



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103811759 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 21

(21) 申请号 201410057167. 1

(22) 申请日 2014. 02. 20

(71) 申请人 深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司

地址 518106 广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第 8 栋

申请人 惠州市贝特瑞新材料科技有限公司

(72) 发明人 岳敏 周海辉 苗恒 任建国 黄友元

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司 11332

代理人 巩克栋

(51) Int. Cl.

H01M 4/587(2010. 01)

C01B 31/04(2006. 01)

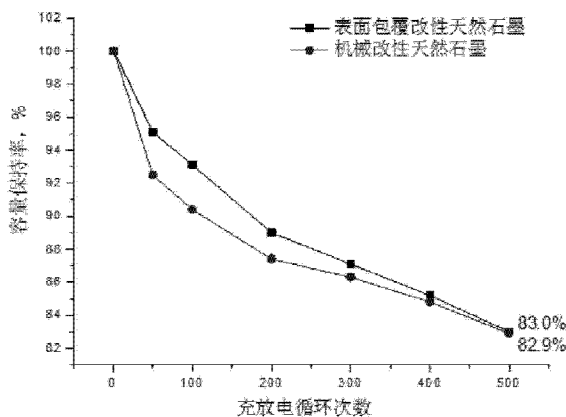
权利要求书1页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称

一种天然石墨球磨机械改性方法及改性天然石墨负极材料

(57) 摘要

本发明涉及一种天然石墨球磨机械改性方法及改性天然石墨负极材料。所述方法包括:将磨球、球磨介质和石墨粉原料按质量比(0.5~20):(0.1~10):1加入至球磨罐中,在球磨设备上以不超过600r/min的转速球磨2~120min,然后去除球磨介质、干燥。本发明的方法能够以低成本的球磨机械改性技术达到提高天然石墨的首次放电效率、降低不可逆容量并改善天然石墨的循环性能的目的。



1. 一种天然石墨球磨机械改性方法,包括:将磨球、球磨介质和石墨粉原料按质量比(0.5~20):(0.1~10):1加入至球磨罐中,在球磨设备上以不超过600r/min的转速球磨2~120min,然后去除球磨介质、干燥。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于,所述干燥后筛分。

3. 根据权利要求1或2所述的方法,其特征在于,所述石墨粉原料为天然鳞片石墨、天然微晶石墨和天然球形石墨中的1种或至少2种的混合;

优选地,所述石墨粉原料的平均粒径为5~75 μm ,固定碳含量为99.95%(重量)以上。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的方法,其特征在于,所述磨球为不锈钢球、玛瑙球、陶瓷球和氧化锆球中的1种或至少2种的混合。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的方法,其特征在于,所述球磨介质为蒸馏水、去离子水、纯净水、十六烷烃、十二烷烃、乙醇、正丁醇、乙二醇或异丙醇中任一种。

6. 根据权利要求1-5任一项所述的方法,其特征在于,所述球磨罐的材质为不锈钢、玛瑙、陶瓷、聚四氟乙烯或氧化锆;

优选地,所述球磨罐的自转和公转转速比为0.5~2.5;

优选地,所述球磨设备为湿混球磨机、行星式球磨机、卧式球磨机、滚坛机或砂磨机。

7. 根据权利要求1-6任一项所述的方法,其特征在于,所述去除球磨介质采用减压抽滤、真空抽滤、离心分离和压滤中的1种或至少2种方法。

8. 根据权利要求1-7任一项所述的方法,其特征在于,所述干燥采用的设备为鼓风干燥箱、电热鼓风干燥箱、恒温干燥箱、精密干燥箱、电热恒温鼓风干燥箱、双锥干燥机、转筒干燥机、喷雾干燥、微波干燥、辊道窑或烘干窑。

9. 一种根据权利要求1-8任一项所述的方法得到的锂离子电池用天然石墨负极材料。

10. 根据权利要求9所述的锂离子电池用天然石墨负极材料,其特征在于,所述天然石墨负极材料的平均粒径为5~75 μm ;

优选地,所述天然石墨负极材料的比表面积为4.0~8.0 m^2/g ;

优选地,所述天然石墨负极材料的振实密度为0.85~1.2 g/cm^3 ;

优选地,所述天然石墨负极材料的压实密度为1.8~2.1 g/cm^3 ;

优选地,所述天然石墨负极材料的晶体层间距 d_{002} 为0.335~0.336 nm ;

优选地,所述天然石墨负极材料的拉曼光谱R值即 I_D/I_G 平均值为0.01~3, I_D 最高强度峰值范围为1300~1400 cm^{-1} , I_G 最高强度峰值范围为1500~1610 cm^{-1} 。

