

(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
2023 年 11 月 9 日 (09.11.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/213122 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/078541

(22) 国际申请日: 2023 年 2 月 27 日 (27.02.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202210486710.4 2022年5月6日 (06.05.2022) CN

(71) 申请人: 株式会社村田制作所 (**MURATA MANUFACTURING CO., LTD.**) [JP/JP]; 日本京都府长冈京市东神足 1 丁目 10 番 1 号, Kyoto 〒617-8555 (JP)。

(72) 发明人: 及

(71) 申请人 (仅对 LC): 周燕 (**ZHOU, Yan**) [CN/CN]; 中国上海市黄浦区湖滨路 150 号企业天地 5 号楼 11 层, Shanghai 200021 (CN)。

(72) 发明人: 王丽 (**WANG, Li**); 中国上海市黄浦区湖滨路 150 号企业天地 5 号楼 11 层, Shanghai 200021 (CN)。李于利 (**LI, Yuli**); 中国上海市黄浦区湖滨路 150 号企业天地 5 号楼 11 层, Shanghai 200021 (CN)。

(74) 代理人: 北京康信知识产权代理有限公司 (**KANGXIN PARTNERS, P.C.**); 中国北京市海淀区知春路甲 48 号盈都大厦 A 座 16 层, Beijing 100098 (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, 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,

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE PLATE FOR LITHIUM BATTERY, AND LITHIUM-ION SECONDARY BATTERY COMPRISING SAME

(54) 发明名称: 用于锂电池的负极片及包含其的锂离子二次电池

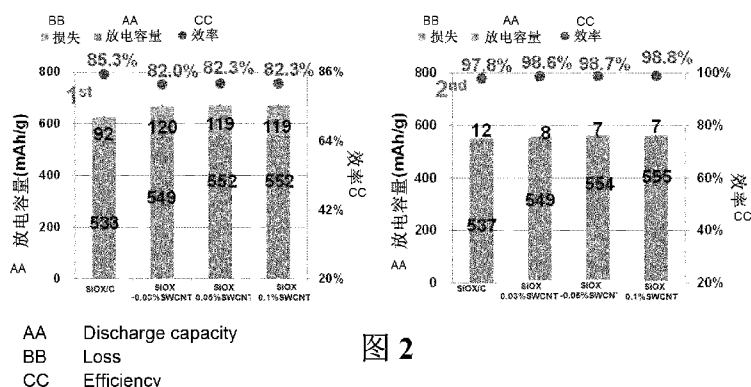


图 2

(57) **Abstract:** The present application provides a negative electrode plate for a lithium battery, and a lithium-ion secondary battery comprising same. Specifically, the present invention provides a negative electrode plate for a lithium battery, and a lithium-ion secondary battery comprising the negative electrode plate. The negative electrode plate comprises a current collector and a negative electrode material, wherein the negative electrode material comprises graphite, silicon monoxide SiOx, which is not coated with carbon, and a conductive agent containing carbon nanotubes, where $1.6 > x > 0$. By means of the negative electrode plate for a lithium battery and the lithium-ion secondary battery comprising same in the present invention, the effect of improving the electrochemical performance of the lithium-ion secondary battery is achieved.

(57) **摘要:** 本申请提供了一种用于锂电池的负极片及包含其的锂离子二次电池。具体地, 本发明提供了一种用于锂电池的负极片, 该负极片包括集流体和负极材料, 该负极材料包含石墨、未经碳包覆的氧化亚硅 SiOx 和含有碳纳米管的导电剂, 其中 $1.6 > x > 0$, 以及包含该负极片的锂离子二次电池。通过本发明的用于锂电池的负极片及包含其的锂离子二次电池, 实现了改善锂离子二次电池的电化学性能的效果。

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))。

用于锂电池的负极片及包含其的锂离子二次电池

技术领域

本发明涉及锂离子二次电池领域，具体而言，涉及一种用于锂离子电池的负极片及包含其的锂离子二次电池。

5 背景技术

近年来，随着电子技术的不断更新，人们对用于支持电子设备的能源供应的电池装置的需求也在不断增加。现如今，需要能够存储更多电量且能够输出高功率的电池。传统铅酸电池以及镍氢电池等已经不能满足新型电子制品的需求。因此，锂电池引起了人们的广泛关注。在对锂电池的开发过程中，已经较为有效地提高了其容量和性能。

为了提高锂离子电池的能量密度，现有技术已经将石墨与氧化亚硅合并使用作为负极活性物质，使用的氧化亚硅为碳包覆的氧化硅。氧化亚硅经碳包覆后，在一定程度上提高了锂离子电池的首次效率及循环性能，但相应降低了电池的首次容量，增加了电池的负极膨胀效应且增加了材料成本，并且氧化亚硅碳包覆层的均匀性难以控制，导致电池负极与电解质的副反应增多。

发明内容

本发明的主要目的在于提供一种用于锂电池的负极片及包含其的锂离子二次电池，以解决使用现有技术的负极片导致锂离子电池的容量、循环性能下降，负极膨胀率较大的问题。

为了实现上述目的，根据本发明的一个方面，本发明提供了一种用于锂电池的负极片，该负极片包括集流体和负极材料，该负极材料包含石墨、未经碳包覆的氧化亚硅 SiO_x 和含有碳纳米管的导电剂，其中 $1.6 > x > 0$ 。

进一步地，在上述负极片中，氧化亚硅处于非晶态或低结晶态。

- 5 进一步地，在上述负极片中，氧化亚硅中的 SiO_2 的含量按摩尔计 $< 55\%$ （由 60% 改为 $< 55\%$ ）优选 $< 45\%$ 。

进一步地，在上述负极片中，当氧化亚硅处于低晶态时，氧化亚硅中的 Si 晶体的尺寸 $\leq 5\text{nm}$ ，优选 $\leq 1\text{nm}$ 。

- 10 进一步地，在上述负极片中，当氧化亚硅处于低晶态时，氧化亚硅中的 SiO_2 晶体的 XRD 在 2θ 为 $26-27^\circ$ 处的半峰宽 $< 1.5^\circ$ 。

