



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115332538 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 11

(21) 申请号 202211248809.7

(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 谭福金 郑子桂 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 徐启艳

(51) Int. Cl.

- H01M 4/62 (2006.01)
- H01M 4/587 (2010.01)
- H01M 4/133 (2010.01)
- H01M 10/0525 (2010.01)
- H01M 10/054 (2010.01)

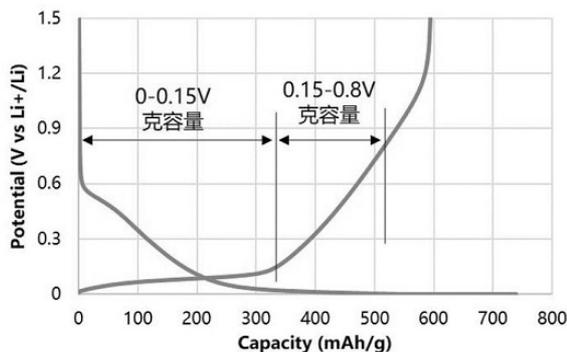
权利要求书2页 说明书17页 附图1页

(54) 发明名称

硬碳材料及其制备方法、电化学装置及电子装置

(57) 摘要

本申请涉及一种硬碳材料及其制备方法、电化学装置及电子装置,所述硬碳材料包括多孔骨架以及至少位于多孔骨架内的第一元素和锌元素,第一元素包括氮元素、硫元素、硼元素、磷元素和硒元素中的一种或多种;第一元素相对于硬碳材料总质量的含量记为 $A_1\%$;锌元素相对于硬碳材料总质的含量记为 $A_2\%$,其中,硬碳材料满足: $1.5 \leq A_1/A_2 \leq 5$ 。本申请的硬碳材料在应用于电化学装置时能够显著改善电化学装置的能量密度。



1. 一种硬碳材料,包括多孔骨架以及至少位于所述多孔骨架内的第一元素和锌元素,所述第一元素包括氮元素、硫元素、硼元素、磷元素和硒元素中的一种或多种;

所述第一元素相对于所述硬碳材料总质量的含量记为 $A_1\%$;

所述锌元素相对于所述硬碳材料总质量的含量记为 $A_2\%$,

其中,所述硬碳材料满足: $1.5 \leq A_1/A_2 \leq 5$ 。

2. 根据权利要求1所述的硬碳材料,其中,所述第一元素包括氮元素, $2 \leq A_1/A_2 \leq 4.5$;和/或

所述第一元素包括氮元素,所述氮元素基于所述硬碳材料总质量的含量记为 $W_1\text{wt}\%$, $2 \leq W_1 \leq 5$ 。

3. 根据权利要求1所述的硬碳材料,其中,所述第一元素包括硫元素、硼元素、磷元素和硒元素中的一种或多种, $2 \leq A_1/A_2 \leq 4$;和/或

所述第一元素包括硫元素、硼元素、磷元素和硒元素中的一种或多种,所述第一元素基于所述硬碳材料总质量的含量记为 $W_2\text{wt}\%$, $2.5 \leq W_2 \leq 9$ 。

4. 根据权利要求1所述的硬碳材料,其中,所述锌元素相对于所述硬碳材料总质量的含量记为 $W_3\text{wt}\%$, $0.6 \leq W_3 \leq 1.2$ 。

5. 根据权利要求1所述的硬碳材料,其中,所述硬碳材料以锂金属为对电极,在0至2.5V vs Li^+/Li 范围内测试得到的充放电曲线中,

0 (vs Li^+/Li) 至0.15V (vs Li^+/Li) 的克容量记为 $C_{11}\text{mAh/g}$;

0.15V (vs Li^+/Li) 至0.8V (vs Li^+/Li) 的克容量记为 $C_{12}\text{mAh/g}$,

所述硬碳材料满足: $1.6 \leq C_{11}/C_{12} \leq 2.1$;

可选地, $250 \leq C_{11} \leq 350$ 。

6. 根据权利要求1所述的硬碳材料,其中,所述硬碳材料以钠金属为对电极,在0至2.5V vs Na^+/Na 范围内测试得到的充放电曲线中,

0 (vs Na^+/Na) 至0.15V (vs Na^+/Na) 的克容量记为 $C_{21}\text{mAh/g}$;

0.15V (vs Na^+/Na) 至1.00V (vs Na^+/Na) 的克容量记为 $C_{22}\text{mAh/g}$,

所述硬碳材料满足: $3.55 \leq C_{21}/C_{22} \leq 3.95$;

可选地, $300 \leq C_{21} \leq 340$ 。

7. 根据权利要求1所述的硬碳材料,其中,

所述硬碳材料的X射线衍射图谱中,在2倍散射角位于 15° 至 30° 范围内存在衍射峰,所述衍射峰的2倍散射角 $< 24^\circ$;和/或

所述硬碳材料在 $200\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 扫面范围内的拉曼谱图中,在 1320cm^{-1} 至 1370cm^{-1} 范围内存在特征峰D,在 1570cm^{-1} 至 1620cm^{-1} 范围内存在特征峰G,所述特征峰D的峰强为 I_D ,所述特征峰G的峰强为 I_G , $0.5 < I_D/I_G \leq 1.5$ 。

8. 根据权利要求1所述的硬碳材料,其中,所述硬碳材料还满足以下条件(1)和/或条件(2):

(1) 所述硬碳材料的体积分布粒径 $D_{v50\mu\text{m}}$ 满足: $3 \leq D_{v50} \leq 15$;

(2) 所述硬碳材料的体积分布粒径 $D_{v99\mu\text{m}}$ 满足: $10 \leq D_{v99} \leq 45$ 。

9. 根据权利要求1所述的硬碳材料,其中,所述硬碳材料还包括包覆于所述多孔骨架外的碳层。

10. 一种制备硬碳材料的方法,包括:

将含碳的前驱体材料、含锌元素的致孔剂和含第一元素的第一材料均匀混合为混合体系;

热处理所述混合体系,以使所述前驱体材料碳化,在碳化过程中所述致孔剂挥发并刻蚀所述前驱体材料形成多孔骨架,所述多孔骨架上设置有所述第一元素和所述锌元素,

其中,所述第一元素包括氮元素、硫元素、硼元素、磷元素和硒元素中的一种或多种;

所述第一元素相对于所述硬碳材料总质量的含量记为 $A_1\%$;

所述锌元素相对于所述硬碳材料总质量的含量记为 $A_2\%$,

其中,所述硬碳材料满足: $1.5 \leq A_1/A_2 \leq 5$ 。

11. 根据权利要求10所述的方法,其中,

所述热处理包括第一热处理和第二热处理,所述第一热处理的温度小于所述第二热处理的温度。

12. 根据权利要求10或11所述的方法,还包括:

在所述多孔骨架外包覆碳层。

13. 一种电化学装置,包括负极极片,所述负极极片包括如权利要求1至9中任一项所述的硬碳材料或如权利要求10至12中任一项所述的方法制备得到的硬碳材料。

14. 一种电子装置,包括如权利要求13所述的电化学装置。

硬碳材料及其制备方法、电化学装置及电子装置

技术领域

[0001] 本申请涉及储能技术领域,更具体地,涉及硬碳材料及其制备方法、电化学装置及电子装置。

背景技术

[0002] 电化学装置具有能量密度高、工作电压高、重量轻等特性,故广泛应用于手机、笔记本电脑、相机等电子产品。在提升电化学装置的电化学性能的同时,其安全性能也不容忽视。随着对电子产品性能要求的提高,对电化学装置的性能要求也逐步提升。

[0003] 研究发现,电化学装置内活性离子在正极活性物质和负极活性物质之间迁移是充放电的核心过程,由此负极活性物质对电化学装置的性能例如能量密度具有显著影响,而现有的负极活性物质的可逆容量和低平台容量相对较低,使得负极活性物质在应用于电化学装置时,电化学装置的能量密度较低。

发明内容

[0004] 本申请提供一种硬碳材料及其制备方法、电化学装置及电子装置,所述硬碳材料具有较高的可逆容量和低平台容量,在将硬碳材料应用于电化学装置时,可以显著改善电化学装置的性能。

