

(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
2019 年 1 月 31 日 (31.01.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/019412 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 10/052* (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/105676

(22) 国际申请日: 2017 年 10 月 11 日 (11.10.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710617358.2 2017 年 7 月 26 日 (26.07.2017) CN

(71) 申请人: 中能中科(天津)新能源科技有限公司(CHINA ENERGY CAS TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国天津市经济技术开发区信环西路 19 号泰达服务外包产业园 8 号楼 2 层, Tianjin 300457 (CN)。

(72) 发明人: 郭峰(GUO, Feng); 中国江苏省苏州市工业园区独墅湖高教区若水路 398 号, Jiangsu 215125 (CN)。王亚龙(WANG, Yalong); 中国江苏省苏州市工业园区独墅湖高教区若水路 398 号, Jiangsu 215125 (CN)。康拓(KANG, Tuo); 中国江苏省苏州市工业园区独墅湖高教区若水路 398 号, Jiangsu 215125 (CN)。刘承浩(LIU, Chenghao); 中国江苏省苏州市工业园区独墅湖高教区若水路 398 号, Jiangsu 215125 (CN)。陈鹏(CHEN, Peng); 中国江苏省苏州市工业园区独墅湖高教区若水路 398 号, Jiangsu 215125 (CN)。沈炎宾(SHEN, Yanbin); 中国江苏省苏州市工业园区独墅湖高教区若水路 398 号, Jiangsu 215125 (CN)。卢威(LU, Wei); 中国江苏省苏州市工业园区独墅湖高教区若水路 398 号, Jiangsu 215125 (CN)。陈立桅(CHEN, Liwei); 中国江苏省苏州市工业园区独墅湖高教区若水路 398 号, Jiangsu 215125 (CN)。

(74) 代理人: 中科专利商标代理有限公司(CHINA SCIENCE PATENT & TRADEMARK

(54) Title: CARBON NANOPARTICLE-POROUS FRAMEWORK COMPOSITE MATERIAL, LITHIUM METAL COMPLEX OF CARBON NANOPARTICLE-POROUS FRAMEWORK COMPOSITE MATERIAL, PREPARATION METHODS THEREFOR, AND APPLICATIONS THEREOF

(54) 发明名称: 纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料、其金属锂复合物、它们的制备方法及应用



图 2

(57) Abstract: A carbon nanoparticle-porous framework composite material, a lithium metal complex of the carbon nanoparticle-porous framework composite material, preparation methods therefor, and applications thereof. In the carbon nanoparticle-porous framework composite material, a porous framework is a carbon-based porous microsphere material having a diameter of 1-100 μm , or a porous metal material having internal pores with a micron-scale pore size distribution; carbon nanoparticles are distributed in the pores or on the surface of the carbon-based porous microsphere material or porous metal material. The carbon nanoparticle-porous framework composite material is mixed with molten lithium metal to form a lithium-carbon nanoparticle-porous framework composite material. Carbon nanoparticles present in the material can conduct lithium ions better in a battery recycling process, such that the production of lithium metal dendrites is inhibited and the safety and recycling stability of the battery is improved.

(57) 摘要: 一种纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料、其金属锂复合物、它们的制备方法及应用。纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料中, 多孔骨架是直径 1-100 微米的碳基多孔微球材料, 或是具有微米尺度孔径分布的内部孔隙的多孔金属材料, 纳米碳颗粒分布于碳基多孔微球材料或多孔金属材料的孔隙内及表面上。纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料与熔融金属锂混合形成锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料, 存在于该材料中的纳米碳颗粒可以在电池循环过程中更好地传导锂离子, 从而抑制金属锂枝晶的生成, 提高电池的安全性和循环稳定性。

AGENT LTD.); 中国北京市海淀区西三环北路
87号4-1105室, Beijing 100089 (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,
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,
SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG,
US, UZ, VC, VN, 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))。

纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料、其金属锂复合物、它们的制备方法及应用

技术领域

5 本发明涉及一种纳米复合材料，特别涉及一种纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料、其金属锂复合物、它们的制备方法及应用。

背景技术

锂电池因其高的比能量、长的循环寿命等优点，已经广泛应用于消费电子、电动汽车和储能等领域。但是目前锂电池是以含有锂元素的化合物作为正极，和石墨作为负极，而石墨类负极材
10 料的比容量极限约为370mAh/g，基于这种负极材料已经难以进一步提高锂电池的能量密度，难以适应市场对更高能量密度锂电池的需求。由于金属锂负极具有高的比容量（3860mAh/g），低的电极电势（-3.04V vs标准氢电极），锂电池因其高的比能量、长的循环寿命，高电压而广泛应用于消费电子、电动汽车和储能等领域。金属锂负极具有高的比容量（3860mAh/g），低的电极电势（-3.04V vs SHE）和小的密度（0.59g/cm³）一系列优势，采用金属锂作为电池负极能明显
15 提高锂电池的能量密度。同时金属锂作为电池负极，可以提供锂离子，那么正极可以采用容量更高的不含锂元素的材料，例如硫，空气。

然而，金属锂负极电池在循环过程中不断形成枝晶和“死锂”，导致库伦效率低、循环寿命短。更重要的是，枝晶的生长有可能会刺穿隔膜造成正负极相接而发生内部短路，导致释放出大量的热，造成电池的燃烧甚至爆炸。上述问题使金属锂负极在近几十年的应用受到极大的限制。

20

发明内容

本发明的主要目的在于提供一种纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料、其金属锂复合物、它们的制备方法、包含它们的电极和电化学电池，用以抑制金属锂枝晶的生成，提高电池的安全性和/或循环稳定性。

25 本发明采用的技术方案包括：

在一些实施方式中提供了一种纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其中所述多孔骨架是直径1-100 微米的碳基多孔微球材料，或是具有微米尺度孔径分布的内部孔隙的多孔金属材料，所述纳米碳颗粒分布于所述碳基多孔微球材料或所述多孔金属材料的孔隙内及表面上。

在一些实施方式中提供了一种制备纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的方法，包括：将碳纳米管或碳纳米纤维与纳米碳颗粒一起分散于溶剂中形成分散液，然后喷雾干燥；或者将微米级多孔石墨、中间相碳微球、多孔活性炭或者多孔金属材料浸渍在纳米碳颗粒溶液中，超声处理，然后干燥。

5 在一些实施方式中提供了一种锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其包括上述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，和分布于所述纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的孔隙内及表面上的金属锂。

在一些实施方式中提供了一种制备金属锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的方法，包括：将熔融的金属锂与上述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料混合，然后冷却。

在一些实施方式中提供了一种电极，其包含上述锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料。

10 在一些实施方式中提供了一种包括上述电极的电化学储能装置，其中所述电化学储能装置包括电化学电池或超级电容器，

本发明具有以下有益效果中的至少一种：

(1) 纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料与熔融金属锂混合形成锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，存在于该材料中的纳米碳颗粒可以在电池循环过程中更好地传导锂离子，从而抑制金属锂枝晶的生成，提高电池的安全性。

(2) 锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料可以用作电池的负极材料，提高电池的循环稳定性。

(3) 制备工艺简单，适合批量生产。

(4) 金属锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料可以应用于各式各样的锂电池，可应用于金属锂-氧化物电池，金属锂-聚合物电池，可充电锂离子电池。

20

附图说明

图1显示了实施例1中获得的乙炔黑-碳纳米管微球复合材料(a, b)和锂碳微米复合颗粒(c, d)的扫描电镜图。

图2是图1b的放大的扫描电镜图(放大倍数20000)。

25 图3显示了由实施例1的锂碳微米复合颗粒、锂片分别组成半电池，在 0.5 mA cm^{-2} 电流密度， 0.5 mAh cm^{-2} 的容量条件下，进行半电池循环性能测试的结果。

图4显示了实施例1的锂碳微米复合颗粒，锂片分别组成半电池， 0.5 mA cm^{-2} 电流密度， 0.5 mAh cm^{-2} 的容量条件下循环200圈后电极形貌(a, b为锂碳微米复合颗粒，c, d为锂片)。

