



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115241455 A

(43) 申请公布日 2022.10.25

(21) 申请号 202211169275.9

(22) 申请日 2022.09.26

(71) 申请人 溧阳紫宸新材料科技有限公司
地址 213300 江苏省常州市溧阳市昆仑街
道城北大道588号

(72) 发明人 蒋朝 陆云飞 王彪 潘建尧
丁乐 庞文文 刘东任 李辉

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司
11332
专利代理师 陈小龙

(51) Int. Cl.

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

C01B 32/21 (2017.01)

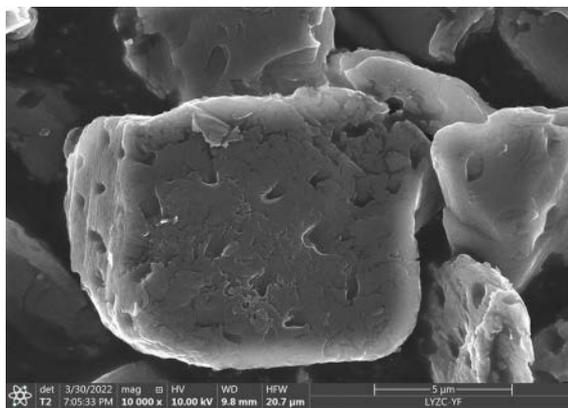
权利要求书1页 说明书10页 附图3页

(54) 发明名称

一种石墨负极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种石墨负极材料及其制备方法和应用。所述石墨负极材料表面具有大孔结构和介孔结构,大孔结构中,大孔孔洞深度H与孔径D的比值R满足 $0 < R < 60$, $R = H/D$;介孔结构中,介孔孔洞深度h与孔径d的比值r满足 $0 < r < 250$, $r = h/d$ 。制备方法包括:将造孔剂溶液通过机械力作用分散于石墨表面,保护性气氛下热处理,得到石墨负极材料;所述造孔剂为水溶性。本发明提供的石墨负极材料,表面同时具有大孔结构和介孔结构,该多级孔结构使石墨材料的基面和端面都具有了可以使锂离子快速进入石墨层间的通道,缩短了锂离子的固相扩散路径,从而提高了石墨负极材料的充电倍率,实现快速充电,且制备过程安全环保,成本低。



1. 一种石墨负极材料,其特征在于,所述石墨负极材料表面具有大孔结构和介孔结构,所述大孔结构中,大孔孔洞深度H与孔径D的比值R满足 $0 < R < 60$, $R = H/D$;所述介孔结构中,介孔孔洞深度h与孔径d的比值r满足 $0 < r < 250$, $r = h/d$ 。

2. 根据权利要求1所述的石墨负极材料,其特征在于,所述大孔结构中,大孔孔径 $< 2\mu\text{m}$,大孔孔洞深度 $< 3\mu\text{m}$ 。

3. 一种如权利要求1或2所述的石墨负极材料的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

将造孔剂溶液通过机械力作用分散于石墨表面,保护性气氛下热处理,得到所述石墨负极材料;

其中,所述造孔剂为水溶性。

4. 根据权利要求3所述的石墨负极材料的制备方法,其特征在于,所述造孔剂溶液与石墨材料的质量比为 $(0.1\sim 1):1$;所述造孔剂与石墨材料的质量比为 $(0.05\sim 0.5):1$ 。

5. 根据权利要求3所述的石墨负极材料的制备方法,其特征在于,所述热处理的温度为 $700\sim 900^\circ\text{C}$ 。

6. 根据权利要求3所述的石墨负极材料的制备方法,其特征在于,对所述热处理后的物质依次进行水洗和干燥。

7. 根据权利要求3所述的石墨负极材料的制备方法,其特征在于,所述水溶性造孔剂包括无机碱、碳酸盐、氯化盐或无机酸中的任意一种或至少两种的组合。

8. 根据权利要求7所述的石墨负极材料的制备方法,其特征在于,所述无机碱包括碱NaOH和/或KOH,所述碳酸盐包括 Na_2CO_3 和/或 K_2CO_3 ,所述氯化盐包括KCl和/或 ZnCl_2 ,所述无机酸包括 H_3PO_4 。

9. 根据权利要求3所述的石墨负极材料的制备方法,其特征在于,所述造孔剂溶液中的溶剂为水,所述造孔剂溶液中还包括分散剂。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,所述锂离子电池包括如权利要求1或2所述的石墨负极材料。

一种石墨负极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池技术领域,涉及一种石墨负极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子二次电池的快速发展也促进了人们生产生活对电池快充性能提出了更高的要求,负极材料作为锂离子二次电池的重要组成部分,石墨负极材料作为目前主流的负极材料,其快速嵌锂性能在很大程度上决定了锂离子二次电池的快充性能,因此对石墨负极材料进行改性是改善石墨嵌锂行为的有效办法,这包括对石墨表面进行碳包覆、元素掺杂,氧化刻蚀、造孔等。其中氧化刻蚀与造孔都是通过一定的化学反应使氧化性气体或试剂与碳反应进而在炭/石墨材料表面形成孔洞,缩短锂离子从石墨表面至芯部的扩散路径,从而整体上提高石墨材料的嵌锂性能。

