

(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
2024 年 3 月 14 日 (14.03.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/050813 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/48 (2010.01) *C01B 33/12* (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01) *C01B 33/20* (2006.01)

H01M 10/0525 (2010.01) *C01B 33/26* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/118094

(22) 国际申请日: 2022 年 9 月 9 日 (09.09.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 李鑫 (LI, Xin); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京柏杉松知识产权代理事务所 (普通合伙) (PATENTSINO IP FIRM); 中国北

京市朝阳区小营北路 53 号院中源科技大厦 3 号楼 4 层, Beijing 100101 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO,

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE PLATE, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE AND ELECTRONIC DEVICE COMPRISING NEGATIVE ELECTRODE PLATE

(54) 发明名称: 一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置及电子装置

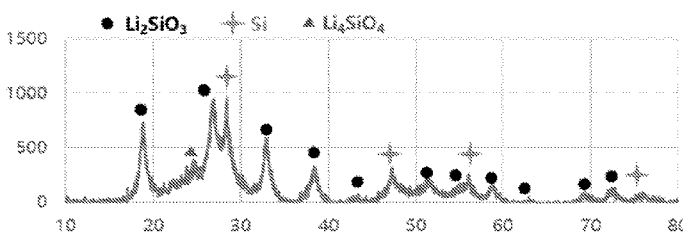


图 1

(57) **Abstract:** A negative electrode plate, and an electrochemical device and an electronic device comprising the negative electrode plate. A negative electrode active material layer of the negative electrode plate comprises a pre-lithiated carbon-doped silicon-oxygen composite material and graphite, wherein an X-ray diffraction pattern of the pre-lithiated carbon-doped silicon-oxygen composite material comprises a diffraction peak corresponding to at least one of Li_2SiO_3 , $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ or Li_4SiO_4 . The pre-lithiated carbon-doped silicon-oxygen composite material in the negative electrode plate of the present application has an Si-C bond, such that disproportionation of silicon can be inhibited, which is beneficial for improving the cycle performance of an electrochemical device; in addition, due to lithium silicate that is formed in advance by means of pre-lithiation, irreversible consumption of lithium ions can be reduced, which is beneficial for improving the first coulombic efficiency of an electrochemical device.

(57) 摘要: 一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置和电子装置, 该负极极片的负极活性材料层中包括预锂化碳掺杂硅氧复合材料和石墨, 其中, 预锂化碳掺杂硅氧复合材料的 X 射线衍射图谱包括 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 或 Li_4SiO_4 中的至少一种所对应的衍射峰。本申请负极极片中的预锂化碳掺杂硅氧复合材料中具有 Si-C 键, 能够抑制硅的歧化, 有利于改善电化学装置的循环性能; 同时由于预锂化所提前形成的硅酸锂, 能够减少对锂离子不可逆的消耗, 有利于提升电化学装置的首次库伦效率。

[见续页]

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))。

一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置及电子装置

技术领域

5 本申请涉及电化学领域，具体涉及一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置及电子装置。

背景技术

10 锂离子电池具有储能密度大、开路电压高、自放电率低、循环寿命长、安全性好等优点，广泛应用于电能储存、移动电子设备、电动汽车和航天航空设备等各个领域。随着移动电子设备和电动汽车进入高速发展阶段，市场对锂离子电池的能量密度、安全性、循环性能和使用寿命等都提出了越来越高的要求。

15 由于硅材料的理论克容量高达到 4200mAh/g，是目前已知具有最高理论克容量的负极材料。同时硅材料储量丰富，价格低廉，因此，硅材料在锂离子电池中具有广阔的应用前景。但硅材料在脱嵌锂过程中会发生 120%至 300%的体积膨胀，导致硅材料破裂、粉碎甚至脱离集流体，从而导致负极极片导电性变差，降低锂离子电池的循环性能。同时，硅材料在首次嵌锂过程中会形成固体电解质界面（SEI）膜以及大量不可逆的硅酸盐，消耗了大量来自正极极片和电解液中的锂离子，导致锂离子电池首次库伦效率低。

