



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114051663 B

(45) 授权公告日 2024.06.21

(21) 申请号 202180004023.8

(22) 申请日 2021.03.16

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 114051663 A

(43) 申请公布日 2022.02.15

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2021.12.20

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/CN2021/081035 2021.03.16

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02022/193123 ZH 2022.09.22

(73) 专利权人 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 李亮

(74) 专利代理机构 北京汇思诚业知识产权代理  
有限公司 11444

专利代理师 钱娴静

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/38 (2006.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 105680023 A, 2016.06.15

CN 103840140 A, 2014.06.04

JP 2016100225 A, 2020.12.08

CN 112054171 A, 2020.12.08

WANG Qian. Recycling Antibiotic  
Bacterial Residues for Application in  
High-Performance Lithium-Sulfur Batteres.  
《CHEMELECTROCHEM》.2018,

审查员 王敏

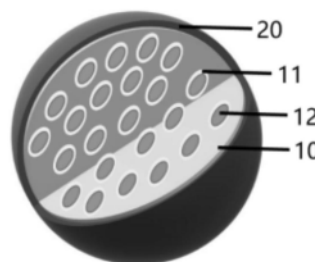
权利要求书2页 说明书19页 附图1页

(54) 发明名称

负极材料及其制备方法、电化学装置及电子  
装置

(57) 摘要

本申请提供了负极材料及其制备方法、电化  
学装置及电子装置,其中,负极材料包括活性材  
料及位于活性材料表面的碳层,活性材料包括氮  
掺杂多孔碳及含硅材料层;负极材料中的硅的  
质量百分比含量为30%至80%;含硅材料层的厚  
度 $D_0$ 的取值范围为1nm至10nm,且含硅材料层的厚  
度 $D_0$ 与氮掺杂多孔碳的孔径 $D_1$ 的比值范围满足:  
 $0.2 \leq D_0/D_1 < 0.8$ ,含硅材料层的厚度 $D_0$ 与碳层的  
厚度 $D_2$ 的比值范围满足: $0.05 \leq D_0/D_2 \leq 10$ 。本申  
请提供的负极材料可以有效缓解由于硅基与石  
墨膨胀导致负极的膨胀,从而改善负极材料的循  
环性能。



1. 一种负极材料,其特征在于,所述负极材料包括活性材料及位于所述活性材料表面的碳层,所述活性材料包括氮掺杂多孔碳及含硅材料层;所述负极材料中的硅的质量百分比含量为30%至80%;

所述负极材料的碳层的厚度 $D_2$ 为2nm至20nm;

所述含硅材料层位于所述氮掺杂多孔碳的孔壁,所述氮掺杂多孔碳中的多孔碳的壁厚为5nm至30nm,所述含硅材料层的厚度 $D_0$ 的取值范围为5nm至10nm,所述含硅材料层的厚度 $D_0$ 与所述氮掺杂多孔碳的孔径 $D_1$ 的比值范围满足: $0.2 \leq D_0/D_1 < 0.8$ ;

所述含硅材料层的厚度 $D_0$ 与所述碳层的厚度 $D_2$ 的比值范围满足: $0.05 \leq D_0/D_2 \leq 10$ ;

所述氮掺杂多孔碳中的氮元素以C-N键形式掺杂在碳体相中,所述氮掺杂多孔碳中的氮的质量百分比含量为0.5%至10%;

所述氮掺杂多孔碳由抗生素菌渣经金属盐高温碳化处理及酸洗处理得到。

2. 根据权利要求1所述的负极材料,其特征在于,所述氮掺杂多孔碳满足以下条件(1)至(3)中的至少一者:

(1) 所述氮掺杂多孔碳的比表面积为 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 至 $3500\text{m}^2/\text{g}$ ;

(2) 所述氮掺杂多孔碳的孔体积为 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $10\text{cm}^3/\text{g}$ ;

(3) 所述氮掺杂多孔碳中的孔的平均孔径为1nm至20nm。

3. 根据权利要求1所述的负极材料,其特征在于,所述负极材料满足以下条件(1)至(7)中的至少一者:

(1) 所述负极材料的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ ;

(2) 所述负极材料的孔体积为 $0.001\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ ;

(3) 所述负极材料的粒径范围为 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ ,和/或,所述负极材料的平均粒径为 $2.5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ ;

(4) 所述负极材料的粉末电导率为 $2.0\text{S}/\text{cm}$ 至 $30\text{S}/\text{cm}$ ;

(5) 所述负极材料的碳层的厚度为2nm至20nm;

(6) 所述负极材料中的碳层的质量百分比含量为3%至10%;

(7) 所述负极材料中的氮掺杂多孔碳的质量百分比含量为10%至67%。

4. 根据权利要求1所述的负极材料,其特征在于,通过拉曼光谱法,所述负极材料在 $1350\text{cm}^{-1}$ 处的峰强度 $I_D$ 与在 $1580\text{cm}^{-1}$ 处的峰强度 $I_G$ 的比值 $I_D/I_G$ 的取值范围为1.2至2.2。

5. 根据权利要求1所述的负极材料,其特征在于,所述氮掺杂多孔碳满足以下条件:

通过XPS分析,所述氮掺杂多孔碳中的氮的构型包括吡啶类氮、吡咯类氮、石墨类氮、石墨化氮和氧化类氮中的至少一种,且所述石墨化氮在所有氮中的质量占比为30%至70%。

6. 一种如权利要求1~5任一项所述的负极材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

将抗生素菌渣经金属盐高温碳化处理及酸洗处理,得到氮掺杂多孔碳;

利用硅烷气体对所述氮掺杂多孔碳进行气相沉积,得到活性材料;

将所述活性材料与碳源混合后进行碳复合处理,得到负极材料。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其特征在于,所述方法满足以下条件(1)至(3)中的至少一者:

(1) 所述碳源包括树脂、沥青、高分子聚合物中的至少一种;

(2) 所述金属盐包括氯化钠、氯化钾、碳酸钠或碳酸钾中的至少一种；

(3) 所述酸洗处理所采用的酸包括盐酸、硫酸、硝酸、草酸、氢氟酸或磷酸中的至少一种。

8. 一种负极极片,包括负极集流体以及设置于所述负极集流体表面的负极活性材料层,其特征在于,所述负极活性材料层包括权利要求1至5中任一项所述的负极材料或权利要求6至7中任一项所述的制备方法制得的负极材料。

9. 根据权利要求8所述的负极极片,其特征在于,所述负极极片满足以下条件(1)至(4)中的至少一者:

(1) 所述负极活性材料层的孔隙率为20%至40%;

(2) 所述负极活性材料层的电阻的取值范围为 $0.2\Omega$ 至 $2\Omega$ ;

(3) 在5T压力下,所述负极活性材料层的压实密度为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ ;

(4) 所述负极活性材料层的OI值的取值范围为1至20。

10. 一种电化学装置,包括负极活性材料层,其特征在于,所述负极活性材料层包括权利要求1至5中任一项所述的负极材料或权利要求6至7中任一项所述的制备方法制得的负极材料。

11. 根据权利要求10所述的电化学装置,其特征在于,所述电化学装置为锂离子电池。

12. 一种电子装置,其特征在于,所述电子装置包括权利要求10所述的电化学装置。

## 负极材料及其制备方法、电化学装置及电子装置

### 【技术领域】

[0001] 本申请涉及负极材料技术领域,具体地讲,涉及负极材料及其制备方法、电化学装置及电子装置。

### 【背景技术】

[0002] 目前,硅基负极材料具有高达1500~4200mAh/g的克容量,被认为是最具有应用前景的下一代锂离子负极材料。但是硅的低电导性( $>10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ ),以及其在充放电过程中具有约300%的体积膨胀并生成不稳定的固体电解质界面膜(SEI),硅负极材料在充放电过程中会粉化从集流体上掉落,使得活性物质与集流体之间失掉电接触,导致电化学性能变差,容量衰减、循环稳定性下降,一定程度上阻碍了其进一步的应用。将硅基负极材料进行纳米化并分散在碳基体中可以有效改善硅基负极材料的循环性能,例如可以通过将硅采用湿法研磨的方式球磨至100nm左右,进而与沥青,聚合物等进行造粒后碳化,从而得到现在主要应用的硅碳复合材料。但是,这种负极材料的循环性能较低,膨胀率也相对较大。