[0003] 目前对石墨造孔时存在以下问题:(1)采用纳米或微米金属氧化物作为造孔剂时难均匀分散、与石墨接触不紧密致有效利用率低,进而存在成本高的缺点;(2)使用金属盐为造孔剂时,需大量有机溶剂进行溶解,有机溶剂的蒸发干燥过程存在能耗高,生产效率低,生产成本低和较大的安全隐患;(3)现有技术中采用金属氧化物或过渡金属盐为造孔剂时,热处理造孔阶段通常在氧气或含有氧气的气氛中进行,存在粉尘爆炸的安全隐患;(4)采用金属氧化物和金属盐为造孔剂对石墨材料造孔后,需要酸洗或高温石墨化才能去除造孔剂,从而生产成本低,存在安全和环境污染隐患;

如CN100499215A公开了一种表面改性的锂离子电池负极材料,通过在焦炭或人造石墨的微粉表面沉积金属盐,然后对微粉进行氧化性气氛下的热处理而获得,但制备过程中使用有机溶剂导致生产成本低,热处理过程中有大量的腐蚀性有害气体产生。CN111048755A公开了一种高倍率锂离子电池负极材料及其制备方法,将碳酸钾与含氮磷有机物配置成混合液,之后添加到盐酸溶液中,搅拌均匀后添加鳞片石墨,混合均匀后制备出石墨混合溶液,过滤、碳化,经气体表面改性得到石墨复合材料,气体表面氧化留下的纳米微米孔洞提高锂离子的嵌入通道,提高其负极材料倍率性能和循环性能,但制备材料的通道深度有限,且盐酸溶液的添加以及卤素类气体对常规工业化生产中使用的金属设备以及环境不友好。再如CN101908627A公开了锂离子二次电池负极材料及其制备方法,其主要向碳化处理后的生焦中加入提高石墨化度添加剂与造孔剂,所制得的石墨负极材料具有纳米多孔结构,可有效改善负极材料的脱嵌锂性能和极片的吸液性能,但是由于造孔剂制备出的孔洞均匀性差,影响其材料的应用。

[0004] 因此,如何实现石墨表面的均匀造孔,提升其电化学性能,同时降低成本,提高制备过程的安全性,是亟待解决的技术问题。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种石墨负极材料及其制备方法和应用。本发明提供的石墨负极材料,表面同时具有大孔结构和介孔结构,该多级孔结构使石墨材料的基面和端面

都具有了可以使锂离子快速进入石墨层间的通道,缩短了锂离子的固相扩散路径,从而提高了石墨负极材料的充电倍率,实现快速充电,提升了其快充性能,且制备过程安全环保,成本低。

[0006] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

第一方面,本发明提供一种石墨负极材料,所述石墨负极材料表面具有大孔结构和介孔结构,所述大孔结构中,大孔孔洞深度H与孔径D的比值R满足 $0 < R < 60$, $R = H/D$;所述介孔结构中,介孔孔洞深度h与孔径d的比值r满足 $0 < r < 250$, $r = h/d$ 。

[0007] 例如,所述R可以为0.5、15、10、12、15、19、20、25、30、31、35、40、45、46、49、50、55或59等,所述r可以为0.5、1、2、3、5、8、9、10、13、15、18、20、23、25、28或29等。

[0008] 本发明中的大孔为孔径大于50nm的孔,介孔为孔径位于2~50nm的孔。

[0009] 本发明提供的石墨负极材料,表面同时具有大孔结构和介孔结构,该多级孔结构使石墨材料的基面和端面都具有了可以使锂离子快速进入石墨层间的通道,缩短了锂离子的固相扩散路径,从而提高了石墨负极材料的充电倍率,实现快速充电,提升了其快充性能。

[0010] 本发明提供的石墨负极材料,与常规的多孔石墨负极材料的不同处在于,在扫描电子显微镜下不高于10000倍放大倍率下可见多孔石墨负极材料表面具有均匀的大孔结构。

[0011] 本发明提供的多孔石墨中孔洞的深度较常规多孔石墨而言非常显著,且多为单孔直入,因此对比常规多孔石墨而言,本发明提供的多孔石墨孔洞尺寸与深度可定量测量。

[0012] 优势:大孔孔洞尺寸更大对电解液的保液能力强且保液量大,孔洞更深,更显著的缩短了锂离子在石墨层间的固相扩散路径,使得倍率性能更优异。

[0013] 优选地,所述大孔结构中,大孔孔径 $< 2\mu\text{m}$,大孔孔洞深度 $< 3\mu\text{m}$,例如,所述大孔孔径可以为100nm、300nm、500nm、800nm、 $1\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $1.8\mu\text{m}$ 或 $1.9\mu\text{m}$ 等,所述大孔孔洞深度可以为500nm、800nm、 $1\mu\text{m}$ 、 $1.3\mu\text{m}$ 、 $1.5\mu\text{m}$ 、 $1.8\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $2.3\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $2.8\mu\text{m}$ 或 $2.9\mu\text{m}$ 等。

[0014] 第二方面,本发明提供一种如第一方面所述的石墨负极材料的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

将造孔剂溶液通过机械力作用分散于石墨表面,保护性气氛下热处理,得到所述石墨负极材料;

