

# (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  
2017 年 11 月 9 日 (09.11.2017)



(10) 国际公布号  
**WO 2017/190587 A1**

(51) 国际专利分类号:  
**H01M 4/1395** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/080803

(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:  
201610282835.X 2016 年 5 月 2 日 (02.05.2016) 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)。 孙丁月(SUN, Dingyue); 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)。

(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, 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,

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING LITHIUM ION BATTERY SILICON ANODE THROUGH COMBINATION OF DIFFUSION WELDING AND DEALLOYING WITH LASER SURFACE REMELTING TECHNIQUE

(54) 发明名称: 一种采用激光表面重熔技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法

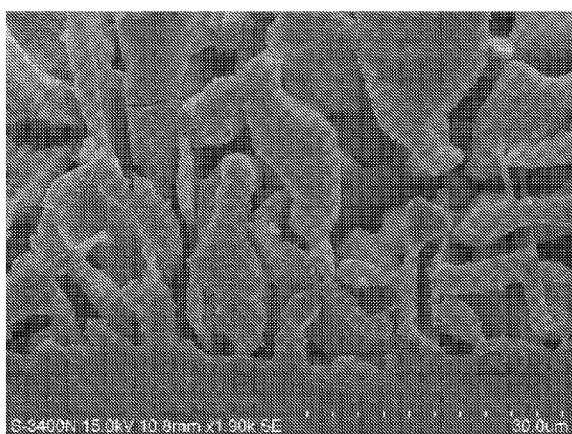


图 2

(57) **Abstract:** A method for preparing a lithium ion battery silicon anode through combination of diffusion welding and dealloying with laser surface remelting technique, comprising: preparing an aluminum-silicon alloy precursor by a laser surface remelting technique; welding the aluminum-silicon alloy precursor to a current collector through a diffusion welding process; and using a corrosive agent to remove element aluminum from the precursor to finally obtain a silicon anode metallurgically bonded to the current collector. The silicon material prepared according to the method is metallurgically bonded to the current collector, thus shedding of the silicon material from the current collector can be avoided effectively during charging and discharging; in addition, the operation is simple and efficiency is high.

(57) **摘要:** 一种采用激光表面重熔技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法, 采用激光表面重熔技术制备铝硅合金前驱体, 然后通过扩散焊将铝硅合金前驱体与集流体焊接在一起, 最后采用腐蚀剂去掉前驱体中的元素铝, 最终获得与集流体冶金结合的硅负极。该方法制备的硅材料和集流体冶金结合, 可有效避免充放电过程中硅材料与集流体脱落, 且操作简单, 效率高。

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))。

## 一种采用激光表面重熔技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法

### 技术领域

本发明涉及锂离子电池负极的制备领域，具体地说，是一种采用激光表面重熔技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法。

### 背景技术

锂离子电池由于比能量高、充放电寿命长、无污染和安全可靠等优点，已广泛应用于现代通讯、便携式电子产品以及混合动力汽车等领域。锂离子电池主要由四部分组成，正极，负极，隔膜和电解液。其中负极是决定锂离子电池性能以及价格的重要因素。目前商用的锂离子电池负极材料主要是石墨类碳，理论容量  $372 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ，实际容量已接近理论值，不能满足目前需求。

而硅的理论储锂容量为  $4200 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ，是石墨的十倍左右，电压平台适中，有望替代石墨成为锂离子电池的新型负极材料。目前采用模板法（镁热还原法、CVD 法）和非模板法（化学腐蚀法、电化学腐蚀法）制备的硅材料为微纳米粉末，需要添加导电剂和粘结剂涂覆到集流体表面。但是硅在充放电过程中，发生 300% 的体积变化，对电极的结构造成巨大破坏，进而使硅材料与集流体脱落，失去电接触，使循环性能迅速衰减。

通过沉积溅射的方法在基体上直接溅射硅颗粒，可以直接实现结构与功能一体化制备，但是它们和集流体的结合方式都是机械结合，数次循环后，活性物质与集流体脱落，失去电接触，因此循环性能迅速下降。Cao Feifei 等利用磁控溅射法在铜表面沉积硅颗粒，电流密度  $300 \text{ mA/g}$  条件下，首次充放电容量分别为  $1890 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ ， $3800 \text{ mA}\cdot\text{h/g}$ 。（Cu-Si Nanocable Arrays as High-Rate Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. . Feifei Cao et al. Adv. Mater. 2011, 23, 4415–4420）但是上述方法制备的硅材料与集流体仍然是机械结合，无法避免硅的体积变化对电极结构的破坏。