图5显示了实施例1的锂碳微米复合颗粒/锂半电池在恒流充放电测试过程中不同循环次数时的电压-容量曲线。

图6显示了实施例1的锂碳微米复合颗粒和锂片分别与磷酸铁锂组成的全电池，在1C倍率条件下，不同循环次数下的容量保持率的测试结果。

5 图7显示了不含纳米碳颗粒和含纳米碳颗粒时分别形成的微球材料的对比图，左图为实施例2获得的微球材料，右图为实施例1获得的微球材料。

图8显示了实施例2的锂碳微米复合颗粒、锂片分别组成半电池，在 0.5 mA cm^{-2} 电流密度， 0.5mAh cm^{-2} 的容量条件下，进行半电池循环性能测试的结果。

图9显示了实施例5的锂-碳纤维微球复合材料的扫描电子显微镜（SEM）照片。

10 图10显示了实施例5的锂-碳纤维微球复合材料作为负极的恒流充放电曲线。

图11显示了实施例6的金属锂-镍骨架碳材料组成半电池，在 0.5 mA cm^{-2} 电流密度， 0.5mAh cm^{-2} 的容量条件下，半电池循环性能的测试结果。

图12显示了实施例6的金属锂-镍骨架碳材料与磷酸铁锂组成的全电池，在1C倍率条件下，不同循环次数下的容量保持率的测试结果。

15

具体实施方式

纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料：

本发明的一个方面提供一种纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其包含由直径1-100微米的碳基多孔微球材料或具有微米尺度孔径分布的内部孔隙的多孔金属材料构成的多孔骨架材料，和分布于多孔骨架材料的孔隙内及表面上的纳米碳颗粒。

20

在一些实施例中，所述碳基多孔微球材料包括碳纳米管或碳纳米纤维微球材料、石墨、中间相碳微球和多孔活性炭中的至少一种。

在一些实施例中，所述碳纳米管或碳纳米纤维微球材料由碳纳米管或碳纳米纤维相互交缠团聚而形成，内部和表面上具有大量纳米尺度孔隙。这样的微球具有近似实心的结构（类似毛线团结构），即微球内部充满碳纳米管或碳纳米纤维，但是交缠团聚的碳纳米管或碳纳米纤维之间存在纳米尺度孔隙，这些孔隙可以用于容纳纳米碳颗粒和金属锂颗粒。

25

在一些实施例中，所述碳纳米管或碳纳米纤维微球材料为球形或类球状颗粒，平均直径可以为 $1\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ ，优选为 $1\mu\text{m}\sim 25\mu\text{m}$ ；比表面积可以为 $100\sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为 $150\sim 500\text{m}^2/\text{g}$ ；

微球内所含孔隙的孔径分布可以为 1~200 nm，优选为 1~50nm。含纳米碳颗粒的微球和不含纳米碳颗粒的微球在形貌结构未发生明显变化，只是孔容减小，例如，从 2.0 减小至 1.4 cm³g⁻¹。

在一些实施例中，所述碳纳米管或碳纳米纤维微球材料至少具有微小球状实体聚集结构、球形聚集结构、类球形聚集结构、多孔球形聚集结构和面包圈形聚集结构中的任意一种。

5 在一些实施例中，所述碳纳米管包括多壁碳纳米管、双壁碳纳米管和单壁碳纳米管中的任意一种或两种以上的组合，所述碳纳米管任选经过表面功能化处理。修饰于碳纳米管表面的基团可选自但不限于-COOH、-OH、-NH₂等基团。

10 在一些实施例中，所述石墨、中间相碳微球和多孔活性炭为片状、球形或类球状颗粒形状，平均直径可以为 50μm~500μm，优选为 100μm~200μm；比表面积可以为 100~1000 m²/g，优选为 100~500 m²/g；所含孔隙的孔径分布可以为 20~500nm，优选为 20~100nm。

在一些实施例中，多孔金属材料包括多孔铜，多孔铝，多孔锌，多孔铁，多孔镍，多孔金和多孔银中的至少一种。

15 在一些实施例中，多孔金属材料的所含孔隙的孔径分布可以为 100~1000μm，优选为 100~500μm；比表面积可以为 50~500 m²/g，优选为 50~200m²/g。

20 在一些实施例中，所述纳米碳颗粒包括炭黑（例如德固赛炭黑），乙炔黑，科琴黑，特密高导电剂 Super P，卡博特 BP2000 中的至少一种。

在一些实施例中，所述纳米碳颗粒的尺寸可以为 1-500 nm，优选 50-200 nm。

在一些实施例中，所述纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料中纳米碳颗粒相对于多孔骨架的含量可以为 20~500wt%，优选为 50~200wt%。

制备纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的方法：

25 本发明的一个方面提供一种制备纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的方法，包括：将碳纳米管或碳纳米纤维与纳米碳颗粒一起分散于溶剂中形成分散液，然后喷雾干燥；或者，将微米级多孔石墨、中间相碳微球、多孔活性炭或者多孔金属材料浸渍在纳米碳颗粒溶液中，超声处理，然后干燥。

在一些实施例中，纳米碳颗粒-碳纳米管或碳纳米纤维微球复合材料可以通过喷雾干燥方法制备，例如，该制备方法可以包括如下步骤：

A、将碳纳米管/碳纳米纤维和纳米碳颗粒通过超声处理分散到分散溶剂（不含表面活性剂）中，获得分散液；

B、将步骤 A 中获得的分散液通过喷雾干燥机的喷嘴喷出，预设进风温度和出风温度，喷雾过程中保持溶液为搅拌状态；

5 C、冷却，即获得纳米碳颗粒-碳纳米管/碳纳米纤维微球复合材料。

在一些实施例中，步骤 A 中纳米碳颗粒与碳纳米管/碳纳米纤维之间的质量比可以为 0.5: 1 至 8: 1，优选为 0.5: 1 至 5: 1，更优选 0.5: 1 至 2: 1。

关于“纳米碳颗粒”和“碳纳米管/碳纳米纤维”，参见上面的“纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料”部分中的相关描述。

10 在一些实施例中，碳纳米管/碳纳米纤维在分散液中的浓度可以为 10~50 g/L，优选 10~15 g/L。

在一些实施例中，所述溶剂采用能够使碳纳米管/碳纳米纤维和纳米碳颗粒均匀分散的有机和/或无机液体，例如，水、氨水、盐酸溶液、乙醇、丙酮、异丙醇的任意一种或多种的组合。

在一些实施例中，所述溶剂可以是体积比为 1:10 的乙醇与水的混合物。

15 在一些实施例中，喷雾干燥的条件可以包括：进风温度为 150~250℃，出风温度为 75℃以上，如 75~150℃，或者为 90℃以上；一个优选的喷雾干燥条件包括：进风温度为 190~210℃，出风温度为 90~110℃。

在一些实施例中，喷雾干燥时的喷雾速度可以为 1 毫升/分钟至 100 升/分钟。

20 在一些实施例中，使用微米级多孔石墨、中间相碳微球、多孔活性炭或者多孔金属材料作为多孔骨架材料，采用浸渍超声方法制备纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料。所述浸渍超声方法可以包括：将微米级多孔石墨、中间相碳微球、多孔活性炭或者多孔金属材料浸渍在纳米碳颗粒溶液中，超声处理，然后干燥。

在一些实施例中，所述纳米碳颗粒溶液包括纳米碳颗粒的水溶液，或者在乙醇溶剂或在乙醇和水混合溶剂中的溶液。

25 在一些实施例中，纳米碳颗粒在纳米碳颗粒溶液中的浓度可以为 5~50 g/L，优选 10~30 g/L。

金属锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料

本发明的一个方面提供一种金属锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其包含上述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，和分布于所述纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的孔隙内及表面上的金属锂，

