



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 1909268 B

(45) 授权公告日 2012.03.28

(21) 申请号 200610061627.3

C01B 31/00(2006.01)

(22) 申请日 2006.07.10

H01M 10/40(2006.01)

(73) 专利权人 深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司

审查员 高天柱

地址 518106 广东省深圳市光明新区公明办事处上村社区莲塘工业城第8栋

(72) 发明人 岳敏 张万红

(74) 专利代理机构 深圳市中知专利商标代理有限公司 44101

代理人 孙皓 林虹

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2006.01)

H01M 4/04(2006.01)

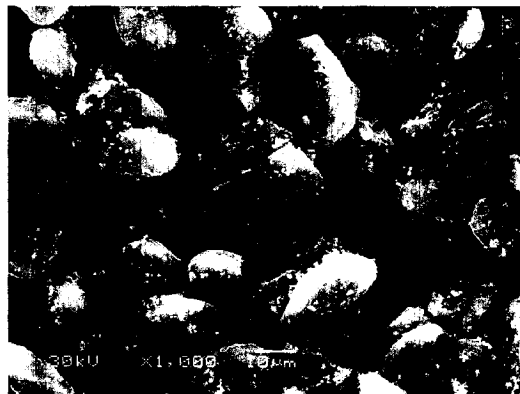
权利要求书 1 页 说明书 9 页 附图 2 页

(54) 发明名称

含 PC 溶剂电解液的锂离子电池负极材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种含 PC 溶剂电解液的锂离子电池负极材料及其制备方法,要解决的技术问题是提高负极材料在含 PC 溶剂的电解液体系中的可逆比容量和循环稳定性,本发明的电池负极材料,具有球形的基体石墨,其外包覆有有机物热解炭和导电碳的混合碳材料包覆层,基体石墨晶体的层间含有插入的过渡金属元素,制备方法包括:制备球形石墨,掺杂多价态过渡金属,与有机物粘结剂、导电碳混合,气相包覆有机物热解炭,碳化或石墨化处理,降至室温,本发明与现有技术相比,该电池负极材料具有优良的嵌、脱锂能力和循环稳定性,负极材料可逆比容量大于 370mAh/g,首次循环库仑效率大于 94%,循环 500 次容量保持率大于 80%,制备工艺简单、易于操作、成本低廉。



1. 一种适用于含丙烯碳酸酯溶剂电解液的锂离子电池负极材料,具有球形的基体天然石墨,基体石墨外包覆有包覆层,所述包覆层为聚乙烯醇热解炭和碳微球的混合碳材料,其特征在于:所述基体石墨晶体的层间含有插入的过渡金属元素 Mn,所述包覆层厚度为 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$;

其中,所述锂离子电池负极材料的制备方法包括如下步骤:

一、将粒度 $< 75 \mu\text{m}$,碳含量 95% 以上的原料石墨粉碎分级、整形和纯化处理制备得到碳含量 99.9% 以上的球形石墨,具有球形或类球形的微观特征;

二、将球形石墨在浓度 0.1M 至 8M 的掺杂多价态过渡金属盐溶液或凝胶中浸渍 1 至 48 小时,反应温度 25 至 100°C ,然后过滤、脱水烘干;

三、将烘干后的石墨粉与 1 ~ 30wt% 的有机物粘结剂、1 ~ 10wt% 导电碳混合包覆并干燥处理;

四、气相包覆低分子有机物热解炭;

五、将包覆石墨进行碳化处理或石墨化处理,在保护气氛中加热 450 至 3000°C ,保温 1 至 10 小时,然后降至室温;

其中,三步所述的混合包覆采用液相包覆、超声波辅助分散混合的方法,超声波频率 $40\text{kHz} \sim 28\text{kHz}$ 、超声波功率为 50W ~ 3600W、超声处理时间为 1 分钟 ~ 30 分钟;

四步所述的气相包覆低分子有机物热解炭的处理温度为 $700^{\circ}\text{C} \sim 1100^{\circ}\text{C}$,处理时间 0.5 ~ 2h。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池负极材料,所述基体石墨晶体的层间插入过渡金属元素量为基体石墨的 0.1 ~ 5% 原子比。

3. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池负极材料,所述的聚乙烯醇热解炭与导电碳的比例是 1 ~ 25wt%。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的锂离子电池负极材料,所述锂离子电池负极材料的平均粒径为 $5 \sim 60 \mu\text{m}$,长径比在 1.1 ~ 4.0 之间,振实密度为 $0.7 \sim 1.5\text{g}/\text{cm}^3$,比表面积为 $0.5 \sim 4.0\text{m}^2/\text{g}$,石墨晶体层间距 d_{002} 在 $0.3358 \sim 0.3380\text{nm}$ 之间,在石墨晶体的 c 轴方向上的晶体尺寸 L_c 为 $50 \sim 150\text{nm}$,在晶体基面方向的晶体尺寸 L_a 为 $50 \sim 100\text{nm}$ 。

5. 一种适用于含丙烯碳酸酯溶剂电解液的锂离子电池负极材料的制备方法,包括以下步骤:将平均粒径 $15 \mu\text{m}$,固定碳含量为 99.96% 的球形天然石墨 200 克,加入到浓度 1M 的 MnSO_4 溶液中在 60°C 的温度下浸渍处理 48 小时,固液比 2,经过滤、洗涤、烘干后,将上述浸渍处理后的球形天然石墨 135 克、碳微球 5 克与含 60 克聚乙烯醇的水溶液混合 2 小时,采用频率 28kHz、功率为 3600W 的超声波处理 5 分钟, 180°C 温度下干燥处理,将上述干燥处理后的复合石墨材料置入封闭式高温反应室内,通入苯蒸气, 800°C 处理 1 小时,所得粉料氮气保护下以 $1^{\circ}\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 750°C ,保温 4 小时,然后降至室温得到适用于含丙烯碳酸酯溶剂电解液的锂离子电池负极材料。