进一步地，在上述负极片中，氧化亚硅的粒径 D_{50} 为 $1\mu\text{m} < D_{50} < 10\mu\text{m}$ ，并且当氧化亚硅的粒径 D_{50} 为 $4\mu\text{m} < D_{50} < 10\mu\text{m}$ 时，粒径 $< 2\mu\text{m}$ 的颗粒占 $20\%-50\%$ ，或者当氧化亚硅的粒径 D_{50} 为 $2\mu\text{m} < D_{50} < 4\mu\text{m}$ 时，粒径 $< 2\mu\text{m}$ 的颗粒占 $70\%-80\%$ 。

- 15 进一步地，在上述负极片中，氧化亚硅的比表面积为 $1-5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

进一步地，在上述负极片中，碳纳米管的长度为 $1-30\mu\text{m}$ ，直径为 $1-20\mu\text{m}$ ，其中碳纳米管的长径比为 $1:1-10:1$ ，优选 $3:1-10:1$ 。

进一步地，在上述负极片中，基于负极材料的总固体重量，碳纳米管在负极材料中的量为按重量计 $0.005\%-1\%$ ，优选 $0.02\%-0.2\%$ 。

- 20 进一步地，在上述负极片中，负极片中的石墨选自天然石墨、人造石墨或它们的混合物，并且石墨的 D/G 在 $0.04-1$ ，优选 $0.3-0.9$ 的范围内，

石墨的电导率在体密度为 $1.6-1.7\text{g/cm}^3$ 时 $>1\text{s/cm}$ ，在体密度为 $2.2-2.3\text{g/cm}^3$ 时 $>40\text{s/cm}$ 。

进一步地，在上述负极片中，负极片还包含粘结剂，该粘结剂包括 PVDF、PAA、SBR、CMC 类粘结剂或它们的组合，基于该负极材料的总
5 固体重量，该粘结剂在负极材料中的量为按重量计 2%-4%。

进一步地，在上述负极片中，导电剂还包括导电炭黑、导电石墨、气相生长碳纤维或它们的组合，基于该负极材料的总固体重量，导电剂在负极材料中的量为按重量计 1%-3%。

根据本发明的另一方面，提供了一种锂离子二次电池，包括正极片、
10 本发明的上述各个方面中的负极片、隔膜以及电解液。

通过本发明的用于锂离子电池的负极片及包含其的锂离子二次电池，实现了改善锂离子电池的电化学性能，尤其是容量、循环性能和膨胀率的效果。

附图说明

15 构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解，本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明，并不构成对本发明的不当限定。在附图中：

图 1 是根据本发明的未经碳包覆的氧化亚硅材料（右侧）与现有技术的碳包覆的氧化亚硅材料（左侧）在水中的分散性能对比的照片；

图 2 是显示含有现有技术的碳包覆的氧化亚硅材料的锂电池（左侧）与根据本发明的含有未经碳包覆的氧化亚硅材料（右侧）以及不同含量的碳纳米管的锂电池的首次和二次容量以及首次效率的图表。

图 3 是显示含有现有技术的碳包覆的氧化亚硅材料（左图和右图的最下面的折线 SiO_x/C ）的锂电池与根据本发明的含有未经碳包覆的氧化亚硅材料（左图和右图的上面三条折线 $\text{SiO}_x-0.1\%\text{SWCNT}$ 、 $\text{SiO}_x-0.05\%\text{SWCNT}$ 、 $\text{SiO}_x-0.03\%\text{SWCNT}$ ）以及不同含量的碳纳米管的锂电池在不同放电倍率下的容量和容量保持率的图表。

图 4 是显示含有现有技术的碳包覆的氧化亚硅材料（左图和右图的最下面的折线 SiO_x/C ）的锂电池与根据本发明的含有未经碳包覆的氧化亚硅材料（左图和右图的上面三条折线 $\text{SiO}_x-0.1\%\text{SWCNT}$ 、 $\text{SiO}_x-0.05\%\text{SWCNT}$ 、 $\text{SiO}_x-0.03\%\text{SWCNT}$ ）以及不同含量的碳纳米管的锂电池的循环性能的图表。

具体实施方式

需要说明的是，在不冲突的情况下，本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

如在背景技术部分中所说明的，现有技术将石墨与氧化亚硅合并使用作为锂电池的负极活性物质，现有技术使用的氧化亚硅为碳包覆的氧化硅。氧化亚硅经碳包覆后降低了首次容量，增加了电极的膨胀效应且增加了材料成本，并且碳包覆层的均匀性难以控制，导致与电解质的副反应增多。

针对上述问题，本发明提供了一种用于锂电池的负极片，其中活性物质氧化亚硅用未经包覆的氧化亚硅搭配少量导电性好的碳纳米管的混合

物来取代碳包覆的氧化亚硅材料，以改善现有技术中碳包覆的氧化亚硅材料的电化学性能。

根据本申请的一个典型的实施方式，提供了一种用于锂电池的负极片，该负极片包括集流体和负极材料，该负极材料包含石墨、未经碳包覆的氧化亚硅 SiO_x 和含有碳纳米管的导电剂，其中 $1.6 > x > 0$ 。

本发明人出乎意料地发现，在锂电池的负极材料中，未经碳包覆的氧化亚硅与碳纳米管的配合使用，大幅提高了电解液对于负极的浸润性，大大提高了锂电池的放电容量，倍率性能及循环性能，同时降低了电池成本。另外，未经碳包覆的氧化亚硅材料具有较小的比表面积和内部晶体硅尺寸，将其作为活性物质可以降低负极极片的膨胀并减少与电解质的副反应。

例如，如图 1 中所显示的，分别取 3g 碳包覆的氧化亚硅材料及未经碳包覆的氧化亚硅材料置于两个不同容器中，然后加入 30g 水搅拌至粉体分散开。观察粉体在水中的分散状态。在相同的浆料分散条件下，与现有技术的碳包覆的氧化亚硅材料相比，根据本发明的未经碳包覆的氧化亚硅在水中的分散性明显更好，不存在碳包覆的氧化亚硅在水中出现的结块团聚等问题。尽管不希望被理论束缚，但认为碳包覆的氧化亚硅表面的碳层为疏水性的，而未经碳包覆的氧化亚硅的疏水性弱于碳包覆的氧化亚硅，因此在水中分散性更好。改进负极材料的分散性有助于提高电池的电化学性能，电池的一致性及其安全性。另外，由于未经碳包覆的氧化亚硅与水的润湿性更好，由其制造的电极浆料具有较好的加工性和涂覆均匀性。

