



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115117355 A

(43) 申请公布日 2022.09.27

(21) 申请号 202211017842.9

(22) 申请日 2022.08.24

(71) 申请人 湖南金阳烯碳新材料股份有限公司

地址 410000 湖南省长沙市浏阳高新技术  
产业开发区坪头北路7号

(72) 发明人 石磊 刘建忠 刘思 郝志理

(74) 专利代理机构 广州嘉权专利商标事务所有  
限公司 44205

专利代理师 赵琴娜

(51) Int. Cl.

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

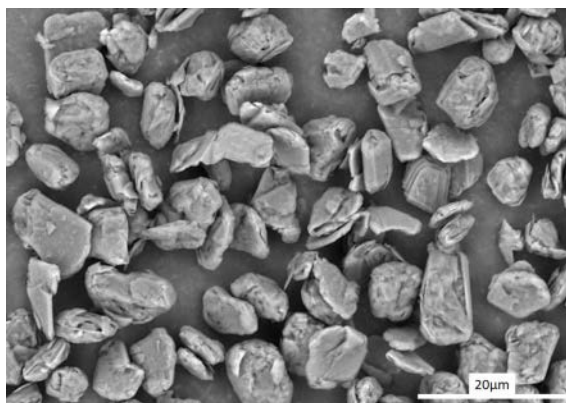
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54) 发明名称

一种二次电池用负极材料的制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了一种二次电池用负极材料的制备方法和应用,其中,制备方法包括将片状天然石墨和中温煤焦油混合,并进行搅拌融合处理,之后将所得物料进行碳化处理;搅拌融合处理的转速为1000~3000rpm;所得二次电池用负极材料具有块状结构;块状结构由片状天然石墨层叠团聚而成;片状天然石墨的粒径为2~9 μm;片状天然石墨的间隙以及块状结构的表面设有热解碳。上述二次电池用负极材料,具有高容量、高倍率放电性能和良好的加工性能。本发明还提供了上述二次电池用负极材料的制备方法和应用。



1. 一种二次电池用负极材料的制备方法,其特征在于,包括将片状天然石墨和中温煤焦油混合,并进行搅拌融合处理,之后将所得物料进行碳化处理;

所述搅拌融合处理的转速为1000~3000rpm;

所述负极材料具有块状结构;

所述块状结构由片状天然石墨层叠团聚而成;所述片状天然石墨的粒径为2~9 $\mu\text{m}$ ;

所述片状天然石墨的间隙以及所述块状结构的表面设有热解碳。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述负极材料的D50为7~9 $\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述负极材料的压实密度为1.65~1.70g/cm<sup>3</sup>。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述负极材料在1C/10C充放电循环800周后容量保持率 $\geq$ 85%。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述片状天然石墨和中温煤焦油的质量比为100:5~10。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述搅拌融合处理的时长为2~5h。

7. 根据权利要求1~6任一项所述的制备方法,其特征在于,所述碳化处理的温度为1400 $\pm$ 200 $^{\circ}\text{C}$ 。

8. 一种二次电池,其特征在于,制备原料包括如权利要求1~7任一项所述制备方法制得的负极材料。

9. 一种如权利要求8所述的二次电池在动力电池领域的应用。

## 一种二次电池用负极材料的制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及二次电池技术领域,尤其是涉及一种二次电池用负极材料的制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 电动工具是近年来发展起来的一个新兴领域,电动工具用电池通常要求高倍率放电,例如放电倍率为5C~10C,连续放电循环寿命应超过600次(容量保持率 $\geq 80\%$ )。同时,随着大型电动工具的推广,高能量密度电动工具用锂离子电池成为主流发展趋势。

[0003] 传统技术中,为了缩短锂离子脱嵌的路径,以提升负极材料的倍率性能,电动工具用负极材料一般选用小颗粒的人造石墨;为了简化负极材料的制备方法,常规工艺普遍以石油焦生焦为原料,将其制备成小尺寸的粉体,而后经造粒、石墨化或者整形、石墨化、包覆等工艺得到放电倍率优良的负极材料。

[0004] 然而,由于石油焦生焦的易石墨化性相对较差,因此上述制备方法制得的负极的能量密度会受到限制,容量一般在340~348mAh/g;又由于小粒径的选择,所得负极材料的使用压实密度也局限于 $1.55\text{g}/\text{cm}^3$ 以内,也就是说,传统制备方法制得的负极材料难以满足电动工具用负极材料对能量密度的需求。

