



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101887966 B

(45) 授权公告日 2012. 12. 05

(21) 申请号 201010203768. 0

(22) 申请日 2010. 06. 18

(73) 专利权人 深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司

地址 518055 广东省深圳市宝安区公明镇上村莲塘工业城 A8 栋

(72) 发明人 岳敏 汪福明 闫慧青 邓明华 薛嘉渔

(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 4/133 (2010. 01)

H01M 4/1393 (2010. 01)

(56) 对比文件

US 5595838 A, 1997. 01. 21, 全文.

CN 101572302 A, 2009. 11. 04, 说明书第 1 页

第 3 段至最后 1 段.

CN 101209831 A, 2008. 07. 02, 全文.

CN 1304187 A, 2001. 07. 18, 说明书第 2 页最后 1 段至第 3 页最后 1 段.

审查员 朱科

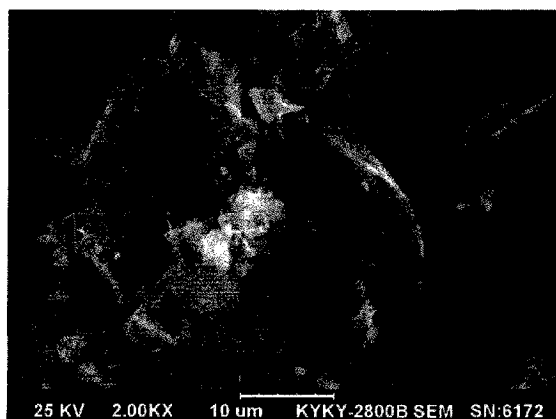
权利要求书 2 页 说明书 9 页 附图 3 页

(54) 发明名称

锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法,要解决的技术问题是提高首次库伦效率。本发明的锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法包括:固化、热解、粉碎、包覆。本发明与现有技术相比,利用在树脂中添加固化剂和掺杂物进行固化做碳源,经热解、包覆,得到的复合硬碳负极材料,在 0.2C 时,首次可逆容量为 455. 2mAh/g 以上,首充库伦效率为 79. 4% 以上,具有高容量、高的首次库伦效率,能够满足高容量、高倍率、优异的高低温循环性能的锂离子电池对负极材料充放电性能的要求,生产成本低,适合工业化生产。



1. 一种锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法,包括以下步骤:一、将热塑性树脂在空气中、常温下固化 3 ~ 50h,得到固态前躯体;二、将前躯体以 0.1 ~ 3°C/min 的升温速度升温到 150°C ~ 450°C,低温预烧 2 ~ 24h,自然降温至室温;三、以 0.3 ~ 10°C/min 的升温速度升温到 560 ~ 1500°C,热解 0.5 ~ 7.5h,自然降温至室温,制得硬碳;四、将硬碳进行球磨或粉碎,得到粒度为 1 ~ 60 μm 的硬碳基体;五、在硬碳基体中按硬碳基体前驱体质量的 1 ~ 15%,加入包覆物的前躯体,以 1400 ~ 3500r/min 的转速混合 20 ~ 50min,然后以 1 ~ 7.5°C/min 的升温速度升温到 500 ~ 1500°C,时间为 2 ~ 8h,进行包覆物热解处理,自然降温至室温,得到锂离子电池复合硬碳负极材料;所述热塑性树脂为丙烯酸树脂、聚氯乙烯、聚碳酸酯、环氧树脂、酚醛树脂和聚甲醛的一种以上;所述包覆物的前躯体为酚醛树脂、羧甲基纤维素、沥青、乙基甲基碳酸酯、聚乙烯醇、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、丁苯橡胶、聚氯乙烯、聚乙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丁二酸乙二醇酯、聚癸二酸乙二醇、聚乙二醇亚胺、聚乙炔、聚对苯、聚苯胺、聚吡咯、聚并苯、聚间苯二胺、聚噻吩、聚对苯撑乙烯、聚噻吩、聚酰亚胺和聚苯硫醚的一种以上。

2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法,其特征在于:所述低温预烧后进行粉碎,得到粒度为 1 ~ 60 μm 的粉末状。

3. 根据权利要求 2 所述的锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法,其特征在于:所述低温预烧、热解、包覆物热解处理在氮气的保护下进行,氮气流量为 0.1 ~ 0.4m³/h。

4. 根据权利要求 3 所述的锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法,其特征在于:所述固化按质量比在 25% 至小于 100% 的热塑性树脂中添加大于 0 至小于等于 75% 的固化剂,搅拌均匀,在空气中、常温下固化 3 ~ 50h,得到固态前躯体;所述固化剂为己二胺、间苯二胺、苯胺甲醛树脂、聚酰胺树脂、邻苯二甲酸酐和苯磺酸的一种以上。

5. 根据权利要求 4 所述的锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法,其特征在于:所述低温预烧并进行粉碎后,在粉末状内按质量比大于 0 至小于等于 15% 的比例,加入掺杂物,转速为 1000 ~ 3000r/min,时间为 26 ~ 120min;所述掺杂物是金属单质、非金属单质、金属化合物和非金属化合物的一种以上;所述金属单质为铜、铅、镉、锡、钴和镍的一种以上;所述金属化合物为氧化锡,氧化钴、氧化镍、磷酸钠、磷酸二氢钠、乙酸锡、氯化锡、碳酸钴、氢氧化铜、氢氧化钴、氢氧化锡和氢氧化镍的一种以上;所述非金属单质为硅、硫和硼的一种以上;所述非金属化合物为二氧化硅、五氧化二磷、硼酸、硅酸、磷酸、磷酸二氢铵、磷酸铵、硫酸铵、有机硅树脂和乙二醇硼酸酯的一种以上。

6. 根据权利要求 4 所述的锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法,其特征在于:所述固化按质量比,在 25% 至小于 100% 的热塑性树脂中,添加大于 0 至小于等于 75% 的固化剂,大于 0 至小于等于 15% 的掺杂物,混合搅拌,转速为 2000 ~ 4500r/min,时间为 10 ~ 120min,在空气中、常温下固化 3 ~ 50h,得到前躯体;所述掺杂物是金属单质、非金属单质、金属化合物和非金属化合物的一种以上;所述金属单质为铜、铅、镉、锡、钴和镍的一种以上;所述金属化合物为氧化锡,氧化钴、氧化镍、磷酸钠、磷酸二氢钠、乙酸锡、氯化锡、碳酸钴、氢氧化铜、氢氧化钴、氢氧化锡和氢氧化镍的一种以上;所述非金属单质为硅、硫和硼的一种以上;所述非金属化合物为二氧化硅、五氧化二磷、硼酸、硅酸、磷酸、磷酸二氢铵、磷酸铵、硫酸铵、有机硅树脂和乙二醇硼酸酯的一种以上。

