2/\text{g}$ 的块状石墨负极材料。

[0043] 将本实施例所得块状石墨负极材料按照常规方法制成负极极片,具体为:将羧甲基纤维素钠(CMC)与去离子水按3:200的质量比充分搅拌均匀,加入质量分数为1%的超导电炭黑(SP)并搅拌均匀,再加入95.3%的块状石墨粉末并混合2h,最后加入2.2%的羧基丁苯乳胶(SBR),待其混合均匀后,用去离子水稀释至固含量为45%。用涂布机将上述制得的浆料均匀涂覆在干净平整的铜箔上,待烘干后再用辊压机对极片进行辊压,即可得到负极极片。检测其反弹、膨胀性能检测结果如图1所示。从图1可以看出,负极极片在4.2V时的反弹、膨胀为21.25%;满电前块状石墨负极材料的极片反弹均小于22%,且在后续循环100至500周时,反弹稳定在22%~27%范围内。

[0044] 将本实施例所得块状石墨负极材料制成负极,金属锂片作对电极,采用 $1\text{M LiPF}_6+\text{EC}:\text{EMC}:\text{DEC}=1:1:1$ 体系电解液, $25\mu\text{m}$ 厚锂离子电池PE/PP/PE隔膜,制备半电池。测试后得出该半电池首次放电克容量为 $370.3\text{mAh}/\text{g}$,首次库伦效率高达92.5%。

[0045] 将本实施例所得块状石墨负极材料制成负极, LiCoO_2 作正极, 采用 $1\text{M LiPF}_6 + \text{EC} : \text{EMC} : \text{DEC} = 1 : 1 : 1$ 体系电解液, $25\mu\text{m}$ 厚锂离子电池PE/PP/PE隔膜, 制备全电池。对该全电池的首次充放电和循环性能进行检测, 结果如图2、3所示。

[0046] 从图2可以看出, 以本实施例所得块状石墨材料为负极的锂离子全电池首次放电容量高达 1041.5mAh 。该全电池以 2C 、 5C 、 6C 放电的容量分别是 1C 放电容量的 99.1% 、 99.6% 、 99.1% , 且从图3可以看出, 整个 500 次循环过程中其容量损失率均低于 12% , 1C 充放电经过 500 次充放电循环后容量保持率保持在 88.5% 。

[0047] 实施例2

[0048] 本实施例的锂离子电池用块状石墨负极材料, 包括块状石墨基体, 所述块状石墨基体表面包覆有石墨包覆层。该块状石墨负极材料的 D_{50} 为 $14.36\mu\text{m}$, 振实密度为 $1.023\text{g}/\text{cm}^3$, 比表面积为 $1.952\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0049] 本实施例的锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法, 包括下列步骤:

[0050] 1) 选取纯度为 80% 、 D_{50} 为 $70\mu\text{m}$ 的块状石墨, 用粉碎机粉碎分级选出粒度分布 D_{50} 为 $25\mu\text{m}$ 的块状石墨颗粒, 将块状石墨、 NaOH 固体与去离子水按 $1 : 0.4 : 0.6$ 的质量比在 500°C 下碱融 2h , 水洗及干燥后再用 13% 盐酸在 90°C 恒温下酸浸 2h , 去离子水清洗 4 次, 并置于真空干燥炉中升温至 120°C 干燥 3h , 得到纯度为 98.5% 的块状石墨颗粒, 于纯化炉中加热到 2500°C , 保温 1.0h , 降至室温后再用粉碎机二次粉碎分级得到纯度为 99.95% , D_{50} 分别为 $17.5\mu\text{m}$ 、 $12.5\mu\text{m}$ 、 $8.5\mu\text{m}$, 振实密度分别为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$, 比表面积分别为 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $7.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $9.5\text{m}^2/\text{g}$ 的块状石墨基体 B_1 、 B_2 、 B_3 ;

[0051] 2) 将步骤1) 所得块状石墨基体 B_1 、 B_2 、 B_3 按 $5 : 3 : 2$ 的比例混合均匀, 再与 $D_{50} \leq 3\mu\text{m}$ 的沥青按 $1 : 0.05$ 的质量比在混合机中混合均匀后, 在氮气保护下, 于密闭窑炉中升温至 1400°C 并保温 2h 进行炭化处理, 后降至室温, 得炭化料;

