

(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
2022 年 7 月 7 日 (07.07.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/140982 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/134 (2010.01) H01M 4/38 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/140378

(22) 国际申请日: 2020 年 12 月 28 日 (28.12.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED)
[CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 廖群超 (LIAO, Qunchao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京柏杉松知识产权代理事务所 (普通合伙) (PATENTSINO IP FIRM); 中国北京市西城区北三环中路27号商厦大厦413室, Beijing 100029 (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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, 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, 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))。

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE SHEET, ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING NEGATIVE ELECTRODE SHEET, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 发明名称: 一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置及电子装置

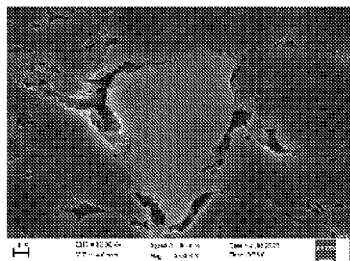


图 1

(57) Abstract: The present application provides a negative electrode sheet, an electrochemical device comprising the negative electrode sheet, and an electronic device. As a negative electrode material layer of the negative electrode sheet contains silicon-based particles and graphite particles, pores are produced in the silicon-based particles, so that the porosity of the silicon-based particles α_1 and the silicon content B in the silicon-based particles satisfy $P = 0.5 \alpha_1 / (B - \alpha_1 B)$, $0.2 \leq P \leq 1.6$, and thus lithium intercalation expansion of the silicon-based particles can be effectively alleviated, thereby improving the cycle performance and solving the problem of expansion deformation of the electrochemical device.

(57) 摘要: 本申请提供一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置和电子装置, 由于该负极极片的负极材料层中包含硅基颗粒和石墨颗粒, 在该硅基颗粒内制造孔隙, 使硅基颗粒的孔隙率 α_1 与硅基颗粒中硅含量B满足 $P = 0.5 \alpha_1 / (B - \alpha_1 B)$, $0.2 \leq P \leq 1.6$, 能够有效缓解硅基颗粒的嵌锂膨胀, 从而改善电化学装置的循环性能和膨胀变形的问题。

WO 2022/140982 A1

一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置及电子装置

技术领域

5 本申请涉及电化学领域，具体涉及一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置及电子装置。

背景技术

10 锂离子二次电池具有储能密度大、开路电压高、自放电率低、循环寿命长、安全性好等优点，广泛应用于电能储存、移动电子设备、电动汽车和航天航空设备等各个领域。随着移动电子设备和电动汽车进入高速发展阶段，市场对锂离子二次电池的能量密度、安全性、循环性能和使用寿命等都提出了越来越高的要求。

由于硅基材料的理论容量达到 4200mAh/g，是目前已知具有最高理论容量的负极材料，同时硅储量丰富，价格低廉，因此，目前锂离子二次电池中的负极极片往往使用硅基材料作为下一代高克容量负极材料。但硅基材料在脱嵌锂过程中体积变化率高达 300%以上，容易使负极材料破裂和脱落，从而影响锂离子二次电池的电化学性能。

15 发明内容

本申请的目的在于提供一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置及电子装置，以改善电化学装置的电化学性能。

需要说明的是，在以下内容中，以锂离子电池作为电化学装置的例子来解释本申请，但是本申请的电化学装置并不仅限于锂离子电池。

20 具体技术方案如下：

本申请的第一方面提供了一种负极极片，其包含负极材料层，该负极材料层包含硅基颗粒和石墨颗粒，该硅基颗粒包含硅元素和碳元素；硅基颗粒的孔隙率 α_1 与硅基颗粒中硅含量 B 满足： $P=0.5\alpha_1/(B-\alpha_1B)$ ， $0.2 \leq P \leq 1.6$ ；其中，硅基颗粒的孔隙率 α_1 为 15%至 60%，硅基颗粒中硅含量 B 为 20wt%至 60wt%。

25 在本申请中，“硅基颗粒的孔隙率 α_1 ”是指，硅基颗粒中孔隙的体积与硅基颗粒总体积的百分比。

在本申请的一种实施方案中，负极极片孔隙率 α_2 与硅含量 B 满足： $P=0.5\alpha_1/(B-\alpha_1B)$ ，

-2-

0.2≤P≤1.6。例如，P值的下限值可以包括以下数值中：0.2、0.4、0.5或0.8；P值的上限值可以包括以下数值中：1.1、1.5或1.6。当P值小于0.2时，硅基颗粒中预留的孔隙难以缓冲纳米硅的嵌锂体积膨胀，碳质材料的机械强度难以承受巨大的膨胀应力，将导致硅基颗粒结构碎裂，恶化其电化学性能；当P值大于1.6时，硅基颗粒中预留的孔隙过大，将
5 恶化碳质材料的机械抗压强度，导致硅基颗粒在加工时容易破裂，暴露出大量的新鲜界面，恶化其首次效率和循环性能，降低锂离子电池的能量密度。因此，将P值控制在上述范围内，能够有效改善锂离子电池的能量密度、循环性能和抗膨胀性能。

本申请中，硅基颗粒的孔隙率 α_1 为15%至60%。例如，硅基颗粒的孔隙率 α_1 的下限值可以包括以下数值中：15%、16%、18%、25%、32%或34%；硅基颗粒的孔隙率 α_1 的
10 上限值可以包括以下数值中：38%、43%、45%、47%、56%或60%。当硅基颗粒的孔隙率 α_1 小于15%时，预留的空间难以缓冲纳米硅的嵌锂体积膨胀，碳质材料的机械强度难以承受巨大膨胀应力，将导致硅基颗粒结构破裂，恶化其电化学性能；当硅基颗粒的孔隙率 α_1 大于60%时，孔隙过大，碳质材料的抗压强度降低，导致硅基颗粒在加工时容易破裂，恶化其电化学性能。

本申请中，硅基颗粒中硅含量B为20wt%至60wt%，例如，硅含量B的下限值可以包含以下数值中：20wt%或40wt%；硅含量B的上限值可以包含以下数值中：45wt%或60wt%。当硅含量B小于20wt%时，负极材料层的克容量小；当硅含量B大于60wt%时，硅基颗粒在脱嵌锂过程中体积变化率加快，会产生更多SEI，加速消耗锂离子电池中的锂离子和电解液，显著增加锂离子电池的阻抗。
15

本申请中，硅基颗粒可以包含硅元素和碳元素，硅基颗粒还可以包含氧元素、氮元素、磷元素、硫元素等。本申请对硅基颗粒的种类没有特别限定，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包括纳米硅、硅纳米硅、硅碳、纳米氧化硅或硅-金属合金等中的至少一种。
20

整体而言，本申请提供的负极极片包含负极材料层，该负极材料层包含硅基颗粒和石墨颗粒。在硅基颗粒内制造孔隙，使硅基颗粒的孔隙率 α_1 与硅基颗粒中硅含量B满足：
25 $P=0.5\alpha_1/(B-\alpha_1B)$ ，0.2≤P≤1.6，能够有效缓解硅基颗粒的嵌锂膨胀，从而改善锂离子电池的循环性能和膨胀变形的问题。

