



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109256561 A

(43)申请公布日 2019.01.22

(21)申请号 201811040636.3

(22)申请日 2018.09.06

(71)申请人 重庆云天化瀚恩新材料开发有限公司

地址 401221 重庆市长寿区齐心大道22号

(72)发明人 刘佩珍 戴曛晔 吕新坤 陈桃  
刘晏君

(74)专利代理机构 北京中建联合知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11004

代理人 王灵灵 罗会英

(51)Int.Cl.

H01M 4/583(2010.01)

H01M 10/058(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

权利要求书2页 说明书8页

(54)发明名称

硬碳负极材料及其制作方法及利用其制作  
电池的方法

(57)摘要

硬碳负极材料及其制作方法及利用其制作  
电池的方法,硬碳负极材料由多孔超滤膜废旧料  
烧制而成,将多孔超滤膜废旧料去杂后,通过热  
解方式,经前处理、预碳化、碳化处理、后处理得  
到硬碳负极材料,硬碳负极材料与粘结剂PVDF、  
导电炭黑按照质量比为93:5:2的比例均匀分散  
于N,N'-甲基吡咯烷酮中,然后涂覆于铜箔上经  
辊压制成电极片,在氩气氛手套箱中分别以金属  
锂片为对电极,以Celgard 2400为隔膜,以LiPF6  
(1.3M)、以EC与DMC组成的电解液为电解液,其中  
EC与DMC的质量比为1:3,组装成扣式锂离子电  
池。本发明使用的废旧料丰富的孔结构使得制备  
的硬碳负极材料具有优异的电化学性能,放电容  
量高,首周库伦效率高,且成本低,有非常好的成  
本和性能优势。

1. 一种硬碳负极材料的制作方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、去杂处理:将多孔超滤膜废旧料先后经过溶剂洗、酸洗和水洗进行去杂处理;

S2、前处理:将经S1步骤进行去杂处理后的多孔超滤膜废旧料放入高纯氮气进行置换,置换时间 $\geq 0.5\text{h}$ ,后进行程序升温处理,升温速率为 $1\text{--}10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,待室温逐渐升至 $220\text{--}260^\circ\text{C}$ 后保温 $0.5\text{h--}1\text{h}$ ;

S3、预碳化处理:将经步骤S2处理的多孔超滤膜废旧料继续进行程序升温,逐步升温至 $600\text{--}800^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $1\text{--}10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,升温后保温 $0.5\text{h--}1.5\text{h}$ ,处理过程中保持微正压;

S4、高温碳化处理:将经步骤S3处理的多孔超滤膜废旧料经逐步升温至 $900\text{--}1500^\circ\text{C}$ ,升温速率为 $1\text{--}10^\circ\text{C}/\text{min}$ ,升温后保温 $0.5\text{h--}2\text{h}$ ,处理过程中保持微正压,高温碳化处理完成后得到硬碳负极材料。

2. 如权利要求1所述的一种硬碳负极材料的制作方法,其特征在于:所述S4步骤得到硬碳负极材料还需经过步骤S5处理,所述步骤S5具体包括为将硬碳负极材料顺次经过酸或碱处理、球磨处理、分级和干燥处理,

所述碱处理为将氢氧化钾或氢氧化钠中配成浓度为 $0.5\text{wt}\%\text{--}10\text{wt}\%$ 的水溶液,将硬碳负极材料在上述水溶液中先浸泡 $1\text{--}3\text{h}$ ,再搅拌 $1\text{--}4\text{h}$ ,后进行水洗调节,待pH值为中性后再于 $90\text{--}120^\circ\text{C}$ 下烘干;

所述球磨处理为干磨处理,球料比 $5:1\text{--}15:1$ ,球磨速率 $200\text{--}1000\text{r}/\text{min}$ ,球磨时间 $60\text{min--}4\text{h}$ ;

所述分级处理包括筛式分级、湿式分级及干式分级;

所述干燥处理为真空干燥,干燥温度 $100\text{--}130^\circ\text{C}$ ,干燥时间 $6\text{--}24\text{h}$ 。

3. 如权利要求1所述的一种硬碳负极材料的制作方法,其特征在于:所述S4步骤得到硬碳负极材料还需经过步骤S5处理,所述步骤S5具体包括为将硬碳负极材料顺次经过酸或碱处理、球磨处理、分级和干燥处理,

