(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2024 年 11 月 28 日 (28.11.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/239684 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/133* (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/072970

(22) 国际申请日: 2024 年 1 月 18 日 (18.01.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310575504.5 2023年5月22日 (22.05.2023) CN

(71) 申请人: 厦门海辰储能科技股份有限公司 **(XIAMEN HITHIUM ENERGY STORAGE TECHNOLOGY CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国福建省厦门市厦门火炬高新区（同翔）产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361100 (CN)。

(72) 发明人: 谌庆春 **(CHEN, Qingchun)**; 中国福建省厦门市厦门火炬高新区（同翔）产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361100 (CN)。 王铈汶 **(WANG, Shiwen)**; 中国福建省厦门市厦门火炬高新区（同翔）产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361100 (CN)。 林颖鑫 **(LIN, Yingxin)**; 中国福建省厦门市厦门火炬高新区（同翔）产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361100 (CN)。 朱开达 **(ZHU, Kaida)**; 中国福建省厦门市厦门火炬高新区（同翔）产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361100 (CN)。 张敏 **(ZHANG, Min)**; 中国福建省厦门市厦门火炬高新区（同翔）产业基地布塘中路11号5#综合楼201-1, Fujian 361100 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 **(SCIHEAD IP LAW FIRM)**; 中国广东省广州市

WO 2024/239684 A1

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE PARTICLE AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND NEGATIVE ELECTRODE PLATE AND ENERGY STORAGE APPARATUS

(54) 发明名称: 一种负极颗粒及其制备方法、负极极片及储能装置

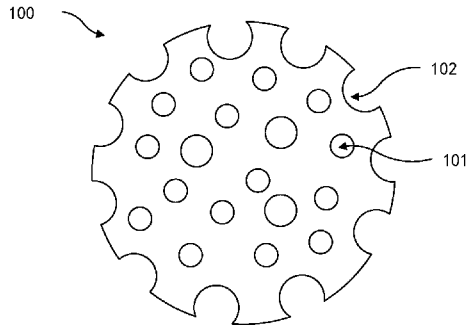


图 1

(57) Abstract: A negative electrode particle and a preparation method therefor, and a negative electrode plate and an energy storage apparatus. The negative electrode particle has a closed pore located in the negative electrode particle and an open pore located in the surface of the negative electrode particle, the range of the ratio of the pore volume of the closed pore to the pore volume of the open pore is $6 \leq C1/C2 \leq 11$, and the range of the pore volume of the closed pore is $0.03\ cm^3/g \leq C1 \leq 0.12\ cm^3/g$. By means of the negative electrode particle, a certain ion conduction channel can be construction, and serious side effects of the negative electrode particle with an electrolyte can also be prevented. Moreover, the negative electrode particle has more active-ion storage sites, such that the negative electrode particle has a relatively high gram capacity and first efficiency, and when

[见续页]

越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

the negative electrode particle is applied to an energy storage apparatus, the cycle performance of the energy storage apparatus is not influenced.

(57) 摘要: 一种负极颗粒及其制备方法、负极极片及储能装置。所述负极颗粒包括：具有位于所述负极颗粒内部的闭孔和位于所述负极颗粒表面的开孔，所述闭孔的孔容与所述开孔的孔容之比的范围为：$6 \leqslant C1/C2 \leqslant 11$；所述闭孔的孔容的范围为：$0.03cm^3/g \leqslant C1 \leqslant 0.12cm^3/g$。所述负极颗粒既可以构建出一定的离子导通通道，又可以避免负极颗粒与电解液的副反应严重，同时负极颗粒具有较多的活性离子储存位点，使得所述负极颗粒具有较高的克容量与首次效率，当所述负极颗粒应用于储能装置时，不会影响储能装置的循环性能。

一种负极颗粒及其制备方法、负极极片及储能装置

技术领域

本申请涉及电池技术领域，具体涉及一种负极颗粒及其制备方法、负极极片及储能装置。

背景技术

随着电池技术的不断发展，要求电池有更高的能量密度和更优异的循环性能，负极材料作为电池中的关键材料，面临着一系列的挑战。负极材料的克容量以及首次库伦效率较低，导致电池的能量密度无法进一步提升。负极材料中的纳米孔道可以提高活性离子的储存位点，从而提高负极材料的克容量，然而随着纳米孔道的增加，容易导致负极材料与电解液的副反应增加，导致电池的循环性能变差。

发明内容

针对上述问题，本申请实施例提供一种负极颗粒，其具有较高的克容量以及较高的首次效率，并且不会影响储能装置的循环性能。

本申请第一方面实施例提供了一种负极颗粒，其包括：具有位于所述负极颗粒内部的闭孔和位于所述负极颗粒表面的开孔，所述闭孔的孔容与所述开孔的孔容之比的范围为：$6 \leqslant C1/C2 \leqslant 11$；所述闭孔的孔容的范围为：$0.03cm^3/g \leqslant C1 \leqslant 0.12cm^3/g$。

本申请第二方面实施例提供了一种负极颗粒的制备方法，其包括：

提供前驱体及可溶盐；

将所述前驱体置于所述可溶盐体系，于第一温度下对所述前驱体进行预碳化，以得到第一颗粒，其中，所述第一颗粒包括所述前驱体及分散于所述前驱体内的可溶盐，所述第一温度高于所述可溶盐的熔融温度；

去除所述第一颗粒内的可溶盐以得到第二颗粒；以及

于第二温度下，对所述第二颗粒进行碳化，以得到所述负极颗粒，其中，所述第二温度大于所述第一温度，所述负极颗粒具有位于负极颗粒内部的闭孔及位于负极颗粒表面的开孔，所述闭孔的孔容与所述开孔的孔容之比的范围为：$6 \leqslant C1/C2 \leqslant 11$，所述闭孔的孔容的范围为：$0.03cm^3/g \leqslant C1 \leqslant 0.12cm^3/g$。

本申请第三方面实施例提供一种负极极片，其包括：集流体与活性物质层，所述活性物质层设置于所述集流体的表面，所述活性物质层包括本申请实施例所述的负极颗粒。

本申请第四方面实施例提供一种储能装置，其包括：电解液、正极极片、隔膜以及本申请实施例所述的负极极片，所述正极极片至少部分浸渍于所述电解液中，所述隔膜位于所述正极极片的一侧，且至少部分浸渍于所述电解液中，所述负极极片设置于所述隔膜背离所述正极极片的一侧且至少部分浸渍于所述电解液中。

本申请的所述负极颗粒具有位于所述负极颗粒内部的闭孔和位于所述负极颗粒表面的开孔，所述负极颗粒表面的开孔除了提供活性离子的储存位点并且有利于所述电解液浸润所述负极颗粒，构建出离子导通通道，然而负极颗粒表面的开孔也会导致负极颗粒与电解液的副反应增多，使负极颗粒的首次效率降低。所述负极颗粒内部的闭孔增加了活性离子的储存位点，一定程度上提高了负极颗粒的克容量和首次效率，但负极颗粒内部的闭孔过多会影响电解液浸润所述负极颗粒，导致离子导通通道受限，从而使得负极颗粒的克容量降低。通过控制所述闭孔的孔容与所述开孔的孔容之比的范围在 6 至 11 之间，所述闭孔的孔容的范围为 $0.03cm^3/g$ 至 $0.12cm^3/g$ 之间，既可以构建出一定的离子导通通道，又可以避免负极颗粒与电解液的副反应严重，同时负极颗粒具有较多的活性离子储存位点，使得所述负极颗粒具有较高的克容量与首次效率，当所述负极颗粒应用于储能装置时，不会影响储能装置的循环性能。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中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，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是本申请一实施例的负极颗粒的结构示意图。

图 2 是本申请一实施例的负极颗粒的制备方法的流程图。

图 3 是本申请一实施例的负极极片的结构示意图。

图 4 是本申请一实施例的负极极片沿图 3 中 A-A 方向的剖视结构示意图。

图 5 是本申请一实施例的储能装置的结构示意图。

图 6 是本申请一实施例的储能装置沿图 5 中 B-B 方向的剖视结构示意图。

附图标记说明：

100-负极颗粒，101-闭孔，102-开孔，200-负极极片，210-集流体，220-活性物质层，300-储能装置，310-隔膜，320-正极极片。

具体实施方式

为了使本技术领域的人员更好地理解本申请方案，下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

本申请的说明书和权利要求书及上述附图中的术语“第一”、“第二”等是用于区别不同对象，而不是用于描述特定顺序。此外，术语“包括”和“具有”以及它们任何变形，意图在于覆盖不排他的包含。例如包含了一系列步骤或单元的过程、方法、系统、产品或设备没有限定于已列出的步骤或单元，而是可选地还包括没有列出的步骤或单元，或可选地还包括对于这些过程、方法、产品或设备固有的其他步骤或单元。

下面将结合附图，对本申请实施例中的技术方案进行描述。

需要说明的是，为便于说明，在本申请的实施例中，相同的附图标记表示相同的部件，并且为了简洁，在不同实施例中，省略对相同部件的详细说明。

随着电池技术的不断发展，要求电池有更高的能量密度和更优异的循环性能，负极材料作为电池中的关键材料，面临着一系列的挑战。负极材料的克容量以及首次库伦效率较低，导致电池的能量密度无法进一步提升。负极材料中的纳米孔道可以提高活性离子的储存位点，从而提高负极材料的克容量，然而随着纳米孔道的增加，负极材料与电解液的副反应增加，导致电池的循环性能变差。