其中，纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料作为骨架负载金属锂，金属锂以单质形式存在于其孔隙中或其表面上（以孔隙内部为主，表面的金属锂较少）。

在一些实施例中，金属锂的质量为所述复合材料总质量的 1%~95%，优选 10%~70%，更优选 20%~70%。

5

制备金属锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的方法

本发明的一个方面提供一种制备金属锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的方法，包括：将熔融的金属锂与上述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料混合，然后冷却。

10 在一些实施例中，熔融的金属锂与纳米碳颗粒-碳基多孔微球复合材料的混合可以包括将金属锂与碳基多孔微球材料在加热下搅拌混合。

15 在一些实施例中，所述搅拌混合可以包括预搅拌步骤和快速搅拌步骤，其中预搅拌步骤包括在相对较低的温度（例如，约 200℃-230℃）将金属锂与纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的混合物低速搅拌（例如，约 50 转/分钟-100 转/分钟）较短时间（例如 1-5 分钟），快速搅拌步骤包括在相对较高的温度（例如，约 230℃-300℃）快速搅拌（例如，约 150 转/分钟-1000 转/分钟，优选 200 转/分钟-800 转/分钟）。

关于“碳基多孔微球材料”，参见“纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料”部分中的相关描述。

在一些实施例中，熔融的金属锂与纳米碳颗粒-多孔金属复合材料的混合可以包括将纳米碳颗粒-多孔金属复合材料浸入熔融金属锂中的步骤。

20 在一些实施例中，金属锂的质量为所述复合材料总质量的 1%~95%，优选 10%~70%，更优选 20%~70%。

金属锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的用途

本发明的一个方面提供一种电极，包含上述的金属锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料作为电极材料。

25 在一些实施例中，金属锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料可以用作电池负极的活性材料或者（在采用多孔金属骨架的情况下）直接用作电极。

本发明的一个方面提供一种电化学储能装置，其包括上述的电极。

在一些实施例中，电化学储能装置是电化学电池，所述电极用作电池负极。

在一些实施例中，电化学电池包括锂电池、金属锂-氧化物电池、金属锂-硫二次电池或金属锂-空气电池。

在一些实施例中，电化学储能装置是超级电容器，所述电极用作超级电容器的一个电极片。

本发明提供的锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，在应用于电化学电池时，存在于该材料中的纳米碳颗粒可以在电池循环过程中更好地传导锂离子，从而抑制金属锂枝晶的生成，从而提高电池的安全性，并且也可以提高电池的循环稳定性。

下列具体实施方式意在示例性地而非限定性地说明本公开。

具体实施方式 1 是一种纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其中所述多孔骨架是直径 1-100 微米的碳基多孔微球材料，或是具有微米尺度孔径分布的内部孔隙的多孔金属材料，所述纳米碳颗粒分布于所述碳基多孔微球材料或所述多孔金属材料的孔隙内及表面上。

具体实施方式 2 是根据具体实施方式 1 所述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其中所述碳基多孔微球材料包括碳纳米管或碳纳米纤维微球材料、石墨、中间相碳微球和多孔活性炭中的至少一种，其中所述碳纳米管或碳纳米纤维微球材料由碳纳米管或碳纳米纤维相互交缠团聚而形成，微球内部充满碳纳米管或碳纳米纤维，内部和表面上具有大量纳米尺度孔隙；

和/或，所述多孔金属材料包括多孔铜，多孔铝，多孔锌，多孔铁，多孔镍，多孔金和多孔银中的至少一种，

和/或，所述纳米碳颗粒包括炭黑，乙炔黑，科琴黑，特密高导电剂 Super P，卡博特 BP2000 中的至少一种。

具体实施方式 3 是根据具体实施方式 1 或 2 所述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其中纳米碳颗粒的尺寸可以为 1-500 nm，优选 50-200 纳米。

具体实施方式 4 是根据具体实施方式 1-3 中任一项所述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其中所述纳米碳颗粒相对于所述多孔骨架的含量为 20-500wt%。

具体实施方式 5 是根据具体实施方式 2-4 中任一项所述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其中所述碳纳米管或碳纳米纤维微球材料的比表面积为 100~1500m²/g；

和/或，所述碳纳米管或碳纳米纤维微球材料所含孔隙的孔径为 1~200nm；

和/或，所述碳纳米管或碳纳米纤维微球材料至少具有微小球状实体聚集结构、球形聚集结构、类球形聚集结构、多孔球形聚集结构和面包圈形聚集结构中的任意一种；

和/或, 所述碳纳米管包括多壁碳纳米管、双壁碳纳米管和单壁碳纳米管中的任意一种或两种以上的组合, 所述碳纳米管任选经过表面功能化处理。

具体实施方式 6 是一种制备具体实施方式 1-5 中任一项所述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的方法, 包括:

5 将碳纳米管或碳纳米纤维与纳米碳颗粒一起分散于溶剂中形成分散液, 然后喷雾干燥;

或者, 将微米级多孔石墨、中间相碳微球、多孔活性炭或者多孔金属材料浸渍在纳米碳颗粒溶液中, 超声处理, 然后干燥。

具体实施方式 7 是根据具体实施方式 6 所述的方法, 其中将碳纳米管或碳纳米纤维与纳米碳颗粒一起喷雾干燥的方法包括如下步骤:

10 A、将碳纳米管/碳纳米纤维和纳米碳颗粒通过超声处理分散到分散溶剂(不含表面活性剂)中, 获得分散液;

B、将步骤 A 中获得的分散液通过喷雾干燥机的喷嘴喷出, 预设进风温度和出风温度, 喷雾过程中保持溶液为搅拌状态;

C、冷却, 即获得纳米碳颗粒-碳纳米管/碳纳米纤维微球复合材料。

15 具体实施方式 8 是根据具体实施方式 7 所述的方法, 其中步骤 A 中纳米碳颗粒与碳纳米管/碳纳米纤维之间的质量比 0.5: 1 至 8: 1;

和/或, 碳纳米管/碳纳米纤维在分散液中的浓度为 10~50 g/L;

和/或, 分散溶剂包括水、氨水、盐酸溶液、乙醇、丙酮、异丙醇的任意一种或多种的组合。

20 具体实施方式 9 是根据具体实施方式 7 或 8 所述的方法, 其中进风温度为 190~210℃, 出风温度为 90~110℃,

和/或, 喷雾速度为 1 毫升/分钟至 100 升/分钟。

具体实施方式 8 是根据具体实施方式 6 所述的方法, 其中所述纳米碳颗粒溶液包括纳米碳颗粒水溶液;

和/或, 纳米碳颗粒在纳米碳颗粒溶液中的浓度为 5~50 g/L。

25 具体实施方式 10 是一种金属锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料, 其中包括具体实施方式 1-5 中任一项所述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料, 和分布于所述纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的孔隙内及表面上的金属锂。

具体实施方式 11 是根据具体实施方式 10 所述的锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其中金属锂的质量为所述锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料整体质量的 1%~95%。

具体实施方式 12 是一种制备金属锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的方法，包括：将熔融的金属锂与具体实施方式 1-5 中任一项所述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料混合，然后冷却。

5 具体实施方式 13 是根据具体实施方式 11 所述的方法，其中熔融的金属锂与纳米碳颗粒-碳基多孔微球复合材料的混合包括：

将金属锂与碳基多孔微球材料在加热下搅拌混合；

或者将纳米碳颗粒-多孔金属复合材料浸入熔融金属锂中。

具体实施方式 14 是根据具体实施方式 13 所述的方法，其中搅拌混合包括预搅拌步骤和快速
10 搅拌步骤，其中预搅拌步骤包括在 200℃-230℃将金属锂与纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的混合物以 50 转/分钟-100 转/分钟搅拌 1-5 分钟，快速搅拌步骤包括在 230℃-300℃以 150 转/分钟-1000 转/分钟进行快速搅拌。

具体实施方式 15 是一种电极，其包含具体实施方式 10 或 11 所述的锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料。