发明内容

本申请的目的在于提供一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置及电子装置，以改善电化学装置的循环性能和首次库伦效率。

20 需要说明的是，在以下内容中，以锂离子电池作为电化学装置的例子来解释本申请，但是本申请的电化学装置并不仅限于锂离子电池。具体技术方案如下：

25 本申请的第一方面提供了一种负极极片，其包括负极活性材料层，所述负极活性材料层包括负极活性材料，所述负极活性材料包括预锂化碳掺杂硅氧复合材料和石墨；其中，所述预锂化碳掺杂硅氧复合材料的 X 射线衍射图谱包括 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 或 Li_4SiO_4 中的至少一种所对应的衍射峰。通过调控本申请的负极极片满足上述要求，能够抑制硅的歧化和减少对锂离子不可逆的消耗，有利于改善电化学装置的循环性能和首次库伦效率。

在本申请的一些实施方案中，所述预锂化碳掺杂硅氧复合材料包括碳、硅、氧、锂元素；基于预锂化碳掺杂硅氧复合材料的总质量，所述锂元素的质量百分含量为 2.5%至 12%，所述硅元素的质量百分含量为 45%至 65%，所述碳元素的质量百分含量为 1%至 10%。通

-2-

过将各元素的质量百分含量调控在上述范围内，能够使负极活性材料层保持高克容量，同时抑制硅的歧化和减少对锂离子不可逆的消耗，有利于改善电化学装置的循环性能和首次库伦效率。

在本申请的一些实施方案中，所述预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围为 0.3 μm 至 33 μm ，Dv50 为 5.5 μm 至 10 μm ，Dv99 为 20 μm 至 31 μm 。通过将预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围、Dv50、Dv99 调控在上述范围内，有利于改善电化学装置的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，所述预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粉末电导率为 2S/cm 至 30S/cm。通过将预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粉末电导率调控在上述范围内，有利于改善电化学装置的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，所述石墨包括天然石墨、人造石墨或中间相碳微球等中的至少一种。通过选用上述石墨，有利于改善电化学装置的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，所述预锂化碳掺杂硅氧复合材料与所述石墨的质量比为 (3 至 7): (93 至 97)。通过将预锂化碳掺杂硅氧复合材料的与石墨的质量比调控在上述范围内，有利于改善电化学装置的循环性能。

本申请第二方面提供了一种电化学装置，其包括正极极片、电解液和前述任一实施方案中的负极极片。

在本申请的一些实施方案中，所述电解液包括有机溶剂，所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸亚丙酯或丙酸乙酯中的至少一种。通过选用上述有机溶剂，有利于改善电化学装置的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，所述电解液还包括锂盐，所述锂盐包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、二氟磷酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂、双草酸硼酸锂或二氟草酸硼酸锂中的至少一种。通过选用上述锂盐，有利于改善电化学装置的循环性能。

本申请第三方面提供了一种子装置，其包括前述任一实施方案中的电化学装置。

本申请提供一种负极极片、包含该负极极片的电化学装置和电子装置。该负极极片的负极活性材料层中包括预锂化碳掺杂硅氧复合材料和石墨，其中，预锂化碳掺杂硅氧复合材料的 X 射线衍射图谱包括 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 或 Li_4SiO_4 中的至少一种所对应的衍射峰。本申请负极极片中的预锂化碳掺杂硅氧复合材料中具有 Si-C 键，能够抑制硅的歧化，有利于改善电化学装置的循环性能；同时由于预锂化所提前形成的硅酸锂，能够减少对锂离子

—3—

不可逆的消耗，有利于提升电化学装置的首次库伦效率。

当然，实施本申请的任一产品或方法并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

附图说明

5 为了更清楚地说明本发明实施例和现有技术的技术方案，下面对实施例和现有技术中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，还可以根据这些附图获得其他的实施例。