含 PC 溶剂电解液的锂离子电池负极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电池负极材料及其制备方法,特别是一种含丙烯碳酸酯 PC 溶剂电解液体系的锂离子电池负极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 自从 1990 年日本 Sony 公司率先研制成功锂离子电池并将其商品化以来,锂离子电池得到了迅猛发展。如今锂离子电池已经广泛地应用于民用及军用的各个领域。随着人们对锂离子电池研究的不断深入,作为电池负极的碳材料,由于具有安全性好和性价比高的优点,在材料种类及制备技术等方面都获得了迅速发展。与此同时,人们越来越注意到碳负极与电解液的相容性已经成为制约锂离子电池碳负极电化学性能的重要因素之一。

[0003] 目前商品化锂离子电池的负极材料均为碳材料,主要是石油焦炭和石墨类材料,其中天然石墨因其高的充放电容量、良好的充放电平台、来源广泛、成本低而得到广泛应用。但由于天然石墨的石墨化程度较高,碳微晶的边缘和底面之间的晶体结构及其他物理化学性质差别较大,而用于锂离子电池的极性非质子溶剂在电池首次充电过程中不可避免地在碳负极表面反应形成覆盖在负极表面的钝化层,称之为固体电解质中间相 SEI 膜。天然石墨的结构特点使其与电解液反应的不均匀性较强,而电解液的分解反应主要发生在碳微晶的边缘部分。所以生成的钝化膜的致密性较差,在充电过程中,易发生溶剂化锂离子的共嵌入,引起石墨层的膨胀和崩溃,增大了不可逆容量。这种现象在含有丙烯碳酸酯 PC 溶剂电解液体系的电池中表现得更为明显,因为天然石墨在含有 PC 溶剂的电解液中充电时,电量会大量消耗于高电位下: $0.8 \sim 1.2V$ vs. Li/Li^+ 溶剂的不断分解,几乎不能发生 Li^+ 的嵌入,称之为石墨材料与 PC 类溶剂的相容性较差。同时,为了改善电池的高低温性能,又必须在电解液中加入 PC 溶剂,这样就限制了石墨的应用范围,制约了电池性能的进一步提高。

[0004] 为了改善石墨材料的电化学性能,人们通过各种方法对天然石墨进行改性和表面修饰。较好的改性处理方法是在高结晶度的石墨表面包覆一层非石墨类材料,如无定形碳,各种软炭或硬炭等,制备具有“核-壳”结构的复合材料,避免石墨核心与电解液的直接接触,阻止溶剂分解和溶剂分子的共嵌引起的石墨层状剥离,使溶剂的选择范围扩大。但是常规的包覆处理工艺由于需要破碎处理,易于造成包覆层的破坏,难以保证形成致密完整的包覆层。因此所制备的包覆石墨均不能用于含 PC 溶剂的电解液体系中。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种含 PC 溶剂电解液的锂离子电池负极材料及其制备方法,要解决的技术问题是使负极材料包覆层完整和致密,提高负极材料在含丙烯碳酸酯 PC 溶剂的电解液体系中的可逆比容量和循环稳定性。

[0006] 本发明采用以下技术方案:一种含 PC 溶剂电解液的锂离子电池负极材料,具有球形的基体石墨,基体石墨外包覆有包覆层,所述包覆层为有机物热解炭和导电碳的混合碳

材料,基体石墨晶体的层间含有插入的过渡金属元素。

[0007] 本发明基体石墨晶体的层间插入过渡金属元素量为基体石墨的 0.1 ~ 5% 原子比。

[0008] 本发明的过渡金属元素是 Ag、Cu、Cr、Fe、Co、Ni、V、Mn 或 Sn。

[0009] 本发明的包覆层厚度为 0.1 ~ 5 μm , 有机物热解炭及导电碳的比例是 1 ~ 25wt%。

[0010] 本发明的有机物热解炭是由水溶性的聚乙烯醇、丁苯橡胶乳、羧甲基纤维素, 有机溶剂系的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯或聚丙烯腈有机物经高温碳化所形成的热解炭。

[0011] 本发明的导电碳为乙炔黑、碳纳米管、碳微球、碳纤维或导电碳黑。

[0012] 本发明负极材料的平均粒径为 5 ~ 60 μm , 长径比在 1.1 ~ 4.0 之间, 振实密度为 0.7 ~ 1.5 g/cm^3 , 比表面积为 0.5 ~ 4.0 m^2/g , 石墨晶体层间距 d_{002} 在 0.3358 ~ 0.3380 nm 之间, 在石墨晶体的 c 轴方向上的晶体尺寸 L_c 为 50 ~ 150 nm , 在晶体基面方向的晶体尺寸 L_a 为 50 ~ 100 nm 。

[0013] 一种含 PC 溶剂电解液的锂离子电池负极材料的制备方法, 包括以下步骤: 一、将粒度 < 75 μm , 碳含量 95% 以上的原料石墨粉碎分级、整形和纯化处理制备得到碳含量 99.9% 以上的球形石墨, 具有球形或类球形的微观特征; 二、将球形石墨在浓度 0.1M 至 8M 的掺杂多价态过渡金属盐溶液或凝胶中浸渍 1 至 48 小时, 反应温度 25 至 100 $^{\circ}\text{C}$, 然后过滤、脱水烘干; 三、将烘干后的石墨粉与 1 ~ 30wt% 的有机物粘结剂、1 ~ 10wt% 导电碳混合包覆并干燥处理; 四、气相包覆低分子有机物热解炭; 五、将包覆石墨进行碳化处理或石墨化处理, 在保护气氛中加热 450 至 3000 $^{\circ}\text{C}$, 保温 1 至 10 小时, 然后降至室温。

