(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
2018 年 9 月 27 日 (27.09.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/170976 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) ***H01M 4/1395*** (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01) ***H01M 4/04*** (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) ***H01M 10/0525*** (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/080802

(22) 国际申请日: 2017 年 4 月 17 日 (17.04.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710183177.3 2017年3月24日 (24.03.2017) CN

(71) 申请人: 北京工业大学(**BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY**) [CN/CN]; 中国北京市朝阳区平乐园100号郭敏, Beijing 100124 (CN)。

(72) 发明人: **黄婷(HUANG, Ting)**; 中国北京市朝阳区平乐园100号郭敏, Beijing 100124 (CN)。 **崔梦雅(CUI, Mengya)**; 中国北京市朝阳区平乐园100号郭敏, Beijing 100124 (CN)。 **肖荣诗(XIAO, Rongshi)**; 中国北京市朝阳区平乐园100号郭敏, Beijing 100124 (CN)。 **杨武雄(YANG, Wuxiong)**; 中国北京市朝阳区平乐园100号郭敏, Beijing 100124 (CN)。 **武强(WU, Qiang)**; 中国北京市朝阳区平乐园100号郭敏, Beijing 100124 (CN)。

(74) 代理人: 北京市振邦律师事务所(**BEIJING KING & BOND LAW FIRM**); 中国北京市海淀区马甸东路19号金澳国际1825汪妍瑜, Beijing 100088 (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, 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,

(54) **Title:** SI/CU COMPOSITE ELECTRODE WITH POROUS STRUCTURE FOR LITHIUM ION BATTERY AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

(54) **发明名称:** 锂离子电池多孔结构Si/Cu复合电极及其制造方法

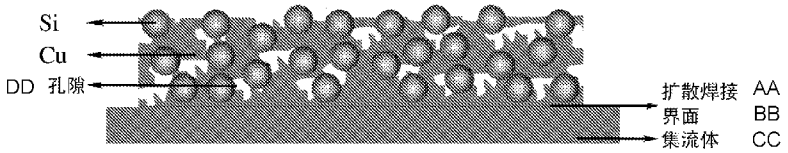


图 1

AA Diffusion welding
BB Interface
CC Current collector
DD Pore

(57) **Abstract:** The present invention discloses a Si/Cu composite electrode with a porous structure for a lithium ion battery and a manufacturing method therefor. The composite electrode comprises active material, bulky porous Cu, and a current collector. The active material Si is embedded in the bulky porous Cu, and the bulky porous Cu is metallurgically combined with the current collector, acting as both a binder and a conductive agent, alleviating pulverization and shedding of the active Si particles and improving electron transport efficiency. Moreover, the porous structure increases the contact area between the active Si and an electrolyte, increasing the reaction efficiency of lithium intercalation. The manufacturing method for the composite electrode is as follows: firstly, powder metallurgy and diffusion welding technologies are adopted to prepare a Si-Cu-Al precursor alloy on a Cu current collector by using Si, Cu, and Al powders as raw materials, and then removing the Al element in the Si-Cu-Al precursor alloy by utilizing a chemical dealloying method, so as to obtain a Si/Cu composite electrode with a porous structure.

WO 2018/170976 A1

[见续页]

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))。

(57) 摘要：本发明公开了一种锂离子电池多孔结构Si/Cu复合电极及其制造方法。该复合电极包括活性物质、块体多孔Cu和集流体。其中的活性物质Si嵌入在块体多孔Cu中，块体多孔Cu与集流体冶金结合，起到"粘结剂"和"导电剂"的双重作用，既缓解活性物质Si颗粒的粉化和脱落，又提高电子传输效率，同时多孔结构增大活性物质Si与电解质的接触面积，加快嵌锂化合的反应效率。该复合电极的制造方法是：首先采用粉末冶金和扩散焊接技术，以Si、Cu、Al粉末为原材料，在Cu集流体上制备Si-Cu-Al前驱体合金，然后利用化学脱合金的方法脱去Si-Cu-Al前驱体合金中的Al元素，获得具有多孔结构的Si/Cu复合电极。