一种天然石墨球磨机械改性方法及改性天然石墨负极材料

技术领域

[0001] 本发明涉及石墨材料技术领域,尤其涉及锂离子电池用天然石墨负极材料的改性方法,特别涉及一种天然石墨球磨机械改性方法及改性天然石墨负极材料。

背景技术

[0002] 天然石墨作为锂离子电池负极材料具有资源丰富、价格低、理论容量高、压实密度高、锂离子电池工作电压高且平稳的优点。天然石墨作为锂离子电池负极材料存在的缺点是:(1)与电解液的相容性差,易发生由于溶剂化锂离子的共嵌入而引起的石墨层剥离,产生不可逆容量,最终影响其循环性能;(2)大电流充放电性能差。减少不可逆容量损失的两类办法是使用电解液添加剂和对天然石墨进行表面改性。对天然石墨进行表面改性的方法有:表面包覆、表面氧化、表面还原、掺杂和机械改性。

[0003] 目前,锂离子电池用改性天然石墨材料一般是采用表面包覆方法进行改性的,表面包覆需要用到沥青、树脂、高分子化合物等作为包覆材料、后经碳化或石墨化加工处理而得到表面包覆天然石墨。也有采用其它材料作为包覆材料的,如中国发明专利申请公布号 CN102760881A 公开了一种表面包覆天然石墨的方法,采用铝盐溶液和氟化物溶液与天然石墨混合,再在惰性气体下灼烧得到表面包覆的天然石墨。

[0004] 中国发明专利申请公布号 CN102931407A 公开了一种改性天然石墨的方法,包括用氧化性酸或盐将天然石墨进行氧化处理的步骤。

[0005] 中国发明专利申请公布号 CN1366361A 公开了一种天然石墨改性方法,包括将天然石墨在碱性溶液中还原处理 24 小时以上的处理步骤,改性后的天然石墨在首次充放电时,在明显降低不可逆容量损失的同时,可逆容量并没有减少。

[0006] 中国发明专利申请公布号 CN101335344A 公开了一种改性天然石墨锂离子电池负极材料及其制造方法和用途,所述改性天然石墨锂离子电池负极材料中掺杂纳米微孔超导石墨碳材料,提高原材料的导电性能,与电解液有很好的相容性能,并能提高材料的可逆容量。

[0007] 上述通过表面包覆、表面氧化、表面还原或掺杂的方法改性天然石墨的方法,虽然对其性能有改善,但其工艺都较复杂,成本较高。

[0008] 机械改性是通过机械作用力使石墨表面状态和形状发生改变而提高天然石墨的首次放电效率、循环性能。机械改性可以除去石墨材料表面一些活性较高的位置如 sp^3 杂化碳原子、碳链从而降低石墨类材料的不可逆容量;经机械改性后,石墨表面无序度和比表面积降低、石墨颗粒的规整化得到提高而有利于提高 SEI 膜的致密、均匀和稳定程度,减少溶剂化锂离子共嵌入和抑制电解液的进一步分解,从而降低不可逆容量和明显改善循环性能。

[0009] 中国发明专利申请公布号 CN103337605A 公开了一种湿法球磨制备锂离子电池天然石墨负极材料的方法,包括以下步骤:将天然石墨原材料粉碎得到中间产物,然后将中间产物和水、分散剂以及研磨球按一定比例加入搅拌球磨机进行搅拌球磨,再将球磨后的

浆料经过离心或压滤后,得到含有微量水分的负极活性物质,再通过干燥、旋风分离出其中的细小颗粒,最后根据原材料的种类决定是否需要进行石墨化处理,最后得到本发明所述负极材料。所述方法可以大幅度的改善材料的形貌,提高其振实密度以及改善电极加工过程中的加工性能,保证产品的批次稳定性,提高材料的成品率,降低生产成本,但是并未揭示其对首次放电效率、不可逆容量和循环性能的影响。

发明内容

[0010] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种天然石墨球磨机械改性方法及改性天然石墨负极材料,所述方法能够以低成本的球磨机械改性技术达到提高天然石墨的首次放电效率、降低不可逆容量并改善天然石墨的循环性能的目的。

[0011] 为实现本发明的目的,本发明采用以下技术方案:

[0012] 本发明提供一种天然石墨球磨机械改性方法,包括:将磨球、球磨介质和石墨粉原料按质量比(0.5~20):(0.1~10):1加入至球磨罐中,在球磨设备上以不超过600r/min的转速球磨2~120min,然后去除球磨介质、干燥。