请参见图 1，本申请第一方面实施例提供了一种负极颗粒 100，其包括：具有位于所述负极颗粒 100 内部的闭孔 101 和位于所述负极颗粒 100 表面的开孔 102，所述闭孔 101 的孔容与所述开孔 102 的孔容之比的范围为：$6 \leqslant C1/C2 \leqslant 11$；所述闭孔 101 的孔容的范围为：$0.03cm^3/g \leqslant C1 \leqslant 0.12cm^3/g$。

具体的，所述闭孔 101 的孔容与所述开孔 102 的孔容之比可以为 6、7、8、9、10、11，以及上述数值之间的任意数值。具体的，所述闭孔 101 的孔容可以为 $0.03cm^3/g$、$0.04cm^3/g$、$0.05cm^3/g$、$0.06cm^3/g$、$0.07cm^3/g$、$0.08cm^3/g$、$0.09cm^3/g$、$0.10cm^3/g$、$0.11cm^3/g$、$0.12cm^3/g$，以及上述数值之间的任意数值。

可以理解的是，所述闭孔 101 是指颗粒内部不与外界连通的空腔和孔道；所述开孔 102 是指颗粒内部与外界连通的空腔和孔道。

可以理解的是，所述负极颗粒 100 中的真实的开孔 102 和真实的闭孔 101 是不规则的，图 1 中的规则形状仅为方便示意。

可以理解的是，所述负极颗粒 100 可以但不限于为硬碳、石墨、软碳等。

当所述负极颗粒 100 具有位于所述负极颗粒 100 内部的闭孔 101 和位于所述负极颗粒 100 表面的开孔 102，所述负极颗粒 100 表面的开孔 102 除了提供活性离子的储存位点并且有利于所述电解液浸润所述负极颗粒 100，构建出离子导通通道，然而负极颗粒 100 表面的开孔

102 也会导致负极颗粒 100 与电解液的副反应增多，使负极颗粒 100 的首次效率降低。所述负极颗粒 100 内部的闭孔 101 增加了活性离子的储存位点，一定程度上提高了负极颗粒 100 的克容量和首次效率，但负极颗粒 100 内部的闭孔 101 过多会影响电解液浸润所述负极颗粒 100，导致离子导通通道受限，从而使得负极颗粒 100 的克容量降低。通过控制所述闭孔 101 的孔容与所述开孔 102 的孔容之比的范围在 6 至 11 之间，所述闭孔 101 的孔容的范围为 0.03cm^3/g 至 0.12cm^3/g 之间，既可以构建出一定的离子导通通道，又可以避免负极颗粒 100 与电解液的副反应严重，同时负极颗粒 100 具有较多的活性离子储存位点，使得所述负极颗粒 100 具有较高的克容量与首次效率，当所述负极颗粒 100 应用于储能装置 300 时，不会影响储能装置 300 的循环性能。

在一些实施例中，所述开孔 102 的孔容 C2 的范围为：0.005cm^3/g≤C2≤0.01cm^3/g。具体的，所述开孔 102 的孔容 C2 可以为 0.005cm^3/g、0.006cm^3/g、0.007cm^3/g、0.008cm^3/g、0.009cm^3/g、0.01cm^3/g，以及上述数值之间的任意数值。

当所述开孔 102 的孔容小于 0.005cm^3/g 时，所述电解液较难浸润所述负极颗粒 100，所述负极颗粒 100 的倍率性能较差。当所述开孔 102 的孔容大于 0.01cm^3/g 时，所述负极颗粒 100 与电解液的副反应增多，使负极颗粒 100 的首次效率降低。当所述开孔 102 的孔容在 0.005cm^3/g 至 0.01cm^3/g 之间时，所述负极颗粒 100 即具有良好的倍率性能，又具有较高的首次效率。

在一些实施例中，所述负极颗粒 100 的闭孔 101 的平均孔径 D1 的范围为：0.8nm≤D1≤2.0nm。具体的，所述负极颗粒 100 的闭孔 101 的平均孔径 D1 可以为 0.8nm、1.0nm、1.2nm、1.4nm、1.6nm、1.8nm、2.0nm，以及上述数值之间的任意数值。

当所述闭孔 101 的平均孔径小于 0.8nm 时，所述活性离子不好嵌入，影响负极颗粒 100 的克容量。当所述闭孔 101 的平均孔径大于 2.0nm 时，所述活性离子的结合能变大，不利于活性离子的嵌入与脱出。当所述闭孔 101 的平均孔径在 0.8nm 至 2.0nm 之间时，所述活性离子较容易嵌入与脱出，有利于提高负极颗粒 100 的克容量。

在一些实施例中，所述负极颗粒 100 的闭孔 101 的比表面积 S1 与所述负极颗粒 100 的比表面积 S 之比的范围为：40≤S1/S≤200。具体的，所述负极颗粒 100 的闭孔 101 的比表面积 S1 与所述负极颗粒 100 的比表面积 S 之比可以为 40、50、70、90、110、130、150、170、190、200，以及上述数值之间的任意数值。

可以理解的是，所述负极颗粒 100 的闭孔 101 的比表面积是指单位重量的所述负极颗粒 100 的闭孔 101 的内壁的面积总和。

可以理解的是，所述负极颗粒 100 的比表面积为单位重量的所述负极颗粒 100 的外表面积以及所述负极颗粒 100 中开孔 102 的比表面积。

当所述闭孔 101 的比表面积 S1 与所述负极颗粒 100 的比表面积 S 之比小于 40 时，所述负极颗粒 100 的比表面积 S 较大，所述负极颗粒 100 与电解液接触面积增加，会降低负极颗粒 100 的首次效率。当所述闭孔 101 的比表面积 S1 与所述负极颗粒 100 的比表面积 S 之比大于 200 时，所述开孔 102 比表面积太小，负极颗粒 100 与电解液接触面积小，所述电解液较难浸润所述负极颗粒 100，所述负极颗粒 100 的倍率性能较差。当所述闭孔 101 的比表面积 S1 与所述负极颗粒 100 的比表面积 S 之比在 40 至 200 之间时，所述负极颗粒 100 的首次效率和倍率性能均较好。

在一些实施例中，所述闭孔 101 的比表面积 S1 的范围为：40m^2/g≤S1≤400m^2/g。具体的，所述闭孔 101 的比表面积可以为 40m^2/g、60m^2/g、80m^2/g、100m^2/g、120m^2/g、140m^2/g、160m^2/g、180m^2/g、200m^2/g、220m^2/g、240m^2/g、260m^2/g、280m^2/g、300m^2/g、320m^2/g、340m^2/g、360m^2/g、380m^2/g、400m^2/g，以及上述数值之间的任意数值。

当所述闭孔 101 的比表面积小于 40m^2/g，所述负极颗粒 100 的活性离子的储存位点较少，所述负极颗粒 100 的克容量较低。当所述闭孔 101 的比表面积大于 400m^2/g，所述负极颗粒 100 的结构不够稳定，降低负极颗粒 100 的压实密度。当所述闭孔 101 的比表面积在 40m^2/g 至 400m^2/g 时，所述负极颗粒 100 的克容量较高，也具有较高的压实密度。

在一些实施例中，所述负极颗粒100的比表面积S的范围为：$1m^2/g \leqslant S \leqslant 5m^2/g$。具体的，所述负极颗粒100的比表面积S可以为$1m^2/g$、$2m^2/g$、$3m^2/g$、$4m^2/g$、$5m^2/g$，以及上述数值之间的任意数值。

当所述负极颗粒100的比表面积S小于$1m^2/g$时，负极颗粒100与电解液接触面积小，所述电解液较难浸润所述负极颗粒100，所述负极颗粒100的倍率性能较差。当所述负极颗粒100的比表面积S大于$5m^2/g$时，所述负极颗粒100与电解液接触面积增加，会降低负极颗粒100的首次效率。当所述负极颗粒100的比表面积S在$1m^2/g$至$5m^2/g$之间时，所述负极颗粒100的首次效率和倍率性能均较好。

在一些实施例中，当所述负极颗粒100为层状结构时，所述负极颗粒100的真密度ρ_1与所述负极颗粒100的理论真密度ρ_2的比值范围为：$0.75 \leqslant \rho_1/\rho_2 \leqslant 0.95$。具体的，所述负极颗粒100的真密度$\rho_1$与所述负极颗粒100的理论真密度$\rho_2$的比值可以为0.75、0.8、0.85、0.9、0.95，以及上述数值之间的任意数值。

可以理解的是，所述真密度是指材料在绝对密实的状态下单位体积的固体物质的实际质量，即去除内部孔隙或者颗粒间的空隙后的密度。

可以理解的是，由于真密度的测试采用氮气吸附，此处去除的内部孔隙，仅仅是开孔102的孔隙。

可以理解的是，所述理论真密度是指材料理想状态下的最高真密度，理想状态即材料内部没有孔隙或者颗粒间没有空隙。所述层状结构的负极颗粒100的理论真密度为$2.26g/cm^3$。

当所述负极颗粒100的真密度ρ_1与所述负极颗粒100的理论密度ρ_2的比值低于0.75时，所述负极颗粒100的压实密度较低，当所述负极颗粒100应用于储能装置300时，会降低储能装置300的能量密度。当所述负极颗粒100的真密度ρ_1与所述负极颗粒100的理论密度ρ_2的比值大于0.95时，所述负极颗粒100的活性离子的储存位点较少，所述负极颗粒100的克容量较低。当所述负极颗粒100的真密度ρ_1与所述负极颗粒100的理论密度ρ_2的比值在0.75至0.95之间时，所述负极颗粒100的压实密度较高，也具有较高的克容量。