### 【发明内容】

[0003] 鉴于此,本申请提出了负极材料及其制备方法、电化学装置及电子装置,该负极材料可以有效缓解由于硅基与石墨膨胀导致负极的膨胀,从而改善负极材料的循环性能。

[0004] 第一方面,本申请提供一种负极材料,所述负极材料包括活性材料及位于所述活性材料表面的碳层,所述活性材料包括氮掺杂多孔碳及含硅材料层;所述负极材料中的硅的质量百分比含量为30%至80%。

[0005] 结合第一方面,在一种可行的实施方式中,所述含硅材料层位于所述氮掺杂多孔碳的孔壁。

[0006] 结合第一方面,在一种可行的实施方式中,所述负极材料满足以下条件(1)至(4)中的至少一者:

[0007] (1)所述含硅材料层的厚度 $D_0$ 的取值范围为1nm至10nm;

[0008] (2)所述含硅材料层的厚度 $D_0$ 与所述氮掺杂多孔碳的孔径 $D_1$ 的比值范围满足: $0.2 \leq D_0/D_1 < 0.8$ ;

[0009] (3)所述含硅材料层的厚度 $D_0$ 与所述碳层的厚度 $D_2$ 的比值范围满足: $0.05 \leq D_0/D_2 \leq 10$ ;

[0010] (4)所述氮掺杂多孔碳中的多孔碳的壁厚为5nm至30nm。

[0011] 结合第一方面,在一种可行的实施方式中,所述氮掺杂多孔碳满足以下条件(1)至(3)中的至少一者:(1)所述氮掺杂多孔碳的比表面积为 $2000 \text{m}^2/\text{g}$ 至 $3500 \text{m}^2/\text{g}$ ;

[0012] (2)所述氮掺杂多孔碳的孔体积为 $1 \text{cm}^3/\text{g}$ 至 $10 \text{cm}^3/\text{g}$ ;

[0013] (3)所述氮掺杂多孔碳中的孔的平均孔径为1nm至20nm。

[0014] 结合第一方面,在一种可行的实施方式中,所述负极材料满足以下条件(1)至(7)中的至少一者:

- [0015] (1) 所述负极材料的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ ;
- [0016] (2) 所述负极材料的孔体积为 $0.001\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ ;
- [0017] (3) 所述负极材料的粒径范围为 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ ,和/或,所述负极材料的平均粒径为 $2.5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ ;
- [0018] (4) 所述负极材料的粉末电导率为 $2.0\text{S}/\text{cm}$ 至 $30\text{S}/\text{cm}$ ;
- [0019] (5) 所述负极材料的碳层的厚度为 $2\text{nm}$ 至 $20\text{nm}$ ;
- [0020] (6) 所述负极材料中的碳层的质量百分比含量为 $3\%$ 至 $10\%$ ;
- [0021] (7) 所述负极材料中的氮掺杂多孔碳的质量百分比含量为 $10\%$ 至 $67\%$ 。
- [0022] 结合第一方面,在一种可行的实施方式中,通过拉曼光谱法,所述负极材料在 $1350\text{cm}^{-1}$ 处的峰强度ID与在 $1580\text{cm}^{-1}$ 处的峰强度IG的比值ID/IG的取值范围为 $1.2$ 至 $2.2$ 。
- [0023] 结合第一方面,在一种可行的实施方式中,所述氮掺杂多孔碳满足以下条件(1)至(3)中的至少一者:
- [0024] (1) 所述氮掺杂多孔碳中的氮元素以C-N键形式掺杂在碳体相中;
- [0025] (2) 所述氮掺杂多孔碳中的氮的质量百分比含量为 $0.5\%$ 至 $10\%$ ;
- [0026] (3) 通过XPS分析,所述氮掺杂多孔碳中的氮的构型包括吡啶类氮、吡咯类氮、石墨类氮、石墨化氮和氧化类氮中的至少一种,且所述石墨化氮在所有氮中的质量占比为 $30\%$ 至 $70\%$ 。
- [0027] 第二方面,本申请提供一种上述第一方面所述的负极材料的制备方法,所述方法包括以下步骤:
- [0028] 将抗生素菌渣经金属盐高温碳化处理及酸洗处理,得到氮掺杂多孔碳;
- [0029] 利用硅烷气体对所述氮掺杂多孔碳进行气相沉积,得到活性材料;
- [0030] 将所述活性材料与碳源混合后进行高温处理,得到负极材料。
- [0031] 结合第二方面,在一种可行的实施方式中,所述方法满足以下条件(1)至(3)中的至少一者:
- [0032] (1) 所述碳源包括树脂、沥青、高分子聚合物中的至少一种;
- [0033] (2) 所述金属盐包括氯化钠、氯化钾、碳酸钠或碳酸钾中的至少一种;
- [0034] (3) 所述酸洗处理所采用的酸包括盐酸、硫酸、硝酸、草酸、氢氟酸或磷酸中的至少一种。
- [0035] 第三方面,本申请提供一种负极极片,包括负极集流体以及设置于所述负极集流体表面的负极活性材料层,所述负极活性材料层包括上述第一方面所述的负极材料或上述第二方面所述的制备方法制得的负极材料。
- [0036] 结合第三方面,在一种可行的实施方式中,所述负极极片满足以下条件(1)至(4)中的至少一者:
- [0037] (1) 所述负极活性材料层的孔隙率为 $20\%$ 至 $40\%$ ;
- [0038] (2) 所述负极活性材料层的电阻的取值范围为 $0.2\Omega$ 至 $2\Omega$ ;
- [0039] (3) 在 $5\text{T}$ 压力下,所述负极活性材料层的压实密度为 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ ;
- [0040] (4) 所述负极活性材料层的OI值的取值范围为 $1$ 至 $20$ 。
- [0041] 第四方面,本申请提供一种电化学装置,包括负极活性材料层,所述负极活性材料层包括上述第一方面所述的负极材料或上述第二方面所述的制备方法制得的负极材料。

[0042] 结合第四方面,在一种可行的实施方式中,所述电化学装置为锂离子电池。

[0043] 第五方面,本申请提供一种电子装置,所述电子装置包括第四方面所述的电化学装置。

[0044] 相对于现有技术,本申请至少具有以下有益效果:

[0045] 本申请提供的负极材料,通过将硅材料沉积到氮掺杂多孔碳的孔壁上,利用氮掺杂多孔碳作为负极材料的支撑骨架,氮掺杂多孔碳的内部孔隙可以缓解一定的体积膨胀;并且通过控制含硅材料层厚度与氮掺杂多孔碳的孔径的比值,以及含硅材料层厚度与碳层的厚度的比值,避免含硅材料层膨胀破坏氮掺杂多孔碳的孔结构以及碳层;可以有效缓解由于硅材料与石墨膨胀导致负极的膨胀,从而改善负极活性材料的循环性能,降低电池的膨胀效率。

### 【附图说明】

[0046] 图1为本申请实施例提供的负极材料的结构示意图。

### 【具体实施方式】

[0047] 以下所述是本申请实施例的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请实施例原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也视为本申请实施例的保护范围。

[0048] 为了简便,本文仅明确地公开了一些数值范围。然而,任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围;以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围,同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外,尽管未明确记载,但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而,每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

[0049] 在本文的描述中,需要说明的是,除非另有说明,“以上”、“以下”为包含本数,“一种或多种”中“多种”的含义是两个以上。

[0050] 本申请的上述申请内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处,通过一系列实施例提供了指导,这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中,列举仅作为代表性组,不应解释为穷举。

[0051] 第一方面,本申请实施例提供了一种负极材料,如图1所示,所述负极材料包括活性材料10及位于所述活性材料表面的碳层20,所述活性材料10包括氮掺杂多孔碳及含硅材料层11;所述负极材料中的硅的质量百分比含量为30%至80%。

