



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115321517 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 11

(21) 申请号 202211248856.1

(22) 申请日 2022.10.12

(71) 申请人 宁德新能源科技有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路1号

(72) 发明人 易政 郑子桂 谭福金 谢远森

(74) 专利代理机构 北京东方亿思知识产权代理
有限责任公司 11258

专利代理师 吕倩茹

(51) Int. Cl.

C01B 32/05 (2017.01)

H01M 4/133 (2010.01)

H01M 4/587 (2010.01)

H01M 10/04 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

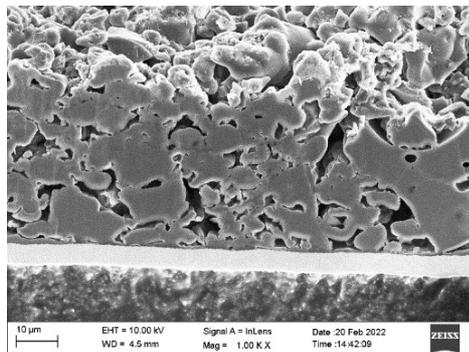
权利要求书1页 说明书16页 附图2页

(54) 发明名称

负极活性材料及包含其的负极极片、电化学
装置及用电装置

(57) 摘要

本申请提供了一种负极活性材料及包含其的负极极片、电化学装置及用电装置。该负极活性材料包括硬碳,所述硬碳包含具有微孔的硬碳颗粒,所述微孔的最大直径 $d \mu m \leq 5.0 \mu m$,基于硬碳颗粒的总数量,具有微孔的硬碳颗粒的数量占比 $Q \geq 50\%$ 。本申请能够提升电化学装置的能量密度。



1. 一种负极活性材料,所述负极活性材料包括硬碳,所述硬碳包含具有微孔的硬碳颗粒,所述微孔的最大直径 $0.01\mu\text{m} \leq d \mu\text{m} \leq 5.0\mu\text{m}$;

基于所述硬碳颗粒的总数量,所述具有微孔的硬碳颗粒的数量占比 $Q \geq 50\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的负极活性材料,其中, $1.0\mu\text{m} \leq d \mu\text{m} \leq 5.0 \mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求1所述的负极活性材料,所述负极活性材料满足:

$$1 > \frac{C_1 \text{ mAh/g}}{C_2 \text{ mAh/g}} \geq 0.5, \text{ 且 } C_1 \geq 256,$$

其中, $C_1 \text{ mAh/g}$ 表示以金属锂为对电极,所述负极活性材料在 0V (vs Li^+/Li) 至 0.2V (vs Li^+/Li) 之间的脱锂容量; $C_2 \text{ mAh/g}$ 表示以金属锂为对电极,所述负极活性材料在 0V (vs Li^+/Li) 至 1.2V (vs Li^+/Li) 之间的脱锂容量。

4. 根据权利要求1所述的负极活性材料,所述负极活性材料满足:

$$1 > \frac{C_3 \text{ mAh/g}}{C_4 \text{ mAh/g}} \geq 0.56, \text{ 且 } C_3 \geq 180,$$

其中, $C_3 \text{ mAh/g}$ 表示以金属钠为对电极,所述负极活性材料在 0V (vs Na^+/Na) 至 0.2V (vs Na^+/Na) 之间的脱钠容量; $C_4 \text{ mAh/g}$ 表示以金属钠为对电极,所述负极活性材料在 0V (vs Na^+/Na) 至 1.2V (vs Na^+/Na) 之间的脱钠容量。

5. 根据权利要求1至4中任一项所述的负极活性材料,所述负极活性材料满足如下至少一者:

(1) 所述硬碳颗粒的粒径 $D_{v,50}$ 为 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$;

(2) 所述硬碳颗粒的粒径 $D_{v,99}$ 为 $10\mu\text{m}$ 至 $45\mu\text{m}$ 。

6. 一种用于制备根据权利要求1至5中任一项所述的负极活性材料的方法,包括如下步骤:

S1,将淀粉酶和/或糖化酶与淀粉的水分散液混合均匀,使所述淀粉在酶解温度及酶解酸碱度下发生酶解反应,从而得到所述负极活性材料前驱体;

S2,将烘干后的所述负极活性材料前驱体置于惰性气氛中、于 400°C 至 700°C 下煅烧 1.5h 至 2.5h ,经破碎处理得到第一颗粒;

S3,将所述第一颗粒置于惰性气氛中、于 900°C 至 1300°C 下煅烧 1.5h 至 2.5h ,从而得到第二颗粒;

S4,将所述第二颗粒置于甲烷气氛中、于 850°C 至 950°C 下进行气相沉积,从而得到所述负极活性材料。

7. 一种负极极片,包括负极集流体以及位于所负极集流体至少一个表面上的负极活性材料层,所述负极活性材料层包括根据权利要求1至5中任一项所述的负极活性材料,或者根据权利要求6所述的方法制备的负极活性材料。

8. 根据权利要求7所述的负极极片,所述负极活性材料层的单点拉曼光谱满足: $1 < I_D/I_G \leq 1.3$,其中, I_D 表示位于 1320 cm^{-1} 至 1370 cm^{-1} 之间的特征峰, I_G 表示位于 1570cm^{-1} 至 1620cm^{-1} 之间的特征峰。

9. 一种电化学装置,包括根据权利要求7或8所述的负极极片。

10. 一种用电装置,包括根据权利要求9所述的电化学装置。

负极活性材料及包含其的负极极片、电化学装置及用电装置

技术领域

[0001] 本申请属于电化学电池技术领域,具体涉及一种负极活性材料及包含其的负极极片、电化学装置及用电装置。

背景技术

[0002] 以锂离子电池为代表的二次电池具有能量密度高、循环寿命长,以及无污染、无记忆效应等突出特点。作为清洁能源,二次电池的应用已由电子产品逐渐普及到电动汽车等大型装置领域,以适应环境和能源的可持续发展战略。由此,也对二次电池的能量密度提出了更高的要求。

[0003] 目前,商业化的锂离子电池负极材料仍以石墨为主。石墨具有高电导率和高稳定性等优势。但是,石墨理论容量约为372mAh/g,近年来几乎已开发到其理论容量上限,以石墨为负极材料的锂离子电池的能量密度难以进一步提升。

[0004] 此外,由于锂离子电池相关活性物质资源稀缺,电池成本始终居高不下,而且同时面临相关资源枯竭等严峻问题,亟需开发其他低成本金属离子二次电池体系。钠离子电池由于其成本低、资源丰富、与锂离子电池制造工艺相仿等优势,成为近年来的热门研究方向。但是,受限于目前钠离子电池负极材料较低的克容量与电压平台,钠离子电池能量密度与锂离子电池相比始终存在较大差距,无法真正实现商业化应用。

[0005] 因此,开发一种负极活性材料,以提升二次电池的能量密度,对二次电池的发展意义重大。

发明内容

[0006] 鉴于现有技术存在的上述问题,本申请提供一种提供了一种负极活性材料及包含其的负极极片、电化学装置及用电装置,该负极活性材料具有较高的低电压平台容量和高可逆容量,能够提升电化学装置能量密度。

[0007] 本申请的第一方面提供一种负极活性材料,所述负极活性材料包括硬碳,所述硬碳包含具有微孔的硬碳颗粒,所述微孔的最大直径 $d \mu\text{m} \leq 5.0 \mu\text{m}$,

在所述负极活性材料中的任意足够大的区域内,基于所述硬碳颗粒的总数量,所述具有微孔的硬碳颗粒的数量占比 $Q \geq 50\%$ 。

[0008] 在任意实施方式中, $1.0 \mu\text{m} \leq d \mu\text{m} \leq 5.0 \mu\text{m}$ 。

[0009] 在任意实施方式中,所述负极活性材料满足:

$$1 > \frac{C_1 \text{ mAh/g}}{C_2 \text{ mAh/g}} \geq 0.5, \text{ 且 } C_1 \geq 256,$$