在一些实施例中，所述负极颗粒100的真密度ρ_1的范围为：$1.8g/cm^3 \leqslant \rho_1 \leqslant 2.1g/cm^3$。具体的，所述负极颗粒100的真密度可以为$1.8g/cm^3$、$1.9g/cm^3$、$2.0g/cm^3$、$2.1g/cm^3$，以及上述数值之间的任意数值。

当所述负极颗粒100的真密度小于$1.8g/cm^3$时，所述负极颗粒100的压实密度较低，当所述负极颗粒100应用于储能装置300时，会降低储能装置300的能量密度。当所述负极颗粒100的真密度大于$2.1g/cm^3$时，所述负极颗粒100的活性离子的储存位点较少，所述负极颗粒100的克容量较低。当所述负极颗粒100的真密度在$1.8g/cm^3$至$2.1g/cm^3$之间时，所述负极颗粒100的压实密度较高，也具有较高的克容量。

请参见图2，本申请第二方面实施例提供了一种负极颗粒100的制备方法，其包括：

S201，提供前驱体及可溶盐；

S202，将所述前驱体置于所述可溶盐体系，于第一温度下对所述前驱体进行预碳化，以得到第一颗粒，其中，所述第一颗粒包括所述前驱体及分散于所述前驱体内的可溶盐，所述第一温度高于所述可溶盐的熔融温度；

S203，去除所述第一颗粒内的可溶盐以得到第二颗粒；以及

S204，于第二温度下，对所述第二颗粒进行碳化，以得到所述负极颗粒100，其中，所述第二温度大于所述第一温度，所述负极颗粒100具有位于负极颗粒100内部的闭孔101及位于负极颗粒100表面的开孔102，所述闭孔101的孔容与所述开孔102的孔容之比的范围为：$6 \leqslant C1/C2 \leqslant 11$，所述闭孔101的孔容的范围为：$0.03cm^3/g \leqslant C1 \leqslant 0.12cm^3/g$。

通过将前驱体置于所述可溶盐体系，在所述第一温度下进行预碳化，所述可熔盐为熔融态，所述前驱体中的挥发分在第一温度下逐渐挥发并留下孔洞，所述熔融态的可熔盐占据所述孔洞，在去除所述可熔盐后进行碳化，得到负极颗粒100，所述负极颗粒100中的孔洞较小，且所述闭孔101的孔容与所述开孔102的孔容之比的范围在6至11之间，所述闭孔101的孔容的范围为$0.03cm^3/g$至$0.12cm^3/g$之间，既可以构建出一定的离子导通通道，又可以避

免负极颗粒 100 与电解液的副反应严重，同时负极颗粒 100 具有较多的活性离子储存位点，所述负极颗粒 100 具有较高的克容量与首次效率，当所述负极颗粒 100 应用于储能装置 300 时，不会影响储能装置 300 的循环性能。

可以理解的是，所述前驱体可以但不限于为沥青、石油焦、次烟煤、烟煤、生物质树脂、椰壳、核桃壳等中的至少一种。

进一步的，所述前驱体的碳含量的范围在 20%至 70%。

本申请实施例中，当涉及到数值范围 a 至 b 时，如未特别指明，表示该数值可以为 a 至 b 之间的任意数值，包括端点数值 a 及端点数值 b。

具体的，所述前驱体的碳含量的范围可以为 20%、40%、60%、70%，以及上述数值之间的任意数值。

当所述前驱体的碳含量低于 20%，所述负极颗粒 100 的得碳率低，也就是说所述前驱体得到的负极颗粒 100 的转换率低。当所述前驱体的碳含量大于 70%，所述前驱体挥发分少，最终得到的负极颗粒 100 中的孔隙少。当所述前驱体的碳含量在 20%至 70%之间时，所述前驱体的得碳率较高，得到的负极颗粒 100 有较多的孔隙，使负极颗粒 100 具有较多的活性离子储存位点。

可以理解的是，所述可溶盐是指的是在液体中可以溶解的盐（例如溶解于水的盐、溶解于有机溶剂的盐等）。

可以理解的是，所述可溶盐可以但不限于为氯化钠、氯化钾、氯化钙、氟化钠、氟化钾、氢氧化钠、氢氧化钾等中的至少一种。

在一些实施例中，所述可溶盐与所述前驱体的质量比的范围为 10%至 200%。

具体的，所述可溶盐与所述前驱体的质量比可以为 10%、20%、40%、60%、80%、100%、120%、140%、160%、180%、200%，以及上述数值之间的任意数值。

当所述可溶盐与所述前驱体的质量比小于 10%时，在前驱体中的挥发分逐渐挥发并留下孔洞，所述熔融态的可熔盐无法完全占据所述孔洞，导致孔洞在高温下容易闭合，负极颗粒 100 中活性离子储存位点减少，克容量降低。当所述可溶盐与所述前驱体的质量比大于 200%时，导致负极颗粒 100 的制备成本增加。当所述可溶盐与所述前驱体的质量比在 10%至 200%之间时，负极颗粒 100 中活性离子储存位点较多，克容量较高，并且制备成本较低。

在一些实施例中，所述前驱体的密度大于或等于所述可溶盐熔融状态下的密度。换言之，所述前驱体的密度大于或等于可溶盐熔融液的密度。

当所述前驱体的密度大于或等于所述可溶盐熔融状态下的密度时，在所述可熔盐熔融状态时，所述前驱体能够充分与可熔盐接触，所述熔融态的可熔盐能够较好的占据所述前驱体中的孔洞，避免所述孔洞在高温作用下快速缩小甚至闭合。

在一些实施例中，将所述前驱体置于所述可溶盐体系，于第一温度下进行预碳化，包括将所述前驱体置于所述可溶盐体系，以第一升温速率 R1 的范围为 0.5℃/min≤R1≤3℃/min 进行升温至第一温度，以对所述前驱体进行预碳化，其中，第一温度 T1 的范围为：400℃≤T1≤1000℃。

具体的，所述第一升温速率 R1 可以为 0.5℃/min、1℃/min、2℃/min、3℃/min，以及上述数值之间的任意数值。具体的，所述第一温度 T1 可以为 400℃、500℃、600℃、700℃、800℃、900℃、1000℃，以及上述数值之间的任意数值。

当所述第一升温速率 R1 小于 0.5℃/min 时，所述升温过程耗时过长，增加制造成本。当所述第一升温速率 R1 大于 3℃/min 时，所述挥发分逸出的较快，得到的孔洞孔径较大，导致所述活性离子的结合能变大，不利于活性离子的嵌入与脱出。当所述第一升温速率 R1 在 0.5℃/min 至 3℃/min 之间时，即有助于形成较小的孔洞，又不会过多的增加制造成本。

当所述第一温度 T1 小于 400℃时，所述可熔盐无法变成融熔态，或者挥发分无法完全挥发。当所述第一温度 T1 大于 1000℃时，所述挥发分逸出之后得到的孔洞会缩小，甚至部分闭合，导致所述可熔盐在后续过程中无法去除，影响负极颗粒 100 的克容量，并且会增加制造成本。当所述第一温度 T1 在 400℃至 1000℃之间时，所述可熔盐为熔融态，所述前驱体中

的挥发分在第一温度下逐渐挥发并留下孔洞，所述熔融态的可熔盐占据所述孔洞，并且能够在后续过程中易于去除所述可熔盐，在去除所述可熔盐后进行碳化，得到负极颗粒 100，所述负极颗粒 100 中的孔洞较小。

在一些实施例中，所述于第二温度下，对所述第二颗粒进行碳化，以得到所述负极颗粒 100，包括以第二升温速率 R2 的范围为 1℃/min≤R2≤10℃/min 进行升温至第二温度，以对所述第二颗粒进行碳化，其中，第二温度 T2 的范围为：1000℃≤T2≤1700℃。

具体的，所述第二升温速率 R2 可以为 1℃/min、2℃/min、3℃/min、4℃/min、5℃/min、6℃/min、7℃/min、8℃/min、9℃/min、10℃/min，以及上述数值之间的任意数值。具体的，所述第二温度 T2 可以为 1000℃、1100℃、1200℃、1300℃、1400℃、1500℃、1600℃、1700℃，以及上述数值之间的任意数值。

当所述第二升温速率 R2 小于 1℃/min 时，所述升温过程耗时过长，增加制造成本且负极颗粒 100 内部的闭孔 101 含量较少，不利于提高负极颗粒 100 的克容量。当所述第二升温速率 R2 大于 10℃/min 时，所述升温设备损耗较大，减低设备使用寿命。当所述第二升温速率 R2 在 1℃/min 至 10℃/min 之间时，所述负极颗粒 100 内部的无序程度会加剧，会增加内部闭孔 101，增加负极颗粒 100 的克容量。

当所述第二温度 T2 小于 1000℃时，所述负极颗粒 100 缺陷多，导致首次效率变低。当所述第二温度 T2 大于 1700℃时，负极颗粒 100 的层间距变小，不利于存储活性离子，并且所述负极颗粒 100 制造成本增加。当所述第二温度 T2 在 1000℃至 1700℃时，所述负极颗粒 100 首次效率较高，容易存储活性离子，并且制造成本也不会明显增加。