其中,所述造孔剂为水溶性。

[0015] 本发明中,不对机械力的种类作特殊限定,即可实现将造孔剂溶液包覆的机械力作用,本发明均适用,包括但不限于剪切力、摩擦力等。

[0016] 本发明提供的制备方法,通过机械力就可以将造孔剂溶液均匀的包覆于石墨材料表面,减少了造孔剂的使用量,降低了生产成本,生产过程中对设备和环境较友好,生产过程中不添加氧化性或卤素类气体,降低了风险,所制备的材料的孔结构分布较均匀且易于工业化生产。

[0017] 本发明提供的水溶性造孔剂,在热处理后的产物依然为水溶性物质,即不会产生额外的需要特殊处理才能清除的物质。

[0018] 优选地,所述造孔剂溶液与石墨材料的质量比为(0.1~1):1,例如0.1:1、0.13:1、0.15:1、0.18:1、0.2:1、0.23:1、0.25:1、0.28:1、0.3:1、0.33:1、0.35:1、0.38:1、0.4:1、

0.43:1、0.45:1、0.48:1、0.5:1、0.6:1、0.7:1、0.8:1、0.9:1或1:1等。

[0019] 优选地,所述造孔剂与石墨材料的质量比为(0.05~0.5):1,例如0.05:1、0.08:1、0.1:1、0.13:1、0.15:1、0.18:1、0.2:1、0.23:1、0.25:1、0.28:1、0.3:1、0.33:1、0.35:1、0.38:1、0.4:1、0.43:1、0.45:1、0.48:1或0.5:1等。

[0020] 本发明中,造孔剂与石墨材料的质量比过大,即造孔剂加入过多,不利于形成均匀分散的孔结构,而质量比过小,又会导致难以形成大孔结构或不能在石墨材料表面形成均匀分布的孔结构。

[0021] 从本发明提供的造孔剂与石墨材料的质量比的范围可知,本发明中采用很少量的造孔剂即实现了对石墨材料的造孔,无需大量使用造孔剂,也无需将石墨材料在造孔剂溶液中反复浸泡,即本发明采用机械力的方法,实现了仅仅采用极为少量造孔剂就在石墨负极材料表面得到了多级孔结构,且孔洞分布均匀,极大地降低了生产成本。

[0022] 优选地,所述热处理的温度为700~900℃,例如700℃、730℃、750℃、780℃、800℃、830℃、850℃、880℃或900℃等。

[0023] 本发明提供的热处理温度,过大,会导致石墨材料的比表面积过大,过小,又难以在石墨材料表面形成孔结构。

[0024] 优选地,对所述热处理后的物质依次进行水洗和干燥。

[0025] 本发明中,仅仅通过简单的水洗除杂,即可除去造孔剂产生的副产物以及其他杂质,无需复杂的酸洗或者其他额外的处理过程。

[0026] 优选地,所述水溶性造孔剂包括无机碱、碳酸盐、氯化盐或无机酸中的任意一种或至少两种的组合。

[0027] 优选地,所述无机碱包括碱NaOH和/或KOH,所述碳酸盐包括 Na_2CO_3 和/或 K_2CO_3 ,所述氯化盐包括KCl和/或 ZnCl_2 ,所述无机酸包括 H_3PO_4 。

[0028] 本发明提供的造孔剂种类,在热处理后得到的副产物或者杂质,依然为水溶性物质,而不会产生额外的难以去除的杂质。

[0029] 优选地,所述造孔剂溶液中的溶剂为水,所述造孔剂溶液中还包括分散剂。

[0030] 本发明中,造孔剂为水溶性的,这样在热处理过程中,也不会因为碳化导致孔径过小。

[0031] 本发明中,分散剂的加入可以更好地实现造孔剂在石墨材料表面的均匀分散与紧密附着。

[0032] 优选地,所述分散剂包括PVP、PVA或CMC中的任意一种或至少两种的组合。

[0033] 第三方面,本发明还提供一种锂离子电池,所述锂离子电池包括如第一方面所述的石墨负极材料。

[0034] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

(1) 本发明提供的石墨负极材料,表面同时具有大孔结构和介孔结构,该多级孔结构使石墨材料的基面和端面都具有了可以使锂离子快速进入石墨层间的通道,缩短了锂离子的固相扩散路径,从而提高了石墨负极材料的充电倍率,实现快速充电,提升了其快充性能。本发明提供的多级孔结构的石墨材料,制备过程中加入分散剂,同时进行后续的水洗处理,结合热处理温度的调控(700~900℃),使得得到的石墨负极材料,同时具备大孔和介孔的多级孔结构,本发明中电池的脱锂容量可359.7mAh/g以上,0.1C下的首效可达93.8%以

上,2C/0.2C的倍率性能可达72%以上。

[0035] (2)本发明提供的制备方法,通过机械力就可以将造孔剂溶液均匀的包覆于石墨材料表面,减少了造孔剂的使用量,降低了生产成本,生产过程中对设备和环境较友好,生产过程中不添加氧化性或卤素类气体,降低了风险,所制备的材料的孔结构分布较均匀且易于工业化生产。

附图说明

[0036] 图1为实施例2提供的石墨负极材料的SEM图。

[0037] 图2为实施例2提供的石墨负极材料的SEM图。

[0038] 图3为实施例7提供的石墨负极材料的SEM图。

[0039] 图4为实施例7提供的石墨负极材料的TEM图。

具体实施方式

[0040] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0041] 实施例1

本实施例提供一种石墨负极材料,所述石墨负极材料表面具有大孔结构和介孔结构,所述大孔结构中,大孔孔洞深度为H,孔径为D,两者的比值为 $R=H/D$;所述介孔结构中,介孔孔洞深度为h,孔径为d,两者的比值为 $r=h/d$,R和r均如表1所示。