[0013] 所述磨球、球磨介质和石墨粉原料的质量比例如,相对于1质量份石墨粉原料,磨球可以是0.52质量份、0.6质量份、0.8质量份、1质量份、2质量份、5质量份、10质量份、15质量份、18质量份、19质量份、19.2质量份或19.8质量份,球磨介质可以是0.12质量份、0.15质量份、0.2质量份、0.5质量份、1质量份、2质量份、5质量份、8质量份、9质量份、9.5质量份或9.8质量份。

[0014] 所述转速是指球磨罐的自转转速,转速可以是10r/min、20r/min、50r/min、100r/min、200r/min、350r/min、400r/min、500r/min、550r/min、580r/min或596r/min;球磨时间可以是2.5min、5min、10min、20min、50min、80min、100min、110min、112min、115min或118min。

[0015] 作为本发明的优选技术方案,所述干燥后筛分,比如可以过200-3000目筛筛分。

[0016] 作为本发明的优选技术方案,所述石墨粉原料为天然鳞片石墨、天然微晶石墨和天然球形石墨中的1种或至少2种的混合。所述混合典型但非限定性的例子:天然鳞片石墨和天然微晶石墨,天然微晶石墨和天然球形石墨,天然鳞片石墨和天然球形石墨,天然鳞片石墨、天然微晶石墨和天然球形石墨。

[0017] 优选地,所述石墨粉原料的平均粒径为5~75 μm ,固定碳含量为99.95%(重量)以上。

[0018] 作为本发明的优选技术方案,所述磨球为不锈钢球、玛瑙球、陶瓷球和氧化锆球中的1种或至少2种的混合。所述混合典型但非限定性的例子:不锈钢球和玛瑙球,不锈钢球和陶瓷球,不锈钢球和氧化锆球,玛瑙球和陶瓷球,玛瑙球和氧化锆球,陶瓷球和氧化锆球,不锈钢球、玛瑙球和陶瓷球,玛瑙球、陶瓷球和氧化锆球。

[0019] 作为本发明的优选技术方案,所述球磨介质为蒸馏水、去离子水、纯净水、十六烷烃、十二烷烃、乙醇、正丁醇、乙二醇或异丙醇中任一种。

[0020] 作为本发明的优选技术方案,所述球磨罐的材质为不锈钢、玛瑙、陶瓷、聚四氟乙烯或氧化锆。

[0021] 优选地,所述球磨罐的自转和公转转速比为0.5~2.5。

[0022] 优选地,所述球磨设备为湿混球磨机、行星式球磨机、卧式球磨机、滚坛机或砂磨机。

[0023] 作为本发明的优选技术方案,所述去除球磨介质采用减压抽滤、真空抽滤、离心分离和压滤中的 1 种或至少 2 种方法。

[0024] 作为本发明的优选技术方案,所述干燥采用的设备为鼓风干燥箱、电热鼓风干燥箱、恒温干燥箱、精密干燥箱、电热恒温鼓风干燥箱、双锥干燥机、转筒干燥机、喷雾干燥、微波干燥、辊道窑或烘干窑。

[0025] 本发明还提供一种采用上述方法改性得到的锂离子电池用天然石墨负极材料。

[0026] 优选地,所述天然石墨负极材料的平均粒径为 $5 \sim 75 \mu\text{m}$ 。

[0027] 优选地,所述天然石墨负极材料的比表面积为 $4.0 \sim 8.0\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0028] 优选地,所述天然石墨负极材料的振实密度为 $0.85 \sim 1.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0029] 优选地,所述天然石墨负极材料的压实密度为 $1.8 \sim 2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0030] 优选地,所述天然石墨负极材料的晶体层间距 d_{002} 为 $0.335 \sim 0.336\text{nm}$ 。

[0031] 优选地,所述天然石墨负极材料的拉曼光谱 R 值即 I_D/I_G 平均值为 $0.01 \sim 3$, I_D 最高强度峰值范围为 $1300 \sim 1400\text{cm}^{-1}$, I_G 最高强度峰值范围为 $1500 \sim 1610\text{cm}^{-1}$ 。其中, I_D 是指石墨环的呼吸振动的拉曼信号峰的峰面积,其与石墨片边缘的晶体对称性、缺陷、晶型的不完整性、石墨片层堆垛的无序有关; I_G 是指石墨环和链上的 sp^2 碳原子键 (C-C) 伸缩振动的拉曼信号峰的峰面积。