在一些实施例中，所述第二升温速率 R2 大于第一升温速率 R1。

当所述第二升温速率 R2 大于第一升温速率 R1 时，既有助于形成较小的孔洞，又能够使负极颗粒 100 内部的无序程度会加剧，会增加内部微孔，增加负极颗粒 100 的克容量。

在一些实施例中，所述去除所述第一颗粒内的可溶盐以得到第二颗粒之后，所述于第二温度下，对所述第二颗粒进行碳化之前，所述方法还包括：在所述第二颗粒的表面沉积碳层，以使位于所述第二颗粒表面的部分开孔 102 闭合形成闭孔 101，以使制得的负极颗粒 100 具有较多的闭孔 101 的量，较少的开孔 102 的量。

可以理解的是，可以通过化学气相沉积在所述颗粒表面沉积碳层。

通过在所述第二颗粒的表面沉积碳层，以使位于所述第二颗粒表面的部分开孔 102 闭合形成闭孔 101，能够避免所述负极颗粒 100 与电解液的副反应增多，避免负极颗粒 100 的首次效率降低。

在一些实施例中，所述于第二温度下，对所述第二颗粒进行碳化之后，所述方法还包括：在经碳化后的所述第二颗粒的表面沉积碳层，以使位于经碳化后的所述第二颗粒表面的部分开孔 102 闭合形成闭孔 101。

通过在经碳化后的所述第二颗粒的表面沉积碳层，以使位于经碳化后的所述第二颗粒表面的部分开孔 102 闭合形成闭孔 101，能够避免所述负极颗粒 100 与电解液的副反应增多，避免负极颗粒 100 的首次效率降低。

在一些实施例中，沉积碳层于第三温度 T3 下进行，沉积时间为 1h 至 4h，其中第三温度 T3 的范围为：800℃≤T3≤1200℃。

具体的，所述第三温度 T3 可以为 800℃、850℃、900℃、950℃、1000℃、1100℃、1200℃，以及上述数值之间的任意数值。所述沉积时间可以为 1h、2h、3h、4h，以及上述数值之间的任意数值。

当第三温度 T3 小于 800℃时，所述沉积得到的碳层导电性较差。当第三温度 T3 大于 1200℃时，使得所述负极颗粒 100 层间距较小，影响动力学性能。当所述第三温度 T3 在 800℃至 1200℃之间时，所述沉积得到的碳层既有较好的导电性又有较好的动力学性能。

请参见图 3 与图 4，本申请第三方面实施例提供一种负极极片 200，其包括：集流体 210 与活性物质层 220，所述活性物质层 220 设置于所述集流体 210 的表面，所述活性物质层 220 包括本申请实施例所述的负极颗粒 100。

可以理解的是，所述集流体 210 可以但不限于为铜箔、铝箔等。

请参见图 5 与图 6，本申请第四方面实施例提供一种储能装置 300，其包括：电解液、正极极片 320、隔膜 310 以及本申请实施例所述的负极极片 200，所述正极极片 320 至少部分浸渍于所述电解液中，所述隔膜 310 位于所述正极极片 320 的一侧，且至少部分浸渍于所述电解液中，所述负极极片 200 设置于所述隔膜 310 背离所述正极极片 320 的一侧且至少部分浸渍于所述电解液中。

本申请实施例的储能装置 300 可以为但不限于为锂离子二次储能装置 300、锂离子一次储能装置 300、钠离子储能装置 300、锂硫储能装置 300 等。

可以理解的是，所述储能装置 300 可以但不限于为电池单体、电池模组、电池包等。

可选地，所述隔膜 310 可以为但不限于为聚丙烯膜（PP）、聚乙烯膜（PE）中的至少一种。

下面结合实施例，进一步阐述本申请。应理解，本申请提供的实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

为便于理解，本申请列举实施例如下。本领域技术人员应该明了实施例中未注明具体条件者，按照常规条件进行。

实施例 1

1）负极颗粒 100 的制备：

第一步，将前驱体椰子壳粉碎到 8μm，收集待用；

第二步，将粉碎后的前驱体椰子壳进行化学除灰，除灰试剂为 5M/L 的盐酸和 20%的氢氟酸混合液，水洗干燥后备用；

第三步，将除灰后的前驱体椰子壳粉与氢氧化钾以 1：1 的比例混合后装入坩埚；放入管式炉中，在保护气氛下以 0.5℃/min 升温至 650℃并保温 2h；保温结束后，冷却备用；

第四步，将冷却后的前驱体椰子壳粉与氢氧化钾混合物倒入纯水中，经多次洗涤过滤后得到预碳化的椰子壳粉，干燥备用；

第五步，管式炉中通入保护性气体，将预碳化后的前驱体椰子壳粉以 2℃/min 升温至 1400℃并保温 6h；保温结束后，冷却至室温，即得到负极颗粒 100 硬碳；所述硬碳的闭孔 101 孔容、真密度等参数见表 2。

2）负极极片 200 的制备：将负极颗粒 100 硬碳、导电炭 SP 及粘结剂 CMC 按照质量比 90：5：5 分散于去离子水中进行混合均匀得到负极浆料，将负极浆料涂布于负极集流体 210 铜箔上，烘干，负极活性物质层 220 的涂布重量为 3mg/cm^2，经过辊压、冲片后，得到负极极片 200。

3）隔膜 310 的制备：

以 16um 的聚乙烯薄膜为隔膜 310。

4）电解液的制备：

将碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）按体积比 1:1 混合得到混合溶剂，再向其中加入干燥的钠盐 $NaPF_6$，配成浓度为 1mol/L 的电解液。

5）储能装置 300 的制备：提供钠片，将钠片、上述隔膜 310、负极极片 200 按照顺序依次放入扣式电池负极侧外壳中，使得隔膜 310 处于钠片与负极极片 200 的之间起到隔离的作用，滴入 2 滴电解液，然后放入扣式电池正极侧外壳，获得实施例 1 所述的储能装置 300。

实施例 2 与实施例 3

1）负极颗粒 100 的制备：

第一步，将前驱体椰子壳粉碎到 8μm，收集待用；

第二步，将粉碎后的前驱体椰子壳进行化学除灰，除灰试剂为 5M/L 的盐酸和 20%的氢氟酸混合液，水洗干燥后备用；

第三步，将除灰后的前驱体椰子壳粉与氢氧化钾以 1：1 的比例混合后装入坩埚；放入管式炉中，在保护气氛下以一定的第一升温速率 R1 升温至 650℃并保温 2h；保温结束后，冷却备用；所述第一升温速率 R1 具体见表 1；

第四步，将冷却后的前驱体椰子壳粉与氢氧化钾混合物倒入纯水中，经多次洗涤过滤后得到预碳化的椰子壳粉，干燥备用；

第五步，管式炉中通入保护性气体，将预碳化后的前驱体椰子壳粉以2℃/min升温至1400℃并保温6h；保温结束后，冷却至室温，即得到负极颗粒100硬碳；所述硬碳的闭孔101孔容、真密度等参数见表2。

2）负极极片200的制备：同实施例1中负极极片200的制备。

3）隔膜310的制备：同实施例1中隔膜310的制备。

4）电解液的制备：同实施例1中电解液的制备。

5）储能装置300的制备：同实施例1所述储能装置300的制备。

实施例4与实施例5

1）负极颗粒100的制备：

第一步，将前驱体椰子壳粉碎到8μm，收集待用；

第二步，将粉碎后的前驱体椰子壳进行化学除灰，除灰试剂为5M/L的盐酸和20%的氢氟酸混合液，水洗干燥后备用；

第三步，将除灰后的前驱体椰子壳粉与氢氧化钾以1：1的比例混合后装入坩埚；放入管式炉中，在保护气氛下以0.5℃/min升温至650℃并保温2h；保温结束后，冷却备用；

第四步，将冷却后的前驱体椰子壳粉与氢氧化钾混合物倒入纯水中，经多次洗涤过滤后得到预碳化的椰子壳粉，干燥备用；

第五步，管式炉中通入保护性气体，将预碳化后的前驱体椰子壳粉以一定的第二升温速率R2升温至1400℃并保温6h；保温结束后，冷却至室温，即得到负极颗粒100硬碳；所述第二升温速率R2具体见表1，所述硬碳的闭孔101孔容、真密度等参数见表2。

2）负极极片200的制备：同实施例1中负极极片200的制备。

3）隔膜310的制备：同实施例1中隔膜310的制备。

4）电解液的制备：同实施例1中电解液的制备。

5）储能装置300的制备：同实施例1所述储能装置300的制备。

实施例6与实施例7

1）负极颗粒100的制备：

第一步，将前驱体椰子壳粉碎到8μm，收集待用；

第二步，将粉碎后的前驱体椰子壳进行化学除灰，除灰试剂为5M/L的盐酸和20%的氢氟酸混合液，水洗干燥后备用；

第三步，将除灰后的前驱体椰子壳粉与氢氧化钾以1：1的比例混合后装入坩埚；放入管式炉中，在保护气氛下以0.5℃/min升温至650℃并保温2h；保温结束后，冷却备用；