15 具体实施方式 16 是一种电化学储能装置，其中包括具体实施方式 15 所述的电极；所述电化学储能装置包括电化学电池或超级电容器。

具体实施方式 17 是根据具体实施方式 16 的电化学储能装置，其中电化学电池包括锂电池、金属锂-氧化物电池、金属锂-硫二次电池或金属锂-空气电池。

20 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。此外，下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

又及，在如下实施例之中所采用的各种产品结构参数、各种反应参与物及工艺条件均是较为
25 典型的范例，但经过本案发明人大量试验验证，于上文所列出的其它不同结构参数、其它类型的反应参与物及其它工艺条件也均是适用的，并也均可达成本发明所声称的技术效果。

实施例 1

首先将 2 g 外径为 20-30nm 的多壁碳纳米管（中国科学院成都有机化学有限公司）和 2 g 乙

炔黑（Alfa Aesar 公司）加入 200 mL 去离子水，后加入 20 mL 无水乙醇。密封搅拌，130 W 超声探头超声处理 5 小时，使样品均匀分散。完毕后将样品加入喷雾干燥机。进风温度设定为 200℃，出风温度设定在 150℃，喷雾压力设定为 40 MPa，进样量设定为 500 mL/h，干燥后即得到乙炔黑-碳纳米管微球复合材料。对该复合材料进行氮气吸附脱附测试，微球比表面积为 103 m²/g，平均孔径为 15.2 nm。

称取 100 mg 电池级金属锂和 100mg 上述乙炔黑-碳纳米管微球复合材料，置于对金属锂惰性的加热器中，加热至 200 摄氏度以 50 转/分钟预搅拌 2 分钟后在 230 摄氏度条件下以 200 转/分钟搅拌 20 分钟，混合结束，降温至室温，整个过程在氩气保护的手套箱中进行，水分含量低于 10ppm，氧气含量低于 10ppm。得到锂-碳复合微米颗粒。通过称重测试，锂在锂碳微米复合颗粒中的质量百分数为 67.3%。

图 1 显示了实施例 1 中获得的乙炔黑-碳纳米管微球复合材料(a, b)和锂碳微米复合颗粒(c, d)的扫描电镜图。

图2是图1b的放大的扫描电镜图（放大倍数20000），圆圈中的颗粒状物质的即为碳纳米颗粒（乙炔黑纳米颗粒）。

取上述获得的锂碳微米复合颗粒、锂片分别组成半电池（取上述获得的锂碳微米复合颗粒 20~40mg 压在直径为 1.5cm，厚度为 1mm 的泡沫铜上，将该材料作为负极；将厚度为 400μm，直径为 1.5cm 的锂片作为正极；采用 Celgard 隔膜与上述正、负极材料组成 2025 扣式电池），在 0.5 mA cm⁻² 电流密度，0.5mAh cm⁻² 的容量条件下，进行半电池循环性能测试。图3显示了半电池循环性能测试结果，左图为采用锂碳微米复合颗粒时的循环曲线，右图为锂片循环曲线。从图中可以看出，与金属锂片相比，锂碳微米复合颗粒在开始阶段便表现出很小的极化电压，表明该材料所具有的大的比表面积，而循环后期极化电压并没有大的变化，证明了循环过程中材料结构和表面固体电解质界面（SEI）层的稳定。

图4显示了锂碳微米复合颗粒，锂片分别组成半电池，0.5 mA cm⁻² 电流密度，0.5mAh cm⁻² 的容量条件下循环 200 圈后电极形貌（a, b 为锂碳微米复合颗粒，c, d 为锂片）。对于锂片，经过循环后样品表面布满了枝晶，这给电池带来极大的安全隐患。反观锂碳微米复合材料，经过循环后样品仍保持颗粒结构，再次证明了循环过程中该材料结构的稳定性。

图5显示了锂碳微米复合颗粒/锂半电池在恒流充放电测试过程中不同循环次数时的电压-容量曲线（电流大小为 $0.74\text{mA}/\text{cm}^2$ ）。在1C倍率条件下循环500圈后锂碳微米复合颗粒的容量基本不变，表明材料在循环时表面SEI层较稳定，不会一直消耗金属锂。

取锂碳微米复合颗粒和锂片分别与磷酸铁锂组成的全电池（取锂碳微米复合颗粒20~40mg
5 压在直径为1.5cm，厚度为1mm的泡沫铜上，将该材料作为负极；磷酸铁锂（LFP）电极极片（苏州纳新新能源科技有限公司生产。面密度为 $0.7\text{mAh}/\text{cm}^2$ ）作为正极组成2025扣式电池），在1C倍率（正、负极容量分别为1.4mAh和40mAh）条件下，测量不同循环次数下的容量保持率。图6显示了测试结果。如图6所示，1C倍率条件下循环600圈之后，锂碳微米复合颗粒与磷酸铁锂组成的全电池的放电容量保持率为92.8%，而以锂片为负极的全电池，容量一直下降，循环150次
10 后几乎没有容量。

实施例 2

除了不使用乙炔黑外，以与实施例1相同的方法制备碳纳米管微球材料。该微球材料的比表面积为 $151\text{m}^2/\text{g}$ ，平均孔径为18.7 nm。图7显示了不含纳米碳颗粒（左图）和含纳米碳颗粒（右
15 图）时分别形成的微球材料的对比图。从图中可见，加入碳纳米颗粒后微球材料的形貌结构并未发生明显变化。

采用上述碳纳米管微球材料，以与实施例1相同的方法制备锂碳微米复合颗粒，锂在锂碳微米复合颗粒中的质量百分数为40.4%。

取上述获得的锂碳微米复合颗粒、锂片分别组成半电池，在 $0.5\text{mA}/\text{cm}^2$ 电流密度， $0.5\text{mAh}/\text{cm}^2$ 的容量条件下，进行半电池循环性能测试。图8显示了半电池循环性能测试结果。如图8所示，
20 采用实施例2的锂碳微米复合颗粒形成半电池，随着循环次数的增加，样品的极化电压持续增大，表明样品表面SEI层逐渐变厚，这是由于金属锂与电解液持续反应导致的。

实施例 3

以与实施例 1 相同的方法制备纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料和锂碳微米复合颗粒，只是用科琴黑（Ketjen black ECP 600JD）代替实施例 1 中的乙炔黑。锂在锂碳微米复合颗粒中的质量百分数为 60.0%。所得材料的形貌和性能测试结果与实施例 1 类似。

实施例 4

以与实施例 1 相同的方法制备纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料和锂碳微米复合颗粒，只是用德固赛炭黑（Printex XE-2）代替实施例 1 中的乙炔黑。锂在锂碳微米复合颗粒中的质量百分数为 51.8%。所得材料的形貌和性能测试结果与实施例 1 类似。

5 实施例 5

首先将 2 g 碳纳米纤维（Alfa Aesar 公司）和 2 g 乙炔黑（Alfa Aesar 公司）加入 200 mL 去离子水，后加入 20 mL 无水乙醇。密封搅拌，130 W 超声探头超声处理 5 小时，使样品均匀分散。完毕后将样品加入喷雾干燥机。进风温度设定为 200℃，出风温度设定在 150℃，喷雾压力设定为 40 MPa，进样量设定为 500 mL/h，干燥后即得到乙炔黑-碳纳米纤维微球复合材料，形貌与实施例 1 中的乙炔黑-碳纳米管微球复合材料类似。对该复合材料进行氮气吸附脱附测试，微球比表面积为 98 m²/g，平均孔径为 13.1 nm。

称取 100 mg 电池级金属锂和 100mg 上述乙炔黑-碳纳米纤维微球复合材料，置于对金属锂惰性的加热器中，加热至 200 摄氏度以 50 转/分钟预搅拌 2 分钟后在 230 摄氏度条件下以 200 转/分钟搅拌 20 分钟，混合结束，降温至室温，整个过程在氩气保护的手套箱中进行，水分含量低于 10ppm，氧气含量低于 10ppm。得到锂-碳复合微米颗粒。通过称重测试，锂在锂碳微米复合颗粒中的质量百分数为 36.3%。图 9 显示了所述锂-碳纤维微球复合材料的扫描电子显微镜（SEM）照片，其中左图的放大倍数为 1000 倍，右图的放大倍数为 25000 倍。