[0052] 本申请提供的负极材料,通过将硅材料沉积到氮掺杂多孔碳的孔壁上,利用氮掺杂多孔碳作为负极材料的支撑骨架,氮掺杂多孔碳的内部孔隙12可以缓解一定的体积膨胀,可以有效缓解由于硅材料与石墨膨胀导致负极的膨胀,从而改善负极活性材料的循环性能。

[0053] 在本实施例中,所述含硅材料层位于所述氮掺杂多孔碳的孔壁。并且采用氮掺杂多孔碳作为负极材料的骨架结构,使得负极材料能够为锂离子附着提供更多的活性点位,

进而使得锂离子电池具有更好的充放电循环性能。

[0054] 其中,所述负极材料中的硅的质量百分比含量为30%至80%,具体可以是30%、32.4%、44.3%、52.5%、60%、65%、70%或80%等等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。可以理解地,当负极材料中的硅含量过高时,会显著提高负极材料的膨胀率,容易引起负极材料结构的破坏,导致电池的循环性能下降;当负极材料中的硅含量过低时,会降低负极材料的克容量,影响负极材料的能力密度。优选地,所述负极材料中的硅的质量百分比含量为32.4%至52.5%。

[0055] 所述含硅材料层的厚度 $D_0$ 的取值范围为1nm至10nm,具体可以是1nm、2nm、3nm、4nm、5nm、6nm、7nm、8nm、9nm或10nm等等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。含硅材料层的厚度过小,材料的电化学性能下降,电池容量下降;含硅材料层的厚度过大,硅的体积膨胀效应更明显,容易破坏氮掺杂多孔碳的孔结构以及碳层,使得电池循环性能下降。优选地,所述含硅材料层的厚度 $D_0$ 的取值范围为5nm至10nm。

[0056] 作为本申请可选的技术方案,所述氮掺杂多孔碳中的孔的平均孔径 $D_1$ 为1nm至20nm,具体可以是1nm、2nm、3nm、5nm、8nm、10nm、12nm、15nm、18nm或20nm等等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。优选地,所述氮掺杂多孔碳中的孔的平均孔径 $D_1$ 为12nm至20nm。

[0057] 所述含硅材料层的厚度 $D_0$ 与所述氮掺杂多孔碳的孔径 $D_1$ 的比值范围满足: $0.2 \leq D_0/D_1 < 0.8$ ,具体可以是0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45、0.5、0.55、0.6、0.65或0.7等等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。

[0058] 作为本申请可选的技术方案,所述负极材料的碳层的厚度 $D_2$ 为2nm至20nm,具体可以是2nm、3nm、4nm、5nm、7nm、8nm、10nm、12nm、15nm、18nm或20nm等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。可以理解地,碳层过厚,锂离子传输效率降低,不利于材料大倍率充放电,降低负极材料的综合性能;碳层过薄,不利于增加负极材料的导电性且对材料的体积膨胀抑制性能较弱,导致长循环性能较差。

[0059] 所述含硅材料层的厚度 $D_0$ 与所述碳层的厚度 $D_2$ 的比值范围满足: $0.05 \leq D_0/D_2 \leq 10$ ,具体可以是0.05、0.1、0.5、1、2、3、4、5、6、7、8、9或10等等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。

[0060] 可以理解地,通过控制含硅材料层厚度与氮掺杂多孔碳的孔径的比值,以及含硅材料层厚度与碳层的厚度的比值,避免含硅材料层膨胀破坏氮掺杂多孔碳的孔结构以及碳层,从而提高电池的循环能力,降低电池的膨胀效率。

[0061] 作为本申请可选的技术方案,所述氮掺杂多孔碳的比表面积为 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 至 $3500\text{m}^2/\text{g}$ ;具体可以是 $2000\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2200\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2500\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2800\text{m}^2/\text{g}$ 、 $3000\text{m}^2/\text{g}$ 或 $3500\text{m}^2/\text{g}$ 等等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0062] 所述氮掺杂多孔碳的孔体积为 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $10\text{cm}^3/\text{g}$ ;具体可以是 $1\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $2\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $3\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $4\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $5\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $6\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $8\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $9\text{cm}^3/\text{g}$ 或 $10\text{cm}^3/\text{g}$ 等等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0063] 可以理解地,氮掺杂多孔碳具有较大的比表面积与孔体积,可以有利于含硅材料层沉积于氮掺杂多孔碳的孔结构内,并且氮掺杂多孔碳内部孔隙可以缓解一定的体积膨胀。

[0064] 作为本申请可选的技术方案,所述氮掺杂多孔碳中的多孔碳的壁厚为5nm至30nm;具体可以是5nm、8nm、10nm、15nm、18nm、20nm、22nm、25nm、28nm、或30nm等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。可以理解地,将氮掺杂多孔碳中的多孔碳的壁厚控制在上述范围内,能够有效提高氮掺杂多孔碳作为负极材料的骨架结构的刚性,有利于提高材料的循环性能。

[0065] 作为本申请可选的技术方案,所述氮掺杂多孔碳中的氮元素以C-N键形式掺杂在碳体相中。具体地,所述氮掺杂多孔碳中的氮的质量百分比含量为0.5%至10%,具体可以是0.5%、0.8%、1%、2%、3%、5%、7%、9%或10%等等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。

[0066] 作为本申请可选的技术方案,通过XPS分析,所述氮掺杂多孔碳中的氮的构型包括吡啶类氮、吡咯类氮、石墨类氮、石墨化氮和氧化类氮中的至少一种,且所述石墨化氮在所有氮中的质量占比为30%至70%,具体可以是30%、40%、50%、60%或70%等等。

[0067] 作为本申请可选的技术方案,所述负极材料中的氮掺杂多孔碳的质量百分比含量为10%至67%,具体可以是10%、20%、25%、30%、35%、40%、50%或67%等等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。

[0068] 作为本申请可选的技术方案,所述负极材料中的碳层的质量百分比含量为3%至10%,具体可以是3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或10%等等,当然也可以是上述范围内的其他值,在此不做限定。

[0069] 作为本申请可选的技术方案,所述负极材料的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ ,具体可以是 $1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、 $25\text{m}^2/\text{g}$ 、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 、 $40\text{m}^2/\text{g}$ 、 $49\text{m}^2/\text{g}$ 或 $50\text{m}^2/\text{g}$ 等等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。所述负极材料的比表面积在上述范围内,保证了材料的加工性能,有利于提高由该负极材料制成的锂电池的首次效率,有利于提高负极材料的循环性能。优选地,所述负极材料的比表面积为 $2.1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $5.2\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0070] 作为本申请可选的技术方案,所述负极材料的孔体积为 $0.001\text{cm}^3/\text{g}$ 至 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ ;具体可以是 $0.001\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.005\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.01\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.03\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.05\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.06\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.08\text{cm}^3/\text{g}$ 、 $0.09\text{cm}^3/\text{g}$ 或 $0.1\text{cm}^3/\text{g}$ 等等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。可以理解地,负极材料较小的孔体积表明外层碳层表面的孔结构较少,对内核的活性材料结合较好,有利于隔绝内核活性材料与电解液的接触,形成稳定的SEI膜,提供稳定的循环性能。

[0071] 作为本申请可选的技术方案,所述负极材料的粒径范围为 $1\mu\text{m}$ 至 $100\mu\text{m}$ ,具体可以是 $1\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 、 $40\mu\text{m}$ 、 $50\mu\text{m}$ 、 $60\mu\text{m}$ 、 $70\mu\text{m}$ 、 $80\mu\text{m}$ 、 $90\mu\text{m}$ 或 $100\mu\text{m}$ 等等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。可选地,所述负极材料的平均粒径 $D_{50}$ 为 $2.5\mu\text{m}$ 至 $50\mu\text{m}$ 。