本发明采用激光表面重熔复合扩散焊和脱合金的方法，首先采用激光表面重熔技术在铝合金基底上制备铝硅前驱体合金涂层，然后将前驱体合金与铜焊接在一起，最后再去合金化，制备出了与铜集流体冶金结合的硅负极。

## 发明内容

为了解决以上问题，本发明提供了一种采用激光表面重熔技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法。

1. 本发明采用以下技术方案：采用激光表面重熔技术制备铝硅合金熔凝层，并将熔凝层从基体上分离，得到铝硅合金前驱体，然后采用扩散焊将铝硅合金前驱体与集流体焊接在一起，最后采用腐蚀剂对铝硅合金前驱体进行化学脱合金处理，去掉元素铝，最终获得与集流体冶金结合的硅负极。

2. 进一步，采用激光表面重熔技术制备前驱体时，重熔材料为铝硅合金，其化学成份质量百分比为：Al：50~95%、Si：5~50%。

3. 进一步，激光重熔处理功率密度为  $2 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ ，扫描速度为 2~30mm/s。

4. 进一步，集流体材料为铜。

5. 进一步，扩散焊温度 450~550°C，压力 0.5~2Mpa，焊接时间 0.5~1.5 小时。

6. 进一步，化学脱合金所用腐蚀剂为氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸或氢氟酸。

7. 进一步，化学脱合金用氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸的浓度为 1~5mol/L，腐蚀时间为 2~12 小时。

硅含量小于 5%时，活性物质硅太少，硅含量大于 50%时，形成粗大的初晶硅，不能形成微纳米硅结构。

本发明采用激光表面重熔技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其优点如下：

- 1) 采用激光表面重熔技术制备的铝硅合金前驱体，组织更加细小，明显改善了化学脱合金后得微纳米硅结构的均匀性。
- 2) 硅与铜集流体冶金结合，有效防止充放电过程中多孔硅脱离集流体，可直接用于锂离子电池负极。

## 附图说明

图 1 是本发明的硅负极低倍下截面 SEM 图。

图 2 是本发明的硅负极高倍下截面 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，共提供两个实施例，但本发明不限于以下实施例。

#### 实施例 1

##### 1. 原料：

- (1) 铝硅块状合金，Al:Si=95:5wt.%。
- (2) 腐蚀液：3mol/L 的 HCL 溶液。

##### 2. 制备方法

###### 一、 铝硅合金前驱体的制备：

激光重熔工艺实验在 IPG 光纤激光器 YLS-6000 及其配套 KUKA 机械手上进行，激光以功率：4.5 kW，扫描速度为：8 mm/s，光斑直径：5mm，对铝硅合金表面进行激光重熔处理，其中保护气：氩气，保护气流量：18 L/min。然后将熔凝层从基体上分离，得到铝硅合金前驱体。

###### 二、扩散焊：

将铝硅合金前驱体与铜集流体紧密贴合，将铝硅熔覆层与铜集流体紧密贴合，置于真空气氛中加热 1 小时，使之从室温升至温度 530℃，对其施加压力 0.5KPa，使连接界面微观塑性变形达到紧密接触，再经保温 1 小时、原子相互扩散而形成牢固的冶金结合。

###### 三、化学脱合金处理：

将扩散焊得到的样品浸入到 3mol/L 的 HCL 溶液中腐蚀 2 小时，然后经去离子水洗涤 3 次，随后置于质量百分比为 2% HF 乙醇溶液中搅拌 2 小时，溶解硅表面可能存在的 SiO<sub>2</sub>，再用去离子水、无水乙醇分别多次洗涤，得到了硅负极，最后保存在酒精中备用。

硅负极性能指标：首次充放电效率为 73.53%，首次充放电容量分别 2500mA•h/g, 3400 mA•h/g。20 次循环之后容量为 500mA•h/g。

#### 实施例 2

##### 1. 原料：

- (1) 铝硅块体合金，Al:Si=88:12wt.%。

(2) 腐蚀液：3mol/L 的 HCL 溶液。

## 2. 制备方法

### 一、铝硅合金的制备：

激光重熔工艺实验在 IPG 光纤激光器 YLS-6000 及其配套 KUKA 机械手上进行，激光以功率：5.5 kW，扫描速度为：10 mm/s，光斑直径：5mm，对铝硅合金表面进行激光重熔处理，其中保护气：氩气，保护气流量：18 L/min。然后将熔凝层与基体分离，得到铝硅合金前驱体。