所述碱处理为将氢氧化钾或氢氧化钠中配成浓度为 $2\text{wt}\%\text{--}10\text{wt}\%$ 的水溶液,将硬碳负极材料在上述水溶液中先浸泡 $1\text{--}3\text{h}$ ,再搅拌 $1\text{--}4\text{h}$ ,后进行去离子水洗调节,待pH值为中性后再于 $90\text{--}120^\circ\text{C}$ 下烘干;

所述水洗处理为将经酸或碱处理的硬碳负极材料用去离子水进行水洗,直到pH值为 $6\text{--}7$ 左右,再于 $100^\circ\text{C--}120^\circ\text{C}$ 下烘干;

所述球磨处理为干磨处理,球料比 $5:1\text{--}15:1$ ,球磨速率 $200\text{--}1000\text{r}/\text{min}$ ,球磨时间 $60\text{min--}4\text{h}$ ;

所述分级处理为干式分级;

所述干燥处理为真空干燥,干燥温度 $100\text{--}130^\circ\text{C}$ ,干燥时间 $10\text{h}$ 以上。

4. 如权利要求1所述的一种硬碳负极材料的制作方法,其特征在于:所述步骤S1中酸洗中的酸为醋酸、磷酸、硫酸、硝酸和盐酸中的任意一种,所述酸浓度为 $0.1\text{wt}\%\text{--}8\text{wt}\%$ ,所述溶剂洗中的溶剂为NMP或乙醇。

5. 如权利要求1所述的一种硬碳负极材料的制作方法,其特征在于:所述步骤S1中酸洗中的酸为醋酸、磷酸、硫酸、硝酸和盐酸中的任意一种,酸浓度为 $0.5\text{wt}\%\text{--}5\text{wt}\%$ ,所述溶剂洗中的溶剂为NMP或乙醇。

6. 如权利要求1所述的一种硬碳负极材料的制作方法,其特征在于:所述步骤S2中的程

序升温的升温速率为1-6°C/min,多孔超滤膜废旧料放入高纯氮气置换时间 $\geq$ 1h。

7.如权利要求1所述的一种硬碳负极材料的制作方法,其特征在于:所述多孔超滤膜废旧料为氟材料类多孔超滤膜废旧料、聚砜类多孔超滤膜废旧料、PVC类多孔超滤膜废旧料、聚烯烃类多孔超滤膜废旧料、聚醚酰亚胺多孔超滤膜废旧料和聚酰亚胺类多孔超滤膜废旧料中的任意一种。

8.如权利要求1所述的一种硬碳负极材料的制作方法,其特征在于:所述步骤S3中的预碳化处理和步骤S4中的高温碳化处理的升温速率均为1-6°C/min。

9.采用1-8任意一项所述的一种硬碳负极材料的制作方法制作的硬碳负极材料,其特征在于:所述硬碳负极材料由多孔超滤膜废旧料烧制而成。

10.采用如权利要求1-8任意一项所述的硬碳负极材料制作电池的方法,所述电池为锂离子电池,其特征在于:具体包括以下步骤,将硬碳负极材料与粘结剂PVDF、导电炭黑按照质量比为93:5:2的比例加入N,N'-甲基吡咯烷酮中,并混合搅拌均匀形成混合液,然后将混合液涂覆于铜箔上经辊压制成电极片,将电极片在氩气氛手套箱中以金属锂片为对电极,以Celgard 2400为隔膜,以LiPF<sub>6</sub>、以EC与DMC组成的电解液为电解液,其中EC与DMC的质量比为1:3,组装成扣式锂离子电池,即为采用硬碳负极材料制作的电池。

## 硬碳负极材料及其制作方法及利用其制作电池的方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于电池制作领域,尤其涉及硬碳负极材料及其制作方法及利用其制作电池的方法。

### 背景技术

[0002] 针对国内环境问题,尤其是空气质量问题日益严峻,汽车尾气对大气的污染已不容忽视,随着我国的汽车保有量呈逐年急剧上升,以电动汽车和混合动力汽车为主的新能源汽车将迎来蓬勃发展期,对高性能的电池负极材料的需求也日益增长。针对这一需求,实现优质的锂离子电池负极材料规模化制备就显得尤为重要。目前,锂离子电池的负极材料主要是石墨,但其不能大倍率的充放电,而硬碳具有较高的能量密度及不可替代的低温倍率性能,是具有潜力的开发方向。