7. 根据权利要求 4 所述的锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法,其特征在于:所

述低温预烧后,按质量比大于0至小于等于15%的比例,加入掺杂物,转速为1000~3000r/min,时间为26~120min;所述掺杂物是金属单质、非金属单质、金属化合物和非金属化合物的一种以上;所述金属单质为铜、铅、镉、锡、钴和镍的一种以上;所述金属化合物为氧化锡,氧化钴、氧化镍、磷酸钠、磷酸二氢钠、乙酸锡、氯化锡、碳酸钴、氢氧化铜、氢氧化钴、氢氧化锡和氢氧化镍的一种以上;所述非金属单质为硅、硫和硼的一种以上;所述非金属化合物为二氧化硅、五氧化二磷、硼酸、硅酸、磷酸、磷酸二氢铵、磷酸铵、硫酸铵、有机硅树脂和乙二醇硼酸酯的一种以上。

8. 一种锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法,包括以下步骤:一、按质量比将85%至小于100%的热塑性树脂,大于0至小于等于15%的掺杂物,混合搅拌,转速为2000~4500r/min,时间为10~120min,在空气中、常温下固化1~6h,得到固态前躯体;二、将前躯体以0.1~7°C/min的升温速度升温到150°C~450°C,低温预烧3~24h,自然降温至室温;三、以0.3~10°C/min的升温速度升温到560~1500°C,热解0.5~7.5h,自然降温至室温,制得硬碳;四、将硬碳进行球磨或粉碎,得到粒度为1~60 μ m的硬碳基体;五、在硬碳基体中按硬碳基体前驱物质量的1~15%,加入包覆物的前躯体,以1400~3500r/min的转速混合20~50min,然后以1~7.5°C/min的升温速度升温到500~1500°C,时间为2~8h,进行包覆物热解处理,自然降温至室温,得到锂离子电池复合硬碳负极材料;所述热塑性树脂为丙烯酸树脂、聚氯乙烯、聚碳酸酯、环氧树脂、酚醛树脂和聚甲醛的一种以上;所述掺杂物是金属单质、非金属单质、金属化合物和非金属化合物的一种以上;所述金属单质为铜、铅、镉、锡、钴和镍的一种以上;所述金属化合物为氧化锡,氧化钴、氧化镍、磷酸钠、磷酸二氢钠、乙酸锡、氯化锡、碳酸钴、氢氧化铜、氢氧化钴、氢氧化锡和氢氧化镍的一种以上;所述非金属单质为硅、硫和硼的一种以上;所述非金属化合物为二氧化硅、五氧化二磷、硼酸、硅酸、磷酸、磷酸二氢铵、磷酸铵、硫酸铵、有机硅树脂和乙二醇硼酸酯的一种以上;所述包覆物的前躯体为酚醛树脂、羧甲基纤维素、沥青、乙基甲基碳酸酯、聚乙烯醇、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、丁苯橡胶、聚氯乙烯、聚乙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丁二酸乙二醇酯、聚癸二酸乙二醇、聚乙二醇亚胺、聚乙炔、聚对苯、聚苯胺、聚吡咯、聚并苯、聚间苯二胺、聚噻吩、聚对苯撑乙烯、聚噻吩、聚酰亚胺和聚苯硫醚的一种以上。

锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电池负极材料及其制备方法，特别是一种锂离子电池负极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着信息时代多功能便携式电子设备的需求日益增长，以及电动车的快速发展，研发高比能量、高倍率、高安全性、长寿命、低成本的新型锂电池电极材料已经成为目前国际上重要的前沿研究领域。现有技术较为成功的碳负极材料有人造石墨、中间相碳微球 MCMB、石油焦炭。但其 372mAh/g 的比容量过低，越来越不能满足要求，而且脆弱结构会导致很有限的稳定性，对电解液也高度敏感。因而，人们把注意力转移到其他碳材料上，例如软碳、硬碳。其中硬碳以其无规排序所具有的较高容量、低造价和优良循环性能引起了人们的极大兴趣。硬碳是指难石墨化的碳，是高分子聚合物的热解碳，这类碳具有较高的比容量。Sony 公司于 1991 年开发了使用聚糠醇 PFA 热裂解制得的硬碳作为负极材料的锂离子电池。但是其首次充、放电效率低，仅为 45% 左右。

发明内容

[0003] 本发明的目的是提供一种锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法，要解决的技术问题是提高首次库伦效率。

[0004] 本发明采用以下技术方案：一种锂离子电池复合硬碳负极材料，所述锂离子电池复合硬碳负极材料的硬碳基体外包覆有包覆物，所述硬碳基体前驱物包括热塑性树脂，热解形成硬碳基体；所述热塑性树脂为丙烯酸树脂、聚氯乙烯、聚碳酸酯、环氧树脂、酚醛树脂和聚甲醛的一种以上；所述包覆物的前驱体为有机物环氧树脂、酚醛树脂、羧甲基纤维素、沥青、乙基甲基碳酸酯、聚乙烯醇、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、丁苯橡胶、聚氯乙烯、聚乙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丁二酸乙二醇酯、聚癸二酸乙二醇、聚乙二醇亚胺、聚乙炔、聚对苯、聚苯胺、聚吡咯、聚并苯、聚间苯二胺、聚噻吩、聚对苯撑乙烯、聚噻吩、聚丙烯腈、聚酰亚胺和聚苯硫醚的一种以上，热解形成包覆物，包覆物前驱体质量为硬碳基体前驱物质量的 1 ~ 15%。

[0005] 本发明的硬碳基体前驱物包括以下质量比：25% 至小于 100% 的热塑性树脂，大于 0 至小于等于 75% 的固化剂，热解形成硬碳基体；所述固化剂为己二胺、间苯二胺、苯胺甲醛树脂、聚酰胺树脂、邻苯二甲酸酐和苯磺酸的一种以上。

[0006] 本发明的硬碳基体前驱物由以下质量比组成：25% 至小于 100% 的热塑性树脂，大于 0 至小于等于 75% 的固化剂，大于 0 至小于等于 15% 的掺杂物，热解形成硬碳基体；所述掺杂物是金属单质、非金属单质、金属化合物和非金属化合物的一种以上；所述金属单质为铜、铅、锑、锡、钴和镍的一种以上；所述金属化合物为氧化锡、氧化钴、氧化镍、磷酸钠、磷酸二氢钠、乙酸锡、氯化锡、碳酸钴、氢氧化铜、氢氧化钴、氢氧化锡和氢氧化镍的一种以上；所述非金属单质为硅、硫和硼的一种以上；所述非金属化合物为二氧化硅、五氧化二磷、硼