在本申请的一种实施方案中，负极极片孔隙率 α_2 为15%至41%，例如，负极极片孔隙率 α_2 的下限值可以包括以下数值中：15%、19%或28%；负极极片孔隙率 α_2 的上限值可以包括以下数值中：28%、29%、35%或41%。当负极极片孔隙率 α_2 小于15%时，电解液难

—3—

以充分浸润，会增加锂离子的传输距离，恶化锂离子电池的动力学；当负极极片孔隙率 α_2 大于 41% 时，锂离子电池在循环中容易出现硅基颗粒和石墨颗粒间接触失效，导致循环性能恶化、降低锂离子电池的能量密度。

5 在本申请中，“负极极片孔隙率 α_2 ”是指，负极极片中各种颗粒间孔隙的体积与负极极片总体积的百分比。

在本申请中，硅基颗粒内和负极极片的孔隙各自独立地包含孔径小于 2nm 的微孔、孔径为 2nm 至 50nm 的介孔或大于 50nm 的大孔。在本申请中，对上述微孔、介孔和大孔的数量没有特别限定，只要能够实现本申请目的即可。

10 在本申请的一种实施方案中，硅基颗粒的孔隙率 α_1 与所述负极极片孔隙率 α_2 之和 α 满足： $45\% < \alpha < 90\%$ 。例如，硅基颗粒的孔隙率 α_1 与负极极片孔隙率 α_2 之和 α 的下限值可以包括以下数值中：43%、46%、47%、51%、53%、60%、62%或 67%；硅基颗粒的孔隙率 α_1 与负极极片孔隙率 α_2 之和 α 的上限值可以包括以下数值中：71%、72%、73%、88%或 89%。当负极极片孔隙率 α_2 和硅基颗粒的孔隙率 α_1 之和 α 控制在上述范围时，锂离子电池的循环性能和抗膨胀性能得到显著提升。

15 在本申请的一种实施方案中，负极材料层中硅基颗粒的含量为 3wt% 至 80wt%。例如，负极材料层中硅基颗粒的含量的下限值可以包括以下数值中：3wt%、10wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%或 40wt%；负极材料层中硅基颗粒的含量的上限值可以包括以下数值：45wt%、55wt%、60wt%、70wt%或 80wt%。通过将负极材料层中硅基颗粒的含量控制在上述范围内，使负极材料层保持高克容量，从而提升锂离子电池的能量密度。

20 在本申请中，对负极材料层中石墨颗粒的含量没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，负极材料层中石墨颗粒的含量可以为 20wt% 至 97wt%，负极材料层中石墨颗粒的含量的下限值可以包括以下数值中：20wt%、25wt%、30wt%或 40wt%，负极材料层中石墨颗粒的含量的上限值可以包括以下数值中：50wt%、60wt%、70wt%、80wt%或 90wt%。通过将负极材料层中石墨颗粒的含量控制在上述范围内，使负极材料层增强导电性，减少其与电解液的接触，减少 SEI 的产生。

25

在本申请的一种实施方案中，硅基颗粒采用拉曼测试的 D 峰与 G 峰的峰强比值为 0.2 至 3；所述 D 峰为硅基颗粒的拉曼光谱中位移范围为 1255cm^{-1} 至 1355cm^{-1} 的峰，所述 G 峰为硅基颗粒的拉曼光谱中位移范围为 1575cm^{-1} 至 1600cm^{-1} 的峰。当硅基颗粒采用拉曼

测试的 D 峰与 G 峰的峰强比值控制在上述范围内时,硅基颗粒的碳质材料有足够的孔隙缺陷,有利于抑制其在循环过程中的膨胀变形,从而提高负极极片的抗膨胀性能和循环性能。

在本申请的一种实施方案中,硅基颗粒表面存在碳材料,本申请对碳材料的种类没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,碳材料可以包含无定形碳、碳纳米管、
5 碳纳米粒子、气相沉积碳纤维或石墨烯等中的至少一种。在本申请的一些实施例中,碳纳米管可以包含单壁碳纳米管或多壁碳纳米管中的至少一种。本申请对硅基颗粒表面存在碳材料的制备方法没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可。在本申请中,对碳材料的含量没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,可以为硅基颗粒的 0.01wt%至 1wt%,例如,0.01wt%、0.1wt%、0.5wt%或 1wt%。通过使硅基颗粒表面存在碳材料,有
10 利于提升硅基颗粒表面的界面稳定性,以束缚硅基颗粒的偏移,也可以有效缓解硅基颗粒体积膨胀收缩引起的结构破坏,避免产生新鲜界面,从而改善负极极片的循环性能和膨胀变形。

在本申请的一种实施方案中,硅基颗粒表面存在高分子材料,本申请对高分子材料的种类没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,例如,高分子材料可以包含聚偏氟乙
15 烯(PVDF)、羧甲基纤维素(CMC)、羧甲基纤维素钠(CMC-Na)、聚乙烯基吡咯烷酮(PVP)、聚丙烯酸、聚丁苯橡胶及其衍生物等中的至少一种。在本申请的一些实施例中,高分子材料可以包含羧甲基纤维素钠、聚乙烯基吡咯烷酮、聚偏氟乙烯和聚丙烯酸钠(PAANa)。本申请对硅基颗粒表面存在高分子材料的制备方法没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可。在本申请中,对高分子材料的含量没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可,
20 可以为硅基颗粒的 0wt%至 0.4wt%,例如,0wt%、0.025wt%、0.15wt%或 0.4wt%。

在本申请的一种实施方案中,硅基颗粒的平均粒径 Dv_{50} 小于 $20\mu\text{m}$ 。当硅基颗粒的平均粒径 Dv_{50} 大于 $20\mu\text{m}$ 时,在负极极片加工过程中容易出现划痕等问题,同时减少颗粒间的相互接触位点从而影响负极极片的循环性能。通过控制本申请硅基颗粒的平均粒径 Dv_{50} 在上述范围内,能够改善负极极片的循环性能。在本申请中,对石墨颗粒的粒径没有
25 特别限定,只要能够实现本申请目的即可。

在本申请的一种实施方案中,硅基颗粒的比表面积小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。当硅基颗粒的比表面积大于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 时,硅基颗粒的比表面积过大,副反应会影响锂离子电池的性能,同时需要消耗更高比例的粘结剂,会造成负极材料层与负极集流体之间粘结力的降低,内阻增长率较高。在本申请中,对石墨颗粒比表面积的大小没有特别限定,只要能够实现本申请目的

即可。

本申请的负极极片的压实密度为 1.0g/cm^3 至 1.9g/cm^3 ，能够使锂离子电池具有高能量密度。

5 在本申请中，对负极极片中包含的负极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包含铜箔、铜合金箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜或复合集流体等。在本申请中，对负极集流体和负极材料层的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，负极集流体的厚度为 $6\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ ，负极材料层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 至 $120\mu\text{m}$ 。本申请中，负极极片的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，负极极片的厚度为 $50\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$ 。

10 任选地，所述负极极片还可以包含导电层，所述导电层位于负极集流体和负极材料层之间。所述导电层的组成没有特别限制，可以是本领域常用的导电层。所述导电层包括导电剂和粘结剂。