[0003] 硬碳是指难石墨化碳材料,以无定形区为主,部分碳层杂乱排列,无序堆积形成缺陷和纳米孔结构,形成相互交联结构。硬碳材料相互交错的层状结构有利于碱金属离子从各个方向嵌入与脱出,提高充放电速度。硬碳材料具有比石墨更大的层间距,有利于离子在其中的嵌入与脱出,尤其对尺寸较大的钠离子。硬碳材料的纳米微孔结构可以提供储锂活性位,增加了硬碳材料的比容量。因此作为储锂和储钠碳负极材料,硬碳比容量高,大倍率充放电性能较好、循环寿命较长等优点。

[0004] 基于硬碳在低温高倍率方面的优异性能,硬碳主要应用于动力电池、储能电池和超高功率器件方面。如目前已有不少HEV动力锂电池企业在采用硬碳作为负极材料。硬碳的主要制备工艺有热解法和溶液法。商业化生产实施方面,目前已知较多的企业采用高温热解工艺。

[0005] 沥青类材料虽然残碳率很高,原料来源广泛,但是其本身是一种混合物,组成复杂,在材料制备过程中批次之间容易出现偏差,产品质量不均一,且沥青在处理过程中易产生污染性气体对环境产生影响。生物质虽然是一种优质碳的来源,但是由于生物质本身就是一种大分子,很难从分子层面对材料进行设计,因此以生物质为碳源制备得到的材料具有一定的随机性,且生物质容易受到季节和环境的制约,来源不稳定,不利于随后的大规模商业化应用。

[0006] 随着能源市场需求的增加及对环保问题的日益关注,每年废旧料多孔超滤膜等材料量也日益增加,利用超滤膜等多孔材料制得的硬碳具有优异的放电容量和首周库伦效率,且成本较低,具有非常好的成本和性能优势。

### 发明内容

[0007] 本发明的目的是提供硬碳负极材料及其制作方法及利用其制作电池的方法,要解决材料昂贵,电池制作成本较高的技术问题;并解决现有技术材料繁杂、制作程序复杂的问题。

[0008] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0009] 一种硬碳负极材料的制作方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0010] S1、去杂处理:将多孔超滤膜废旧料先后经过溶剂洗、酸洗和水洗进行去杂处理;

[0011] S2、前处理:将经S1步骤进行去杂处理后的多孔超滤膜废旧料放入高纯氮气进行置换,置换时间 $\geq 0.5$ h,后进行程序升温处理,升温速率为 $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,待室温逐渐升至 $220-260^{\circ}\text{C}$ 后保温 $0.5\text{h}-1\text{h}$ ;

[0012] S3、预碳化处理:将经步骤S2处理的多孔超滤膜废旧料继续进行程序升温,逐步升温至 $600-800^{\circ}\text{C}$ ,升温速率为 $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,升温后保温 $0.5\text{h}-1.5\text{h}$ ,处理过程中保持微正压;

[0013] S4、高温碳化处理:将经步骤S3处理的多孔超滤膜废旧料经逐步升温至 $900-1500^{\circ}\text{C}$ ,升温速率为 $1-10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,升温后保温 $0.5\text{h}-2\text{h}$ ,处理过程中保持微正压,高温碳化处理完成后得到硬碳负极材料。

[0014] 进一步优选地,所述S4步骤得到硬碳负极材料还需经过步骤S5处理,所述步骤S5具体包括为将硬碳负极材料顺次经过酸或碱处理、球磨处理、分级和干燥处理,

[0015] 所述碱处理为将氢氧化钾或氢氧化钠中配成浓度为 $0.5\text{wt}\%-10\text{wt}\%$ 的水溶液,将硬碳负极材料在上述水溶液中先浸泡 $1-3\text{h}$ ,再搅拌 $1-4\text{h}$ ,后进行水洗调节,待pH值为中性后再于 $90-120^{\circ}\text{C}$ 下烘干;

[0016] 所述球磨处理为干磨处理,球料比 $5:1-15:1$ ,球磨速率 $200-1000\text{r}/\text{min}$ ,球磨时间 $60\text{min}-4\text{h}$ ;

[0017] 所述分级处理包括筛式分级、湿式分级及干式分级;