[0072] 作为本申请可选的技术方案,所述负极材料的粉末电导率为 $2.0\text{S}/\text{cm}$ 至 $30\text{S}/\text{cm}$ ,具体可以是 $2.0\text{S}/\text{cm}$ 、 $2.5\text{S}/\text{cm}$ 、 $3.0\text{S}/\text{cm}$ 、 $5.0\text{S}/\text{cm}$ 、 $8.0\text{S}/\text{cm}$ 、 $10\text{S}/\text{cm}$ 、 $15\text{S}/\text{cm}$ 、 $20\text{S}/\text{cm}$ 、 $25\text{S}/\text{cm}$ 或 $30\text{S}/\text{cm}$ 等等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0073] 作为本申请可选的技术方案,通过拉曼光谱法,所述负极材料在 $1350\text{cm}^{-1}$ 处的峰强度 $I_D$ 与在 $1580\text{cm}^{-1}$ 处的峰强度 $I_G$ 的比值 $I_D/I_G$ 的取值范围为1.2至2.2; $I_D/I_G$ 的取值具体可以

是1.2、1.4、1.5、1.8、1.9、2.0或2.2等等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。当比值过高,表示负极材料的表面缺陷度高,会增加固体电解质(SEI)膜的形成,消耗更多的锂离子,使得电池首次效率下降。当比值过低,负极材料的动力学性能下降。

[0074] 第二方面,本申请提供一种负极材料的制备方法,所述方法包括以下步骤:

[0075] 步骤S10,将抗生素菌渣经金属盐高温碳化处理及酸洗处理得到氮掺杂多孔碳;

[0076] 步骤S20,利用硅烷气体对所述氮掺杂多孔碳进行气相沉积,得到活性材料;

[0077] 步骤S30,将所述活性材料与碳源混合后进行高温处理,得到负极材料。在上述方案中,采用硅源气体热分解的方式将硅沉积到氮掺杂多孔碳中,可以有效缓解由于硅基与石墨膨胀导致负极的膨胀,可以有效改善负极活性材料的循环性能。

[0078] 以下结合实施例具体介绍本制备方法:

[0079] 步骤S10,将抗生素菌渣经金属盐高温碳化处理及酸洗处理得到氮掺杂多孔碳。

[0080] 作为本申请可选的技术方案,所述抗生素菌渣与金属盐的质量比为(0.1~2):1,具体可以是0.1:1、0.3:1、0.5:1、0.8:1、1:1、1.2:1、1.5:1、1.8:1或2:1等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0081] 在进行高温碳化处理之前,将抗生素菌渣与金属盐投入到去离子水中,搅拌均匀后置于110℃烘箱干燥。

[0082] 作为本身可选的技术方案,所述金属盐包括氯化钠、氯化钾、碳酸钠或碳酸钾中的至少一种。

[0083] 作为本身可选的技术方案,所述高温碳化处理的温度为600℃至1000℃,具体可以是600℃、700℃、800℃、900℃、950℃或1000℃等,当然也可以是上述范围内的其他值。控制升温速率为1℃/min至10℃/min,具体可以是1℃/min、2℃/min、3℃/min、4℃/min、5℃/min、6℃/min、7℃/min、8℃/min或10℃/min等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0084] 所述高温碳化处理的保温时间为1h至3h,具体可以是1h、1.5h、2h、2.5h或3h等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0085] 可以理解地,通过高温碳化处理,可以得到含金属元素的氮掺杂碳材料。

[0086] 进一步地,将氮掺杂碳材料中的金属元素经过酸洗处理,使得金属元素溶于酸溶液中,进而使得氮掺杂碳材料形成多孔结构。

[0087] 可选地,所述酸洗处理所采用的酸包括盐酸、硫酸、硝酸、草酸、氢氟酸或磷酸中的至少一种。

[0088] 步骤S20,利用硅烷气体对所述氮掺杂多孔碳进行气相沉积,得到活性材料。

[0089] 作为本申请可选的技术方案,所述气相沉积的温度为400℃至600℃,具体可以是400℃、450℃、500℃、550℃或600℃等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0090] 作为本申请可选的技术方案,所述气相沉积的沉积时间为0.5h至3h,具体可以是0.5h、1h、1.5h、2h、2.5h或3h等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0091] 在本实施例中,硅烷气体在惰性气体保护下对氮掺杂多孔碳进行气相沉积。具体地,硅烷气体的惰性气体中的体积占比为2%至6%,具体可以是2%、3%、4%、5%或6%等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0092] 步骤S30,将所述活性材料与碳源混合后进行碳复合处理,得到负极材料。

[0093] 作为本申请可选的技术方案,所述碳源包括树脂、沥青、高分子聚合物中的至少一种。

[0094] 在进行碳复合处理之前,可以将活性材料与碳源分散于液相体系(例如水)中,搅拌后使其充分混合均匀,再进行干燥,干燥后的混合物进行碳复合处理。

[0095] 作为本申请可选的技术方案,所述碳复合处理的温度为500℃至1200℃,具体可以是500℃、550℃、600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃、1100℃或1200℃等,当然也可以是上述范围内的其他值。控制升温速率为1℃/min至10℃/min,具体可以是1℃/min、2℃/min、3℃/min、4℃/min、5℃/min、6℃/min、7℃/min、8℃/min或10℃/min等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0096] 作为本申请可选的技术方案,所述碳复合处理的时间为1h至24h;具体可以是1h、2h、6h、12h、18h或24h等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0097] 作为本申请可选的技术方案,所述碳复合处理在惰性气体保护下进行,惰性气体例如可以是氮气、氩气、氦气、氙气等中的至少一种。

[0098] 第三方面,本申请实施例提供了一种负极极片,所述负极极片包括负极集流体和位于负极集流体上的负极活性材料层,所述负极活性材料层包括根据本申请第一方面的负极材料。

[0099] 作为本申请可选的技术方案,负极活性材料层包括粘合剂,粘合剂包括聚乙烯醇、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、环氧树脂或尼龙等,在此不做限定。

[0100] 作为本申请可选的技术方案,负极活性材料层还包括导电材料,导电材料包括天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、金属粉、金属纤维、铜、镍、铝、银或聚亚苯基衍生物等,在此不做限定。

[0101] 作为本申请可选的技术方案,负极集流体包括,但不限于:铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜或覆有导电金属的聚合物基底。

[0102] 作为本申请可选的技术方案,所述负极活性材料层的孔隙率为20%至40%,具体可以是20%、23%、25%、28%、30%、33%、35%、38%或40%等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0103] 作为本申请可选的技术方案,所述负极活性材料层的电阻的取值范围为0.2Ω至2Ω,具体可以是0.2Ω、0.5Ω、0.8Ω、1Ω、1.2Ω、1.5Ω、1.8Ω或2Ω等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0104] 作为本申请可选的技术方案,在5T压力下,所述负极活性材料层的压实密度为1.5g/cm<sup>3</sup>至2.0g/cm<sup>3</sup>,具体可以是1.5g/cm<sup>3</sup>、1.6g/cm<sup>3</sup>、1.7g/cm<sup>3</sup>、1.8g/cm<sup>3</sup>、1.9g/cm<sup>3</sup>或2.0g/cm<sup>3</sup>等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0105] 作为本申请可选的技术方案,所述负极活性材料层的OI值的取值范围为1至20,具体可以是1、3、5、8、10、13、15、18或20等,当然也可以是上述范围内的其他值。

[0106] 第四方面,本申请还提供了一种电化学装置,包括负极活性材料层,所述负极活性材料层包括上述第一方面所述的负极材料或上述第二方面所述的负极材料制备方法制得的负极材料。

[0107] 作为本申请可选的技术方案,电化学装置还包括正极极片,正极极片包括正极集流体和位于正极集流体上的正极活性材料层。

[0108] 作为本申请可选的技术方案,正极活性材料包括钴酸锂( $\text{LiCoO}_2$ )、锂镍锰钴三元材料、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、锰酸锂中的至少一种。

[0109] 作为本申请可选的技术方案,正极活性材料层还包括粘合剂和导电材料。可以理解地,粘合剂提高正极活性材料颗粒彼此间的结合,并且还提高正极活性材料与集流体的结合。