### 二、扩散焊：

将铝硅合金前驱体与铜集流体紧密贴合，置于真空中加热 1 小时，使之从室温升至温度 520℃，对其施加压力 0.5KPa，使连接界面微观塑性变形达到紧密接触，再经保温 1 小时、原子相互扩散而形成牢固的冶金结合。

### 三、化学脱合金处理：

将扩散焊后得到的样品浸入到 3mol/L 的 HCL 溶液中腐蚀 8 小时，然后经去离子水洗涤 3 次，随后置于质量百分比为 2% HF 乙醇溶液中搅拌 2 小时，溶解硅表面可能存在的 SiO<sub>2</sub>，再用去离子水、无水乙醇分别多次洗涤，得到了硅负极。

硅负极性能指标：首次充放电容量分别为 2400mA•h/g，3300 mA•h/g，首次充放电循环效率为 72.73%，20 次循环之后容量为 460mA•h/g。

## 实施例 3

### 1. 原料：

(1) 铝硅块体合金（-325 目，99%），Al:Si=50:50wt.%。

(2) 腐蚀液：3mol/L 的 HCL 溶液。

### 2. 制备方法

#### 一、铝硅合金的制备：

激光重熔工艺实验在 IPG 光纤激光器 YLS-6000 及其配套 KUKA 机械手上进行，对铝硅合金表面进行激光重熔处理，得到铝硅合金前驱体。激光功率：5.5kW，扫描速度为：6mm/s，光斑直径：5mm，保护气：氩气，保护气流量：15L/min。然后将熔凝层从基体上分离，得到铝硅合金前驱体。

## 二、扩散焊过程：

将铝硅合金前驱体与铜集流体紧密贴合，置于真空中加热 1 小时，使之从室温升至温度 520℃，对其施加压力 0.5KPa，使连接界面微观塑性变形达到紧密接触，再经保温 1 小时、原子相互扩散而形成牢固的冶金结合。

## 三、化学脱合金处理：

将扩散焊得到的样品浸入到 3mol/L 的 HCL 溶液中腐蚀 10 小时，反应停止，然后经去离子水洗涤 3 次，随后置于质量百分比为 2% HF 乙醇溶液中搅拌 2 小时，溶解硅表面可能存在的 SiO<sub>2</sub>，再用去离子水、无水乙醇分别多次洗涤，得到了硅负极。

硅负极性能指标：首次充放电效率为 74.27%，首次充放电容量分别 2540mA·h/g，3420mA·h/g，10 次循环之后容量为 750mA·h/g。

## 实施例 4

### 1.原料：

(1) 铝硅块体合金，Al:Si=88:12wt.%。

(2) 腐蚀液：3mol/L 的 HCL 溶液。

### 2.制备方法

#### 一、铝硅合金的制备：

激光重熔工艺实验在 IPG 光纤激光器 YLS-6000 及其配套 KUKA 机械手上进行，激光以功率：5.5 kW，扫描速度为：7 mm/s，光斑直径：5mm，对铝硅合金表面进行激光重熔处理，其中保护气：氩气，保护气流量：18 L/min。然后将熔凝层与基体分离，得到铝硅合金前驱体。

#### 二、扩散焊：

将铝硅合金前驱体与铜集流体紧密贴合，置于真空中加热 1 小时，使之从室温升至温度 550℃，对其施加压力 1KPa，使连接界面微观塑性变形达到紧密接触，再经保温 1 小时、原子相互扩散而形成牢固的冶金结合。

#### 三、化学脱合金处理：

将扩散焊后得到的样品浸入到 3mol/L 的 HCL 溶液中腐蚀 12 小时，然后经去离子水洗涤 3 次，随后置于质量百分比为 2% HF 乙醇溶液中搅拌 2 小时，溶解硅表面可能存在

的  $\text{SiO}_2$ ，再用去离子水、无水乙醇分别多次洗涤，得到了硅负极。

硅负极性能指标：首次充放电容量分别为  $3900\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ， $2800\text{mA}\cdot\text{h/g}$ ，首次充放电循环效率为 71.79%，10 次循环之后容量为  $2000\text{mA}\cdot\text{h/g}$ 。