[0005] 第一方面,本申请提出了一种硬碳材料,所述硬碳材料包括多孔骨架以及至少位于多孔骨架内的第一元素和锌元素,第一元素包括氮元素、硫元素、硼元素、磷元素和硒元素中的一种或多种;第一元素相对于硬碳材料总质量的含量记为 $A_1\%$;锌元素相对于硬碳材料总质量的含量记为 $A_2\%$,其中,硬碳材料满足: $1.5 \leq A_1/A_2 \leq 5$ 。

[0006] 在一些实施例中,第一元素包括氮元素, $2 \leq A_1/A_2 \leq 4.5$ 。

[0007] 在一些实施例中,第一元素包括氮元素,第一元素基于硬碳材料总质量的含量记为 $W_1\text{wt}\%$, $2 \leq W_1 \leq 5$ 。

[0008] 在一些实施例中,第一元素包括硫元素、硼元素、磷元素和硒元素中的一种或多种, $2 \leq A_1/A_2 \leq 4$ 。

[0009] 在一些实施例中,第一元素包括硫元素、硼元素、磷元素和硒元素中的一种或多种,第一元素基于硬碳材料总质量的含量记为 $W_2\text{wt}\%$, $2.5 \leq W_1 \leq 9$ 。

[0010] 在一些实施例中,锌元素相对于硬碳材料总质量的含量记为 $W_3\text{wt}\%$, $0.6 \leq W_3 \leq 1.2$ 。

[0011] 在一些实施例中,硬碳材料以锂金属为对电极,在0至2.5V vs Li^+/Li 范围内测试得到的充放电曲线中,0 (vs Li^+/Li) 至0.15V (vs Li^+/Li) 的克容量记为 $C_{11}\text{mAh/g}$;0.15V (vs Li^+/Li) 至0.8V (vs Li^+/Li) 的克容量记为 $C_{12}\text{mAh/g}$,硬碳材料满足: $1.6 \leq C_{11}/C_{12} \leq 2.1$ 。

[0012] 在一些实施例中, $250 \leq C_{11} \leq 350$ 。

[0013] 在一些实施例中,硬碳材料以钠金属为对电极,在0至2.5V vs Na^+/Na 范围内测试得到的充放电曲线中,0 (vs Na^+/Na) 至0.15V (vs Na^+/Na) 的克容量记为 $C_{21}\text{mAh/g}$;

0.15V (vs Na^+/Na) 至 1.00V (vs Na^+/Na) 的克容量记为 C_{22} mAh/g, 硬碳材料满足: $3.55 \leq C_{21}/C_{22} \leq 3.95$ 。

[0014] 在一些实施例中, $300 \leq C_{21} \leq 340$ 。

[0015] 在一些实施例中, 硬碳材料的X射线衍射图谱中, 在2倍散射角位于 15° 至 30° 范围内存在衍射峰, 衍射峰的2倍散射角 $< 24^\circ$ 。

[0016] 在一些实施例中, 硬碳材料在 $200\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 扫面范围内的拉曼谱图中, 在 1320cm^{-1} 至 1370cm^{-1} 范围内存在特征峰D, 在 1570cm^{-1} 至 1620cm^{-1} 范围内存在特征峰G, 特征峰D的峰强为 I_D , 特征峰G的峰强为 I_G , $0.5 < I_D/I_G \leq 1.5$ 。

[0017] 在一些实施例中, 硬碳材料还满足以下条件 (1) 和/或条件 (2):

(1) 硬碳材料的体积分布粒径 D_{v50} 满足: $3 \leq D_{v50} \leq 15$;

(2) 硬碳材料的体积分布粒径 D_{v99} 满足: $10 \leq D_{v99} \leq 45$ 。

[0018] 在一些实施例中, 硬碳材料还包括包覆于多孔骨架外的碳层。

[0019] 第二方面, 本申请提出了一种制备硬碳材料的方法, 所述方法包括: 将含碳的前驱体材料、含锌元素的致孔剂和含第一元素的第一材料均匀混合为混合体系; 热处理混合体系, 以使前驱体材料碳化, 在碳化过程中致孔剂挥发并刻蚀前驱体材料形成多孔骨架, 多孔骨架上设置有第一元素和锌元素, 其中, 第一元素包括氮元素、硫元素、硼元素、磷元素和硒元素中的一种或多种; 第一元素相对于硬碳材料总质量的含量记为 $A_1\%$; 锌元素相对于硬碳材料总质量的含量记为 $A_2\%$, 其中, 硬碳材料满足: $1.5 \leq A_1/A_2 \leq 5$ 。

[0020] 在一些实施例中, 热处理包括第一热处理和第二热处理, 第一热处理的温度小于第二热处理的温度。

[0021] 在一些实施例中, 在多孔骨架外包覆碳层。

[0022] 第三方面, 本申请提出了一种电化学装置, 所述电化学装置包括负极极片, 所述负极极片包括如本申请第一方面任一实施方式所述的硬碳材料或如本申请第二方面任一实施方式所述的方法制备得到的硬碳材料。

[0023] 第四方面, 本申请提出了一种电子装置, 包括如本申请第三方面所述的电化学装置。

[0024] 根据本申请实施例的硬碳材料, 其满足 $1.5 \leq A_1/A_2 \leq 5$ 时, 第一元素能够均匀分布于多孔骨架中, 由于第一元素和锌元素的结合作用, 使得锌元素能够均匀分布于多孔骨架中, 从而使得多孔骨架中具有充足的孔道结构, 且孔道分布更为均匀, 有利于改善硬碳材料的可逆容量和低平台容量; 从而使得硬碳材料在应用于电化学装置时能够显著改善电化学装置的能量密度。

附图说明

[0025] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案, 下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单地介绍, 显而易见地, 下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施例, 对于本领域普通技术人员来讲, 在不付出创造性劳动的前提下, 还可以根据附图获得其他的附图。

[0026] 图1是本申请的实施例1-5锂离子电池的充放电曲线图。

具体实施方式

[0027] 本申请的实施例将会被详细的描述在下文中。在本申请说明书全文中,将相同或相似的组件以及具有相同或相似的功能的组件通过类似附图标记来表示。在此所描述的有附图的实施例为说明性质的、图解性质的且用于提供对本申请的基本理解。本申请的实施例不应该被解释为对本申请的限制。

[0028] 另外,有时在本文中以范围格式呈现量、比率和其它数值。应理解,此类范围格式是用于便利及简洁起见,且应灵活地理解,不仅包含明确地指定为范围限制的数值,而且包含涵盖于范围内的所有个别数值或子范围,如同明确地指定每一数值及子范围一般。

[0029] 在具体实施方式及权利要求书中,由术语“中的一者或多者”、“中的一个或多个”、“中的一种或多种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目的任何组合。例如,如果列出项目A及B,那么短语“A及B中的至少一者”意味着仅A;仅B;或A及B。在另一实例中,如果列出项目A、B及C,那么短语“A、B及C中的至少一者”意味着仅A;或仅B;仅C;A及B(排除C);A及C(排除B);B及C(排除A);或A、B及C的全部。项目A可包含单个元件或多个元件。项目B可包含单个元件或多个元件。项目C可包含单个元件或多个元件。

[0030] 电化学装置包括正极极片、负极极片和隔离膜;负极极片包括负极活性物质,负极活性物质包括石墨、硬碳等,石墨的理论容量为372mAh/g,近年来几乎已开发到石墨的理论容量上限,继续提升的空间较小。由于硬碳材料具有体积膨胀小、快速充放电能力强以及克容量高等优势,得到了广泛研究。发明人研究发现,硬碳材料的可逆容量较低、低平台容量较低,导致硬碳材料限制了电化学装置的能量密度。

[0031] 鉴于此,发明人从改善硬碳材料的角度出发,对硬碳材料进行造孔,使得硬碳材料为多孔结构,从而增加硬碳材料的可逆容量和低平台容量。接下来对本申请的方案进行进一步说明。

[0032] 硬碳材料

本申请第一方面提出了一种硬碳材料,所述硬碳材料包括多孔骨架以及至少位于多孔骨架内的第一元素和锌元素,第一元素包括氮元素、硫元素、硼元素、磷元素和硒元素中的一种或多种,第一元素相对于硬碳材料总质量的含量记为 $A_1\%$,锌元素相对于硬碳材料总质量的含量记为 $A_2\%$,硬碳材料满足: $1.5 \leq A_1/A_2 \leq 5$ 。虽然机理尚不明确,但是本申请的硬碳材料在满足上述关系时,其可逆容量相对较高,低平台容量相对较高,在应用于电化学装置时,可以改善电化学装置的能量密度等性能。