[0005] 传统技术中,也有采用针状焦的石墨化产品,或者天然石墨作为电动工具负极材料的先例,这些负极材料由于具有较高的塑性,因此具有较高的能量密度和使用压实,然而,电动工具的快放性能首先要求负极材料必须具有良好的快速放电性能,这就迫使负极企业必须选用小尺寸的负极材料,针状焦和天然石墨在小尺寸下振实密度很难提升,导致其对应的负极极片加工性能较差,难以获得应用。

[0006] 综上,现有制备方法制得的负极材料难以同时具有良好的快放性能、高容量和加工性能。

### 发明内容

[0007] 本发明旨在至少解决现有技术中存在的技术问题之一。为此,本发明提出一种二次电池用负极材料的制备方法,制备得到的二次电池用负极材料具有高容量、高倍率放电性能和良好的加工性能。

[0008] 本发明还提供了上述制备方法制得的二次电池用负极材料的应用。

[0009] 根据本发明的第一方面实施例,提出了一种二次电池用负极材料的制备方法,所述制备方法包括将片状天然石墨和中温煤焦油混合,并进行搅拌融合处理,之后将所得物料进行碳化处理;

所述搅拌融合处理的转速为1000~3000rpm;

所述负极材料具有块状结构;

所述块状结构由片状天然石墨层叠团聚而成;所述片状天然石墨的粒径为 $2\sim 9\mu\text{m}$ ;

所述片状天然石墨的间隙以及所述块状结构的表面设有热解碳。

[0010] 上述制备方法的机理如下：

片状天然石墨在搅拌融合的过程中，会发生一定的弯曲、产生一定的弧度，进而多片片状天然石墨之间会发生堆叠，由于搅拌融合处理提供力的各向异性，堆叠也沿不同方向进行，上述弯曲弧度，提升了各片层之间的紧密性，最终形成结构致密的、单颗粒的、外表较为平整的中间颗粒，热解后形成具有块状结构的负极材料。

[0011] 根据本发明实施例的二次电池用负极材料的制备方法，至少具有如下有益效果：

(1) 目前提升负极材料快放性能、容量或加工性能的方法主要是掺混工艺，即将石油焦的石墨化品与针状焦石墨化品、天然石墨等按适当比例混合。这种方法制得的的负极材料往往不能兼顾上述三方面的效果。

[0012] 本发明提供的负极材料，通过特殊的原料甄选、结构设计和工艺组合，使其产品满足了高能量密度电动工具的需求（快放性能、容量和加工性能），此外，由于原料来源广且便宜，上述负极材料还具有性价比高的优点。

[0013] (2) 特定转速的搅拌融合处理，可促使片状天然石墨发生卷曲，负极材料中，表面的片状天然石墨和内部的结构贴合性良好，进而提升了所得负极材料的振实密度。由此可制备得到电化学性能优异的负极材料。

[0014] (3) 中温煤焦油在室温下流动性好、残炭率高，这两个优点是传统包覆沥青无法兼具的。

[0015] 此外，中温煤焦油的杂原子含量较多，碳化过程可以形成热解碳介于硬碳和软碳之间，在合理控制氧含量的基础上，所获得的热解碳既可以在片状天然石墨表面形成类似软碳的致密包覆层，也可以在石墨内部形成类似硬碳的体积缓冲剂，二者结合的结果就是可以大幅改善片状天然石墨在高功率放电状态下的循环性能。且中温煤焦油的流动性良好，在片状天然石墨的间隙中填充充分。这进一步提升了所得负极材料的振实密度和电化学性能。

[0016] (4) 本发明制得的负极材料中，具有活性的是片状天然石墨，通过控制其粒度，缩短了锂离子的脱嵌路径，提升了所得负极材料的快放性能。

[0017] 进一步的，片状天然石墨的特性，决定了本发明提供的负极材料与传统人造石墨向相比具有更高的能量密度。

[0018] 更进一步的，本发明通过在块状结构中设置热解碳，提升了所得负极材料的导电性，最终提升了所得负极材料的循环性能和倍率性能。

[0019] 更进一步的，传统技术中始终无法解决小粒度天然石墨单颗粒的浆料加工性能，本发明在片状天然石墨的间隙以及表面设置热解碳，提升了所得负极材料的振实密度（相对于传统天然石墨），避免了所得负极浆料制浆沉降的问题。