[0014] 本发明的原料石墨是天然鳞片石墨、天然微晶石墨、人造石墨或中间相炭微球中一种或多种的混合。

[0015] 本发明的掺杂多价态过渡金属元素为 Ag、Cu、Cr、Fe、Co、Ni、V、Mn 或 Sn, 盐溶液或凝胶采用硝酸盐、硫酸盐、盐酸盐或含有掺杂元素的络盐溶液或凝胶。

[0016] 本发明的石墨粉在掺杂多价态过渡金属盐溶液或凝胶中浸渍时, 石墨粉与金属盐溶液或凝胶的固液重量比为 0.1 ~ 2。

[0017] 本发明的有机物粘结剂是水溶性的聚乙烯醇、丁苯橡胶乳、羧甲基纤维素, 有机溶剂系的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯或聚丙烯腈。

[0018] 本发明的有机物热解炭为水溶性的聚乙烯醇、丁苯橡胶乳、羧甲基纤维素, 有机溶剂系的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯或聚丙烯腈有机物经高温碳化所形成的热解炭。

[0019] 本发明的导电碳为乙炔黑、碳纳米管、碳微球、碳纤维或导电碳黑。

[0020] 本发明的混合包覆采用液相包覆、超声波辅助分散混合的方法, 超声波频率 40kHz ~ 28kHz、超声波功率为 50W ~ 3600W、超声处理时间为 1 分钟 ~ 30 分钟。

[0021] 本发明气相包覆低分子有机物热解炭的处理温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ ~ 1100 $^{\circ}\text{C}$, 处理时间 0.5 ~ 2h。

[0022] 本发明干燥处理的温度为 150 $^{\circ}\text{C}$ ~ 450 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0023] 本发明与现有技术相比, 基体石墨的包覆层为有机物热解炭及导电碳的混合碳材

料,基体石墨晶体的层间含有插入的过渡金属元素,使该电池负极材料具有优良的嵌、脱锂能力和循环稳定性,应用于含丙烯碳酸酯 PC 溶剂的电解液电池时负极材料可逆比容量大于 370mAh/g,首次循环库仑效率大于 94%,循环 500 次容量保持率大于 80%,还具有制备工艺简单、易于操作、成本低廉的优点。

附图说明:

[0024] 图 1 为球形化处理后的球形石墨的电镜照片。

[0025] 图 2 为本发明含 PC 溶剂电解液的锂离子电池负极材料实施例的电镜照片。

[0026] 图 3 为球形化处理后的球形石墨的 XRD 图。

[0027] 图 4 为本发明含 PC 溶剂电解液的锂离子电池负极材料实施例的 XRD 图。

具体实施方式

[0028] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步详细说明。

[0029] 本发明的含 PC 溶剂电解液的锂离子电池用负极材料,为球形的基体石墨和基体石墨外的包覆层所组成的复合石墨,球形石墨具有球形或近似球形的微观特征,包覆层为有机物热解炭及导电碳的混合碳材料,包覆层厚度为 0.1~5 μm ,有机物热解炭及导电碳的比例是 1~25wt%,在球形基体石墨晶体的层间含有插入的过渡金属元素 Ag、Cu、Cr、Fe、Co、Ni、V、Mn 或 Sn,过渡金属元素为基体石墨的 0.1~5%原子比。有机物热解炭是由水溶性的聚乙烯醇、丁苯橡胶乳 SBR、羧甲基纤维素 CMC 或有机溶剂系的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈等有机物经高温碳化所形成的热解炭;导电碳为乙炔黑、碳纳米管、碳微球、碳纤维或导电碳黑。

[0030] 本发明的含 PC 溶剂电解液的锂离子电池用负极材料具有平均粒径为 5~60 μm ,长径比在 1.1~4 之间,振实密度为 0.7~1.5g/cm³,比表面积为 0.5~4.0m²/g,石墨晶体层间距 d_{002} 在 0.3358~0.3380nm 之间,在石墨晶体的 c 轴方向上的晶体尺寸 L_c 为 50~150nm,在晶体基面方向的晶体尺寸 L_a 为 50~100nm 的微观特征。

[0031] 本发明的含 PC 溶剂电解液的锂离子电池用负极材料的制备方法,包括以下步骤:一、将粒度 < 75 μm ,碳含量 95%以上的原料石墨粉碎分级、整形和纯化处理制备得到碳含量 99.9%以上纯度的球形石墨,具有球形或类球形的微观特征;二、将球形石墨在浓度 0.1M 至 8M 的掺杂多价态过渡金属盐溶液或凝胶中浸渍 1 至 48 小时,反应温度 25 至 100℃,石墨粉与金属盐溶液或凝胶的固液重量比为 0.1~2,然后过滤、脱水烘干;三、将烘干后的石墨粉与 1~30wt%的有机物粘结剂、1~10wt%导电碳混合包覆并干燥处理,温度为 150℃~450℃;四、气相包覆低分子有机物热解炭,处理温度为 700℃~1100℃,处理时间 0.5~2h;五、将包覆石墨进行碳化处理或石墨化处理,在保护气氛中加热 450 至 3000℃,保温 1 至 10 小时,然后降至室温。

[0032] 本发明含 PC 溶剂电解液的锂离子电池用负极材料的制备方法所述的石墨粉是天然鳞片石墨、天然微晶石墨和人造石墨、中间相炭微球中任一种、任意两种、三种或四种的混合。多价态过渡金属元素为 Ag、Cu、Cr、Fe、Co、Ni、V、Mn 或 Sn,盐溶液或凝胶采用硝酸盐,硫酸盐、盐酸盐或含有掺杂元素的络盐溶液或凝胶。有机物热解炭为水溶性的聚乙烯醇、丁苯橡胶乳 SBR、羧甲基纤维素 CMC,有机溶剂系的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙

烯、聚偏氟乙烯或聚丙烯腈经高温炭化所形成的热解炭。导电碳为乙炔黑、碳纳米管、碳纤维、碳微球或导电碳黑。有机物粘结剂是水溶性的聚乙烯醇、丁苯橡胶乳 SBR、羧甲基纤维素 CMC, 有机溶剂系的聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈。