[0033] 发明人推测,本申请的作用机理如下:

硬碳材料的微观结构具有由弯曲的类石墨片无序堆叠形成短程有序的微区,同时还具有微孔结构等缺陷。在充电过程中,活性离子例如锂离子、钠离子等会由正极活性物质向负极活性物质例如硬碳材料中迁移并嵌入硬碳材料中。硬碳材料储存活性离子的充放电曲线中低电压平台区域(0至0.15V vs Li⁺/Li)表示锂离子或钠离子填入硬碳孔隙中所提供的容量,高电压斜线区域(0.15V至0.8V)表示锂离子插层至硬碳微晶层间,或钠离子吸附于硬碳微晶端面所提供的容量。充放电曲线中电压相对较低的区域通常认为更有利于贡献能量密度,故改善低电压平台区域的容量,可以显著改善电化学装置的能量密度。

[0034] 可选地,硬碳材料可以经前驱体材料水热或化学过程处理得到,前驱体材料包括树脂基前驱体、沥青基前驱体和生物质基前驱体中的一种或多种;示例性地,树脂基前驱体

包括酚醛树脂、环氧树脂、聚糠醇中的一种或多种；沥青基前驱体包括煤焦油沥青、石油沥青、天然沥青中的一种或多种；生物质基前驱体包括纤维素、木质素、淀粉、壳聚糖、蔗糖、葡萄糖中的一种或多种。相对较低的分子量前驱体相较于高分子量前驱体所形成的硬碳，具有更多的缺陷，能够为活性离子提供更多的活性位点，提升硬碳材料的容量。本申请前驱体材料可选为生物质基前驱体。

[0035] 多孔骨架中具有锌元素，锌元素主要分布于多孔骨架内，也可以分布于多孔骨架的表面，在制备硬碳材料的过程中，选取包含锌元素的致孔剂，例如葡萄糖酸锌、柠檬酸锌、硫酸锌、硝酸锌等中的一种或多种。上述致孔剂在前驱体材料碳化过程中能够挥发，由此刻蚀前驱体材料的结构以形成孔道，使得碳化后所形成的硬碳材料具有多孔骨架。多孔骨架的形成使得孔容积增加，活性离子的嵌入位点增加，从而能够显著提升硬碳材料的可逆容量，尤其提升低平台段的容量。

[0036] 多孔骨架中具有第一元素，第一元素主要分布于多孔骨架内，也可以分布于多孔骨架的表面，在制备硬碳材料的过程中，选取包含第一元素的第一材料，例如第一元素包括氮元素时，对应的第一材料可以包括三聚氰胺、尿素、双氰胺等。又例如第一元素包括硫元素时，对应的第一材料可以包括硫粉。又例如，第一元素包括硼元素时，对应的第一材料可以包括硼酸。又例如，第一元素包括磷元素时，对应的第一材料可以包括磷酸二氢铵。又例如，第一元素包括硒元素时，对应的第一材料可以包括二苯基硒。前驱体材料和包含第一元素的物质混合，第一元素能够较为均匀地分布于前驱体材料中，且第一元素能够为锌元素提供结合位点，有利于锌元素的均匀分布，使得致孔剂能够均匀造孔，硬碳材料中的孔道结构分布更为均匀，孔的利用更为充分，能够改善电化学装置的首次库仑效率。并且第一元素具有较好的亲锂浸润性，有利于锂离子嵌入多孔骨架中，使得低平台电压的容量得到进一步显著提升。

[0037] 虽然上述分析是对硬碳材料的多孔骨架、第一元素和锌元素的单独分析，但是由于三者是一个有机整体，三者之间具有相互关联关系，共同影响硬碳材料的最终性能。本申请的硬碳材料满足 $1.5 \leq A_1/A_2 \leq 5$ 时，第一元素能够均匀分布于多孔骨架中，由于第一元素和锌元素的结合作用，使得锌元素能够均匀分布于多孔骨架中，从而使得多孔骨架中具有充足的孔道结构，且孔道分布更为均匀，有利于改善硬碳材料的可逆容量和低平台容量；从而使得硬碳材料在应用于电化学装置时能够显著改善电化学装置的能量密度。示例性地， A_1/A_2 可以为1.5、2、2.5、3、3.5、4、4.5或5，或是上述任意两个数值组成的范围。

[0038] 本申请通过对第一元素的添加量进行调控，可以调节硬碳材料对活性离子例如锂离子的浸润性能，随着第一元素的添加量的提高，对锂离子的浸润性能越好，越有利于锂离子嵌入多孔骨架中，对提升低平台电压容量有利；并且还可以调节为锌元素提供的结合位点的数量，随着第一元素的添加量的提高，为锌元素提供的结合位点越多，有利于锌元素的更均匀化分布，从而能够更均匀造孔。本申请调控第一元素的添加量满足以下条件中的一个或多个，能够进一步改善硬碳材料的可逆容量和低平台容量以及结构稳定性。

[0039] 在一些实施例中，第一元素包括氮元素， $2 \leq A_1/A_2 \leq 4.5$ 。

[0040] 在一些实施例中，第一元素包括氮元素，第一元素相对于硬碳材料总质量的含量记为 $W_1 \text{wt}\%$ ， $2 \leq W_1 \leq 5$ 。示例性地，第一元素的含量 $W_1 \text{wt}\%$ 可以为2 wt%、3 wt%、4 wt%或5 wt%，或者是上述任意两个数值组成的范围。氮元素的含量可以采用本领域公知的设备和方法进

进行测试,例如可以采用元素分析仪分析测试,具体地,将试样置于元素分析仪中,经加热将试样完全燃烧为元素物质,然后利用冷凝器去除试样中的水分,并利用还原反应管消除不需要的化合物和氧气,将氮氧化物转化为氮气,继续去除试样中的水分,检测氮气含量。

[0041] 在一些实施例中,第一元素包括硫元素、硼元素、磷元素和硒元素中的一种或多种, $2 \leq A_1/A_2 \leq 4$ 。

[0042] 在一些实施例中,第一元素包括硫元素、硼元素、磷元素和硒元素中的一种或多种,第一元素相对于硬碳材料总质量的含量记为 W_2 wt%, $2.5 \leq W_1 \leq 9$ 。示例性地,第一元素的含量 W_2 wt%可以为2.5 wt%、3 wt%、4 wt%或5 wt%,或者是上述任意两个数值组成的范围。硫元素、硼元素、磷元素和硒元素的含量可以采用本领域公知的设备和方法进行测试,例如可以采用元素分析仪分析测试,具体地,硫元素、硼元素、磷元素和硒元素等元素通过X射线光电子能谱XPS定量获得。

[0043] 本申请通过对锌元素的添加量进行调控,可以调节硬碳材料的多孔骨架的孔结构,过少的锌元素可能使得多孔骨架中的孔道较少,硬碳材料的孔容改变不明显,不利于提升低电压平台容量,随着锌元素的添加量的提高,多孔骨架中的孔道增多,低电压平台容量得到显著提升,但是过多的锌元素可能导致所形成的孔道数量过多,使得多孔骨架结构稳定性较差,故,调控锌元素的添加量满足以下条件,能够进一步改善硬碳材料的可逆容量和低平台容量以及结构稳定性。

[0044] 在一些实施例中,锌元素相对于硬碳材料总质量的含量记为 W_3 wt%, $0.6 \leq W_3 \leq 1.2$ 。示例性地,锌元素的含量 W_3 wt%可以为0.6wt%、0.7 wt%、0.9 wt%、1.0 wt%或1.2wt%,或者是上述任意两个数值组成的范围。锌元素的含量可以采用本领域公知的设备和方法进行测试,例如可以采用电感耦合等离子体发射光谱仪分析测试。具体地,可以利用等离子体激发光源使试样蒸发汽化,离解或分解为原子状态,原子可能进一步电离成离子状态,原子及离子在光源中激发发光。利用电感耦合等离子体发射光谱仪将光源发射的光分解为按波长排列的光谱。利用光电器件检测光谱,按测定得到的光谱波长对试样进行定性分析,按发射光强度进行定量分析。