酸、硅酸、磷酸、磷酸二氢铵、磷酸铵、硫酸铵、有机硅树脂和乙二醇硼酸酯的一种以上。

[0007] 本发明的硬碳基体前驱物由以下质量比组成：85%至小于100%的热塑性树脂，大于0至小于等于15%的掺杂物，热解形成硬碳基体；所述掺杂物是金属单质、非金属单质、金属化合物和非金属化合物的一种以上；所述金属单质为铜、铅、镉、锡、钴和镍的一种以上；所述金属化合物为氧化锡、氧化钴、氧化镍、磷酸钠、磷酸二氢钠、乙酸锡、氯化锡、碳酸钴、氢氧化铜、氢氧化钴、氢氧化锡和氢氧化镍的一种以上；所述非金属单质为硅、硫和硼的一种以上；所述非金属化合物为二氧化硅、五氧化二磷、硼酸、硅酸、磷酸、磷酸二氢铵、磷酸铵、硫酸铵、有机硅树脂和乙二醇硼酸酯的一种以上。

[0008] 本发明的锂离子电池复合硬碳负极材料形状为块状细小颗粒，具有多孔结构，孔径为0.2~100nm，孔隙率为9~19%，002晶面的层间距在0.338~0.475nm之间，粒度范围为0.5~90 μ m，比表面积为1.9~75.3m²/g，真实密度为1.54~2.35g/cm³，振实密度为0.88~1.43g/cm³，其炭C元素的含量不少于90.5%。

[0009] 一种锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法，包括以下步骤：一、将热塑性树脂在空气中、常温下固化3~50h，得到固态前驱体；二、将前驱体以0.1~3 $^{\circ}$ C/min的升温速度到150 $^{\circ}$ C~450 $^{\circ}$ C，低温预烧2~24h，自然降温至室温；三、以0.3~10 $^{\circ}$ C/min的升温速度到560~1500 $^{\circ}$ C，热解0.5~7.5h，自然降温至室温，制得硬碳；四、将硬碳进行球磨或粉碎，得到粒度为1~60 μ m的硬碳基体；五、在硬碳基体中按硬碳基体前驱物质量的1~15%，加入包覆物的前驱体，以1400~3500r/min的转速混合20~50min，然后以1~7.5 $^{\circ}$ C/min的升温速度到500~1500 $^{\circ}$ C，时间为2~8h，进行包覆物热解处理，自然降温至室温，得到锂离子电池复合硬碳负极材料；所述热塑性树脂为丙烯酸树脂、聚氯乙烯、聚碳酸酯、环氧树脂、酚醛树脂和聚甲醛的一种以上；所述包覆物的前驱体为有机物环氧树脂、酚醛树脂、羧甲基纤维素、沥青、乙基甲基碳酸酯、聚乙烯醇、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、丁苯橡胶、聚氯乙烯、聚乙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丁二酸乙二醇酯、聚癸二酸乙二醇、聚乙二醇亚胺、聚乙炔、聚对苯、聚苯胺、聚吡咯、聚并苯、聚间苯二胺、聚噻吩、聚对苯撑乙烯、聚噻吩、聚丙烯腈、聚酰亚胺和聚苯硫醚的一种以上。

[0010] 本发明的方法，低温预烧后进行粉碎，得到粒度为1~60 μ m的粉末状。

[0011] 本发明的方法，低温预烧、热解、包覆物热解处理在氮气的保护下进行，氮气流量为0.1~0.4m³/h。

[0012] 本发明的方法，固化按质量比在25%至小于100%的热塑性树脂中添加大于0至小于等于75%的固化剂，搅拌均匀，在空气中、常温下固化3~50h，得到固态前驱体；所述固化剂为己二胺、间苯二胺、苯胺甲醛树脂、聚酰胺树脂、邻苯二甲酸酐和苯磺酸的一种以上。

[0013] 本发明的方法，低温预烧并进行粉碎后，在粉末状内按质量比大于0至小于等于15%的比例，加入掺杂物，转速为1000~3000r/min，时间为26~120min；所述掺杂物是金属单质、非金属单质、金属化合物和非金属化合物的一种以上；所述金属单质为铜、铅、镉、锡、钴和镍的一种以上；所述金属化合物为氧化锡、氧化钴、氧化镍、磷酸钠、磷酸二氢钠、乙酸锡、氯化锡、碳酸钴、氢氧化铜、氢氧化钴、氢氧化锡和氢氧化镍的一种以上；所述非金属单质为硅、硫和硼的一种以上；所述非金属化合物为二氧化硅、五氧化二磷、硼酸、硅酸、磷

酸、磷酸二氢铵、磷酸铵、硫酸铵、有机硅树脂和乙二醇硼酸酯的一种以上。

[0014] 本发明的方法,固化按质量比,在 25%至小于 100%的热塑性树脂中,添加大于 0 至小于等于 75%的固化剂,大于 0 至小于等于 15%的掺杂物,混合搅拌,转速为 2000 ~ 4500r/min,时间为 10 ~ 120min,在空气中、常温下固化 3 ~ 50h,得到前躯体;所述掺杂物是金属单质、非金属单质、金属化合物和非金属化合物的一种以上;所述金属单质为铜、铅、镉、锡、钴和镍的一种以上;所述金属化合物为氧化锡,氧化钴、氧化镍、磷酸钠、磷酸二氢钠、乙酸锡、氯化锡、碳酸钴、氢氧化铜、氢氧化钴、氢氧化锡和氢氧化镍的一种以上;所述非金属单质为硅、硫和硼的一种以上;所述非金属化合物为二氧化硅、五氧化二磷、硼酸、硅酸、磷酸、磷酸二氢铵、磷酸铵、硫酸铵、有机硅树脂和乙二醇硼酸酯的一种以上。

[0015] 本发明的方法,低温预烧后,按质量比大于 0 至小于等于 15%的比例,加入掺杂物,转速为 1000 ~ 3000r/min,时间为 26 ~ 120min;所述掺杂物是金属单质、非金属单质、金属化合物和非金属化合物的一种以上;所述金属单质为铜、铅、镉、锡、钴和镍的一种以上;所述金属化合物为氧化锡,氧化钴、氧化镍、磷酸钠、磷酸二氢钠、乙酸锡、氯化锡、碳酸钴、氢氧化铜、氢氧化钴、氢氧化锡和氢氧化镍的一种以上;所述非金属单质为硅、硫和硼的一种以上;所述非金属化合物非为二氧化硅、五氧化二磷、硼酸、硅酸、磷酸、磷酸二氢铵、磷酸铵、硫酸铵、有机硅树脂和乙二醇硼酸酯的一种以上。