本申请中的正极极片没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，正极极片通常包含正极集流体和正极材料层。其中，正极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包含铝箔、铝合金箔或复合集流体等。正极材料层包括正极活性材料，正极活性材料没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包含镍钴锰酸锂（811、622、523、111）、镍钴铝酸锂、磷酸铁锂、富锂锰基材料、钴酸锂、锰酸锂、磷酸锰铁锂或钛酸锂中的至少一种。在本申请中，正极集流体和正极材料层的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，正极集流体的厚度为 $8\mu\text{m}$ 至 $12\mu\text{m}$ ，正极材料层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 至 $120\mu\text{m}$ 。

任选地，所述正极极片还可以包含导电层，所述导电层位于正极集流体和正极材料层之间。所述导电层的组成没有特别限制，可以是本领域常用的导电层。所述导电层包括导电剂和粘结剂。

25 上述所述导电剂没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，导电剂可以包括导电炭黑（Super P）、碳纳米管（CNTs）、碳纤维、鳞片石墨、科琴黑或石墨烯等中的至少一种。上述所述粘结剂没有特别限制，可以使用本领域公知的任何粘结剂，只要能够实现本申请目的即可。例如，粘结剂可以包括聚丙烯醇、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸钾、聚丙烯酸锂、聚酰亚胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、丁苯橡胶（SBR）、聚乙烯醇（PVA）、聚偏

—6—

氟乙烯、聚四氟乙烯 (PTFE)、羧甲基纤维素或羧甲基纤维素钠 (CMC-Na) 等中的至少一种。例如, 粘结剂可选用丁苯橡胶 (SBR)。

在本申请中的隔离膜没有特别限制, 只要能够实现本申请目的即可。例如, 聚乙烯 (PE)、聚丙烯 (PP) 为主的聚烯烃 (PO) 类隔膜, 聚酯膜 (例如聚对苯二甲酸二乙酯 (PET) 膜)、
5 纤维素膜、聚酰亚胺膜 (PI)、聚酰胺膜 (PA), 氨纶或芳纶膜、织造膜、非织造膜(无纺布)、微孔膜、复合膜、隔膜纸、碾压膜、纺丝膜等中的至少一种。

例如, 隔离膜可以包括基材层和表面处理层。基材层可以为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜, 基材层的材料可以包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺等中的至少一种。任选地, 可以使用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯
10 无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。任选地, 基材层的至少一个表面上设置有表面处理层, 表面处理层可以是聚合物层或无机物层, 也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。

例如, 无机物层包括无机颗粒和粘结剂, 所述无机颗粒没有特别限制, 例如可以选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铅、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧
15 化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡等中的至少一种。所述粘结剂没有特别限制, 例如可以选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的一种或几种的组合。聚合物层中包含聚合物, 聚合物的材料包括聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯
20 酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯或聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)等中的至少一种。本申请的锂离子电池还包括电解质, 电解质可以是凝胶电解质、固态电解质和电解液中的一种或多种, 电解液包括锂盐和非水溶剂。

在本申请一些实施方案中, 锂盐可以包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiSiF_6 、 LiBOB 或二氟硼酸锂中的
25 至少一种。举例来说, 锂盐可以选用 LiPF_6 , 因为它可以给出高的离子导电率并改善循环特性。

非水溶剂可为碳酸酯化合物、羧酸酯化合物、醚化合物、其它有机溶剂或它们的组合。上述碳酸酯化合物可为链状碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物、氟代碳酸酯化合物或其组合。上述链状碳酸酯化合物的实例为碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二丙

—7—

酯 (DPC)、碳酸甲丙酯 (MPC)、碳酸乙丙酯 (EPC)、碳酸甲乙酯 (MEC) 及其组合。环状碳酸酯化合物的实例为碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸亚丁酯 (BC)、碳酸乙烯基亚乙酯 (VEC) 及其组合。氟代碳酸酯化合物的实例为碳酸氟代亚乙酯 (FEC)、碳酸 1,2-二氟亚乙酯、碳酸 1,1-二氟亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸 1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸 1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸 1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟-2-甲基亚乙酯、碳酸三氟甲基亚乙酯及其组合。上述羧酸酯化合物的实例为甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯、己内酯及其组合。上述醚化合物的实例为二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃及其组合。上述其它有机溶剂的实例为二甲亚砜、1,2-二氧戊环、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三辛酯、和磷酸酯及其组合。

本申请还提供了一种电化学装置，包括负极极片，所述负极极片为上述任一实施方案所说的负极极片，该电化学装置具有良好的循环性能、抗膨胀性能、倍率性能和体积能量密度。

本申请的电化学装置没有特别限定，其可以包括发生电化学反应的任何装置。在一些实施例中，电化学装置可以包括，但不限于：锂金属二次电池、锂离子二次电池（锂离子电池）、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池等。

本申请还提供了一种电子装置，包含本申请实施方案中所述的电化学装置，该电子装置具有良好的循环性能、抗膨胀性能、倍率性能和体积能量密度。

本申请的电子装置没有特别限定，其可以是用于现有技术中已知的任何电子装置。在一些实施例中，电子装置可以包括，但不限于，笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携 CD 机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

电化学装置的制备过程为本领域技术人员所熟知的，本申请没有特别的限制。例如电

—8—

化学装置可以通过以下过程制造：将正极极片和负极极片经由隔离膜重叠，并根据需要将其卷绕、折叠等操作后放入壳体内，将电解液注入壳体并封口，其中所用的隔离膜为本申请提供的上述隔离膜。此外，也可以根据需要将防过电流元件、导板等置于壳体中，从而防止电化学装置内部的压力上升、过充放电。

- 5 本申请提供一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置和电子装置，由于该负极极片的负极材料层中包含硅基颗粒和石墨颗粒，在该硅基颗粒内制造孔隙，使硅基颗粒的孔隙率 α_1 与硅基颗粒中硅含量 B 满足 $P=0.5\alpha_1/(B-\alpha_1B)$, $0.2 \leq P \leq 1.6$ ，能够有效缓解硅基颗粒的嵌锂膨胀，从而改善电化学装置的循环性能和膨胀变形的问题。

附图说明

- 10 为了更清楚地说明本申请和现有技术的技术方案，下面对实施例和现有技术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。

图 1 为本申请一种实施方案的负极极片断面 SEM（扫描电子显微镜）图；

图 2 为图 1 放大倍数的 SEM 图。

附图标记：10.硅基颗粒内的孔隙；20.负极极片的孔隙。

15 具体实施方式

为使本申请的目的、技术方案、及优点更加清楚明白，以下参照附图和实施例，对本申请进一步详细说明。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所获得的所有其他技术方案，都属于本申请保护的范围。

- 20 需要说明的是，本申请的具体实施方式中，以锂离子电池作为电化学装置的例子来解释本申请，但是本申请的电化学装置并不仅限于锂离子电池。

图 1 示出了本申请一种实施方案中的负极极片断面 SEM 图，图 2 为图 1 放大倍数的 SEM 图，参见图 2，硅基颗粒内的孔隙 10 为硅基颗粒内部的孔隙，负极极片的孔隙 20 是指负极材料层中各种颗粒间的孔隙。