另外，由于不存在碳包覆层，根据本发明的未经碳包覆的氧化亚硅不存在因碳包覆层导致的首次容量下降，负极极片膨胀增加和副反应增加等问题。同时配合具有良好导电性的碳纳米管材料作为导电剂，相对于现有技术的碳包覆的氧化亚硅材料也提高了放电容量，倍率性能及循环性能。

在本申请的一些实施方式中，氧化亚硅处于非晶态或低结晶态。

在本申请的一些实施方式中，氧化亚硅中的 SiO_2 的含量按摩尔计 $<55\%$ ，优选 $<45\%$ 。

在优选的实施方式中，当氧化亚硅处于低晶态时，氧化亚硅中的 Si
5 晶体的尺寸 $\leq 5\text{nm}$ ，优选 $\leq 1\text{nm}$ 。

在优选的实施方式中，当氧化亚硅处于低晶态时，氧化亚硅中的 SiO_2 晶体的 XRD 在 2θ 为 $26-27^\circ$ 处的半峰宽 $<1.5^\circ$ 。

发明人发现，氧化亚硅材料中少量硅的存在可以提高电池的初始效率，少量二氧化硅的存在可以降低在电池充电过程中的膨胀，从而提高电池稳
10 定性和电池循环特性。然而，若氧化亚硅中的晶粒尺寸太大，则会导致显著的体积效应，其在电池中会导致负极极片膨胀加剧，进而影响电化学性能。同时，如二氧化硅的含量过多，则会降低电池的首次容量，效率及倍率性能。

在本申请的一些实施方式中，氧化亚硅的粒径 D_{50} 为 $1\mu\text{m} < D_{50} < 10\mu\text{m}$ ，
15 并且当氧化亚硅的粒径 D_{50} 为 $4\mu\text{m} < D_{50} < 10\mu\text{m}$ 时，粒径 $< 2\mu\text{m}$ 的颗粒占 $20\%-50\%$ ，或者当氧化亚硅的粒径 D_{50} 为 $2\mu\text{m} < D_{50} < 4\mu\text{m}$ 时，粒径 $< 2\mu\text{m}$ 的颗粒占 $70\%-80\%$ 。

发明人发现，在上述范围内的氧化亚硅的粒径可以缓解负极材料在电池充电过程中的膨胀，提高电池的循环寿命。如果粒径太大，则会导致显
20 著的体积效应，加剧在电池充电过程中的负极极片膨胀，如果粒径太小，则负极活性材料颗粒不易分散，其会影响浆料的分散性能，并且可能导致电池副反应增多。

在本申请的一些实施方式中，氧化亚硅的比表面积为 $1-5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

如上所述，本发明的未经碳包覆的氧化亚硅材料具有较小的比表面积，将其作为活性物质可以降低极片的膨胀以及与电解质的副反应。相反，当氧化亚硅的比表面积过大时，副反应会增多。

5 在本申请的一些实施方式中，碳纳米管的长度为 $1-30\mu\text{m}$ ，直径为 $1-20\mu\text{m}$ ，其中碳纳米管的长径比为 $1:1-10:1$ ，优选 $3:1-10:1$ 。

在优选的实施方式中，碳纳米管为单壁碳纳米管。

10 碳纳米管具有较强的导电性，其可以提高负极的导电性，同时其在锂离子电池中还具有优异的嵌锂性能。因此将碳纳米管用于本发明的负极材料可以改善电池的电化学性能。同时，若碳纳米管的长度过短，则不能很好地连接活性物质，无法有效地构筑导电网络，进而影响电化学性能；若碳纳米管长度过大且直径过小，则会发生团聚，影响其在负极浆料中的分散性能及电池的电化学性能。

15 在本申请的一些实施方式中，基于负极材料的总固体重量，碳纳米管在负极材料中的量为按重量计 $0.005\%-1\%$ ，优选 $0.02\%-0.2\%$ 。

如下文的实施例中详细描述，使用本发明范围内的量的碳纳米管与未包覆的氧化亚硅的组合（二者的混合物），可以改善电池的首次容量，第2圈的容量及效率，倍率及循环性能。

20 在本申请的一些实施方式中，负极片中的石墨选自天然石墨、人造石墨或它们的混合物，并且石墨的 D/G 在 $0.04-1$ ，优选 $0.3-0.9$ 的范围内，石墨的电导率在体密度为 $1.6-1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 时 $>1\text{s}/\text{cm}$ ，在体密度为 $2.2-2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 时 $>40\text{s}/\text{cm}$ 。其中石墨的 D/G 是指石墨的拉曼光谱的 D 峰（D-band）和 G

峰（G-band）的峰强度之比，其中石墨的拉曼光谱的 D 峰为石墨的 sp² 引起的无序化峰，源自石墨碳晶态边缘的振动，在波长 1360⁻¹ 附近；石墨的拉曼光谱的 G 峰是体相晶态石墨的典型拉曼峰，在波长 1585cm⁻¹ 附近，其是石墨晶体的基本振动模式。

5 在本申请的一些实施方式中，负极浆料中还包含粘结剂，该粘结剂包括 PVDF、PAA、SBR、CMC 类粘结剂或它们二种以上的任意组合，基于该负极材料的总固体重量，该粘结剂在负极材料中的量为按重量计 2%-4%。

10 在本申请的一些实施方式中，导电剂还包括导电炭黑、导电石墨、气相生长碳纤维或它们的组合，基于该负极材料的总固体重量，导电剂在负极材料中的量为按重量计 1%-3%。