[0016] 一种锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法,包括以下步骤:一、按质量比将 85%至小于 100%的热塑性树脂,大于 0 至小于等于 15%的掺杂物,混合搅拌,转速为 2000 ~ 4500r/min,时间为 10 ~ 120min,在空气中、常温下固化 1 ~ 6h,得到固态前躯体;二、将前躯体以 0.1 ~ 7°C/min 的升温速度到 150°C ~ 450°C,低温预烧 3 ~ 24h,自然降温至室温;三、以 0.3 ~ 10°C/min 的升温速度到 560 ~ 1500°C,热解 0.5 ~ 7.5h,自然降温至室温,制得硬碳;四、将硬碳进行球磨或粉碎,得到粒度为 1 ~ 60 μm 的硬碳基体;五、在硬碳基体中按硬碳基体前驱物质量的 1 ~ 15%,加入包覆物的前躯体,以 1400 ~ 3500r/min 的转速混合 20 ~ 50min,然后以 1 ~ 7.5°C/min 的升温速度到 500 ~ 1500°C,时间为 2 ~ 8h,进行包覆物热解处理,自然降温至室温,得到锂离子电池复合硬碳负极材料;所述热塑性树脂为丙烯酸树脂、聚氯乙烯、聚碳酸酯、环氧树脂、酚醛树脂和聚甲醛的一种以上;所述掺杂物是金属单质、非金属单质、金属化合物和非金属化合物的一种以上;所述金属单质为铜、铅、镉、锡、钴和镍的一种以上;所述金属化合物为氧化锡,氧化钴、氧化镍、磷酸钠、磷酸二氢钠、乙酸锡、氯化锡、碳酸钴、氢氧化铜、氢氧化钴、氢氧化锡和氢氧化镍的一种以上;所述非金属单质为硅、硫和硼的一种以上;所述非金属化合物非为二氧化硅、五氧化二磷、硼酸、硅酸、磷酸、磷酸二氢铵、磷酸铵、硫酸铵、有机硅树脂和乙二醇硼酸酯的一种以上;所述包覆物的前躯体为有机物环氧树脂、酚醛树脂、羧甲基纤维素、沥青、乙基甲基碳酸酯、聚乙烯醇、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、丁苯橡胶、聚氯乙烯、聚乙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丁二酸乙二醇酯、聚癸二酸乙二醇、聚乙二醇亚胺、聚乙炔、聚对苯、聚苯胺、聚吡咯、聚并苯、聚间苯二胺、聚噻吩、聚对苯撑乙烯、聚噻吩、聚丙烯腈、聚酰亚胺和聚苯硫醚的一种以上。

[0017] 本发明与现有技术相比,利用在树脂中添加固化剂和掺杂物进行固化做碳源,后经过高温热解、包覆,得到的复合硬碳负极材料,在 0.2C 时,首次可逆容量为 455.2mAh/g 以上,首充库伦效率为 79.4% 以上,硬碳负极材料具有高容量、高的首次库仑效率和高倍率优

点,因此,能够满足高容量、高倍率、优异的高低温循环性能的锂离子电池对负极材料充放电性能的要求,生产成本低,适合工业化生产。

附图说明

- [0018] 图 1 是实施例 1 的扫描电子显微镜图。
[0019] 图 2 是实施例 1 的 XRD 图。
[0020] 图 3 是实施例 1 在不同倍率下的首次充放电性能曲线图。
[0021] 图 4 是实施例 1 在 60℃,0.2C 倍率下的循环性能曲线图。
[0022] 图 5 是实施例 1 在 -30℃,0.2C 倍率下的循环性能曲线图。

具体实施方式

[0023] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步详细说明。本发明的锂离子电池复合硬碳负极材料,硬碳基体外包覆有包覆物,包覆物热解形成,其前躯体质量为硬碳基体前驱物质量的 1 ~ 15%。

[0024] 所述硬碳基体前驱物由以下质量比组成:25%至小于 100%的热塑性树脂(25% ≤ 热塑性树脂 < 100%),大于 0 至小于等于 75%的固化剂(0 < 固化剂 ≤ 75%),大于 0 至小于等于 15%的掺杂物(0 < 掺杂物 ≤ 15%),掺杂物是金属单质、非金属单质、金属化合物和非金属化合物的一种以上,热塑性树脂与固化剂聚合化学反应后,与掺杂物混合,再热解形成硬碳基体。

[0025] 所述硬碳基体前驱物由以下质量比组成:25%至小于 100%的热塑性树脂(25% ≤ 热塑性树脂 < 100%),大于 0 至小于等于 75%的固化剂(0 < 固化剂 ≤ 75%),在热塑性树脂内添加固化剂,聚合化学反应后,热解形成硬碳基体。

[0026] 所述硬碳基体前驱物由以下质量比组成:85%至小于 100%的热塑性树脂(85% ≤ 热塑性树脂 < 100%),大于 0 至小于等于 15%的掺杂物(0 < 掺杂物 ≤ 15%),热塑性树脂与掺杂物金属单质、非金属单质、金属化合物和非金属化合物中的一种以上混合,热解形成硬碳基体。

[0027] 所述硬碳基体前驱物为热塑性树脂,热解形成硬碳基体。

[0028] 所述锂离子电池复合硬碳负极材料,相分布均匀,形状为块状、不规则的细小颗粒,具有多孔结构,孔径为 0.2 ~ 100nm,孔隙率为 9 ~ 19% (粒状材料堆积体积中,颗粒之间的空隙体积占总体积的比例),002 晶面的层间距 d_{002} 值在 0.338 ~ 0.475nm 之间,粒度范围为 0.5 ~ 90 μm,比表面积为 1.9 ~ 75.3m²/g,真实密度为 1.53 ~ 2.35g/cm³,振实密度为 0.88 ~ 1.43g/cm³,其炭 C 元素的含量不少于 90.5%。

[0029] 所述锂离子电池复合硬碳负极材料,在 0.2C 时,首次可逆容量为 455.2mAh/g 以上,首充库伦效率为 79.4%以上。

[0030] 热塑性树脂为丙烯酸树脂、聚氯乙烯、聚碳酸酯、环氧树脂、酚醛树脂和聚甲醛的一种以上。

[0031] 固化剂为己二胺、间苯二胺、苯胺甲醛树脂、聚酰胺树脂、邻苯二甲酸酐和苯磺酸的一种以上。

[0032] 金属单质为铜、铅、镉、锡、钴和镍的一种以上。

[0033] 金属化合物为氧化锡、氧化钴、氧化镍、磷酸钠、磷酸二氢钠、乙酸锡、氯化锡、碳酸钴、氢氧化铜、氢氧化钴、氢氧化锡和氢氧化镍的一种以上。

[0034] 非金属单质为硅、硫和硼的一种以上。

[0035] 非金属化合物为二氧化硅、五氧化二磷、硼酸、硅酸、磷酸、磷酸二氢铵、磷酸铵、硫酸铵、有机硅树脂和乙二醇硼酸酯的一种以上。

[0036] 包覆物的前驱体为有机物环氧树脂、酚醛树脂、羧甲基纤维素 (CMC)、沥青、乙基甲基碳酸酯 EMC、聚乙烯醇、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、丁苯橡胶 SBR、聚氯乙烯、聚乙烯、聚环氧乙烷、聚环氧丙烷、聚丁二酸乙二醇酯、聚癸二酸乙二醇、聚乙二醇亚胺、聚乙炔、聚对苯、聚苯胺、聚吡咯、聚并苯、聚间苯二胺、聚噻吩、聚对苯撑乙烯、聚噻吩、聚丙烯腈、聚酰亚胺和聚苯硫醚的一种以上。