[0018] 所述干燥处理为真空干燥,干燥温度 $100-130^{\circ}\text{C}$ ,干燥时间 $6-24\text{h}$ 。

[0019] 进一步地,所述S4步骤得到硬碳负极材料还需经过步骤S5处理,所述步骤S5具体包括为将硬碳负极材料顺次经过酸或碱处理、球磨处理、分级和干燥处理,

[0020] 所述碱处理为将氢氧化钾或氢氧化钠中配成浓度为 $2\text{wt}\%-10\text{wt}\%$ 的水溶液,将硬碳负极材料在上述水溶液中先浸泡 $1-3\text{h}$ ,再搅拌 $1-4\text{h}$ ,后进行去离子水洗调节,待pH值为中性后再于 $90-120^{\circ}\text{C}$ 下烘干;

[0021] 所述水洗处理为将经酸或碱处理的硬碳负极材料用去离子水进行水洗,直到pH值为 $6-7$ 左右,再于 $100^{\circ}\text{C}-120^{\circ}\text{C}$ 下烘干;

[0022] 所述球磨处理为干磨处理,球料比 $5:1-15:1$ ,球磨速率 $200-1000\text{r}/\text{min}$ ,球磨时间 $60\text{min}-4\text{h}$ ;所述分级处理为干式分级;

[0023] 所述干燥处理为真空干燥,干燥温度 $100-130^{\circ}\text{C}$ ,干燥时间 $10\text{h}$ 以上。

[0024] 进一步地,所述步骤S1中酸洗中的酸为醋酸、磷酸、硫酸、硝酸和盐酸中的任意一种,所述酸浓度为 $0.1\text{wt}\%-8\text{wt}\%$ ,所述溶剂洗中的溶剂为NMP或乙醇。

[0025] 进一步地,所述步骤S1中酸洗中的酸为醋酸、磷酸、硫酸、硝酸和盐酸中的任意一种,酸浓度为 $0.5\text{wt}\%-5\text{wt}\%$ ,所述溶剂洗中的溶剂为NMP或乙醇。

[0026] 进一步地,所述步骤S2中的程序升温的升温速率为 $1-6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,多孔超滤膜废旧料放入高纯氮气置换时间 $\geq 1\text{h}$ 。

[0027] 此外,所述多孔超滤膜废旧料为氟材料类多孔超滤膜废旧料、聚砜类多孔超滤膜废旧料、PVC类多孔超滤膜废旧料、聚烯烃类多孔超滤膜废旧料、聚醚酰亚胺多孔超滤膜废旧料和聚酰亚胺类多孔超滤膜废旧料中的任意一种。

[0028] 更加优选地,所述步骤S3中的预碳化处理和步骤S4中的高温碳化处理的升温速率

均为1-6°C/min。

[0029] 一种硬碳负极材料的制作方法制作的硬碳负极材料,其特征在于:所述硬碳负极材料由多孔超滤膜废旧料烧制而成。

[0030] 采用硬碳负极材料制作电池的方法,所述电池为锂离子电池,其特征在于:具体包括以下步骤,将硬碳负极材料与粘结剂PVDF、导电炭黑按照质量比为93:5:2的比例加入N,N'-甲基吡咯烷酮中,并混合搅拌均匀形成混合液,然后将混合液涂覆于铜箔上经辊压制成电极片,将电极片在氩气氛手套箱中以金属锂片为对电极,以Celgard 2400为隔膜,以LiPF<sub>6</sub> (1.3M)、以EC与DMC组成的电解液为电解液,其中EC与DMC的质量比为1:3,组装成扣式锂离子电池,即为采用硬碳负极材料制作的电池。

[0031] 与现有技术相比本发明具有以下特点和有益效果:

[0032] 本发明提供的采用多孔超滤膜废旧料制作锂离子电池的方法,是一种全新的采用废旧料制作电池的方法,制得的锂电池的放电容量大,且整个方法简单,无需对现有设备作出明显的改进,即可达到与现有技术相比、具有意想不到的容量效果的锂电池。

[0033] 本发明使用的废旧料丰富的孔结构使得制备的硬碳负极材料具有优异的电化学性能,放电容量高,首周库伦效率高,且成本低,有非常好的成本和性能优势。

[0034] 本发明具有安全、适用等特点,有很好的推广和实用价值,广泛的推广应用后会产生良好的经济效益。

### 具体实施方式

[0035] 为使本发明实现的技术手段、创新特征、达成目的与功效易于明白了解,下面对本发明进一步说明。

[0036] 在此记载的实施例为本发明的特定的具体实施方式,用于说明本发明的构思,均是解释性和示例性的,不应解释为对本发明实施方式及本发明范围的限制。除在此记载的实施例外,本领域技术人员还能够基于本申请权利要求书和说明书所公开的内容采用显而易见的其它技术方案,这些技术方案包括采用对在此记载的实施例的做出任何显而易见的替换和修改的技术方案。