第四步，将冷却后的前驱体椰子壳粉与氢氧化钾混合物倒入纯水中，经多次洗涤过滤后得到预碳化的椰子壳粉，干燥备用；

第五步，管式炉中通入保护性气体，将预碳化后的前驱体椰子壳粉以2℃/min升温至第二温度T2并保温6h；保温结束后，冷却至室温，即得到负极颗粒100硬碳；所述第二温度T2具体见表1，所述硬碳的闭孔101孔容、真密度等参数见表2。

2）负极极片200的制备：同实施例1中负极极片200的制备。

3）隔膜310的制备：同实施例1中隔膜310的制备。

4）电解液的制备：同实施例1中电解液的制备。

5）储能装置300的制备：同实施例1所述储能装置300的制备。

实施例8

1）负极颗粒100的制备：

第一步，将前驱体椰子壳粉碎到8μm，收集待用；

第二步，将粉碎后的前驱体椰子壳进行化学除灰，除灰试剂为5M/L的盐酸和20%的氢氟酸混合液，水洗干燥后备用；

第三步，将除灰后的前驱体椰子壳粉与氢氧化钾以1：1的比例混合后装入坩埚；放入管式炉中，在保护气氛下以0.5℃/min升温至650℃并保温2h；保温结束后，冷却备用；

第四步，将冷却后的前驱体椰子壳粉与氢氧化钾混合物倒入纯水中，经多次洗涤过滤后得到预碳化的椰子壳粉，干燥备用；

第五步，管式炉中通入保护性气体，将预碳化后的前驱体椰子壳粉以2℃/min升温至1000℃，通入一定比例的乙炔并保温2h；保温结束后，停止通入乙炔，在保护性气氛下冷却至室温，即得到负极颗粒100硬碳；所述硬碳的闭孔101孔容、真密度等参数见表2。

2）负极极片200的制备：同实施例1中负极极片200的制备。

3）隔膜310的制备：同实施例1中隔膜310的制备。

4）电解液的制备：同实施例1中电解液的制备。

5）储能装置300的制备：同实施例1所述储能装置300的制备。

对比例1

1）负极颗粒100的制备：

第一步，将前驱体椰子壳粉碎到8μm，收集待用；

第二步，将粉碎后的前驱体椰子壳粉进行化学除灰，除灰试剂为5M/L的盐酸和20%的氢氟酸混合液，水洗干燥后备用；

第三步，将除灰后的前驱体椰子壳粉装入坩埚，放入管式炉中，在保护气氛下以6℃/min升温至650℃并保温2h；保温结束后，以2℃/min升温至1400℃并保温6h；保温结束后，冷却至室温，即得到负极颗粒100硬碳；所述硬碳的闭孔101孔容、真密度等参数见表2。

2）负极极片200的制备：同实施例1中负极极片200的制备。

3）隔膜310的制备：同实施例1中隔膜310的制备。

4）电解液的制备：同实施例1中电解液的制备。

5）储能装置300的制备：同实施例1所述储能装置300的制备。

对比例2

1）负极颗粒100的制备：

第一步，将前驱体椰子壳粉碎到8μm，收集待用；

第二步，将粉碎后的前驱体椰子壳粉进行化学除灰，除灰试剂为5M/L的盐酸和20%的氢氟酸混合液，水洗干燥后备用；

第三步，将除灰后的前驱体椰子壳粉装入坩埚，放入管式炉中，以5℃/min升温至1400℃并保温6h；保温结束后，冷却至室温，即得到负极颗粒100硬碳；所述硬碳的闭孔101孔容、真密度等参数见表2。

2）负极极片200的制备：同实施例1中负极极片200的制备。

3）隔膜310的制备：同实施例1中隔膜310的制备。

4）电解液的制备：同实施例1中电解液的制备。

5）储能装置300的制备：同实施例1所述储能装置300的制备。

对比例3

1）负极颗粒100的制备：

第一步，将前驱体椰子壳粉碎到8μm，收集待用；

第二步，将粉碎后的前驱体椰子壳进行化学除灰，除灰试剂为5M/L的盐酸和20%的氢氟酸混合液，水洗干燥后备用；

第三步，将除灰后的前驱体椰子壳粉与氢氧化钾以1：1的比例混合后装入坩埚；放入管式炉中，在保护气氛下以0.5℃/min升温至300℃并保温2h；保温结束后，冷却备用；

第四步，将冷却后的前驱体椰子壳粉与氢氧化钾混合物倒入纯水中，经多次洗涤过滤后得到预碳化的椰子壳粉，干燥备用；

第五步，管式炉中通入保护性气体，将预碳化后的前驱体椰子壳粉以5℃/min升温至1400℃并保温6h；保温结束后，冷却至室温，即得到负极颗粒100硬碳；所述硬碳的闭孔101孔容、真密度等参数见表2。

2）负极极片 200 的制备：同实施例 1 中负极极片 200 的制备。

3）隔膜 310 的制备：同实施例 1 中隔膜 310 的制备。

4）电解液的制备：同实施例 1 中电解液的制备。

5）储能装置 300 的制备：同实施例 1 所述储能装置 300 的制备。

对比例 4

1）负极颗粒 100 的制备：

第一步，将前驱体椰子壳粉碎到 8μm，收集待用；

第二步，将粉碎后的前驱体椰子壳粉进行化学除灰，除灰试剂为 5M/L 的盐酸和 20%的氢氟酸混合液，水洗干燥后备用；

第三步，将除灰后的前驱体椰子壳粉装入坩埚，放入管式炉中，在保护气氛下以 0.5℃/min 升温至 650℃并保温 2h；保温结束后，以 2℃/min 升温至 1100℃并保温 6h；保温结束后，冷却至室温，即得到负极颗粒 100 硬碳；所述硬碳的闭孔 101 孔容、真密度等参数见表 2。

2）负极极片 200 的制备：同实施例 1 中负极极片 200 的制备。

3）隔膜 310 的制备：同实施例 1 中隔膜 310 的制备。

4）电解液的制备：同实施例 1 中电解液的制备。

5）储能装置 300 的制备：同实施例 1 所述储能装置 300 的制备。

性能测试

1）负极颗粒 100 的闭孔 101 的孔容

所述负极颗粒 100 的闭孔 101 的孔容=$1/\rho_1-1/\rho_2$。

2）负极颗粒 100 的闭孔 101 的孔径

采用小角 X 射线散射仪（SAXS）测试，得到以下参数：

所述闭孔 101 的孔径=$|\Delta\rho|^2\int_0^\infty |F(Q,r))|^2 V^2(r)NP(r)dr$，其中，$\Delta\rho$ 是对比度，F(Q，r)是散射形状因子，V(r)是负极颗粒 100 的体积，N 是负极颗粒 100 的总数，P(r)为大小为 r 的负极颗粒 100 出现的概率。

3）负极颗粒 100 的闭孔 101 的比表面积

采用小角 X 射线散射仪（SAXS），得到散射矢量 q 与散射强度 I（q），其中，$q=\frac{4\pi\sin 2\theta}{\lambda}$，2θ 为散射角，λ 为 X 射线波长，其中，$K=\lim_{q\to\infty} q^4 I\ (q)$，K 为 Porod 常数，所述闭孔 101 的比表面积 $S1=\frac{\pi A\lim_{q\to\infty}\{q^4 I\ (q)\}}{\rho_1\int_0^\infty q^2 I\ (q)\ dq}$，其中，A 为负极颗粒 100 的孔隙度。

4）负极颗粒 100 的开孔 102 的孔容

采用 ASAP2460 物理吸附分析仪，将烘干脱气处理后的样品置于液氮中，调节不同试验压力，分别测出对氮气的吸附量，并绘出吸附和脱附等温线。根据滞后环的形状确定孔的形状，得到开孔 102 的孔容。

5）负极颗粒 100 的开孔 102 的比表面积

采用 ASAP2460 物理吸附分析仪，将烘干脱气处理后的样品置于液氮中，调节不同试验压力，分别测出对氮气的吸附量，得到开孔 102 的比表面积。

6）负极颗粒 100 真密度

真密度采用美国康塔 UltraPYC 1200e 型全自动真密度分析仪，通过真密度液体分析法测试。

7）储能装置 300 倍率性能

将上述实施例中所得到的储能装置 300 在充放电仪上进行倍率测试，测试温度为 25℃、

以0.5C的倍率（即充电倍率与放电倍率均为0.5C）循环3次，记录第3次的充电容量为C1，然后以0.1C的倍率放电，再以0.1C的倍率充满电，记录充电容量为C2，0.5C/0.1C倍率容量保持率为C2/C1。

8）储能装置300循环性能

将上述实施例中所得到的储能装置300在充放电仪上进行充放电循环测试，测试温度为25℃，循环倍率为0.2C（即充电倍率与放电倍率均为0.2C），充电电压为5mV到2V，计算循环后的容量保持率。容量保持率计算公式为：第n次循环后的容量保持率=（第n次循环后的充电容量/循环充电容量的最大值）×100%。

可以理解的是，本申请术语“圈数”指所述储能装置300以预设倍率进行充电，并以预设倍率进行放电的次数。所述储能装置300完成一次充放电过程称为一圈，0.2C/0.2C循环50圈循环容量保持率是指，测试温度25℃下，储能装置300以0.2C充电倍率和0.2C的放电倍率经过50次的充放电过程之后的容量保持率。