[0042] 所述石墨负极材料的制备方法如下:

(1)将KOH、水、PVP按质量比5:5:0.5进行充分溶解得到溶液A;

(2)通过剪切力的作用将液体A包覆在粒径DV50为10 μ m的石墨粉表面,并在150 $^{\circ}$ C经2h干燥,得到混合物B,溶液A与石墨粉的质量比为0.5:1(造孔剂KOH与石墨粉的质量比为0.24:1);

(3)将混合物B于炭化炉内,在氮气气氛下以1 $^{\circ}$ C/min升温至900 $^{\circ}$ C,保温6h,随后冷却至室温获得炭化料C,炭化料C经水洗涤过滤数次至中性后进行150 $^{\circ}$ C 1h干燥,干燥后即获得所述石墨负极材料。

[0043] 实施例2

本实施例提供一种石墨负极材料,所述石墨负极材料表面具有大孔结构和介孔结构,所述大孔结构中,大孔孔洞深度为H,孔径为D,两者的比值为 $R=H/D$;所述介孔结构中,介孔孔洞深度为h,孔径为d,两者的比值为 $r=h/d$,R和r均如表1所示。

[0044] 所述石墨负极材料的制备方法如下:

(1)将KOH、水、PVA按质量比5:5:0.5进行充分溶解得到溶液A;

(2)通过摩擦力的作用将液体A包覆在粒径DV50为10 μ m的石墨粉表面,并在150 $^{\circ}$ C经2h干燥,得到混合物B,溶液A与石墨粉的质量比为0.5:1;

(3)将混合物B于炭化炉内,在氮气气氛下以1 $^{\circ}$ C/min升温至900 $^{\circ}$ C,保温1h,随后冷却至室温获得炭化料C,炭化料C经水洗涤过滤数次至中性后进行150 $^{\circ}$ C 1h干燥,干燥后即获得所述石墨负极材料。

[0045] 实施例3

本实施例提供一种石墨负极材料,所述石墨负极材料表面具有大孔结构和介孔结构,所述大孔结构中,大孔孔洞深度为H,孔径为D,两者的比值为 $R=H/D$;所述介孔结构中,介孔孔洞深度为h,孔径为d,两者的比值为 $r=h/d$,R和r均如表1所示。

[0046] 所述石墨负极材料的制备方法如下:

(1) 将KOH、水、PVA按质量比5:5:0.5进行充分溶解得到溶液A;

(2) 通过剪切力的作用将液体A包覆在粒径DV50为10 μm 的石墨粉表面,并在150 $^{\circ}\text{C}$ 经2h干燥,得到混合物B,溶液A与石墨粉的质量比为0.1:1(造孔剂KOH与石墨粉的质量比为0.05:1);

(3) 将混合物B于炭化炉内,在氮气气氛下以1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至900 $^{\circ}\text{C}$,保温1h,随后冷却至室温获得炭化料C,炭化料C经水洗涤过滤数次至中性后进行150 $^{\circ}\text{C}$ 1h干燥,干燥后即获得所述石墨负极材料。

[0047] 实施例4

本实施例提供一种石墨负极材料,所述石墨负极材料表面具有大孔结构和介孔结构,所述大孔结构中,大孔孔洞深度为H,孔径为D,两者的比值为 $R=H/D$;所述介孔结构中,介孔孔洞深度为h,孔径为d,两者的比值为 $r=h/d$,R和r均如表1所示。

[0048] 所述石墨负极材料的制备方法如下:

(1) 将 K_2CO_3 、水、CMC按质量比5:5:0.1进行充分溶解得到溶液A;

(2) 通过剪切力的作用将液体A包覆在粒径DV50为10 μm 的石墨粉表面,并在150 $^{\circ}\text{C}$ 经2h干燥,得到混合物B,溶液A与石墨粉的质量比为0.5:1;

(3) 将混合物B于炭化炉内,在氮气气氛下以1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至900 $^{\circ}\text{C}$,保温6h,随后冷却至室温获得炭化料C,炭化料C经水洗涤过滤数次至中性后进行150 $^{\circ}\text{C}$ 1h干燥,干燥后即获得所述石墨负极材料。

[0049] 实施例5

本实施例提供一种石墨负极材料,所述石墨负极材料表面具有大孔结构和介孔结构,所述大孔结构中,大孔孔洞深度为H,孔径为D,两者的比值为 $R=H/D$;所述介孔结构中,介孔孔洞深度为h,孔径为d,两者的比值为 $r=h/d$,R和r均如表1所示。

[0050] 所述石墨负极材料的制备方法如下:

(1) 将 K_2CO_3 、水、CMC按质量比5:5:0.1进行充分溶解得到溶液A;

(2) 通过剪切力的作用将液体A包覆在粒径DV50为10 μm 的石墨粉表面,并在150 $^{\circ}\text{C}$ 经2h干燥,得到混合物B,溶液A与石墨粉的质量比为0.5:1;

