

(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
2025 年 1 月 2 日 (02.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/000481 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/583 (2010.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2023/104976

(22) 国际申请日:

2023 年 6 月 30 日 (30.06.2023)

(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: 陈宇圣 (CHEN, Yusheng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。
董佳丽 (DONG, Jiali); 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: 北京律盟知识产权代理有限责任公司 (LEE AND LI - LEAVEN IPR AGENCY LTD.); 中国北京市东城区建国门南大街 7 号璞邸酒店 A 座 2202 室, Beijing 100005 (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))。

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND NEGATIVE ELECTRODE USING SAME, ELECTROCHEMICAL DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 发明名称: 负极材料以及使用该材料的负极、电化学装置和电子装置

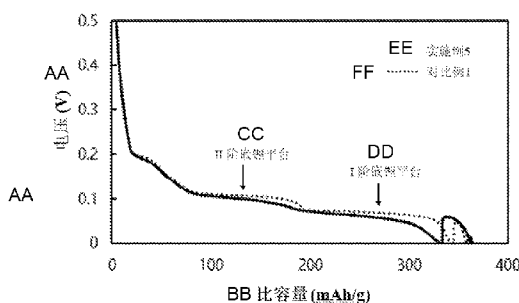


图 1

AA Voltage (V)
BB Specific capacity (mAh/g)
CC II-stage lithium intercalation plateau
DD I-stage lithium intercalation plateau
EE Example 5
FF Comparative example 1

(57) Abstract: The present application relates to a negative electrode material and a negative electrode using same, an electrochemical device, and an electronic device. Specifically, the present application provides a negative electrode material, comprising graphite. The I-stage lithium intercalation plateau potential P1 of the negative electrode material ranges from 30 mV to 75 mV, and the II-stage lithium intercalation plateau potential P2 ranges from 90 mV to 110 mV. According to the negative electrode material of the present application, the high-voltage and high-temperature cycle performance of an electrochemical device using the negative electrode material can be significantly improved, the gram capacity of the negative electrode material is improved, and the initial efficiency of the negative electrode material is also taken into account.

(57) 摘要: 本申请涉及负极材料以及使用该材料的负极、电化学装置和电子装置。具体地, 本申请提供一种负极材料, 其包括石墨, 负极材料的 I 阶段嵌锂平台电位 P1 为 30mV 至 75mV 并且 II 阶段嵌锂平台电位 P2 为 90mV 至 110mV。采用本申请的负极材料可以显著改善使用其的电化学装置在高电压和高温下的循环性能, 提升负极材料的克容量, 同时兼顾负极材料的首次效率。

WO 2025/000481 A1

说明书

负极材料以及使用该材料的负极、电化学装置和电子装置

技术领域

本申请涉及储能领域，具体涉及一种负极材料以及使用该负极材料的负极、电化学装置和电子装置。

背景技术

随着电化学装置（例如，锂离子电池）在手机、笔记本电脑、平板电脑、蓝牙耳机、穿戴手表等电子产品中的广泛应用，人们对其性能的要求越来越高。锂电池的循环寿命和能量密度是其最为重要的性能指标，对电子产品的使用寿命和时间有着重要影响。提高电压有助于提高能量密度，但在高电压体系下锂离子电池的循环性能，尤其是高温下的循环性能，会发生恶化。

有鉴于此，确有必要提供一种改进的负极材料，其具有提升的克容量并能够显著改善电化学装置在高温高压下循环性能，同时兼顾负极材料的首次效率。

发明内容

本申请通过提供一种负极材料以试图在至少某种程度上解决至少一种存在于相关领域中的问题。

根据本申请的一个方面，本申请提供了一种负极材料，其包括石墨，负极材料的I阶嵌锂平台电位P1为30 mV至75 mV并且II阶嵌锂平台电位P2为90 mV至110 mV。

根据本申请的实施例，负极材料的I阶嵌锂平台电位P1为30 mV至60 mV并且II阶嵌锂平台电位P2为90 mV至100 mV。

根据本申请的实施例，负极材料的比表面积为 $S \text{ m}^2/\text{g}$ ，S的取值范围为2至8。

根据本申请的实施例，S的取值范围为4至7。

根据本申请的实施例，负极材料包含具有不大于5 nm的孔径的孔，孔的比表面积为 $S1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，S1与S的比值范围为0.05至0.3。

根据本申请的实施例，S1与S的比值范围为0.15至0.3。

根据本申请的实施例，S1 的取值范围为 0.1 至 1.5。

根据本申请的实施例，通过 Raman 测试，负极材料在 1350cm^{-1} 处的峰值强度为 D，负极材料在 1580cm^{-1} 处的峰值强度为 G，D 与 G 的比值为 R， $0.025 \leq R/S \leq 0.25$ 。

根据本申请的实施例， $0.05 \leq R/S \leq 0.15$ 。

根据本申请的实施例， $0.1 \leq R \leq 0.7$ 。

根据本申请的实施例， $0.2 \leq R \leq 0.55$ 。

根据本申请的实施例，负极材料的热重分解温度范围为 650°C 至 850°C ；

根据本申请的实施例，负极材料的粉末压实密度为 1.90 g/cm^3 至 2.10 g/cm^3 ，且粉末反弹率为 15% 至 35%。

根据本申请的另一个方面，本申请提供了一种负极，其包括本申请的负极材料、分散剂和粘结剂。

根据本申请的实施例，负极的孔隙率为 17% 至 35%。

根据本申请的另一个方面，本申请提供了一种电化学装置，其包括正极、隔离膜、电解液和根据本申请所述的负极。

根据本申请的另一个方面，一种电子装置，其包括根据本申请所述电化学装置。

本申请通过拉低正极电位以保护正极结构在高电压体系下的稳定性，从而提升负极材料的克容量，改进电化学装置在高温高压下的循环性能，同时兼顾负极材料的首次效率。

本申请的额外层面及优点将部分地在后续说明中描述、显示、或是经由本申请实施例的实施而阐释。

附图说明

在下文中将简要地说明为了描述本申请实施例或现有技术所必要的附图以便于描述本申请的实施例。显而易见地，下文描述中的附图仅只是本申请中的部分实施例。对本领域技术人员而言，在不需要创造性劳动的前提下，依然可以根据这些附图中所例示的结构来获得其他实施例的附图。