根据本方面的另一个典型的实施方式，提供了一种锂离子二次电池，包括正极片、本发明的上述各个方面中的负极片、隔膜以及电解液。

在本发明的具体的实施方式中，本发明的锂离子二次电池通过以下步骤制备。

15

负极片的制备：将负极活性物质、导电剂、粘结剂和溶剂搅拌以制备负极浆料。然后将负极浆料涂布到负极集电体上，干燥并冲压成型以形成负极片。

电解液的配制：将有机溶剂、锂盐和添加剂混合以制备电解液。

20 电池组装：将制备的负极片，隔膜，锂片，电池壳依次叠放并注入 100ml 电解液，封口后组装为半电池。

以下结合具体实施例对本发明作进一步详细描述，这些实施例不应理解为用来限制本发明所要求保护的范围。

制备实施例

通过以下步骤制备实施例中使用的锂离子电池。

- 负极极片的浆料由活性物质、粘结剂、导电剂、溶剂等组成。以固体重量计，活性物质占比 95%-97%，粘结剂 2%-4%，导电剂 1%-3%。活性物质由 75%-95%的石墨与 5%-25%的本发明的氧化亚硅。石墨为天然石墨或人造石墨或两者的混合物。采用的石墨的 D/G 为 0.04-1，优选 0.3-0.9；石墨的电导率满足：在体密度为 1.6-1.7g/cm³ 时电导率>1s/cm，体密度为 2.2-2.3 g/cm³ 时电导率>40s/cm。粘结剂为丁苯橡胶(SBR)，聚丙烯酸(PAA)，聚酰亚胺 (PI) 型粘结剂中的一种或多种，优选 PAA 型粘结剂。导电剂为导电炭黑，导电石墨，气相生长碳纤维与碳纳米管的混合物。碳纳米管以固体重量计占比 0.005%-1%，优选 0.02%-0.2%。

- 具体地，将 12.8wt%的氧化亚硅与 82.2wt%的石墨进行预混，至混合均匀，然后加入所需粘结剂总量 50wt%的粘结剂，搅拌混合均匀，再加入 1.2wt%的导电炭黑搅拌至混合均匀，然后加入剩余质量的 50wt%的粘结剂，搅拌混合，加入碳纳米管（碳纳米管的量如以下具体实施例所描述）搅拌混合，最后加入水调节固含量至可拉膜状态。将负极浆料涂敷在铜箔上，烘干、冲切，将制成的负极片放置在真空干燥箱中干燥 5h 后取出用于组装电池。

测试实施例

- 通过以下方法测试制成的电池的电化学性能。

容量测试：使用 0.1C 的充放电倍率，0V-1.5V 的充放电电压范围，对电池循环 2 次获取首次容量及首次效率 and 第 2 圈的容量及效率。

- 倍率测试：将充满电的电池在不同的电流 (0.2C、0.5C、1C、2C、5C) 下进行放电，测量相应的电流下的放电容量，并用放电容量除以首次容量得到相应的电流下容量保持率。

循环测试：将容量测试结束后的电池在 0.1C 电流下充电，然后使用 1C 电流进行充放电循环测试，测试 100 周循环后电池的容量保持率。充放电截止电压：0V-1.5V。

- 5 负极极片膨胀率测试：将循环结束后的电池进行拆解，取出负极极片并用碳酸二甲酯（DMC）冲洗干净，自然晾干后采用厚度测试仪进行厚度测试，根据循环前后的厚度变化进行计算：

膨胀率=（100 周循环后的负极极片厚度-循环前负极极片厚度）/（循环前负极极片厚度-铜箔厚度）。

本发明负极材料与现有技术的比较

- 10 通过制备实施例中描述的方法，分别使用 0.03wt%、0.05wt%和 0.1wt% 的单壁碳纳米管制备锂离子电池。另一方面，通过制备实施例中描述的方法，使用市售的碳包覆的氧化亚硅材料代替本发明的氧化亚硅与碳纳米管制备锂离子电池。对以上制备的锂离子电池根据测试实施例描述的方法进行容量，倍率及循环测试。

- 15 以上测试的结果在图 2-4 中示出。由图 2-4 可以看出，与市售的碳包覆的氧化亚硅材料相比，使用本发明的未包覆的氧化亚硅与单壁碳纳米管的组合在首次容量，第 2 圈的容量及效率，倍率及循环性能方面具有明显优势。该结果证明了与碳包覆的氧化亚硅材料相比，本发明的未包覆的氧化亚硅与碳纳米管的组合在电化学性能方面获得了改善。

- 20 氧化亚硅、石墨和碳纳米管参数的影响

通过以下实施例说明氧化亚硅、石墨和碳纳米管的各参数对电池性能的影响。其中实施例 1-20 是使用本发明的负极材料制备的锂离子电池。

对比例 1-2 是使用不含碳纳米管的本发明的负极材料制备的锂离子电池。
对比例 3-4 是使用市售的碳包覆的氧化亚硅材料制备的锂离子电池。通过
制备实施例中描述的方法，使用具有下表 1-3 中列出的参数的氧化亚硅、
石墨和碳纳米管制备锂离子电池，并对制备的锂离子电池根据测试实施例
5 描述的方法进行测试。测试结果如表 4 所示。

其中表 1-4 中显示的各项参数的测试方法如下：

石墨的 D/G：采用来自 Renishaw 的 inViaQontor 拉曼光谱仪进行测试，
测试范围为 $50\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ 。

石墨电导率：采用来自元能科技的 PRCD1100 型粉体电导率及压实密
10 度测试仪进行测试。取 1g 左右的石墨粉体置于设备模具中，施加压力，
记录电导率及体密度随压力的变化。

Si 晶粒尺寸：采用来自 Bruker 的 D8 型 XRD 仪器测试拟合得出。对
样品在 2θ 为 $10^\circ\text{-}80^\circ$ 范围内进行 XRD 扫描，然后对 2θ 为 $25^\circ\text{-}32^\circ$ 范围内的
部分进行拟合得到 Si(111) 峰的半峰宽，使用谢乐公式计算得到 Si 晶粒
15 尺寸。

晶体 SiO_2 半峰宽：采用 XRD 测试拟合得出。对样品在 2θ 为 $10^\circ\text{-}80^\circ$
范围内进行 XRD 扫描，然后对 2θ 为 $26^\circ\text{-}27^\circ$ 范围内的部分进行拟合得到
晶体 SiO_2 的半峰宽。

SiO_2 含量：采用 XPS 进行测试，对样品进行 Ar 离子刻蚀，刻蚀深度
20 为 300nm 左右时对 XPS 的硅峰进行分峰模拟得出四价硅 SiO_2 的含量。