其中, $C_1 \text{ mAh/g}$ 表示以金属锂为对电极,所述负极活性材料在0V(vs Li^+/Li)至0.2V(vs Li^+/Li)之间的脱锂容量; $C_2 \text{ mAh/g}$ 表示以金属锂为对电极,所述负极活性材料在0V(vs Li^+/Li)至1.2V(vs Li^+/Li)之间的脱锂容量。

[0010] 在任意实施方式中,所述负极活性材料满足:

$$I > \frac{C_3 \text{ mAh/g}}{C_4 \text{ mAh/g}} \geq 0.56, \text{ 且 } C_3 \geq 180,$$

其中, C_3 mAh/g表示以金属钠为对电极,所述负极活性材料在0V(vs Na^+/Na)至0.2V(vs Na^+/Na)之间的脱钠容量; C_4 mAh/g表示以金属钠为对电极,所述负极活性材料在0V(vs Na^+/Na)至1.2V(vs Na^+/Na)之间的脱钠容量。

[0011] 在任意实施方式中,所述硬碳颗粒的粒径 D_V50 为 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 。

[0012] 可选地,所述硬碳颗粒的粒径 D_V99 为 $10\mu\text{m}$ 至 $45\mu\text{m}$ 。

[0013] 可选地,所述硬碳颗粒中氢原子与碳原子的平均摩尔比H/C为0.02至0.2。

[0014] 本申请第二方面一种用于制备第一方面的负极活性材料的方法,包括如下步骤:

S1,将淀粉酶和/或糖化酶与淀粉的水分散液混合均匀,使所述淀粉在酶解温度及酶解酸碱度下发生酶解反应,从而得到所述负极活性材料前驱体;

S2,将烘干后的所述负极活性材料前驱体置于惰性气氛中、于 400°C 至 700°C 下煅烧1.5h至2.5h,经破碎处理得到第一颗粒;

S3,将所述第一颗粒置于惰性气氛中、于 900°C 至 1300°C 下煅烧1.5h至2.5h,从而得到第二颗粒;

S4,将所述第二颗粒置于甲烷气氛中、于 850°C 至 950°C 下进行气相沉积,从而得到所述负极活性材料。

[0015] 本申请第三方面提供一种负极极片,包括负极集流体以及位于所负极集流体至少一个表面上的负极活性材料层,所述负极活性材料层包括第一方面的负极活性材料,或者根据第二方面的方法制备的负极活性材料。

[0016] 在任意实施方式中,所述负极活性材料层的单点拉曼光谱满足: $1 < I_D/I_G \leq 1.3$,其中, I_D 表示位于 1320cm^{-1} 至 1370cm^{-1} 之间的特征峰, I_G 表示位于 1570cm^{-1} 至 1620cm^{-1} 之间的特征峰。

[0017] 本申请第四方面一种电化学装置,包括第三方面的负极极片。

[0018] 本申请第五方面一种用电装置,包括第四方面的电化学装置。

附图说明

[0019] 图1是本申请实施例1-2的断面扫描电子显微镜(SEM)图,放大倍数为1000倍。

[0020] 图2是本申请实施例1-2的断面扫描电子显微镜(SEM)图,放大倍数为5000倍。

[0021] 图3是本申请实施例1、2和5以及对比例1的拉曼测试ID/IG统计箱线。

[0022] 图4是本申请实施例2-8的扣式电池的充放电曲线图。

具体实施方式

[0023] 以下,适当地参照附图具体说明本申请的负极活性材料及包含其的负极极片、电化学装置及用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细的情况。例如,有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长,便于本领域技术人员的理解。此外,附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的,并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

[0024] 本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定,给定范围是通过选定一个下

限和一个上限进行限定的,选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的,并且可以进行任意地组合,即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如,如果针对特定参数列出了60-120和80-110的范围,理解为60-110和80-120的范围也是预料到的。此外,如果列出的最小范围值1和2,和如果列出了最大范围值3,4和5,则下面的范围可全部预料到:1-3、1-4、1-5、2-3、2-4和2-5。在本申请中,除非有其他说明,数值范围“a-b”表示a到b之间的任意实数组合的缩略表示,其中a和b都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数,“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外,当表述某个参数为 ≥ 2 的整数,则相当于公开了该参数为例如整数2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12等。

[0025] 如果没有特别的说明,本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

[0026] 如果没有特别的说明,本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

[0027] 如果没有特别的说明,本申请的所有步骤可以顺序进行,也可以随机进行,优选是顺序进行的。例如,所述方法包括步骤(a)和(b),表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b),也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如,所述提到所述方法还可包括步骤(c),表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法,例如,所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c),也可包括步骤(a)、(c)和(b),也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

[0028] 如果没有特别的说明,本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式,也可以是封闭式。例如,所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分,也可以仅包括或包含列出的组分。

[0029] 如果没有特别的说明,在本申请中,术语“或”是包括性的。举例来说,短语“A或B”表示“A,B,或A和B两者”。更具体地,以下任一条件均满足条件“A或B”:A为真(或存在)并且B为假(或不存在);A为假(或不存在)而B为真(或存在);或A和B都为真(或存在)。

[0030] 如背景技术所述,开发一种负极活性材料,以提升二次电池的能量密度,对二次电池的发展意义重大。

[0031] 在众多有待开发的负极活性材料中,硬碳材料由于其体积膨胀率低、快速充电和快速放电的性能良好和克容量高等优势,受到了极大的关注。不仅如此,硬碳材料既可以作为锂离子电池的负极活性材料,又可以作为钠离子电池的负极活性材料,具有广阔的应用前景。

[0032] 然而,现有的硬碳材料存在不可逆容量高、容量发挥不理想等缺陷,应用于锂离子电池或钠离子电池,对电池能量密度的提升十分有限,难以满足实际应用的需要。

[0033] 发明人经研究发现,常规硬碳材料的充放电电压平台较高,由此,不仅对电池的循环性能具有不良影响,而且直接限制了电池的首次库伦效率和能量密度的提升。特别是,硬碳材料在低电压平台下的容量偏低(低于200mAh/g),这在极大程度上限制了硬碳材料的容量发挥。

[0034] 为了解决上述问题,发明人经深入思考与大量实验,提供了一种负极活性材料,该负极活性材料在低电压平台下具有较高的容量,应用于二次电池,能够允许二次电池具备高首次库伦效率和高能量密度。

[0035] 负极活性材料

本申请第一方面提供了一种负极活性材料,其包括硬碳,该硬碳包含具有微孔的硬碳颗粒,所述微孔的最大直径 $d \mu\text{m} \leq 5.0 \mu\text{m}$ 。例如,所述微孔的最大直径 $d \mu\text{m}$ 可以为 $0.01 \mu\text{m}$, $0.05 \mu\text{m}$, $0.1 \mu\text{m}$, $0.5 \mu\text{m}$, $1.0 \mu\text{m}$, $1.5 \mu\text{m}$, $2.0 \mu\text{m}$, $3.0 \mu\text{m}$, $4.0 \mu\text{m}$, $5.0 \mu\text{m}$ 或处于以上任意数值所组成的范围内。在所述负极活性材料中的任意足够大的区域内,基于所述硬碳颗粒的总数量,所述具有微孔的硬碳颗粒的数量占比 $Q \geq 50\%$ 。例如,在负极活性材料中任意足够大的区域内,基于所述硬碳颗粒的总数量,所述具有微孔的硬碳颗粒的数量占比 Q 可以为 50% , 60% , 70% , 80% , 90% , 100% 或处于以上任意数值所组成的范围内。

[0036] 所述负极活性材料由多个硬碳颗粒组成,所述多个硬碳颗粒可以由粘结剂粘连,形成所述负极活性材料,或者通过外力压实,形成所述负极活性材料。上述微孔的最大直径可以表示为:在硬碳颗粒的剖面图中,微孔在投影平面上的最长径。上述足够大的区域,意在表示足以反映硬碳颗粒在负极活性材料中的分布特征的区域,该区域的大小可以基于硬碳颗粒的粒径大小、体积大小或者硬碳颗粒的数量进行选取。