图 10 显示了锂-碳纤维微球复合材料作为负极的恒流充放电曲线。从该图可以看出，锂-碳纤维微球复合材料在开始时极化电压很小，表明材料具有大的比表面积，能极大地降低电流密度，有效抑制锂支晶的生成。避免由于枝晶短路带来的电池安全隐患，从而更有可能应用于实际的高能量密度电池体系中。

实施例 6

将 2g 直径为 1.5cm，厚度为 500-1000μm 的多孔金属镍（孔径分布在 100-500μm）骨架材料置于 100mL，浓度为 20g/L 的乙炔黑（Alfa Aesar 公司）水溶液中，随后将该溶液进行超声分散处理 1h。将得到的混合物在 80℃烘箱中静置干燥 24h 后得到包含纳米碳颗粒的多孔金属镍骨架材料。将包含纳米级碳颗粒的多孔金属镍骨架材料浸入熔融的金属锂中，即得到金属锂-镍骨架材料。通过称重测试，锂在金属锂-镍骨架材料中的质量百分数为 50.0% [(金属锂-镍骨架材料的质量—金属镍骨架的质量)/金属锂-镍骨架材料的质量]。

将该金属锂-镍骨架碳材料组成半电池， 0.5 mA cm^{-2} 电流密度， 0.5 mAh cm^{-2} 的容量条件下，测试半电池循环性能，结果如图 11 所示。从图 11 可以看出，样品循环 200 圈后极化电压基本不变，略微增加是由于表面 SEI 层逐渐变厚造成的；而全电池测试条件下容量和库仑效率的稳定进一步表明材料结构和表面 SEI 层的稳定。另外，将金属锂-镍骨架碳材料与磷酸铁锂组成的全电
5 池在 1C 倍率条件下测量不同循环次数下的容量保持率，结果如图 12 所示。

应当理解，以上所述仅为本发明的较佳实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

权利要求

- 1、一种纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其特征在于所述多孔骨架是直径 1-100 微米的碳基多孔微球材料，或是具有微米尺度孔径分布的内部孔隙的多孔金属材料，所述纳米碳颗粒分布于所述碳基多孔微球材料或所述多孔金属材料的孔隙内及表面上。
- 2、根据权利要求 1 所述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其特征在于所述碳基多孔微球材料包括碳纳米管或碳纳米纤维微球材料、石墨、中间相碳微球和多孔活性炭中的至少一种，其中所述碳纳米管或碳纳米纤维微球材料由碳纳米管或碳纳米纤维相互交缠团聚而形成，微球内部充满碳纳米管或碳纳米纤维，内部和表面上具有大量纳米尺度孔隙；
- 和/或，所述多孔金属材料包括多孔铜，多孔铝，多孔锌，多孔铁，多孔镍，多孔金和多孔银中的至少一种，
- 和/或，所述纳米碳颗粒包括炭黑，乙炔黑，科琴黑，特密高导电剂 Super P，卡博特 BP2000 中的至少一种。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其特征在于纳米碳颗粒的尺寸可以为 1-500 nm，优选 50-200 纳米。
- 4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其特征在于所述纳米碳颗粒相对于所述多孔骨架的含量为 20-500wt%。
- 5、根据权利要求 2-4 中任一项所述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其特征在于所述碳纳米管或碳纳米纤维微球材料的比表面积为 100~1500m²/g；
- 和/或，所述碳纳米管或碳纳米纤维微球材料所含孔隙的孔径为 1~200nm；
- 和/或，所述碳纳米管或碳纳米纤维微球材料至少具有微小球状实体聚集结构、球形聚集结构、类球形聚集结构、多孔球形聚集结构和面包圈形聚集结构中的任意一种；
- 和/或，所述碳纳米管包括多壁碳纳米管、双壁碳纳米管和单壁碳纳米管中的任意一种或两种以上的组合，所述碳纳米管任选经过表面功能化处理。
- 6、一种制备权利要求 1-5 中任一项所述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的方法，包括：将碳纳米管或碳纳米纤维与纳米碳颗粒一起分散于溶剂中形成分散液，然后喷雾干燥；或者，将微米级多孔石墨、中间相碳微球、多孔活性炭或者多孔金属材料浸渍在纳米碳颗粒溶液中，超声处理，然后干燥。

IP170316

7、根据权利要求6所述的方法，其特征在于将碳纳米管或碳纳米纤维与纳米碳颗粒一起喷雾干燥的方法包括如下步骤：

A、将碳纳米管/碳纳米纤维和纳米碳颗粒通过超声处理分散到分散溶剂（不含表面活性剂）中，获得分散液；

5 B、将步骤A中获得的分散液通过喷雾干燥机的喷嘴喷出，预设进风温度和出风温度，喷雾过程中保持溶液为搅拌状态；

C、冷却，即获得纳米碳颗粒-碳纳米管/碳纳米纤维微球复合材料。

8、根据权利要求7所述的方法，其特征在于步骤A中纳米碳颗粒与碳纳米管/碳纳米纤维之间的质量比0.5:1至8:1；

10 和/或，碳纳米管/碳纳米纤维在分散液中的浓度为10~50 g/L；

和/或，分散溶剂包括水、氨水、盐酸溶液、乙醇、丙酮、异丙醇的任意一种或多种的组合。

9、根据权利要求7或8所述的方法，其特征在于进风温度为190~210℃，出风温度为90~110℃，和/或，喷雾速度为1毫升/分钟至100升/分钟。

10、根据权利要求6所述的方法，其特征在于所述纳米碳颗粒溶液包括纳米碳颗粒水溶液；

15 和/或，纳米碳颗粒在纳米碳颗粒溶液中的浓度为5~50 g/L。

11、一种金属锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其特征在于包括权利要求1-5中任一项所述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，和分布于所述纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的孔隙内及表面上的金属锂。

12、根据权利要求11所述的锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料，其特征在于金属锂的质量
20 为所述锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料整体质量的1%~95%。

13、一种制备金属锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的方法，包括：将熔融的金属锂与权利要求1-5中任一项所述的纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料混合，然后冷却。

14、根据权利要求13所述的方法，其特征在于熔融的金属锂与纳米碳颗粒-碳基多孔微球复合材料的混合包括：

25 将金属锂与碳基多孔微球材料在加热下搅拌混合；

或者将纳米碳颗粒-多孔金属复合材料浸入熔融金属锂中。

15、根据权利要求14所述的方法，其特征在于搅拌混合包括预搅拌步骤和快速搅拌步骤，其中预搅拌步骤包括在200℃-230℃将金属锂与纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料的混合物以50转/