氧化亚硅粒径：采用来自 Horiba 的 LA-960 型激光粒度仪进行测试，
以数量分布为基准统计粒径 $<2\mu\text{m}$ 颗粒数量。

比表面积：使用来自 Micromeritics 的 ASAP2020 型比表面积仪，采用 N₂ 吸附法进行测试。

表 1：各实施例中使用的负极材料中石墨的参数

	D/G	电导率 (s/cm)	
		体密度 1.6g/cm ³	体密度 2.2g/cm ³
实施例 1	0.6	4.3	52
实施例 2	0.6	4.3	52
实施例 3	0.6	4.3	52
实施例 4	0.6	4.3	52
实施例 5	0.6	4.3	52
实施例 6	0.6	4.3	52
实施例 7	0.6	4.3	52
实施例 8	0.6	4.3	52
实施例 9	0.6	4.3	52
实施例 10	0.6	4.3	52
实施例 11	0.6	4.3	52
实施例 12	0.6	4.3	52
实施例 13	0.4	5.9	51.3
实施例 14	0.95	0.8	39
实施例 15	0.03	4	54
实施例 16	0.6	4.3	52
实施例 17	0.6	4.3	52
实施例 18	0.6	4.3	52
实施例 19	0.6	4.3	52
实施例 20	0.6	4.3	52
对比例 1	0.6	4.3	52
对比例 2	0.6	4.3	52
对比例 3	0.6	4.3	52
对比例 4	0.6	4.3	52
对比例 5	0.6	4.3	52
对比例 6	0.6	4.3	52

表 2：各实施例中使用的负极材料中氧化亚硅的参数

	SiO ₂ 含量	Si 晶粒尺寸 (nm)	晶体 SiO ₂ 26-27°处半峰 宽 (°)	氧化亚硅粒径 4μm<D50<10μm 时，粒径<2μm 的颗粒比例	氧化亚硅粒径 2μm<D50<4μm 时，粒径<2μm 的颗粒比例	比表面积 m ² /g
实施例 1	5%	3.6	0	30%	NA	2.7

实施例 2	5%	3.6	0.4	50%	NA	3.8
实施例 3	35%	0.9	0.4	30%	NA	2.7
实施例 4	35%	0.9	0	30%	NA	2.7
实施例 5	35%	0.9	1.6	30%	NA	2.7
实施例 6	35%	0	0	30%	NA	2.7
实施例 7	35%	0.9	0.4	0%	NA	1.7
实施例 8	50%	0.9	0.4	30%	NA	2.7
实施例 9	35%	0.9	2	NA	85%	4.8
实施例 10	35%	0	0	NA	75%	4.5
实施例 11	35%	0.9	0.4	NA	50%	4
实施例 12	35%	3.6	0	NA	75%	4.5
实施例 13	35%	0	0.4	30%	NA	2.7
实施例 14	35%	0	0.4	30%	NA	2.7
实施例 15	35%	0.9	0.4	30%	NA	2.7
实施例 16	35%	0	0	30%	NA	2.7
实施例 17	35%	0	0	30%	NA	2.7
实施例 18	35%	0	0	30%	NA	2.7
实施例 19	35%	0	0	30%	NA	2.7
实施例 20	35%	0	0.4	30%	NA	2.7
对比例 1	35%	0.9	0.4	30%	NA	2.7
对比例 2	35%	0	0	NA	75%	4.5
对比例 3	5%	3.7	0	30%	NA	8.5
对比例 4	47%	0	0	35%	NA	1.5
对比例 5	57%	0	0	30%	NA	2
对比例 6	4%	6	0	30%	NA	2.7

表 3：各实施例中使用的负极材料中碳纳米管的参数

	管径 (nm)	管长 (nm)	添加量 (wt%)
实施例 1	1.5	5-10	0.10
实施例 2	1.5	5-10	0.10
实施例 3	1.5	5-10	0.10
实施例 4	1.5	5-10	0.10
实施例 5	1.5	5-10	0.10
实施例 6	1.5	5-10	0.10
实施例 7	1.5	5-10	0.10
实施例 8	1.5	5-10	0.10
实施例 9	1.5	5-10	0.10
实施例 10	1.5	5-10	0.10
实施例 11	1.5	5-10	0.10
实施例 12	1.5	5-10	0.10
实施例 13	1.5	5-10	0.10
实施例 14	1.5	5-10	0.10

实施例 15	1.5	5-10	0.10
实施例 16	1.5	5-10	0.004
实施例 17	1.5	5-10	0.01
实施例 18	1.5	5-10	0.50
实施例 19	1.5	5-10	1.10
实施例 20	25	20-30	0.10
对比例 1	NA	NA	0
对比例 2	NA	NA	0
对比例 3	NA	NA	0
对比例 4	NA	NA	0
对比例 5	1.5	5-10	0.1
对比例 6	1.5	5-10	0.1

表 4：各实施例 1-20 和对比例 1-4 的锂离子电池的性能

	首次放电容量 (mAh/g)	首次放电效率 (%)	第 2 圈容量 (mAh/g)	第 2 圈效率 (%)	5C 放电倍率 (%)	100 周循环	
						保持率 (%)	极片膨胀率 (%)
实施例 1	532	84	535	97	86.5	81	34
实施例 2	530	83.8	534	97	85	83	32
实施例 3	552	82.9	555	99.2	92.5	92.1	27
实施例 4	553	83.3	555	99.3	93	92	27
实施例 5	550	83.2	551	99.2	92	92	26
实施例 6	552	83.1	554	99.2	92.7	92.2	25
实施例 7	551	82.5	554	99.1	82	80	34
实施例 8	540	82	542	99	87	88	26
实施例 9	549	83.6	551	99.2	95.5	96	23
实施例 10	554	83.3	554	99.4	96	94	26
实施例 11	550	83.2	552	99.3	93	92	27
实施例 12	533	83.7	533	99.1	87	89	32
实施例 13	549	83	550	99.2	91.5	90	29
实施例 14	550	83.2	552	99.1	90	89	30
实施例 15	547	82.5	548	99.2	92	91	28
实施例 16	535	80	537	97.2	80	83	29
实施例 17	547	82	549	99.1	89.3	87	27
实施例 18	545	81	548	99	88.5	83	27
实施例 19	530	82	527	96	85	81	27
实施例 20	542	80	543	99.1	85	85	30
对比例 1	530	79	532	95	75	80	30
对比例 2	535	81	536	96	80	85	28
对比例 3	533	85	537	97.8	88.8	81	36
对比例 4	550	83	553	98	80	75	28
对比例 5	537	82	538	99	85	89	25