图 1 展示了本申请实施例 5 和对比例 1 的放电曲线。

图 2 展示了根据本申请实施例 10 和对比例 1 在 45°C 下的循环寿命曲线。

具体实施方式

本申请的实施例将会被详细的描述在下文中。本申请的实施例不应该被解释为对本申请的限制。

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

电化学装置（例如，锂离子电池）因其优越的性能已广泛应用于各个领域，人们对其性能的要求越来越高，例如，能量密度、高温循环性能、使用寿命、充电速度等。为了提高锂离子电池的能量密度，锂离子电池的电压体系在不断提高。然而，在高电压体系下，正极长期处于高电位，使得其难以保持较高的结构稳定性，由此会缩短锂离子电池的高温循环寿命。

本申请通过拉低正极电位解决了上述问题。电化学装置的开路电压等于正极电位减负极电位。本申请通过对负极材料进行表面修饰使其具有缺陷，从而引入缺陷嵌锂机制，由此会导致负极材料的 I 阶嵌锂平台电位和 II 阶嵌锂平台电位发生变化。负极材料在层间嵌锂过程中随着嵌锂度的提高会在不同电位下发生相变，即每段相变会对应一段嵌锂平台。形成 LiCl_2 的相转变过程对应 II 阶嵌锂平台，形成 LiC_6 的相转变过程对应 I 阶嵌锂平台。当负极材料存在微孔缺陷结构时，嵌锂机制发生变化，由层间嵌锂变为层间嵌锂和微孔缺陷吸附储锂的共同嵌锂机制。因此，层间嵌锂对应的嵌锂平台电位也会发生相应改变，即平台电位降低，而电位改变的程度与微孔缺陷的含量和占比有关。缺陷嵌锂可使负极嵌锂电位降低，从而拉低正极电位，由此可以保护正极结构在高电压体系下的稳定性，进而改进电化学装置在高温高压下的循环性能。同时，缺陷嵌锂可提高负极材料的克容量，同时可兼顾负极材料的首次效率。

具体而言，本申请提供了一种负极材料，其包括石墨，负极材料的 I 阶嵌锂平台电位 P1 为 30 mV 至 75 mV 并且 II 阶嵌锂平台电位 P2 为 90 mV 至 110 mV。当 P1 大于 75 mV、P2 大于 115 mV 时，负极嵌锂电位偏高，无法达到拉低正极电位和改善电化学装置的高温循环寿命的效果。当 P1 小于 30 mV、P2 小于 90 mV

时, 负极在接近满嵌时电位过低, 接近锂的成核电位, 容易诱导锂枝晶生成, 导致电化学装置存在安全隐患。当P1为30 mV至75 mV并且P2为90 mV至110 mV时, 不仅可以提升的负极材料克容量, 还能够显著改善电化学装置在高温高压下循环性能, 同时可以兼顾负极材料的首次效率。

在一些实施例中, P1为30 mV至60 mV, 可进一步改善电化学装置在高温高压下的循环性能。

在一些实施例中, P2为90 mV至100 mV, 可进一步改善电化学装置在高温高压下的循环性能。

在一些实施例中, 负极材料的末端脱锂电位斜率 S_0 为 2 mAh/g/V 至 8 mAh/g/V。在一些实施例中, S_0 为 2 mAh/g/V 至 5 mAh/g/V。在引入缺陷嵌锂机制会使末端脱锂电位斜率增大。末端脱锂电位斜率可根据负极材料的放电克容量和电压作图得到嵌锂曲线计算得到。负极材料的末端脱锂电位斜率可反映出负极材料的首次效率。本申请的负极材料在高电压体系下依然可以保持与未表面缺陷改性的石墨基本相当的末端脱锂电位斜率, 因此, 负极材料可维持较高的首次效率。

在一些实施例中, 负极材料的比表面积为 $S \text{ m}^2/\text{g}$, S 的取值范围为 2 至 8。在一些实施例中, S 的取值范围为 4 至 7。在一些实施例中, S 的取值范围为 5 至 6。在一些实施例中, 负极材料的比表面积 $S \text{ m}^2/\text{g}$ 为 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 或在上述任意两个数值所组成的范围内的值。在负极材料表面引入缺陷会形成多孔结构, 由此会使负极材料的比表面积增加。当负极材料的比表面积 $S \text{ m}^2/\text{g}$ 在上述范围内时, 负极具有低电位缺陷嵌锂特性, 由此可改善负极材料的克容量以及电化学装置在高温高压下的循环性能, 并且负极表面与电解液的反应面积恰当, 可避免过多的副反应的发生以及电解液的过度消耗, 从而可兼顾负极材料的首次效率。

在一些实施例中, 负极材料包含具有不大于 5 nm 的孔径的孔, 孔的比表面积为 $S_1 \text{ m}^2/\text{g}$, S_1 与 S 的比值范围为 0.05 至 0.3。在一些实施例中, S_1 与 S 的比值范围为 0.15 至 0.3。在一些实施例中, S_1 与 S 的比值范围为 0.2 至 0.25。在一些实施例中, S_1 与 S 的比值为 0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3 或在上述任意两个数值所组成的范围内的值。具有不大于 5 nm 的孔径的孔的比表面积指的是具有不大于 5 nm 的孔径的每一孔的比表面积之和。具有不大于 5 nm 的孔径的孔可

为锂离子提供储存空间,从而可提高负极材料的克容量以及电化学装置在高温高压下的循环性能,同时可兼顾负极材料的首次效率。

在一些实施例中, S_1 的取值范围为 0.1 至 1.5, 可进一步提高负极材料的克容量。在一些实施例中, S_1 的取值范围为 0.5 至 1.2。在一些实施例中, S_1 m^2/g 为 0.8 m^2/g 至 1 m^2/g 。在一些实施例中, S_1 m^2/g 为 0.1 m^2/g 、0.3 m^2/g 、0.5 m^2/g 、0.8 m^2/g 、1.0 m^2/g 、1.2 m^2/g 、1.5 m^2/g 或在上述任意两个数值所组成的范围内的值。