IP170316

分钟-100 转/分钟搅拌 1-5 分钟, 快速搅拌步骤包括在 230℃-300℃以 150 转/分钟-1000 转/分钟进行快速搅拌。

16、一种电极, 其包含权利要求 11 或 12 所述的锂-纳米碳颗粒-多孔骨架复合材料。

17、一种电化学储能装置, 其包括权利要求 16 所述的电极: 所述电化学储能装置包括电化
5 学电池或超级电容器。

18、根据权利要求 17 的电化学储能装置, 其特征在于电化学电池包括锂电池、金属锂-氧化物电池、金属锂-硫二次电池或金属锂-空气电池。

1/6

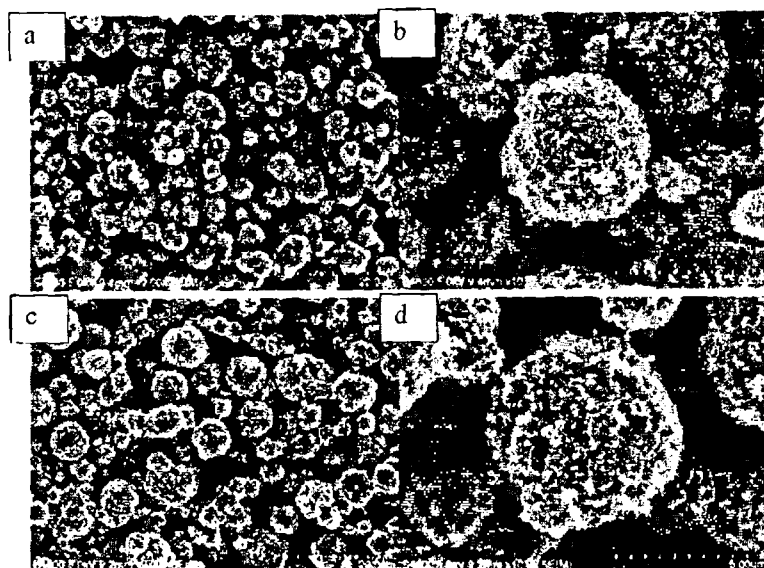


图 1

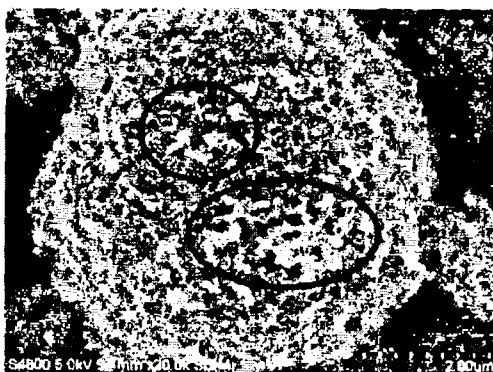


图 2

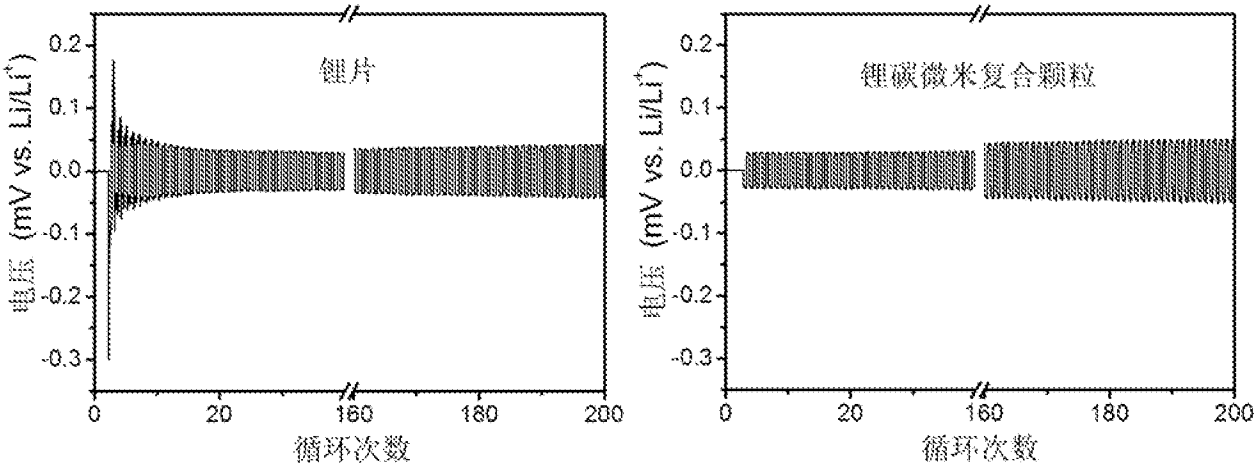


图 3

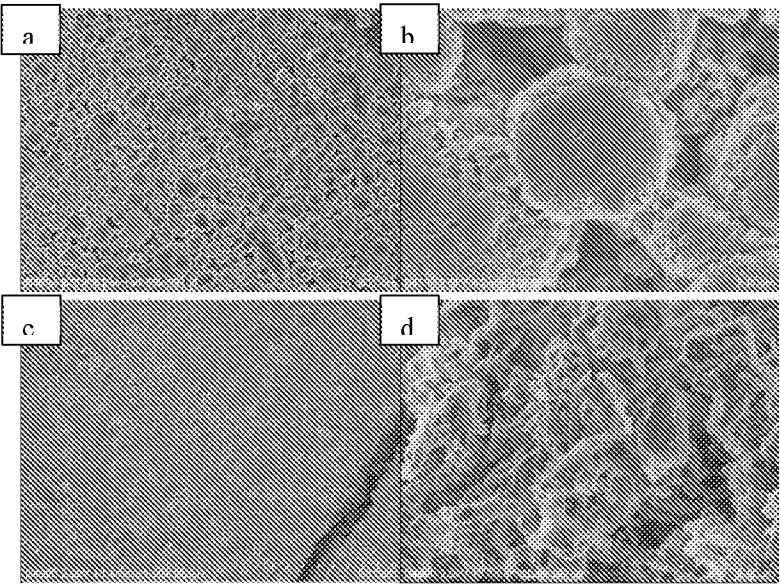


图 4

3/6

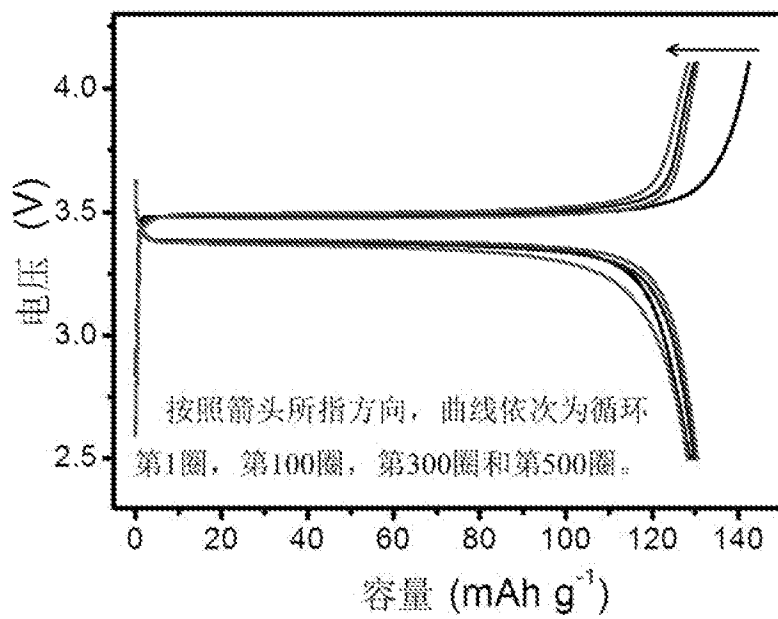


图 5

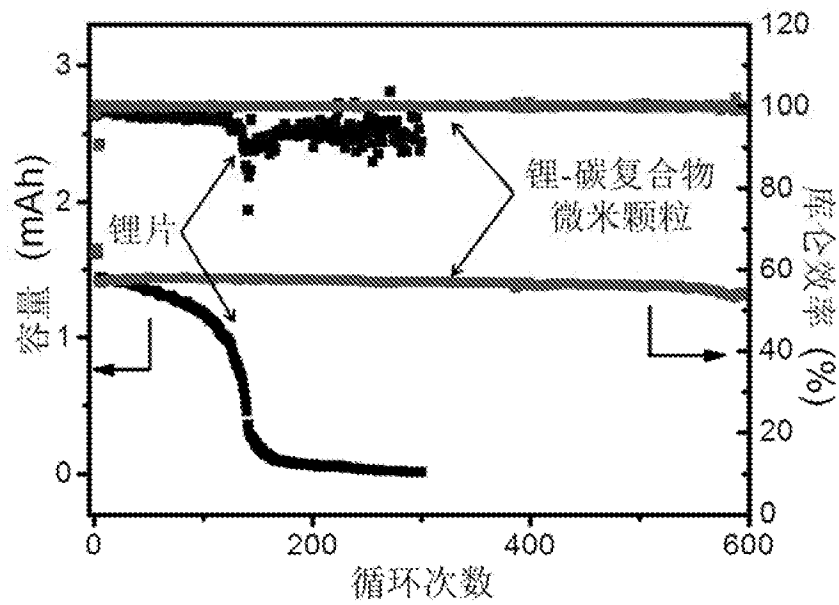


图 6

4/6

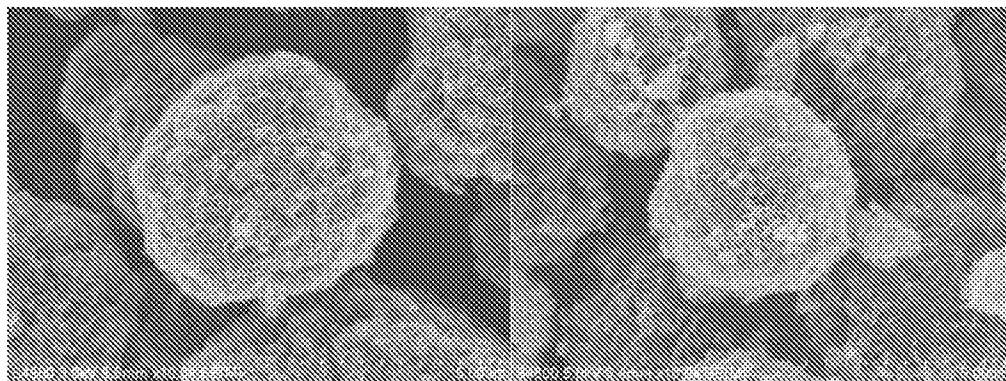


图 7

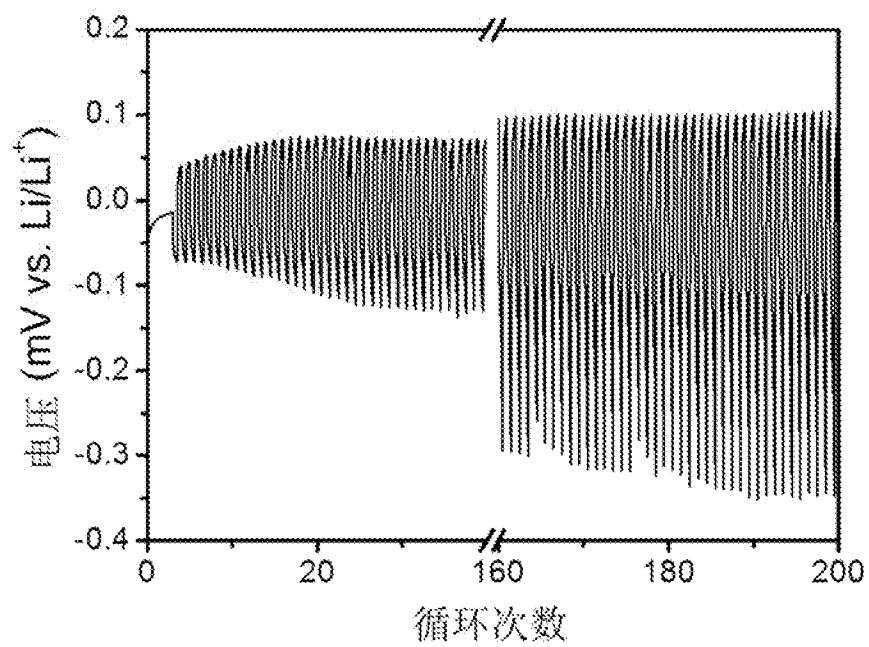


图 8

5/6

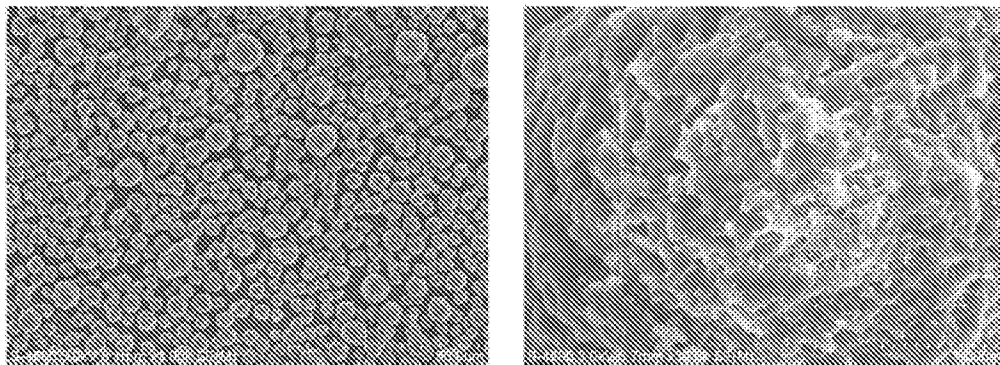


图 9

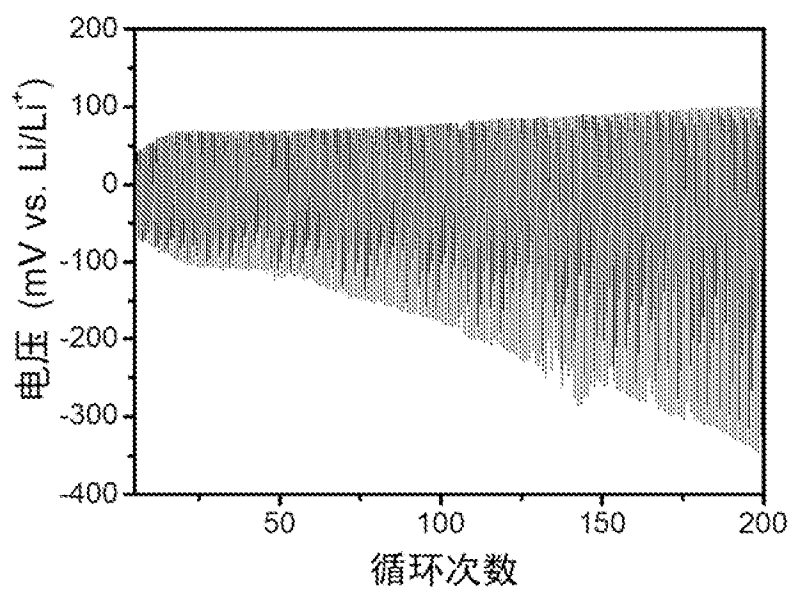


图 10

6/6

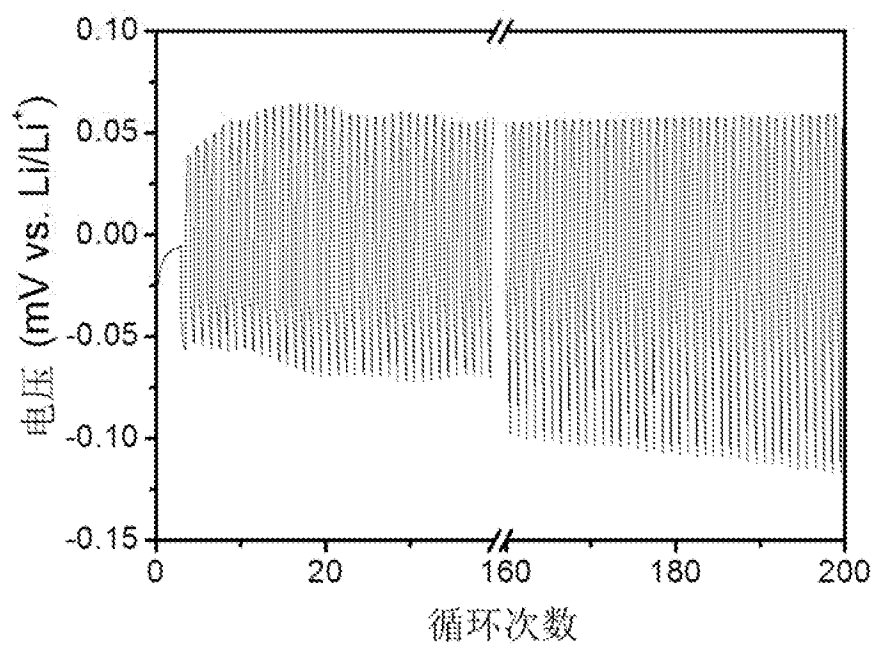


图 11

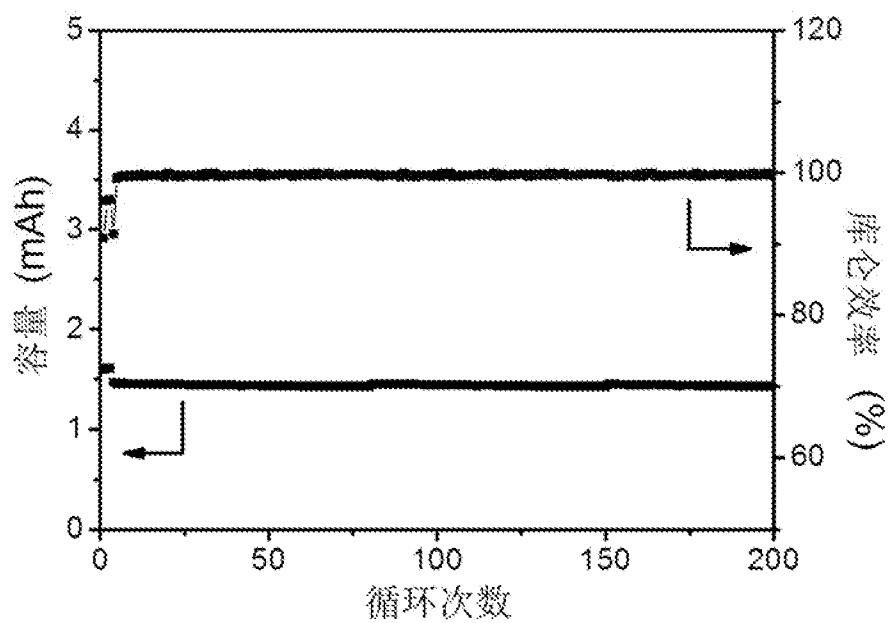


图 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/105676

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36 (2006.01) i; H01M 4/38 (2006.01) i; H01M 4/583 (2010.01) i; H01M 4/587 (2010.01) i; H01M 4/62 (2006.01) i; H01M 10/052 (2010.01) i; H01M 10/0525 (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)
H01M 4/- H01M 10/-

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, ISI, China Journal Full-text Database, PANTENTICS, DWPI: 中能中科, 郭峰; 王亚龙; 康拓; 刘承浩; 陈鹏; 沈炎宾; 卢威; 陈立桅, 多孔, 多孔骨架, 网络, 多孔基体, 碳基, 碳纳米管微球, 碳基多孔微球, 碳纳米纤维微球, 中间相碳微球, 微球, 碳纳米管, 碳纳米纤维, 多孔石墨, 中间相碳, 多孔活性炭, 多孔金属, 多孔铜, 多孔铝, 多孔锌, 多孔铁, 多孔镍, 多孔金, 多孔银, 泡沫铜, 泡沫铝, 泡沫锌, 泡沫铁, 泡沫镍, 泡沫金, 泡沫银, 纳米碳, 锂, 炭黑, 乙炔黑, 科琴黑, 碳颗粒, 沉积碳, 金属锂, 锂, 孔隙 porous, foamy, carbon, network, skeleton, matrix, microsphere, metal, carbon nanotube, CNT, graphite, acetylene black, Kohjin black, cu, ni, al, au, ag, zn, fe, li, lithium, pore