[0037] 作为一个示例, Q 可以通过所述负极活性材料的扫描电子显微镜(SEM)图确定,上述足够大的区域可以基于硬碳颗粒的粒径大小进行选取,例如,上述足够大的区域可以为SEM图中 $d \geq 10D_{V50}$, $d \geq 50D_{V50}$, 或 $d \geq 100D_{V50}$ 的区域, d 表示区域的长或者宽,单位为 μm , D_{V50} 表示硬碳颗粒的体积平均粒径,单位为 μm ,具体地,该足够大的区域可以为尺寸为 $50 \mu\text{m} \times 70 \mu\text{m}$ 的区域。作为另一个示例, Q 可以通过所述负极活性材料在任意足够大的体积内,基于所述硬碳颗粒的总数量,具有微孔的硬碳颗粒的数量占比确定,上述足够大的区域可以基于硬碳颗粒的体积进行选取,例如,上述足够大的区域可以为 $V \geq 10V_0$, $V \geq 50V_0$ 或 $V \geq 100V_0$ 的区域, V 表示区域的体积,单位为 mL , V_0 表示单个硬碳颗粒的平均体积,单位为 mL 。作为再一个示例, Q 可以通过在所述负极活性材料内部任意足够数量的、连续分布的硬碳颗粒中,基于所述硬碳颗粒的总数量,具有微孔的硬碳颗粒的数量占比确定,例如,上述足够大的区域可以基于SEM图中连续分布的硬碳颗粒的数量进行选取,例如,上述足够大的区域可以为SEM图中,连续分布的硬碳颗粒达到10个以上、50个以上或100个以上的区域。

[0038] 并非意在受限于任何理论或解释,发明人意外地发现,在负极活性材料中,具有微孔的硬碳颗粒的含量在上述合适的范围内,且硬碳颗粒中,微孔的最大直径在上述合适的范围内,不仅有利于提升负极活性材料的容量,而且有利于提升负极活性材料的首次库伦效率。具体地,微孔能够通过容纳活性离子(例如锂离子或钠离子)提供容量。当微孔的最大直径较大时,其虽然能够容纳更多的活性离子,但是活性离子脱出时受到的阻碍也越大。当微孔的直径在上述较小的范围内时,一方面能够使得微孔具有合适大小的体积,从而能够通过微孔提供足够的活性离子吸附位点,进而提升负极活性材料的容量,尤其是低电压平台容量;另一方面有利于活性离子的顺利脱出,从而能够降低活性离子的不可逆损失,进而降低负极活性材料的不可逆容量。由此,当负极活性材料中包括适量的、具有合适微孔直径的硬碳颗粒时,负极活性材料能够具有较高的低平台容量以及高可逆容量。由此,本申请的负极活性材料应用于二次电池,不仅能够允许二次电池具有高能量密度,而且能够提升二次电池的首次库伦效率。

[0039] 在一些实施方式中,所述负极活性材料可满足: $1.0 \mu\text{m} \leq d \mu\text{m} \leq 5.0 \mu\text{m}$ 。例如,所述微孔的最大直径 $d \mu\text{m}$ 可以为 $1.0 \mu\text{m}$, $1.5 \mu\text{m}$, $2.0 \mu\text{m}$, $2.5 \mu\text{m}$, $3.0 \mu\text{m}$, $3.5 \mu\text{m}$, $4.0 \mu\text{m}$, $4.5 \mu\text{m}$, $5.0 \mu\text{m}$ 或

处于以上任意数值所组成的范围内。

[0040] 并非意在受限于任何理论或解释,当负极活性材料中,具有微孔的硬碳颗粒中,微孔的最大直径在上述合适的范围内时,能够进一步提升负极活性材料的低电压平台容量、降低负极活性材料的不可逆容量,从而能够进一步提升二次电池的能量密度和首次库伦效率。

[0041] 在一些实施方式中,所述负极活性材料可满足: $1 > \frac{C_1 \text{ mAh/g}}{C_2 \text{ mAh/g}} \geq 0.5$,且 $C_1 \geq 256$,其中, C_1 mAh/g表示以金属锂为对电极,所述负极活性材料在0V (vs Li^+/Li)至0.2V (vs Li^+/Li)之间的脱锂容量; C_2 mAh/g表示以金属锂为对电极,所述负极活性材料在0V (vs Li^+/Li)至1.2V (vs Li^+/Li)之间的脱锂容量。

[0042] 并非意在受限于任何理论或解释,当负极活性材料的 C_1 、 C_2 满足上述条件时,可认为负极活性材料应用于锂离子电池中,能够具有较高的低平台容量。由此,本申请的负极活性材料应用于锂离子电池,有利于降低锂离子电池中负极的脱锂平均电位,从而提升锂离子电池的平均输出电位,进而提升锂离子电池的能量密度。此外,在本申请的负极活性材料中, C_1 、 C_2 满足上述条件时,可认为微孔的体积有利于活性锂离子的顺利脱出,从而有利于提升负极活性材料的可逆容量。由此,本申请的负极活性材料应用于锂离子电池,还能够进一步提升锂离子电池的库伦效率。

[0043] 在一些实施方式中,所述负极活性材料可满足: $1 > \frac{C_3 \text{ mAh/g}}{C_4 \text{ mAh/g}} \geq 0.56$,且 $C_3 \geq 180$,其中, C_3 mAh/g表示以金属钠为对电极,所述负极活性材料在0V (vs Na^+/Na)至0.2V (vs Na^+/Na)之间的脱钠容量; C_4 mAh/g表示以金属钠为对电极,所述负极活性材料在0V (vs Na^+/Na)至1.2V (vs Na^+/Na)之间的脱钠容量。

[0044] 并非意在受限于任何理论或解释,当负极活性材料的 C_3 、 C_4 满足上述条件时,可认为负极活性材料应用于钠离子电池中,能够具有较高的低平台容量。由此,本申请的负极活性材料应用于钠离子电池,有利于降低钠离子电池中负极的脱钠平均电位,从而提升钠离子电池的平均输出电位,进而提升钠离子电池的能量密度。此外,在本申请的负极活性材料中, C_3 、 C_4 满足上述条件时,可认为微孔的体积有利于活性钠离子的顺利脱出,从而有利于提升负极活性材料的可逆容量。由此,本申请的负极活性材料应用于钠离子电池,还能够进一步提升钠离子电池的库伦效率。

[0045] 在一些实施方式中,所述负极活性材料中,硬碳颗粒的粒径 D_{V50} 可以为 $3\mu\text{m}$ 至 $15\mu\text{m}$ 。例如, D_{V50} 可以为 $3\mu\text{m}$, $5\mu\text{m}$, $8\mu\text{m}$, $10\mu\text{m}$, $12\mu\text{m}$, $14\mu\text{m}$, $15\mu\text{m}$ 或者处于上述任意数值所组成的范围内。

[0046] 在一些实施方式中,所述负极活性材料中,硬碳颗粒的粒径 D_{V99} 可以为 $10\mu\text{m}$ 至 $45\mu\text{m}$ 。例如, D_{V99} 可以为 $10\mu\text{m}$, $15\mu\text{m}$, $20\mu\text{m}$, $25\mu\text{m}$, $30\mu\text{m}$, $35\mu\text{m}$, $40\mu\text{m}$, $45\mu\text{m}$ 或者处于上述任意数值所组成的范围内。

[0047] 并非意在受限于任何理论或解释,当硬碳颗粒的粒径 D_{V50} 和/或 D_{V99} 在上述合适的范围内时,能够使得硬碳颗粒具有合适大小的比表面积以及体积。由此,本申请的负极活性材料应用于二次电池中,一方面能够使得负极极片表面形成的SEI膜的面积适当,从而减少首次充电过程活性离子的不可逆损失;另一方面能够使得活性离子具有合适距离的传输路