[0020] 根据本发明的一些实施例，所述负极材料的D50为7~9 $\mu\text{m}$ 。

[0021] 根据本发明的一些实施例，所述负极材料的压实密度为1.65~1.70g/cm<sup>3</sup>。

[0022] 根据本发明的一些实施例，所述负极材料的克比容量 $\geq 357\text{mAh/g}$ 。

[0023] 上述克比容量的获取电压为0~2V（以锂离子还原电位为零电位）。

[0024] 根据本发明的一些实施例，所述负极材料在1C/10C充放电循环800周后容量保持率 $\geq 85\%$ 。

[0025] 根据本发明第二方面实施例，提出了一种二次电池用负极材料的制备方法，包括

将片状天然石墨和中温煤焦油混合,并进行搅拌融合处理,之后将所得物料进行碳化处理;所述搅拌融合处理的转速为1000~3000rpm。

[0026] 根据本发明的一些实施例,所述片状天然石墨为球形石墨加工产生的废粉。

[0027] 由此,本发明将上述废粉进行再利用,提升了所述制备方法的经济效益。

[0028] 所述片状天然石墨又称鳞片石墨,本身是鳞片状的,是制造天然球形石墨的原料之一。在外力作用下,所述片状天然石墨会发生一定程度的弯曲。

[0029] 也就是说,本发明提供的负极材料,制备原料价格低廉,符合环保和节能减排趋势。

[0030] 根据本发明的一些实施例,所述片状天然石墨的粒径为2-9 $\mu$ m。

[0031] 由此,小颗粒逐级弯曲、密实堆叠包裹,形成粒径较大的负极材料。

[0032] 根据本发明的一些实施例,所述片状天然石墨的纯度 $\geq$ 99.9%。

[0033] 根据本发明的一些实施例,所述中温煤焦油中QI $\leq$ 0.1%(QI为喹啉不溶物的质量含量)。

[0034] 根据本发明的一些实施例,所述中温煤焦油中氧原子的质量含量 $\geq$ 8%。

[0035] 根据本发明的一些实施例,所述中温煤焦油中硫含量 $\leq$ 0.3%。

[0036] 根据本发明的一些实施例,所述片状天然石墨和中温煤焦油的质量比为100:5~10。例如可以是100:6。

[0037] 在该温度范围内,中温煤焦油的主要作用是对片状天然石墨进行包覆,在片状天然石墨层间填充,而不会起到造粒的作用;具体的,形成的负极材料是一个整体,而不是多个颗粒团聚而成。

[0038] 根据本发明的一些实施例,所述混合的方法为混捏。

[0039] 根据本发明的一些实施例,所述混合的温度为200~400 $^{\circ}$ C。

[0040] 在上述温度范围内,提升了所述片状天然石墨和中温煤焦油之间的结合力,而不具备造粒作用。

[0041] 在上述温度范围内,还可实现中温煤焦油的半固化(至固体)。由此在搅拌融合处理后可进行分级。

[0042] 根据本发明的一些实施例,所述混合的时长为2~5h。例如可以是4h。

[0043] 由此,可提升所述片状天然石墨和中温煤焦油之间的混合效果,最终提升所得负极材料颗粒间的均匀程度。也可提升所述片状天然石墨和中温煤焦油之间的结合力,避免所得负极材料使用过程中结构崩塌的问题。

[0044] 根据本发明的一些实施例,所述搅拌融合处理的时长为2~5h。

[0045] 根据本发明的一些实施例,所述搅拌融合处理的温度为10~50 $^{\circ}$ C。例如可以是20~30 $^{\circ}$ C。

[0046] 即在常见的环境温度范围内,实施上述搅拌融合处理均可获得性能优异的负极材料。

[0047] 根据本发明的一些优选的实施例,所述搅拌融合处理的转速为2500~3000rpm。

[0048] 根据本发明的一些实施例,所述搅拌融合处理的时长为3~10min。

[0049] 根据本发明的一些优选的实施例,所述搅拌融合处理的时长为7~8min。

[0050] 根据本发明的一些实施例,所述搅拌融合处理采用的仪器为负极用融合机。

[0051] 由此,在所述搅拌融合处理的过程中,可使所述片状天然石墨接受机械力发生卷曲,进而形成具有一定弯曲弧度的片状天然石墨,提升片状天然石墨之间的贴合匹配程度,提升所得负极材料的振实密度。