锂离子电池多孔结构 Si/Cu 复合电极及其制造方法

技术领域

本发明涉及锂离子电池负极结构及其制造方法，具体地说，涉及一种具有多孔结构的 Si/Cu 复合电极及其制造方法，属于先进制造技术领域。

背景技术

锂离子电池（Lithium Ion Batteries，LIBs）具有高容量、无记忆效应、快速可逆充放电和高库伦效率等优点，已经广泛应用于手机、笔记本电脑以及电动汽车和储能领域。目前，锂离子电池负极材料主要集中在石墨，已经接近理论比容量 372 mAh/g，难以进一步满足对更高能量/密度应用的需求。锂离子电池的负极材料中，Si 因为高的嵌锂能力（理论比容量达 4200 mAh/g）、储备丰富及对环境无污染而引起广泛关注。

然而，Si 在充放电过程当中存在严重的粉化脱落以及导电性迅速衰减等问题，这些成为其作为负极材料的阻碍。Si 在充放电过程中主要发生两种相的反应：

（1）单晶 Si↔非晶化 Li_XSi(a-Li_XSi)

（2）非晶化 Li_XSi↔金属间化合物 $Li_{15}Si_4$(i-$Li_{15}Si_4$)

在这种相反应中，Si 的不均匀的体积膨胀（体积变化可以达到 270%）产生的应力最终造成了 Si 的粉化以及 Si 从集流体上脱落并与集流体失去电接触，最终导致负极结构导电性的减弱。目前理论研究和实验结果证明通过在 Si 上增加石墨导电包裹层或降低 Si 的负载密度可以优化 Si 电极性能，这两种方式都会降低 Si 的质量装载能力，因此限制了总容量的提升和实际应用。目前，具有较好稳定性的 Si 电极中活性材料 Si 的质量装载量仅为 0.1-3.5 mg/cm^2。例如，Li 等人通过电化学刻蚀的方法合成了大尺寸的海绵体介孔 Si 材料，材料内部的孔隙可以很好的容纳 Si 的体积膨胀，并通过化学气相沉积法在材料表面覆盖了 C 层，然后通过添加导电剂和粘结剂，将负极材料涂覆在集流体表面，活性物质的装载量不高，约为 2 mg/cm^2，其首次充放电库伦效率为~56%，第二次开始维持在 99.4%，面积比容量仅为~1.5 mAh/cm^2。

（Li, X., et al., Mesoporous silicon sponge as an anti-pulverization structure for high-performance lithium-ion battery anodes. Nat Commun, 2014. 5: p. 4105.）Yi 等人合成了由石墨烯层包裹的 Si-C 复合材料，将其涂覆在集流体表面，首次库伦效率为 64%，第二次循环开始平均的库伦效率为 99.51%，但活性物质 Si 的装载量（3.18 mg/cm^2）和面积比容量（3.2 mAh/cm^2）同样不高。（Yi, R., et al., Dual conductive network-enabled graphene/Si–C composite anode with high areal capacity for lithium-ion batteries. Nano Energy, 2014. 6: p. 211-218.）

因此，如何提高 Si 的负载量并避免 Si 在高负载条件下体积膨胀造成的粉化和脱落问题，是提高电极容量和性能的关键。

发明内容

本发明的目的在于提供一种与集流体冶金结合具有多孔结构的 Si/Cu 复合电极及其制造方法。本发明的技术方案如下。

一种锂离子电池的多孔电极，包括：

块体多孔金属，其具有连续的多孔结构；

活性物质，其嵌入到所述块体多孔金属的多孔结构之中；

集流体，其与所述块体多孔金属冶金结合。

优选地，所述块体多孔金属的材料为 Cu。

优选地，所述集流体的材料为 Cu。

优选地，所述活性物质为 Si 颗粒。

本发明还提供了一种锂离子电池，包括根据以上技术方案中任一项所述的多孔电极。

本发明还提供了一种制备多孔电极的方法，其包括以下步骤：

将 Si、Cu、Al 三种粉末充分混合后压制成型；

将压制成型的 Si/Cu/Al 材料与 Cu 集流体压合在一起放入真空炉中进行烧结和扩散焊接，形成 Si-Cu-Al 前驱体合金，并实现前驱体合金与集流体的冶金结合；