(3) 将混合物B于炭化炉内,在氮气气氛下以1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至700 $^{\circ}\text{C}$,保温6h,随后冷却至室温获得炭化料C,炭化料C经水洗涤过滤数次至中性后进行150 $^{\circ}\text{C}$ 1h干燥,干燥后即获得所述石墨负极材料。

[0051] 实施例6

本实施例提供一种石墨负极材料,所述石墨负极材料表面具有大孔结构和介孔结构,所述大孔结构中,大孔孔洞深度为H,孔径为D,两者的比值为 $R=H/D$;所述介孔结构中,介孔孔洞深度为h,孔径为d,两者的比值为 $r=h/d$,R和r均如表1所示。

[0052] 所述石墨负极材料的制备方法如下:

(1) 将 ZnCl_2 、水、CMC按质量比5:5:0.1进行充分溶解得到溶液A;

(2)通过剪切力的作用将液体A包覆在粒径DV50为10 μm 的石墨粉表面,并在150 $^{\circ}\text{C}$ 经2h干燥,得到混合物B,溶液A与石墨粉的质量比为1:1(造孔剂 ZnCl_2 与石墨粉的质量比为0.5:1);

(3)将混合物B于炭化炉内,在氮气气氛下以1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至700 $^{\circ}\text{C}$,保温6h,随后冷却至室温获得炭化料C,炭化料C经水洗涤过滤数次至中性后进行150 $^{\circ}\text{C}$ 1h干燥,干燥后即获得所述石墨负极材料。

[0053] 实施例7

本实施例提供一种石墨负极材料,所述石墨负极材料表面具有大孔结构和介孔结构,所述大孔结构中,大孔孔洞深度为H,孔径为D,两者的比值为 $R=H/D$;所述介孔结构中,介孔孔洞深度为h,孔径为d,两者的比值为 $r=h/d$,R和r均如表1所示。

[0054] 所述石墨负极材料的制备方法如下:

(1)将NaOH、水、CMC按质量比1:5:0.1进行充分溶解得到溶液A;

(2)通过剪切力的作用将液体A包覆在粒径DV50为10 μm 的石墨粉表面,并在150 $^{\circ}\text{C}$ 经2h干燥,得到混合物B,溶液A与石墨粉的质量比为1:1;

(3)将混合物B于炭化炉内,在氮气气氛下以1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 升温至700 $^{\circ}\text{C}$,保温6h,随后冷却至室温获得炭化料C,炭化料C经水洗涤过滤数次至中性后进行150 $^{\circ}\text{C}$ 1h干燥,干燥后即获得所述石墨负极材料。

[0055] 图1示出了实施例2提供的石墨负极材料在10000倍放大倍率下的SEM图,从图1可以看出,石墨颗粒表面具有低于石墨表面的凹坑,即孔洞结构,大孔之间呈均匀分散于石墨表面,且在大孔之间可观察到介孔孔洞,通过此图可准确测量出孔径,图2展示了实施例2提供的石墨负极材料的剖面的SEM图,可以看出石墨颗粒表面的孔洞向石墨芯部延伸,并具有一定的深度,因此可通过此方法对孔洞的深度进行定量测量,该石墨负极材料的大孔深度达3 μm 。

[0056] 图3示出了实施例7提供的石墨负极材料的SEM图,从图3可以看出,石墨颗粒表面均匀分散介孔孔洞和孔径较小的大孔孔洞。

[0057] 图4示出了实施例7提供的石墨负极材料的TEM图,从图4可以看出,可以看出石墨颗粒表面的孔洞向石墨芯部延伸,并具有一定的深度,因此可通过此方法对SEM不便观察到的尺寸较小孔洞的孔径和深度进行定量测量,该图中孔洞为介孔。

[0058] 实施例8

本实施例与实施例1的区别为,本实施例步骤(1)中不加入PVP。

[0059] 其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0060] 实施例9

本实施例与实施例1的区别为,本实施例步骤(2)中不进行水洗。

[0061] 其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0062] 实施例10

本实施例与实施例1的区别为,本实施例步骤(3)中的热处理温度为650 $^{\circ}\text{C}$ 。

[0063] 其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0064] 对比例1

本对比例与实施例1的区别为,本对比例中不加入KOH。

[0065] 其余制备方法与参数与实施例1保持一致。

[0066] 对比例2

本对比例提供一种石墨负极材料的制备方法:所述制备方法如下:

(1)将造孔剂DV50=0.5 μ m的氧化铁与粒径DV50为10 μ m的石墨粉进行混合,得到混合物A,氧化铁与石墨的质量比为0.24:1;

(2)将混合物A于炭化炉内,在氮气气氛下以1 $^{\circ}$ C/min升温至900 $^{\circ}$ C,保温1h,随后冷却至室温获得炭化料B,炭化料B经水洗涤过滤数次后进行150 $^{\circ}$ C 1h干燥,干燥后即获得所述石墨负极材料。

[0067] 将实施例1-10与对比例1-2所提供的石墨负极材料进行测试,测试包括:

(1)用N₂吸附法测试石墨负极材料的比表面积;

(2)对石墨负极材料进行扫描电子显微镜的观察,测量大孔尺寸和面积;

(3)对石墨负极材料进行氩离子束切割与抛光制样,扫描电子显微镜观察,统计得到孔深与孔径之比数据;

(4)对石墨负极材料,采用透射电子显微镜观察介孔尺寸,统计得到孔深与孔径之比数据;