[0032] 本发明的有益效果为:本发明与现有技术相比,球磨机械改性天然石墨无需进行表面包覆、碳化或石墨化处理,只需要采用球磨机械改性技术达到将天然石墨表面改性的目的,因而具有性价比高的优势。此外,本发明的球磨机械改性天然石墨负极材料可逆比容量大于 $360\text{mAh}/\text{g}$,首次放电效率大于 92% ,常温充放电循环 500 次容量保持率大于 82.9% ,具有优良的嵌、脱锂能力和循环稳定性能。本发明的球磨机械改性天然石墨负极材料制备工艺简单、易操作、成本低廉、适用于工业化生产、生产方式环保。本发明的球磨机械改性天然石墨负极材料适用于手机、数码电器和电动工具等用锂离子电池。

附图说明

[0033] 图 1 为本发明实施例 1 制备的球磨机械改性天然石墨表面扫描电镜照片。

[0034] 图 2 为本发明实施例 1 制备的球磨机械改性天然石墨切面扫描电镜照片。

[0035] 图 3 为本发明实施例 1 制备的球磨机械改性天然石墨的 XRD 图。

[0036] 图 4 为使用本发明实施例 1 制备的球磨机械改性天然石墨作为负极材料制成的成品电池常温循环容量保持率。

具体实施方式

[0037] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述。本领域技术人员将会理解,以下实施例仅为本发明的优选实施例,以便于更好地理解本发明,因而不应视为限定本发明的范围。对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换或改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

[0038] 下述实施例中的实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所用的实验材料,如无

特殊说明,均为自常规生化试剂厂商购买得到的。

[0039] 实施例 1

[0040] 将 1kg 平均粒径 16 ~ 19 μm 、含碳量 $\geq 99.95\%$ 的天然球形石墨粉、0.25L 水和 2kg 氧化锆球加入球磨罐内,设置球磨自转转速为 100 转 / 分、公转转速为 50 转 / 分,球磨 10min。球磨结束后采用循环水式多用真空泵进行抽滤、去除滤液。将滤渣在电热鼓风干燥箱中进行烘干处理,后经筛分即得到球磨机械改性天然石墨负极材料。

[0041] 实施例 2

[0042] 将 0.5kg 平均粒径 16 ~ 19 μm 、含碳量 $\geq 99.95\%$ 的天然球形石墨粉、0.625L 水和 3kg 氧化锆球加入球磨罐内,设置球磨自转转速为 50 转 / 分、公转转速为 50 转 / 分,球磨 30min。球磨结束后采用循环水式多用真空泵进行抽滤、去除滤液。将滤渣在电热鼓风干燥箱中进行烘干处理,后经筛分即得到球磨机械改性天然石墨负极材料。

[0043] 实施例 3

[0044] 将 0.8kg 平均粒径 16 ~ 19 μm 、含碳量 $\geq 99.95\%$ 的天然球形石墨粉、1L 水和 2kg 氧化锆球加入球磨罐内,设置球磨自转转速为 300 转 / 分、公转转速为 120 转 / 分,球磨 10min。球磨结束后采用循环水式多用真空泵进行抽滤、去除滤液。将滤渣在电热鼓风干燥箱中进行烘干处理,后经筛分即得到球磨机械改性天然石墨负极材料。

[0045] 实施例 4

[0046] 将 1kg 平均粒径 16 ~ 19 μm 、含碳量 $\geq 99.95\%$ 的天然球形石墨粉、1L 水和 2kg 氧化锆球加入球磨罐内,设置球磨自转转速为 400 转 / 分、公转转速为 200 转 / 分,球磨 40min。球磨结束后采用循环水式多用真空泵进行抽滤、去除滤液。将滤渣在电热鼓风干燥箱中进行烘干处理,后经筛分即得到球磨机械改性天然石墨负极材料。

[0047] 实施例 5

[0048] 将 0.5kg 平均粒径 16 ~ 19 μm 、含碳量 $\geq 99.95\%$ 的天然球形石墨粉、0.625L 十二烷和 1.5kg 氧化锆球加入球磨罐内,设置球磨自转转速为 500 转 / 分、公转转速为 200 转 / 分,球磨 10min。球磨结束后采用循环水式多用真空泵进行抽滤、去除滤液。将滤渣在电热鼓风干燥箱中进行烘干处理,后经筛分即得到球磨机械改性天然石墨负极材料。

[0049] 实施例 6

[0050] 将 1kg 平均粒径 20 ~ 23 μm 、含碳量 $\geq 99.95\%$ 的天然球形石墨粉、1L 水和 1kg 氧化锆球加入球磨罐内,设置球磨自转转速为 50 转 / 分、公转转速为 100 转 / 分,球磨 10min。球磨结束后采用循环水式多用真空泵进行抽滤、去除滤液。将滤渣在电热鼓风干燥箱中进行烘干处理,后经筛分即得到球磨机械改性天然石墨负极材料。