所述实施例1至实施例8以及对比例1至对比例4的第一升温速率及第一温度等见表1：

表1

示例	R1(℃/min)	T1(℃)	R2(℃/min)	T2(℃)	T3(℃)
实施例1	0.5	650	2	1400	/
实施例2	2	650	2	1400	/
实施例3	3	650	2	1400	/
实施例4	0.5	650	3	1400	/
实施例5	0.5	650	5	1400	/
实施例6	0.5	650	2	1300	/
实施例7	0.5	650	2	1500	/
实施例8	0.5	650	2	1000	1000
对比例1	6	650	2	1400	/
对比例2	/	/	5	1400	/
对比例3	0.5	300	5	1400	/
对比例4	0.5	650	2	1100	/

表2

示例	C1(cm^3/g)	C2(cm^3/g)	D1(nm)	C1/C2	S1(m^2/g)	S2(m^2/g)	S1/S2	ρ_1(g/cm^3)
实施例1	0.0575	0.0078	1.2	7.37	192	2.2	87.27	2
实施例2	0.0729	0.0091	1.6	8.01	182	4	45.5	1.94
实施例3	0.0922	0.0098	1.8	9.41	205	4.3	47.7	1.87
实施例4	0.0651	0.008	1.3	8.14	200	2.5	80	1.97
实施例5	0.0677	0.0081	1.25	8.36	217	2.6	83.5	1.96
实施例6	0.0625	0.0085	1.1	7.35	227	3.7	61.35	1.98
实施例7	0.0501	0.0077	1	6.51	200	2	100	2.03
实施例8	0.0783	0.0076	1	10.3	313	1.8	173.89	1.92
对比例1	0.139	0.0107	2.6	12.99	213	6.9	30.87	1.72
对比例2	0.135	0.0105	2.4	12.86	226	6.5	34.77	1.73
对比例3	0.132	0.0104	2.2	12.69	240	6.4	37.5	1.74
对比例4	0.07	0.0127	1.9	5.51	148	8.4	17.6	1.95

所述储能装置300测试数据见表3：

表3

示例	克容量（mAh/g）	首次效率（%）	0.5C/0.1C倍率容量保持率（%）	0.2C/0.2C循环50圈容量保持率（%）
实施例1	302	89.2	87.1	91
实施例2	288	88.4	88.2	87
实施例3	281	87.7	88.6	87
实施例4	305	89.5	87.3	90
实施例5	309	89.7	87.5	90
实施例6	283	88.0	87.8	88
实施例7	276	88.1	87	92
实施例8	316	90.3	91.2	95
对比例1	262	86.5	89.7	83
对比例2	267	86.1	89.5	85
对比例3	274	86.7	89.1	86
对比例4	258	85.4	89.4	80

从表2的数据来看，对比例1的负极颗粒100的闭孔101孔容为0.139cm^3/g，闭孔101的孔容与所述开孔102的孔容之比为12.99，闭孔101孔径为2.6nm，负极颗粒100的克容量仅有262mAh/g，首次效率为86.5%，远低于实施例1的克容量和首次效率。这是由于对比例1预碳化时没有可溶盐，并且第一升温速率较快，所述挥发分逸出的较快，得到的孔洞孔径较大。对比例1的闭孔101孔容太大，闭孔101孔径较大，所述活性离子的结合能变大，不利于活性离子的嵌入与脱出，闭孔101的孔容与开孔102的孔容的比值较大，影响电解液浸润所述负极颗粒100，导致离子导通通道受限，从而使得负极颗粒100的克容量降低。

对比例2的负极颗粒100的闭孔101孔容为0.135cm^3/g,闭孔101的孔容与所述开孔102的孔容之比为12.86，闭孔101孔径为2.4nm，负极颗粒100的克容量仅有267mAh/g，首次效率为86.1%，远低于实施例1的克容量和首次效率。这是由于对比例2没有预碳化过程，直接采用较大的第二升温速率进行碳化，导致前驱体中的挥发分逸出过快，导致孔径变大。对比例2的闭孔101孔容太大，闭孔101孔径较大，所述活性离子的结合能变大，不利于活性离子的嵌入与脱出，闭孔101的孔容与开孔102的孔容的比值较大，影响电解液浸润所述负极颗粒100，导致离子导通通道受限，从而使得负极颗粒100的克容量降低。

对比例3的负极颗粒100的闭孔101孔容为0.132cm^3/g,闭孔101的孔容与所述开孔102的孔容之比为12.69，闭孔101孔径为2.2nm，负极颗粒100的克容量仅有274mAh/g，首次效率为86.7%，远低于实施例1的克容量和首次效率。这是由于对比例3中第一温度较低，可溶盐没有熔融，在预碳化过程中仅有部分挥发分逸出，形成部分孔洞，但是可溶盐未熔融，无法占据所述孔洞；第二升温速率较快，导致在碳化过程中挥发分逸出的较快，最终得到的闭孔101孔径较大，所述活性离子的结合能变大，不利于活性离子的嵌入与脱出，从而使得负极颗粒100的克容量降低。

实施例2的负极颗粒100的闭孔101孔径为1.6nm，闭孔101的比表面积与所述负极颗粒100的比表面积之比为45.5，负极颗粒100的克容量为288mAh/g，首次效率为88.4%，低于实施例1的克容量和首次效率。实施例3的负极颗粒100的闭孔101孔径为1.8nm，闭孔101的比表面积与所述负极颗粒100的比表面积之比为47.7，负极颗粒100的克容量为281mAh/g，首次效率为87.7%，稍低于实施例2的克容量和首次效率。这是由于随着第一升温速率增加，得到闭孔101孔径较大，所述活性离子的结合能变大，不利于活性离子的嵌入与脱出，使得所述负极颗粒100的克容量和首次效率降低。

实施例4的负极颗粒100的闭孔101孔容为0.0651cm^3/g，闭孔101的孔容与所述开孔102的孔容之比为8.14，负极颗粒100的克容量为305mAh/g，0.2C/0.2C循环50圈容量保持率为90%，略高于实施例1的克容量。这是由于实施例4的第二升温速率较大，负极颗粒100

内部的无序程度会加剧，微晶间组合成孔的趋势变大，增加了内部微孔，使得负极颗粒 100 的克容量增加。实施例 5 的负极颗粒 100 的闭孔 101 孔容为 0.0677cm^3/g，闭孔 101 的孔容与所述开孔 102 的孔容之比为 8.36，负极颗粒 100 的克容量为 309mAh/g，0.2C/0.2C 循环 50 圈容量保持率为 90%，略低于实施例 4 的循环容量保持率。这是由于随着第二升温速率的持续增加，所述负极颗粒 100 无序程度继续增加，使得负极颗粒 100 的克容量增加。

实施例 6 的负极颗粒 100 的闭孔 101 孔容为 0.0625cm^3/g，闭孔 101 的孔容与所述开孔 102 的孔容之比为 7.35，负极颗粒 100 的克容量为 283mAh/g，首次效率为 88%，稍低于实施例 1 的克容量和首次效率。这是由于实施例 6 的第二温度稍低，使得所述负极颗粒 100 缺陷变多，首次效率和克容量降低。实施例 7 的负极颗粒 100 的闭孔 101 孔容为 0.0501cm^3/g，闭孔 101 的孔容与所述开孔 102 的孔容之比为 6.51，负极颗粒 100 的克容量为 276mAh/g，稍低于实施例 6 的克容量，这是由于实施例 7 的第二温度较高，随着第二温度的持续增加，负极颗粒 100 的层间距变小，不利于存储活性离子，导致负极颗粒 100 的克容量降低。

实施例 8 的负极颗粒 100 的闭孔 101 的孔容为 0.0783cm^3/g，闭孔 101 的孔容与所述开孔 102 的孔容之比为 10.3，负极颗粒 100 的克容量为 316mAh/g，首次效率为 90.3%，均明显高于实施例 1 的克容量和首次效率。这是由于实施例 5 增加了化学气相沉积进行闭孔 101 处理，使得所述负极颗粒 100 的闭孔 101 增加，闭孔 101 的孔容与开孔 102 的孔容之比增加，避免负极颗粒 100 与电解液的副反应严重，同时负极颗粒 100 具有较多的活性离子储存位点，使得所述负极颗粒 100 具有较高的克容量与首次效率，并且因为化学气相沉积进行闭孔 101 处理，碳层沉积在表面，所以负极颗粒 100 的比表面积小，但内部的闭孔 101 较多，所以倍率性能也比较好。

在本申请中提及“实施例”“实施方式”意味着，结合实施例描述的特定特征、结构或特性可以包含在本申请的至少一个实施例中。在说明书中的各个位置出现所述短语并不一定均是指相同的实施例，也不是与其它实施例互斥的独立的或备选的实施例。本领域技术人员显式地和隐式地理解的是，本申请所描述的实施例可以与其它实施例相结合。此外，还应该理解的是，本申请各实施例所描述的特征、结构或特性，在相互之间不存在矛盾的情况下，可以任意组合，形成又一未脱离本申请技术方案的精神和范围的实施例。

最后应说明的是，以上实施方式仅用以说明本申请的技术方案而非限制，尽管参照以上较佳实施方式对本申请进行了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本申请的技术方案进行修改或等同替换都不应脱离本申请技术方案的精神和范围。

权 利 要 求 书

1. 一种负极颗粒，其中，所述负极颗粒具有位于所述负极颗粒内部的闭孔和位于所述负极颗粒表面的开孔，所述闭孔的孔容与所述开孔的孔容之比的范围为：$6 \leqslant C1/C2 \leqslant 11$；所述闭孔的孔容的范围为：$0.03cm^3/g \leqslant C1 \leqslant 0.12cm^3/g$。