[0110] 具体地,粘合剂包括聚乙烯醇、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。

[0111] 具体地,导电材料包括基于碳的材料、基于金属的材料、导电聚合物和它们的混合物。

[0112] 在一些实施例中,基于碳的材料选自天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维或其任意组合。在一些实施例中,基于金属的材料选自金属粉、金属纤维、铜、镍、铝或银。

[0113] 在一些实施例中,导电聚合物为聚亚苯基衍生物。

[0114] 作为本申请可选的技术方案,正极集流体包括,但不限于:铝箔。

[0115] 作为本申请可选的技术方案,电化学装置还包括电解液,所述电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂。

[0116] 根据本申请的电解液的有机溶剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液的溶剂的有机溶剂。根据本申请的电解液中使用的电解质没有限制,其可为现有技术中已知的任何电解质。根据本申请的电解液的添加剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液添加剂的添加剂。

[0117] 在具体实施例中,所述有机溶剂包括,但不限于:碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸亚丙酯或丙酸乙酯。

[0118] 在具体实施例中,所述锂盐包括有机锂盐或无机锂盐中的至少一种。

[0119] 在具体实施例中,所述锂盐包括,但不限于:六氟磷酸锂( $\text{LiPF}_6$ )、四氟硼酸锂( $\text{LiBF}_4$ )、二氟磷酸锂( $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ )、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂 $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)_2$ (LiFSI)、双草酸硼酸锂 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (LiBOB)或二氟草酸硼酸锂 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ (LiDFOB)。

[0120] 在具体实施例中,所述电解液中锂盐的浓度可以为0.5mol/L至3mol/L。

[0121] 作为本申请可选的技术方案,本申请的电化学装置包括,但不限于:所有种类的一次电池、二次电池、燃料电池、太阳能电池或电容。

[0122] 在具体实施例中,所述电化学装置是锂二次电池,其中,锂二次电池包括,但不限于: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。

[0123] 第五方面,本申请实施例还提供一种电子装置,电子装置包括上述第四方面所述的电化学装置。

[0124] 作为本申请可选的技术方案,所述电子装置包括,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、家庭用大型蓄电池或锂离子电容器等。

[0125] 下面以锂离子电池为例并且结合具体的实施例说明锂离子电池的制备,本领域的技术人员将理解,本申请中描述的制备方法仅是实例,其他任何合适的制备方法均在本申请的范围之内。

[0126] 一、负极材料的制备

[0127] 取100g干燥的抗生素菌渣研磨成粉末,以菌渣和金属盐质量比为(0.1-2):1的比例加入到500ml去离子水中,混合均匀后置于110℃的烘箱中干燥,后在600℃-1000℃惰性气氛下碳化1h-3h,升温速率为1℃/min-10℃/min,得到固体物质。

[0128] 将所述固体物质投入浓度为1mol/L-3mol/L酸溶液中,进行酸洗,保持搅拌1h-24h后,过滤去除金属杂质,得到氮掺杂多孔碳。

[0129] 将所述氮掺杂多孔碳置于管式炉中,在惰性气氛下,在400℃-600℃下进行硅烷气相沉积,沉积时间为0.5h-3h,硅烷浓度为2%-6%,得到活性材料。

[0130] 将所述活性材料和适量碳源分散在液相体系中,在剪切搅拌机中保持搅拌0.5h-12h,混合均匀,干燥后,在惰性气氛下进行烧结,烧结温度为500℃-1200℃,升温速率为1℃/min-10℃/min,保温时间为1h-24h。

[0131] 根据上述方法制备实施例1至9,实施例1至9的具体参数见下表1。

[0132] 进一步地,根据上述方法制备对比例1,对比例1的制成的多孔碳纤维骨架的长径比为1.0,对比例1的具体参数见下表1。

[0133] 进一步地,根据上述方法制备对比例2,对比例2的制备过程中,混合溶液没有采用纺丝工艺制成聚合纤维,而是制成块状聚合物,制成的负极材料中的碳骨架呈球形状。对比例2的具体参数见下表1。

[0134] 表1. 负极材料性能参数

样本	硅的质量 百分比含 量 (%)	D <sub>0</sub> (nm)	D <sub>0</sub> /D <sub>1</sub>	D <sub>0</sub> /D <sub>2</sub>	D <sub>1</sub> (nm)	D <sub>2</sub> (nm)	氮含 量 (%)	比表面 积 (m <sup>2</sup> /g)	克容量 (mAh/g)
实施例 1	32.40%	5	0.4	1	12	5	4.5	4.92	1358.1
实施例 2	44.30%	8	0.7	1.6	12	5	4.5	3.9	1550.3
实施例 3	52.50%	10	0.8	2	12	5	4.5	3.1	1702.3
实施例 4	52.50%	10	0.7	2	16	5	4.5	3.5	1724.8
[0135] 实施例 5	52.50%	10	0.5	2	20	5	4.5	4	1733.3
实施例 6	44.30%	8	0.7	4	12	2	4.5	5.2	1557.2
实施例 7	44.30%	8	0.7	0.4	12	20	4.5	2.1	1544.8
实施例 8	44.30%	8	0.7	1.6	12	5	3	3.8	1522
实施例 9	44.30%	8	0.7	1.6	12	5	8	3.5	1568.9
对比例 1	75.9%	18	1.5	3.6	12	5	4.5	1.42	2257
对比例 2	52.50%	10	/	2	/	5	4.5	0.12	1688.2
对比例 3	44.30%	8	0.7	/	12	/	4.5	7.7	1560.7
对比例 4	44.30%	8	0.7	1.6	12	5	/	3.8	1522

[0136] 二、负极材料的性能测试：

[0137] (1) 扣电测试：

[0138] 将负极材料、导电炭黑与聚合物按照质量比80:10:10加去离子水经过搅成浆料，利用刮刀涂成100um厚度的涂层，85℃经过12小时真空干燥箱烘干后，利用在干燥环境中用冲压机切成直径为1cm的圆片，在手套箱中以金属锂片作为对电极，隔离膜选择ceglard复合膜，加入电解液组装成扣式电池。运用蓝电 (LAND) 系列电池测试对电池进行充放电测试，测试其充放电性能。

[0139] (2) 比表面积测试：

[0140] 在恒温低温下，测定不同相对压力时的气体在固体表面的吸附量后，基于布朗诺尔-埃特-泰勒吸附理论及其公式 (BET公式) 求得试样单分子层吸附量，从而计算出固体的比表面积。

[0141] BET公式：
$$\frac{P}{w(P_0-P)} = \frac{1}{WmC} + (c-1)/(WmC) \cdot P/P_0$$

[0142] 其中：W-相对压力下固体样品所吸附的气体的质量；

[0143] W<sub>m</sub>-铺满一单分子层的气体饱和吸附量；

[0144] 斜率： $(c-1)/(WmC)$ ，截距： $1/WmC$ ，总比表面积： $(Wm \cdot N \cdot A_{cs})/M$ ，比表面积：

[0145]  $S = S_t/m$ ，其中m为样品质量，A<sub>cs</sub>：每个N<sub>2</sub>分子的所占据的平均面积16.2Å<sup>2</sup>；

[0146] 称取1.5g至3.5g负极材料粉末样品装入TriStarII3020的测试样品管中，200℃脱气120min后进行测试。

[0147] (3) 粒径测试：

[0148] 50ml洁净烧杯中加入约0.02g粉末样品，加入约20ml去离子水，再滴加几滴1%的

表面活性剂,使粉末完全分散于水中,120W超声清洗机中超声5min,利用MasterSizer2000测试粒径分布。

[0149] (4) 负极材料的硅含量的测试方法:

[0150] 先对样品进行碳含量测试,100%减去测试得到的值即为硅含量百分比。其中,碳含量测试如下:

[0151] 负极材料样品在富氧条件下由高频炉高温加热燃烧使碳、硫氧化成二氧化碳、二氧化硫,该气体经处理后进入相应的吸收池,对相应的红外辐射进行吸收再由探测器转化成对应的信号。此信号由计算机采样,经线性校正后转换成与二氧化碳、二氧化硫浓度成正比的数值,然后把整个分析过程的取值累加,分析结束后,此累加值在计算机中除以重量值,再乘以校正系数,扣除空白,即可获得样品中碳、硫百分含量。利用高频红外碳硫分析仪(上海德凯HCS-140)进行样品测试。