在一些实施例中, 通过 Raman 测试, 负极材料在 1350cm^{-1} 处的峰值强度为 D, 负极材料在 1580cm^{-1} 处的峰值强度为 G, D 与 G 的比值为 R, $0.025 \leq R/S \leq 0.25$ 。在一些实施例中, $0.05 \leq R/S \leq 0.15$ 。在一些实施例中, $0.08 \leq R/S \leq 0.1$ 。在一些实施例中, R/S 为 0.025、0.05、0.08、0.1、0.15、0.2、0.25 或在上述任意两个数值所组成的范围内的值。Raman 光谱的 D 峰与 G 峰的比值 R 可表示材料表面的缺陷程度。R 值与比表面积 S 的值的比值 R/S 可表示单位比表面积所含的缺陷比例。当 R/S 在上述范围内时, 负极材料的单位比表面积含有恰当的缺陷, 负极具有低电位缺陷嵌锂特性, 同时可避免电解液的过度消耗, 由此可改善负极材料的克容量以及电化学装置在高温高压下的循环性能, 同时可兼顾负极材料的首次效率。。

在一些实施例中, $0.1 \leq R \leq 0.7$ 。在一些实施例中, $0.2 \leq R \leq 0.55$ 。在一些实施例中, $0.2 \leq R \leq 0.4$ 。在一些实施例中, R 为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7 或在上述任意两个数值所组成的范围内的值。在石墨材料表面引入缺陷会使 Raman 光谱的 D 峰与 G 峰的比值 R 增大。当 R 在上述范围内时, 负极材料具有低电位缺陷嵌锂特性, 由此可改善电化学装置在高温高压下的循环性能, 并且可避免过多的副反应的发生以及电解液的过度消耗, 从而可兼顾负极材料的克容量和首次效率以及电化学装置在高温高压下的循环性能和热冲击等安全性能。

在一些实施例中, 负极材料的热重分解温度范围为 650°C 至 850°C 。在负极材料表面引入缺陷后会使表面反应活性增大, 由此会导致负极材料在较低的温度下开始分解。负极材料的热重分解温度可反映出其表面缺陷的多少。当负极材料的热重分解温度在上述范围内时, 负极材料表面缺陷恰当, 表面具有恰当的反应活性, 同时可避免副反应的增加以及电解液的过度消耗, 从而可改善负极材料的克容量和电化学装置在高温高压下的循环性能, 同时兼顾负极材料的首次效率。

在一些实施例中，负极材料的粉末压实密度为 1.90 g/cm^3 至 2.10 g/cm^3 ，且粉末反弹率为 15%至 35%。在一些实施例中，负极材料的粉末压实密度为 1.90 g/cm^3 至 2.00 g/cm^3 ，且粉末反弹率为 20%至 25%。当负极材料在一定压力下压实后，卸掉压力后会出现粉末反弹。当负极材料具有上述较高的粉末压实密度时，其粉末反弹率较低，在制成极片后有利于负极维持较高的压实密度，从而可改善电化学装置的体积能量密度，同时不会导致极片内部孔隙急剧减少使得电解液保有量减少，由此兼顾电化学装置在高温高压下的循环性能。

在一些实施例中，通过扣电测试，负极的克容量大于或等于 360 mAh/g 。

在一些实施例中，使用本申请的负极材料的负极材料的首次效率为 94%至 95%。

本申请还提供了一种负极，其包括根据本申请所述的负极材料、分散剂和粘结剂。

在一些实施例中，负极的孔隙率为 17%至 35%。在一些实施例中，负极的孔隙率为 20%至 30%。在一些实施例中，负极的孔隙率为 25%至 30%。在一些实施例中，负极的孔隙率为 17%、20%、22%、25%、28%、30%、32%、35%或在上述任意两个数值所组成的范围内的值。当负极的孔隙率在上述范围内时，可改善电化学装置在高温高压下的循环性能。

在一些实施例中，负极粘结剂包括丁苯橡胶、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏氟乙烯、聚二氟乙烯、聚四氟乙烯、水性丙烯酸树脂、聚乙烯醇缩甲醛或苯乙烯-丙烯酸共聚树脂中的至少一种。

在一些实施例中，可以使用任何导电的材料作为该负极导电材料，只要它不引起化学变化即可。在一些实施例中，负极导电材料包括导电炭黑、乙炔黑、碳纳米管、科琴黑、导电石墨或石墨烯中的至少一种。

在一些实施例中，负极包括负极集流体，负极集流体可以为铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、包覆有导电金属的聚合物基板或它们的组合。

本申请还提供了一种电化学装置，其包括正极、隔离膜、电解液和根据本申请所述的负极。

在一些实施例中，正极包括正极活性材料层和正极集流体。

在一些实施例中，正极活性材料层包括正极活性材料、正极粘结剂和正极导电剂。

在一些实施例中，正极活性材料可以包括钴酸锂、镍锰钴酸锂、镍锰铝酸锂、磷酸铁锂、磷酸钒锂、磷酸钴锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、硅酸铁锂、硅酸钒锂、硅酸钴锂、硅酸锰锂、尖晶石型锰酸锂、尖晶石型镍锰酸锂或钛酸锂中的至少一种。

在一些实施例中，正极粘结剂可以包括粘合剂聚合物，例如，但不限于，聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚烯烃类、羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素锂、改性聚偏氟乙烯、改性 SBR 橡胶或聚氨酯中的至少一种。

在一些实施例中，可以使用任何导电的材料作为正极导电剂，只要它不引起化学变化即可。正极导电剂的实例包括，但不限于，碳基材料，例如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等；金属基材料，例如包括铜、镍、铝、银等的金属粉或金属纤维；导电聚合物，例如聚亚苯基衍生物等；或它们的混合物。

在一些实施例中，正极集流体可以采用金属箔片或复合集流体。例如，可以使用铝箔。复合集流体可以通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子基材上而形成。