图 1 和图 2 是本发明的实施例 4 的硅负极的截面 SEM 图。

# 权 利 要 求 书

1. 一种采用激光表面重熔技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：采用激光表面重熔技术制备铝硅合金熔凝层，并将熔凝层从基体上分离，得到铝硅合金前驱体，然后采用扩散焊将铝硅合金前驱体与集流体焊接在一起，最后采用腐蚀剂对铝硅合金前驱体进行化学脱合金处理，去掉元素铝，最终获得与集流体冶金结合的硅负极。

2. 根据权利要求1所述的采用激光表面重熔技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：采用激光表面重熔技术制备前驱体时，重熔材料为铝硅合金，其化学成份质量百分比为：Al：50~95%、Si：5~50%。

3. 根据权利要求1所述的一种激光表面重熔复合脱合金复合制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：激光重熔处理功率密度为  $2 \times 10^4 \sim 2.5 \times 10^5 \text{ W/cm}^2$ ，扫描速度为 2~30mm/s。

4. 根据权利要求1所述的采用激光表面重熔技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：集流体材料为铜。

5. 根据权利要求1所述的采用激光表面重熔技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：扩散焊温度 450~550°C，压力 0.5~2Mpa，焊接时间 0.5~1.5 小时。

6. 根据权利要求1所述的采用激光表面重熔技术复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：化学脱合金所用腐蚀剂为氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、硫酸、硝酸、磷酸或氢氟酸。

7. 根据权利要求1所述的一种激光表面重熔复合扩散焊和脱合金制备锂离子电池硅负极的方法，其特征是：化学脱合金用氢氧化钠、氢氧化钾、盐酸、硫酸、硝酸、氢氟酸的浓度为 1~5mol/L，腐蚀时间为 2~12 小时。