[0152] (5) 负极材料的粉体导电率测试:

[0153] 采用电阻率测试仪(苏州晶格电子ST-2255A),取5g粉末样品,用电子压力机恒压至5000kg±2kg,维持15-25s,将样品置于测试仪电极间,样品高度h(cm),两端电压U,电流I,电阻R(KΩ)粉压片后的面积S=3.14cm<sup>2</sup>,根据公式 $\delta = h / (S * R) / 1000$ 计算得到粉末电子电导率,单位为S/m。

[0154] (6) 氮掺杂多孔碳的氮含量测试:

[0155] 氮元素含量测定采用意大利VELP公司生产的型号为CN802碳氮元素分析仪,以TCD检测器作为N素检测器,在氩气气氛下,1030℃条件下检测,功率为1400W。

[0156] (7) 拉曼测试:

[0157] 拉曼光谱测定采用的是JobinYvonLabRAMHR光谱仪,光源为532nm,测试范围为0cm<sup>-1</sup>~4000cm<sup>-1</sup>。测试范围为100μm\*100μm,通过统计100个I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>值得到I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>平均值。

[0158] (8) XPS测试:

[0159] XPS测试设备为赛默飞公司的ESCLAB250Xi,以Al为靶做激发源,功率250w,真空度>10<sup>-9</sup>Pa。通过XPS测试确定氮掺杂多孔碳中的氮的构型。

[0160] (9) 孔隙率测试:

[0161] 采用气体置换法测试所述负极材料和负极极片的孔隙率。计算方法:样品孔体积占总面积的百分比, $P = (V - V_0) / V * 100\%$ ,V<sub>0</sub>:真体积,V:表观体积。

[0162] (10) 负极材料的横断面测试:

[0163] 截面抛光仪采用离子源将惰性气体电离产生惰性离子,经过加速、聚焦后,高速惰性离子将样品表面的原子或分子撞击出去,实现离子抛光。经CP切割后,将样品放到SEM专用样品台上,进行SEM测试。仪器型号IB-09010CP,离子加速电压2-6kV,使用气体为氩气。通过横断面测试将所述硅碳负极材料切割后,可测试截面处含硅材料层厚度D<sub>0</sub>、外层碳层厚度D<sub>2</sub>以及多孔碳的壁厚。

[0164] (11) TEM测试:

[0165] 透射电镜表征在日本电子JEOLJEM-2010透射电子显微镜上进行,操作电压为200kV,观察负极材料的结构,如图1所示。

[0166] (12) 孔体积测试:

[0167] 称取1.5g至3.5g粉末样品装入TriStarII3020的测试样品管中,200℃脱气120min

后进行测试。由相对压力(P/Po)为0.99的吸附量( $V_{STP}, \text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ )估算得出孔体积。

[0168] (13) 氮掺杂多孔碳的孔径测试方法:

[0169] 称取1.5g至3.5g氮掺杂多孔碳粉末样品装入TriStarII3020的测试样品管中,200℃脱气120min后进行测试。通过BJH法使用吸附数据计算得到孔径分布。

[0170] (14) 碳层的质量百分比含量测试方法:

[0171] 分别利用测试方法(4)测得未经碳复合的硅碳内核中硅含量,即得硅质量含量与氮掺杂多孔碳的质量含量之间的数学关系,再用同样的方式测得负极材料中硅的质量百分比含量,结合硅与氮掺杂多孔碳之间的质量百分比含量关系,即得碳层的质量百分比含量。

[0172] (15) 氮掺杂多孔碳的质量百分比含量测试方法:

[0173] 分别利用测试方法(4)测得未经碳复合的硅碳内核中硅含量,即得硅质量含量与氮掺杂多孔碳的质量含量之间的数学关系,再用同样的方式测得负极材料中硅的质量百分比含量,结合硅与氮掺杂多孔碳之间的质量百分比含量关系,即得掺杂多孔碳的质量百分比含量。

[0174] 三、负极极片的制备

[0175] 将上述实施例以及对比例的负极材料、石墨、导电剂(导电炭黑、**SuperP®**)和粘结剂PAA按照重量比70:15:5:10进行混合,加入去离子水,在真空搅拌机作用下获得负极浆料;将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上;将铜箔烘干,然后经过5t压力进行冷压、裁片、分切后,在真空条件下干燥,得到负极极片。

[0176] 四、负极极片的性能测试:

[0177] (1) 负极活性材料层的压实密度测试:

[0178] 负极活性材料层的压实密度 $PD=m/V$ , $m$ 表示负极活性材料层的重量, $V$ 表示负极活性材料层的体积, $m$ 可使用精度为0.01g以上的电子天平称量得到,负极活性材料层的表面积与厚度的乘积即为负极活性材料层的体积 $V$ ,其中厚度可使用精度为0.5 $\mu\text{m}$ 的螺旋千分尺测量得到。

[0179] (2) 负极活性材料层的OI值测试:

[0180] 负极活性材料层的OI值可通过使用X射线粉末衍射仪(X'pertPRO)得到,依据X射线衍射分析法通则以及石墨的点阵参数测定方法JISK0131-1996、JB/T4220-2011,得到X射线衍射谱图,OI值= $C_{004}/C_{110}$ ,其中, $C_{004}$ 为004特征衍射峰的峰面积, $C_{110}$ 为110特征衍射峰的峰面积。

[0181] (3) 负极活性材料层的电阻测试:

[0182] 采用四探针法测试负极活性材料层电阻,四探针法测试所用仪器为精密直流电压电流源(SB118型),四只长1.5cm\*宽1cm\*厚2mm的铜板被等距固定一条线上,中间两块铜板的间距为 $L$ (1-2cm),固定铜板的基材为绝缘材料。测试时将四只铜板下端面压在所测负极上(压力为3000Kg),维持时间60s,两端铜板接通直流电流 $I$ ,在中间两只铜板测取电压 $V$ ,读取三次 $I$ 和 $V$ 值,分别取 $I$ 和 $V$ 的平均值 $I_a$ 和 $V_a$ , $V_a/I_a$ 的值即为测试处的负极活性材料层的电阻。每张负极极片取12个点测试,取平均值。

[0183] (4) 负极活性材料层的孔隙率测试:

[0184] 采用气体置换法测试所述负极活性材料层的孔隙率。计算方法:样品孔体积占总面积的百分比, $P=(V-V_0)/V*100\%$ , $V_0$ 为材料层的真体积, $V$ 为表观体积。

[0185] 五、锂电池的制备

[0186] (1) 正极极片的制备

[0187] 将正极活性材料钴酸锂 ( $\text{LiCoO}_2$ )、导电炭黑、粘结剂聚偏二氟乙烯按照重量比95:2.5:2.5进行混合,加入N-甲基吡咯烷酮 (NMP),在真空搅拌机作用下搅拌均匀,获得正极浆料;将正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔上;将铝箔烘干,然后经过冷压、裁片、分切后,在真空条件下干燥,得到正极极片。

[0188] (2) 负极极片的制备

[0189] 将上述实施例以及对比例的负极材料、石墨、导电剂(导电炭黑、**SuperP®**)和粘结剂PAA按照重量比70:15:5:10进行混合,加入去离子水,在真空搅拌机作用下获得负极浆料;将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上;将铜箔烘干,然后经过冷压、裁片、分切后,在真空条件下干燥,得到负极极片。

[0190] (3) 电解液

[0191] 在干燥的氩气气氛手套箱中,往碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) (重量比约1:1:1) 混合而成的溶剂中,加入 $\text{LiPF}_6$ 混合均匀,其中 $\text{LiPF}_6$ 的浓度为约1.15mol/L,混合均匀得到电解液。