[0052] 根据本发明的一些实施例,所述制备方法还包括在所述碳化处理之前,将所述搅拌融合处理得到的物料进行分级处理。

[0053] 根据本发明的一些实施例,所述分级处理后所得物料的D50为7~9 $\mu\text{m}$ 。

[0054] 根据本发明的一些实施例,所述分级处理后所得物料的振实密度 $\geq 0.8\text{g}/\text{cm}^3$ 。

[0055] 根据本发明的一些实施例,所述分级处理后所得物料的比表面积 $\leq 3\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0056] 根据本发明的一些实施例,所述碳化处理的温度为 $1400\pm 200^\circ\text{C}$ 。

[0057] 根据本发明的一些实施例,所述碳化处理的温度为 $1440\sim 1550^\circ\text{C}$ 。

[0058] 根据本发明的一些实施例,所述碳化处理的升温速度为 $1\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0059] 根据本发明的一些实施例,所述碳化处理的升温速度为 $1.5\sim 2^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

[0060] 根据本发明的一些实施例,所述碳化处理的保温时长为 $1\sim 3\text{h}$ 。例如可以是 $2\text{h}$ 。

[0061] 根据本发明的一些实施例,所述碳化处理的气氛在所述碳化处理过程中与所述搅拌融合处理得到的物料不发生反应。

[0062] 根据本发明的一些实施例,所述碳化处理的气氛包括氮气或惰性气体中的至少一种。

[0063] 根据本发明的一些实施例,所述制备方法还包括在所述碳化处理后冷却所得物料。

[0064] 根据本发明的一些实施例,所述冷却的方式包括水冷。

[0065] 根据本发明的一些实施例,所述冷却的方式包括在 $4\text{h}$ 内水冷降温至 $\leq 100^\circ\text{C}$ ,后自然冷却至室温( $10\sim 50^\circ\text{C}$ 范围内)。

[0066] 根据本发明的一些实施例,所述制备方法还包括在所述冷却后,进行破碎、筛分、除磁等常规操作。

[0067] 所述筛分可去除所述碳化处理产生的大颗粒。

[0068] 根据本发明第三方面的实施例,提出了一种二次电池,制备原料包括所述的负极材料。

[0069] 根据本发明实施例的二次电池,至少具有如下有益效果:

由于所述二次电池采用了所述负极材料,因此也具有了所述负极材料的全部优点。

[0070] 根据本发明的一些实施例,所述二次电池为圆柱电池。

[0071] 根据本发明的一些实施例,所述圆柱电池的型号为18650。

[0072] 根据本发明第四方面的实施例,提出了所述二次电池在动力电池领域的应用。

[0073] 根据本发明实施例的应用,至少具有如下有益效果:

由于所述负极材料具有优异的电化学性能,由其制备得到的二次电池可应用于高能量密度的电动工具上。

[0074] 根据本发明的一些实施例,所述动力电池领域,包括电动汽车和无人机中的至少一种。

[0075] 本发明的其它特征和优点将在随后的说明书中阐述,并且,部分地从说明书中变

得显而易见,或者通过实施本发明而了解。

### 附图说明

[0076] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解,其中:

图1是本发明实施例2所得负极材料的扫描电镜图;

图2是本发明实施例所用片状天然石墨的扫描电镜图;

图3是本发明对比例1所得负极材料的扫描电镜图。

### 具体实施方式

[0077] 以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述,以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然,所描述的实施例只是本发明的一部分实施例,而不是全部实施例,基于本发明的实施例,本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例,均属于本发明保护的范围。

[0078] 在本发明的描述中,若干的含义是一个以上,多个的含义是两个以上,大于、小于、超过等理解为不包括本数,以上、以下、以内等理解为包括本数。如果有描述到第一、第二只是用于区分技术特征为目的,而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量或者隐含指明所指示的技术特征的先后关系。

[0079] 若无特殊说明,本发明具体实施方式中所用的片状天然石墨为制备球状天然石墨产生的废粉,该废粉通常被用于干电池制备,其粒度(D50)为6.3 $\mu\text{m}$ ,纯度为99.92%;该废粉的SEM图如图2所示,图中显示本发明采用的片状天然石墨具有片状结构。