[0052] 3) 将步骤2) 所得炭化料置于温度为 2500°C 的高温窑炉中保温 7h 进行石墨化处理, 降至室温后再用 250 目筛网筛分、去磁机除磁处理, 即得 D_{50} 为 $14.36\mu\text{m}$, 振实密度为 $1.023\text{g}/\text{cm}^3$, 比表面积为 $1.952\text{m}^2/\text{g}$ 的块状石墨负极材料。

[0053] 采用本实施例所得块状石墨负极材料制备负极极片、锂离子电池半电池和全电池并对其性能进行检测, 制备与检测方法同实施例1。

[0054] 检测结果: 负极极片在 4.2V 时的反弹、膨胀为 20.02% 。半电池测试后得出首次放电克容量为 $371.6\text{mAh}/\text{g}$, 首次库伦效率高达 92.1% 。全电池测试后以 2C 、 5C 、 6C 放电的容量分别是 1C 放电容量的 99.4% 、 99.2% 、 99.3% , 且以 1C 充放电 500 周容量保持率在 87.6% 。

[0055] 实施例3

[0056] 本实施例的锂离子电池用块状石墨负极材料, 包括块状石墨基体, 所述块状石墨基体表面包覆有石墨包覆层。该块状石墨负极材料的 D_{50} 为 $14.66\mu\text{m}$, 振实密度为 $1.146\text{g}/\text{cm}^3$, 比表面积为 $2.058\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0057] 本实施例的锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法, 包括下列步骤:

[0058] 1) 选取纯度为 85% 、 D_{50} 为 $100\mu\text{m}$ 的块状石墨, 用粉碎机粉碎分级选出粒度分布 D_{50} 为 $30\mu\text{m}$ 的块状石墨颗粒, 将块状石墨、 NaOH 固体与去离子水按 $1 : 0.3 : 0.7$ 的质量比在 550°C 下碱融 1.5h , 水洗及干燥后再用 15% 盐酸在 80°C 恒温下酸浸 2.5h , 去离子水清洗 2 次, 并置于真空干燥炉中升温至 100°C 干燥 5h , 得到纯度为 98.7% 的块状石墨颗粒, 于纯化炉中加热

到2000℃,保温1.5h,降至室温后再用粉碎机二次粉碎分级得到纯度为99.97%,D50分别为17.5μm、12.5μm、8.5μm,振实密度分别为1.0g/cm³、0.9g/cm³、0.8g/cm³,比表面积分别为5.5m²/g、7.5m²/g、9.5m²/g的块状石墨基体C1、C2、C3;

[0059] 2)将步骤1)所得块状石墨基体C1、C2、C3按5:3:2的比例混合均匀,再与D50≤3μm的呋喃树脂按1:0.06的质量比在混合机中混合均匀后,在氮气保护下,于密闭窑炉中升温至1100℃并保温5h进行炭化处理,后降至室温,得炭化料;

[0060] 3)将步骤2)所得炭化料置于温度为3000℃的高温窑炉中保温5h进行石墨化处理,降至室温后再用250目筛网筛分、去磁机除磁处理,即得D50为14.66μm,振实密度为1.146g/cm³,比表面积为2.058m²/g的块状石墨负极材料。

[0061] 采用本实施例所得块状石墨负极材料制备负极极片、锂离子电池半电池和全电池并对其性能进行检测,制备与检测方法同实施例1。

[0062] 检测结果:负极极片在4.2V时的反弹、膨胀为22.45%。半电池测试后得出首次放电克容量为372.8mAh/g,首次库伦效率高达91.9%。全电池测试后以2C、5C、6C放电的容量分别是1C放电容量的98.6%、98.5%、98.9%,且以1C充放电500周容量保持率在87.2%。

[0063] 实施例4

[0064] 本实施例的锂离子电池用块状石墨负极材料,包括块状石墨基体,所述块状石墨基体表面包覆有石墨包覆层。该块状石墨负极材料的D50为17.65μm,振实密度为1.052g/cm³,比表面积为1.415m²/g。