25 实施例

以下，举出实施例及对比例来对本申请的实施方式进行更具体地说明。各种的试验及

评价按照下述的方法进行。另外，只要无特别说明，“份”、“%”为质量基准。

测试方法和设备：

硅基颗粒的孔隙率测试：

5 采用扫描电镜透射模式（STEM）拍摄硅基颗粒的界面，并使用所得到的 STEM 像来测定孔隙率。具体的：将 STEM 图片采用 Image J 软件对图片阈值（threshold）做二值化处理，根据比例尺标定尺寸后，利用分析粒子（Analyze Particles）统计孔隙的面积，获得面积占比，即为硅基颗粒的孔隙率 α_1 ；在极片中取任意 20 个以上的硅基颗粒进行相同的测试，取平均值。

硅基颗粒中硅含量的测试：

10 将硅基颗粒切片，使用 EDS（X 射线能谱分析）线性扫描测试元素质量百分比均值。

负极极片孔隙率测试：

15 采用同一模具冲切 50 片半径为 d 的负极极片，使用万分尺分别测量每片极片的厚度 h ，并装入 AccuPyc 1340 仪器的样品仓中，在密闭的样品仓中采用氦气（He）对极片进行填充，由此利用波尔定律 $PV=nRT$ 测得极片的真体积 V 。测试完成后清点小圆片的数量，计算出样品的表观体积 $\pi d^2 \times 50 \times h$ 。最后通过如下公式获得负极极片的孔隙率 α_2 ： $\alpha_2 = 1 - V / \pi d^2 \times 50 \times h$ 。

比表面积测试：

20 在恒温低温（-199℃至-193℃）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。

$$\text{BET 公式: } \frac{p}{w(P_0-p)} = \frac{1}{W_m C} + (C-1)/(W_m C) \cdot P/P_0$$

其中：W---相对压力（ P/P_0 ）下固体样品所吸附的气体的质量，单位 cm^3/g ；

Wm---铺满一单分子层的气体饱和吸附量，单位 cm^3/g ；

C---与第一层吸附热和凝聚热有关的常数；

25 斜率： $(C-1)/(W_m C)$ ，截距： $1/W_m C$ ，总比表面积： $(W_m \times N \times A_{cs}/M)$ ；

— 10 —

比表面积: $S = St/m$, 其中 m 为样品质量, Acs : 每个 N_2 分子的所占据的平均面积 $16.2 \text{ \AA}^2$ 。

称取 1.5g 至 3.5g 粉末样品装入 TriStar II 3020 的测试测试样品管中, 200 °C 脱气 120 min 后进行测试。

负极材料层克容量测试方法:

- 5 采用扣式电池测试负极材料层克容量。将组装的扣式电池在 25 °C 恒温环境下, 静置 5min, 按照 0.05C 放电至 0.005V, 静置 5min, 采用 20 μ A 放电至 0.005V, 两步放电容量之和为 D_0 , 静置 5min 后, 按照 0.1C 充电至 2.0V, 此时的充电容量即为 C_0 , 首次充电效率即为 $C_0/D_0 \times 100\%$ 。

负极极片压实密度测试:

- 10 利用冲片机在负极极片上冲切面积为 S 的小圆片, 称量其质量为 M_1 , 用万分尺测量其厚度为 H_1 ; 采用同样的冲片机冲切相同面积 S 的集流体, 并称量其质量 M_2 , 用万分尺测量其厚度为 H_2 ; 其负极压实密度为: $(M_1 - M_2) / (H_1 - H_2) / S$ 。

粒度测试:

- 15 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 5 分钟, 利用激光散射粒度仪 MasterSizer 2000 测试粒度分布。

Dv_{50} 为颗粒采用激光散射粒度仪测试得到的体积基准分布中累计 50% 的直径。

粉末材料扣式电池测试方法:

- 20 将实施例得到的负极活性材料、导电炭黑与粘结剂 PAA (改性聚丙烯酸) 按照质量比 80: 10: 10 加入去离子水中, 经过搅成浆料, 利用刮刀涂覆形成厚度 100 μ m 的涂层, 在真空干燥箱中约 85 °C 经过 12 小时烘干后, 利用在干燥环境中用冲压机切成直径为 1 cm 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。用蓝电 (LAND) 系列电池测试测试对电池进行充放电测试, 测试其充放电容量。

- 25 首先采用 0.05C 放电至 0.005V, 静置 5 分钟后, 用 50 μ A 放电至 0.005V, 再静置 5 分钟后, 用 10 μ A 放电至 0.005V, 得到材料的首次嵌锂容量; 然后用 0.1C 充电至 2V, 得到首次脱锂容量。最终, 用首次脱锂容量比上首次嵌锂容量即为材料的首次效率。

循环性能测试：

测试温度为 25/45℃，以 0.7C 恒流充电到 4.4V，恒压充电到 0.025C，静置 5 分钟后以 0.5C 放电到 3.0V。以此步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%的圈数记为锂离子电池的室温循环性能，以 45℃循环截至到 80%的圈数记为锂离子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而得到材料的循环性能。

放电倍率测试：

在 25℃下，以 0.2C 放电到 3.0V，静置 5min，以 0.5C 充电到 4.45V，恒压充电到 0.05C 后静置 5 分钟，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。

锂离子电池满充膨胀率测试：

用螺旋千分尺测试半充时新鲜锂离子电池的厚度，循环至 400 圈 (cls) 时，锂离子电池处于满充状态下，再用螺旋千分尺测试此时锂离子电池的厚度，与初始半充时新鲜锂离子电池的厚度对比，即可得此时满充锂离子电池膨胀率。

能量密度计算：

将锂离子电池在 25℃下充电至 4.45V 后，用激光测厚仪测试锂离子电池的长、宽、高，得到锂离子电池的体积 (V)，再采用 0.2C 放电至 3V，得到锂离子电池放电容量(C)和平均电压平台(U)，其体积能量密度(ED)可通过如下公式计算得到： $ED=C \times U/V$ 。

20 实施例 1**<负极活性材料的制备>**

将孔隙率为 38%的多孔碳材料放置到密闭的含有含硅的气体反应器中，加热到 500℃并保温 4h，冷却后经过筛分、除磁即可得到硅基颗粒的孔隙率 α_1 为 16%的硅基颗粒，其中，硅基颗粒的含碳量为 60wt%，硅基颗粒中硅含量 B 为 40wt%。

25 <负极极片的制备>

将上述制备得到的负极活性材料、石墨颗粒和纳米导电炭黑按照质量比 30:66.5:3.5

— 12 —

混合，得到第一混合物；将第一混合物与粘结剂 PAA 按照质量比 95:5 加入去离子水中，调配成为固含量为 45% 的浆料，并搅拌均匀得到第一混合浆料；将第一混合浆料均匀涂覆在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的负极集流体铜箔的一个表面上，在空气干燥性中 120°C 条件下经过 2min 烘干，得到涂层重量为 $7.5\text{mg}/\text{cm}^2$ 的单面涂布负极活性材料的负极极片。以上步骤完成后，

5 即已完成负极极片的单面涂布；然后，在该负极极片的另一个表面上重复以上步骤，即得到双面涂布负极活性材料的负极极片，冷压完成后，即得到负极极片孔隙率 α_2 为 15% 的负极极片，将极片裁切成 $41\text{mm}\times 61\text{mm}$ 的规格待用。