[0045] 在一些实施例中,硬碳材料还包括氢元素和碳元素,氢元素相对于硬碳材料总质量的含量记为 W_4 wt%,碳元素相对于硬碳材料总质量的含量记为 W_5 wt%,硬碳材料满足:

$$0.02 \leq W_4/W_5 \leq 0.20.$$

[0046] 发明人经过对硬碳材料进行深入研究,本申请的硬碳材料不仅适用于锂离子电池,还适用于钠离子电池。锂离子电池具有体积和质量能量密度大、环境友好、工作电压高、体积小、重量轻、循环寿命长等优点,本申请的硬碳材料在应用于锂离子电池时,可以改善锂离子电池的能量密度等性能。相较于锂,钠具有更高的标准电极电势,导致钠离子电池的能量密度低于锂离子电池,而大的离子半径使得钠离子很难发生嵌入和脱出反应。而本申请的硬碳材料也同样适用于钠离子电池,有利于钠离子电池嵌入硬碳材料中,并能够改善钠离子电池的能量密度等性能。

[0047] 发明人发现当硬碳材料还满足以下条件中的一个或多个时,能够进一步改善硬碳材料的可逆容量和低平台电压容量。

[0048] 在一些实施例中,硬碳材料以锂金属为对电极,在0至2.5V vs Li^+/Li 范围内测试得到的充放电曲线中,0(vs Li^+/Li)至0.15V (vs Li^+/Li)的克容量记为 C_{11} mAh/g;0.15V

(vs Li^+/Li)至0.8V (vs Li^+/Li)的克容量记为 C_{12} mAh/g,硬碳材料满足: $1.6 \leq C_{11}/C_{12} \leq 2.1$ 。可选地, $250 \leq C_{11} \leq 350$ 。

[0049] 硬碳材料作为负极,锂金属(直径18mm厚度0.6mm的锂片)作为对电极,将硬碳电极、隔离膜和锂片按顺序组装叠在一起,并加入电解液(1mol/L锂盐 LiPF_6),装入正负极扣式不锈钢壳中封装,获得扣式电池。测试该扣式电池的充放电曲线,由此得到脱锂过程中克容量分布。

[0050] 本申请实施例的硬碳材料在满足上述克容量关系的条件下,能够进一步显著提升硬碳材料在低电压平台的容量。

[0051] 在一些实施例中,硬碳材料以钠金属为对电极,在0至2.5V vs Na^+/Na 范围内测试得到的充放电曲线中,0 (vs Na^+/Na)至0.15V (vs Na^+/Na)的克容量记为 C_{21} mAh/g; 0.15V (vs Na^+/Na)至1.00V (vs Na^+/Na)的克容量记为 C_{22} mAh/g,硬碳材料满足: $3.55 \leq C_{21}/C_{22} \leq 3.95$ 。可选地, $300 \leq C_{21} \leq 340$ 。

[0052] 硬碳材料作为负极,钠金属(直径18mm厚度0.6mm的钠片)作为对电极,将硬碳电极、隔离膜和钠片按顺序组装叠在一起,并加入电解液(1mol/L钠盐 NaPF_6),装入正负极扣式不锈钢壳中封装,获得扣式电池。测试该扣式电池的充放电曲线,由此得到脱钠过程中克容量分布。

[0053] 本申请实施例的硬碳材料在满足上述克容量关系的条件下,能够进一步显著提升硬碳材料在低电压平台的容量。

[0054] 在一些实施例中,硬碳材料的X射线衍射(X-Ray Diffraction,XRD)图谱中,在2倍散射角位于 15° 至 30° 范围内存在衍射峰,衍射峰的2倍散射角 $<24^\circ$ 。硬碳材料的面间距较大,有利于活性离子例如锂离子、钠离子等在硬碳材料的层间传输。

[0055] 在一些实施例中,硬碳材料在 $200\mu\text{m} \times 500\mu\text{m}$ 扫描范围内的拉曼谱图中,在 1320cm^{-1} 至 1370cm^{-1} 范围内存在特征峰D,在 1570cm^{-1} 至 1620cm^{-1} 范围内存在特征峰G,特征峰D的峰强为 I_D ,特征峰G的峰强为 I_G , $0.5 < I_D/I_G \leq 1.5$ 。

[0056] 在一些实施例中,硬碳材料的体积分布粒径 D_{v50} μm 满足: $3 \leq D_{v50} \leq 15$ 。 D_{v50} 的物理定义:材料累计体积分布百分数达到50%时所对应的粒径;可以采用本领域已知的方法测试。例如可以参照标准GB/T 19077.1-2016,使用激光粒度分析仪(如Malvern Master Size 3000)测定。

[0057] 在一些实施例中,硬碳材料的体积分布粒径 D_{v99} μm 满足: $10 \leq D_{v99} \leq 45$ 。 D_{v99} 的物理定义:材料累计体积分布百分数达到99%时所对应的粒径;可以采用本领域已知的方法测试。例如可以参照标准GB/T 19077.1-2016,使用激光粒度分析仪(如Malvern Master Size 3000)测定。

[0058] 本申请的硬碳材料的粒径满足上述范围时,活性离子在硬碳材料中扩散距离相对较短,有利于硬碳材料克容量的充分发挥;且硬碳材料的颗粒比表面积相对较小,动力学性能相对较好,有利于提高硬碳材料的首圈库伦效率。

[0059] 在一些实施例中,硬碳材料还包括包覆于多孔骨架外的碳层。

[0060] 多孔骨架由于致孔剂的刻蚀,可能会在其表面形成开孔结构,开孔结构可以提供更多储存活性离子的活性位点,提高硬碳材料在低电压平台的容量。但是开孔结构过多,会导致硬碳材料的比表面相对较大,过多的形成固体电解质界面(Solid Electrolyte

Interface, SEI)膜恶化首圈库伦效率。本申请在多孔骨架外设置碳层,可以使得硬碳材料在兼顾低电压平台较高容量的同时,改善首圈库伦效率。

[0061] 制备硬碳材料的方法

本申请第二方面还提供了一种制备硬碳材料的方法。

[0062] 所述方法包括:

步骤S100,将含碳的前驱体材料、含锌元素的致孔剂和含第一元素的第一材料均匀混合为混合体系;

步骤S200,热处理所述混合体系,以使所述前驱体材料碳化,在碳化过程中所述致孔剂挥发并刻蚀所述前驱体材料形成多孔骨架,所述多孔骨架上设置有第一元素和锌元素,

其中,所述第一元素包括氮元素、硫元素、硼元素、磷元素和硒元素中的一种或多种;

所述第一元素相对于所述硬碳材料总质量的含量记为 $A_1\%$;

所述锌元素相对于所述硬碳材料总质量的含量记为 $A_2\%$,

其中,所述硬碳材料满足: $1.5 \leq A_1/A_2 \leq 5$ 。

[0063] 本申请的前驱体材料、致孔剂和第一材料的种类如前文所述,在此不再赘述。本申请通过将三类物质进行混合,有利于在碳化过程中对前驱体材料进行致孔。混合的手段可以采用球磨混合等。

[0064] 在一些实施例中,步骤S200中的热处理可以包括第一热处理和第二热处理,第一热处理的温度小于第二热处理的温度。

[0065] 第一热处理可以作为预碳化过程,例如在 400°C 至 700°C 范围内煅烧混合体系,该步骤有利于将致孔剂中的锌元素固定于前驱体材料上,并且在第一元素均匀分布于前驱体材料的基础上,能够使得锌元素均匀分布于前驱体材料上。可选地,在第一热处理后可以将混合体系进行破碎分级,使得粒径更符合生产要求。

[0066] 第二热处理可以作为碳化过程,例如在 900°C 至 1300°C 范围内煅烧混合体系,使得前驱体材料碳化为多孔骨架。尤其是可以在破碎分级之后进行第二热处理过程,有利于获得粒径符合生产要求的硬碳材料。

[0067] 在一些实施例中,所述方法还包括步骤S300,在多孔骨架外包覆碳层。可以采用气相沉积法(例如化学气相沉积法CVD)、液相溶胶凝胶法、沥青包覆等方法将碳源包覆于多孔骨架外形成碳层,具体的工艺参数可以采用本领域现有的参数,在此不再赘述。

[0068] 电化学装置

本申请第三方面还提供了一种电化学装置,所述电化学装置包括负极极片,负极极片的负极活性物质可以包括本申请第一方面任一实施方式的硬碳材料或本申请第二方面任一实施方式所述的方法制备得到的硬碳材料。