[0033] 本发明所述的混合包覆的方法采用液相包覆, 超声波辅助分散混合的方法, 超声波频率 40kHz ~ 28kHz、超声波功率为 50W ~ 3600W, 超声处理时间为 1 分钟 ~ 30 分钟

[0034] 本发明所述的纯化采用酸纯化法、氧化法和络和法纯化处理工艺, 碳化处理或石墨化处理采用本领域技术人员所熟知的隧道窑或石墨化炉, 保护性气体是氮气、氩气、真空或还原性气体。

[0035] 如图 1 所示, 石墨粉经过整形分级和球化处理呈球形、类球形或土豆形等较为规整的性状, 这种形状使石墨材料的比表面积减少、振实密度提高, 可以大幅度提高石墨作为锂离子电池负极材料的首次充放电性能, 包括较大的首次充放电容量, 较小的不可逆容量损失和较高的首次充放电效率。

[0036] 如图 2 所示, 本发明的含 PC 溶剂电解液的锂离子电池用负极材料是由球形石墨基体材料及其表面包覆的一层由有机物粘结剂、有机物热解炭及添加剂导电碳组成包覆层, 所共同组成的复合碳材料。所述的球形石墨基体材料由天然石墨粉、人造石墨粉或二者以一定的比例混合而成。其颗粒形状为近球形性或类球形、土豆形等较为规整的形状, 可以通过将天然石墨或人造石墨经过整形分级、球形化处理等一系列粉体加工处理工艺制备。上述的粘结剂、热解炭及添加剂均匀包覆在基体材料表面, 二者共同组成本发明的适用于含 PC 溶剂电解液体系的锂离子电池负极材料。

[0037] 本发明的含 PC 溶剂电解液的锂离子电池用负极材料具有颗粒的长径比在 1.1 ~ 4.0 之间。长径比采用下述方法定义, 如果单个颗粒的长轴尺寸为 a, 短轴尺寸为 b, 则长径比为 a/b, 本发明采用日本电子 JEOL JSM-6380LV 扫描电镜, 美国 Millitrac 颗粒图像分析仪测定。所述的长径比小于 1.1 时, 颗粒之间的接触面积减小, 降低了导电性; 颗粒的长径比大于 4.0 时, 颗粒之间结合的程度降低, 同样会恶化材料的快速充放电性能。本发明的含 PC 溶剂电解液的锂离子电池用负极材料的振实密度采用 Quantachrome AutoTap 振实密度仪测定。当粉体的振实密度小于 0.7g/cm³ 时, 材料具有较低的体积比容量; 粉体的振实密度大于 1.5g/cm³ 时, 采用天然石墨难于加工, 增大了材料的制备成本。

[0038] 本发明的含 PC 溶剂电解液的锂离子电池用负极材料还具有 0.5 ~ 4.0m²/g 的比表面积, 采用氮气吸附的 BET 法进行测定。通过调整材料的比表面积在合适的范围内, 可以改进电池的快速充放电性能和循环性能, 并减少首次充放电过程中的不可逆容量。所述的比表面积大于 4.0m²/g 时, 首次循环过程中不可逆容量损失加大, 而且恶化材料的加工性能, 负极制备时需要加入大量的粘结剂; 而比表面积小于 0.5m²/g, 电池的快速充放电性能和循环性能会受到不利的影响。

[0039] 本发明的含 PC 溶剂电解液的锂离子电池用负极材料具有石墨晶体层间距 d₀₀₂ 在 0.3358nm ~ 0.3380nm, 采用粉末 XRD 的宽角衍射法测定。在石墨晶体的层间距大于 0.3380nm 时, 石墨化程度减小, 减小了负极材料的充放电容量。

[0040] 本发明的含 PC 溶剂电解液的锂离子电池用负极材料具有在石墨晶体的 c 轴方向上的晶体尺寸 L_c 为 50 ~ 150nm, 在晶体基面方向的晶体尺寸 L_a 为 50 ~ 100nm。石墨微晶尺寸是在 c 轴方向测得的长度, 如果微晶尺寸小于 50nm, 石墨晶体的晶格结构缺陷发生的

几率增大,对提高锂离子在其中的嵌入容量有不利的影 响。微晶尺寸 La 大于 100nm,又影响了锂离子在石墨晶体中的扩散速度,进而不利于电池的大电流充放电。Lc 与 La 通过粉末 X 射线的宽角衍射法测定。

[0041] 本发明的石墨粉的平均颗粒直径是在通过激光衍射 / 散射方法测得的颗粒直径的体积累计分布曲线的 50% 累计处的值。如果平均颗粒直径小于 $5\ \mu\text{m}$,则石墨粉的比表面积增大,由此使充放电库仑效率降低。对于平均颗粒直径大于 $60\ \mu\text{m}$,锂离子在其中的扩散可能需要较长时间,由此影响了放电性能,特别是大电流性能或低温放电性能。由此本发明的复合石墨粉的平均颗粒直径在 $5\sim 60\ \mu\text{m}$ 较好。而且石墨粉最好不含有对大电流或低温放电性能有不利影响的大于 $75\ \mu\text{m}$ 的粗颗粒,也不含有不利于提高初始充放电效率的小于 $5\ \mu\text{m}$ 的细颗粒。此外,如果含有粗颗粒的石墨粉作为负极材料制作负极板卷绕后装入电池壳时,集中应力易于施加到粗颗粒上,可能刺破隔膜引起正负极之间产生内部短路,对于粒度分布较宽的的不规则形状的石墨粉,这个问题更可能发生。如果石墨粉的平均颗粒直径大于 $60\ \mu\text{m}$,那么包含不规则形状颗粒的可能性会增大。本发明的含 PC 溶剂电解液体系的锂离子电池用负极材料具有平均颗粒直径 $5\sim 60\ \mu\text{m}$,采用英国 Malvern Mastersizer 2000 激光粒度分析仪测定。