<正极极片的制备>

将正极活性材料钴酸锂 (LiCoO_2)、导电炭黑 (Super P)、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按照重量比 97.5:1.0:1.5 进行混合，加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为溶剂，调配成为固含量为 75% 的浆料，并搅拌均匀。将浆料均匀涂覆在厚度为 $10\mu\text{m}$ 的正极集流体铝箔的一个表面上， 90°C 条件下烘干，得到涂层厚度为 $110\mu\text{m}$ 的正极极片。以上步骤完成后，即完成正极极片的单面涂布。之后，在该正极极片的另一个表面上重复以上步骤，即得到双面涂布正极活性材料的正极极片。涂布完成后，将极片裁切成 $38\text{mm}\times 58\text{mm}$ 的规格待用。

10

15 <电解液的制备>

在干燥氩气气氛中，将有机溶剂碳酸乙烯酯 (EO)、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯以质量比 $\text{EC}:\text{EMC}:\text{DEC}=30:50:20$ 混合得到有机溶液，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.15Mol/L 的电解液。

<隔离膜的制备>

将氧化铝与聚偏氟乙烯依照质量比 90:10 混合并将其溶入到去离子水中以形成固含量为 50% 的陶瓷浆料。随后采用微凹涂布法将陶瓷浆料均匀涂布到多孔基材 (聚乙烯，厚度 $7\mu\text{m}$ ，平均孔径为 $0.073\mu\text{m}$ ，孔隙率为 26%) 的其中一面上，经过干燥处理以获得陶瓷涂层与多孔基材的双层结构，陶瓷涂层的厚度为 $50\mu\text{m}$ 。

20

将聚偏二氟乙烯 (PVDF) 与聚丙烯酸酯依照质量百分比 96:4 混合并将其溶入到去离子水中以形成固含量为 50% 的聚合物浆料。随后采用微凹涂布法将聚合物浆料均匀涂布到上述陶瓷涂层与多孔基材双层结构的两个表面上，经过干燥处理以获得隔离膜，其中聚合物浆料形成的单层涂层厚度为 $2\mu\text{m}$ 。

25

<锂离子电池的制备>

将上述制备得到的正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正极和负极中间已起到隔离的作用，卷绕得到电极组件。将电极组件置于铝塑膜包装袋中，干燥后注入电解液，经过真空封装、静置、化成、脱气、切边等工序得到锂离子电池。

5 实施例 2、实施例 3、实施例 4、实施例 5、实施例 6、实施例 7、实施例 8、实施例 9、实施例 10、实施例 11、实施例 12、实施例 13、实施例 14、实施例 15、实施例 16 和实施例 17 中，<负极活性材料的制备>、<负极极片的制备>、<正极极片的制备>、<电解液的制备>、<隔离膜的制备>及<锂离子电池的制备>的制备步骤均与实施例 1 相同，相关制备参数的变化如表 1 中所示：

表 1

实施例	硅基颗粒的孔隙率 α_1	负极极片孔隙率 α_2	硅基颗粒的含碳量 (wt%)	硅基颗粒中硅含量 B (wt%)
1	16%	15%	60	40
2	25%	15%	60	40
3	38%	15%	60	40
4	47%	15%	60	40
5	56%	15%	60	40
6	38%	15%	80	20
7	38%	15%	40	60
8	32%	15%	55	45
9	32%	19%	55	45
10	32%	28%	55	45
11	32%	35%	55	45
12	32%	41%	55	45
13	15%	28%	55	45
14	18%	28%	55	45
15	34%	28%	55	45
16	45%	28%	55	45
17	60%	28%	55	45

10 实施例 18

<负极活性材料的制备>

1) 将孔隙率为 38%的多孔碳材料放置到密闭的含有含硅的气体反应器中，加热到 500℃并保温 4h，冷却后经过筛分、除磁即可得到硅基颗粒的孔隙率 α_1 为 16%的硅基颗粒，其

中，硅基颗粒的含碳量为 60wt%，硅基颗粒中硅含量 B 为 40wt%。

2) 将 1) 中得到的硅基颗粒加入到含有羧甲基纤维素钠 (CMC-Na) 分散剂的单壁碳纳米管 (SCNT) 中分散 2h，直至形成均匀的混合溶液，喷雾干燥得到粉末，破碎，400 目过筛得到负极材料，其中，硅基颗粒：SCNT：羧甲基纤维素钠的质量比为 99.75:0.1:0.15。

5 <负极极片的制备>、<正极极片的制备>、<电解液的制备>、<隔离膜的制备>、<锂离子电池的制备>，与实施例 2 相同。

10 实施例 19、实施例 20、实施例 21、实施例 22、实施例 23、实施例 24、实施例 25、实施例 26、实施例 27、实施例 28、实施例 29、实施例 30、实施例 31、实施例 32 和实施例 33 中，<负极活性材料的制备>、<负极极片的制备>、<正极极片的制备>、<电解液的制备>、<隔离膜的制备>及<锂离子电池的制备>的制备步骤均与实施例 18 相同，相关制备参数的变化如表 2 中所示：

表 2

实施例	硅基颗粒的孔隙率 α_1	负极极片孔隙率 α_2	硅基颗粒的含碳量 (wt%)	硅基颗粒中硅含量 B (wt%)	碳材料种类	分散剂种类	硅基颗粒：碳材料：分散剂的质量百分比
18	16%	15%	60	40	SCNT	CMC-Na	99.75:0.1:0.15
19	16%	15%	60	40	多壁碳纳米管 (MCNT)	CMC-Na	99.75:0.1:0.15
20	16%	15%	60	40	SCNT: MCNT=1:1	CMC-Na	99.75:0.1:0.15
21	16%	15%	60	40	/	CMC-Na	99.85:0.0:0.15
22	16%	15%	60	40	SCNT	CMC-Na	99.84:0.01:0.15
23	16%	15%	60	40	SCNT	CMC-Na	99.35:0.5:0.15
24	16%	15%	60	40	SCNT	CMC-Na	98.85:1.0:0.15
25	16%	15%	60	40	SCNT	聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)	99.75:0.1:0.15
26	16%	15%	60	40	SCNT	聚偏氟乙烯 (PVDF)	99.75:0.1:0.15
27	16%	15%	60	40	SCNT	聚丙烯酸钠 (PAANa)	99.75:0.1:0.15
28	16%	15%	60	40	SCNT	/	99.9:0.1:0.0
29	16%	15%	60	40	SCNT	CMC-Na	99.5:0.1:0.4
30	16%	15%	60	40	SCNT	CMC-Na	99.875:0.1:0.025

31	16%	15%	60	40	无定形碳	/	99.9:0.1:0.0
32	16%	15%	60	40	气相沉积碳纤维	/	99.9:0.1:0.0
33	16%	15%	60	40	石墨烯	/	99.9:0.1:0.0

注：表 2 中的 “/” 表示不存在该对应制备参数。

对比例 1、对比例 2、对比例 3、对比例 4、对比例 5 和对比例 6 中，<负极活性材料的制备>、<负极极片的制备>、<正极极片的制备>、<电解液的制备>、<隔离膜的制备>及<锂离子电池的制备>的制备步骤均与实施例 1 相同，相关制备参数的变化如表 3 中所示：