径。由此,能够提升二次电池的首次库伦效率、能量密度以及循环性能。

[0048] 在一些实施方式中,所述硬碳颗粒中氢原子与碳原子的平均摩尔比H/C可以为0.02至0.2。例如,H/C可以为0.02,0.05,0.08,0.1,0.12,0.15,0.18,0.2或处于以上任意数值所组成的范围内。

[0049] 在本申请中,硬碳颗粒的微孔的最大直径可以采用本领域已知的方法和仪器测定。例如,可以用导电胶将适量的负极活性材料粘贴在硅片载体上,使用氩离子抛光对负试样的一个截面进行抛光处理,得到试件;通过扫描式电子显微镜(SEM)对经抛光的截面的形貌结构和元素分布进行分析,用图像处理软件筛选出硬碳颗粒的图像,并测试截面中每一微孔的最大直径。

[0050] 在本申请中,硬碳颗粒的Dv50、Dv99具有本领域公知的含义,其中,Dv50表示所述硬碳颗粒在体积基准的粒度分布中,50%的颗粒粒径小于该值,Dv99表示所述硬碳颗粒在体积基准的粒度分布中,99%的颗粒粒径小于该值。硬碳颗粒的Dv50和Dv99可采用本领域已知的方法和仪器测定。例如,可以参照GB/T 19077-2016粒度分布激光衍射法,采用激光粒度分析仪(例如英国马尔文Mastersizer 2000E)测定。

[0051] 在本申请中,所述硬碳颗粒中氢原子与碳原子的平均摩尔比H/C具有本领域公知的含义,可采用本领域已知的方法和仪器测定。例如,可以通过元素分析仪进行测试,将适量的所述硬碳颗粒在氧气中充分燃烧后测试气氛含量,从而计算得到硬碳颗粒中氢原子与碳原子的平均摩尔比H/C。

[0052] 用于制备负极活性材料的方法

本申请第二方面提供一种用于制备本申请第一方面的负极活性材料的方法,包括如下步骤S1至S4。

[0053] S1,将淀粉酶与淀粉的水分散液混合均匀,使所述淀粉在酶解温度及酶解酸碱度下发生酶解反应,从而得到所述负极活性材料前驱体。

[0054] 在步骤S1中,淀粉酶可选自本领域公知的淀粉酶中的一种或几种,例如,可选自 α -淀粉酶, β -淀粉酶, γ -淀粉酶(也称糖化酶)或异淀粉酶中的一种或几种,其具体种类可根据需要进行选取,在此不作限定。淀粉可选自本领域公知的淀粉中的一种或几种,例如,可选自植物淀粉,具体可选自薯类淀粉(例如红薯淀粉,马铃薯淀粉,木薯淀粉等),豆类淀粉(例如绿豆淀粉,豌豆淀粉等),谷类淀粉(例如小麦淀粉,玉米淀粉等)或其他淀粉(例如葛根淀粉,藕淀粉)等中的一种或几种。上述酶解温度及酶解酸碱度可以表示能够使得淀粉酶保持酶催化活性的温度及酸碱度,具体的温度范围和酸碱度范围可根据淀粉酶种类、淀粉的种类进行选取,在此不作限定。

[0055] S2,将烘干后的所述负极活性材料前驱体置于惰性气氛中、于400℃至700℃下煅烧1.5h至2.5h,经破碎处理得到第一颗粒。

[0056] 在步骤S2中,惰性气氛可以表示基本不与负极活性材料前驱体发生副反应的气氛,例如,可以为氮气气氛、氩气气氛等。在一些实施例中,上述破碎处理可包括通过分级破碎机对煅烧后的负极活性材料前驱体进行破碎分级,以使得第一颗粒具有合适大小的粒径。作为一个示例,经破碎处理后,第一颗粒的粒径D99可以为40 μ m至50 μ m。

[0057] S3,将所述第一颗粒置于惰性气氛中、于900℃至1300℃下煅烧1.5h至2.5h,从而得到第二颗粒。

[0058] 在步骤S3中,惰性气氛可以表示基本不与第一颗粒发生副反应的气氛,例如,可以为氮气气氛、氩气气氛等。

[0059] S4,将所述第二颗粒置于甲烷气氛中、于850℃至950℃下进行气相沉积,从而得到所述负极活性材料。

[0060] 并非意在受限于任何理论或解释,本申请的方法中,通过淀粉酶对淀粉进行酶解,能够溶解淀粉分子中的支链,从而在负极活性材料前驱体的内部产生孔隙,进而提升负极活性材料中微孔的连通性。由此,负极活性材料前驱体经煅烧、气相沉积后,能够形成本申请第一方面负极活性材料。根据本申请的方法制备的负极活性材料中,具有微孔的硬碳颗粒的含量在合适的范围内,且硬碳颗粒中,微孔的最大直径在合适的范围内,应用于二次电池,不仅能够允许二次电池具有高能量密度,而且能够提升二次电池的首次库伦效率。

[0061] 负极极片

本申请第三方面提供一种负极极片,其包括负极集流体以及位于所述负极集流体至少一个表面上的负极活性材料层,所述负极活性材料层包括本申请第一方面的负极活性材料,或者根据本申请第二方面的方法制备的负极活性材料。

[0062] 并非意在受限于任何理论或解释,本申请的负极极片的负极活性材料层包括本申请第一方面的负极活性材料,或者根据本申请第二方面的方法制备的负极活性材料,能具有较高的低电压平台容量及高可逆容量。由此,本申请的负极极片应用于二次电池,不仅能够允许二次电池具有高能量密度,而且能够提升二次电池的首次库伦效率。

[0063] 在一些实施方式中,所述负极活性材料层的单点拉曼光谱可满足: $1 < I_D/I_G \leq 1.3$,其中, I_D 表示位于 1320cm^{-1} 至 1370cm^{-1} 之间的特征峰, I_G 表示位于 1570cm^{-1} 至 1620cm^{-1} 之间的特征峰。

[0064] 并非意在受限于任何理论或解释,负极活性材料层的单点拉曼光谱中, I_D/I_G 在上述合适的范围内,可认为负极活性材料层中的负极活性材料具有合适的缺陷程度。由此,有利于提升负极活性材料的容量发挥,从而有利于提升负极极片的容量。由此,本申请的负极极片应用于二次电池,能够允许二次电池具备更高的能量密度。

[0065] 本申请对负极极片的负极集流体不作限定。可以使用金属箔材、多孔金属板或复合集流体。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)等的基材)上而形成。作为一个示例,负极极片为锂离子电池的负极极片,负极集流体可以为铜箔。作为另一个示例,负极极片为钠离子电池的负极极片,负极集流体可以为铜箔或铝箔。

[0066] 在一些实施方式中,负极集流体具有在自身厚度方向上相对的两个表面,负极活性材料层可以设置在负极集流体的一个表面,也可以同时设置在负极集流体的两个表面。例如,负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面,负极活性材料层设置在负极集流体相对的两表中的任意一个表面或两个表面上。

[0067] 在一些实施方式中,所述负极活性材料层中并不排除除了所述负极活性材料外的其他负极活性材料。其他负极活性材料的具体种类不受到具体的限制,可根据需求进行选择。作为示例,其他负极活性材料包括但不限于软碳、硅、硅-碳复合物、SiO中的至少一种。

[0068] 在一些实施方式中,所述负极活性材料层还可选地包括粘结剂。所述粘结剂可选自聚乙烯醇、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙中的至少一种。

[0069] 在一些实施方式中,负极活性材料层还可选地包括导电剂。导电剂可选自基于碳的材料、基于金属的材料、导电聚合物或上述物质的任意组合。作为示例,基于碳的材料可选自天然石墨、人造石墨、超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。基于金属的材料可选自金属粉、金属纤维。导电聚合物可包括聚亚苯基衍生物。

[0070] 在一些实施方式中,负极活性材料层还可选地包括其他助剂,例如增稠剂(如羧甲基纤维素钠(CMC-Na))等。

[0071] 本申请中负极极片可以按照本领域常规方法制备。例如将所述硬碳及可选的其他负极活性材料,导电剂,粘结剂和增稠剂分散于溶剂中,溶剂可以是N-甲基吡咯烷酮(NMP)或去离子水,形成均匀的负极浆料,将负极浆料涂覆在负极集流体上,经烘干、冷压等工序得到负极极片。