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101397652 A (EAST CHINA NORMAL UNIVERSITY), 01 April 2009 (01.04.2009), description, page 2, line 13 to page 3, line 11, and page 4, lines 2-8	1
Y	CN 101397652 A (EAST CHINA NORMAL UNIVERSITY), 01 April 2009 (01.04.2009), description, page 2, line 13 to page 3, line 11, and page 4, lines 2-8	1-18
Y	CN 105779804 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY), 20 July 2016 (20.07.2016), description, paragraphs 5-6, 8-9 and 16-17	1-18
Y	CN 106684342 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS (SINANO), CAS), 17 May 2017 (17.05.2017), description, paragraphs 27-59, and embodiment 1	2-18
A	CN 106033815 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS (SINANO), CAS), 19 October 2016 (19.10.2016), claims 1-10	1-18

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 018)4.8.	Date of mailing of the international search report 17 April 2018
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WU, Qing Telephone No. (86-10) 010-53962689

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/105676

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106711456 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS (SINANO), CAS), 24 May 2017 (24.05.2017), claims 1-20	1-18
A	WO 2017/029692 A1 (NEC CORP.), 23 February 2017 (23.02.2017), claims 1-10	1-18

International application No.
PCT/CN2017/105676

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/105676

A. 主题的分类

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/583(2010.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i; H01M 10/0525(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)

H01M 4/- H01M 10/-