采用化学腐蚀法脱去 Si-Cu-Al 前驱体合金中的 Al 元素，最终得到与集流体冶金结合的多孔 Si/Cu 复合电极。

优选地，所述 Si、Cu、Al 三种粉末的重量百分比为 8~25%Si、50~72%Cu、

其余为 Al。

优选地，所述真空烧结和扩散焊接温度为 450-550 ℃，压力为 0.2-1.0 MPa，时间为 0.5-1.5 h。

优选地，所述化学腐蚀法所用的腐蚀剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、氢氟酸。

优选地，所述化学腐蚀法所用的腐蚀剂的浓度为 1-5 mol/L，腐蚀时间为 4-10 h。

本发明的优点是：1）活性物质 Si 嵌入块体多孔 Cu 中，多孔 Cu 起到“导电剂”和“粘结剂”的双重作用，既可以缓解活性物质 Si 颗粒因为体积效应造成的粉化和脱落，又可以提高电子传输效率，同时多孔结构增大 Si 与电解质的接触面积，加快嵌锂化合的反应效率。因此，该复合电极可以在活性物质 Si 高质量装载条件下，获得优良的综合性能，即高容量及优良的循环性能。2）将传统的粉末冶金、扩散焊接和脱合金技术相结合，实现锂离子电池负极材料-结构-功能一体化制造，制造方法技术成熟，简单易行。

附图说明

图 1 是本发明的锂离子电池多孔结构 Si/Cu 复合电极示意图。

图 2 是图 1 实施例前驱体合金截面 SEM 图及 EDS 元素分布图。

图 3 是图 1 实施例烧结和扩散焊后的前驱体合金 XRD 图。

图 4 是图 1 实施例前驱体脱合金后截面 SEM 图。

具体实施方式

下面结合具体的实施例对本发明作进一步详细的描述，但本发明不限于以下实施例。

此处，术语“多孔结构”系指由小颗粒堆积成具有孔状结构的电极结构，以利于物质反应与传递。

此处，术语“活性物质”系指具有嵌锂能力的材料。

此处，术语“粘结剂”系指为了连接活性物质而添加的可在烧结前或烧结过程中除掉或不除掉的物质。

此处，术语“导电剂”系指为了保证电极具有良好的充放电性能，在极片制作时通常加入一定量的导电物质，其在活性物质之间、活性物质与集流

体之间起到收集微电流的作用，以减小电极的接触电阻加速电子的移动速率，同时也能有效地提高离子在电极材料中的迁移速率，从而提高电极的充放电效率。

此处，术语“集流体”系指汇集电流的结构或零件，其功用主要是将电池活性物质产生的电流汇集起来并对外输出。

此处，术语“粉末”系指干燥、分散的固体颗粒组成的细微粒子。

如图 1 所示，一种锂离子电池的多孔电极，包括块体多孔金属，其具有连续的多孔结构；活性物质，其嵌入到所述块体多孔金属的多孔结构之中；集流体，其与所述块体多孔金属冶金结合。

优选地，所述块体多孔金属的材料为 Cu。在一优选的实施例中，所述块体多孔金属的孔径范围为 10~20 μm。

优选地，所述集流体的材料可以为 Cu、不锈钢、Ni。

优选地，所述活性物质为 Si 颗粒。在一优选的实施例中，所述活性物质的粒径范围为 100 nm~45μm。

活性物质 Si 嵌入块体多孔 Cu 中，块体多孔 Cu 与集流体冶金结合，起到“导电剂”和“粘结剂”的双重作用。

针对这种复合电极结构特点，本发明还提供了相应的制造方法，具体步骤如下。

步骤 1：将一定比例的 Si、Cu、Al 三种粉末充分混合后压制成型。

步骤 2：将压制成型的 Si/Cu/Al 材料与 Cu 集流体压合在一起放入真空炉中进行烧结和扩散焊接，形成 Si-Cu-Al 前驱体合金，并实现前驱体合金与集流体的冶金结合。

步骤 3：采用化学腐蚀法脱去 Si-Cu-Al 前驱体合金中的 Al 元素，最终得到与集流体冶金结合的多孔 Si/Cu 复合电极。

优选地，制备该复合电极前驱体材料的重量百分比为 8~25%Si、50~72%Cu，其余为 Al。Si 含量过低时，电池容量不高，Si 含量过高时，必然使 Cu 或 Al 含量降低。Cu 含量过低时，难以形成连续的多孔 Cu 结构，电池循环过程中活性物质 Si 易粉化脱落；而 Al 含量过低时，孔隙率低，电解液不能充分与活性物质 Si 接触，降低嵌锂和脱锂的反应速率。Cu 含量过高时，无论是减小 Si 还是 Al 的含量，均会减小活性物质的负载量，带来不利影响。Al 含量过高时亦然。