[0072] 需要说明的是,本申请所给各负极活性材料层参数均指单侧负极活性材料层的参数范围。当负极活性材料层设置在负极集流体的两侧时,其中任意一侧的负极活性材料层参数满足本申请,即认为落入本申请的保护范围内。

[0073] 另外,本申请中的负极极片并不排除除了负极活性材料层之外的其他附加功能层。例如,在某些实施方式中,本申请的负极极片还包括夹在负极集流体和负极活性材料层之间、设置于负极集流体表面的导电底涂层(例如由导电剂和粘结剂组成)。在另外一些实施方式中,本申请的负极极片还包括覆盖在负极活性材料层表面的保护层。

[0074] 在本申请中,负极活性材料层的单点拉曼光谱中, I_D/I_G 可通过如下步骤测试:将所述负极极片用离子抛光的方法切出截面,将截面置于拉曼光谱的测试台上,聚焦后测试;测试时选择 $200\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ 的范围,在该范围内等间距设置200个以上测试点,每个点的测试范围均在 1000cm^{-1} 至 2000cm^{-1} 之间;将位于 1320cm^{-1} 至 1370cm^{-1} 之间的特征峰确定为D峰,位于 1570cm^{-1} 至 1620cm^{-1} 之间的特征峰确定为G峰,统计每个测试点的 I_D/I_G ,计算出多个点的 I_D/I_G 平均值,负极活性材料层的单点拉曼光谱的 I_D/I_G 。

[0075] 需要说明的是,本申请中,针对负极活性材料或负极活性材料层的各种参数测试,可以在电池制备过程中取样测试,也可以从制备好的二次电池中取样测试。

[0076] 当上述测试样品是从制备好的二次电池中取样时,作为示例,可以将二次电池做放电处理(为了安全起见,一般使电池处于满放状态);将电池拆卸后取出负极极片,使用碳酸二甲酯(DMC)将负极极片浸泡一定时间(例如2至10小时);然后将负极极片取出并在一定温度和时间下干燥处理(例如 60°C ,4小时),干燥后取出负极极片。此时即可以在干燥后的负极极片中取样测试本申请上述的负极活性材料层相关的各参数。

[0077] 电化学装置

本申请第四方面提供一种电化学装置,包括其中发生电化学反应以将化学能与电能互相转化的任何装置,它的具体实例包括所有种类的锂一次电池、锂二次电池或钠离子电池。特别地,锂二次电池包括锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂

离子聚合物二次电池。

[0078] 在一些实施方式中,本申请的电化学装置包括正极极片、负极极片、隔离膜和电解液。

[0079] 在一些实施方式中,正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

[0080] 本申请的电化学装置还包括外包装,用于封装电极组件及电解液。在一些实施方式中,外包装可以是硬壳,例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等,也可以是软包,例如袋式软包。软包的材质可以是塑料,如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚丁二酸丁二醇酯(PBS)中的至少一种。

[0081] [负极极片]

本申请的电化学装置的负极极片为本申请第三方面的负极极片。上文已对负极极片的实施例进行了详细描述和说明,在此不再重复。可以理解的是,本申请的电化学装置可以实现本申请的负极极片的上述任一实施例的有益效果。

[0082] [正极极片]

本申请的电化学装置中使用的正极极片材料、构成和其制造方法可包括任何现有技术中公知的技术。

[0083] 正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面上且包括正极活性材料的正极活性材料层。作为示例,正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面,正极活性材料层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

[0084] 在一些实施方式中,正极活性材料层包括正极活性材料,正极活性材料的具体种类不受到具体的限制,可根据需求进行选择。

[0085] 在一些实施方式中,电化学装置为锂离子电池。正极活性材料可以包括锂过渡金属氧化物、橄榄石结构的含锂磷酸盐及其各自的改性化合物中的一种或几种。在本申请的电化学装置中,上述各正极活性材料的改性化合物可以是对正极活性材料进行掺杂改性、表面包覆改性、或掺杂同时表面包覆改性。

[0086] 作为示例,锂过渡金属氧化物可以包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其改性化合物中的一种或几种。作为示例,橄榄石结构的含锂磷酸盐可以包括磷酸铁锂、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料及其改性化合物中的一种或几种。这些正极活性材料可以仅单独使用一种,也可以将两种以上组合使用。

[0087] 在一些实施方式中,电化学装置为钠离子电池。正极活性材料可采用本领域公知的用于钠离子二次电池的正极活性材料。作为示例,正极活性材料可包括钠过渡金属氧化物、聚阴离子型化合物及普鲁士蓝类化合物中的一种或几种。

[0088] 作为示例,上述钠过渡金属氧化物例如可以列举出: $\text{Na}_{1-x}\text{Cu}_h\text{Fe}_k\text{Mn}_l\text{M}^1_m\text{O}_{2-y}$,其中 M^1 为Li、Be、B、Mg、Al、K、Ca、Ti、Co、Ni、Zn、Ga、Sr、Y、Nb、Mo、In、Sn及Ba中的一种或几种, $0 < x \leq 0.33$, $0 < h \leq 0.24$, $0 \leq k \leq 0.32$, $0 < l \leq 0.68$, $0 \leq m < 0.1$, $h+k+l+m=1$, $0 \leq y < 0.2$; $\text{Na}_{0.67}\text{Mn}_{0.7}\text{Ni}_z\text{M}^2_{0.3-z}\text{O}_2$,其中 M^2 为Li、Mg、Al、Ca、Ti、Fe、Cu、Zn及Ba中的一种或几种, $0 < z \leq 0.1$; $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Ni}_c\text{Mn}_d\text{Fe}_e\text{O}_2$,其中 $0.67 < a \leq 1$, $0 < b < 0.2$, $0 < c < 0.3$, $0.67 < d+e < 0.8$, $b+c+d+e=1$ 。作

为示例,上述聚阴离子型化合物例如可以列举出: $A^1_f M^3_g (PO_4)_i O_j X^1_{3-j}$,其中 A^1 为H、Li、Na、K及 NH_4 中的一种或几种, M^3 为Ti、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、V、Cu及Zn中的一种或几种, X^1 为F、Cl及Br中的一种或几种, $0 < f \leq 4, 0 < g \leq 2, 1 \leq i \leq 3, 0 \leq j \leq 2$; $Na_n M^4 PO_4 X^2$,其中 M^4 为Mn、Fe、Co、Ni、Cu及Zn中的一种或几种, X^2 为F、Cl及Br中的一种或几种, $0 < n \leq 2$; $Na_p M^5_q (SO_4)_3$,其中 M^5 为Mn、Fe、Co、Ni、Cu及Zn中的一种或几种, $0 < p \leq 2, 0 < q \leq 2$; $Na_s Mn_t Fe_{3-t} (PO_4)_2 (P_2O_7)$,其中 $0 < s \leq 4, 0 \leq t \leq 3$,例如t为0、1、1.5、2或3。

[0089] 作为示例,上述普鲁士蓝类化合物例如可以列举出: $A^2_u M^6_v [M^7 (CN)_6]_w \cdot xH_2O$,其中 A^2 为 H^+ 、 NH_4^+ 、碱金属阳离子及碱土金属阳离子中的一种或几种, M^6 和 M^7 各自独立地为过渡金属阳离子中的一种或几种, $0 < u \leq 2, 0 < v \leq 1, 0 < w \leq 1, 0 < x < 6$ 。例如 A^2 为 H^+ 、 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 、 Rb^+ 、 Cs^+ 、 Fr^+ 、 Be^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Ba^{2+} 及 Ra^{2+} 中的一种或几种, M^6 和 M^7 各自独立地为Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Sn及W中的一种或几种过渡金属元素的阳离子。优选地, A^2 为 Li^+ 、 Na^+ 及 K^+ 中的一种或几种, M^6 为Mn、Fe、Co、Ni及Cu中的一种或几种过渡金属元素的阳离子, M^7 为Mn、Fe、Co、Ni及Cu中的一种或几种过渡金属元素的阳离子。