[0065] 本实施例的锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法,包括下列步骤:

[0066] 1)选取纯度为95%、D50为60μm的块状石墨,用粉碎机粉碎分级选出粒度分布D50为20μm的块状石墨颗粒,将块状石墨、NaOH固体与去离子水按1:0.2:0.8的质量比在600℃下碱融1h,水洗及干燥后再用17%盐酸在70℃恒温下酸浸3h,去离子水清洗1次,并置于真空干燥炉中升温至60℃干燥8h,得到纯度为99.0%的块状石墨颗粒,于纯化炉中加热到2800℃,保温1.0h,降至室温后再用粉碎机二次粉碎分级得到纯度为99.99%,D50为17.5μm,振实密度为1.0g/cm³,比表面积为5.5m²/g的块状石墨基体;

[0067] 2)将步骤1)所得块状石墨基体与D50≤3μm的呋喃树脂按1:0.03的质量比在混合机中混合均匀后,在氮气保护下,于密闭窑炉中升温至1300℃并保温3h进行炭化处理,后降至室温,得炭化料;

[0068] 3)将步骤2)所得炭化料置于温度为2600℃的高温窑炉中保温7h进行石墨化处理,降至室温后再用200目筛网筛分、去磁机除磁处理,即得D50为17.56μm,振实密度为1.052g/cm³,比表面积为1.415m²/g的块状石墨负极材料。

[0069] 采用本实施例所得块状石墨负极材料制备负极极片、锂离子电池半电池和全电池并对其性能进行检测,制备与检测方法同实施例1。

[0070] 检测结果:负极极片在4.2V时的反弹、膨胀为22.65%。半电池测试后得出首次放电克容量为370.3mAh/g,首次库伦效率高达91.3%。全电池测试后以2C、5C、6C放电的容量分别是1C放电容量的98.4%、99.3%、99.2%,且以1C充放电500周容量保持率在87.8%。

[0071] 实施例5

[0072] 本实施例的锂离子电池用块状石墨负极材料,包括块状石墨基体,所述块状石墨基体表面包覆有石墨包覆层。该块状石墨负极材料的D50为14.39μm,振实密度为1.169g/

cm^3 ,比表面积为 $1.998\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0073] 本实施例的锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法,包括下列步骤:

[0074] 1)选取纯度为92%、D50为 $90\mu\text{m}$ 的块状石墨,用粉碎机粉碎分级选出粒度分布D50为 $25\mu\text{m}$ 的块状石墨颗粒,将块状石墨、NaOH固体与去离子水按1:0.2:0.8的质量比在 600°C 下碱融1h,水洗及干燥后再用17%盐酸在 70°C 恒温下酸浸3h,去离子水清洗4次,并置于真空干燥炉中升温至 80°C 干燥6h,得到纯度为98.9%的块状石墨颗粒,于纯化炉中加热到 2300°C ,保温1.0h,降至室温后再用粉碎机二次粉碎分级得到纯度为99.96%,D50分别为 $17.5\mu\text{m}$ 、 $12.5\mu\text{m}$ 、 $8.5\mu\text{m}$,振实密度分别为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.9\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $0.8\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积分别为 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $7.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $9.5\text{m}^2/\text{g}$ 的块状石墨基体E1、E2、E3;

[0075] 2)将步骤1)所得块状石墨基体与D50 $\leq 3\mu\text{m}$ 的EAA树脂按1:0.04的质量比在混合机中混合均匀后,在氮气保护下,于密闭窑炉中升温至 1200°C 并保温3h进行炭化处理,后降至室温,得炭化料;

[0076] 3)将步骤2)所得炭化料置于温度为 2800°C 的高温窑炉中保温6h进行石墨化处理,降至室温后再用250目筛网筛分、去磁机除磁处理,即得D50为 $14.39\mu\text{m}$,振实密度为 $1.169\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $1.998\text{m}^2/\text{g}$ 的块状石墨负极材料。