[0037] 所述掺杂物呈固体颗粒或液态,具有提高本发明的锂离子电池复合硬碳负极材料容量及首次库伦效率的作用。所述固化剂用于提高硬碳的容量及首次库伦效率。采用常规的热塑性树脂、固化剂、金属单质、非金属单质、金属化合物或非金属化合物、包覆物,本发明的材料的造价低。

[0038] 本发明的锂离子电池复合硬碳负极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0039] 一、固化,按质量比在 25%至小于 100%的粒状或液态的热塑性树脂中添加大于 0 至小于等于 75%的固态或液态固化剂,搅拌均匀,在空气中、常温下固化 3 ~ 50h,得到固态前驱体。

[0040] 二、低温预烧,以提高硬碳的产率、容量及首次库伦效率,产生多孔结构,将前驱体放入宜兴市飞达电炉有限公司的 SXQ12-14-20 型箱式电阻炉,以 0.1 ~ 10°C /min 的升温速度到 150°C ~ 400°C,低温预烧 2 ~ 24h,在炉内自然降温至室温,低温预烧在氮气的保护下进行,氮气流量为 0.18 ~ 0.4m³/h,得到固态蜂窝状的灰黑色物质。

[0041] 三、粉碎,将固态蜂窝状的灰黑色物进行粉碎或球磨,得到粒度为 1 ~ 60 μ m 的粉末状,采用南京大学仪器厂的 QM-1SP4 型行星球磨机,以控制材料粒度的大小便于掺杂。

[0042] 四、掺杂金属单质、非金属单质、金属化合物或非金属化合物,在粉末状内按质量比大于 0 至小于等于 15%的比例,加入金属单质、非金属单质、金属 化合物和非金属化合物的一种以上,采用常州市武进八方机械厂 F-0.4 型高速分散机,转速为 1000 ~ 3000r/min,时间为 26 ~ 120min,得到改良的前驱体,以提高硬碳的容量及首次库伦效率。掺杂金属单质、非金属单质、金属化合物或非金属化合物可以在固化步骤中,混合搅拌,转速为 2000 ~ 4500r/min,时间为 10 ~ 120min,也可在低温预烧后。

[0043] 五、热解,将改良的前驱体放入宜兴市飞达电炉有限公司的 SXQ12-14-20 箱式电阻炉,以 0.3 ~ 10°C /min 的升温速度到 560 ~ 1500°C,热解 0.5 ~ 7.5h,在炉内自然降温至室温,制得硬碳,热解在氮气的保护下进行,氮气流量为 0.1 ~ 0.4m³/h。

[0044] 六、粉碎,将硬碳进行球磨或粉碎,得到粒度为 1 ~ 60 μ m 的硬碳基体。

[0045] 七、包覆,在硬碳基体中按硬碳基体前驱物质量的 1 ~ 15%,加入包覆物的前驱体,在无锡新光粉体加工工艺有限公司的 VC-150 型混合机中,以 1400 ~ 3500r/min 的转速混合 20 ~ 50min,然后放入宜兴市飞达电炉有限公司的 SXQ12-14-20 箱式电阻炉,以 1 ~ 10°C /min 的升温速度到 500 ~ 1500°C,时间为 2 ~ 8h,进行处理,在氮气的保护下进行,氮气流量为 0.1 ~ 0.4m³/h,使硬碳材料的表面较为光滑,降低最终产品的比表面积,在炉内自

然降温至室温,过 200 目筛,得到锂离子电池复合硬碳负极材料。

[0046] 所述硬碳基体前驱物由热塑性树脂和固化剂构成时,不进行上述步骤四掺杂。

[0047] 所述硬碳基体前驱物由热塑性树脂和掺杂物构成时,步骤一中先将两者混合搅拌,采用常州市武进八方机械厂 F-0.4 型高速分散机,转速为 2000 ~ 4500r/min,时间为 10 ~ 120min,在空气中、常温下固化 3 ~ 50h。不进行上述步骤四掺杂。

[0048] 所述硬碳基体前驱物为热塑性树脂时,在步骤一中在空气中、常温下固化 3 ~ 50h,并不进行上述步骤四掺杂。

[0049] 所述低温预烧、热解、高温处理还可以在保护性气体氦气、氩气或氙气的保护下进行。

[0050] 本发明的方法制备的锂离子电池复合硬碳负极材料,采用北京中科科仪技术发展有限公司, KYKY2800B 扫描电子显微镜观测形貌,形状为块状、不规则、细小颗粒,采用测试相分布均匀,采用美国 QUANTA CHROME 公司的 NOVA1000 比表面积测试仪测试为多孔结构,孔径分布为 0.2 ~ 100nm,孔隙率为 9 ~ 19%。采用荷兰帕纳科仪器公司的 PW3040/60 X'Pert X-射线衍射仪测试 d_{002} 值在 0.338 ~ 0.475nm 之间。采用英国马尔文仪器有限公司的 Mastersizer 2000 型激光粒度分析仪测试粒度范围为 0.5 ~ 90 μm 。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比表面积为 1.9 ~ 75.3 m^2/g 。采用美国康塔仪器公司的 Ultrapycnometer1000 型全自动真实密度分析仪测试真实密度为 1.54 ~ 2.35 g/cm^3 。采用北京中西远大科技有限公司的 FZS4-4 型振实密度仪,测试振实密度为 0.88 ~ 1.43 g/cm^3 。

[0051] 残炭量的测试方法:1、在干净的坩埚内放入被测试样品,在 110 $^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥 1h。2、将洁净的瓷方舟放在 950 $^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉里煅烧 1h,在空气中冷却 2min,然后将瓷方舟放入干燥器内冷却 30min,冷至室温,称量,称准至 0.0001g。3、重复步骤 2,直至连续称量的差数不超过 0.0004g 为止,将坩埚质量记为 m_1 。4、称量约 1g 干燥后的样品至瓷方舟中,称准至 0.0001g,记为 m_2 。5、将盛有试样的瓷方舟放入 950 $^{\circ}\text{C} \pm 50^{\circ}\text{C}$ 的马弗炉里煅烧 1.5h,然后取出瓷方舟在空气中冷却 2min 后,放入干燥器内冷却 30min,冷却至室温后称量,称准至 0.0001g。6、重复步骤 5 直至连续称量间的差数不超过 0.0004g,记为 m_3 。