优选地，所述真空烧结和扩散焊接温度为 450-550℃，压力为 0.2-1.0MPa，时间为 0.5-1.5 h。

优选地，所述化学腐蚀法所用的腐蚀剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、氢氟酸。

优选地，所述化学腐蚀法所用的腐蚀剂的浓度为 1-5 mol/L，腐蚀时间为 4-10 h。

实施例 1

原料：Si、Cu、Al 粉末，重量百分比为 Si:Cu:Al=10:72:18，Si 粉末目数为-325 目，Cu 粉末目数为-300 目，铝粉末目数为-325 目。

腐蚀液：3 mol/L 的 HCl 溶液。

制备过程：

步骤一、压制成型

采用上海新诺 SYP-30T 型压片机，将混合后的 Si/Cu/Al 粉末压制成型，压力：0.4 MPa，时间：5 min，得到直径为 8 mm，厚度约为 200μm 的压制成型的 Si/Cu/Al 材料。该材料的前驱体合金截面 SEM 图及 EDS 元素分布如图 2 所示。

步骤二、烧结和扩散焊接

采用北京航天金翔设备有限公司的真空扩散焊接炉 HT-QA-25，将压制成型的 Si/Cu/Al 材料与 Cu 集流体紧密贴合，置于真空炉中加热至 470 ℃，并施加压力 0.4 MPa，保温保压 45 min，原子相互扩散而形成牢固的冶金结合。烧结和扩散焊接后的前驱体合金 XRD 图如图 3 所示。

步骤三、化学脱合金处理

将烧结和扩散焊得到的样品浸入到 3 mol/L 的 HCl 溶液中腐蚀 4-10 h，然后经去离子水洗涤 2 次，随后置于质量百分比为 2% HF 乙醇溶液中搅拌 2 小时，溶解 Si 表面可能存在的 SiO_2，再用去离子水、无水乙醇分别多次洗涤，得到了多孔结构 Si/Cu 复合电极,截面 SEM 图如图 4 所示。

实施例 2

原料：Si、Cu、Al 粉末，重量百分比为 Si:Cu:Al=14:72:14，Si 粉末目数为-325 目，Cu 粉末目数为-300 目，铝粉末目数为-325 目。

腐蚀液：3 mol/L 的 HCl 溶液。

制备过程：

步骤一、压制成型

采用上海新诺 SYP-30T 型压片机，将混合后的 Si/Cu/Al 粉末压制成型，压力：0.4 MPa，时间：5 min，得到直径为 8 mm，厚度约为 200 μm 的压制成型的 Si/Cu/Al 材料。

步骤二、烧结和扩散焊接

采用北京航天金翔设备有限公司的真空扩散焊接炉 HT-QA-25，将压制成型的 Si/Cu/Al 材料与 Cu 集流体紧密贴合，置于真空炉中加热至 470 ℃，并施加压力 0.4 MPa，保温保压 45 min，原子相互扩散而形成牢固的冶金结合。

步骤三、化学脱合金处理

将烧结和扩散焊得到的样品浸入到 3 mol/L 的 HCl 溶液中腐蚀 4-10 h，然后经去离子水洗涤 2 次，随后置于质量百分比为 2% HF 乙醇溶液中搅拌 2 小时，溶解 Si 表面可能存在的 SiO_2，再用去离子水、无水乙醇分别多次洗涤，得到了多孔结构 Si/Cu 复合电极。

实施例 3

原料：Si、Cu、Al 粉末，重量百分比为 Si:Cu:Al=25:50:25，Si 粉末目数为-325 目，Cu 粉末目数为-300 目，铝粉末目数为-325 目。

腐蚀液：3 mol/L 的 HCl 溶液。

制备过程：

步骤一、压制成型

采用上海新诺 SYP-30T 型压片机，将混合后的 Si/Cu/Al 粉末压制成型，压力：0.4 MPa，时间：5 min，得到直径为 8 mm，厚度约为 200 μm 的压制成型的 Si/Cu/Al 材料。