[0077] 采用本实施例所得块状石墨负极材料制备负极极片、锂离子电池半电池和全电池并对其性能进行检测,制备与检测方法同实施例1。

[0078] 检测结果:负极极片在4.2V时的反弹、膨胀为21.69%。半电池测试后得出首次放电克容量为 $369.6\text{mAh}/\text{g}$,首次库伦效率高达91.8%。全电池测试后以2C、5C、6C放电的容量分别是1C放电容量的99.0%、99.8%、99.4%,且以1C充放电500周容量保持率在87.7%。

[0079] 实施例6

[0080] 本实施例的锂离子电池用块状石墨负极材料,包括块状石墨基体,所述块状石墨基体表面包覆有石墨包覆层。该块状石墨负极材料的D50为 $17.98\mu\text{m}$,振实密度为 $1.065\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $1.369\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0081] 本实施例的锂离子电池用块状石墨负极材料的制备方法,包括下列步骤:

[0082] 1)选取纯度为83%、D50为 $80\mu\text{m}$ 的块状石墨,用粉碎机粉碎分级选出粒度分布D50为 $27\mu\text{m}$ 的块状石墨颗粒,将块状石墨、NaOH固体与去离子水按1:0.4:0.6的质量比在 500°C 下碱融2h,水洗及干燥后再用13%盐酸在 90°C 恒温下酸浸2h,去离子水清洗3次,并置于真空干燥炉中升温至 70°C 干燥8h,得到纯度为98.6%的块状石墨颗粒,于纯化炉中加热到 2200°C ,保温1.5h,降至室温后再用粉碎机二次粉碎分级得到纯度为99.95%,D50为 $17.5\mu\text{m}$,振实密度为 $1.0\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积分别为 $5.5\text{m}^2/\text{g}$ 的块状石墨基体;

[0083] 2)将步骤1)所得块状石墨基体与D50 $\leq 3\mu\text{m}$ 的EAA树脂按1:0.03的质量比在混合机中混合均匀后,在氮气保护下,于密闭窑炉中升温至 1100°C 并保温4h进行炭化处理,后降至室温,得炭化料;

[0084] 3)将步骤2)所得炭化料置于温度为 2900°C 的高温窑炉中保温5h进行石墨化处理,降至室温后再用200目筛网筛分、去磁机除磁处理,即得D50为 $17.98\mu\text{m}$,振实密度为 $1.065\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $1.369\text{m}^2/\text{g}$ 的块状石墨负极材料。

[0085] 采用本实施例所得块状石墨负极材料制备负极极片、锂离子电池半电池和全电池并对其性能进行检测,制备与检测方法同实施例1。

[0086] 检测结果:负极极片在4.2V时的反弹、膨胀为21.97%。半电池测试后得出首次放电克容量为372.6mAh/g,首次库伦效率高达92.0%。全电池测试后以2C、5C、6C放电的容量分别是1C放电容量的98.9%、99.4%、99.2%,且以1C充放电500周容量保持率在87.6%。

[0087] 实验例

[0088] 本实验例对实施例1~6所得块状石墨负极材料的物理性能进行检测,结果如表1所示。

[0089] 其中,对比例1是将实施例1中的块状石墨换成天然鳞片石墨,其余按实施例1的方法处理,得到D50为17.96 μm ,振实密度为1.175g/cm³,比表面积为1.898m²/g的天然鳞片石墨负极材料。按照与实施例1相同的方法,将该天然鳞片石墨负极材料制成负极极片,并组装成锂离子电池半电池和全电池。检测结果:负极极片在4.2V时的反弹、膨胀为31.53%;半电池测试后得出首次放电容量为366.9mAh/g,首次库伦效率高达91.4%;全电池测试后以2C放电的容量是1C放电容量的96.1%,且以1C充放电500周容量保持率在79.2%。

[0090] 对比例2是将实施例1中的块状石墨换成人造石墨,其余按实施例1的方法处理,得到D50为14.58 μm ,振实密度为1.098g/cm³,比表面积为1.658m²/g的人造石墨负极材料。按照与实施例1相同的方法,将该人造石墨负极材料制成负极极片,并组装成锂离子电池半电池和全电池。检测结果:负极极片在4.2V时的反弹、膨胀为17.56%;半电池测试后得出首次放电克容量为346.1mAh/g,首次库伦效率高达92.1%;全电池测试后以2C、5C、6C放电的容量分别是1C放电容量的98.8%、98.0%、98.4%,且以1C充放电500周容量保持率在85.7%。