[0052] 按下式计算 C 元素的含量: $C\% = [(m_2 - m_3) / (m_2 - m_1)] \times 100\%$, 式中: m_1 为瓷舟质量, m_2 为瓷舟与试样的质量, m_3 为瓷舟与灰分的质量。本发明的方法制备的锂离子电池硬碳负极材料, C 元素的含量不少于 90%。

[0053] 将实施例制备的负极材料,与粘结剂聚偏二氟乙烯 PVDF、导电剂 Super-P 按照 92 : 5 : 3 的质量比混合,加入 N-甲基吡咯烷酮 NMP 作为分散剂调成浆料,均匀涂覆在 10 μm 厚的铜箔上,压制成片,然后制成直径 1cm 圆形炭膜。在干燥箱中 120 $^{\circ}\text{C}$ 下烘干 12h 备用。以金属锂片作为对极。使用 1mol/L LiPF_6 的三组分混合溶剂按 EC : DMC : EMC = 1 : 1 : 1 的体积比例混合的电解液,聚丙烯微孔膜为隔膜。在充满氩气的手套箱中组装成模拟电池(德国布劳恩惰性气体手套箱系统有限公司 MB200B 型)。模拟电池的充放电测试在在深圳新威电池检测设备有限公司 BTS-5V 100mA 电池检测系统上,充放电电压限制在 0.001 ~ 2.0 伏,40C、30C、1C、0.2C,测试首次可逆容量和首次库仑效率。首次库仑效率计算式为:首次库仑效率 = 首次充电容量 / 首次放电容量。

[0054] 将人造石墨作为负极材料,按上述方法制备对比例的电池。人造石墨的比表面积

10m²/g, 晶体层间距 d_{002} 为 0.3358nm, 真实密度 2.22g/cm³, 振实密度 1.01g/cm³, 粒度 1 ~ 60 μm。按上述相同的方法, 测试首次可逆容量和首次库仑效率。

[0055] 实施例 1 ~ 13 的配方见表 1, 实施例 1 ~ 13 的工艺见表 2, 实施例 1 ~ 13 的结构测试见表 3, 实施例 1 ~ 13 及对比例 1 ~ 4 的电性能测试结果见表 4。

[0056] 如图 1 所示, 实施例 1 制备的材料为块状不规则的形状, 大小相对均匀, 微孔结构。

[0057] 如图 2 所示, $d_{002} = 0.388$, 由于复合硬碳多孔、不规则结构致其比一般石墨类材料 d_{002} 层间距要大。

[0058] 如图 3 所示, 在常温下, 40C、30C 高倍率条件下, 40C/1C 充电容量保持率为 95.2%, 30C/1C 充电容量保持率达到 96.2%, 由于复合硬碳材料是微孔、无序不规则结构以致具有高倍率充放电性能非常优异。

[0059] 如图 4 所示, 在 60℃, 0.2C 倍率下 300 周容量保持率为 96%, 实施例 1 制备的材料具有优异的高温循环性能。

[0060] 如图 5 所示, 在 -30℃, 0.2C 倍率下 100 周容量保持率为 88%, 实施例 1 制备的材料具有优异的低温循环性能。

[0061] 表 1 配方

[0062]

实施 例	热塑性树脂及 比例	固化剂及比例	掺杂物及比例	包覆物及比例
1	环氧树脂 45%	聚酰胺树脂 50%	磷酸钠 5%	沥青 6%
2	酚醛树脂 30%	间苯二胺 55%	氢氧化锡 15%	乙基甲基碳酸酯 EMC8%
3	丙烯酸树脂 25%	苯胺甲醛树脂 65%	硼酸 10%	环氧树脂 11%
4	聚甲醛 50%	邻苯二甲酸酐 42%	有机硅树脂 8%	聚吡咯 15%
5	酚醛树脂 59%	聚甲醛 35%	五氧化二磷 6%	聚噻吩 10%
6	聚碳酸酯 70%	己二胺 20%	锡粉 10%	聚环氧丙烷 4%
7	聚氯乙烯树脂 85%	苯磺酸 10%	磷酸铵 5%	聚乙炔 6%
8	丙烯酸树脂 100%			聚丁二酸乙二醇酯 10%
9	聚碳酸酯 85%		氯化锡 15%	聚偏氟乙烯 8%
10	聚氯乙烯树脂 25%	间苯二胺 75%		聚苯乙烯 2%
11	环氧树脂 40%	己二胺 60%		聚对苯 7%
12	丙烯酸树脂 55%	苯磺酸 45%		聚对苯撑乙烯 10%
13	酚醛树脂 75%	邻苯二甲酸酐 25%		聚癸二酸乙二醇 6%

[0063] 表 2 工艺

[0064]

实施 例	固 化	二、低温预烧	三、粉 碎后平 均粒 度	四、 掺杂	五、热解温度、时 间、氮气流 量	六、粉 碎后平 均粒 度	七、包 覆工 艺
1	3h	升温速度 0.26℃/min, 400℃低温预烧, 6.5h, 氮气流量为 0.2 m ³ /h。	25 μm	3000r/min, 35min	升温速度 5℃/min, 1100℃热解 2.2h, 氮气流量 0.2m ³ /h	16 μm	1500r/min 转速, 混合 50min, 3℃/min 的升温速度, 1200℃处理 2h, 氮气流量为 0.2m ³ /h。
2	4h	升温速度 0.4℃/min, 360℃低温预烧 9h, 氮气流量为 0.23 m ³ /h。	22 μm	2500r/min, 41min	升温速度 3℃/min, 1300℃热解 1.8h, 氮气流量 0.30m ³ /h	15 μm	1800r/min 转速, 混合 45min, 2℃/min 的升温速度到 1000℃, 处理 4h, 氮气流量为 0.3m ³ /h。
3	6h	升温速度 1.0℃/min, 300℃低温预烧 10h, 氮气流量为 0.25 m ³ /h。	27 μm	1200r/min, 58min	升温速度 10℃/min, 1500℃热解 0.5h, 氮气流量 0.20m ³ /h	13 μm	2000r/min 转速, 混合 36min, 0.1℃/min 的升温速度到 500℃, 处理 8h, 氮气流量为 0.3m ³ /h。
4	10h	升温速度 3℃/min, 250℃低温预烧 12.0h, 氮气流量为 0.18m ³ /h。	30 μm	1800r/min, 40min	升温速度 4℃/min, 1000℃热解 2.0h, 氮气流量 0.15m ³ /h	18 μm	1900r/min 转速, 混合 39min, 10℃/min 的升温速度到 1500℃, 处理 3h, 氮气流量为 0.4m ³ /h。
5	15h	升温速度 2℃/min, 200℃低温预烧 14.5h, 氮气流量为 0.2 m ³ /h。	20 μm	2500r/min, 26min	升温速度 3.5℃/min, 800℃热解 3.5h, 氮气流量 0.25m ³ /h	22 μm	1400r/min 转速, 混合 38min, 10℃/min 的升温速度到 1300℃, 处理 2.5h, 氮气流量为 0.4 多少 m ³ /h。
6	24h	升温速度 0.1℃/min, 150℃低温预烧 24h, 氮气流量 0.24 m ³ /h。	32 μm	2800r/min, 37min	升温速度 3.0℃/min, 950℃热解 2.0h, 氮气流量 0.4m ³ /h	30 μm	2000r/min 转速, 混合 37min, 1.5℃/min 的升温速度到 800℃, 处理 6h, 氮气流量为 0.3m ³ /h。