(5)电化学性能测试,将实施例1-10与对比例1-2所提供的石墨负极材料按照石墨:CMC:SP:SBR=93.5:1.5:2:3制浆后涂布、干燥、辊压得到负极极片,进而制备得到CR2430型扣式半电池,对电极为金属锂片。对石墨负极材料进行容量、首效和倍率性能测试。

[0068] 扣式半电池以0.1C放电至0.005V,静置10min,0.01C放电至0.005V,静置10min,然后以0.1C充电至2V,结束,从而分别获得嵌锂容量与脱锂容量,脱锂容量与嵌锂容量的比值为首效。以0.2C放电至0.01V,0.01V恒压放电至0.01C,静置10s;0.2C充电至1.5V,静置10s,2C放电至0.01V,0.01V恒压放电至0.01C,2C充电至1.5V,分别获得0.2C与2C条件下的嵌锂容量。

[0069] 上述测试的数据结果如表1所示。

[0070] 表1

	比表面 积(m ² /g)	石墨表 面孔洞 的面积 占比	大孔 R	介孔 r	脱锂容量 (mAh/g)	首效(%)	2C/0.2C (%)
实施例 1	6.22	51%	46	7	359.7	93.9	90
实施例 2	5.20	45%	40	6	360.2	94.2	85
实施例 3	3.12	12%	12	2	360.5	94.3	76
实施例 4	6.35	55%	49	9	360.5	93.8	91
实施例 5	3.45	16%	19	3	360.7	94.2	78
实施例	3.68	19%	22	3	360.3	94.3	79

6							
实施例 7	3.01	7%	8	2	360.8	94.3	72
实施例 8	2.71	3%	5	1	359.8	94.0	71
实施例 9	2.61	4%	3	1	351.1	87.6	68
实施例 10	2.15	未见明 显孔洞	/	/	359.1	94.1	61
对比例 1	2.08	未见明 显孔洞	/	/	358.2	94.1	59
对比例 2	3.27	22%	/	/	340.2	93.5	68

从实施例1-7的数据结果可知,造孔剂的占比增加,对制备的多孔石墨负极材料的大孔R、小孔r、表面孔洞的面积占比、BET都有明显增大,动力学性能明显提升。

[0071] 从实施例1与实施例8的数据结果可知,造孔剂溶液中不加入分散剂,不利于孔洞的均匀分散,降低了石墨表面孔洞面积的占比,以及降低了R与r的比值。

[0072] 从实施例1与实施例9的数据结果可知,不进行水洗处理,则会因造孔剂及其副产物未去除导致容量、首效显著降低。

[0073] 从实施例1与实施例10的数据结果可知,热处理的温度过低,则会导致难以形成孔洞结构。

[0074] 从实施例1与对比例1的数据结果可知,不加入造孔剂,则无法实现造孔,材料的比表面积较小,且动力学性能尤其是快充性能明显很差。

[0075] 从实施例1与对比例2的数据结果可知,常规的造孔方法,存在造孔剂难以均匀分散于石墨颗粒表面,形成造孔剂的局部堆积且因造孔气氛条件苛刻的缺陷,最终导致造孔能力弱,孔洞均匀性差,具体表现为易形成多个大孔孔洞的聚集体并保留有多个孔洞轮廓的并集大孔,孔径可大于4 μm ,因孔洞分散不均,孔的深度不够,在电化学性能方面表现为倍率性能不佳,此外氧化铁被还原成铁,因水洗未能除去,且铁不能被嵌入锂离子使得测试容量较低。

[0076] 综上所述,本发明提供的石墨负极材料,表面同时具有大孔结构和介孔结构,该多级孔结构使石墨材料的基面和端面都具有了可以使锂离子快速进入石墨层间的通道,缩短了锂离子的固相扩散路径,从而提高了石墨负极材料的充电倍率,实现快速充电,提升了其

快充性能,且制备过程简单,安全性高,成本低,适合工业化生产。本发明提供的多级孔结构的石墨材料,制备过程中加入分散剂,同时进行后续的水洗处理,结合热处理温度的调控(700~900℃),使得得到的石墨负极材料,同时具备大孔和介孔的多级孔结构,本发明中电池的脱锂容量可359.7mAh/g以上,0.1C下的首效可达93.8%以上,2C/0.2C的倍率性能可达72%以上。