[0051] 实施例 7

[0052] 将 1kg 平均粒径 16 ~ 19 μm 、含碳量 $\geq 99.95\%$ 的天然球形石墨粉、0.1L 乙二醇和 0.5kg 不锈钢球加入球磨罐内,设置球磨自转转速为 50 转 / 分、公转转速为 50 转 / 分,球磨 120min。球磨结束后减压抽滤去除滤液。将滤渣在恒温干燥箱中进行烘干处理,后经筛分即得到球磨机械改性天然石墨负极材料。

[0053] 实施例 8

[0054] 将 0.1kg 平均粒径 16 ~ 19 μm 、含碳量 $\geq 99.95\%$ 的天然球形石墨粉、2L 乙醇和 2kg 陶瓷球加入球磨罐内,设置球磨自转转速为 300 转 / 分、公转转速为 150 转 / 分,球磨

10min。球磨结束后离心分离去除滤液。将滤渣在精密干燥箱中进行烘干处理,后经筛分即得到球磨机械改性天然石墨负极材料。

[0055] 实施例 9

[0056] 将 0.2kg 平均粒径 $16 \sim 19 \mu\text{m}$ 、含碳量 $\geq 99.95\%$ 的天然球形石墨粉、2L 异丙醇和 0.5kg 氧化锆球加入球磨罐内,设置球磨自转转速为 100 转 / 分、公转转速为 50 转 / 分,球磨 60min。球磨结束后压滤去除滤液。将滤渣在双锥干燥机中进行烘干处理,后经筛分即得到球磨机械改性天然石墨负极材料。

[0057] 实施例 10

[0058] 将 1kg 平均粒径 $17 \sim 21 \mu\text{m}$ 、含碳量 $\geq 99.95\%$ 的天然微晶石墨粉、1L 水和 2kg 氧化锆球加入球磨罐内,设置球磨自转转速为 200 转 / 分、公转转速为 100 转 / 分,球磨 2min。球磨结束后采用循环水式多用真空泵进行抽滤、去除滤液。将滤渣在转筒干燥机中进行烘干处理,后经筛分即得到球磨机械改性天然石墨负极材料。

[0059] 对比例 1

[0060] 用于球磨机械改性天然石墨负极材料制备的原料天然球形石墨粉,其平均粒径为 $16 \sim 19 \mu\text{m}$ 、含碳量 $\geq 99.95\%$ 。

[0061] 对比例 2

[0062] 用于球磨机械改性天然石墨负极材料制备的原料天然球形石墨粉,其平均粒径为 $20 \sim 23 \mu\text{m}$ 、含碳量 $\geq 99.95\%$ 。

[0063] 对比例 3

[0064] 用于球磨机械改性天然石墨负极材料制备的原料天然微晶石墨粉,其平均粒径 $17 \sim 21 \mu\text{m}$ 、含碳量 $\geq 99.95\%$ 。

[0065] 对比例 4

[0066] 用对比例 1 所述的天然球形石墨原料粉经过沥青表面包覆后进行碳化、筛分处理得到表面包覆改性天然石墨,此表面包覆改性天然石墨的平均粒径为 $16 \sim 19 \mu\text{m}$ 、含碳量 $\geq 99.95\%$ 。

[0067] 采用日立公司 S4800 扫描电子显微镜观察样品的表面形貌、颗粒大小等。本发明实施例 1 制备的球磨机械改性天然石墨表面扫描电镜照片如图 1 所示,其表面形貌类似“土豆”形状;切面扫描电镜照片如图 2 所示,其切面形貌类似于“卷心菜”的切面。

[0068] 采用荷兰帕纳科 X'pert PRO X 射线衍射分析仪测定材料的晶体衍射图和晶体层间距。本发明实施例 1 制备的球磨机械改性天然石墨的 XRD 图如图 3 所示。根据 XRD 测试的石墨晶体层间距 d_{002} 计算出的实施例 1 至实施例 10 所述的球磨机械改性天然石墨的石墨化度介于 $95.2\% \sim 97.0\%$ 之间。