[0037] 本发明提供了一种硬碳负极材料,由多孔超滤膜废旧料烧制而成,将多孔超滤膜废旧料去杂后,通过热解方式,经前处理、预碳化、碳化处理、后处理得到硬碳负极材料,多孔超滤膜废旧料选择氟材料类多孔超滤膜废旧料、聚砜类多孔超滤膜废旧料、PVC类多孔超滤膜废旧料、聚烯烃类多孔超滤膜废旧料、聚醚酰亚胺多孔超滤膜废旧料和聚酰亚胺类多孔超滤膜废旧料中的任意一种,优选氟材料类多孔超滤膜废旧料,具体生成硬碳负极材料的步骤为:

[0038] S1、去杂处理:去杂处理主要包括溶剂洗、酸洗和水洗(包括反洗),并调节pH值为5-7左右,水洗优选去离子水洗,酸选择如醋酸、磷酸、硫酸、硝酸、盐酸等中的一种,溶剂选择NMP、乙醇等中的一种,酸浓度为0.1%-8%(wt%),优选0.5%-5%(wt%);

[0039] S2、前处理:前处理指采用程序升温,升温速率为1-10°C/min,优选1-6°C/min,室温逐渐升至220-260°C下进行预处理并保温0.5h-1h;前处理前高纯氮气置换0.5-2h,优选≥1h。

[0040] S3、预碳化处理:预碳化处理指采用程序升温,逐步升温至600-800°C下并保温

0.5h-1.5h;

[0041] S4、高温碳化处理：高温碳化处理指采用程序升温，逐步升温至900-1500℃下进行高温煅烧并保温0.5h-2h，优选1-2h，预碳化及高温碳化升温速率均为1-10℃/min，优选1-6℃/min，预碳化及高温碳化时均应保持微正压。

[0042] S5、后处理：后处理包括顺次进行的酸处理或碱处理、球磨处理、分级、干燥处理等，酸选择如醋酸、磷酸、硫酸、硝酸和盐酸等，碱选择氢氧化钾、氢氧化钠等中的一种，将上述酸或碱配成浓度为0.5wt%-10wt%的水溶液进行浸泡及搅拌处理，优选2wt%-10wt%，浸泡1-3h，搅拌1-4h，水洗调节pH值为中性后再于90-120℃下烘干；球磨优选干磨处理，球料比5:1-15:1，球磨速率200-1000r/min，球磨时间60min-4h；分级包括筛式分级、湿式分级及干式分级，优选干式分级；干燥处理，优选真空干燥，干燥温度100-130℃，干燥时间6-24h，优选10h以上。

[0043] 将以上制得的硬碳负极材料与粘结剂PVDF、导电炭黑按照质量比为93:5:2的比例均匀分散于N,N'-甲基吡咯烷酮中，然后涂覆于铜箔上经辊压制成电极片。在氩气氛手套箱中分别以金属锂片为对电极、以Celgard 2400为隔膜、以LiPF<sub>6</sub> (1.3M)、以EC与DMC组成的电解液为电解液，其中EC与DMC的质量比为1:3，组装成扣式锂离子电池。

## 具体实施方式

[0044]

[0045] 实施例1

[0046] 将多孔超滤膜废旧料浸泡在NMP溶剂中2小时并进行反冲洗；烘干后，使用0.5% (wt%) 浓度盐酸水溶液浸泡2h并反冲洗，再用去离子水浸泡并反复冲洗，直到把pH值调整到6-7左右，烘干待用。

[0047] 将去杂并干燥后的超滤膜放置于石墨舟皿中，置于碳化炉中进行烧制。高纯氮气置换0.5h后进行程序升温，升温速率6℃/min，室温→250℃保温30min，250℃→800℃保持1小时，800℃→1500℃保持0.5小时，烧制过程中保持微正压，最后得到硬碳负极材料。