步骤二、烧结和扩散焊接

采用北京航天金翔设备有限公司的真空扩散焊接炉 HT-QA-25，将压制成型的 Si/Cu/Al 材料与 Cu 集流体紧密贴合，置于真空炉中加热至 470 ℃，并施加压力 0.4 MPa，保温保压 45 min，原子相互扩散而形成牢固的冶金结合。

步骤三、化学脱合金处理

将烧结和扩散焊得到的样品浸入到 3 mol/L 的 HCl 溶液中腐蚀 4-10 h，然后经去离子水洗涤 2 次，随后置于质量百分比为 2% HF 乙醇溶液中搅拌 2

小时，溶解 Si 表面可能存在的 SiO_2，再用去离子水、无水乙醇分别多次洗涤，得到了多孔结构 Si/Cu 复合电极。

电化学性能测试

对实施例 1 所制备的多孔结构 Si/Cu 复合电极进行性能测试，测试过程中采用武汉蓝电 CT2001D 测试系统，电流密度取 100 mA/g，测试结果的面积比容量达 9.6 mAh/cm^2，首次放电库伦效率为 76%，从第二次充放电开始，库伦效率维持在 93%以上。可见，本发明的复合电极具有良好的综合性能。

以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种锂离子电池的多孔电极，包括：

块体多孔金属，其具有连续的多孔结构；

活性物质，其嵌入到所述块体多孔金属的多孔结构之中；

集流体，其与所述块体多孔金属冶金结合。

2、根据权利要求 1 所述的锂离子电池的多孔电极，其特征在于，所述块体多孔金属的材料为 Cu。

3、根据权利要求 1 所述的锂离子电池的多孔电极，其特征在于，所述集流体的材料为 Cu。

4、根据权利要求 1 所述的锂离子电池的多孔电极，其特征在于，所述活性物质为 Si 颗粒。

5、一种锂离子电池，包括根据权利要求 1-4 中任一项所述的多孔电极。

6、一种制备多孔电极的方法，其包括：

将 Si、Cu、Al 三种粉末充分混合后压制成型；

将压制成型的 Si/Cu/Al 材料与 Cu 集流体压合在一起放入真空炉中进行烧结和扩散焊接，形成 Si-Cu-Al 前驱体合金，并实现前驱体合金与集流体的冶金结合；

采用化学腐蚀法脱去 Si-Cu-Al 前驱体合金中的 Al 元素，最终得到与集流体冶金结合的多孔 Si/Cu 复合电极。

7、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述 Si、Cu、Al 三种粉末的重量百分比为 8~25%Si、50~72%Cu、其余为 Al。

8、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述真空烧结和扩散焊接温度为 450-550 ℃，压力为 0.2-1.0 MPa，时间为 0.5-1.5 h。

9、根据权利要求 6 所述的方法，其特征在于，所述化学腐蚀法所用的腐蚀剂选自氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、氢氟酸。