[0090] 在一些实施方式中,正极活性材料层还可选的包括导电剂。作为示例,所述导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

[0091] 在一些实施方式中,正极活性材料层还可选的包括粘结剂。作为示例,导电剂可选自基于碳的材料、基于金属的材料、导电聚合物或上述物质的任意组合。作为示例,基于碳的材料可选自天然石墨、人造石墨、超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。基于金属的材料可选自金属粉、金属纤维。导电聚合物可包括聚亚苯基衍生物。

[0092] 在一些实施方式中,正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为金属箔片的示例,正极集流体可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例,金属材料可选自铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银、银合金中的一种或几种。作为示例,高分子材料基层可选自聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚对苯二甲酸丁二醇酯、聚苯乙烯、聚乙烯等。

[0093] 本申请中正极极片可以按照本领域常规方法制备。例如,正极活性材料层通常是将正极浆料涂布在正极集流体上,经干燥、冷压而成的。正极浆料通常是将正极活性材料、可选的导电剂、可选的粘结剂以及任意的其他组分分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是N-甲基吡咯烷酮(NMP),但不限于此。

[0094] 本申请的正极极片并不排除除了正极活性材料层之外的其他附加功能层。例如,在一些实施方式中,本申请的正极极片还包括夹在正极集流体和正极活性材料层之间、设置于正极集流体表面的导电底涂层(例如由导电剂和粘结剂组成)。在另外一些实施方式中,本申请的正极极片还包括覆盖在正极活性材料层表面的保护层。

[0095] [电解液]

电解液在正极极片和负极极片之间起到传导活性离子的作用。可用于本申请电化学装置的电解液可以为现有技术已知的电解液。

[0096] 在一些实施方式中,所述电解液可包括有机溶剂、电解质盐和可选的添加剂,有机溶剂、锂盐和添加剂的种类均不受到具体的限制,可根据需求进行选择。

[0097] 在一些实施方式中,电化学装置为锂离子电池,所述电解质盐可以包括锂盐。作为示例,所述锂盐包括但不限于 LiPF_6 (六氟磷酸锂)、 LiBF_4 (四氟硼酸锂)、 LiClO_4 (高氯酸锂)、 LiFSI (双氟磺酰亚胺锂)、 LiTFSI (双三氟甲磺酰亚胺锂)、 LiTFS (三氟甲磺酸锂)、 LiDFOB (二氟草酸硼酸锂)、 LiBOB (二草酸硼酸锂)、 LiPO_2F_2 (二氟磷酸锂)、 LiDFOP (二氟二草酸磷酸锂)及 LiTFOP (四氟草酸磷酸锂)中的至少一种。上述锂盐可以单独使用一种,也可以同时使用两种或两种以上。

[0098] 在一些实施方式中,电化学装置为钠离子电池,所述电解质盐可以包括钠盐。作为示例,钠盐可选自 NaPF_6 、 NaClO_4 、 NaBCl_4 、 NaSO_3CF_3 及 $\text{Na}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$ 中的至少一种。

[0099] 在一些实施方式中,作为示例,所述有机溶剂包括但不限于碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸亚丁酯(BC)、氟代碳酸亚乙酯(FEC)、甲酸甲酯(MF)、乙酸甲酯(MA)、乙酸乙酯(EA)、乙酸丙酯(PA)、丙酸甲酯(MP)、丙酸乙酯(EP)、丙酸丙酯(PP)、丁酸甲酯(MB)、丁酸乙酯(EB)、1,4-丁内酯(GBL)、环丁砜(SF)、二甲砜(MSM)、甲乙砜(EMS)及二乙砜(ESE)中的至少一种。上述有机溶剂可以单独使用一种,也可以同时使用两种或两种以上。可选地,上述有机溶剂同时使用两种或两种以上。

[0100] 在一些实施方式中,所述添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂,还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂,例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[0101] 作为示例,所述添加剂包括但不限于氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸亚乙烯酯(VC)、乙烯基碳酸乙烯酯(VEC)、硫酸乙烯酯(DTD)、硫酸丙烯酯、亚硫酸乙烯酯(ES)、1,3-丙磺酸内酯(PS)、1,3-丙烯磺酸内酯(PST)、磺酸酯环状季铵盐、丁二酸酐、丁二腈(SN)、己二腈(AND)、三(三甲基硅烷)磷酸酯(TMSP)、三(三甲基硅烷)硼酸酯(TMSB)中的至少一种。

[0102] 电解液可以按照本领域常规的方法制备。例如,可以将有机溶剂、电解质盐、可选的添加剂混合均匀,得到电解液。各物料的添加顺序并没有特别的限制,例如,将电解质盐、可选的添加剂加入到有机溶剂中混合均匀,得到电解液;或者,先将电解质盐加入有机溶剂中,然后再将可选的添加剂加入有机溶剂中混合均匀,得到电解液。

[0103] [隔离膜]

隔离膜设置在正极极片和负极极片之间,主要起到防止正负极短路的作用,同时可以使活性离子通过。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制,可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

[0104] 在一些实施方式中,隔离膜的材质可以选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯中的一种或几种,但不仅限于这些。可选地,隔离膜的材质可以包括聚乙烯和/或聚丙烯。隔离膜可以是单层薄膜,也可以是多层复合薄膜。隔离膜为多层复合薄膜时,各层的材料相同或不同。在一些实施方式中,隔离膜上还可以设置陶瓷涂层、金属氧化物涂层。

[0105] 用电装置

本申请第五方面提供了一种用电装置,其包括本申请第四方面的电化学装置。

[0106] 本申请的电子设备没有特别限定,其可以是用于现有技术中已知的任何电子设备。在一些实施方式中,电子设备可以包括但不限于,笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体

声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携CD机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

实施例

[0107] 以下,说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的,仅用于解释本申请,而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市购获得的常规产品。

[0108] 实施例1-1

将100重量份玉米淀粉,9重量份磷酸氢二铵,3重量份柠檬酸添加至500重量份蒸馏水中,搅拌使其混合均匀并持续搅拌,得到混合液;将混合液升温至55℃,然后在搅拌下加入8重量份淀粉酶,继续搅拌3h,记录此步时长为酶解时长;降温,过滤清洗获得多孔酶解淀粉;烘干后转入箱式炉中,在氮气保护下在600℃下预煅烧2h,降温,破碎分级得到D99为45μm的第一颗粒;然后,将第一颗粒转入氮气气氛保护炉中二次煅烧,煅烧温度为1000℃,时间为2h,得到第二颗粒;将炉温降温至900℃,通入甲烷气体,进行气相沉积1h后,断开甲烷气体,冷却至室温,获得负极活性材料1#。

[0109] 实施例1-2至1-5

基于实施例1-1的制备过程,分别将酶解时长调整为6h,9h,12h,24h,制备实施例1-2至1-5的负极活性材料2#至5#。

[0110] 实施例1-6至1-8

基于实施例1-1的制备过程,分别将二次煅烧温度调整为1300℃,1200℃,1100℃,制备实施例1-6至1-8的负极活性材料6#至8#。

[0111] 实施例1-9至1-10

基于实施例1-1的制备过程,将淀粉酶更换为等重量的糖化酶,制备实施例1-9的负极活性材料9#。

[0112] 基于实施例1-1的制备过程,将淀粉酶更换为8重量份淀粉酶以及2重量份糖化酶,制备实施例1-10的负极活性材料10#。

[0113] 对比例1-1

取100重量份玉米淀粉,转入箱式炉中,在氮气保护下在600℃下煅烧2h,降温,破碎分级使D99控制在45μm;然后,将分级后的粉末转入氮气气氛保护炉中二次煅烧,煅烧温度为1000℃,时间为2h;然后,将炉温降温至900℃,通入甲烷气体,进行气相沉积1h后,断开甲烷气体,冷却至室温,获得负极活性材料11#。