[0048] 采用0.5% (wt%) 硝酸水溶液浸泡上述得到的硬碳负极材料1h，再搅拌2h，然后用去离子水进行水洗，直到pH值为6-7左右，再于100℃下烘干，硬碳材料烘干后干磨处理，球料比12:1，球磨速率500r/min，球磨时间60min；分级后于100℃下真空干燥6h，得到硬碳负极材料。

[0049] 称取制得的硬碳负极材料与粘结剂PVDF、导电炭黑按照93:5:2比例(质量比)均匀分散于N,N'-甲基吡咯烷酮中，然后涂覆于铜箔上经辊压制成电极片，在氩气氛手套箱中，分别以金属锂片为对电极、以Celgard 2400为隔膜、以LiPF<sub>6</sub> (1.3M)、以EC与DMC组成的电解液为电解液，其中EC与DMC的质量比为1:3，组装成扣式锂离子电池。

[0050] 实施例2

[0051] 将多孔超滤膜废旧料浸泡在NMP溶剂中2小时，并进行反冲洗；烘干后，使用5% (wt%) 浓度磷酸水溶液浸泡2h并反冲洗，再用去离子水浸泡并反复冲洗，直到把pH值调整到6-7左右，烘干待用。

[0052] 将去杂并干燥后的超滤膜放置于石墨舟皿中，置于碳化炉中进行烧制。高纯氮气置换1h后进行程序升温，升温速率10℃/min，室温→220℃保温1h，250℃→800℃保持0.5小

时,800℃→1100℃保持1小时,烧制过程中保持微正压,最后得到硬碳负极材料。

[0053] 采用5% (wt%) 磷酸水溶液浸泡上述得到的硬碳负极材料2h,再搅拌1h,然后用去离子水进行水洗,直到pH值为6-7左右,再于120℃下烘干。硬碳材料烘干后干磨处理,球料比5:1,球磨速率1100r/min,球磨时间2h;分级后于130℃下真空干燥10h,得到硬碳负极材料。

[0054] 称取制得的硬碳负极材料与粘结剂PVDF、导电炭黑按照93:5:2比例(质量比)均匀分散于N,N'-甲基吡咯烷酮中,然后涂覆于铜箔上经辊压制成电极片,在氩气氛手套箱中,分别以金属锂片为对电极、以Celgard 2400为隔膜、以LiPF<sub>6</sub>(1.3M)、以EC与DMC组成的电解液为电解液,其中EC与DMC的质量比为1:3,组装成扣式锂离子电池。

[0055] 实施例3

[0056] 将多孔超滤膜废旧料浸泡在NMP溶剂中2小时,并进行反冲洗;烘干后,使用8% (wt%) 浓度醋酸水溶液浸泡4h并反冲洗,再用去离子水浸泡并反复冲洗,直到把pH值调整到6-7左右,烘干待用。

[0057] 将去杂并干燥后的超滤膜放置于石墨舟皿中,置于碳化炉中进行烧制。高纯氮气置换1.5h后进行程序升温,升温速率3℃/min,室温→250℃保温30min,250℃→750℃保持1h,750℃→1300℃保持1h,烧制过程中保持微正压,最后得到硬碳负极材料。

[0058] 采用8% (wt%) 硝酸水溶液浸泡上述得到的硬碳负极材料2h,再搅拌4h,然后用去离子水进行水洗,直到pH值为6-7左右,再于110℃下烘干。硬碳材料烘干后干磨处理,球料比8:1,球磨速率500r/min,球磨时间2h;分级后于110℃下真空干燥18h,得到硬碳负极材料。

[0059] 称取制得的硬碳负极材料与粘结剂PVDF、导电炭黑按照93:5:2比例(质量比)均匀分散于N,N'-甲基吡咯烷酮中,然后涂覆于铜箔上经辊压制成电极片,在氩气氛手套箱中,分别以金属锂片为对电极、以Celgard 2400为隔膜、以LiPF<sub>6</sub>(1.3M)、以EC与DMC组成的电解液为电解液,其中EC与DMC的质量比为1:3,组装成扣式锂离子电池。

[0060] 实施例4

[0061] 将多孔超滤膜废旧料浸泡在NMP溶剂中2小时,并进行反冲洗;烘干后,使用2% (wt%) 浓度硝酸水溶液浸泡4h并反冲洗,再用去离子水浸泡并反复冲洗,直到把pH值调整到6-7左右,烘干待用。