[0077] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

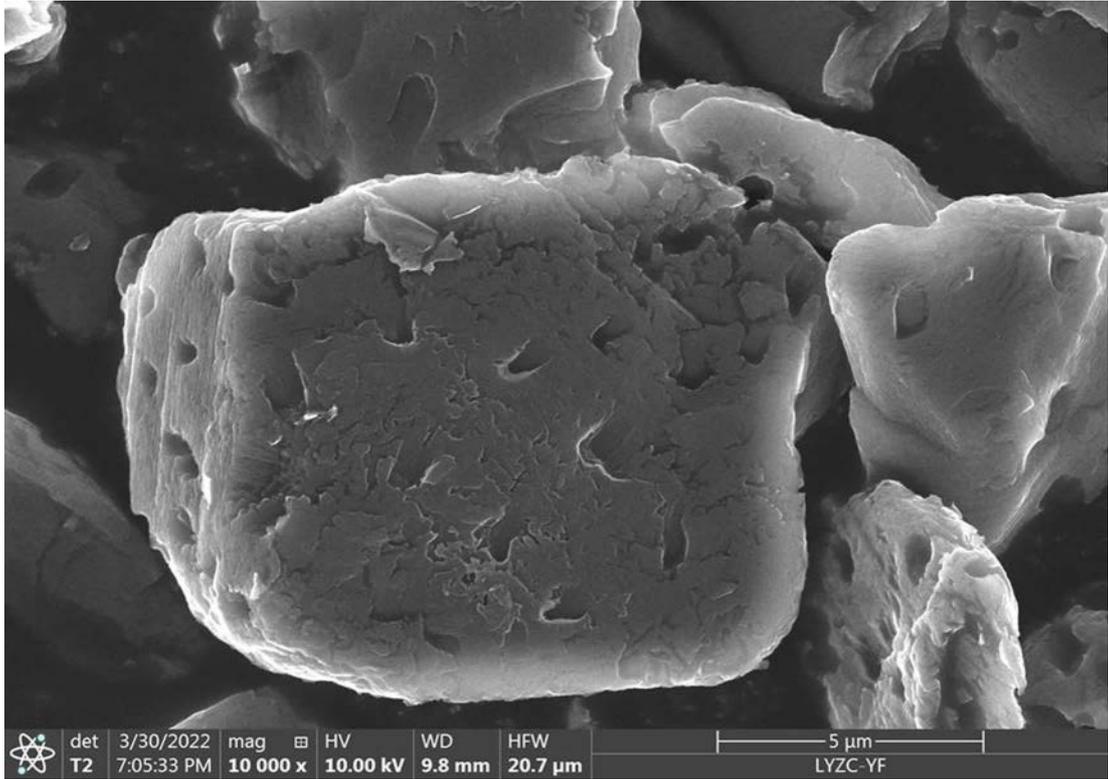


图1