[0091] 表1 实施例1~6所得块状石墨负极材料的物理性能检测结果

[0092]

样品	D50 (μm)	TAP (g/cm ³)	SSA (m ² /g)
实施例 1	17.36	1.152	1.526
实施例 2	14.36	1.023	1.952
实施例 3	14.66	1.146	2.058
实施例 4	17.65	1.052	1.415
实施例 5	14.39	1.169	1.998
实施例 6	17.98	1.065	1.369
对比例 1	17.96	1.175	1.898
对比例 2	14.58	1.098	1.658

[0093] 本实验例对实施例1~6组装的锂离子电池半电池、全电池的电化学性能进行检测,检测结果如表2所示。

[0094] 表2 实施例1~6组装的锂离子电池半电池全电池的电化学性能检测结果

测试内容	半电池测试		全电池测试			
	首次 放电克容量 (mAh/g)	首次 库伦效率 (%)	倍率测试			循环测试
			2C/1C (%)	5C/1C (%)	6C/1C (%)	(1C) 500周(%)
[0095]						
实施例 1	370.3	92.5	99.1	99.6	99.1	88.5
实施例 2	371.6	92.1	99.4	99.2	99.3	87.6
[0096]						
实施例 3	372.8	91.9	98.6	98.5	98.9	87.2
实施例 4	370.3	91.3	98.4	99.3	99.2	87.8
实施例 5	369.6	91.8	99.0	99.8	99.4	87.7
实施例 6	372.6	92.0	98.9	99.4	99.2	87.6
对比例 1	366.9	91.4	96.1	—	—	79.2
对比例 2	346.1	92.1	98.8	98.0	98.4	85.7

[0097] 从表2可以看出,采用实施例1~6所得块状石墨负极材料组装的锂离子电池半电池的首次放电克容量均高于天然鳞片石墨和人造石墨,且大电流下的倍率性能较对比例优秀,以2C、5C、6C放电的容量分别是1C放电容量的98%以上;另外,在1C倍率下充放电500周的容量保持率均比对比例的容量保持率大。实验结果表明,本发明的块状石墨负极材料可以作为一种新的负极材料应用于锂离子电池领域,且具有优异的电化学性能。

[0098] 本实验例还对采用实施例1~6所得块状石墨负极材料制备的负极极片的反弹、膨胀性能进行检测,检测结果如表3所示。

[0099] 表3 实施例1~6所得块状石墨负极材料制备的负极极片的反弹、膨胀性能检测结果

样品	实施例						对比例	
	1	2	3	4	5	6	1	2
[0100] 4.2V 反弹, (%)	21.25	20.02	22.45	22.65	21.69	21.97	31.53	17.56

[0101] 从表3可以看出,采用实施例1~6所得块状石墨负极材料制备的负极极片的反弹、膨胀均小于23%。实验结果表明,本发明的块状石墨负极材料制备的负极极片的反弹、膨胀较小。