[0080] 中温煤焦油的氧原子含量均值为8.9%,QI $\leq$ 0.04%,硫含量均值0.24%。

#### [0081] 实施例1

本实施例制备了一种二次电池用负极材料,具体步骤为:

S1. 将片状天然石墨与中温煤焦油按照100:10的重量比混合,混合用设备为常规混捏设备,混捏温度400 $^{\circ}\text{C}$ ,混捏时间5h;

S2. 将步骤S1所得物料采用融合机进行搅拌融合处理,融合处理的温度为室温,融合机转速3000rpm,融合时间8min;

S3. 将步骤S2所得物料进行分级处理;

S4. 将步骤S3所得物料在氮气气氛下进行碳化,最高碳化温度为1550 $^{\circ}\text{C}$ ,碳化升温速度为1.5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ,最高温度保温时间为3h;

S5. 将步骤S4所得物料冷却,冷却方式为水冷,具体为在4h时间内温度降至100 $^{\circ}\text{C}$ ,而后自然降温至室温;

S6. 将步骤S5所得物料进行常规打散(破碎)、筛分、除磁、包装。

#### [0082] 实施例2

本实施例制备了一种二次电池用负极材料,具体步骤为:

S1. 将片状天然石墨与中温煤焦油按照100:6的重量比混合,混合用设备为常规混捏设备,混捏温度400 $^{\circ}\text{C}$ ,混捏时间4h;

S2. 将步骤S1所得物料采用融合机进行搅拌融合处理,融合机转速2500rpm,融合

时间7min;

S3.将步骤S2所得物料进行分级处理;

S4.将步骤S3所得物料在氮气气氛下进行碳化,最高碳化温度为1440℃,碳化升温速度为2℃/min,最高温度保温时间为2h;

S5.将步骤S4所得物料冷却,冷却方式为水冷,具体为在4h时间内温度降至100℃,而后自然降温至室温;

S6.将步骤S5所得物料进行常规打散(破碎)、筛分、除磁、包装。

#### [0083] 实施例3

本实施例制备了一种二次电池用负极材料,具体步骤为:

S1.将片状天然石墨与中温煤焦油按照100:6的重量比混合,混合用设备为常规混捏设备,混捏温度300℃,混捏时间3h;

S2.将步骤S1所得物料采用融合机进行搅拌融合处理,融合处理的温度为室温,融合机转速2000rpm,融合时间5min;

S3.将步骤S2所得物料进行分级处理;

S4.将步骤S3所得物料在氮气气氛下进行碳化,最高碳化温度为1440℃,碳化升温速度为4℃/min,最高温度保温时间为2h;

S5.将步骤S4所得物料冷却,冷却方式为水冷,具体为在4h时间内温度降至100℃,而后自然降温至室温;

S6.将步骤S5所得物料进行常规打散(破碎)、筛分、除磁、包装。

#### [0084] 实施例4

本实施例制备了一种二次电池用负极材料,具体步骤为:

S1.将片状天然石墨与中温煤焦油按照100:5的重量比混合,混合用设备为常规混捏设备,混捏温度200℃,混捏时间2h;

S2.将步骤S1所得物料采用融合机进行搅拌融合处理,融合处理的温度为室温,融合机转速1000rpm,融合时间4min;

S3.将步骤S2所得物料进行分级处理;

S4.将步骤S3所得物料在氮气气氛下进行碳化,最高碳化温度为1250℃,碳化升温速度为5℃/min,最高温度保温时间为1h;

S5.将步骤S4所得物料冷却,冷却方式为水冷,具体为在4h时间内温度降至100℃,而后自然降温至室温;

S6.将步骤S5所得物料进行常规打散(破碎)、筛分、除磁、包装。

#### [0085] 对比例1

本对比例制备得了一种二次电池用负极材料,具体步骤与实施例2的区别在于:不包括步骤S2~S3。

#### [0086] 测试例

本测试例第一方面测试了实施例2所用片状天然石墨、所得负极材料,以及对比例1所得负极材料的形貌,结果显示:实施例2和对比例1所用片状天然石墨确实具有2~9μm的片状结构;经实施例2制备后,所得负极材料具有卷曲的片状结构,卷曲形成的容纳空腔内填充有材质不同于片状结构的材料,表面似还有包覆物(根据材料的疏松程度观测材质是