[0069] 在一些实施例中,所述电化学装置的单位时间内的电压降 K 值满足: $0.01 \text{ mV/h} \leq K \leq 2\text{mV/h}$ 。 K 值是衡量电化学装置自放电率的指标, K 值在上述范围时,电化学装置的自放电性能较为优异。

[0070] [负极极片]

负极极片是本领域技术公知的可被用于电化学装置的负极极片。在一些实施例

中,负极极片包含负极集流体以及负极活性物质层。负极活性物质层设置于负极集流体的表面上。负极活性物质层包含负极活性物质。负极活性物质可以包括本申请第一方面任一实施方式的硬碳材料或本申请第二方面任一实施方式所述的方法制备得到的硬碳材料。

[0071] 在一些实施例中,负极极片的结构为本领域技术公知的可被用于电化学装置的负极极片的结构。

[0072] 在一些实施例中,负极集流体为金属,例如但不限于铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、包覆有导电金属的聚合物基板或它们的组合。

[0073] 负极活性物质除了可以采用本申请第一方面任一实施方式的硬碳材料或本申请第二方面任一实施方式所述的方法制备得到的硬碳材料,还可额外选用本领域技术公知的各种可被用作电化学装置的负极活性物质的能够可逆地嵌入、脱嵌活性离子的传统公知的物质或能够可逆地掺杂、脱掺杂活性离子的传统公知的物质。

[0074] 在一些实施例中,负极活性物质包含锂金属、锂金属合金、碳材料、能够掺杂/脱掺杂锂的材料或过渡金属氧化物中的至少一种。在一些实施例中,碳材料可选用本领域技术公知的各种可被用作电化学装置的碳基负极活性物质的碳材料。在一些实施例中,碳材料包含结晶碳、非晶碳中的至少一种。在一些实施例中,结晶碳为天然石墨或人造石墨。在一些实施例中,结晶碳的形状为无定形、板形、小片形、球形或纤维形。在一些实施例中,结晶碳为低结晶碳或高结晶碳。在一些实施例中,低结晶碳包含软碳、硬碳中的至少一种。在一些实施例中,高结晶碳包含天然石墨、结晶石墨、热解碳、中间相沥青基碳纤维、中间相碳微珠、中间相沥青、高温锻烧炭中的至少一种。

[0075] 在一些实施例中,高温锻烧炭为石油或衍生自煤焦油沥青的焦炭。在一些实施例中,非晶碳包含软碳、硬碳、中间相沥青碳化产物、烧制焦炭中的至少一种。在一些实施例中,负极活性物质包含过渡金属氧化物。在一些实施例中,过渡金属氧化物包含氧化钒、氧化锂钒中的至少一种。在一些实施例中,负极活性物质包含Si、SiO_x (0<x<2)、Si/C复合物、Si-Q合金、Sn、SnO₂、Sn-C复合物、Sn-R合金中的至少一种,其中,Q选自碱金属、碱土金属、第13族至第16族元素、过渡元素、稀土元素中的至少一种且Q不为Si,R选自碱金属、碱土金属、第13族至第16族元素、过渡元素、稀土元素中的至少一种且R不为Sn。在一些实施例中,Q和R包含Mg、Ca、Sr、Ba、Ra、Sc、Y、Ti、Zr、Hf、Rf、V、Nb、Ta、Db、Cr、Mo、W、Sg、Tc、Re、Bh、Fe、Pb、Ru、Os、Hs、Rh、Ir、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、B、Al、Ga、Sn、In、Tl、Ge、P、As、Sb、Bi、S、Se、Te、Po中的至少一种。

[0076] 在一些实施例中,负极活性物质层还包含负极粘结剂和负极导电剂。在一些实施例中,负极粘结剂包含二氟乙烯-六氟丙烯共聚物(PVDF-co-HFP),聚偏二氟乙烯、聚丙烯睛、聚甲基丙烯酸甲酯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羟丙基纤维素、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、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂、尼龙中的至少一种。在一些实施例中,负极导电剂用于为电极提供导电性,其可以包括任何导电的材料,只要它不引起化学变化即可。在一些实施例中,负极导电剂包含碳基材料、金属基材料、导电聚合物中的任意一种或它们的混合物。在一些实施例中,碳基材料包含天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维中的至少一种。在一些实施例中,金属基材料包含铜、镍、铝、银等的金属粉或金属纤维中的至少一种。在一些实施例中,导电聚合物包含聚亚苯基衍生物。

[0077] 在一些实施例中,负极极片的制备方法是本领域技术公知的可被用于电化学装置的负极的制备方法。在一些实施例中,在负极浆料的制备中,通常加入溶剂,负极活性物质加入粘合剂并根据需要加入导电材料和增稠剂后溶解或分散于溶剂中制成负极浆料。溶剂在干燥过程中挥发去除。溶剂是本领域公知的可被用作负极活性物质层的溶剂,溶剂例如但不限于水。增稠剂是本领域公知的可被用作负极活性物质层的增稠剂,增稠剂例如但不限于羧甲基纤维素钠。

[0078] 本申请对于负极活性物质层中的负极活性物质、粘合剂、增稠剂的混合比例没有特别的限制,可以根据期望的电化学装置性能控制其混合比例。

[0079] [正极极片]

本申请实施例的电化学装置还可以包括正极极片。正极极片是本领域技术公知的可被用于电化学装置的正极极片。在一些实施例中,正极极片包含正极集流体以及正极活性物质层。正极活性物质层设置于正极集流体的表面上。正极活性物质层包含正极活性物质。

[0080] 在一些实施例中,正极极片的结构为本领域技术公知的可被用于电化学装置的正极极片的结构。

[0081] 在一些实施例中,正极集流体为金属,金属例如但不限于铝箔。

[0082] 正极活性物质可选用本领域技术公知的各种可被用作电化学装置的正极活性物质的能够可逆地嵌入、脱嵌活性离子的传统公知的物质。对于锂离子电池,正极活性物质中通常包含锂离子;对于钠离子电池,正极活性物质中通常包含钠离子。接下来以锂离子为例进行说明。

[0083] 在一些实施例中,正极活性物质包含锂以及从钴、锰和镍中选择的至少一种的复合氧化物。具体地讲,可以使用下面的化合物:使用 LiCoO_2 、 LiNiO_2 、 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a + b + c = 1$)、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiCo}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ ($0 < y < 1$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_4$ ($0 < a < 2, 0 < b < 2, 0 < c < 2, a + b + c = 2$)、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Ni}_z\text{O}_4$ 、 $\text{LiMn}_{2-z}\text{Co}_z\text{O}_4$ ($0 < z < 2$)、 $\text{Li}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Al}_c)\text{O}_2$ ($0 < a < 1, 0 < b < 1, 0 < c < 1, a + b + c = 1$)、 LiCoPO_4 和 LiFePO_4 中的至少一种或两种以上的混合物。在一些实施例中,正极活性物质还包含硫化物、硒化物和卤化物中的至少一种。

[0084] 在一些实施例中,正极活性物质层还包含正极粘结剂和正极导电剂。正极粘结剂用于改善正极活性物质颗粒彼此间以及正极活性物质颗粒与集流体的粘结性能。在一些实施例中,正极粘结剂包括聚乙烯醇、羧甲基纤维素、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、尼龙中的至少一种。正极导电剂用于为电极提供导电性,其可以包括任何导电的材料,只要它不引起化学变化即可。在一些实施例中,正极导电剂天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、金属粉、金属纤维、聚亚苯基衍生物中的至少一种。在一些实施例中,金属粉、金属纤维中的金属包括铜、镍、铝、银中的至少一种。

[0085] 在一些实施例中,正极极片的制备方法是本领域技术公知的可被用于电化学装置的正极极片的制备方法。在一些实施例中,在正极浆料的制备中,通常加入溶剂,正极活性物质加入粘结剂并根据需要加入导电材料和增稠剂后溶解或分散于溶剂中制成正极浆料。

溶剂在干燥过程中挥发去除。溶剂是本领域公知的可被用作正极活性物质层的溶剂,溶剂例如但不限于N-甲基吡咯烷酮(NMP)。

[0086] [隔离膜]

隔离膜是本领域技术公知的可被用于电化学装置的隔离膜,例如但不限于聚烯烃类微多孔膜。在一些实施例中,隔离膜包含聚乙烯(PE)、乙烯-丙烯共聚物、聚丙烯(PP)、乙烯-丁烯共聚物、乙烯-己烯共聚、乙烯-甲基丙烯酸甲酯共聚物中的至少一种。