对比例 6	529	83.5	530	96	85	75	40
-------	-----	------	-----	----	----	----	----

由表 4 可以看出, 首先, 与对比例 1-4 相比, 由本发明的负极材料制成的电池特别是在第 2 圈效率、5C 放电倍率和循环保持率方面有明显的改进, 再次证明与碳包覆的氧化亚硅材料相比, 本发明的未包覆的氧化亚硅与碳纳米管的组合在电化学性能方面获得了改善。

5 关于石墨的参数对电池性能的影响, 由实施例 13 至 15 可以看出, 当石墨具有本发明范围内的 D/G 和电导率时, 在第 2 圈效率、5C 放电倍率、循环保持率和负极极片膨胀率方面有较好的性能。

关于 SiO₂ 含量对电池性能的影响, 通过实施例 3 与实施例 8 和对比例 4 和 5 的比较可以看出, 当 SiO₂ 含量高于本发明的范围时, 除负极极片膨胀率外, 电池的其他各项性能均有劣化。

关于 Si 晶粒尺寸对电池性能的影响, 通过实施例 6 和 10 与实施例 1、2、12 和对比例 3 和 6 的比较可以看出, 当 Si 晶粒尺寸高于本发明的范围时, 电池的各项性能均有劣化, 特别是负极极片膨胀率有明显劣化。应注意, 在表 2 中 Si 晶粒尺寸为 0 代表不存在晶体 Si 的情况。

15 关于晶体 SiO₂ 在 26-27° 处的半峰宽对电池性能的影响, 通过实施例 3、4 和 5 以及实施例 9 和 10 之间的比较可以看出, 较低的半峰宽导致电池的首次和第 2 圈容量及 5C 放电倍率方面的改善。应注意, 在表 2 中半峰宽为 0 代表不存在晶体 SiO₂ 的情况。

20 关于氧化亚硅粒径对电池性能的影响, 通过实施例 3 和 7 之间的比较可以看出, 本发明范围内的粒径 < 2μm 的颗粒比例导致 5C 放电倍率、循环保持率和膨胀率方面的明显改善。通过实施例 9、10 和 11 之间的比较

可以看出，本发明范围内的粒径 $<2\mu\text{m}$ 的颗粒比例导致首次和第2圈容量及5C放电倍率方面的改善。

5 关于比表面积对电池性能的影响，通过本发明实施例和对比例3之间的比较可以看出，高于本发明范围内的氧化亚硅比表面积导致电极膨胀率的劣化。

10 关于碳纳米管的参数对电池性能的影响，由实施例16至20可以看出，当碳纳米管的含量低于或高于本发明的范围时，电池的首次容量、第2圈容量、第2圈效率和5C放电倍率显著劣化。当碳纳米管的尺寸和长径比超出本发明的范围时，电池的各项性能，尤其是5C放电倍率和膨胀率劣化。

总之，通过使用根据本发明的未包覆的氧化亚硅与碳纳米管的组合作为负极材料，与根据现有技术的碳包覆的氧化亚硅材料相比，获得了电池的电化学性能的改善。

15 以上所描述的仅为本发明的优选实施例，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种用于锂电池的负极片，其特征在于，所述负极片包括集流体和负极材料，所述负极材料包含石墨、未经碳包覆的氧化亚硅 SiO_x 和含有碳纳米管的导电剂，其中 $1.6 > x > 0$ 。
2. 根据权利要求 1 所述的负极片，其特征在于，所述氧化亚硅处于非晶态或低结晶态。
3. 根据权利要求 1 所述的负极片，其特征在于，所述氧化亚硅中的 SiO_2 的含量按摩尔计 $< 55\%$ ，优选 $< 45\%$ 。
4. 根据权利要求 2 所述的负极片，其特征在于，当所述氧化亚硅处于低晶态时，所述氧化亚硅中的 Si 晶体的尺寸 $\leq 5\text{nm}$ ，优选 $\leq 1\text{nm}$ 。
5. 根据权利要求 2 或 3 所述的负极片，其特征在于，当所述氧化亚硅处于低晶态时，所述氧化亚硅中的 SiO_2 晶体的 XRD 在 2θ 为 $26-27^\circ$ 处的半峰宽 $< 1.5^\circ$ 。
6. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的负极片，其特征在于，所述氧化亚硅的粒径 D_{50} 为 $1\mu\text{m} < D_{50} < 10\mu\text{m}$ ，并且当所述氧化亚硅的粒径 D_{50} 为 $4\mu\text{m} < D_{50} < 10\mu\text{m}$ 时，粒径 $< 2\mu\text{m}$ 的颗粒占 20%-50%，或者当所述氧化亚硅的粒径 D_{50} 为 $2\mu\text{m} < D_{50} < 4\mu\text{m}$ 时，粒径 $< 2\mu\text{m}$ 的颗粒占 70%-80%。
7. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的负极片，其特征在于，所述氧化亚硅的比表面积为 $1-5 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

8. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的负极片，其特征在于，所述碳纳米管的长度为 1-30 μm ，直径为 1-20 μm ，其中所述碳纳米管的长径比为 1:1-10:1，优选 3:1-10:1。
9. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的负极片，其特征在于，基于所述负极材料的总固体重量，所述碳纳米管在所述负极材料中的量为按重量计 0.005%-1%，优选 0.02%-0.2%。
10. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的负极片，其特征在于，所述负极片中的所述石墨选自天然石墨、人造石墨或它们的混合物，并且所述石墨的拉曼光谱的 D 峰与 G 峰的峰强度之比 D/G 在 0.04-1，优选 0.3-0.9 的范围内，所述石墨的电导率在体密度为 1.6-1.7g/cm³ 时>1s/cm，在体密度为 2.2-2.3g/cm³ 时>40s/cm。
11. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的负极片，其特征在于，所述负极片还包含粘结剂，所述粘结剂包括 PVDF、PAA、SBR、CMC 类粘结剂或它们两种以上的任意组合，基于所述负极材料的总固体重量，所述粘结剂在所述负极材料中的量为按重量计 2%-4%。
12. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的负极片，其特征在于，所述导电剂还包括导电炭黑、导电石墨、气相生长碳纤维或它们两种以上的任意组合，基于所述负极材料的总固体重量，所述导电剂在所述负极材料中的量为按重量计 1%-3%。
13. 一种锂离子二次电池，包括正极片、负极片、隔膜以及电解液，其特征在于，所述负极片为权利要求 1-12 中任一项所述的负极片。