[0042] 由球形石墨基体及其表面包覆层组成的复合石墨作为锂离子电池负极材料,不容易造成石墨晶体的 c 轴的在平行于集流体方向的定向排列,锂离子进入和脱出石墨层间的阻力减小,因此改进了锂离子电池的快速充放电性能和循环性能。

[0043] 为实现发明目的,本发明对球形石墨进行了掺杂和表面改性及复合包覆处理。将经过粉化整形和纯化处理后的石墨粉加入到含有要掺杂的多价态过渡金属元素的盐溶液或凝胶中浸渍处理浸渍 1 至 48 小时,盐溶液或凝胶的浓度为 0.1M 至 8M,石墨粉与金属盐溶液或凝胶固液重量比 0.1 至 2,反应温度 25 至 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,并过滤、脱水烘干。实施例中掺杂的多价态过渡金属元素为 Ag、Cu、Cr、Fe、Co、Ni、V、Mn、Sn 等其中的一种。

[0044] 本发明的实施例里仅列举了过渡金属元素 Ag、Cu、Cr、Fe、Co、Ni、V、Mn 和 Sn 掺杂到石墨中的情形,Ag、Cu、Cr、Fe、Co、Ni、V、Mn 和 Sn 与元素周期表中的所有过渡金属元素具有提高了复合碳负极材料的充放电容量和循环性能作用,掺杂时均可以增大石墨晶体的层间距,并改变锂离子与石墨的结合能,因此可以推论出对于其他的多价态过渡金属元素同样适用于本发明。

[0045] 如图 2 所示,本发明的含 PC 溶剂电解液的锂离子电池用负极材料,是具有核、壳结构的一种复合石墨材料,其中复合石墨的核心是一种球形石墨微粒,具有球形或近似球形的微观特征,外包覆层是一层有机物热解炭和导电碳组成包覆层,改善了石墨材料与电解液的相容性。在石墨的层间含有插入的过渡金属元素,插入的过渡金属元素增大了石墨的晶体层间距,有利于锂离子的嵌入和脱出,增大了负极材料的容量和大电流充放电能力,并且较大的石墨晶体层间距减少了反复充放电过程中引起的石墨的膨胀收缩量,避免了石墨结构的破坏和剥落。改善了循环性能。如图 3、图 4 所示,由 XRD 分析结果看出,过渡金属元素插入石墨层间使石墨晶体的层间距增大,由原来的层间距 d_{002} 在 0.3358nm 增加到 0.3376nm。

[0046] 将一种或多种石墨粉与粘结剂、导电碳混合包覆的方法不特别限定,任何公知的混炼造粒设备均可使用。混合包覆采用液相包覆,超声波辅助分散的方法制得湿态混合料,

超声波频率 40kHz ~ 28kHz, 超声波功率为 50W ~ 3600W, 超声处理时间为 1 分钟 ~ 30 分钟。之后进行干燥处理, 干燥处理的温度选择在 150°C ~ 450°C, 当干燥温度低于 150°C 时, 粉体干燥速度较慢, 干燥效果较差, 易于造成颗粒之间的相互粘连, 影响生产效率和产品质量; 当干燥温度高于 450°C 时, 会造成包覆层碳化或氧化, 影响包覆效果。之后将上述粉体在 700°C ~ 1100°C 表面气相包覆低分子有机物热解炭处理, 采用常规气相包覆处理方法进行, 将基体材料置入封闭式高温反应室内, 通入低分子有机物, 如甲烷、乙炔、苯蒸气等气体, 高温下保持一定的时间。随后, 对上述混合料进行碳化或石墨化处理, 本发明的复合碳负极材料也可不经过石墨化处理, 但必须经过低温碳化处理。所述的碳化或石墨化在非氧化气氛中进行, 例如, 在氮气、氩气、氦气、氟气或上述气体的混合气体、真空或还原气氛中进行。碳化温度在 450°C ~ 1500°C 进行, 石墨化温度为 2200°C ~ 3000°C。如果石墨化温度低于 2200°C, 则石墨晶体不能充分的生长, 部分非碳类杂质仍保留在石墨中, 这样会影响充放电容量; 如果石墨化温度过高, 则制造成本增加, 也容易引起石墨的升华而影响收率。

[0047] 经上述处理后得到的适用于含 PC 溶剂电解液体系的锂离子电池用负极材料, 其平均粒径 D_{50} 为 5 ~ 60 μm , 长径比 1.1 ~ 4.0 之间, 振实密度为 0.7 ~ 1.5 g/cm^3 , 比表面积 BET 为 0.5 ~ 4.0 m^2/g 。以上比表面积采用氮气置换的 BET 法测出, 平均粒径由 Malvern 激光粒度仪测出, 振实密度采用 Quantachrome AutoTap 振实密度仪测得。同时上述材料还具有石墨晶体层间距 d_{002} 在 0.3358nm ~ 0.3380nm, 石墨晶体的 c 轴方向上的晶体尺寸 L_c 为 50 ~ 150nm, 在晶体基面方向的晶体尺寸 L_a 为 50 ~ 100nm。采用粉末 XRD 的宽角衍射法测定。

[0048] 实施例 1, 将平均粒径 18 μm , 固定碳含量为 99.96% 的球形天然石墨 200 克, 加入到浓度 0.1M 的 AgNO_3 溶液中在 100°C 的温度下浸渍处理 1 小时, 固液比 0.1, 经过滤、洗涤、烘干后, 将上述石墨 191 克、碳纤维 4 克与含 5 克丁苯橡胶乳 SBR 的水溶液混合 2 小时, 采用频率 40kHz、功率为 50W 的超声波处理 10 分钟, 200°C 温度下干燥处理, 将上述材料置入封闭式高温反应室内, 通入甲烷气体, 1000°C 处理 0.5 小时。所得粉料在氮气保护下, 以 10°C / 分钟的速率升温至 1000°C, 保温 2 小时, 然后降至室温得到复合石墨。