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, ISI, 中国期刊网全文数据库, PANTENTICS, DWPI: 中能中科, 郭峰; 王亚龙; 康拓; 刘承浩; 陈鹏; 沈炎宾; 卢威; 陈立桅, 多孔, 多孔骨架, 网络, 多孔基体, 碳基, 碳纳米管微球, 碳基多孔微球, 碳纳米纤维微球, 中间相碳微球, 微球, 碳纳米管, 碳纳米纤维, 多孔石墨, 中间相碳, 多孔活性炭, 多孔金属, 多孔铜, 多孔铝, 多孔锌, 多孔铁, 多孔镍, 多孔金, 多孔银, 泡沫铜, 泡沫铝, 泡沫锌, 泡沫铁, 泡沫镍, 泡沫金, 泡沫银, 纳米碳, 锂, 炭黑, 乙炔黑, 科琴黑, 碳颗粒, 沉积碳, 金属锂, 锂, 孔隙 porous, foamy, carbon, network, skeleton, matrix, microsphere, metal, carbon nanotube, CNT, graphite, acetylene black, Kohjin black, cu, ni, al, au, ag, zn, fe, li, lithium, pore

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 101397652 A (华东师范大学) 2009年 4月 1日 (2009 - 04 - 01) 说明书第2页第13行到第3页第11行, 第4页第2-8行	1
Y	CN 101397652 A (华东师范大学) 2009年 4月 1日 (2009 - 04 - 01) 说明书第2页第13行到第3页第11行, 第4页第2-8行	1-18
Y	CN 105779804 A (中南大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20) 说明书第5-6、8-9、16-17段	1-18
Y	CN 106684342 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2017年 5月 17日 (2017 - 05 - 17) 说明书第27-59段, 实施例1	2-18
A	CN 106033815 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2016年 10月 19日 (2016 - 10 - 19) 权利要求1-10	1-18

☒ 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

018) 4. 8.

国际检索报告邮寄日期

2018年 4月 17日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局 (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

吴倩

电话号码 (86-10) 010-53962689

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
A	CN 106711456 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2017年 5月 24日 (2017 - 05 - 24) 权利要求1-20	1-18
A	WO 2017/029692 A1 (NEC CORP.) 2017年 2月 23日 (2017 - 02 - 23) 权利要求1-10	1-18

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/105676

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	101397652	A	2009年 4月 1日	CN	101397652	B	2012年 5月 9日
CN	105779804	A	2016年 7月 20日	CN	105779804	B	2018年 1月 2日
CN	106684342	A	2017年 5月 17日	无			
CN	106033815	A	2016年 10月 19日	无			
CN	106711456	A	2017年 5月 24日	无			
WO	2017/029692	A1	2017年 2月 23日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)