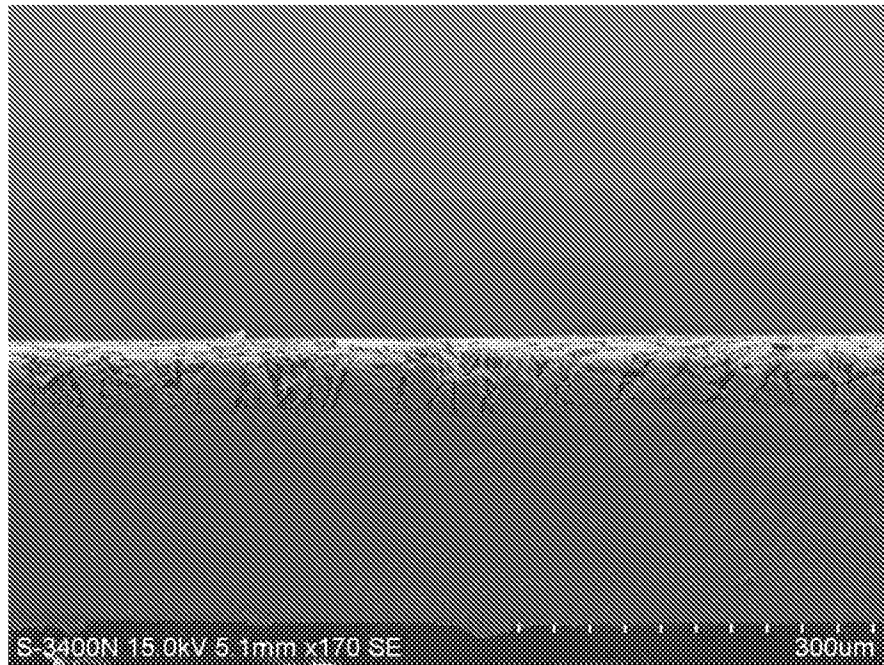


图 1

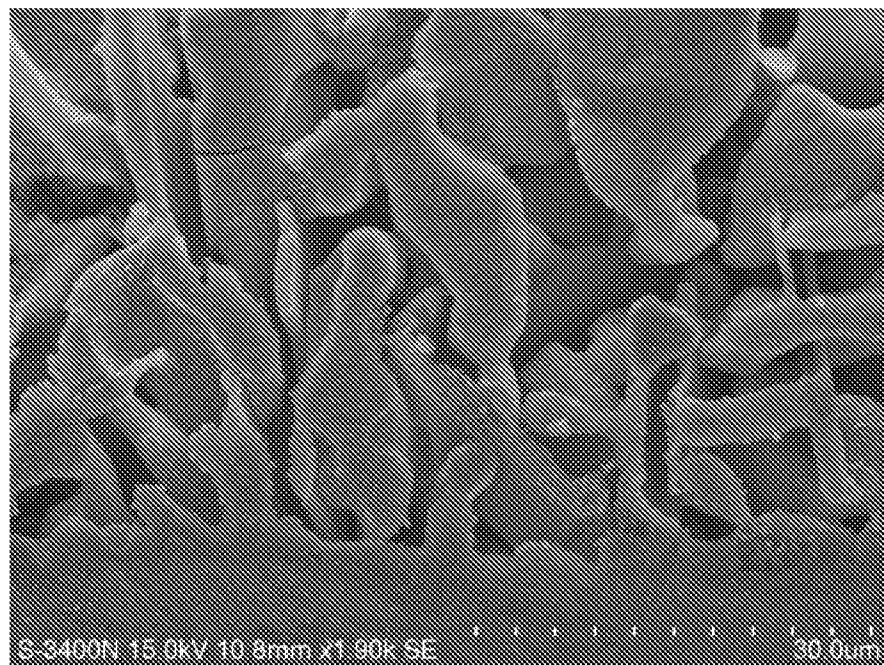


图 2

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2017/080803**

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/1395(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

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: silver, aluminosilicate, spread, negative, electrode?, anode?, cathode?, silicon, alumin?um, diffus+, weld+, laser, batte+, etch+, porous

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| PX        | CN 105870405 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 17 August 2016 (17.08.2016), claims 1-7                                | 1-7                   |
| PX        | CN 105789560 A (BEIJING UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 20 July 2016 (20.07.2016), claims 1-7                                  | 1-7                   |
| A         | CN 104975336 A (MICROVAST POWER SYSTEMS HUZHOU CO., LTD.), 14 October 2015 (14.10.2015), description, paragraphs0008-0010 | 1-7                   |
| A         | CN 104617276 A (NANKAI UNIVERSITY), 13 May 2015 (13.05.2015), the whole document                                          | 1-7                   |
| A         | CN 105489839 A (MICROVAST POWER SYSTEMS HUZHOU CO., LTD.), 13 April 2016 (13.04.2016), the whole document                 | 1-7                   |
| A         | CN 102891296 A (SHANGHAI JINZHONG INFORMATION TECHNOLOGY CO., LTD.), 23 January 2013 (23.01.2013), the whole document     | 1-7                   |
| A         | JP 2007214086 A (SONY CORP.), 23 August 2007 (23.08.2007), the whole document                                             | 1-7                   |

☒ 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<br>04July 2017 (04.07.2017)                                                                                                                              | Date of mailing of the international search report<br><b>18July 2017 (18.07.2017)</b> |
| Name and mailing address of the ISA/CN:<br>State Intellectual Property Office of the P. R. China<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao<br>Haidian District, Beijing 100088, China<br>Facsimile No.: (86-10) 62019451 | Authorized officer<br><b>WANG, Yan</b><br>Telephone No.:(86-10) <b>62414399</b>       |

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
**PCT/CN2017/080803**

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | US 2013052532 A1 (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 28 February 2013 (28.02.2013), the whole document | 1-7                   |
| A         | JP H06325764 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.), 25 November 1994 (25.11.1994), the whole document            | 1-7                   |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.

**PCT/CN2017/080803**

| Patent Documents referred<br>in the Report | Publication Date | Patent Family    | Publication Date |
|--------------------------------------------|------------------|------------------|------------------|
| CN 105870405 A                             | 17 August 2016   | None             |                  |
| CN 105789560 A                             | 20 July 2016     | None             |                  |
| CN 104975336 A                             | 14 October 2015  | None             |                  |
| CN 104617276 A                             | 13 May 2015      | None             |                  |
| CN 105489839 A                             | 13 April 2016    | None             |                  |
| CN 102891296 A                             | 23 January 2013  | None             |                  |
| JP 2007214086 A                            | 23 August 2007   | None             |                  |
| US 2013052532 A1                           | 28 February 2013 | KR 20130023017 A | 07 March 2013    |
|                                            |                  | US 8637186 B2    | 28 January 2014  |
| JP H06325764 A                             | 25 November 1994 | JP 3403449 B2    | 06 May 2003      |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/080803