[0049] 所得复合石墨按下述方法制备电极: 称取 96 克复合石墨, 2.5 克 SBR, 1.5 克 CMC, 加入适量的纯水分散剂混合均匀后, 制成电极, 以锂为对电极, 1M LiPF_6 (EC : DMC : EMC : PC = 1 : 1 : 1 : 1, v/v) 溶液为电解液, 聚丙烯微孔膜为隔膜, 组装成模拟电池, 以 0.5 mA/cm^2 的电流密度进行恒流充放电实验, 充放电电压为 0 ~ 2.0 伏, 测试复合石墨可逆比容量。循环性能采用成品电池测试, 以 LiCoO_2 为正极, 1M LiPF_6 (EC : DMC : EMC : PC = 1 : 1 : 1 : 1, v/v) 溶液为电解液, 聚丙烯微孔膜为隔膜, 组装成成品电池, 以 1C 的速率进行充放电试验, 充放电电压限制在 4.2 ~ 3.0 伏, 测试电池循环 500 次的容量保持率 C_{500}/C_1 。

[0050] 实施例 2, 将平均粒径 15 μm , 固定碳含量为 99.96% 的球形天然石墨 200 克, 加入到浓度 8M 的 AgNO_3 溶液中在 25°C 的温度下浸渍处理 48 小时, 固液比 2, 经过滤、洗涤、烘干后, 将上述石墨 135 克、碳微球 5 克与含 60 克聚乙烯醇的水溶液混合 2 小时, 采用频率 28kHz、功率为 3600W 的超声波处理 5 分钟, 180°C 温度下干燥处理, 将上述材料置入封闭式高温反应室内, 通入苯蒸气, 800°C 处理 1 小时。所得粉料氮气保护下以 1°C / 分钟的速率升温至 450°C, 保温 10 小时, 然后降至室温得到复合石墨。所得复合石墨按照与实施例 1 相同

的方法制备电极、进行电化学性能测试。

[0051] 实施例 3:将平均粒径 $45\ \mu\text{m}$, 固定碳含量为 99.9% 的人造石墨 200 克, 加入到浓度 1M 的 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中在 25°C 的温度下浸渍处理 48 小时, 固液比 0.5, 经过滤、洗涤、烘干后, 将上述石墨 188 克、乙炔黑 2 克与含 10 克聚甲基丙烯酸甲酯的甲苯溶液混合 2 小时, 采用频率 28kHz、功率为 3600W 的超声波处理 5 分钟, 180°C 温度下干燥处理, 将上述材料置入封闭式高温反应室内, 通入乙炔气体, 1000°C 处理 2 小时。所得粉料在氩气保护下以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 3000°C , 保温 1 小时, 然后降至室温得到复合石墨。所得复合石墨按照与实施例 1 相同的方法制备电极、进行电化学性能测试。

[0052] 实施例 4:将平均粒径 $22\ \mu\text{m}$, 固定碳含量为 99.9% 的球形天然石墨 200 克, 加入到浓度 1M 的 SnCl_4 溶液中在 60°C 的温度下浸渍处理 24 小时, 固液比 0.1, 经过滤、洗涤、烘干后, 将上述石墨 185 克、碳纳米管 5 克与含 10 克聚偏氟乙烯的 NMP 溶液混合 2 小时, 采用频率 35kHz、功率为 2500W 的超声波处理 15 分钟, 250°C 温度下干燥处理, 将上述材料置入封闭式高温反应室内, 通入苯蒸气, 700°C 处理 2 小时。所得粉料氮气保护下以 $10^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 1000°C , 保温 2 小时, 然后降至室温得到复合石墨。所得复合石墨按照与实施例 1 相同的方法制备电极、进行电化学性能测试。

[0053] 实施例 5, 将平均粒径 $25\ \mu\text{m}$, 固定碳含量为 99.9% 的石墨化中间相炭微球 200 克, 加入到浓度 1M 的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中在 80°C 的温度下浸渍处理 24 小时, 固液比 0.5, 经过滤、洗涤、烘干后, 将上述石墨 140 克、乙炔黑 2 克与含 60 克聚乙烯醇的水溶液混合 2 小时, 采用频率 40kHz、功率为 50W 的超声波处理 25 分钟, 350°C 温度下干燥处理, 将上述材料置入封闭式高温反应室内, 通入甲烷气体, 1100°C 处理 0.5 小时。所得粉料氮气保护下以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 2000°C , 保温 10 小时, 然后降至室温得到复合石墨。所得复合石墨按照与实施例 1 相同的方法制备电极、进行电化学性能测试。

[0054] 实施例 6, 将平均粒径 $12\ \mu\text{m}$, 固定碳含量为 99.9% 的球形天然石墨 200 克, 加入到浓度 1M 的 V_2O_5 的氨水溶液中在 80°C 的温度下浸渍处理 24 小时, 固液比 0.5, 经过滤、洗涤、烘干后, 将上述石墨 178 克、导电碳黑 Super-P 2 克与含 20 克羧甲基纤维素的水溶液混合 2 小时, 采用频率 28kHz、功率为 3600W、超声波处理 1 分钟, 220°C 温度下干燥处理, 将上述材料置入封闭式高温反应室内, 通入甲烷气体, 800°C 处理 1 小时。所得粉料氮气保护下以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 900°C , 保温 3 小时, 然后降至室温得到复合石墨。所得复合石墨按照与实施例 1 相同的方法制备电极、进行电化学性能测试。