[0087] 在一些实施例中,隔离膜为单层隔离膜或多层隔离膜。

[0088] 在一些实施例中,隔离膜上涂覆有涂层。在一些实施例中,涂层包含有机涂层和无机涂层中的至少一种,其中,有机涂层选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯共聚物、聚丙烯腈、聚酰亚胺、丙烯腈-丁二烯共聚物、丙烯腈-苯乙烯-丁二烯共聚物、聚甲基丙烯酸甲酯、聚丙烯酸甲酯、聚丙烯酸乙酯、丙烯酸-苯乙烯共聚物、聚二甲基硅氧烷、聚丙烯酸钠、羧甲基纤维素钠中的至少一种,无机涂层选自 SiO_2 、 Al_2O_3 、 CaO 、 TiO_2 、 ZnO_2 、 MgO 、 ZrO_2 、 SnO_2 中至少一种。

[0089] 本申请对隔离膜的形态和厚度没有特别的限制。隔离膜的制备方法是本领域技术公知的可被用于电化学装置的隔离膜的制备方法。

[0090] [电解液]

本申请实施例的电化学装置还可以包括电解液。本申请的电解液中含有电解质盐。电解质盐是本领域技术公知的适用于电化学装置的电解质盐。针对不同的电化学装置,可以选用合适的电解质盐。例如对于锂离子电池,电解质盐通常使用锂盐。又例如对于钠离子电池,电解质盐通常使用钠盐。接下来以锂离子电池为例进行说明。

[0091] 在一些实施例中,锂盐包括或选自有机锂盐和无机锂盐中的至少一种。

[0092] 在一些实施例中,锂盐包括或选自六氟磷酸锂(LiPF_6)、六氟锑酸锂(LiSbF_6)、六氟砷酸锂(LiAsF_6)、全氟丁基磺酸锂($\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$)、高氯酸锂(LiClO_4)、铝酸锂(LiAlO_2)、四氯铝酸锂(LiAlCl_4)、双氟磺酰亚胺锂($\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y+1}\text{SO}_2)$,其中x和y是自然数)、氯化锂(LiCl)或氟化锂(LiF)中的至少一种。在一些实施例中,本申请的电解液中的锂盐的质量百分含量为10wt%至15wt%,例如可以为10%、11%、12%、13%、14%、15%或为其间的任意范围。

[0093] 本申请的电解液中还可以含有非水有机溶剂,在一些实施例中,非水有机溶剂包含碳酸酯、羧酸酯、醚化合物、砜化合物或其他非质子溶剂中至少一种。在一些实施例中,非水有机溶剂的质量百分含量为21%至90%,例如可以为21%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%或为其间的任意范围。

[0094] 在一些实施例中,碳酸酯溶剂包含碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸二丙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、二(2,2,2-三氟乙基)碳酸酯中的至少一种。

[0095] 在一些实施例中,羧酸酯溶剂包含乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸正丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸丁酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、丁酸丙酯、丁酸丁酯、 γ -丁内酯、戊内酯、丁内酯中至少一种。

[0096] 在一些实施例中,醚化合物溶剂包含乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二丁醚、四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃、双(2,2,2-三氟乙基)醚、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环中至少一种。

[0097] 在一些实施例中, 砜化合物包含乙基乙烯基砜、甲基异丙基砜、异丙基仲丁基砜、环丁砜中至少一种。

[0098] 电解液中非水有机溶剂, 可以使用单非水有机溶剂, 也可以使用多种非水有机溶剂混合, 当使用混合溶剂时, 可以根据期望的电化学装置性能进行控制混合比。

[0099] 本申请的电解液中还可以含有功能性添加剂, 例如成膜添加剂、正极成膜添加剂。成膜添加剂可以在负极极片和/或正极极片的表面形成界面膜, 从而防护负极极片和/或正极极片。在一些实施例中, 成膜添加剂可以为多腈类添加剂、磷酸酯类添加剂等。

[0100] 基于同一发明构思, 本申请还提供了一种电子装置。

[0101] 本申请的电子装置是任何电子装置, 例如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、锂离子电容器。注意的是, 本申请的电化学装置除了适用于上述例举的电子装置外, 还适用于储能电站、海运运载工具、空运运载工具。空运运载装置包含在大气层内的空运运载装置和大气层外的空运运载装置。

[0102] 在一些实施例中, 电子装置包含本申请前述的电化学装置。

[0103] 下面以锂离子电池为例并且结合对比例及实施例对本申请的技术方案作进一步的说明, 但并不局限于此。本领域的技术人员将理解, 本申请中描述的制备方法仅是示范实施例, 凡是对本申请技术方案进行修改或者同替换, 而不脱离本申请技术方案的范围, 均应涵盖在本申请的保护范围中。

[0104] 在下述实施例、对比例中, 所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明, 均可商购获得或合成获得。

[0105] 实施例至对比例

实施例1-1 锂离子电池的制备

实施例1-1

1、硬碳材料的制备

将400重量份葡萄糖酸锌、100重量份葡萄糖和10重量份三聚氰胺采用机械球磨法充分混合后, 转入箱式炉中在氮气保护下在400℃下煅烧2h, 降温, 破碎分级使Dv99控制在45um; 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1200℃, 煅烧时间为2h; 然后, 将炉温降温至900摄氏度, 通入甲烷气体, 进行CVD沉积1h后, 断开甲烷气体, 冷却至室温获得最终产物硬碳。

[0106] 2、负极极片的制备

将上述制备得到的硬碳、与丁苯橡胶(SBR)和羧甲基纤维素钠(CMC)按照重量比97:2:1在适量的去离子水中充分搅拌混合, 使其形成均匀的负极浆料, 其中负极浆料的固含量为40wt%。将此浆料涂覆于负极集流体(铜箔)上, 在85℃下烘干, 然后经过冷压、裁片、分切后, 在120℃的真空条件下干燥12小时, 得到负极极片。

[0107] 3、正极极片的制备

使用钴酸锂(LiCoO₂)作为锂离子电池的正极活性物质。

[0108] 将正极活性物质(LiCoO_2)、导电剂Super P和粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按重量比97:1.4:1.6在适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中充分搅拌混合,使其形成均匀的正极浆料,其中正极浆料的固含量为72wt%。将此浆料涂覆于正极集流体铝箔上,在85℃下烘干,然后经过冷压、裁片、分切后,在85℃的真空条件下干燥4小时,得到正极极片。

[0109] 4、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)、碳酸二乙酯(DEC)按照质量比为EC:DEC = 50:50进行混合,接着加入2%(体积比)的碳酸亚乙烯酯,溶解并充分搅拌后加入锂盐 LiPF_6 或钠盐 NaPF_6 ,混合均匀后获得电解液,其中 LiPF_6 或 NaPF_6 的浓度为1mol/L。

[0110] 5、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。

[0111] 6、锂离子全电池/钠离子全电池的制备

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、置于外包装箱铝塑膜中,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。

[0112] 实施例1-2

实施例1-2采用与实施例1-1相似的方法制备硬碳,与实施例1-1不同的是,实施例1-2调整了原料重量份数为:268重量份葡萄糖酸锌、133重量份葡萄糖和10重量份三聚氰胺。

[0113] 实施例1-3

实施例1-3采用与实施例1-1相似的方法制备硬碳,与实施例1-1不同的是,实施例1-3调整了原料重量份数为:532重量份葡萄糖酸锌、67重量份葡萄糖和10重量份三聚氰胺。

[0114] 实施例1-4

实施例1-4采用与实施例1-1相似的方法制备硬碳,与实施例1-1不同的是,实施例1-4调整了原料重量份数为:400重量份葡萄糖酸锌、100重量份葡萄糖和5重量份三聚氰胺。

[0115] 实施例1-5

实施例1-5采用与实施例1-1相似的方法制备硬碳,与实施例1-1不同的是,实施例1-5调整了原料重量份数为:400重量份葡萄糖酸锌、100重量份葡萄糖和15重量份三聚氰胺。

[0116] 实施例1-6

实施例1-6采用与实施例1-1相似的方法制备硬碳,与实施例1-1不同的是,实施例1-6调整了原料重量份数为:400重量份葡萄糖酸锌、100重量份葡萄糖和20重量份三聚氰胺。