| <b>A. 主题的分类</b><br>H01M 4/1395(2010.01)i<br><br>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>B. 检索领域</b><br>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)<br>H01M<br><br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br><br>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))<br>CNABS: 负极, 硅, 铝, 电极, 铝硅, 扩散, 焊, 激光, 电池, 腐蚀, 蚀, 多孔, negative, electrode?, anode?, cathode?, silicon, alumin?um, diffus+, weld+, laser, batte+, etch+, porous                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      |                                                                                                                                                                                     |                                            |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                     |         |    |                                                                  |     |    |                                                                  |     |   |                                                                                |     |   |                                                           |     |   |                                                                   |     |   |                                                                   |     |   |                                                                  |     |
| <b>C. 相关文件</b> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105870405 A (北京工业大学) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17)<br/>权利要求1-7</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 105789560 A (北京工业大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20)<br/>权利要求1-7</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104975336 A (微宏动力系统湖州有限公司) 2015年 10月 14日 (2015 - 10 - 14)<br/>说明书第0008-0010段</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104617276 A (南开大学) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13)<br/>全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105489839 A (微宏动力系统湖州有限公司) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13)<br/>全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102891296 A (上海锦众信息科技有限公司) 2013年 1月 23日 (2013 - 01 - 23)<br/>全文</td> <td>1-7</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007214086 A (SONY CORP.) 2007年 8月 23日 (2007 - 08 - 23)<br/>全文</td> <td>1-7</td> </tr> </tbody> </table> |                                                                                                                                                                                     |                                            | 类 型*                                                                                                                                                                                                      | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                                                                                                                   | 相关的权利要求 | PX | CN 105870405 A (北京工业大学) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17)<br>权利要求1-7 | 1-7 | PX | CN 105789560 A (北京工业大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20)<br>权利要求1-7 | 1-7 | A | CN 104975336 A (微宏动力系统湖州有限公司) 2015年 10月 14日 (2015 - 10 - 14)<br>说明书第0008-0010段 | 1-7 | A | CN 104617276 A (南开大学) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13)<br>全文 | 1-7 | A | CN 105489839 A (微宏动力系统湖州有限公司) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13)<br>全文 | 1-7 | A | CN 102891296 A (上海锦众信息科技有限公司) 2013年 1月 23日 (2013 - 01 - 23)<br>全文 | 1-7 | A | JP 2007214086 A (SONY CORP.) 2007年 8月 23日 (2007 - 08 - 23)<br>全文 | 1-7 |
| 类 型*                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                                                                                                                   | 相关的权利要求                                    |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                     |         |    |                                                                  |     |    |                                                                  |     |   |                                                                                |     |   |                                                           |     |   |                                                                   |     |   |                                                                   |     |   |                                                                  |     |
| PX                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | CN 105870405 A (北京工业大学) 2016年 8月 17日 (2016 - 08 - 17)<br>权利要求1-7                                                                                                                    | 1-7                                        |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                     |         |    |                                                                  |     |    |                                                                  |     |   |                                                                                |     |   |                                                           |     |   |                                                                   |     |   |                                                                   |     |   |                                                                  |     |
| PX                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                             | CN 105789560 A (北京工业大学) 2016年 7月 20日 (2016 - 07 - 20)<br>权利要求1-7                                                                                                                    | 1-7                                        |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                     |         |    |                                                                  |     |    |                                                                  |     |   |                                                                                |     |   |                                                           |     |   |                                                                   |     |   |                                                                   |     |   |                                                                  |     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | CN 104975336 A (微宏动力系统湖州有限公司) 2015年 10月 14日 (2015 - 10 - 14)<br>说明书第0008-0010段                                                                                                      | 1-7                                        |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                     |         |    |                                                                  |     |    |                                                                  |     |   |                                                                                |     |   |                                                           |     |   |                                                                   |     |   |                                                                   |     |   |                                                                  |     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | CN 104617276 A (南开大学) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13)<br>全文                                                                                                                           | 1-7                                        |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                     |         |    |                                                                  |     |    |                                                                  |     |   |                                                                                |     |   |                                                           |     |   |                                                                   |     |   |                                                                   |     |   |                                                                  |     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | CN 105489839 A (微宏动力系统湖州有限公司) 2016年 4月 13日 (2016 - 04 - 13)<br>全文                                                                                                                   | 1-7                                        |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                     |         |    |                                                                  |     |    |                                                                  |     |   |                                                                                |     |   |                                                           |     |   |                                                                   |     |   |                                                                   |     |   |                                                                  |     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | CN 102891296 A (上海锦众信息科技有限公司) 2013年 1月 23日 (2013 - 01 - 23)<br>全文                                                                                                                   | 1-7                                        |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                     |         |    |                                                                  |     |    |                                                                  |     |   |                                                                                |     |   |                                                           |     |   |                                                                   |     |   |                                                                   |     |   |                                                                  |     |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | JP 2007214086 A (SONY CORP.) 2007年 8月 23日 (2007 - 08 - 23)<br>全文                                                                                                                    | 1-7                                        |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                     |         |    |                                                                  |     |    |                                                                  |     |   |                                                                                |     |   |                                                           |     |   |                                                                   |     |   |                                                                   |     |   |                                                                  |     |
| <input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                                                     |                                            |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                     |         |    |                                                                  |     |    |                                                                  |     |   |                                                                                |     |   |                                                           |     |   |                                                                   |     |   |                                                                   |     |   |                                                                  |     |
| <table border="0"> <tr> <td style="vertical-align: top;">           * 引用文件的具体类型:<br/>           “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br/>           “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br/>           “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)<br/>           “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br/>           “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         </td> <td style="vertical-align: top;">           “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<br/>           “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<br/>           “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<br/>           “&amp;” 同族专利的文件         </td> </tr> </table>                                                                                                                                                                                                                                                                                                   |                                                                                                                                                                                     |                                            | * 引用文件的具体类型:<br>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>“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)<br>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同族专利的文件 |         |    |                                                                  |     |    |                                                                  |     |   |                                                                                |     |   |                                                           |     |   |                                                                   |     |   |                                                                   |     |   |                                                                  |     |
| * 引用文件的具体类型:<br>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>“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)<br>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同族专利的文件 |                                            |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                     |         |    |                                                                  |     |    |                                                                  |     |   |                                                                                |     |   |                                                           |     |   |                                                                   |     |   |                                                                   |     |   |                                                                  |     |
| 国际检索实际完成的日期<br><br>2017年 7月 4日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                     | 国际检索报告邮寄日期<br><br>2017年 7月 18日             |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                     |         |    |                                                                  |     |    |                                                                  |     |   |                                                                                |     |   |                                                           |     |   |                                                                   |     |   |                                                                   |     |   |                                                                  |     |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br><br>中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088<br><br>传真号 (86-10)62019451                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                                                                                     | 受权官员<br><br>王燕<br><br>电话号码 (86-10)62414399 |                                                                                                                                                                                                           |                                                                                                                                                                                     |         |    |                                                                  |     |    |                                                                  |     |   |                                                                                |     |   |                                                           |     |   |                                                                   |     |   |                                                                   |     |   |                                                                  |     |