[0062] 将去杂并干燥后的超滤膜放置于石墨舟皿中,置于碳化炉中进行烧制,高纯氮气置换2h后进行程序升温,升温速率1℃/min,室温→250℃保温60min,250℃→800℃保持1小时,800℃→1300℃保持2小时,烧制过程中保持微正压,最后得到硬碳负极材料。

[0063] 采用5% (wt%) 硫酸水溶液浸泡上述得到的硬碳负极材料3h,再搅拌3h,然后用去离子水进行水洗,直到pH值为6-7左右,再于100℃下烘干。硬碳材料烘干后干磨处理,球料比10:1,球磨速率800r/min,球磨时间1h;分级后于120℃下真空干燥24h,得到硬碳负极材料。

[0064] 称取制得的硬碳负极材料与粘结剂PVDF、导电炭黑按照93:5:2比例(质量比)均匀分散于N,N'-甲基吡咯烷酮中,然后涂覆于铜箔上经辊压制成电极片,在氩气氛手套箱中,分别以金属锂片为对电极、以Celgard 2400为隔膜、以LiPF<sub>6</sub>(1.3M)、以EC与DMC组成的电解液为电解液,其中EC与DMC的质量比为1:3,组装成扣式锂离子电池。



**[0065] 实施例5**

[0066] 将多孔超滤膜废旧料浸泡在NMP溶剂中2小时,并进行反冲洗;烘干后,使用0.1% (wt%)浓度硫酸水溶液浸泡2h并反冲洗,再用去离子水浸泡并反复冲洗,直到把pH值调整到6-7左右,烘干待用。

[0067] 将去杂并干燥后的超滤膜放置于石墨舟皿中,置于碳化炉中进行烧制。高纯氮气置换1.5h后进行程序升温,升温速率5°C/min,室温→260°C保温30min,260°C→600°C保持1.5小时,600°C→900°C保持2小时,烧制过程中保持微正压,最后得到硬碳负极材料。

[0068] 采用10% (wt%)硫酸水溶液浸泡上述得到的硬碳负极材料2h,再搅拌4h,然后用去离子水进行水洗,直到pH值为6-7左右,再于110°C下烘干。硬碳材料烘干后干磨处理,球料比15:1,球磨速率200r/min,球磨时间4h;分级后于90°C下真空干燥8h,得到硬碳负极材料。

[0069] 称取制得的硬碳负极材料与粘结剂PVDF、导电炭黑按照93:5:2比例(质量比)均匀分散于N,N'-甲基吡咯烷酮中,然后涂覆于铜箔上经辊压制成电极片,在氩气氛手套箱中,分别以金属锂片为对电极、以Celgard 2400为隔膜、以LiPF<sub>6</sub> (1.3M)、以EC与DMC组成的电解液为电解液,其中EC与DMC的质量比为1:3,组装成扣式锂离子电池。

**[0070] 实施例6**

[0071] 将多孔超滤膜废旧料浸泡在乙醇溶剂中2小时,并进行反冲洗;烘干后,使用0.5% (wt%)浓度磷酸水溶液浸泡2h并反冲洗,再用去离子水浸泡并反复冲洗,直到把pH值调整到7左右,烘干待用。

[0072] 将去杂并干燥后的超滤膜放置于石墨舟皿中,置于碳化炉中进行烧制。高纯氮气置换0.5h后进行程序升温,升温速率10°C/min,室温→230°C保温1h,250°C→700°C保持0.5小时,700°C→1500°C保持1小时,烧制过程中保持微正压,最后得到硬碳负极材料。

[0073] 采用8% (wt%)硫酸水溶液浸泡上述得到的硬碳负极材料2h,再搅拌1h,然后用去离子水进行水洗,直到pH值为6.5左右,再于120°C下烘干。硬碳材料烘干后干磨处理,球料比9:1,球磨速率1000r/min,球磨时间2.5h;分级后于120°C下真空干燥9h,得到硬碳负极材料。

[0074] 称取制得的硬碳负极材料与粘结剂PVDF、导电炭黑按照93:5:2比例(质量比)均匀分散于N,N'-甲基吡咯烷酮中,然后涂覆于铜箔上经辊压制成电极片,在氩气氛手套箱中,分别以金属锂片为对电极、以Celgard 2400为隔膜、以LiPF<sub>6</sub> (1.3M)、以EC与DMC组成的电解液为电解液,其中EC与DMC的质量比为1:3,组装成扣式锂离子电池。