本申请的电化学装置中使用的隔离膜的材料和形状没有特别限制，其可为任何现有技术中公开的技术。在一些实施例中，隔离膜包括由对本申请的电解液稳定的材料形成的聚合物或无机物等。在一些实施例中，隔离膜可包括基材层和表面处理层。在一些实施例中，基材层为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜。在一些实施例中，基材层的材料包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺中的至少一种。在一些实施例中，基材层的材料包括聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜中的至少一种。

在一些实施例中，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。

在一些实施例中，无机物层包括无机颗粒和粘结剂，无机颗粒选自氧化铝、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、氧化钙、氧化锆、氧化钪、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡中的至少一种。粘结剂选自聚偏氟乙烯、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

烯烷氧、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的至少一种。

在一些实施例中，聚合物层中包含聚合物，聚合物的材料选自聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯烷氧、聚偏氟乙烯、聚（偏氟乙烯-六氟丙烯）中的至少一种。

本申请的电化学装置还包括电解液。可用于本申请的电解液可以为现有技术中已知的电解液。

在一些实施例中，电解液包括有机溶剂、电解质盐和可选的添加剂。根据本申请的电解液的有机溶剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液的溶剂的有机溶剂。根据本申请的电解液中使用的电解质没有限制，其可为现有技术中已知的任何电解质。根据本申请的电解液的添加剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液添加剂的添加剂。在一些实施例中，有机溶剂包括，但不限于：碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸亚丙酯或丙酸乙酯。在一些实施例中，有机溶剂包括醚类溶剂，例如包括 1, 3-二氧五环（DOL）和乙二醇二甲醚（DME）中的至少一种。在一些实施例中，电解质盐可以是锂盐、钠盐等。在一些实施例中，锂盐包括有机锂盐或无机锂盐中的至少一种。在一些实施例中，锂盐包括，但不限于：六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）、四氟硼酸锂（ LiBF_4 ）、二氟磷酸锂（ LiPO_2F_2 ）、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ （ LiTFSI ）、双（氟磺酰）亚胺锂 $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)$ （ LiFSI ）、双草酸硼酸锂 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ （ LiBOB ）或二氟草酸硼酸锂 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ （ LiDFOB ）。在一些实施例中，钠盐包括，但不限于： NaClO_4 、 NaPF_6 、 NaBF_4 、 $\text{Na}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Na}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 $\text{Na}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{N}$ 、 NaCF_3SO_3 、 NaSbF_6 、 NaBC_4O_8 、 NaFSI 、 NaTFSI 、低级脂肪族羧酸钠盐、 NaAlCl_4 、 NaPO_2F_2 或 $\text{Na}_2\text{PO}_3\text{F}$ 中的至少一种。

在一些实施例中，本申请的电化学装置包括，但不限于，所有种类的一次电池、二次电池或电容。在一些实施例中，电化学装置是锂二次电池。在一些实施例中，锂二次电池包括，但不限于：锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池。在一些实施例中，电化学装置是钠离子电池。

本申请还进一步提供了一种电子装置，其包括根据本申请所述电化学装置。

本申请的电子设备或装置没有特别限定。在一些实施例中，本申请的电子设备包括但不限于，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。

电化学装置和电子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，电池可通过以下方法制备：将正极和负极经由隔离膜重叠，并根据需要将其卷绕、折叠等操作后制成裸电芯。选取不锈钢作为封装外壳，裸电芯置于封装壳内部，裸电芯的铝极耳和密封组件中的极柱通过激光焊接在一起，实现极柱和裸电芯之间的电子导通。通过激光焊接连接钢壳壳盖和壳体，实现电池的密封。钢壳表面存在通孔，将电解液通过该通孔注射进入电芯内部。充分浸润后，在一定电流电压条件下对电芯活化，至此完成电池的制备。

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

实施例

以下说明根据本申请的锂离子电池的实施例和对比例进行性能评估。

一、锂离子电池的制备

1、负极材料的制备

以人造石墨作为原料，将其放入气氛炉中，通入水气/空气的混合气，气流量为 F，在该气氛下进行 3 段恒温反应：第一段为在 T1 温度下反应 H1 小时，第二段为在 T2 温度下反应 H2 小时，第三段为在 T3 温度下反应 H3 小时，待反应结束后自然冷却到室温，得到负极材料。各实施例和对比例的反应条件如下表所示，其中对比例 1 为未反应的石墨：

实施例/对比例	T1 (°C)	H1 (小时)	T2 (°C)	H2 (小时)	T3 (°C)	H3 (小时)	F (L/min)
实施例 1	300	2	500	2	700	2	3
实施例 2	325	2	525	2	725	2	3
实施例 3	350	2	550	2	750	2	3
实施例 4	375	2	575	2	775	2	3
实施例 5	400	2	600	2	800	2	3
实施例 6	425	2	625	2	825	2	3

实施例 7	450	2	650	2	850	2	3
实施例 8	475	2	675	2	875	2	3
实施例 9	500	2	700	2	900	2	3
实施例 10	525	2	725	2	925	2	3
实施例 11	500	3	700	3	900	3	3
实施例 12	500	3	700	3	900	5	3
实施例 13	500	2	700	3	900	5	3
实施例 14	500	2	700	3	900	4	3
实施例 15	500	4	700	4	900	4	3
实施例 16	500	5	700	5	900	5	3
实施例 17	500	5	700	6	900	7	3
实施例 18	500	3	700	3	900	5	3
实施例 19	500	3	700	3	900	6	3
实施例 20	500	3	700	3	900	7	3
实施例 21	500	2	700	2	900	8	3
实施例 22	500	1	700	1	900	9	3
实施例 23	500	2	700	2	900	8	3.5
实施例 24	500	2	700	2	900	8	4
实施例 25	500	2	700	2	900	8	4.5
实施例 26	500	2	700	2	900	8	5
实施例 27	500	2	700	2	900	8	5.5
实施例 28	500	2	700	2	900	8	6
对比例 1	/	/	/	/	/	/	/
对比例 2	600	2	800	2	1000	2	3