[0117] 实施例1-7

实施例1-7采用与实施例1-5相似的方法制备硬碳,与实施例1-5不同的是,实施例1-7调整了原料三聚氰胺为尿素。

[0118] 实施例1-8

实施例1-8采用与实施例1-5相似的方法制备硬碳,与实施例1-5不同的是,实施例1-8调整了原料葡萄糖为蔗糖。

[0119] 对比例1-1锂离子电池的制备

对比例1-1采用与实施例1-1相似的方法制备硬碳,与实施例1-1不同的是,对比例1-1调整了原料为100重量份葡萄糖,不添加葡萄糖酸锌和三聚氰胺。

[0120] 对比例1-2锂离子电池的制备

对比例1-2采用与实施例1-1相似的方法制备硬碳,与实施例1-1不同的是,对比例1-2调整了原料为400重量份葡萄糖酸锌和100重量份葡萄糖,不添加三聚氰胺。

[0121] 对比例1-3锂离子电池的制备

对比例1-3采用与实施例1-1相似的方法制备硬碳,与实施例1-1不同的是,对比例1-3调整了原料为10重量份三聚氰胺和100重量份葡萄糖,不添加葡萄糖酸锌。

[0122] 实施例2锂离子电池的制备

实施例2-1

实施例2-1采用与实施例1-5相似的方法制备硬碳,与实施例1-5不同的是,实施例2-1调整了原料三聚氰胺为二苯基硒。

[0123] 实施例2-2

实施例2-2采用与实施例1-5相似的方法制备硬碳,与实施例1-5不同的是,实施例2-2调整了原料三聚氰胺为硫粉。

[0124] 实施例2-3

实施例2-3采用与实施例1-5相似的方法制备硬碳,与实施例1-5不同的是,实施例2-3调整了原料三聚氰胺为磷酸二氢铵。

[0125] 实施例2-4

实施例2-4采用与实施例1-5相似的方法制备硬碳,与实施例1-5不同的是,实施例2-4调整了原料三聚氰胺改为硼酸。

[0126] 实施例3-1

实施例3-1采用与实施例1-5相似的方法制备硬碳,与实施例1-5不同的是,实施例3-1在破碎分级时将颗粒尺寸 D_{v99} 控制在 $70\mu\text{m}$ 。

[0127] 实施例3-2

实施例3-2采用与实施例1-5相似的方法制备硬碳,与实施例1-5不同的是,实施例3-2在破碎分级时将颗粒尺寸 D_{v99} 控制在 $21\mu\text{m}$ 。

[0128] 实施例4 钠离子电池的制备

1、硬碳材料的制备

实施例4-1采用与实施例1-1相似的方法制备硬碳,与实施例1-1不同的是,实施例4-1调整了二次煅烧温度为 1400°C 。

[0129] 2、负极极片的制备

将上述制备得到的硬碳、与丁苯橡胶(SBR)和羧甲基纤维素钠(CMC)按照重量比97:2:1在适量的去离子水中充分搅拌混合,使其形成均匀的负极浆料,其中负极浆料的固含量为40wt%。将此浆料涂覆于负极集流体(铝箔)上,在 85°C 下烘干,然后经过冷压、裁片、分切后,在 120°C 的真空条件下干燥12小时,得到负极极片。

[0130] 3、正极极片的制备

使用铜镍铁锰氧化物($\text{NaCu}_{1/9}\text{Ni}_{2/9}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)作为钠离子电池的正极活性物质。

[0131] 将正极活性物质($\text{NaCu}_{1/9}\text{Ni}_{2/9}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$)、导电剂Super P和粘结剂聚偏二氟乙

烯(PVDF)按重量比97:1.4:1.6在适量的N-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂中充分搅拌混合,使其形成均匀的正极浆料,其中正极浆料的固含量为72wt%。将此浆料涂覆于正极集流体铝箔上,在85℃下烘干,然后经过冷压、裁片、分切后,在85℃的真空条件下干燥4小时,得到正极极片。

[0132] 4、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)、碳酸二乙酯(DEC)按照质量比为EC:DEC = 50:50进行混合,接着加入2%(体积比)的氟代碳酸乙烯酯,溶解并充分搅拌后加入钠盐 NaPF_6 ,混合均匀后获得电解液,其中 NaPF_6 的浓度为1mol/L。

[0133] 5、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,孔隙率为35%。

[0134] 6、钠离子全电池的制备

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、置于外包装箱铝塑膜中,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。

[0135] 实施例4-2

实施例4-2采用与实施例4-1相似的方法制备钠离子全电池,与实施例4-1不同的是,实施例4-2采用与实施例1-5相似的方法制备硬碳,且实施例4-2调整了二次煅烧温度为1400℃。

[0136] 实施例4-3

实施例4-3采用与实施例4-1相似的方法制备钠离子全电池,与实施例4-1不同的是,实施例4-3采用与实施例1-6相似的方法制备硬碳,且实施例4-3调整了二次煅烧温度为1400℃。

[0137] 实施例4-4

实施例4-4采用与实施例4-1相似的方法制备钠离子全电池,与实施例4-1不同的是,实施例4-4采用与实施例1-7相似的方法制备硬碳,且实施例4-4调整了二次煅烧温度为1400℃。

[0138] 对比例4-1

对比例4-1采用与实施例4-1相似的方法制备钠离子全电池,与实施例4-1不同的是,对比例4-1采用与对比例1-1相似的方法制备硬碳,且对比例4-1调整了二次煅烧温度为1400℃。

[0139] 测试部分:

1、扣式电池充放电曲线测试方法:

扣式电池制备:扣式电池以金属锂或金属钠为对电极,将直径18mm厚度0.6mm的锂/钠片与隔离膜及硬碳电极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。

[0140] 在25℃的环境中,将组装后的扣式电池静置5h后进行充放电测试,测试流程为,以0.1mA/cm²的电流密度恒流放电至0V,然后以0V恒压放电至电流降至12μA/cm²;放电(嵌锂/钠)过程结束;搁置5min后转入充电(脱锂/钠)测试,测试流程为:以0.1mA/cm²的电流密

度恒流充电至2V。

[0141] 分别记录首次放电和首次充电的克容量,首次库伦效率=首次充电容量/首次放电容量*100%;

分别记录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。例如在首次脱锂曲线中,分别记录0至0.15V及0.15V至0.8V的容量;在首次脱钠曲线中,分别记录0至0.15V及0.15V至1V的容量;

2、能量密度ED的测试方法

在25℃的环境中,将锂离子电池或钠离子电池以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;并测试电池在50%SOC下的长宽高,获得电池的体积;因此:

能量密度ED=放电容量×平均放电电压/电芯体积。

[0142] 3. Raman拉曼测试

将包含硬碳材料的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200um*500um的范围,在该范围内等间距地测试出200个点以上,每个点的测试范围均在1000 cm^{-1} 至2000 cm^{-1} 之间;记在1320 cm^{-1} 至1370 cm^{-1} 之间出现的峰为D峰,在1570 cm^{-1} 至1620 cm^{-1} 之间出现的峰为G峰,统计每个点的 I_D/I_G 的强度比,然后计算出多个点的平均值作为最终的 I_D/I_G 的强度比。

[0143] 4. XRD测试

将硬碳材料进行粉末XRD测试,测试扫描范围为2倍散射角10 degree 至60degree。对获得的扫描曲线进行整理,记2倍散射角位于15°至30°范围内出现的峰(半峰宽大于3 degree)为峰A,获取峰A峰值的2倍散射角。

[0144] 5. 元素分析

Zn元素以电感耦合等离子体发射光谱仪消解测试;N/S/H/C等元素以元素分析仪测试,将硬碳材料在氧气中充分燃烧后测试气氛含量,获得元素比例及含量;P/B/Se等元素通过XPS定量获得。

[0145] 6. 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。

[0146] 测试结果

测试结果如表1至表4所示:

表1

| 序号 | Zn 元素含量 | N 元素含量 | N 元素与 Zn 元素的含量比 | 0 至 0.15V 克容量 / 0.15V 至 0.8V 克容量 | 总可逆容量 / 首次效率 | ED (Wh/L) |
|---------|---------|--------|-----------------|----------------------------------|--------------|-----------|
| 实施例 1-1 | 0.8874 | 2.7 | 3.04 | 312/173=1.80 | 570/82.8% | 695 |
| 实施例 1-2 | 1.0200 | 2.6 | 2.55 | 309/179=1.73 | 566/83.0% | 694 |
| 实施例 1-3 | 1.2000 | 2.7 | 2.25 | 317/170=1.86 | 582/83.0% | 701 |
| 实施例 1-4 | 0.8100 | 1.9 | 2.35 | 296/185=1.6 | 550/83.0% | 686 |
| 实施例 1-5 | 1.0200 | 3.5 | 3.43 | 341/178=1.92 | 600/82.0% | 705 |
| 实施例 1-6 | 1.0400 | 3.7 | 3.56 | 337/177=1.9 | 599/80.0% | 694 |
| 实施例 1-7 | 0.9900 | 3.4 | 3.43 | 320/173=1.85 | 590/83.0% | 704 |
| 实施例 1-8 | 1.1000 | 4.5 | 4.09 | 336/190=1.77 | 605/80.0% | 695 |
| 对比例 1-1 | 0 | 0.0 | / | 140/137=1.02 | 360/78.0% | 550 |
| 对比例 1-2 | 0.0018 | 0.0 | 0.00 | 252/130=1.94 | 462/85.0% | 646 |
| 对比例 1-3 | 0 | 3.3 | / | 258/191=1.35 | 525/78.0% | 655 |

从表1可以看出,相比于对比例1-1,对比例1-2加入锌盐后,样品的可逆容量得到快速增加,而容量增加主要增加在0V至0.15V段,说明锌盐的加入有益于低电压平台段的容量提升,这归因于孔容积的增加提升了低电压平台段的容量;

相比于对比例1-1,对比例1-3加入了杂原子N元素,N元素可增加样品的缺陷浓度,因此提升了斜线段0.15 V至0.8V的容量;同时,N元素还可增加样品的亲锂润湿性,使得低电压平台段的容量得到提升。

[0147] 相比于对比例,实施例1-1至实施例1-8(如图1所示,图1是实施例1-5的锂离子电池的充放电曲线示意图)加入了锌元素和杂原子N元素,锌元素有利于低电压平台段的容量提升,氮元素有利于提升斜线段0.15 V至0.8V的容量;同时,N元素还可增加样品的亲锂润湿性,使得低电压平台段的容量进一步显著提升;硬碳的低电压平台阶段容量更高,总容量及首圈库伦效率增加,使得其能量密度ED相对对比例1和2大幅提升。而对于扣式电池而言,其电压平台高,使得其在全电池中电压输出低,拉低了其能量密度;因此,提升扣式电池中低平台0 V 至0.15V段的克容量是提升能量密度ED的关键所在。

[0148] 表2

| 序号 | Zn 元素含量 | 杂元素含量 | 杂元素与 Zn 元素的含量比 | 0 至 0.15V 克容量 / 0.15V 至 0.8V 克容量 | 总可逆容量 / 首次效率 | ED (Wh/L) |
|---------|---------|--------|----------------|----------------------------------|--------------|-----------|
| 实施例 2-1 | 1.11 | Se/3.5 | 3.15 | 285/140=2.04 | 550/84% | 691 |
| 实施例 2-2 | 1.09 | S/2.5 | 2.29 | 288/139=2.07 | 559/83% | 690 |
| 实施例 2-3 | 0.93 | P/2.7 | 2.90 | 277/150=1.85 | 543/82% | 677 |
| 实施例 2-4 | 0.82 | B/2.9 | 3.54 | 251/136=1.84 | 520/80% | 656 |

从表2可以看出,实施例2-1至实施例2-4将N元素替换为其他无机杂原子,仍然可增加样品的亲锂润湿性,使得低平台段的容量进一步显著提升。

[0149] 表3

| 序号 | XRD 002 峰的位置 | Raman Id/Ig | H/C 含量比 | Dv50 (μm) | Dv99 (μm) | 总可逆容量 / 首次效率 | ED (Wh/L) |
|---------|--------------|-------------|---------|-----------|-----------|--------------|-----------|
| 实施例 1-5 | 21 | 0.99 | 0.035 | 12 | 45 | 600/82.0% | 705 |
| 实施例 3-1 | 21 | 0.98 | 0.035 | 18 | 70 | 596/82.0% | 702 |
| 实施例 3-2 | 21 | 1.02 | 0.035 | 8 | 21 | 606/81.5% | 704 |

从表3可以看出,实施例1-5、实施例3-1和实施例3-2制备的硬碳材料的XRD衍射图谱中, 002峰2倍衍射峰在 21° 左右,说明硬碳材料的面间距较大,利于锂离子在层间传输。

[0150] 实施例1-5、实施例3-1和实施例3-2还说明了,颗粒尺寸对样品具有轻微影响,颗粒较大时扩散距离较长,不利于克容量的充分发挥,颗粒较小时比表面积BET较大,首次库伦效率较低,所以应将颗粒尺寸控制在合适范围之内。

[0151] 表4

| 序号 | 0至0.15V克容量 /0.15V至0.8V克容量 | 总可逆容量/ 首次效率 | ED (Wh/L) |
|---------|------------------------------|----------------|--------------|
| 实施例 4-1 | 255/70=3.64 | 324/90.0% | 285 |
| 实施例 4-2 | 265/68=3.90 | 338/91.0% | 292 |
| 实施例 4-3 | 263/70=3.76 | 340/91.5% | 294 |
| 实施例 4-4 | 232/65=3.57 | 300/88.0% | 273 |
| 对比例 4-1 | 200/62=3.22 | 270/85.0% | 256 |

从表4可以看出,在钠离子电池中,相比于对比例4-1,加入锌盐及杂原子N可有效提升样品的低平台区0至0.15V容量,使得0至0.15V容量/0.15V至1V容量数值增加,有利于降低负极极片的平均电位,增加全电池的平均输出电位,从而提升能量密度。另外,由于0至0.15V容量显著增加,使得总可逆容量显著增加,也将提升能量密度。

[0152] 尽管已经演示和描述了说明性实施例,本领域技术人员应该理解上述实施例不能被解释为对本申请的限制,并且可以在不脱离本申请的精神、原理及范围的情况下对实施例进行改变,替代和修改。

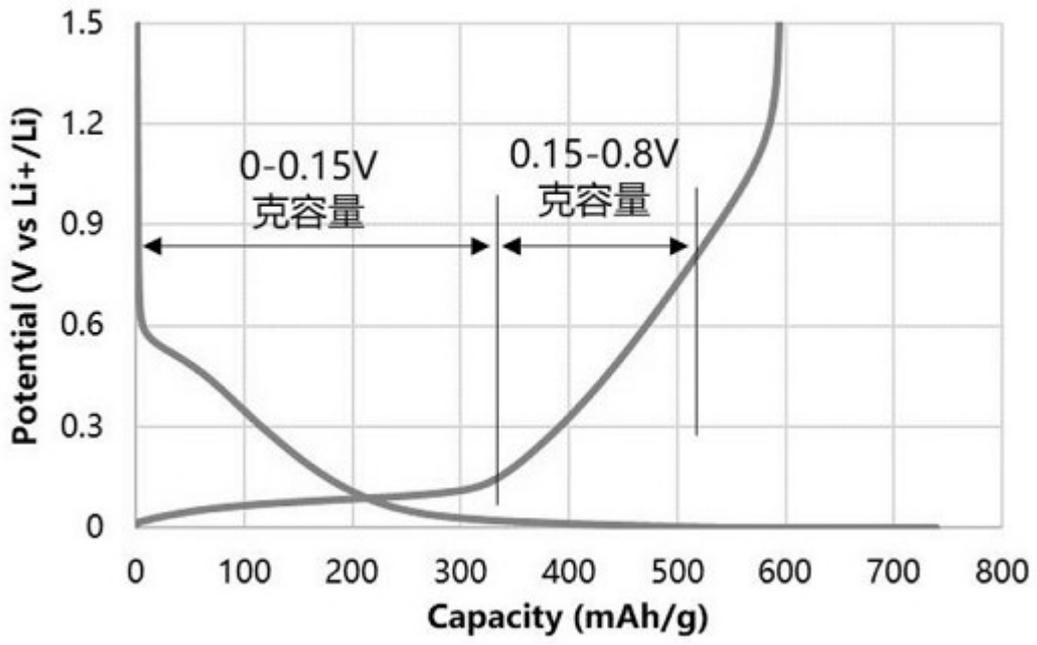


图1