[0069] 采用马尔文激光粒度测试仪 MS2000 测试材料粒径范围以及原料颗粒的平均粒径。

[0070] 采用美国麦克仪器公司的 Tristar3000 全自动比表面积和孔隙度分析仪测试材料的比表面积。

[0071] 采用 Quantachrome AutoTap 振实密度仪测试材料的振实密度。

[0072] 采用美国 Carver 压片机测试材料的压实密度。

[0073] 采用日本 Horiba 公司 XploRA 激光拉曼光谱仪测试材料的无序度 R 值即 I_D/I_G 。

[0074] 上述实施例和对比例得到的天然石墨材料的平均粒径、比表面积、振实密度、压实密度、晶体层间距和无序度 I_D/I_G 等性能参数的结果如表 1 所示。

[0075] 表 1 实施例和对比例得到的天然石墨材料的性能参数结果

[0076]

实验例	平均粒径 (μm)	比表面积 (m^2/g)	振实密度 (g/cm^3)	压实密度 (g/cm^3)	晶体层间 距 d_{002} (nm)	I_D/I_G (面 积比) 平 均值
实施例 1	16~19	6.855	0.874	1.975	0.335797	0.495
实施例 2	16~19	6.749	0.894	1.989	0.335810	0.535
实施例 3	16~19	6.159	0.880	1.952	0.335797	0.508
实施例 4	16~19	6.794	0.856	1.977	0.335810	0.513
实施例 5	16~19	4.022	0.889	1.975	0.335654	0.525
实施例 6	20~23	5.453	0.938	1.989	0.335654	0.486
实施例 7	16~19	5.789	0.894	1.985	0.335701	0.501
实施例 8	16~19	5.507	0.892	1.976	0.335759	0.521
实施例 9	16~19	5.250	0.882	1.972	0.335695	0.512
实施例 10	17~21	6.872	0.859	1.892	0.335692	0.589
对比例 1	16~19	7.036	0.938	1.966	0.335797	0.553
对比例 2	20~23	5.735	1.109	1.995	0.335680	0.536
对比例 3	17~21	7.256	0.879	1.897	0.335695	0.632
对比例 4	16~19	2.667	1.026	1.384	0.335700	1.169

[0077]

[0078] 比较表 1 中的实施例 1-10 和对比例 1-3 的比表面积和无序度 I_D/I_G (面积比) 平均值的数值大小可以看出,天然石墨经球磨机械改性处理后比表面积和无序度 I_D/I_G (面积比) 平均值都较原料样品下降,说明经过球磨机械改性之后天然球形石墨的表面部分结构缺陷被去除、石墨表面结构得到优化,从而可减少溶剂化锂离子共插入和一定程度抑制电解液在首次充放电时的分解、降低不可逆容量和提高首次放电效率、改善循环性能。

[0079] 电化学性能测试:分别将实施例1-10和对比例1-4所得球磨机械改性天然石墨负极材料与增稠剂CMC和粘结剂SBR按96.5:1.5:2质量比混合均匀后涂于铜箔集流体上,后经干燥、冲孔备用。模拟电池组装在充满氩气的手套箱中进行,金属锂片为对电极,电解液为1mol/L LiPF_6 +EC+DMC,隔膜为聚乙/丙烯复合微孔膜,电化学性能测试在电池测试仪上进行,充放电电压范围为0.001~2V,充放电速率为0.2C,测试结果列于表2。

[0080] 成品电池测试:分别将实施例1所得球磨机械改性天然石墨负极材料和对比例4所得表面包覆改性天然石墨材料与导电剂导电炭黑、粘结剂CMC和SBR按95.0:1:1.8:2.2的质量比混合均匀后涂于铜箔集流体上制备负极极片。将正极活性物质钴酸锂、导电剂导电炭黑、粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按96.8:2:1.2的质量比混合均匀后涂于铝箔集流体上制备正极极片。电解液为1mol/L LiPF_6 +EC+EMC+DEC,隔膜为聚乙/丙烯复合微孔膜,以1C的速率进行常温充放电循环,充放电电压范围为4.2~3.0V。成品电池常温循环容量保持率如图4所示。从图4可以看出,实施例1球磨机械改性天然石墨常温500周充放电循环后的容量保持率为82.9%,与对比例4所得表面包覆改性天然石墨材料常温500周充放电循环后的容量保持率83.0%相当。但是本发明实施例1的工艺方法明显比表面包覆工艺简单易行且成本低。

[0081] 表2 实施例和对比例得到的天然石墨材料的电化学性能测试结果

[0082]