[0055] 实施例 7, 将平均粒径 $5\ \mu\text{m}$, 固定碳含量为 99.9% 的球形天然石墨 200 克, 加入到浓度 1M 的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液中在 80°C 的温度下浸渍处理 24 小时, 固液比 0.5, 经过滤、洗涤、烘干后, 将上述石墨 180 克、乙炔黑 2 克与含 20 克聚丙烯腈的有机溶剂混合 2 小时, 采用频率 40kHz、功率为 50W 的超声波处理 20 分钟, 120°C 温度下干燥处理, 将上述材料置入封闭式高温反应室内, 通入甲烷气体, 1000°C 处理 0.5 小时。所得粉料氮气保护下以 $5^\circ\text{C}/\text{分钟}$ 的速率升温至 1100°C , 保温 2 小时, 然后降至室温得到复合石墨。所得复合石墨按照与实施例 1 相同的方法制备电极、进行电化学性能测试。

[0056] 实施例 8, 将平均粒径 $17\ \mu\text{m}$, 固定碳含量为 99.9% 的球形天然石墨 200 克, 加入到浓度 1M 的 AgNO_3 溶液中在 80°C 的温度下浸渍处理 24 小时, 固液比 0.5, 经过滤、洗涤、烘干后, 将上述石墨 170 克、碳纳米管 5 克与含 25 克聚苯乙烯混合 2 小时, 采用频率 40kHz、

功率为 50W 的超声波处理 30 分钟, 300°C 温度下干燥处理, 将上述材料置入封闭式高温反应室内, 通入苯蒸气, 700°C 处理 0.5 小时。所得粉料氮气保护下以 3°C / 分钟的速率升温至 800°C, 保温 4 小时, 然后降至室温得到复合石墨。所得复合石墨按照与实施例 1 相同的方法制备电极、进行电化学性能测试。

[0057] 实施例 9, 将平均粒径 17 μm , 固定碳含量为 99.9% 的球形天然石墨 200 克, 加入到浓度 1M 的 CoSO_4 溶液中在 80°C 的温度下浸渍处理 24 小时, 固液比 0.5, 经过滤、洗涤、烘干后, 将上述石墨 170 克、碳纳米管 5 克与含 25 克聚四氟乙烯乳液混合 2 小时, 采用频率 40kHz、功率为 50W 的超声波处理 30 分钟, 150°C 温度下干燥处理, 将上述材料置入封闭式高温反应室内, 通入苯蒸气, 700°C 处理 0.5 小时。所得粉料氮气保护下以 3°C / 分钟的速率升温至 800°C, 保温 4 小时, 然后降至室温得到复合石墨。所得复合石墨按照与实施例 1 相同的方法制备电极、进行电化学性能测试。

[0058] 实施例 10, 将平均粒径 5 μm , 固定碳含量为 99.9% 的球形天然石墨 200 克, 加入到浓度 1M 的 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液中在 80°C 的温度下浸渍处理 24 小时, 固液比 0.5, 经过滤、洗涤、烘干后, 将上述石墨 180 克、乙炔黑 2 克与含 20 克聚丙烯腈的有机溶剂混合 2 小时, 采用频率 40kHz、功率为 50W 的超声波处理 20 分钟, 450°C 温度下干燥处理, 将上述材料置入封闭式高温反应室内, 通入甲烷气体, 1000°C 处理 0.5 小时。所得粉料氮气保护下以 5°C / 分钟的速率升温至 1100°C, 保温 2 小时, 然后降至室温得到复合石墨。所得复合石墨按照与实施例 1 相同的方法制备电极、进行电化学性能测试。

[0059] 实施例 11, 将平均粒径 15 μm , 固定碳含量为 99.96% 的球形天然石墨 200 克, 加入到浓度 1M 的 MnSO_4 溶液中在 60°C 的温度下浸渍处理 48 小时, 固液比 2, 经过滤、洗涤、烘干后, 将上述石墨 135 克、碳微球 5 克与含 60 克聚乙烯醇的水溶液混合 2 小时, 采用频率 28kHz、功率为 3600W 的超声波处理 5 分钟, 180°C 温度下干燥处理, 将上述材料置入封闭式高温反应室内, 通入苯蒸气, 800°C 处理 1 小时。所得粉料氮气保护下以 1°C / 分钟的速率升温至 750°C, 保温 4 小时, 然后降至室温得到复合石墨。所得复合石墨按照与实施例 1 相同的方法制备电极、进行电化学性能测试。

[0060] 比较例: 将粒度 18 μm 、含碳量 99.9% 的天然石墨作为负极活性材料按照与实施例 1 相同的方法制备电极、进行电化学性能测试。

[0061] 将上述实施例和比较例测得的电化学性能列于表 1。

[0062] 由实验得知, 本发明的含 PC 溶剂电解液的锂离子电池负极材料具有优异的电化学性能, 它使电池性能得到了有效提升。可广泛用于移动电话、笔记本电脑、摄录一体机等便携式电动仪器、工具, 可制成大小不同的各种形状, 适用于各种用电领域。

[0063] 表 1 实施例中测得锂离子电池用负极材料的电化学性能比较

[0064]

序号	粒度 D_{50} μm	振实密度 g/cm^3	比表面积 m^2/g	首次充电容 量 mAh/g	首次放电容 量 mAh/g	500 次循环 容量保持率 %
实施例 1	18.395	1.032	1.734	398	375	85.1

实施例 2	15.364	1.006	2.354	401	378	84.3
实施例 3	45.321	1.235	0.828	393	372	81.4
实施例 4	22.035	1.124	1.458	390	371	81.3
实施例 5	16.352	1.162	2.225	390	370	82.3
实施例 6	12.912	1.131	2.435	392	371	83.4
实施例 7	6.035	1.026	3.687	402	383	81.3
实施例 8	17.952	0.795	2.131	395	371	85.1
实施例 9	17.091	0.798	2.256	398	373	84.6
实施例 10	6.032	1.024	3.697	406	375	80.3
实施例 11	15.073	1.016	2.343	402	370	83.9
比较例	17.931	1.017	5.321	362	321	45.6