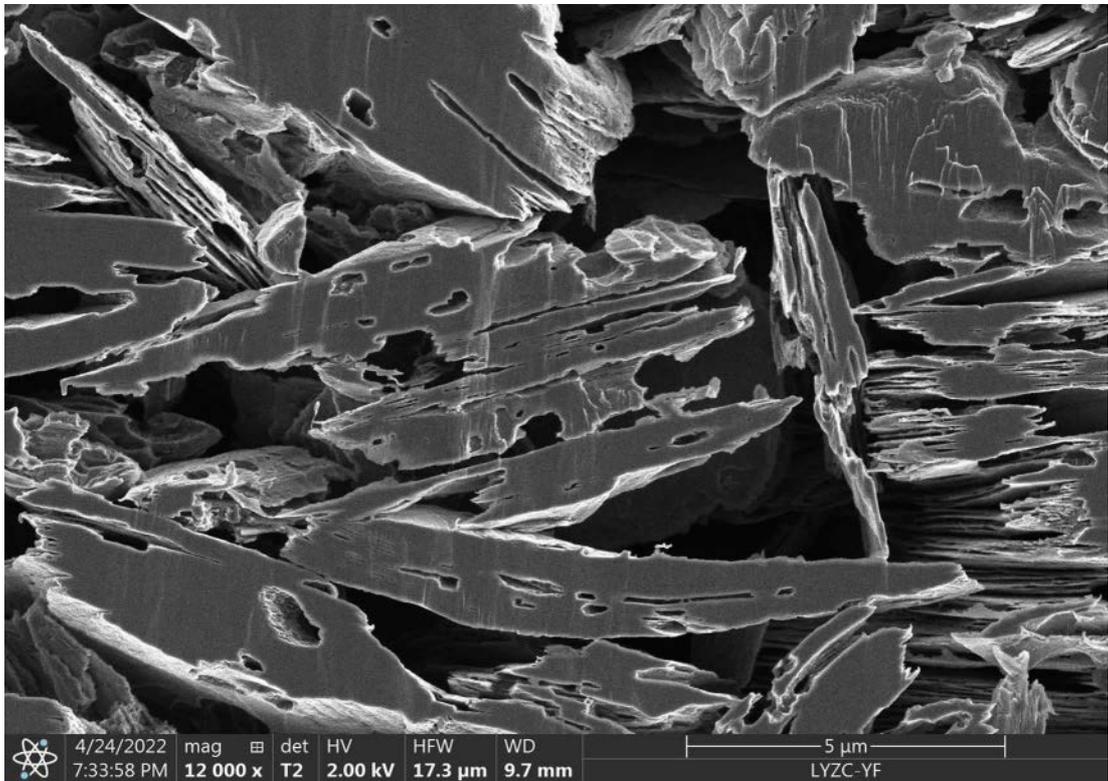


图2

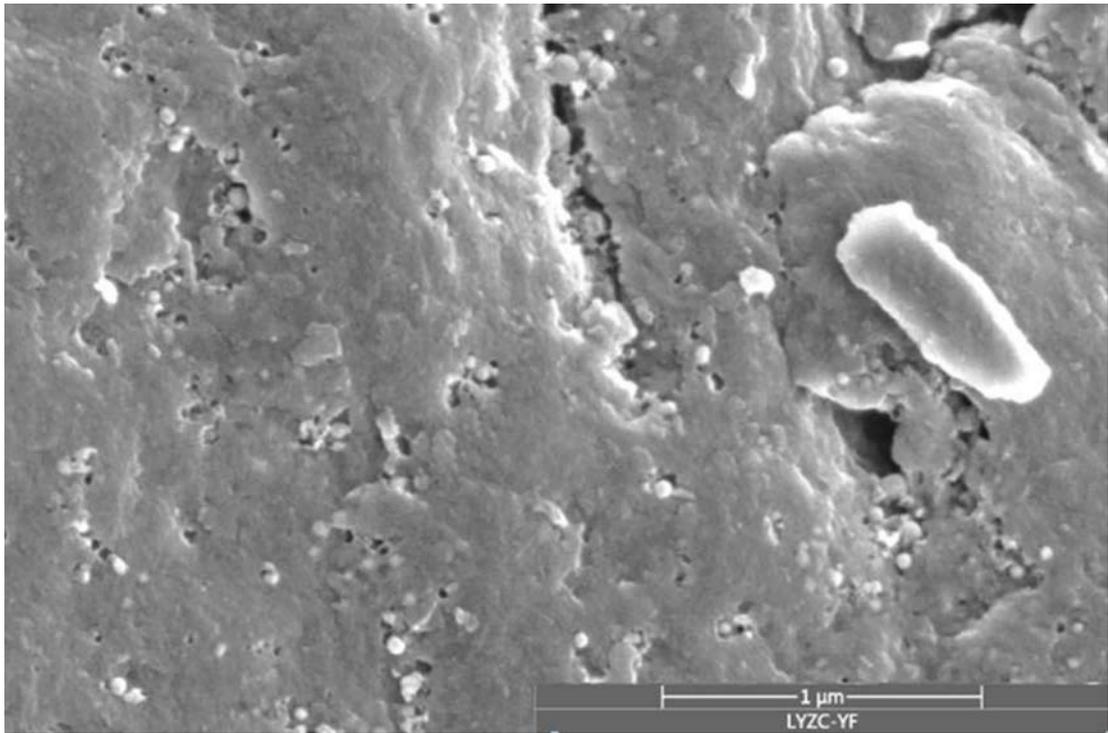


图3

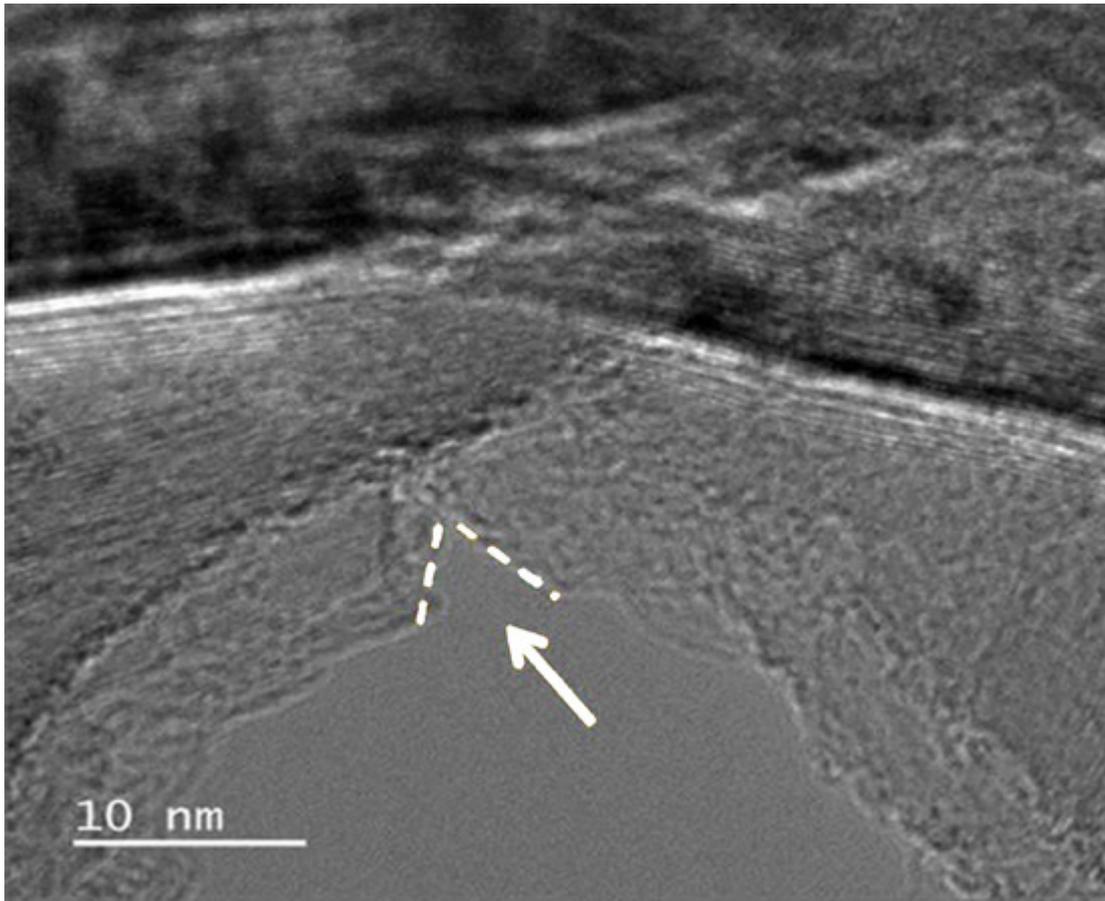


图4