2、负极的制备

将负极材料、羧甲基纤维素钠(CMC)及丁苯橡胶(SBR)按质量比 97.5:1.2:1.3 在适量的去离子水中分散均匀,得到负极浆料。以铜箔作为集流体,将负极浆料均匀涂覆在集流体上,涂布后烘干、冷压,即制得负极。

3、正极的制备

以钴酸锂(化学式: LiCoO_2)作为正极活性材料,将其与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(简称为 PVDF)按重量比 96.3:2.2:1.5 在适量的 N-甲基吡咯烷酮(简称为 NMP)溶剂中充分搅拌混合,使其形成均匀的正极浆料,将正极浆料涂覆于集流体铝箔上,涂布后烘干、冷压,即制得到正极。

4、电解液的制备

在干燥的氩气气氛手套箱中,将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯(PC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按照质量比为 EC:PC:EMC:DEC=1:3:3:3

进行混合，接着加入氟代碳酸乙烯酯和 1,3-丙烷磺内酯，溶解并充分搅拌后加入锂盐 LiPF_6 ，混合均匀后得到电解液。其中， LiPF_6 的质量百分含量为 12.5%，氟代碳酸乙烯酯的质量百分含量为 2%，1,3-丙烷磺内酯的质量百分含量为 2%，各物质的质量百分含量为基于电解液的质量计算得到。

5、隔离膜的制备

以聚乙烯多孔聚合物薄膜作为隔离膜。

6、锂离子电池的制备

将正极、隔离膜、负极按顺序叠好，使隔离膜处于正极和负极之间起到隔离的作用，然后卷绕得到电极组件；焊接极耳后将电极组件置于外包装箔铝塑膜中，将上述制备好的电解液注入到干燥后的电极组件中，经过真空封装、静置、化成、整形、容量测试等工序，获得软包锂离子电池。

二、测试方法

1、负极材料的测试

取完全放电的锂离子电池，拆解后取出负极，用乙烯碳酸酯（DMC）浸泡 20 分钟后，再依次用 DMC 和丙酮各淋洗一遍，以去除电解液及表层 SEI 膜，之后将其置于烘箱内，在 80°C 下烘烤 12 小时，获得处理后的负极。然后，用刮刀刮下负极上的粉末，在 500°C 空气气氛下焙烧 3 小时，以去除粉料中所含的 CMC 和 SBR，获得负极材料。对所得负极材料进行如下测试：

（1）嵌锂平台电位测试

将负极材料、SBR、CMC 和导电碳按照重量比 93:2.5:2.5:2 配比，在适量的去离子水溶剂中充分搅拌混合，使其形成均匀的负极浆料。将此负极浆料涂覆于集流体铜箔上，烘干、冷压，制得负极。

将制备的负极作为扣式电池的正极，与锂片、上述制备的隔离膜、上述制备的电解液、钢片、泡沫镍以及扣式电池壳组装在一起得到扣式电池，静置 6 小时。将组装后的扣式电池置于蓝电测试仪上按照以下流程进行两圈充放电测试：

- 1) 搁置 5 分钟；
- 2) 0.05C 放电至 5mV ；
- 3) 搁置 5 分钟；
- 4) 0.05mA 放电至 5mV ；
- 5) 搁置 5 分钟；

6) 0.01mA 放电至 5mV;

7) 搁置 5 分钟;

8) 0.1C 充电至 2V;

9) 搁置 5 分钟。

测试结束后,以第二圈放电克容量和电压作图可得材料的嵌锂曲线,通过嵌锂曲线可读出负极材料的 I 阶嵌锂平台电位和 II 阶嵌锂平台电位。

(2) 末端脱锂电位斜率测试

根据“(1) 嵌锂平台电位测试”相同的方法,以第二圈充电克容量和电压作图可得材料的脱锂曲线,记录 2V 电位下对应的克容量为 Cap_2 , 1V 电位下对应的克容量为 Cap_1 , 通过下式计算脱锂末端电位斜率 S_0 (单位为 mAh/g/V):

$$S_0 = (Cap_2 - Cap_1) / (2V - 1V) \text{mAh/g/V}。$$

(3) 克容量测试

根据“(1) 嵌锂平台电位测试”相同的方法,以 1.0V 对应的首圈充电容量除以负极材料的重量得到负极材料的克容量。

(4) 首次效率测试

根据“(1) 嵌锂平台电位测试”相同的方法,以首圈充电克容量除以首圈放电克容量计算得到负极材料的首次效率。

(5) 比表面积测试

称取 20g 至 30g 负极材料进行压片,压片后称取 1.5g 至 3.5g 装入测试样品管中。将样品在 200℃ 条件下脱气处理 2 小时,然后通入高纯氮气,使样品在液氮温度和相对压强 10^{-6} torr 的条件下吸附氮气直至吸附饱和。通过测试软件得到 N_2 吸脱附曲线。将所得 N_2 吸脱附曲线按照 BET 模型进行数据处理,得到负极材料的比表面积,然后按照 BJH 模型提取孔径分布曲线,曲线在不大于 5 nm 范围的积分面积即表示具有不大于 5 nm 的孔径的孔的比表面积。

(6) 粉末压实密度和粉末反弹率测试

称取 m 克负极材料,装入测试模具中,模具底面积记为 S,以 5 吨压力将材料压实,记录材料受压后的装填高度为 H1,然后卸掉压力记录材料反弹后的装填高度为 H2。通过下式计算:粉末压实密度= $m/(S \times H1)$,粉末反弹率= $(1-H1/H2) \times 100\%$ 。

2、锂离子电池在高温高压下的循环性能的测试

将锂离子电池在 45℃环境下按以下流程进行充放电循环测试：

- 1) 搁置 30 分钟；
- 2) 1C 充电到 4.48V，恒压到 0.05C；
- 3) 搁置 10 小时；
- 4) 1C 放电到 3.0V；
- 5) 搁置 30 分钟；
- 6) 第 2)-5)步循环 200 圈；
- 7) 1C 充电到 4.45V，恒压到 0.05C；
- 8) 搁置 10 小时；
- 9) 1C 放电到 3.0V；
- 10) 搁置 30 分钟；
- 11) 循环第 7)-10)步直到电池容量保持率衰减到 80%，记录循环圈数即为锂离子电池在高温高压下的循环寿命。