[0065]

7	20h	升温速度 3℃/min, 350℃低温预烧 9.5h, 氮气流量 0.2 m ³ /h。	28 μm	1000r/min, 120min	升温速度 1.8℃/min, 700℃热解 2.5h, 氮气流量 0.4m ³ /h	30 μm	2500r/min 转速, 混合 38min, 7℃/min 的升温速度到 1200℃, 处理 4h, 氮气流量为 0.32m ³ /h。
8	50h	升温速度 3.6℃/min, 450℃低温预烧 3.0h, 氮气流量为 0.3 m ³ /h。	38 μm		升温速度 2.7℃/min, 650℃热解 5.5h, 氮气流量 0.4m ³ /h	34 μm	2300r/min 转速, 混合 37min, 6℃/min 的升温速度到 1000℃, 处理 3h, 氮气流量为 0.35m ³ /h。
9	40h	升温速度 2.5℃/min, 250℃低温预烧 10.5h, 氮气流量为 0.28m ³ /h。	23 μm	1300r/min, 90min	升温速度 4.0℃/min, 1100℃热解 1.5h, 氮气流量 0.26m ³ /h	28 μm	3000r/min 转速, 混合 24min, 1.5℃/min 的升温速度到 700℃, 处理 5h, 氮气流量为 0.2m ³ /h。
10	12h	升温速度 0.5℃/min, 360℃低温预烧 7h, 氮气流量为 0.21 m ³ /h。	19 μm	3200r/min, 30min	升温速度 0.3℃/min, 560℃热解 7.5h, 氮气流量 0.4m ³ /h	26 μm	3500r/min 转速, 混合 20min, 5.0℃/min 的升温速度到 800℃, 处理 4h, 氮气流量为 0.3m ³ /h。
11	20h	升温速度 3.3℃/min, 280℃低温预烧 10.0h, 氮气流量为 0.4 m ³ /h。	32 μm	2500r/min, 43min	升温速度 8.0℃/min, 720℃热解 3.5h, 氮气流量 0.2m ³ /h	30 μm	2000r/min 转速, 混合 40min, 1.5℃/min 的升温速度到 650℃, 处理 8h, 氮气流量为 0.3m ³ /h。
12	12h	升温速度 1.3℃/min, 180℃低温预烧 15.0h, 氮气流量为 0.2 m ³ /h。	17 μm	1200r/min, 60min	升温速度 6.8℃/min, 1200℃热解 1.5h, 氮气流量 0.4m ³ /h	21 μm	1700r/min 转速, 混合 56min, 1.0℃/min 的升温速度到 600℃, 处理 6h, 氮气流量为 0.25m ³ /h。
13	8h	升温速度 2℃/min, 230℃低温预烧 12.5h, 氮气流量为 0.24m ³ /h。	32 μm	1600r/min, 49min	升温速度 9℃/min, 700℃热解 3.8h, 氮气流量 0.4m ³ /h	35 μm	2000r/min 转速, 混合 36min, 7.5℃/min 的升温速度到 1100℃, 处理 2h, 氮气流量为 0.3m ³ /h。

[0066] 表 3 结构

[0067]

实施 例	孔径分 布 nm	孔隙 率%	d_{002} nm	粒度范 围 μm	比表面 积 m^2/g	真实密 度 g/ cm^3	振实密度 g/ cm^3	C 元素 的 含量%
1	2.2 ~ 55	17	0.388	1.8 ~ 62	18.4	1.72	1.10	95.1
2	1.4 ~ 41	16	0.379	0.55 ~ 63	75.3	2.35	1.43	95.5
3	0.2 ~ 20	9	0.339	0.5 ~ 58	58.0	2.17	1.23	97.4
4	3.0 ~ 59	15	0.398	2.5 ~ 75	13.7	1.79	1.17	91.9
5	3.0 ~ 63	15	0.422	1.7 ~ 73	13.7	1.8	1.23	92.5
6	4.0 ~ 100	18	0.475	3.5 ~ 74	10.4	1.69	1.11	90.5
7	2.1 ~ 63	14	0.388	3.3 ~ 65	13.8	1.81	1.24	93.5
8	0.2 ~ 38	11	0.338	6.5 ~ 75	6.9	1.59	1.03	96.7
9	0.7 ~ 46	12	0.342	2.8 ~ 59	18.6	2.28	1.34	93.3
10	1.6 ~ 57	10	0.382	12 ~ 90	1.9	1.53	0.88	94.1
11	2.9 ~ 67	17	0.39	4.8 ~ 67	9.3	1.71	1.10	93.4
12	6.0 ~ 94	19	0.431	1.1 ~ 53	72.4	2.31	1.38	98.8
13	1.1 ~ 40	13	0.377	1.8 ~ 57	28.8	2.01	1.30	94.5

[0068] [0068] 表 4 电化学性能测试

[0069]

序号	首次可逆容量	首充库伦效率	首次可逆容量		
	mAh/g	%	mAh/g		
	0.2C	0.2C	1C	30C	40C
实施例 1	505.6	85.1	501.5	486.1	479.5
实施例 2	500.3	81.1	487.3	477.6	458.1
实施例 3	578.9	84.3	565	548.1	519.8
实施例 4	530.6	83.9	516.9	501.4	485.8
实施例 5	529.4	84.1	515.6	495	484.6
实施例 6	530.6	86	521	500.2	474.2
实施例 7	604.5	84.1	593	569.3	557.4
实施例 8	462.4	80	458.1	439.2	421.2
实施例 9	510.3	81.6	503.3	494.6	488.5
实施例 10	462.4	83.8	458.1	439.2	421.2
实施例 11	458.3	80.5	450.9	437.4	416.6
实施例 12	455.2	79.9	449.7	438.9	411
实施例 13	550.8	82	541.4	530.2	505.7
对比例 1	320.5	90.3	308.7	268.4	257.2
对比例 2	323.5	92.4	315.6	273.6	263.8