| 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       | US 2013052532 A1 (GWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2013年 2月 28日 (2013 - 02 - 28)<br>全文 | 1-7     |
| A       | JP H06325764 A (MATSUSHITA ELECTRIC IND. CO., LTD.) 1994年 11月 25日 (1994 - 11 - 25)<br>全文           | 1-7     |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2017/080803

| 检索报告引用的专利文件 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利             | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|------------|----|----------------|------------------|----------------|
| CN          | 105870405  | A  | 2016年 8月 17日   | 无                |                |
| CN          | 105789560  | A  | 2016年 7月 20日   | 无                |                |
| CN          | 104975336  | A  | 2015年 10月 14日  | 无                |                |
| CN          | 104617276  | A  | 2015年 5月 13日   | 无                |                |
| CN          | 105489839  | A  | 2016年 4月 13日   | 无                |                |
| CN          | 102891296  | A  | 2013年 1月 23日   | 无                |                |
| JP          | 2007214086 | A  | 2007年 8月 23日   | 无                |                |
| US          | 2013052532 | A1 | 2013年 2月 28日   | KR 20130023017 A | 2013年 3月 7日    |
|             |            |    |                | US 8637186 B2    | 2014年 1月 28日   |
| JP          | H06325764  | A  | 1994年 11月 25日  | JP 3403449 B2    | 2003年 5月 6日    |

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)