否相同),若制备原料不进行融合处理,则所得负极材料仍主要是片状结构,并未发生片状天然石墨的卷曲、层叠、团聚,说明融合处理对本发明所得负极材料的形貌具有决定性影响。具体测试结果如图1~3所示。

[0087] 本测试例的第二方面还测试了实施例1~4和对比例1所得负极材料的其他理化性能和电化学性能,具体测试结果如表1所示,测试方法参见GB/T 24533 2019中相应标准。

[0088] 表1实施例1~4和对比例1所得负极材料的性能结果

	D50	振实密度	SSA	容量	压实密度	容量保持率
	$\mu\text{m}$	$\text{g}/\text{cm}^3$	$\text{m}^2/\text{g}$	$\text{mAh}/\text{g}$	$\text{g}/\text{cc}$	%
实施例 1	8.2	0.95	1.9	359	1.68	91
实施例 2	8.2	0.98	2.1	361	1.72	91
实施例 3	8.1	0.92	2.4	361	1.72	87
实施例 4	8.1	0.92	2.7	362	1.74	86
对比例	6.4	0.53	12.6	358	-	-

表1中,“-”表示所得极片加工性能太差,无法检测。

[0089] 容量保持率时按照1C/10C的充放电机进行循环,第800周和第一周的放电容量之比。测试电压为0~2V(以锂离子的还原电位为0电位)。

[0090] 表1结果显示:从上表对比可知,本发明提供的制备方法解决了小尺寸天然石墨的加工性能(提升了其振实密度,能获取更均匀的负极浆料),还实现了高能量密度与长循环寿命的目标,满足了电动工具用锂离子电池的高能量密度及高功率输出要求。

[0091] 上面结合附图对本发明实施例作了详细说明,但是本发明不限于上述实施例,在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。此外,在不冲突的情况下,本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