实验例	首次嵌锂比容量 (mAh/g)	首次脱锂比容量 (mAh/g)	首次放电效率 (%)
实施例 1	397.8	367.6	92.4
实施例 2	396.2	367.3	92.7
实施例 3	392.4	365.0	93.0
实施例 4	394.4	364.9	92.5
实施例 5	393.4	362.4	92.1
实施例 6	392.0	364.2	92.9
实施例 7	393.5	365.2	92.8
实施例 8	394.6	366.1	92.8
实施例 9	395.8	364.9	92.2
实施例 10	392.2	360.9	92.0
对比例 1	404.6	364.0	90.0
对比例 2	404.0	365.7	90.5
对比例 3	405.7	365.9	90.2
对比例 4	392.0	364.6	93.0

[0083] 比较表 2 中实施例 1-10 和对比例 1-4 中的首次放电效率数据可以看出,天然石墨经球磨机械改性处理后首次放电效率均较原料提高 2% 以上。球磨机械改性天然石墨负极材料首次脱锂比容量大于 360mAh/g,首次放电效率大于 92%,与对比例 4 表面包覆工艺得到的改性天然石墨材料的首次放电效率相当。

[0084] 综上所述,比较表 2 中实施例 1-10 和对比例 4 的首次放电效率、图 4 中表面包覆改性天然石墨和机械改性天然石墨常温 500 周充放电循环后的容量保持率可以看出,以低成本制备的机械改性天然石墨与表面包覆改性天然石墨的首次放电效率和长循环性能相当。

[0085] 申请人声明,本发明通过上述实施例来说明本发明的详细特征以及详细方法,但本发明并不局限于上述详细特征以及详细方法,即不意味着本发明必须依赖上述详细特征以及详细方法才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了,对本发明的任何改进,对本发