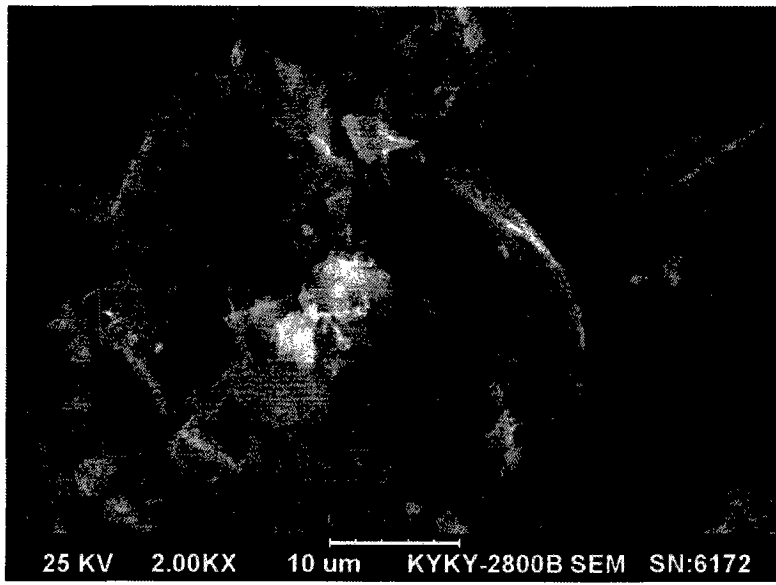


图 1

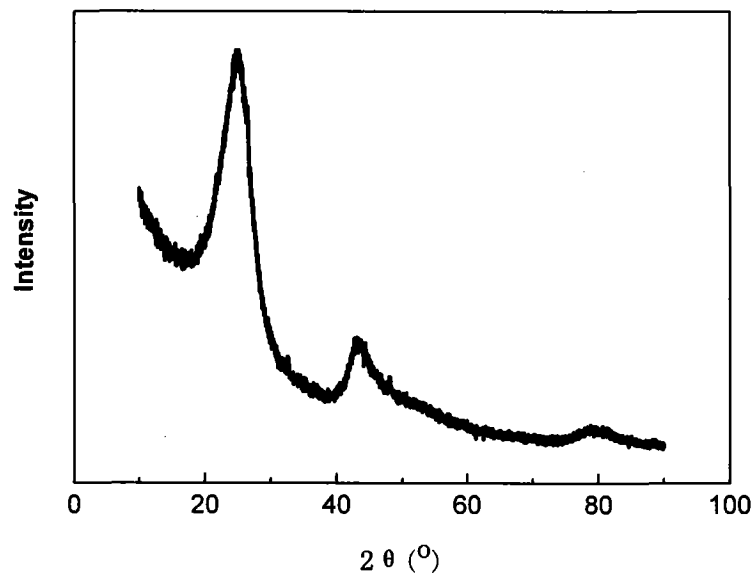


图 2

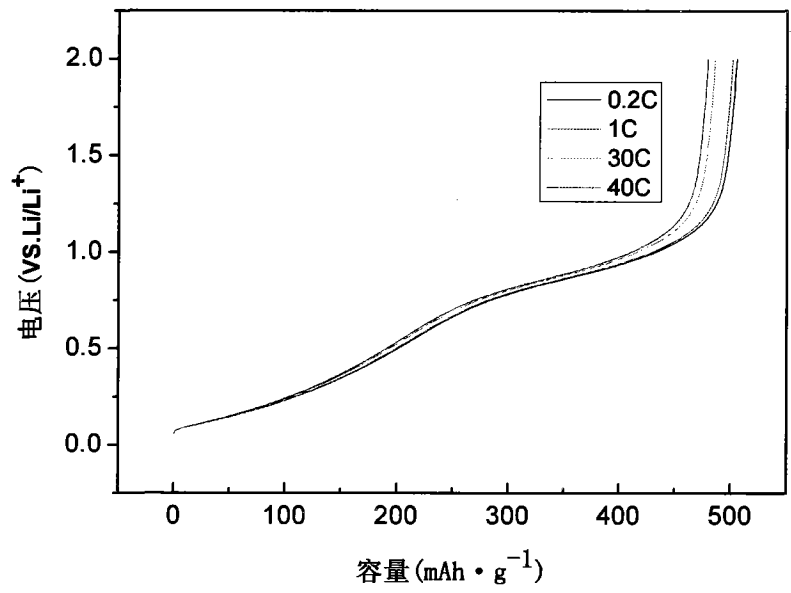


图 3

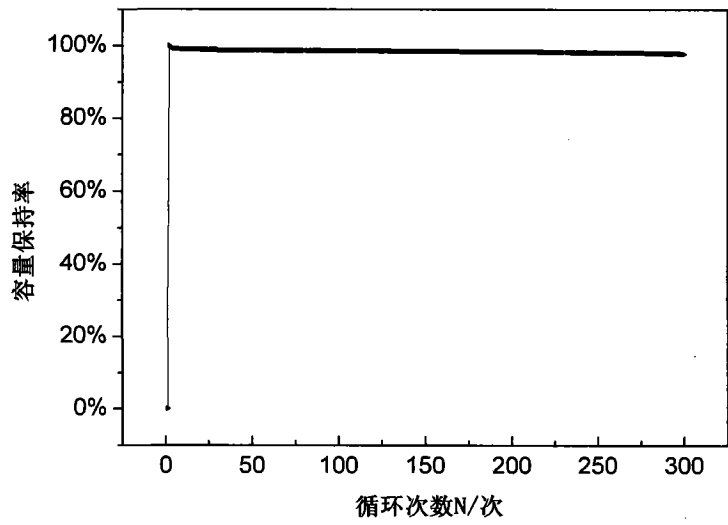


图 4

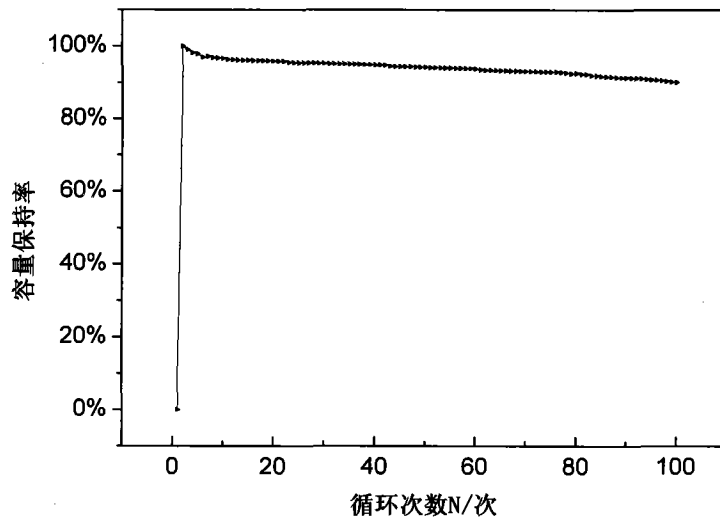


图 5