2. 根据权利要求 1 所述的负极颗粒，其中，所述负极颗粒的闭孔的平均孔径 D1 的范围为：$0.8nm \leqslant D1 \leqslant 2.0nm$。

3. 根据权利要求 1 所述的负极颗粒，其中，所述负极颗粒的闭孔的比表面积 S1 与所述负极颗粒的比表面积 S 之比的范围为：$40 \leqslant S1/S \leqslant 200$。

4. 根据权利要求 3 所述的负极颗粒，其中，所述闭孔的比表面积 S1 的范围为：$40m^2/g \leqslant S1 \leqslant 400m^2/g$；所述负极颗粒的比表面积 S 的范围为：$1m^2/g \leqslant S \leqslant 5m^2/g$。

5. 根据权利要求 1 所述的负极颗粒，其中，当所述负极颗粒为层状结构时，所述负极颗粒的真密度 ρ_1 与所述负极颗粒的理论真密度 ρ_2 的比值范围为：$0.75 \leqslant \rho_1/\rho_2 \leqslant 0.95$。

6. 一种负极颗粒的制备方法，其中，包括：

提供前驱体及可溶盐；

将所述前驱体置于所述可溶盐体系，于第一温度下对所述前驱体进行预碳化，以得到第一颗粒，其中，所述第一颗粒包括所述前驱体及分散于所述前驱体内的可溶盐，所述第一温度高于所述可溶盐的熔融温度；

去除所述第一颗粒内的可溶盐以得到第二颗粒；以及

于第二温度下，对所述第二颗粒进行碳化，以得到所述负极颗粒，其中，所述第二温度大于所述第一温度，所述负极颗粒具有位于负极颗粒内部的闭孔及位于负极颗粒表面的开孔，所述闭孔的孔容与所述开孔的孔容之比的范围为：$6 \leqslant C1/C2 \leqslant 11$，所述闭孔的孔容的范围为：$0.03cm^3/g \leqslant C1 \leqslant 0.12cm^3/g$。

7. 根据权利要求 6 所述的负极颗粒的制备方法，其中，将所述前驱体置于所述可溶盐体系，于第一温度下进行预碳化，包括：

将所述前驱体置于所述可溶盐体系，以第一升温速率 R1 的范围为 $0.5℃/min \leqslant R1 \leqslant 3℃/min$ 进行升温至第一温度，以对所述前驱体进行预碳化，其中，第一温度的范围为：$400℃ \leqslant T1 \leqslant 1000℃$。

8. 根据权利要求 7 所述的负极颗粒的制备方法，其中，所述于第二温度下，对第二颗粒进行碳化，以得到所述负极颗粒，包括：

以第二升温速率 R2 的范围为 $1℃/min \leqslant R2 \leqslant 10℃/min$ 进行升温至第二温度，以对第二颗粒进行碳化，其中，所述第二升温速率 R2 大于所述第一升温速率 R1，第二温度 T2 的范围为：$1000℃ \leqslant T2 \leqslant 1700℃$。

9. 根据权利要求 6 所述的负极颗粒的制备方法，其中，所述前驱体的密度大于或等于所述可溶盐熔融状态下的密度。

10. 根据权利要求 6 所述的负极颗粒的制备方法，其中，所述去除所述第一颗粒内的可溶盐以得到第二颗粒之后，所述于第二温度下，对所述第二颗粒进行碳化之前；或者，所述于第二温度下，对所述第二颗粒进行碳化之后，所述方法还包括：

在所述第二颗粒或经碳化后的所述第二颗粒的表面沉积碳层，以使位于所述第二颗粒或经碳化后的所述第二颗粒表面的部分开孔闭合形成闭孔。

11. 一种负极极片，其中，包括：

集流体；以及

活性物质层，所述活性物质层设置于所述集流体的表面，所述活性物质层包括权利要求 1 至 10 任一项所述的负极颗粒。

12. 一种储能装置，其中，包括：

电解液，

正极极片，所述正极极片至少部分浸渍于所述电解液中；

隔膜，位于所述正极极片的一侧，且至少部分浸渍于所述电解液中，以及

权利要求 11 所述的负极极片，所述负极极片设置于所述隔膜背离所述正极极片的一侧且至少部分浸渍于所述电解液中。

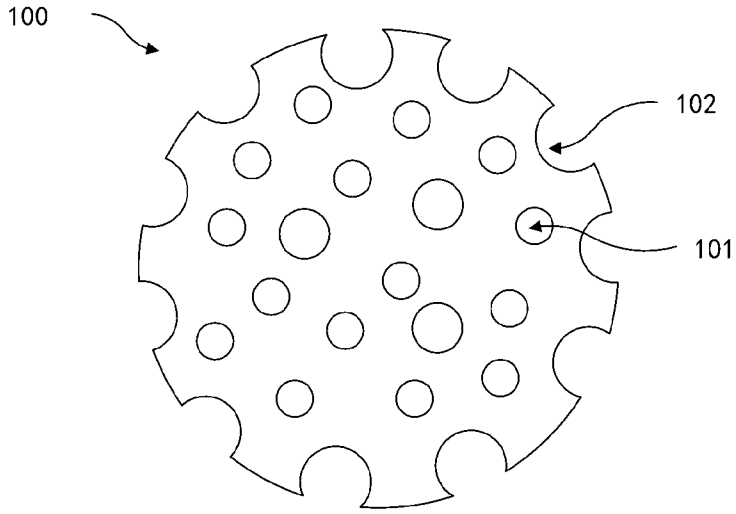


图 1

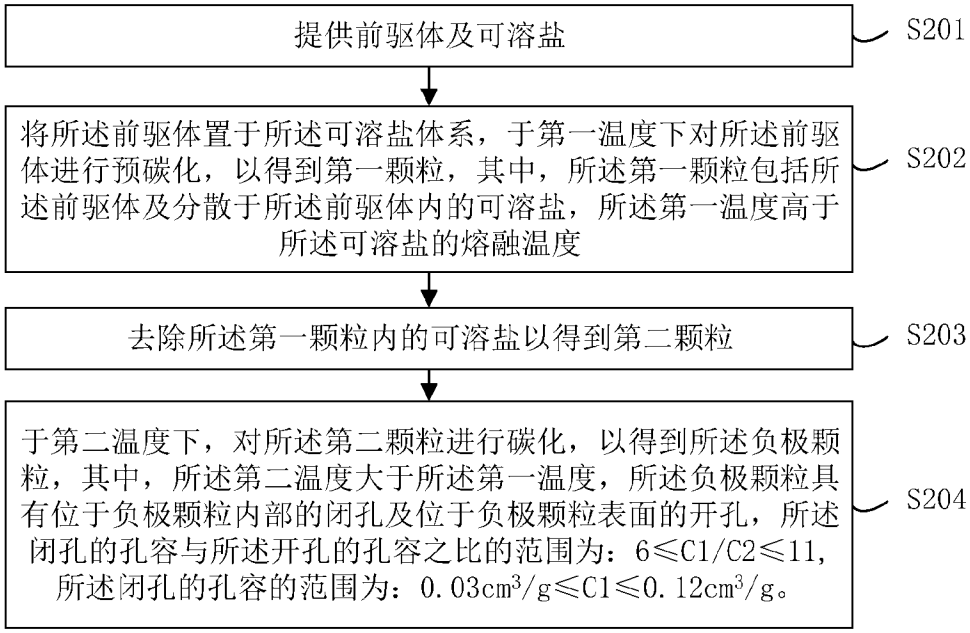

提供前驱体及可溶盐
S201
将所述前驱体置于所述可溶盐体系，于第一温度下对所述前驱体进行预碳化，以得到第一颗粒，其中，所述第一颗粒包括所述前驱体及分散于所述前驱体内的可溶盐，所述第一温度高于所述可溶盐的熔融温度
S202
去除所述第一颗粒内的可溶盐以得到第二颗粒
S203
于第二温度下，对所述第二颗粒进行碳化，以得到所述负极颗粒，其中，所述第二温度大于所述第一温度，所述负极颗粒具有位于负极颗粒内部的闭孔及位于负极颗粒表面的开孔，所述闭孔的孔容与所述开孔的孔容之比的范围为：6≤C1/C2≤11，所述闭孔的孔容的范围为：0.03cm³/g≤C1≤0.12cm³/g。
S204