[0114] 实施例2-1至2-10

正极极片的制备

将正极活性材料钴酸锂、导电剂Super P、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比97:1.4:1.6进行混合,加入适量的溶剂NMP,搅拌均匀获得固含量为72wt%的正极浆料;将正极浆料均匀涂覆在正极集流体铝箔的两个侧面上,其中,单面涂布厚度为80μm;在85℃下烘

干,经冷压、裁片、分切后,在85℃的真空条件下干燥4小时,得到正极极片。

[0115] 负极极片的制备

将负极活性材料、粘结剂丁苯橡胶和羧甲基纤维素钠(CMC-Na)按质量比97:2:1溶于去离子水中,得到固含量为40wt%的负极浆料;将负极浆料涂布于负极集流体的两个侧面上,其中,所述负极集流体为6 μm 厚的铜箔,单面作为负极集流体,单面涂布厚度为50 μm ;在85℃下烘干,经冷压、裁片、分切后,在120℃的真空条件下干燥12小时,得到负极极片。

[0116] 电解液的制备

在干燥的氩气气氛手套箱中,将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)按照质量比为EC:PC:DEC=1:1:1进行混合;加入1.5wt%的1,3-丙烷磺内酯,充分搅拌后加入锂盐 LiPF_6 ,混合均匀后得到电解液。所述电解液中, LiPF_6 的浓度为1mol/L。

[0117] 隔离膜的制备

以表面涂有 Al_2O_3 的9 μm 厚的聚乙烯(PE)多孔聚合物薄膜作为隔离膜。

[0118] 锂离子电池的制备

扣式电池制备:扣式电池以金属锂为对电极,将直径18mm,厚度0.6mm的锂片与隔离膜及负极极片按顺序组装叠在一起,并加入电解液,装入正负极扣式不锈钢壳中封装,获得扣式电池。

[0119] 全电池制备:将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于正极极片和负极极片之间起到隔离的作用,然后卷绕、焊接极耳后、置于外包装箔铝塑膜中,注入电解液,经过真空封装、静置、化成、整形、容量测试等工序,获得软包全电池。

[0120] 实施例2-11至2-15

基于实施例2-1至2-10的制备过程,分别将正极活性材料替换为等容量的铜镍铁锰氧化物($\text{NaCu}_{1/9}\text{Ni}_{2/9}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$),将负极集流体替换为铜箔,将电解液中的 LiPF_6 替换为等物质的量的 NaPF_6 ,并将扣式电池中的对电极替换为金属钠,制备实施例2-11至2-15的正极极片、负极极片、电解液、隔离膜以及钠离子电池。

[0121] 对比例2-1

调整负极活性材料的种类,基于实施例2-1至2-10中负极极片、正极极片、电解液、隔离膜与二次电池的制备过程,制备对比例2-1的负极极片、正极极片、电解液、隔离膜及锂离子电池。

[0122] 对比例2-2

调整负极活性材料的种类,基于实施例2-11至2-15中负极极片、正极极片、电解液、隔离膜与二次电池的制备过程,制备对比例2-2的负极极片、正极极片、电解液、隔离膜以及钠离子电池。

[0123] 测试部分

(1) 断面SEM测试

分别将负极活性材料1#至11#与3%PVDF粘结剂混合,并加入适量NMP做成浆料后涂布在Cu表面,烘干后得到试片;采用离子抛光的方式将试片切出新鲜断面并转入扫描电镜下观察断面的形貌;统计50 μm ×70 μm 的测试区域内,基于硬碳颗粒的总数量,具有微孔的硬碳颗粒的数量占比Q,并通过系统自带的测量工具,统计测试区域中微孔的最大直径d μm 。其中,实施例1-2的断面SEM图如图1和图2所示。

[0124] (2) Dv50、Dv99测试

本申请使用马尔文粒度测试仪对硬碳颗粒粒径进行测量：将硬碳颗粒材料分散在分散剂(乙醇)中，超声30分钟后，将样品加入到马尔文粒度测试仪内，开始测试。所述硬碳颗粒在体积基准的粒度分布中，从小粒径侧起、达到体积累积50%的粒径即为所述硬碳颗粒的Dv50，即平均粒径；同时所述硬碳颗粒在体积基准的粒度分布中，从小粒径侧起、达到体积累积99%的粒径即为所述硬碳颗粒的Dv99。

[0125] (3) 拉曼光谱测试

将负极极片用离子抛光的方法切出截面，然后将截面置于拉曼光谱的测试台上，聚焦后测试，测试时选择 $200\mu\text{m}\times 500\mu\text{m}$ 的范围，在该范围内等间距地设置200个以上测试点，每个点的测试范围均在 1000 cm^{-1} 至 2000 cm^{-1} 之间；将位于 1320 cm^{-1} 至 1370 cm^{-1} 之间的特征峰确定为D峰，位于 1570 cm^{-1} 至 1620 cm^{-1} 之间的特征峰确定为G峰，统计每个测试点的 I_D/I_G ，计算出多个点的 I_D/I_G 平均值，负极活性材料层的单点拉曼光谱的 I_D/I_G 。其中，实施例2-1、2-2、2-5及对比例2-1的拉曼测试ID/IG统计箱线图如图3所示。

[0126] (4) 扣式电池充放电曲线测试

在 25°C 的环境中，将组装后的扣式电池静置5h后进行充放电测试，得到扣式电池的充放电曲线。测试流程为，以 $0.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度恒流放电至0V，然后以0V恒压放电至电流降至 $12\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ；放电(嵌锂/钠)过程结束；搁置5min后转入充电(脱锂/脱钠)测试，测试流程为：以 $0.1\text{ mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度恒流充电至2V。其中，实施例2-8的锂电扣式电池的充放电曲线如图4所示。

[0127] 分别记录首次放电和首次充电的克容量，扣式电池的首次库伦效率=首次充电容量/首次放电容量*100%；

分别记录首圈充放电过程的克容量和电压，统计脱锂/钠过程各电压区间内的克容量分布，从而确定所述负极活性材料1#至11#对应的 $C_1\text{ mAh/g}$ 、 $C_2\text{ mAh/g}$ 、 $C_3\text{ mAh/g}$ 和 $C_4\text{ mAh/g}$ ，其中 $C_1=0-0.2\text{V}$ 脱锂比容量； $C_2=0-1.2\text{V}$ 脱锂比容量； $C_3=0-0.2\text{V}$ 脱钠比容量； $C_4=0-1.2\text{V}$ 脱钠比容量； $C=0-2\text{V}$ 的脱锂或脱钠比容量，即总可逆比容量；

(5) 能量密度的测试

在 25°C 的环境中，将全电池以0.2C恒流充电至电压4.48V或3.95V，然后恒压充电；以0.2C恒流放电至电压2V，此记为一个循环，并记录首次循环的放电容量和放电能量，放电能量除以放电容量可得到平均放电电压；测试电芯在50%SOC下的长宽高，获得电芯的体积；全电池的能量密度=放电容量*平均放电电压/电芯体积，记为ED Wh/L。

[0128] 实施例1-1至1-10、对比例1-1的负极活性材料1#至11#的测试结果详见表1，实施例2-1至2-15、对比例2-1至2-2的负极活性材料种类、拉曼测试结果及电池的测试结果详见表2-1至表2-2。表1及表2-1至2-2中，“/”表示未进行相应的处理，或相应的参数无法测得。

[0129] 表1

序号	d	Q	C ₁ mAh/g	C ₂ mAh/g	C ₁ /C ₂	C ₃ mAh/g	C ₄ mAh/g	C ₃ /C ₄	负极活性材料
实施例 1-1	1.2	55%	288	501	0.57	180	280	0.64	1#
实施例 1-2	3.0	60%	319	555	0.57	195	294	0.66	2#
实施例 1-3	3.3	70%	308	550	0.56	216	313	0.69	3#
实施例 1-4	4.1	80%	273	515	0.53	202	302	0.67	4#
实施例 1-5	5.0	90%	266	521	0.51	/	/	/	5#
实施例 1-6	3.0	60%	274	392	0.70	/	/	/	6#
实施例 1-7	3.0	60%	310	465	0.67	/	/	/	7#
实施例 1-8	3.0	60%	341	537	0.64	202	302	0.67	8#
实施例 1-9	1.0	50%	256	457	0.56	/	/	/	9#
实施例 1-10	2.1	70%	298	513	0.58	/	/	/	10#
对比例 1-1	0	0	200	410	0.49	150	269	0.56	11#