5 表 3

对比例	硅基颗粒的孔隙率 α_1	负极极片孔隙率 α_2	硅基颗粒的含碳量 (wt%)	硅基颗粒中硅含量 B (wt%)
1	8%	15%	60	40
2	60%	15%	60	40
3	32%	10%	55	45
4	32%	62%	55	45
5	5%	28%	55	45
6	67%	28%	55	45

实施例 1、实施例 2、实施例 3、实施例 4、实施例 5、实施例 6、实施例 7、对比例 1、对比例 2 的制备参数如表 4 所示：

表 4

	P 值	硅基颗粒的孔隙率 α_1	硅基颗粒中硅含量 B (wt%)	比表面积 (m ² /g)
实施例 1	0.2	16%	40	3.6
实施例 2	0.4	25%	40	6.5
实施例 3	0.8	38%	40	10.3
实施例 4	1.1	47%	40	15.4
实施例 5	1.6	56%	40	20.5
实施例 6	1.5	38%	20	13.3
实施例 7	0.5	38%	60	4.3
对比例 1	0.1	8%	40	3.2
对比例 2	1.9	60%	40	47.7

实施例 1、实施例 2、实施例 3、实施例 4、实施例 5、实施例 6、实施例 7、对比例 1、对比例 2 的测试结果如表 5 所示：

表 5

	25℃循环 截至 400 圈的容量 保持率	45℃循环 截至 200 圈的容量 保持率	25℃循环 截至 400 圈的变形 率	45℃循环 截至 200 圈的变形 率	体积能量 密度 (Wh/L)
实施例 1	83.6%	82.5%	10.3%	10.4%	786
实施例 2	88.9%	87.6%	8.2%	8.3%	792
实施例 3	92.4%	91.5%	6.3%	7.1%	816
实施例 4	91.3%	88.6%	6.3%	7.0%	782
实施例 5	90.3%	87.1%	6.2%	6.7%	770
实施例 6	93.3%	92.1%	6.0%	6.2%	752
实施例 7	87.7%	86.3%	9.6%	9.3%	806
对比例 1	76.4%	74.6%	12.6%	11.8%	770
对比例 2	81.3%	78.6%	11.3%	11.0%	750

实施例 8、实施例 9、实施例 10、实施例 11、实施例 12、实施例 13、实施例 14、实施例 15、实施例 16、实施例 17、对比例 3、对比例 4、对比例 5、对比例 6 的制备参数如表 6 所示：

5

表 6

	硅基颗粒 的孔隙率 α_1	负极极片 孔隙率 α_2	硅基颗粒 中硅含量 B (wt%)	克容量 (mAh/g)	负极极片 压实密度 (g/cm ³)
实施例 8	32%	15%	45	500	1.78
实施例 9	32%	19%	45	500	1.75
实施例 10	32%	28%	45	500	1.68
实施例 11	32%	35%	45	500	1.63
实施例 12	32%	41%	45	500	1.61
实施例 13	15%	28%	45	500	1.57
实施例 14	18%	28%	45	500	1.68
实施例 15	34%	28%	45	500	1.68
实施例 16	45%	28%	45	500	1.68
实施例 17	60%	28%	45	500	1.68
对比例 3	32%	10%	45	500	1.83
对比例 4	32%	62%	45	500	1.41
对比例 5	5%	28%	45	500	1.68
对比例 6	67%	28%	45	500	1.68

实施例 8、实施例 9、实施例 10、实施例 11、实施例 12、实施例 13、实施例 14、实施例 15、实施例 16、实施例 17、对比例 3、对比例 4、对比例 5、对比例 6 的测试结果如

表 7 所示:

表 7

	25℃循环 截至 400 圈的容量 保持率	45℃循环 截至 200 圈的容量 保持率	25℃循环 截至 400 圈的变形 率	45℃循环 截至 200 圈的变形 率	体积能量 密度 (Wh/L)
实施例 8	85.1%	84.3%	10.1%	10.5%	799
实施例 9	87.6%	85.1%	8.7%	8.9%	798
实施例 10	91.6%	90.3%	6.7%	7.1%	816
实施例 11	90.5%	89.5%	6.8%	7.4%	795
实施例 12	88.6%	86.3%	7.4%	7.9%	782
实施例 13	87.3%	83.4%	10.1%	10.7%	795
实施例 14	89.4%	85.5%	8.8%	9.7%	797
实施例 15	91.6%	90.3%	7.1%	7.4%	817
实施例 16	90.5%	88.1%	6.9%	7.5%	777
实施例 17	91.2%	89.7%	6.7%	7.3%	763
对比例 3	75.6%	75.2%	12.5%	13.8%	776
对比例 4	77.3%	74.3%	11.7%	13.3%	743
对比例 5	74.6%	75.1%	12.6%	13.8%	745
对比例 6	76.3%	75.8%	11.3%	12.4%	742

实施例 2、实施例 18、实施例 19、实施例 20、实施例 21、实施例 22、实施例 23、实施例 24、实施例 25、实施例 26、实施例 27、实施例 28、实施例 29、实施例 30、实施例 31、实施例 32、实施例 33 的制备参数如表 8 所示:

表 8

	碳材料种类	碳材料含量	分散剂种类	分散剂含量
实施例 2	/	/	/	/
实施例 18	SCNT	0.10%	CMC-Na	0.15%
实施例 19	MCNT	0.10%	CMC-Na	0.15%
实施例 20	SCNT: MCNT=1:1	0.10%	CMC-Na	0.15%
实施例 21	SCNT	0.00%	CMC-Na	0.15%
实施例 22	SCNT	0.01%	CMC-Na	0.15%
实施例 23	SCNT	0.50%	CMC-Na	0.15%
实施例 24	SCNT	1.00%	CMC-Na	0.15%
实施例 25	SCNT	0.10%	PVP	0.15%
实施例 26	SCNT	0.10%	PVDF	0.15%
实施例 27	SCNT	0.10%	PAANa	0.15%
实施例 28	SCNT	0.10%	0	0

— 18 —

实施例 29	SCNT	0.10%	CMC-Na	0.4%
实施例 30	SCNT	0.10%	CMC-Na	0.025%
实施例 31	无定形碳	0.10%	0	0
实施例 32	气相沉积碳纤维	0.10%	0	0
实施例 33	石墨烯	0.10%	0	0

注：表 8 中的“/”表示不存在该对应制备参数。

5 实施例 2、实施例 18、实施例 19、实施例 20、实施例 21、实施例 22、实施例 23、实施例 24、实施例 25、实施例 26、实施例 27、实施例 28、实施例 29、实施例 30、实施例 31、实施例 32、实施例 33 的测试结果如表 9 所示：