图 2

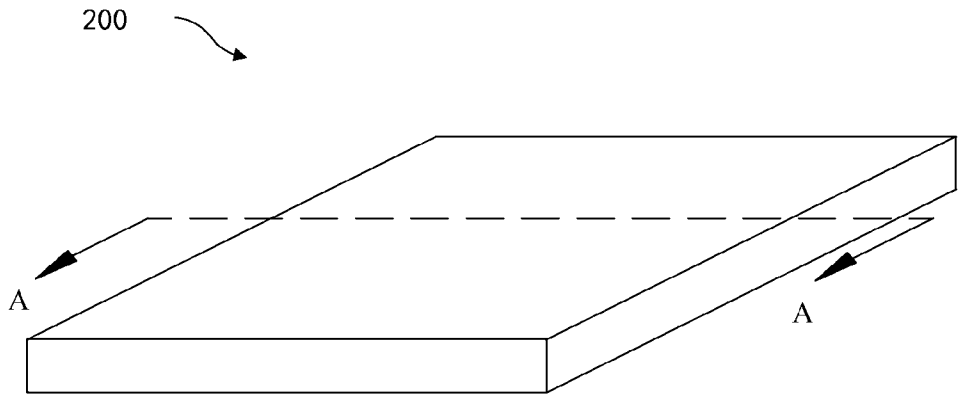

200
A
A

图 3

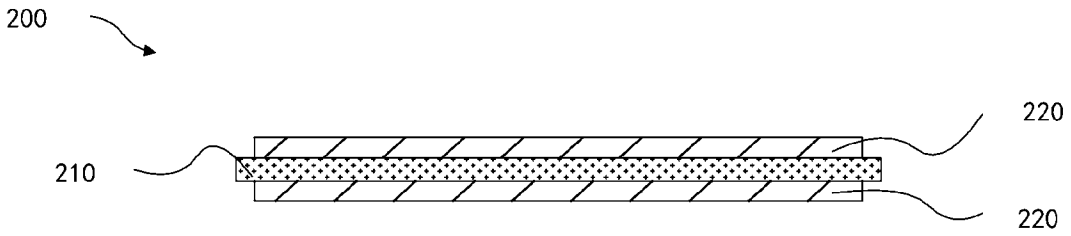


图 4

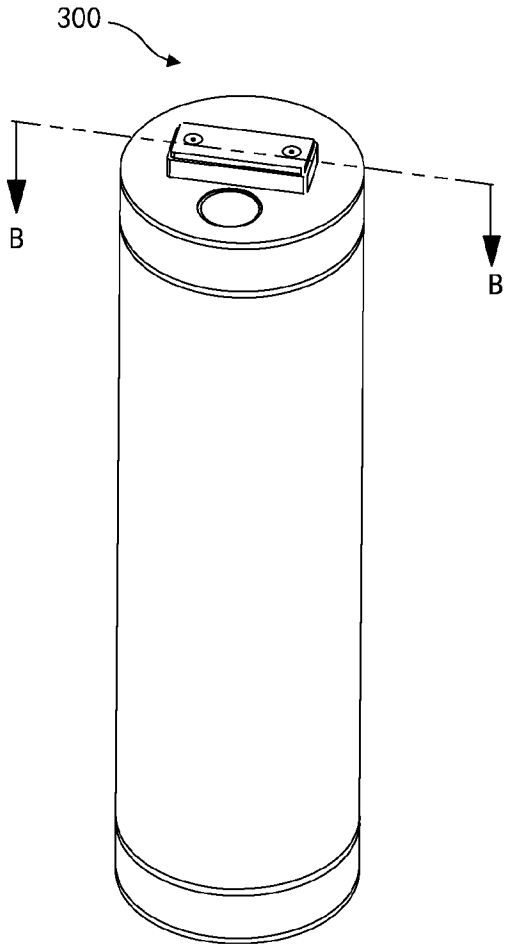


图 5

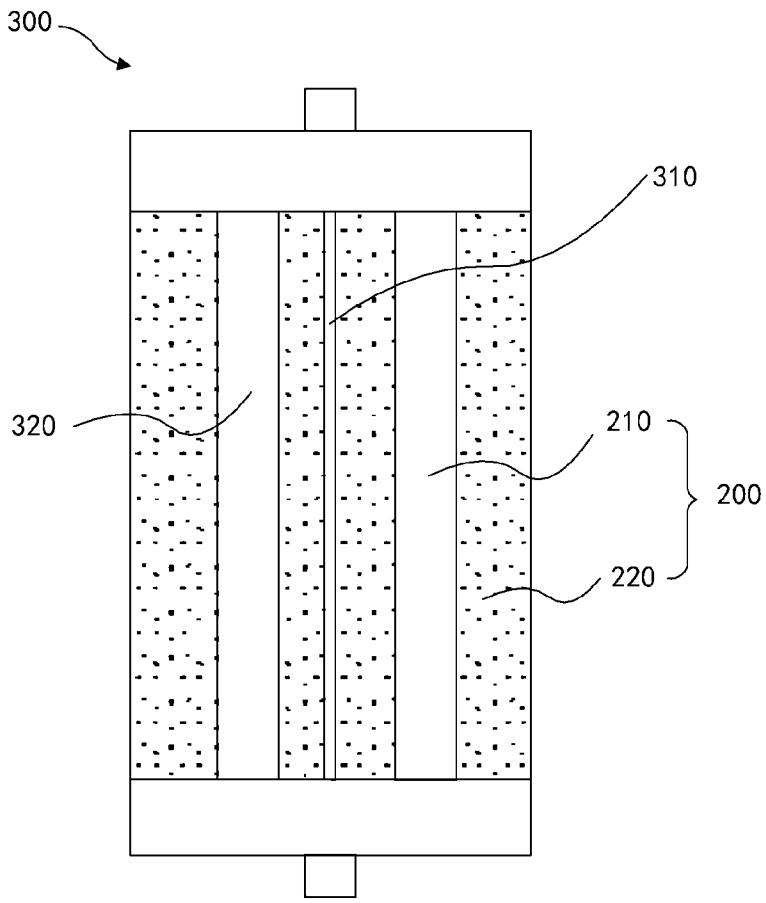


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2024/072970

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(2006.01)i; H01M4/583(2010.01)i; H01M4/133(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC:H01M4/-; H01M10/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 电池, 硬炭, 硬碳, 负极, 阴极, 开孔, 闭孔, 孔容, 体积, battery, cathode, negative, electrode, hard, carbon, volume, close+, open+, pore, hole

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116314729 A (XIAMEN HAICHEN ENERGY STORAGE TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 June 2023 (2023-06-23) claims 1-12	1-12
A	CN 106450321 A (GS ENERGY CORP.) 22 February 2017 (2017-02-22) description, paragraphs [0011]-[0131]	1-12
A	CN 115172746 A (BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD. et al.) 11 October 2022 (2022-10-11) description, paragraphs [0071]-[0112]	1-12
A	CN 105247713 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 13 January 2016 (2016-01-13) entire description	1-12
A	CN 114792782 A (LANXI ZHIDE NEW ENERGY MATERIALS CO., LTD.) 26 July 2022 (2022-07-26) entire description	1-12

☑ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"D" document cited by the applicant in the international application

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
26 March 2024	**03 April 2024**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 115849332 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 28 March 2023 (2023-03-28) entire description	1-12
A	US 2021202929 A1 (NGK INSULATORS, LTD.) 01 July 2021 (2021-07-01) entire description	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/072970

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	116314729	A	23 June 2023	None			
CN	106450321	A	22 February 2017	KR	20170016711	A	14 February 2017
CN	115172746	A	11 October 2022	None			
CN	105247713	A	13 January 2016	US	2016104889	A1	14 April 2016
				US	9755237	B2	05 September 2017
				WO	2014188722	A1	27 November 2014
				JPWO	2014188722	A1	23 February 2017
				JP	6323814	B2	16 May 2018
CN	114792782	A	26 July 2022	None			
CN	115849332	A	28 March 2023	None			
US	2021202929	A1	01 July 2021	JPWO	2020090470	A1	30 September 2021
				JP	7061688	B2	28 April 2022
				WO	2020090470	A1	07 May 2020

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2024/072970

A. 主题的分类

H01M4/36(2006.01)i；H01M4/583(2010.01)i；H01M4/133(2010.01)i；H01M10/0525(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:H01M4/-; H01M10/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNTXT，ENTXTC，DWPI，CNKI：电池，硬炭，硬碳，负极，阴极，开孔，闭孔，孔容，体积，battery，cathode，negative，electrode，hard，carbon，volume，close+，open+，pore，hole

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
PX	CN 116314729 A (厦门海辰储能科技股份有限公司) 2023年6月23日 (2023 - 06 - 23) 权利要求1-12	1-12
A	CN 106450321 A (GS爱能吉股份有限公司) 2017年2月22日 (2017 - 02 - 22) 说明书第[0011]-[0131]段	1-12
A	CN 115172746 A (贝特瑞新材料集团股份有限公司等) 2022年10月11日 (2022 - 10 - 11) 说明书第[0071]-[0112]段	1-12
A	CN 105247713 A (松下知识产权经营株式会社) 2016年1月13日 (2016 - 01 - 13) 说明书全文	1-12
A	CN 114792782 A (兰溪致德新能源材料有限公司) 2022年7月26日 (2022 - 07 - 26) 说明书全文	1-12
A	CN 115849332 A (广东工业大学) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书全文	1-12
A	US 2021202929 A1 (NGK INSULATORS LTD.) 2021年7月1日 (2021 - 07 - 01) 说明书全文	1-12

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2024年3月26日	2024年4月3日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 范燕迪 电话号码 (+86) 010-53962275

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/072970

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	116314729	A	2023年6月23日	无			
CN	106450321	A	2017年2月22日	KR	20170016711	A	2017年2月14日
CN	115172746	A	2022年10月11日	无			
CN	105247713	A	2016年1月13日	US	2016104889	A1	2016年4月14日
				US	9755237	B2	2017年9月5日
				WO	2014188722	A1	2014年11月27日
				JPWO	2014188722	A1	2017年2月23日
				JP	6323814	B2	2018年5月16日
CN	114792782	A	2022年7月26日	无			
CN	115849332	A	2023年3月28日	无			
US	2021202929	A1	2021年7月1日	JPWO	2020090470	A1	2021年9月30日
				JP	7061688	B2	2022年4月28日
				WO	2020090470	A1	2020年5月7日