表2-1

序号	负极活性材料	I _D /I _G	C mAh/g	首次库伦效率	ED
实施例 2-1	1#	1.21	533	83%	662.8
实施例 2-2	2#	1.20	583	84%	692.0
实施例 2-3	3#	1.19	879	82%	681.0
实施例 2-4	4#	1.18	540	77%	637.3
实施例 2-5	5#	1.17	558	73%	623.9
实施例 2-6	6#	1.00	402	89%	608.1
实施例 2-7	7#	1.05	477	88%	655.5
实施例 2-8	8#	1.11	549	87%	698.0
实施例 2-9	9#	1.22	486	83%	639.0
实施例 2-10	10#	1.18	543	84%	673.7
对比例 2-1	11#	1.32	430	76%	576.4

表2-2

序号	负极活性材料	I_D/I_G	C mAh/g	首次库伦效率	ED
实施例 2-11	1#	1.21	288	88%	318.7
实施例 2-12	2#	1.20	302.00	90%	329.9
实施例 2-13	3#	1.19	320	92%	343.0
实施例 2-14	4#	1.18	315	91%	338.5
实施例 2-15	8#	1.11	309	91%	335.5
对比例 2-2	11#	1.32	275	85%	306.1

综合表1和表2-1至2-2的测试结果可以看出,与对比例1-1相比,实施例1-1至1-10经过淀粉酶刻蚀造孔后,可使得负极活性材料中,具有微孔的硬碳颗粒的含量增加,从而提升了负极活性材料的低电压平台容量以及总可逆容量。低电压平台容量的增加可使负极的平均电位降低,从而使全电池的电压升高,进而提升全电池能量密度,同时可逆容量的增加也可提升全电池的能量密度。

[0130] 综合实施例1-1至1-5以及实施例2-1至2-5、2-11至2-14可以看出,随着酶解时长的增加,负极活性材料的低电压平台容量的有所降低,这可能是由于孔隙增加后会导致吸附位点和缺陷增加,高平台阶段容量增加,从而导致负极活性材料的低电压平台容量的降低和电池首次效率的降低。因此,酶解时长应控制在一个合理的水平,有利于提升负极活性材料的容量发挥和电化学性能,从而有利于提升电池的能量密度和电性能。

[0131] 此外,从实施例1-2、1-6至1-8以及实施例2-2、2-6至2-8、实施例2-12、2-15可见,在一定温度范围内,二次煅烧温度的提升可进一步提升首次库伦效率以及低电压平台容量,但是会对可逆容量产生不利影响。由于首次效率,可逆容量,以及低平台容量比例三者共同影响能量密度,因而可以通过调控二次煅烧的温度,进一步提升能量密度。

[0132] 综合实施例1-9、1-10可以看出,通过不同种类的淀粉酶对淀粉进行酶解,均可增加负极活性材料的孔含量,使得负极活性材料的低电压平台容量相对比例1-1显著提升。

[0133] 综上所述,本申请的负极活性材料能够具有较高的低电压平台容量和高可逆容量,应用于二次电池,能够显著提升二次电池的首次库伦效率和能量密度。

[0134] 需要说明的是,本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例,在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外,在不脱离本申请主旨的范围内,对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

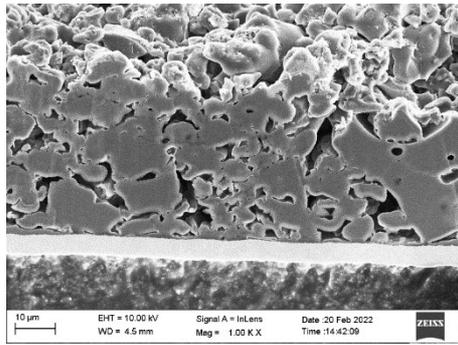


图1

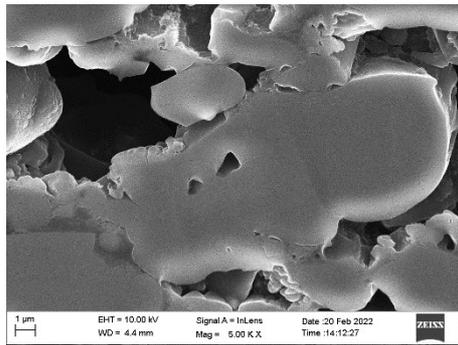


图2

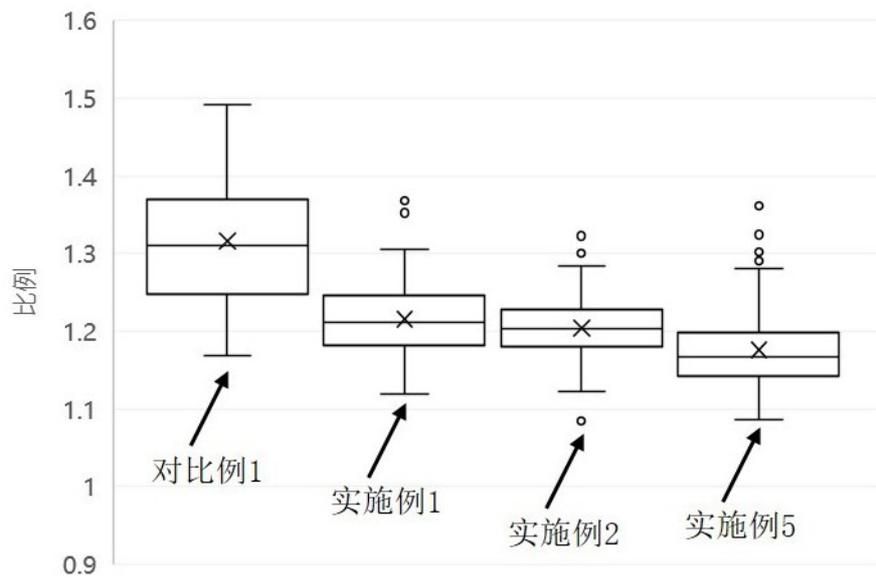


图3

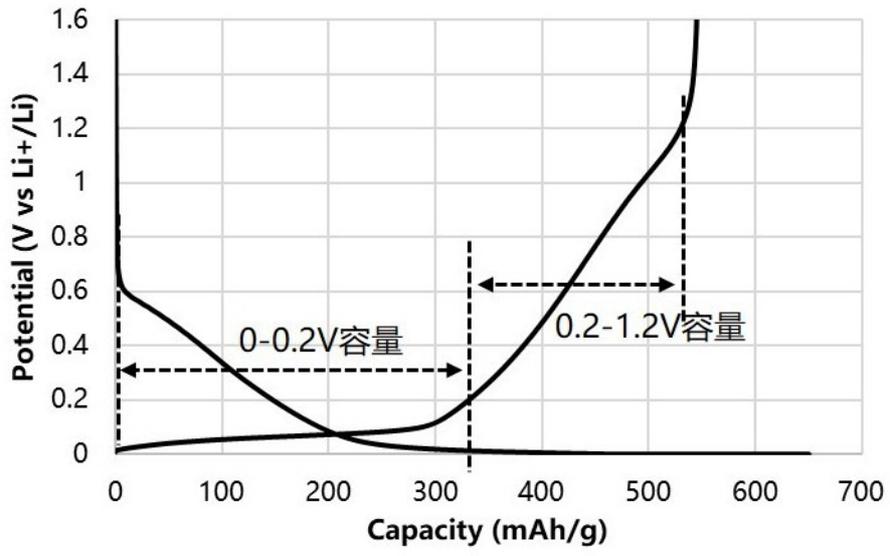


图4