表 9

	25℃循环截 至 400 圈的 容量保持率	45℃循环截 至 200 圈的 容量保持率	25℃循环截 至 400 圈的 变形率	45℃循环截 至 200 圈的 变形率	倍率性 能 (2C)
实施例 2	91.4%	90.6%	6.7%	8.5%	87.7%
实施例 18	93.6%	91.3%	6.6%	8.0%	87.5%
实施例 19	92.1%	89.2%	6.9 %	8.2%	87.6%
实施例 20	92.7%	90.2%	6.8 %	8.5%	87.0%
实施例 21	90.5%	88.4%	6.7 %	9.9%	84.8%
实施例 22	93.7%	91.5%	6.5%	8.4%	87.6%
实施例 23	93.8%	91.7%	6.9 %	8.3%	88.1%
实施例 24	无法加工				
实施例 25	91.4%	88.5%	7.9 %	9.3%	84.1%
实施例 26	91.6%	90.4%	7.6 %	8.9%	84.6%
实施例 27	92.3%	90.8%	7.3 %	8.4%	85.3%
实施例 28	89.7%	86.5%	8.8 %	10.1%	85.4%
实施例 29	92.4%	90.1%	8.0 %	9.3%	81.6%
实施例 30	92.6%	90.3%	6.9%	8.4%	87.6%
实施例 31	91.5%	91.0%	6.6%	8.0%	87.7%
实施例 32	92.8%	91.3%	6.7%	8.0%	88.1%
实施例 33	92.6%	91.8%	6.6%	7.9 %	88.9%

10 从实施例 1、实施例 2、实施例 3、实施例 4、实施例 5 和对比例 1、对比例 2 可以看出，硅含量 B 一定的情况下，负极材料层的克容量没有显著差异，随着硅基颗粒的孔隙率 α_1 的增加，硅基颗粒的比表面积逐渐增大。从实施例 3、实施例 6、实施例 7 可以看出，硅基颗粒中硅含量 B 的变化，导致 P 值的变化，会影响负极材料层的克容量和硅基颗粒的比表面。

通过实施例 1、实施例 2、实施例 3、实施例 4、实施例 5、实施例 6、实施例 7 和对比例 1、对比例 2 可以发现，当 P 值过小时，硅基颗粒内部预留的孔隙难以缓冲纳米硅的嵌锂体积膨胀，此时碳质材料的机械强度难以承受巨大膨胀应力，导致硅基颗粒结构碎裂，恶化锂离子电池的电化学性能；当 P 值过大时，硅基颗粒内部预留的孔隙过大，不仅恶化碳质材料的机械抗压强度，硅基颗粒在加工时容易碎裂，暴露出大量新鲜界面，恶化锂离子电池首次效率和循环性能，而且降低锂离子电池的整体能量密度。当 P 值在本申请限定范围内时，能够有效提升锂离子电池的循环性能、抗膨胀性能以及体积能量密度，此时的硅基颗粒既能有一定的空间供硅嵌锂膨胀，又能兼顾其结构的稳定和加工性。

从实施例 8、实施例 9、实施例 10、实施例 11、实施例 12 和对比例 3、对比例 4 可以看出，当硅基颗粒的孔隙率一定时，负极极片孔隙率过低，锂离子电池的循环性能和膨胀性能显著恶化，这是由于硅基颗粒内部的孔隙不能完全缓解硅嵌锂时的体积膨胀，需要依靠负极极片孔隙率进一步缓解硅的嵌锂膨胀；此外，体积膨胀使电解液难以充分浸润，会增加锂离子的传输距离，恶化锂离子电池的动力学。当负极极片孔隙率过高时，负极材料层的颗粒间缝隙过大，颗粒间接触面积降低，会减少锂离子的嵌入点，且锂离子电池在循环中容易出现脱模的情况，造成锂离子电池循环性能、抗膨胀性能以及动力学的显著恶化，此外，负极极片的压实密度降低，锂离子电池的体积能量密度也显著降低。

从实施例 13、实施例 14、实施例 15、实施例 16、实施例 17 和对比例 7、对比例 8 可以看出，当负极极片孔隙率一定时，硅基颗粒的孔隙率过低，锂离子电池的循环性能和膨胀性能出现显著的恶化，这是由于硅基颗粒内部预留的空间难以缓冲纳米硅的嵌锂体积膨胀，此时碳质材料的机械强度难以承受巨大膨胀应力，容易导致硅基颗粒结构在循环过程中碎裂。当硅基颗粒的孔隙率过高时，碳质材料的抗压强度降低，导致硅基颗粒在加工时容易碎裂，恶化电性能，且随着极片压密的降低，锂离子电池的体积能量密度也随之降低。

通过实施例 8、实施例 9、实施例 10、实施例 11、实施例 12、实施例 13、实施例 14、实施例 15、实施例 16、实施例 17 可以看出，锂离子电池中负极极片孔隙率和硅基颗粒的孔隙率的合理搭配，能够更加有效地改善锂离子电池的循环性能和抗膨胀性能、提高其体积能量密度。

从实施例 18、实施例 19、实施例 20、实施例 21、实施例 22、实施例 23、实施例 24、实施例 25、实施例 26、实施例 27、实施例 28、实施例 29、实施例 30、实施例 31、实施例 32、实施例 33 与实施例 2 对比，在硅基颗粒表面添加含量为 0.1wt% 的 SCNT 可显著提

—20—

升循环性能,添加0.1wt%的MCNT对循环性能有轻微提升,添加0.05wt%的SCNT和0.05wt%的MCNT对循环性能有一定提升。实施例18、实施例21、实施例22、实施例23、实施例24改变了SCNT的添加量,控制SCNT添加量 $\leq 0.5\%$ 可有效提升循环性能,但SCNT添加量达到0.5 wt %时,循环性能相对于0.1 wt %添加量提升不明显,反而对首次效率有恶化; SCNT添加量达到1 wt %时,过多的SCNT导致浆料无法加工。实施例18、实施例25、实施例26、实施例27对比不同分散剂,不添加分散剂,SCNT无法分散效果差,循环性能和锂离子电池变形恶化; PVP和PVDF作为分散剂,相对于CMC-Na和PAANa的循环性能有轻微恶化。实施例18、实施例28、实施例29、实施例30改变了分散剂的添加量,分散剂量为0.4 wt %时,分散效果提升,但分散剂过多会恶化倍率性能;分散剂量为0.025 wt %时,分散效果差,循环性能和倍率性能相对于含量为0.15 wt %的分散剂会有恶化。实施例28、实施例31、实施例32、实施例33对比不同碳材料包覆,从结果上看CNT和石墨烯包覆效果最好,这是由于包覆CNT和石墨烯后,不仅增加了材料的电子导电率,同时可以增加材料间的接触位点,减少因为接触失效导致的循环衰减。

综合上述分析可知,本申请提供的负极极片,能够显著改善电化学装置的循环性能和膨胀变形的问题。

以上所述仅为本申请的较佳实施例,并不用以限制本申请,凡在本申请的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请保护的范围之内。

权 利 要 求

1. 一种负极极片，其包含负极材料层，所述负极材料层包含硅基颗粒和石墨颗粒，所述硅基颗粒包含硅元素和碳元素；

5 所述硅基颗粒的孔隙率 α_1 与所述硅基颗粒中硅含量 B 满足： $P=0.5\alpha_1/(B-\alpha_1B)$ ， $0.2\leq P\leq 1.6$ ；

其中，所述硅基颗粒的孔隙率 α_1 为 15%至 60%，所述硅基颗粒中硅含量 B 为 20wt%至 60wt%。

2. 根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述负极极片孔隙率 α_2 为 15%至 41%。