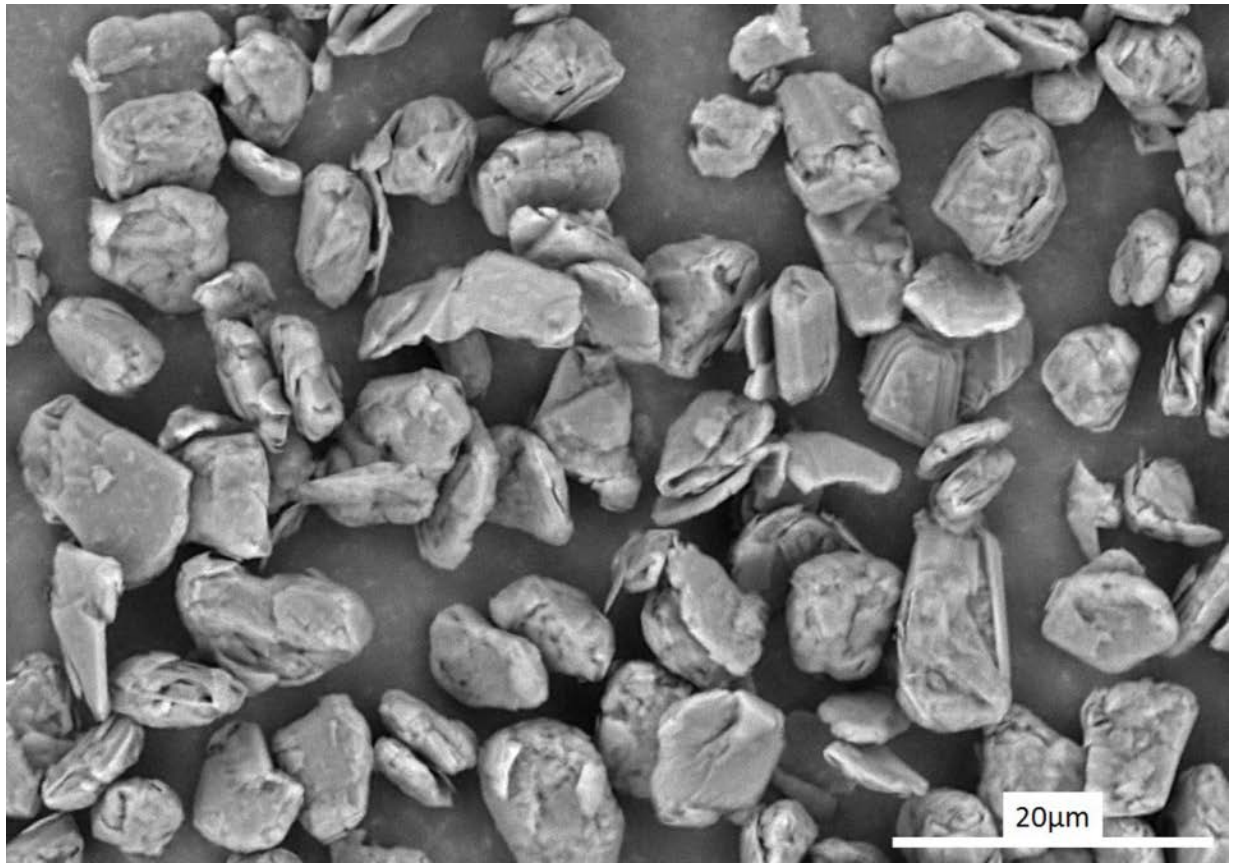


图1

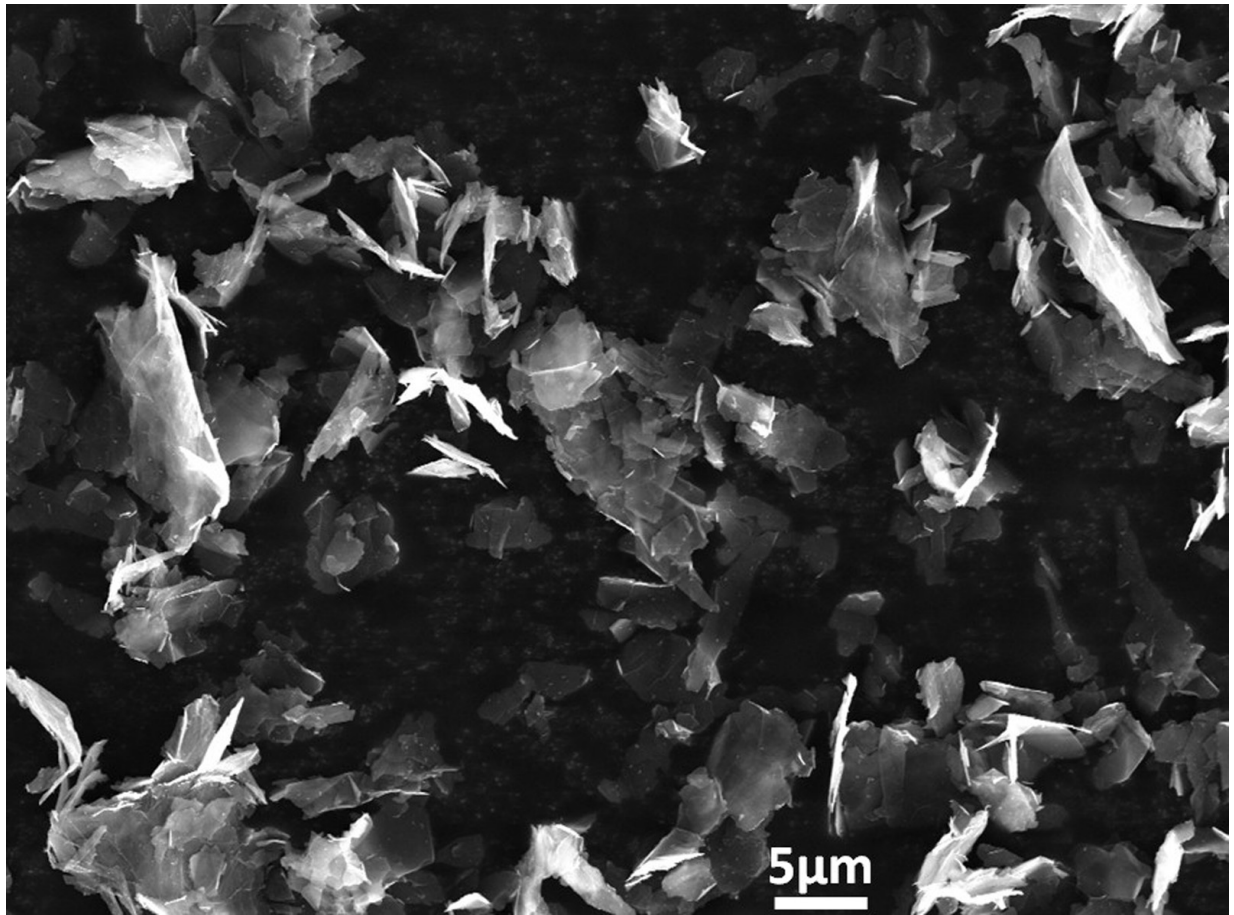