10、根据权利要求 9 所述的方法，其特征在于，所述化学腐蚀法所用的腐蚀剂的浓度为 1-5 mol/L，腐蚀时间为 4-10 h。

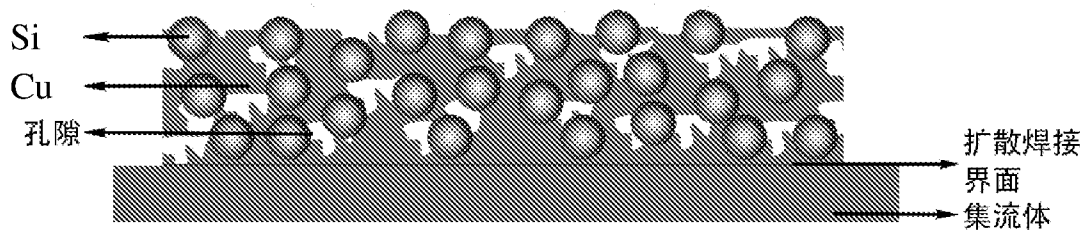


图 1

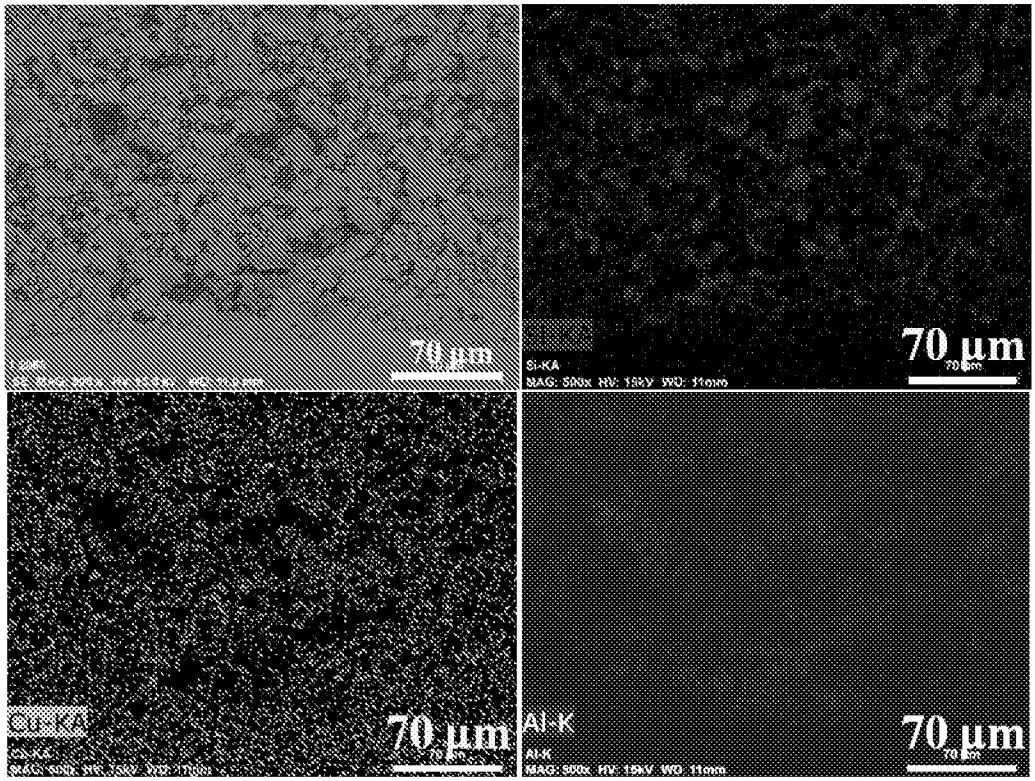


图 2

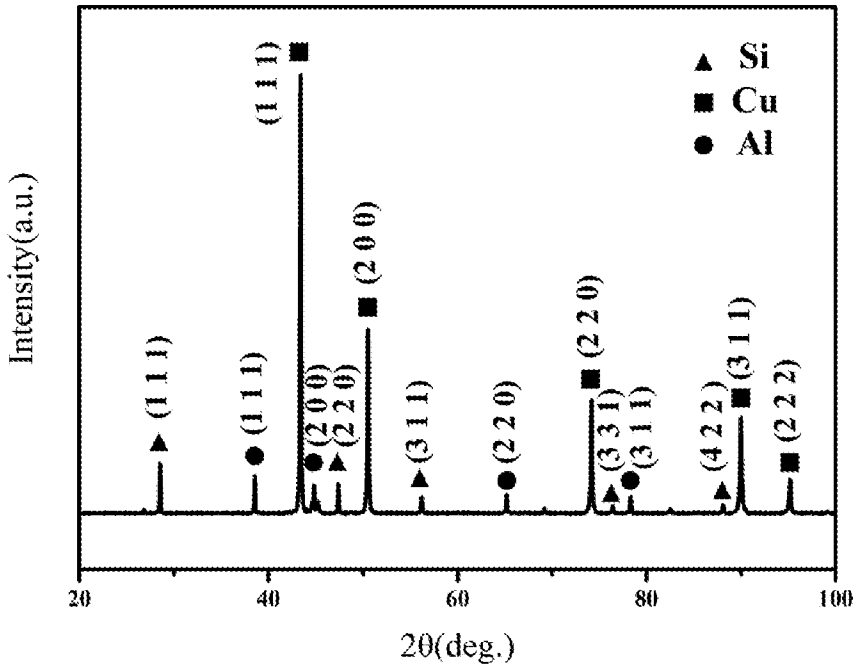

Si
Cu
Al
(1 1 1)
(1 1 1)
(2 0 0)
(2 2 0)
(3 1 1)
(2 2 0)
(3 3 1)
(3 1 1)
(4 2 2)
(3 1 1)
(2 2 2)
Intensity(a.u.)
20
40
60
80
100
2θ(deg.)