10 3. 根据权利要求 2 所述的负极极片，其中，所述硅基颗粒的孔隙率 α_1 与所述负极极片孔隙率 α_2 之和 α 满足： $45\%<\alpha<90\%$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述负极材料层中硅基颗粒的含量为 3wt%至 80wt%。

5. 根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述硅基颗粒采用拉曼测试的 D 峰与 G 峰的峰强比值为 0.2 至 3；

15 所述 D 峰为硅基颗粒的拉曼光谱中位移范围为 1255cm^{-1} 至 1355cm^{-1} 的峰，所述 G 峰为硅基颗粒的拉曼光谱中位移范围为 1575cm^{-1} 至 1600cm^{-1} 的峰。

6. 根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述硅基颗粒表面存在碳材料，所述碳材料包含无定形碳、碳纳米管、碳纳米粒子、气相沉积碳纤维或石墨烯中的至少一种。

7. 根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述硅基颗粒的平均粒径 D_{v50} 小于 $20\mu\text{m}$ 。

20 8. 根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述硅基颗粒的比表面积小于 $50\text{m}^2/\text{g}$ 。

9. 一种电化学装置，其包含权利要求 1 至 8 中任一权利要求所述的负极极片。

10. 一种电子装置，其包含权利要求 9 中所述的电化学装置。

— 1/1 —

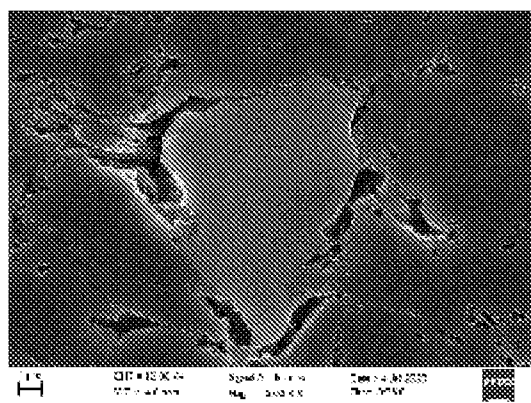


图 1

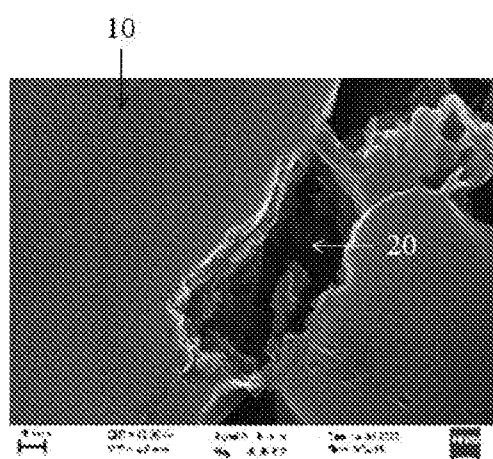


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/140378

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)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)

H01M

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, CNKI, CNABS, DWPI, SIPOABS: 负极, 硅, 石墨, 碳, 孔隙率, 含量, 比例, anode, carbon, silicon, Si, porosity, ratio, graphite

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107204431 A (BYD COMPANY LTD.) 26 September 2017 (2017-09-26) description, paragraphs 0015-0034	1-10
A	CN 108199023 A (JILIN UNIVERSITY et al.) 22 June 2018 (2018-06-22) entire document	1-10
A	CN 109273680 A (SICHUAN X-DANFU ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 January 2019 (2019-01-25) entire document	1-10
A	CN 106876665 A (NANCHANG RESEARCH INSTITUTE, SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS (SINANO), CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 20 June 2017 (2017-06-20) entire document	1-10
A	US 2016118655 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 28 April 2016 (2016-04-28) entire document	1-10



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

“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

10 June 2021

Date of mailing of the international search report

27 September 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/140378

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107204431	A	26 September 2017	CN	107204431	B	21 February 2020
CN	108199023	A	22 June 2018	None			
CN	109273680	A	25 January 2019	CN	109273680	B	20 October 2020
CN	106876665	A	20 June 2017	CN	106876665	B	02 August 2019
US	2016118655	A1	28 April 2016	CN	105264698	A	20 January 2016
				WO	2014192225	A1	04 December 2014
				KR	20160011633	A	01 February 2016
				JP	2014229583	A	08 December 2014
				JP	6100610	B2	22 March 2017

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/140378

A. 主题的分类 H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)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) H01M 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, CNKI, CNABS, DWPI, SIPOABS: 负极, 硅, 石墨, 碳, 孔隙率, 含量, 比例, anode, carbon, silicon, Si, porosity, ratio, graphite																				
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 107204431 A (比亚迪股份有限公司) 2017年 9月 26日 (2017 - 09 - 26) 说明书第0015-0034段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108199023 A (吉林大学 等) 2018年 6月 22日 (2018 - 06 - 22) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109273680 A (四川西丹孚能源科技有限公司) 2019年 1月 25日 (2019 - 01 - 25) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106876665 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2017年 6月 20日 (2017 - 06 - 20) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2016118655 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2016年 4月 28日 (2016 - 04 - 28) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 107204431 A (比亚迪股份有限公司) 2017年 9月 26日 (2017 - 09 - 26) 说明书第0015-0034段	1-10	A	CN 108199023 A (吉林大学 等) 2018年 6月 22日 (2018 - 06 - 22) 全文	1-10	A	CN 109273680 A (四川西丹孚能源科技有限公司) 2019年 1月 25日 (2019 - 01 - 25) 全文	1-10	A	CN 106876665 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2017年 6月 20日 (2017 - 06 - 20) 全文	1-10	A	US 2016118655 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2016年 4月 28日 (2016 - 04 - 28) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	CN 107204431 A (比亚迪股份有限公司) 2017年 9月 26日 (2017 - 09 - 26) 说明书第0015-0034段	1-10																		
A	CN 108199023 A (吉林大学 等) 2018年 6月 22日 (2018 - 06 - 22) 全文	1-10																		
A	CN 109273680 A (四川西丹孚能源科技有限公司) 2019年 1月 25日 (2019 - 01 - 25) 全文	1-10																		
A	CN 106876665 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2017年 6月 20日 (2017 - 06 - 20) 全文	1-10																		
A	US 2016118655 A1 (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 2016年 4月 28日 (2016 - 04 - 28) 全文	1-10																		
☐ 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 “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 2021年 6月 10日		国际检索报告邮寄日期 2021年 9月 27日																		
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国 北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		受权官员 尹朝丽 电话号码 62411670																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/140378

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	107204431	A	2017年 9月 26日	CN 107204431 B	2020年 2月 21日
CN	108199023	A	2018年 6月 22日	无	
CN	109273680	A	2019年 1月 25日	CN 109273680 B	2020年 10月 20日
CN	106876665	A	2017年 6月 20日	CN 106876665 B	2019年 8月 2日
US	2016118655	A1	2016年 4月 28日	CN 105264698 A	2016年 1月 20日
				WO 2014192225 A1	2014年 12月 4日
				KR 20160011633 A	2016年 2月 1日
				JP 2014229583 A	2014年 12月 8日
				JP 6100610 B2	2017年 3月 22日