**[0075] 实施例7**

[0076] 将多孔超滤膜废旧料浸泡乙醇溶剂中2小时,并进行反冲洗;烘干后,使用6% (wt%)浓度磷酸水溶液浸泡2h并反冲洗,再用去离子水浸泡并反复冲洗,直到把pH值调整到6-7左右,烘干待用。

[0077] 将去杂并干燥后的超滤膜放置于石墨舟皿中,置于碳化炉中进行烧制。高纯氮气置换1h后进行程序升温,升温速率9°C/min,室温→260°C保温1h,260°C→800°C保持0.5小时,800°C→1400°C保持1小时,烧制过程中保持微正压,最后得到硬碳负极材料。

[0078] 采用7.5% (wt%)磷酸水溶液浸泡上述得到的硬碳负极材料1h,再搅拌1h,然后用去离子水进行水洗,直到pH值为7,再于100°C下烘干。硬碳材料烘干后干磨处理,球料比11:

1,球磨速率900r/min,球磨时间2h;分级后于130℃下真空干9h,得到硬碳负极材料。

[0079] 称取制得的硬碳负极材料与粘结剂PVDF、导电炭黑按照93:5:2比例(质量比)均匀分散于N,N'-甲基吡咯烷酮中,然后涂覆于铜箔上经辊压制成电极片,在氩气氛手套箱中,分别以金属锂片为对电极、以Celgard 2400为隔膜、以LiPF<sub>6</sub>(1.3M)、以EC与DMC组成的电解液为电解液,其中EC与DMC的质量比为1:3,组装成扣式锂离子电池。

[0080] 实施例8

[0081] 将多孔超滤膜废旧料浸泡在NMP溶剂中2小时,并进行反冲洗;烘干后,使用5%(wt%)浓度磷酸水溶液浸泡2h并反冲洗,再用去离子水浸泡并反复冲洗,直到把pH值调整到7,烘干待用。

[0082] 将去杂并干燥后的超滤膜放置于石墨舟皿中,置于碳化炉中进行烧制。高纯氮气置换1h后进行程序升温,升温速率9℃/min,室温→220℃保温1h,250℃→750℃保持0.5小时,800℃→1100℃保持1小时,烧制过程中保持微正压,最后得到硬碳负极材料。

[0083] 采用10%(wt%)磷酸水溶液浸泡上述得到的硬碳负极材料2h,再搅拌1h,然后用去离子水进行水洗,直到pH值为6,再于120℃下烘干。硬碳材料烘干后干磨处理,球料比8:1,球磨速率500r/min,球磨时间1.5h;分级后于120℃下真空干燥10h,得到硬碳负极材料。

[0084] 称取制得的硬碳负极材料与粘结剂PVDF、导电炭黑按照93:5:2比例(质量比)均匀分散于N,N'-甲基吡咯烷酮中,然后涂覆于铜箔上经辊压制成电极片,在氩气氛手套箱中,分别以金属锂片为对电极、以Celgard 2400为隔膜、以LiPF<sub>6</sub>(1.3M)、以EC与DMC组成的电解液为电解液,其中EC与DMC的质量比为1:3,组装成扣式锂离子电池。

[0085] 对比实施例1

[0086] 将多孔超滤膜废旧料更换为干咖啡渣进行硬碳负极材料的烧制及扣式电池的制作,实施方法同实施例3。

[0087] 对比实施例2

[0088] 将多孔超滤膜废旧料更换为椰壳粉进行硬碳负极材料的烧制及扣式电池的制作,实施方法同实施例3。

[0089] 将以上得到的扣式电池使用电化学工作站进行电化学性能测试,测试结果如下表1可知实施例1及实施例8的各放电容量和首轮库伦效率均显著大于两个对比实施例。

[0090] 表1.各实施例及对比比例的放电容量和首周库伦效率.

[0091]

项	放电容量,mAh/g	首周库伦效率,%
实施例1	490.6	82.4
实施例2	533.8	80.3
实施例3	585.7	82.1
实施例4	609.1	81.3
实施例5	566.2	76.5
实施例6	485.7	80.4
实施例7	589.1	78.9
实施例8	500.8	79.0
对比实施例1	275.7	57.3

对比实施例2	292.6	61.6
--------	-------	------

[0092] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。