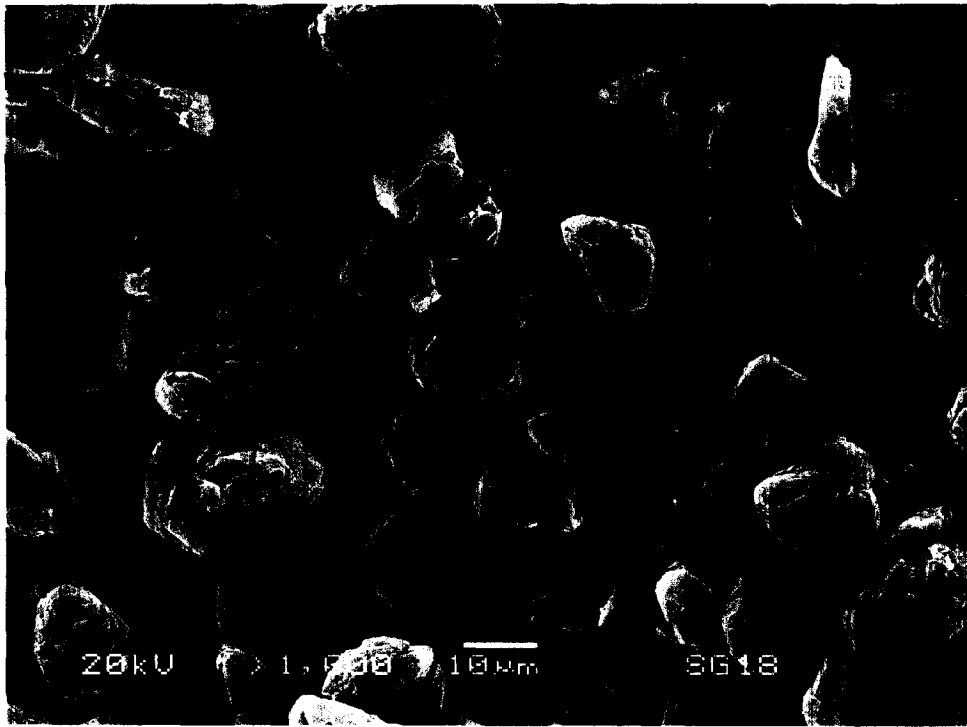


图 1



图 2

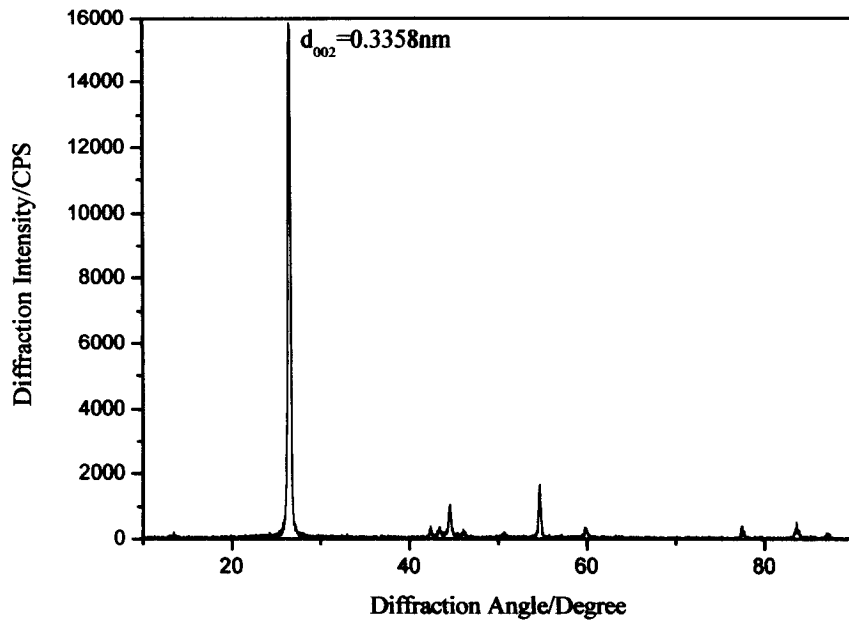


图 3

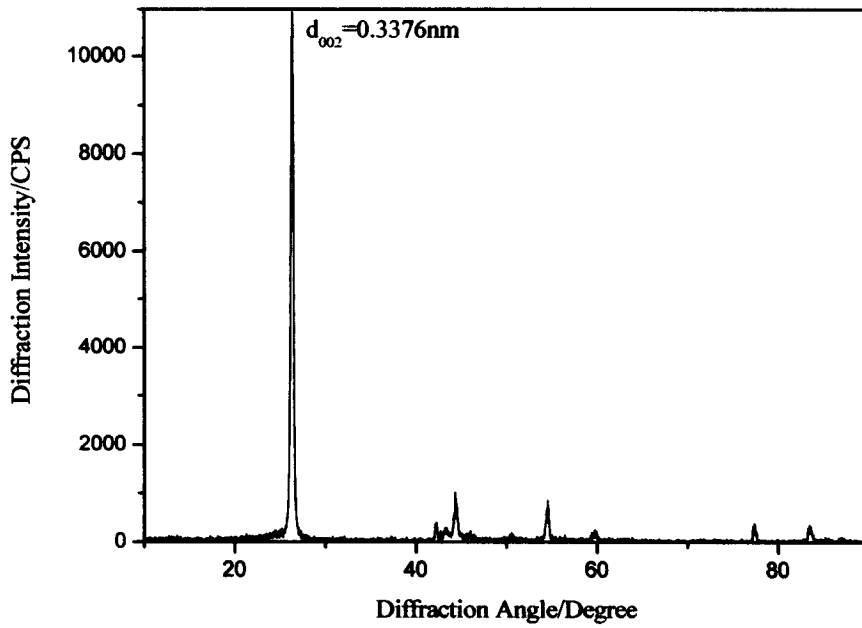


图 4