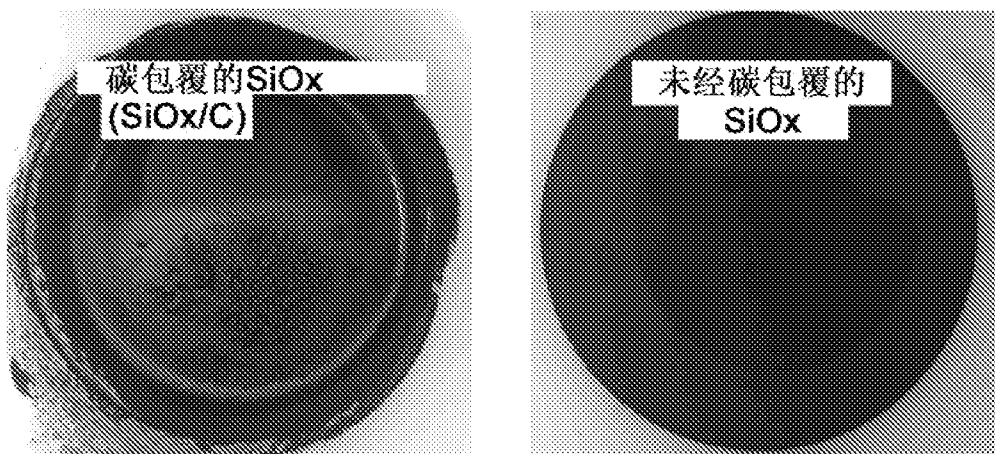


图 1

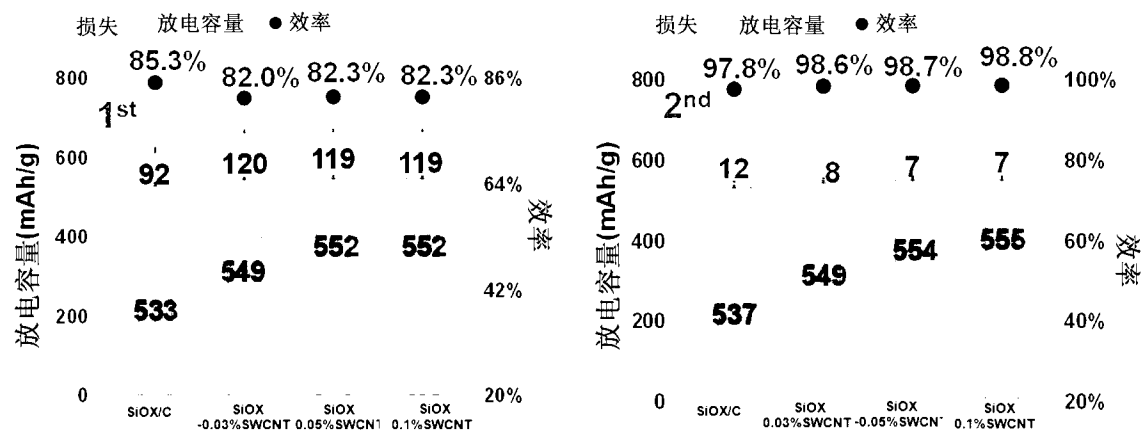


图 2

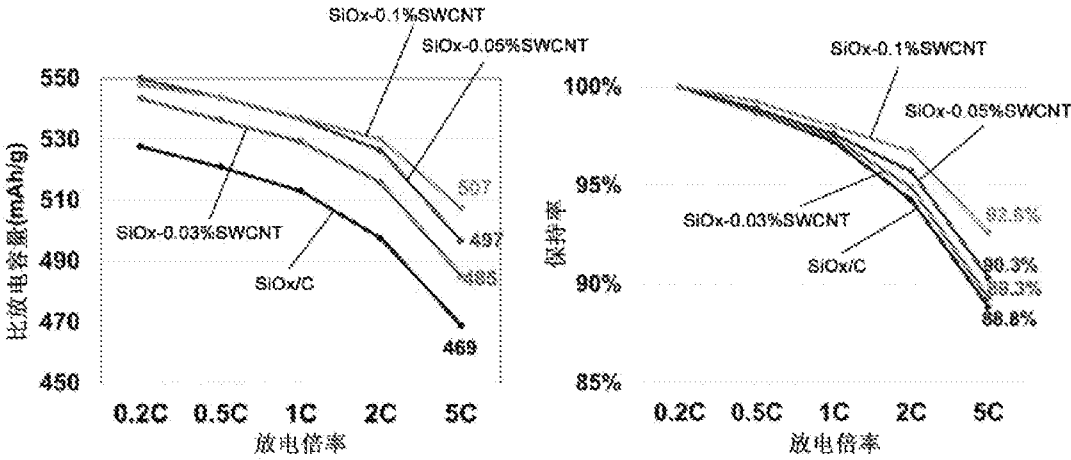


图 3

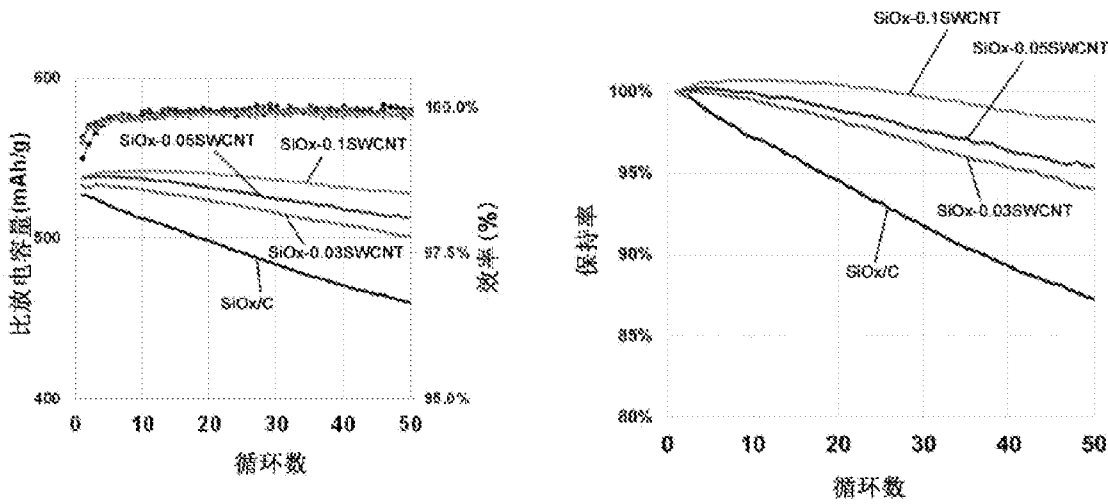


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/078541

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(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)

IPC: 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; ENTXT; ENTXTC; DWPI; CNKI: SiOx, 氧化亚硅, 石墨, 碳, 纳米管, 负极, 阳极, 非晶, 低结晶, 粒径, D50, XRD, SiO2, silicon, oxide, graphite, carbon, nanotube+, negative, anode, amorphous, low, crystal+, particle, size

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2020149911 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 17 September 2020 (2020-09-17) description, paragraphs 0008-0046	1-3, 6, 8-13
Y	JP 2020149911 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 17 September 2020 (2020-09-17) description, paragraphs 0008-0046	4-5, 7
Y	US 2020373563 A1 (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 26 November 2020 (2020-11-26) description, paragraphs [0015]-[0032]	4, 7
Y	JP 2016219408 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 22 December 2016 (2016-12-22) description, paragraphs 0015-0053, and figure 3	5, 7
X	CN 112909220 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 June 2021 (2021-06-04) description, paragraphs 25-53	1, 6, 8-13
X	CN 107863497 A (SHENZHEN BAK POWER BATTERY CO., LTD.) 30 March 2018 (2018-03-30) description, paragraphs 38-88	1, 8-13



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

12 April 2023

Date of mailing of the international search report

19 April 2023

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/078541**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110600696 A (SHENZHEN BAK POWER BATTERY CO., LTD.) 20 December 2019 (2019-12-20) description, paragraphs 24-58	1, 8-13
A	CN 110931764 A (SHENZHEN BAK POWER BATTERY CO., LTD.) 27 March 2020 (2020-03-27) entire document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/078541

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
JP	2020149911	A	17 September 2020	None	
US	2020373563	A1	26 November 2020	JP 6451914 B1	16 January 2019
				JPWO 2019150513 A1	06 February 2020
				US 11094931 B2	17 August 2021
				TW 201935739 A	01 September 2019
				KR 20200110756 A	25 September 2020
				WO 2019150513 A1	08 August 2019
				EP 3748742 A1	09 December 2020
				EP 3748742 A4	13 January 2021
JP	2016219408	A	22 December 2016	None	
CN	112909220	A	04 June 2021	None	
CN	107863497	A	30 March 2018	None	
CN	110600696	A	20 December 2019	None	
CN	110931764	A	27 March 2020	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/078541

A. 主题的分类 H01M4/36(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) IPC: 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;ENTXT;ENTXTC;DWPI;CNKI:SiOx, 氧化亚硅, 石墨, 碳, 纳米管, 负极, 阳极, 非晶, 低结晶, 粒径, D50, XRD, SiO2, silicon, oxide, graphite, carbon, nanotube+, negative, anode, amorphous, low, crystal+, particle, size		
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
X	JP 2020149911 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 2020年9月17日 (2020 - 09 - 17) 说明书第0008-0046段	1-3、6、8-13
Y	JP 2020149911 A (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) 2020年9月17日 (2020 - 09 - 17) 说明书第0008-0046段	4-5、7
Y	US 2020373563 A1 (HITACHI CHEMICAL COMPANY, LTD.) 2020年11月26日 (2020 - 11 - 26) 说明书第15-32段	4、7
Y	JP 2016219408 A (HITACHI CHEMICAL CO., LTD.) 2016年12月22日 (2016 - 12 - 22) 说明书第0015-0053段, 附图3	5、7
X	CN 112909220 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年6月4日 (2021 - 06 - 04) 说明书第25-53段	1、6、8-13
X	CN 107863497 A (深圳市比克动力电池有限公司) 2018年3月30日 (2018 - 03 - 30) 说明书第38-88段	1、8-13
☒ 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 2023年4月12日		国际检索报告邮寄日期 2023年4月19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 传真号 (86-10)62019451		授权官员 付花荣 电话号码 (+86) 010-53961279

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
X	CN 110600696 A (深圳市比克动力电池有限公司) 2019年12月20日 (2019 - 12 - 20) 说明书第24-58段	1、8-13
A	CN 110931764 A (深圳市比克动力电池有限公司) 2020年3月27日 (2020 - 03 - 27) 全文	1-13

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/078541

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)
JP	2020149911	A	2020年9月17日	无	
US	2020373563	A1	2020年11月26日	JP	6451914 B1 2019年1月16日
				JPWO	2019150513 A1 2020年2月6日
				US	11094931 B2 2021年8月17日
				TW	201935739 A 2019年9月1日
				KR	20200110756 A 2020年9月25日
				WO	2019150513 A1 2019年8月8日
				EP	3748742 A1 2020年12月9日
				EP	3748742 A4 2021年1月13日
JP	2016219408	A	2016年12月22日	无	
CN	112909220	A	2021年6月4日	无	
CN	107863497	A	2018年3月30日	无	
CN	110600696	A	2019年12月20日	无	
CN	110931764	A	2020年3月27日	无	