三、测试结果

表 1 展示了负极材料的 I 阶嵌锂平台电位和 II 阶嵌锂平台电位、克容量和首次效率以及锂离子电池在高温高压下的循环性能。

表 1

	P1 (mV)	P2 (mV)	克容量 (mAh/g)	首次效率	循环寿命 (圈)
实施例 1	75	110	358.2	95.0%	203
实施例 2	70	108	360.2	94.4%	206
实施例 3	66	105	360.8	94.6%	212
实施例 4	63	103	359.9	94.3%	219
实施例 5	58	101	360.5	94.4%	223
实施例 6	53	98	361.4	94.2%	227
实施例 7	46	96	362.2	94.3%	228
实施例 8	40	93	362.8	94.3%	230
实施例 9	36	91	362.4	94.5%	235
实施例 10	30	90	363.0	94.3%	240
对比例 1	77	112	356.9	94.6%	195
对比例 2	27	88	355.3	92.9%	234

对比例 1 中的负极材料表面未进行处理，因此其 I 阶嵌锂平台电位和 II 阶嵌锂平台电位较高，负极材料虽然具有高首次效率，但负极材料克容量低且锂离子电池在高温高压下的循环寿命短。对比例 2 中的负极材料表面经改性后 I 阶嵌锂

平台电位和 II 阶嵌锂平台电位过低，虽然锂离子电池在高温高压下的循环寿命增长，但负极材料的克容量和首次效率较低。

实施例 1-10 负极材料表面经改性后 I 阶嵌锂平台电位为 30 mV 至 75 mV 且 II 阶嵌锂平台电位为 90 mV 至 110 mV，负极材料具有显著改善的克容量，锂离子电池在高温高压下的循环寿命显著增长，同时可兼顾负极材料的高首次效率。图 1 展示了实施例 5 与对比例 1 的放电曲线，结果显示实施例 5 具有较对比例 1 更低的 I 阶和 II 阶嵌锂平台电位。

图 2 展示了实施例 10 与对比例 1 的循环寿命曲线，结果表明，实施例 10 的循环寿命比对比例 1 显著增长。

表 2 展示了负极材料的比表面积对其克容量和首次效率以及锂离子电池在高温高压下的循环性能的影响。除表 2 中所列参数以外，实施例 11-17 的其它参数与实施例 9 一致。

表 2

	S (m ² /g)	S1 (m ² /g)	S1/S	克容量 (mAh/g)	首次效率	循环寿命 (圈)
实施例 9	1.9	0.08	0.04	362.4	94.5%	235
实施例 11	3.7	0.5	0.14	363.5	94.6%	231
实施例 12	4	0.9	0.23	364.1	94.5%	242
实施例 13	4.8	1.5	0.30	364.5	94.3%	247
实施例 14	5.4	1.5	0.28	364.3	94.4%	245
实施例 15	6.9	1.4	0.20	364.0	94.4%	240
实施例 16	7.9	0.8	0.10	362.7	94.5%	227
实施例 17	8.2	2.6	0.32	362.0	93.1%	208

结果表明，当负极材料的比表面积 S m²/g 为 2 m²/g 至 8 m²/g 和/或具有不大于 5 nm 的孔径的孔的比表面积 S1 与 S 的比值范围为 0.05 至 0.3 时，可进一步提升负极材料的克容量，增长锂离子电池在高温高压下的循环寿命，同时可兼顾负极材料的高首次效率。当 S m²/g 为 4 m²/g 至 7 m²/g 和/或 S1 与 S 的比值范围为 0.15 至 0.3 时，可获得更为优异的效果。

表 3 展示了 Raman 测试得到的 D 峰与 G 峰的比值 R 及其与 S 的比值 R/S 对负极材料的克容量和首次效率以及锂离子电池在高温高压下的循环性能的影响。除表 3 中所列参数以外，实施例 18-22 的其它参数与实施例 12 一致。

表 3

	S	R	R/S	克容量	首次效率	循环寿命
--	---	---	-----	-----	------	------

	(m ² /g)			(mAh/g)		(圈)
实施例 12	4	0.09	0.02	364.0	94.4%	240
实施例 18	4.5	0.22	0.05	365.4	94.4%	248
实施例 19	5.2	0.44	0.08	365.7	94.2%	252
实施例 20	4	0.55	0.14	366.2	94.3%	245
实施例 21	2.8	0.68	0.24	362.4	94.1%	221
实施例 22	2.6	0.73	0.28	362.0	93.6%	202

结果表明，当 R/S 的范围为 0.025 至 0.25 时，可进一步提升负极材料的克容量，增长锂离子电池在高温高压下的循环寿命，同时可兼顾负极材料的高首次效率。当 R/S 的范围为 0.05 至 0.15 时，可获得更为优异的效果。

当 R 的范围为 0.1 至 0.7 时，可进一步提升负极材料的克容量，增长锂离子电池在高温高压下的循环寿命，同时可兼顾负极材料的高首次效率。当 R 的范围为 0.2 至 0.55 时，可获得更为优异的效果。

表 4 展示了负极材料的粉末压实密度和粉末反弹率以及负极的孔隙率对锂离子电池在高温高压下的循环性能的影响。除表 4 中所列参数以外，实施例 23-29 的其它参数与实施例 21 一致。

表 4

	粉末压实密度 (g/cm ³)	粉末反弹率	负极的孔隙率	循环寿命 (圈)
实施例 21	1.92	34%	35%	235
实施例 23	1.96	31%	33%	232
实施例 24	1.99	28%	29%	230
实施例 25	2.01	25%	27%	227
实施例 26	2.03	22%	23%	225
实施例 27	2.05	18%	19%	222
实施例 28	2.08	15%	17%	218
实施例 29	2.12	13%	12%	204

结果表明，当负极材料的粉末压实密度为 1.90 g/cm³ 至 2.10 g/cm³ 且粉末反弹率为 15%至 35%时，可进一步提升锂离子电池在高温高压下的循环寿命。