图 3

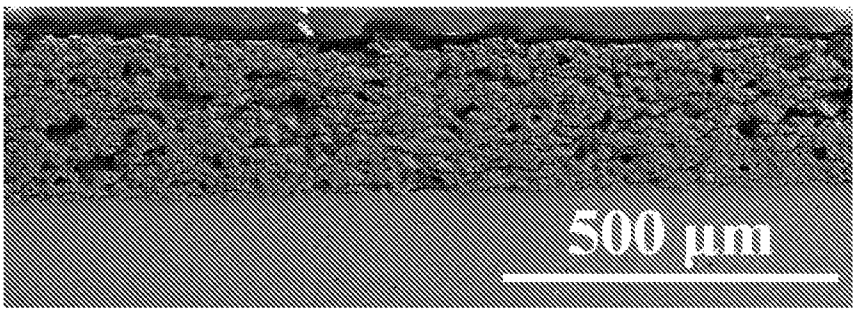

500 μm

图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/080802

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36 (2006.01) i; H01M 4/38 (2006.01) i; H01M 4/62 (2006.01) i; H01M 4/134 (2010.01) i; H01M 4/1395 (2010.01) i; H01M 4/04 (2006.01) 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, WPI, EPODOC, CNKI: 锂, 电池, 多孔, 电极, 硅, lithium, battery, porous, electrode, si

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103999269 A (MK ELECTRON CO., LTD.), 20 August 2014 (20.08.2014), description, paragraphs [0039]-[0041]	1-5
A	CN 103999269 A (MK ELECTRON CO., LTD.), 20 August 2014 (20.08.2014), entire document	6-10
X	CN 103270565 A (TOHOKU UNIVERSITY), 28 August 2013 (28.08.2013), description, paragraphs [0092]-[0093], [0095], [0099] and [0105]-[0108]	1-5

☐ 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	Date of mailing of the international search report
05 December 2017	21 December 2017
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 MA, Dongna Telephone No. (86-10) 62411615

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/080802

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103999269 A	20 August 2014	KR 20130067669 A	25 June 2013
		US 2014/0291574 A1	02 October 2014
		WO 2013089365 A1	20 June 2013
		KR 1385602 B1	21 April 2014
CN 103270565 A	28 August 2013	WO 2012/086697 A1	28 June 2012
		KR 20140037022 A	26 March 2014
		CN 103270565 B	01 March 2017
		TW 201237215 A1	16 September 2012
		US 2013/0295461 A1	07 November 2013
		US 9336958 B2	10 May 2016
		JP 6019533 B2	02 November 2016

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2017/080802

A. 主题的分类

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/04(2006.01)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,WPI,EPODOC,CNKI: 锂，电池，多孔，电极，硅，lithium，battery，porous，electrode，si

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 103999269 A (MK电子株式会社) 2014年 8月 20日 (2014-08-20) 说明书第[0039]-[0041]段	1-5
A	CN 103999269 A (MK电子株式会社) 2014年 8月 20日 (2014-08-20) 全文	6-10
X	CN 103270565 A (国立大学法人东北大学) 2013年 8月 28日 (2013-08-28) 说明书第[0092]-[0093]段、[0095]段、[0099]段、[0105]-[0108]段	1-5

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
2017年 12月 5日	2017年 12月 21日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
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	马冬娜
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (86-10)62411615

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/080802

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	103999269	A	2014年 8月 20日	KR	20130067669	A	2013年 6月 25日
				US	2014/0291574	A1	2014年 10月 2日
				WO	2013089365	A1	2013年 6月 20日
				KR	1385602	B1	2014年 4月 21日
CN	103270565	A	2013年 8月 28日	WO	2012/086697	A1	2012年 6月 28日
				KR	20140037022	A	2014年 3月 26日
				CN	103270565	B	2017年 3月 1日
				TW	201237215	A1	2012年 9月 16日
				US	2013/0295461	A1	2013年 11月 7日
				US	9336958	B2	2016年 5月 10日
				JP	6019533	B2	2016年 11月 2日