明选用组分的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

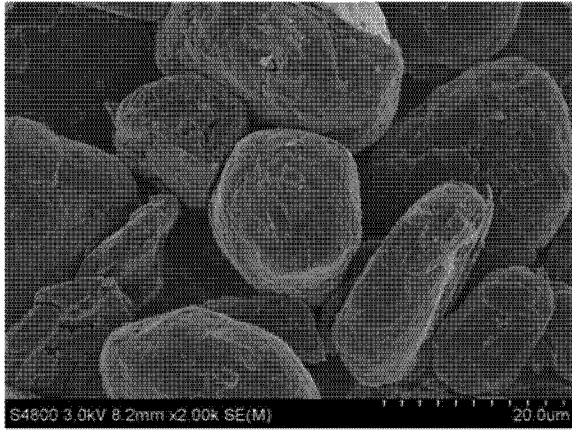


图 1

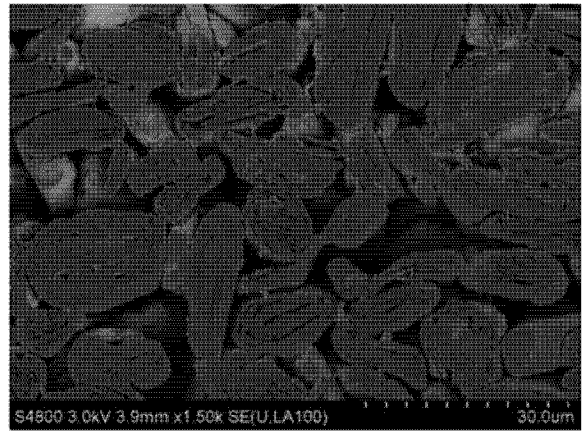


图 2

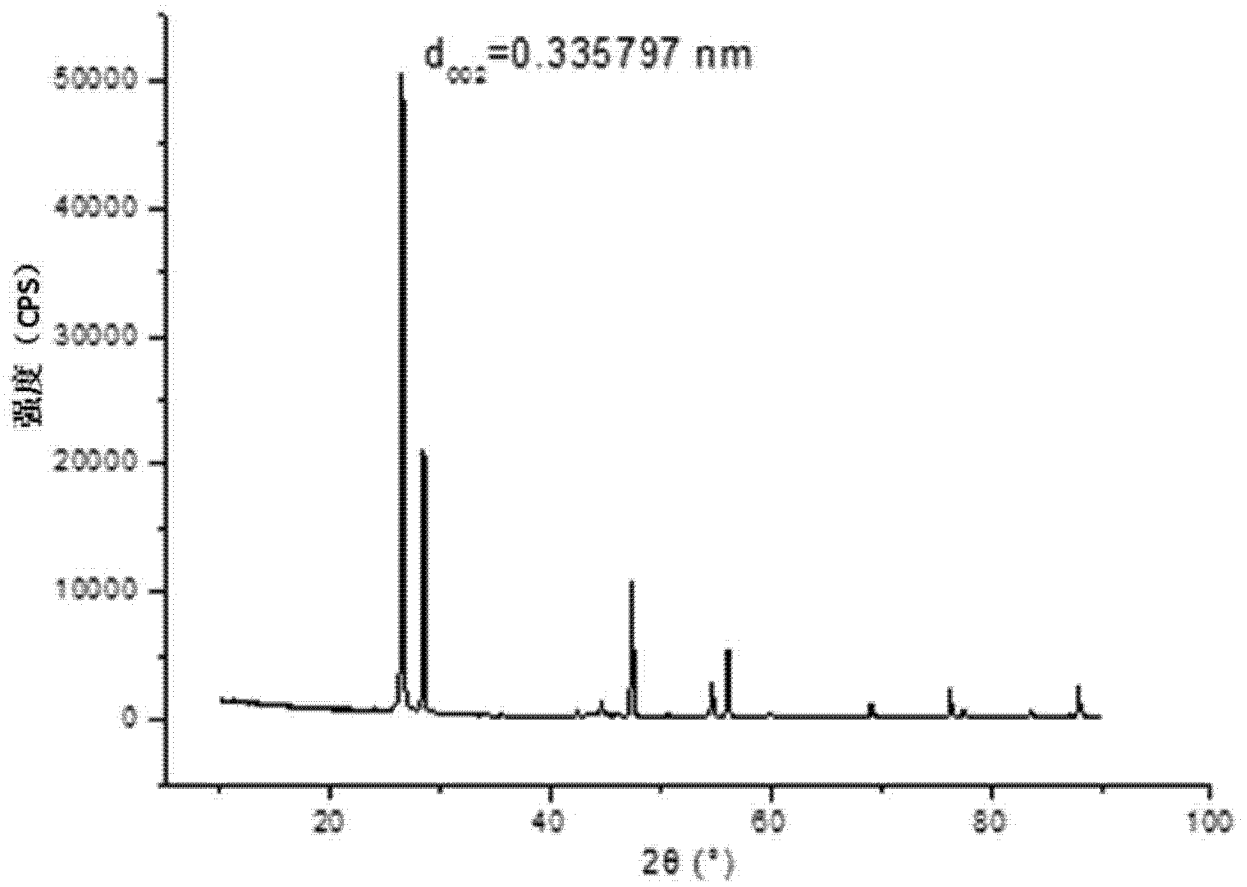


图 3

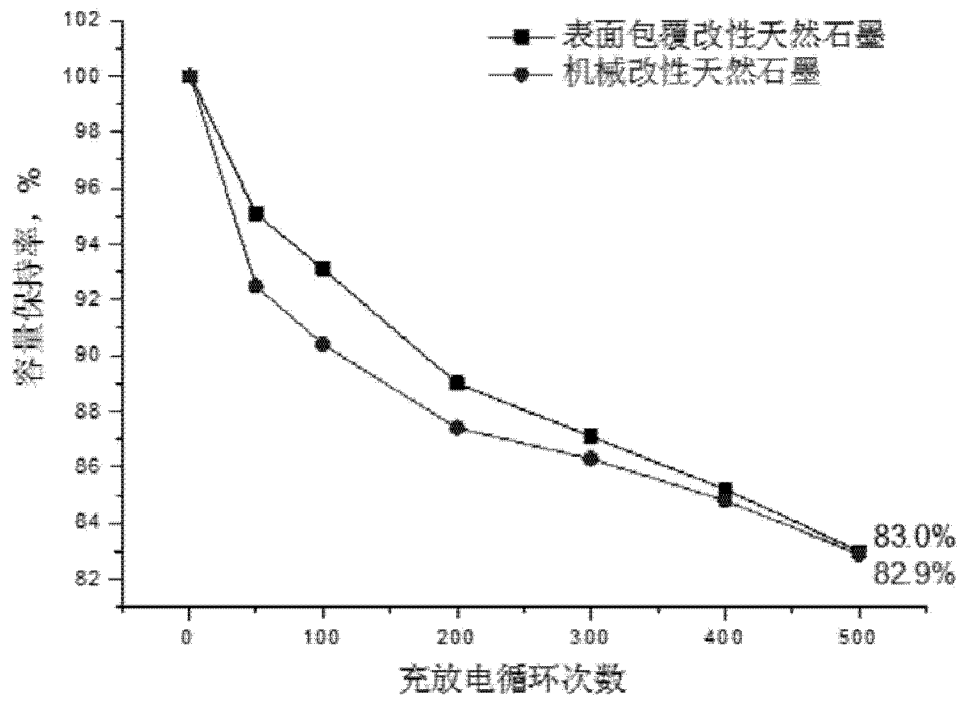


图 4