[0192] (4) 隔离膜

[0193] 以聚乙烯多孔聚合薄膜作为隔离膜。

[0194] (5) 锂离子电池的制备将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用,然后卷绕得到裸电芯;焊接极耳后将裸电芯置于外包装箔铝塑膜中,将上述制备好的电解液注入到干燥后的裸电芯中,经过真空封装、静置、化成、整形、容量测试等工序,获得锂离子电池。

[0195] 六、锂电池的性能测试:

[0196] (1) 锂离子电池循环性能测试:

[0197] 将锂离子电池置于45℃ (25℃) 恒温箱中,静置30分钟,使锂离子电池达到恒温。将达到恒温的锂离子电池以0.7C恒流充电至电压为4.4V,然后以4.4V恒压充电至电流为0.025C,静置5分钟后以0.5C恒流放电至电压为3.0V,以此步骤得到的容量为初始容量,进行0.7C充电/0.5C放电进行循环测试,以每一步的容量与初始容量做比值,得到容量衰减曲线。以25℃循环截至到容量保持率为90%的圈数记为电池的室温循环性能,以45℃循环截至到容量保持率为80%的圈数记为电池的高温循环性能,通过比较上述两种情况下的循环圈数比较材料的循环性能。

[0198] (2) 放电倍率测试:

[0199] 将锂离子电池置于25℃恒温箱中,静置30分钟,使锂离子电池达到恒温。将达到恒温的锂离子电池以0.2C恒流放电至电压为3.0V,静置5min,以0.5C恒流充电到电压为4.45V,然后以4.45V恒压充电到电流为0.05C后静置5min,调整放电倍率,分别以0.2C、0.5C、1C、1.5C、2.0C进行放电测试,分别得到放电容量,以每个倍率下得到的容量与0.2C得到的容量对比,通过比较2C与0.2C下的比值比较倍率性能。

[0200] (3) 电池满充膨胀率测试:

[0201] 用螺旋千分尺测试半充 (50% 充电状态 (SOC)) 时新鲜电池的厚度,循环至400圈时,电池处于满充 (100% SOC) 状态下,再用螺旋千分尺测试此时电池的厚度,与初始半充

(50% SOC)时新鲜电池的厚度对比,即可得此时满充(100% SOC)电池膨胀率。

[0202] 根据上述方法制得的实施例1至9的负极材料及对比例1的负极材料性能参数见表1,其制得的锂电池的性能测试结果见表2所示。

[0203] 表2

样本	25°C循环截至到 90%的圈数	25°C循环至 500 圈的电池膨胀率 (%)	45°C循环截至到 80%的圈数	45°C循环至 500 圈的电池膨胀率 (%)	倍率 (%)
实施例 1	1251	6.50	1112	6.80	88.90
实施例 2	1130	6.90	935	7.30	88.00
实施例 3	1007	7.40	817	7.90	87.10
实施例 4	1089	7.10	867	7.50	87.50
实施例 5	1138	6.60	901	7.00	87.80
实施例 6	1007	9.90	756	10.50	87.30
实施例 7	1180	6.10	971	6.70	88.50
实施例 8	1002	7.70	850	8.10	86.10
实施例 9	1033	8.10	810	8.30	87.70
对比例 1	435	21.80	278	25.40	67.80
对比例 2	487	23.10	269	25.90	69.10
对比例 3	500	18.20	365	19.10	71.90
对比例 4	789	9.80	633	10.20	83.20

[0205] 从实施例1至3的测试结果可以看出,在氮掺杂多孔碳孔径、碳层的厚度和氮含量一致的前提下,随着沉积在氮掺杂多孔碳上的硅含量的增加,实施例1至3的负极材料的克容量也逐步上升,然而纳米含硅材料层厚度的增加,会提升电池膨胀率,直至硅膨胀破坏孔结构和外层的碳层,引起循环的快速衰减。如实施例3所示,当含硅材料层厚度增加到10nm厚时,循环性能、膨胀率和倍率性能均会得到恶化;对比例1则直接说明了当达到75.9%的高硅含量下,硅颗粒膨胀很容易引起负极材料结构的破坏,进而导致其循环性能衰减严重。优选地,所述负极材料中的硅的质量百分比含量为32.4%至52.5%。

[0206] 从实施例3至5的测试结果可以看出,在负极材料的硅含量、含硅材料层厚度 $D_0$ 、碳层厚度 $D_2$ 和氮含量一致的前提下,实施例3至5的氮掺杂多孔碳孔径 $D_1$ 逐步增大,可以为硅膨胀预留出更加充分的空间,以获得更加稳定的结构,进而表现出较好的循环性能,如实施例5所示,当孔径增加到20nm,电池的循环性能、膨胀率和倍率性能均得到了改善。对比例2将硅颗粒直接沉积在没有孔的碳基体上,硅颗粒的膨胀会引起循环性能的快速衰减,因此采用多孔结构的氮掺杂多孔碳,可以有效缓解硅颗粒的膨胀引起的循环性能的衰减。

[0207] 从实施例2、6及7的测试结果可以看出,在负极材料的硅含量、含硅材料层厚度 $D_0$ 、氮掺杂多孔碳孔径 $D_1$ 和氮含量一致的前提下,实施例6、2及7的碳层的厚度 $D_2$ 逐步增加,可以看出提高碳层的厚度,可以有效缓解内部硅颗粒膨胀引起的应力,在充放电过程中保持结构的稳定性,同时能有效隔绝电解液,避免硅颗粒和电解液之间发生副反应,而过分提高外层碳层厚度,则增加了离子和电子的传输距离,不利于发挥倍率性能,同时不利于发挥硅高能量的优势。如实施例6、7所示,当碳层的厚度降低至2nm和增加到20nm时,电池的循环性能、膨胀率和倍率性能均有所下降;对比例3的氮掺杂多孔碳的外层没有碳层时,在循环过程内部硅颗粒膨胀产生的应力可能会破坏结构,同时硅和电解液间发生副反应也会引起循环的快速衰减。

[0208] 从实施例2、8及9的测试结果可以看出,在负极材料的硅含量、含硅材料层厚度 $D_0$ 、氮掺杂多孔碳孔径 $D_1$ 和外层碳层厚度一致的前提下,实施例8、2及9的氮含量逐步增加,提高氮含量有利于提高多孔碳中的氮原子和硅颗粒之间的相互作用力,提高硅的附着力,避免硅颗粒在硅负极充放电过程中因体积膨胀从碳基体上脱落而失去电接触,并且掺杂氮可以扰乱碳原子的共轭电子体系,提供更大电化学活性面积和活性位点,协同促进碳原子与杂化原子间电荷转移,提升碳材料导电率和比容量,但较高的氮含量会破坏碳基体的有序结构,降低碳基体的结构稳定性,如实施例8、9所示,当氮含量降低到3%和增加到8%时,电池的循环性能、膨胀率和倍率性能均有所下降;对比例4中的多孔碳没有掺杂氮,负极材料的容量、倍率和循环性能都大幅降低。

[0209] 根据上述方法制得的实施例10至15的负极材料,其中,负极材料中的硅的质量百分比含量均为50%,含硅材料层的厚度 $D_0$ 为10nm,所述含硅材料层的厚度 $D_0$ 与所述氮掺杂多孔碳的孔径 $D_1$ 的比值 $D_0/D_1$ 均为0.7,其他性能参数见表3-1所示,其制得的锂电池的性能测试结果见表3-2所示。

[0210] 表3-1

样本	碳层厚度 $D_2$ (nm)	粉体电导 率(S/m)	ID/IG	平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	孔体积 ( $\text{cm}^2/\text{g}$ )	克容量 (mAh/g)	首效 (%)
实施例 10	2	5	1.8	25	0.02	1699	89.2
实施例 11	8	14	1.6	25	0.01	1745	90.5
实施例 12	15	23	1.3	25	0.005	1783	92
实施例 13	8	14	1.6	15	0.01	1813	92.5
实施例 14	8	14	1.6	40	0.01	1762	91.1
实施例 15	8	14	1.6	60	0.01	1678	88.9