图2

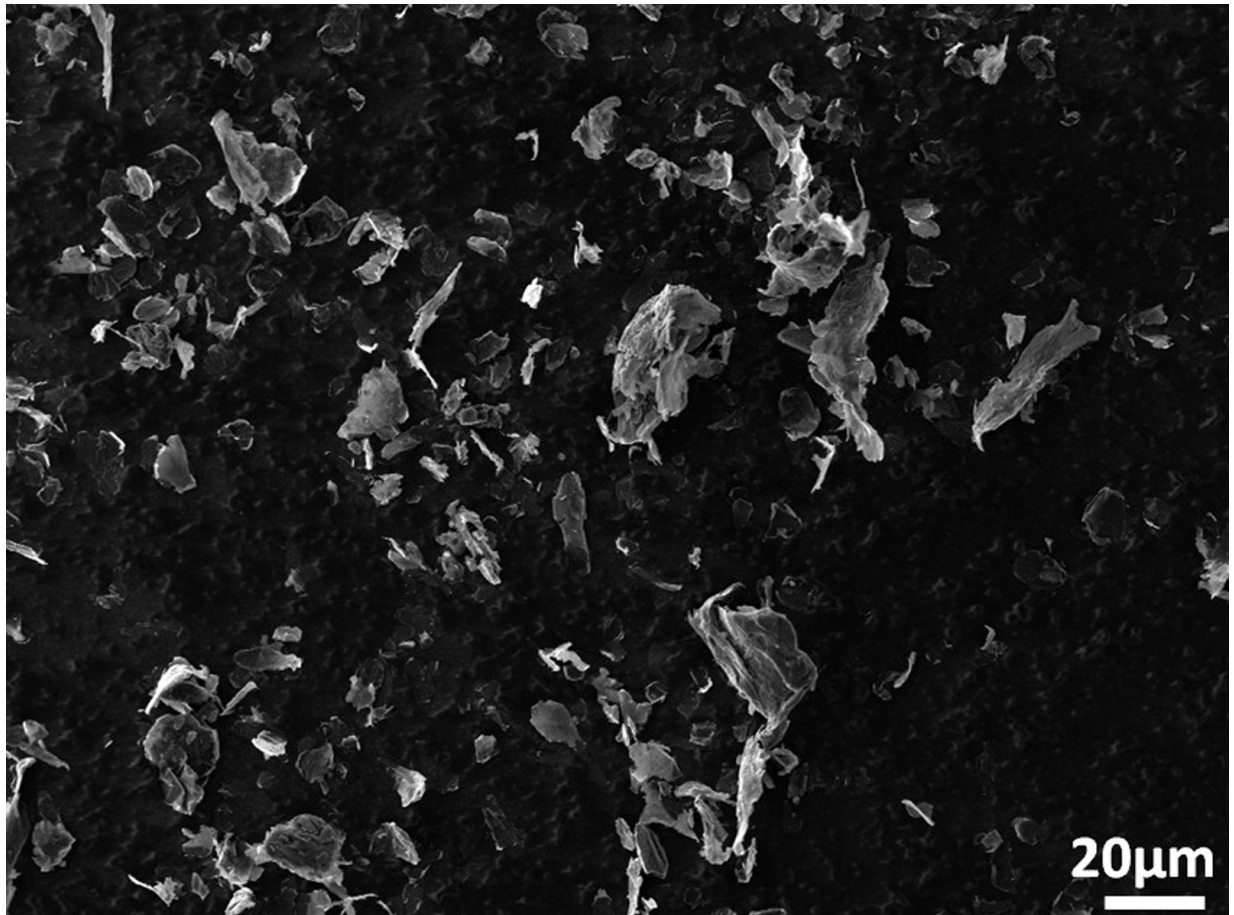


图3