当负极的孔隙率为 17%至 35%时，可进一步提升锂离子电池在高温高压下的循环寿命。

整个说明书中对“实施例”、“部分实施例”、“一个实施例”、“另一举例”、“举例”、“具体举例”或“部分举例”的引用，其所代表的意思是在本申请中的至少一个实施例或举例包含了该实施例或举例中所描述的特定特征、结构、材料或特性。因此，在整个说明书中的各处所出现的描述，例如：“在一些

实施例中”、“在实施例中”、“在一个实施例中”、“在另一个实施例中”，“在一个实施例中”、“在特定实施例中”或“举例”，其不必然是引用本申请中的相同的实施例或示例。此外，本文中的特定特征、结构、材料或特性可以以任何合适的方式在一个或多个实施例中结合。

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

权 利 要 求 书

- 1、一种负极材料，其包括石墨，所述负极材料的 I 阶嵌锂平台电位 P1 为 30 mV 至 75 mV 并且 II 阶嵌锂平台电位 P2 为 90 mV 至 110 mV。
- 2、根据权利要求 1 所述的负极材料，其中所述负极材料的比表面积为 $S \text{ m}^2/\text{g}$ ，S 的取值范围为 2 至 8。
- 3、根据权利要求 2 所述的负极材料，其中所述负极材料具有不大于 5 nm 的孔径的孔，所述孔的比表面积为 $S1 \text{ m}^2/\text{g}$ ，S1 与 S 的比值范围为 0.05 至 0.3。
- 4、根据权利要求 3 所述的负极材料，其中所述负极材料满足以下至少一者：
 - (1) S 的取值范围为 4 至 7；
 - (2) S1 的取值范围为 0.1 至 1.5；
 - (3) S1 与 S 的比值范围为 0.15 至 0.3。
- 5、根据权利要求 1 所述的负极材料，其中所述 I 阶嵌锂平台电位 P1 为 30 mV 至 60 mV 并且所述 II 阶嵌锂平台电位 P2 为 90 mV 至 100 mV。
- 6、根据权利要求 2 所述的负极材料，其中通过 Raman 测试，所述负极材料在 1350cm^{-1} 处的峰值强度为 D，所述负极材料在 1580cm^{-1} 处的峰值强度为 G，D 与 G 的比值为 R， $0.025 \leq R/S \leq 0.25$ 。
- 7、根据权利要求 6 所述的负极材料，其中所述负极材料满足如下条件中的至少一者：
 - (1) $0.1 \leq R \leq 0.7$ ；
 - (2) $0.05 \leq R/S \leq 0.15$ 。
- 8、根据权利要求 6 所述的负极材料，其中 $0.2 \leq R \leq 0.55$ 。