[0213] 表3-2

实施例	25°C 循环截至到 90% 的圈数	25°C 循环至 500 圈的电池膨胀率(%)	45°C 循环截至到 80% 的圈数	45°C 循环至 500 圈的电池膨胀率(%)
实施例 10	1002	9.8	786	13.2
实施例 11	1082	8.7	937	9.9
实施例 12	1188	6.9	1067	7.8
实施例 13	1233	6.2	1110	7.3
实施例 14	1012	9.5	977	11.2
实施例 15	712	18.2	536	23.7

[0215] 从实施例10至12的测试结果可以看出,在保持颗粒平均粒径和其他条件不变的前提下,提高外层碳层厚度,负极材料的粉末电导率提高了,受碳层是厚度增加的影响,负极材料的整体 $I_p/I_c$ 值降低,提高碳层厚度后,对内核活性材料的结合性更好,负极材料的孔体积降低了,外层碳层的表面孔体积的降低,有利于隔绝电解液,形成稳定的SEI膜,碳层厚度的提高有利于加强对硅碳内核膨胀应力的束缚,当实施例12中,碳层厚度到15nm时,电池表现出了较好的电化学性能,但是也不能一味的增加碳层的厚度,否则会降低负极材料的硅含量,降低负极材料的能量密度。

[0216] 从实施例11、13、14、15的测试结果可以看出,在保持碳层厚度和其他条件不变的前提下,增加颗粒的平均粒径,较大的颗粒会引起较大的膨胀,易于造成极片粉化问题,使负极材料从负极极片中脱落,引起电化学性能的快速衰减,实施例15中则直接说明了当所述负极材料颗粒平均粒径增加到60 $\mu$ m时,电池表现出了较差的电化学性能。

[0217] 根据上述方法制得的实施例16至25的负极材料,其制得的锂电池的性能测试结果见表所示。

[0218] 表4-1

样本	氮掺杂多孔碳的孔径	氮掺杂多孔碳的孔体积	氮掺杂多孔碳的比表面	氮掺杂多孔碳的多孔碳	克容量(mAh/g)	首效(%)

	(nm)	(cm <sup>2</sup> /g)	积(m <sup>2</sup> /g)	的壁厚 (nm)		
实施例 16	12	5	2800	15	1732	91.9
实施例 17	16	5	2400	15	1700	91.5
实施例 18	20	5	2000	15	1677	91
[0220] 实施例 19	30	5	1500	15	1650	89
实施例 20	16	3	2050	12	1671	90.7
实施例 21	16	8	2900	20	1735	92
实施例 22	16	15	3600	25	1643	88.5
实施例 23	16	7	2800	10	1742	91.8
实施例 24	16	4	2000	20	1687	90.9
实施例 25	16	2	800	40	1629	88

[0221] 表4-2

实施例	25°C循环截至到 90%的圈数	25°C循环至 500圈的电池 膨胀率(%)	45°C循环截至到 80%的圈数	45°C循环至 500圈的电池 膨胀率(%)
实施例 16	1100	7.2	988	7.6
实施例 17	1165	6.7	1062	7.1
实施例 18	1055	7.8	817	8.1
[0222] 实施例 19	588	21.1	422	23.9
实施例 20	1039	8.1	822	9
实施例 21	1224	6.2	1100	6.7
实施例 22	508	19.2	399	24.1
实施例 23	1009	8.9	722	10.6
实施例 24	1217	6.4	1109	6.8
实施例 25	576	18.2	427	23.1

[0223] 从实施例16至19的测试结果可以看出,在保持氮掺杂多孔碳孔体积、壁厚和其他条件不变的前提下,提高氮掺杂多孔碳孔径,多孔碳的比表面积会降低,孔径的适当增大,有利于为硅膨胀预留出更加充分的空间,以获得更加稳定的结构,进而表现出较好的循环性能,但是孔径过大时,在孔体积、孔壁厚和硅含量不变的前提下,含硅材料层的厚度也会相应的增加,更大的膨胀应力会破坏孔结构,造成结构坍塌,进而引起整体颗粒的破碎,引起循环性能的恶化。实施例19则证明了将孔大小提高到30nm时,电池表现出了较差的电化学性能。

[0224] 从实施例17、20、21和22的测试结果可以看出,在保持孔尺寸和其他条件不变的前提下,提高孔体积,会增加比表面积,因碳含量不变,相应的多孔碳壁厚会提高,更大的孔体积,意味着沉积在孔表面的含硅材料层厚度更小,在嵌锂反应中造成的膨胀应力也 smaller,且多孔碳壁厚的提高对缓冲膨胀应力更有利,然而进一步提高孔体积,增加孔的数量,会降低整体结构的稳定性,实施例22则直接说明了当孔体积提高 $15\text{cm}^2/\text{g}$ 后,负极材料在嵌锂后结构坍塌,电池表现出了快速的容量衰减和膨胀增加。

[0225] 从实施例17、23、24和25的测试结果可以看出,在保持孔大小和其他条件不变的情况下,增加多孔碳壁厚,因碳含量不变,相应的孔体积和比表面积会降低,在壁厚增加初期是有益的,可以增加对硅膨胀应力的缓冲,但继续增加壁厚,会降低孔体积,在相同硅含量下,硅沉积厚度会增加,含硅材料层厚度的增加带来膨胀应力增加对电化学性能会占主导地位,实施例25则直接说明了当壁厚增加到 $40\text{nm}$ 时,壁厚对膨胀的缓冲效果不足以支撑膨胀应力的大幅增加,电池表现出来较差的电化学性能。

[0226] 根据上述方法制得的实施例26至32的负极材料,其制得的锂电池的性能测试结果见表所示。

[0227] 表5

样本	负极活性材料层的孔隙率 (%)	电阻范围( $\Omega$ )	负极活性材料层的压实密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	OI 值	首效(%)	25°C 循环至 500 圈的电池膨胀率 (%)	倍率(%)
[0228] 实施例 26	22	0.3	1.71	8	91.1	7.6	88.2
实施例 27	27	0.8	1.52	8	90.5	7.2	87.6
实施例 28	33	1.4	1.37	8	89.7	6.7	86.1
实施例 29	10	0.1	1.83	8	91.5	9.3	89.6
实施例 30	50	5.3	1.23	8	88.4	9.7	83.4
实施例 31	27	1.1	1.52	5	89.9	7.3	87.8
实施例 32	27	0.4	1.52	12	90.8	7.4	89.8

[0229] 从实施例26至30的测试结果可以看出,在极片OI值和其他条件不变的前提下,当增加所述硅碳负极材料的孔隙率时,如实施例28所示,当增加孔隙率到33%时,复合物具有较好的膨胀空间,有利于改善膨胀性能,但较多的孔隙恶化了电接触,不利于倍率性能,而当降低孔隙率到22%时,如实施例26所示,此时孔隙率较低不利于缓冲硅锂化中产生的膨胀应力,在循环中造成较差的膨胀性能;实施例29、30分别降低孔隙率到10%和增加到50%时,分别极大的恶化了材料的膨胀性能和倍率性能。

[0230] 从实施例27、31至32的测试结果可以看出,在保持极片孔隙率和其他条件不变的前提下,提高极片OI值,有利于改善锂离子传输速率,改善电池的倍率性能。

[0231] 本申请虽然以较佳实施例公开如上,但并不是用来限定权利要求,任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下,都可以做出若干可能的变动和修改,因此本申请的

保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。

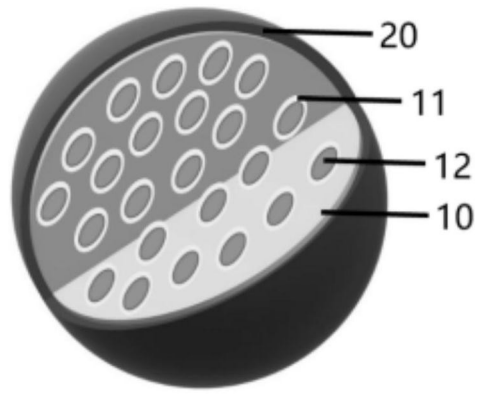


图1