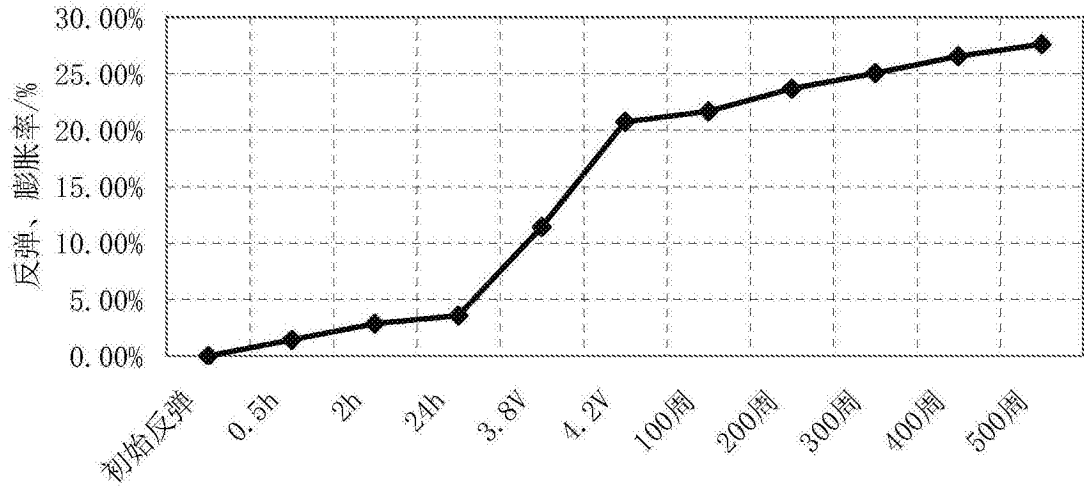


图1

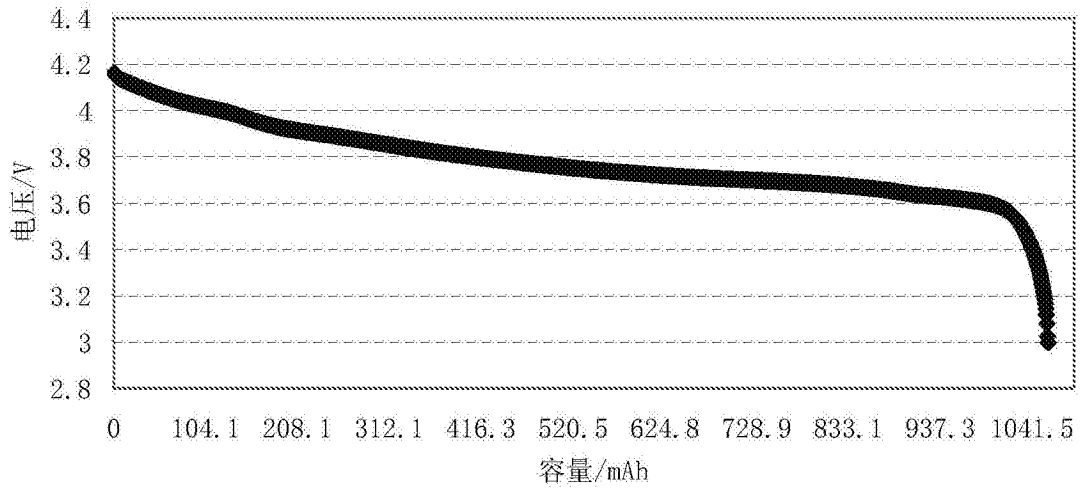


图2

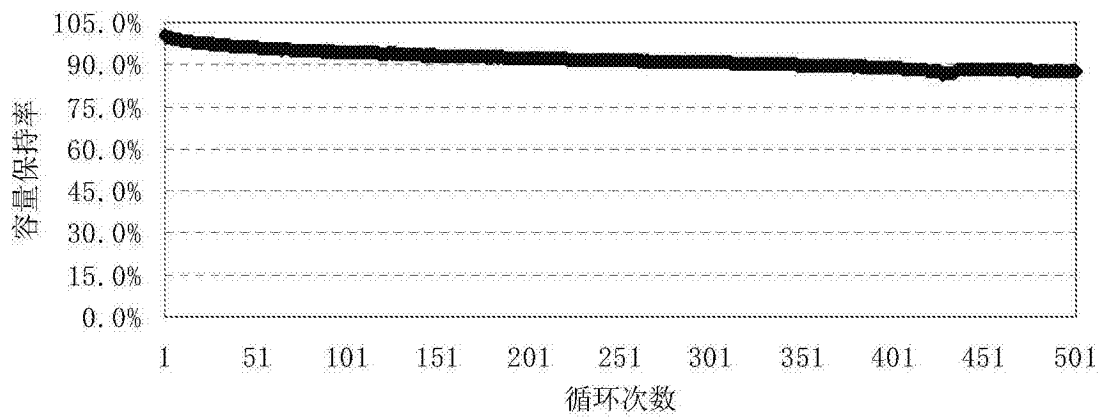


图3