9、根据权利要求 1 所述的负极材料，其中所述负极材料满足以下条件中的至少一者：

(1) 所述负极材料的热重分解温度范围为 650°C 至 850°C；

(2) 所述负极材料的粉末压实密度为 1.90 g/cm³ 至 2.10 g/cm³，且粉末反弹率为 15% 至 35%。

10、一种负极，其包括根据权利要求 1-9 中任一项所述的负极材料、分散剂和粘结剂。

11、根据权利要求 10 所述的负极，其中所述负极的孔隙率为 17% 至 35%。

12、一种电化学装置，其包括正极、隔离膜、电解液和根据权利要求 10 或 11 所述的负极。

13、一种电子装置，其包括根据权利要求 12 所述的电化学装置。

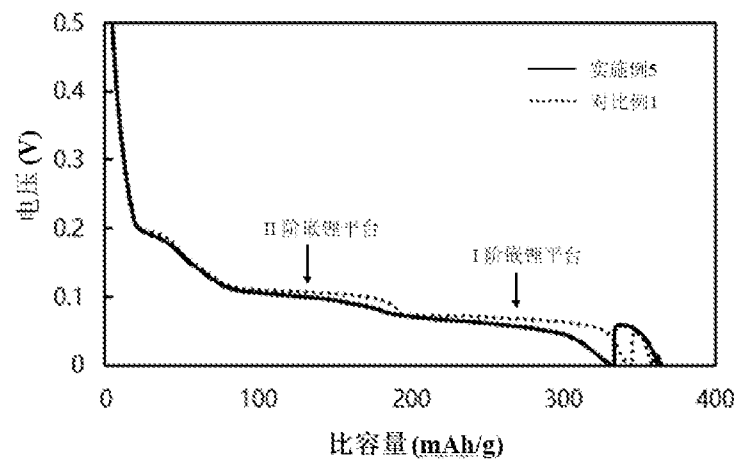


图 1

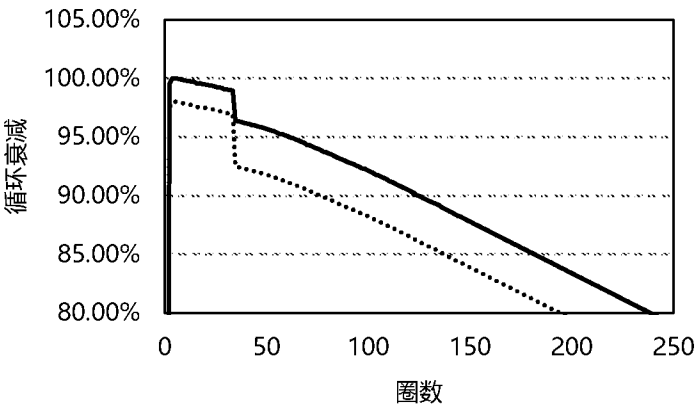


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/104976

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/583(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: 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) CNABS; CNTXT; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI: 负极, 石墨, 电位, 比表面积, 拉曼, anode, graphite, potential, specific surface area, raman																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 1151617 A (PETOCA, LTD.) 11 June 1997 (1997-06-11) description, page 1, paragraph 4, page 5, paragraph 6 to page 6, paragraph 5, and page 13, paragraph 7 to page 14, paragraph 6, and figures 1-2</td> <td>1, 5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1151617 A (PETOCA, LTD.) 11 June 1997 (1997-06-11) description, page 1, paragraph 4, page 5, paragraph 6 to page 6, paragraph 5, and page 13, paragraph 7 to page 14, paragraph 6, and figures 1-2</td> <td>2-4, 6-13</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115394999 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 25 November 2022 (2022-11-25) description, paragraphs 4-109</td> <td>2-4, 6-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 115810724 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 March 2023 (2023-03-17) entire document</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 4515709 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 07 May 1985 (1985-05-07) entire document</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CN 1151617 A (PETOCA, LTD.) 11 June 1997 (1997-06-11) description, page 1, paragraph 4, page 5, paragraph 6 to page 6, paragraph 5, and page 13, paragraph 7 to page 14, paragraph 6, and figures 1-2	1, 5	Y	CN 1151617 A (PETOCA, LTD.) 11 June 1997 (1997-06-11) description, page 1, paragraph 4, page 5, paragraph 6 to page 6, paragraph 5, and page 13, paragraph 7 to page 14, paragraph 6, and figures 1-2	2-4, 6-13	Y	CN 115394999 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 25 November 2022 (2022-11-25) description, paragraphs 4-109	2-4, 6-13	A	CN 115810724 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 March 2023 (2023-03-17) entire document	1-13	A	US 4515709 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 07 May 1985 (1985-05-07) entire document	1-13
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	CN 1151617 A (PETOCA, LTD.) 11 June 1997 (1997-06-11) description, page 1, paragraph 4, page 5, paragraph 6 to page 6, paragraph 5, and page 13, paragraph 7 to page 14, paragraph 6, and figures 1-2	1, 5																		
Y	CN 1151617 A (PETOCA, LTD.) 11 June 1997 (1997-06-11) description, page 1, paragraph 4, page 5, paragraph 6 to page 6, paragraph 5, and page 13, paragraph 7 to page 14, paragraph 6, and figures 1-2	2-4, 6-13																		
Y	CN 115394999 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 25 November 2022 (2022-11-25) description, paragraphs 4-109	2-4, 6-13																		
A	CN 115810724 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 March 2023 (2023-03-17) entire document	1-13																		
A	US 4515709 A (CENTRAL GLASS CO., LTD.) 07 May 1985 (1985-05-07) entire document	1-13																		
☐ 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 05 March 2024		Date of mailing of the international search report 07 March 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.																		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/104976

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	1151617	A	11 June 1997	US	5698341	A	16 December 1997
				TW	326579	B	11 February 1998
				DE	69609384	D1	24 August 2000
				DE	69609384	T2	15 February 2001
				EP	0762522	A1	12 March 1997
				EP	0762522	B1	19 July 2000
				KR	970013470	A	29 March 1997
				KR	100273710	B1	15 December 2000
				JP	H0963584	A	07 March 1997
				JP	H0963585	A	07 March 1997
				CN	1091954	C	02 October 2002
CN	115394999	A	25 November 2022	JP	2023153876	A	18 October 2023
CN	115810724	A	17 March 2023	WO	2023040319	A1	23 March 2023
				KR	20230088766	A	20 June 2023
				EP	4228034	A1	16 August 2023
				JP	2023550137	A	30 November 2023
US	4515709	A	07 May 1985	JPS	5950011	A	22 March 1984
				JPH	0139965	B2	24 August 1989
				DE	3319111	A1	15 March 1984
				DE	3319111	C2	09 March 1989
				GB	8309299	D0	11 May 1983
				GB	2127798	A	18 April 1984
				GB	2127798	B	08 May 1986
				FR	2532929	A1	16 March 1984
				FR	2532929	B1	15 January 1988

A. 主题的分类

H01M4/583(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: 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))

CNABS; CNTXT; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI: 负极, 石墨, 电位, 比表面积, 拉曼, anode, graphite, potential, specific surface area, raman

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 1151617 A (株式会社佩托卡) 1997年6月11日 (1997 - 06 - 11) 说明书第1页第4段、第5页第6段-第6页第5段、第13页第7段-第14页第6段, 图1-2	1、5
Y	CN 1151617 A (株式会社佩托卡) 1997年6月11日 (1997 - 06 - 11) 说明书第1页第4段、第5页第6段-第6页第5段、第13页第7段-第14页第6段, 图1-2	2-4、6-13
Y	CN 115394999 A (宁德新能源科技有限公司) 2022年11月25日 (2022 - 11 - 25) 说明书第4-109段	2-4、6-13
A	CN 115810724 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2023年3月17日 (2023 - 03 - 17) 全文	1-13
A	US 4515709 A (CENTRAL GLASS CO LTD) 1985年5月7日 (1985 - 05 - 07) 全文	1-13

☐ 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

2024年3月5日

国际检索报告邮寄日期

2024年3月7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

授权官员

何姣

电话号码 (+86) 020-28958160

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/104976

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	1151617	A	1997年6月11日	US	5698341	A	1997年12月16日
				TW	326579	B	1998年2月11日
				DE	69609384	D1	2000年8月24日
				DE	69609384	T2	2001年2月15日
				EP	0762522	A1	1997年3月12日
				EP	0762522	B1	2000年7月19日
				KR	970013470	A	1997年3月29日
				KR	100273710	B1	2000年12月15日
				JP	H0963584	A	1997年3月7日
				JP	H0963585	A	1997年3月7日
				CN	1091954	C	2002年10月2日
CN	115394999	A	2022年11月25日	JP	2023153876	A	2023年10月18日
CN	115810724	A	2023年3月17日	WO	2023040319	A1	2023年3月23日
				KR	20230088766	A	2023年6月20日
				EP	4228034	A1	2023年8月16日
				JP	2023550137	A	2023年11月30日
US	4515709	A	1985年5月7日	JPS	5950011	A	1984年3月22日
				JPH	0139965	B2	1989年8月24日
				DE	3319111	A1	1984年3月15日
				DE	3319111	C2	1989年3月9日
				GB	8309299	D0	1983年5月11日
				GB	2127798	A	1984年4月18日
				GB	2127798	B	1986年5月8日
				FR	2532929	A1	1984年3月16日
				FR	2532929	B1	1988年1月15日