图 1 为实施例 1-1 中的预锂化碳掺杂硅氧复合材料的 X 射线衍射 (XRD) 图谱；

图 2 为实施例 1-1 中的预锂化碳掺杂硅氧复合材料的 X 射线能谱仪 (EDS) 图谱。

具体实施方式

10 为使本发明的目的、技术方案、及优点更加清楚明白，以下参照附图并举实施例，对本发明进一步详细说明。显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

需要说明的是，在以下内容中，以锂离子电池作为电化学装置的例子来解释本申请，
15 但是本申请的电化学装置并不仅限于锂离子电池。具体技术方案如下：

本申请的第一方面提供了一种负极极片，其包括负极活性材料层，负极活性材料层包括负极活性材料，负极活性材料包括预锂化碳掺杂硅氧复合材料和石墨；其中，预锂化碳掺杂硅氧复合材料的 X 射线衍射图谱包括 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 或 Li_4SiO_4 中的至少一种所对应的衍射峰。

20 本申请提供的负极极片包括负极活性材料层，负极活性材料层包括预锂化碳掺杂硅氧复合材料和石墨，其中，预锂化碳掺杂硅氧复合材料的 X 射线衍射图谱包括 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 或 Li_4SiO_4 中的至少一种所对应的衍射峰，能够使负极活性材料层保持高的克容量，预锂化碳掺杂硅氧复合材料中的碳可以改善负极极片的导电性，且碳和硅之间可以形成稳定的 Si-C 键，有利于抑制硅的歧化以缓解硅的体积膨胀，进而改善电化学装置的循环性能；
25 并且由于预锂化所提前形成的硅酸盐，具体为 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 或 Li_4SiO_4 中的至少一种的硅酸锂，可以有效减少首次放电过程中在负极活性材料表面额外形成的硅酸盐，减少对来自正极极片和电解液中的锂离子不可逆的消耗，从而有利于改善电化学装置的首次库伦效率。整体而言，本申请提供的负极极片具有良好的导电性，将本申请提供的负极极片应用于电化学装置中，有利于改善电化学装置的循环性能和首次库伦效率。

在本申请的一些实施方案中，预锂化碳掺杂硅氧复合材料包括碳、硅、氧、锂元素；基于预锂化碳掺杂硅氧复合材料的总质量，锂元素的质量百分含量为 2.5%至 12%，硅元素的质量百分含量为 45%至 65%，碳元素的质量百分含量为 1%至 10%；优选地，锂元素的质量百分含量为 6%至 11%，硅元素的质量百分含量为 55%至 65%，碳元素的质量百分含量为 1.5%至 5%。例如，锂元素的质量百分含量可以为 2.5%、5%、7.5%、10%、12%或上述任意两个数值组成的范围；硅元素的质量百分含量可以为 45%、50%、55%、60%、65%或上述任意两个数值组成的范围；碳元素的质量百分含量可以为 1%、2%、4%、6%、8%、10%或上述任意两个数值组成的范围。通过将碳、硅、锂元素的质量百分含量控制在上述范围内，能够使负极活性材料层保持高的克容量，预锂化碳掺杂硅氧复合材料中的碳可以改善负极极片的导电性，且碳和硅之间可以形成稳定的 Si-C 键，有利于抑制硅的歧化以缓解硅的体积膨胀，进而改善电化学装置的循环性能；并且由于预锂化提前形成的上述硅酸锂，可以有效减少首次放电过程中在负极活性材料表面额外形成的硅酸盐，减少对来自正极极片和电解液中的锂离子不可逆的消耗，从而有利于改善电化学装置的首次库伦效率。

需要说明的是，预锂化碳掺杂硅氧复合材料通常会包含一些含量较低（例如质量百分含量小于或等于 0.1%）的杂质元素，本申请在计算上述锂元素、硅元素、碳元素的质量百分含量时，“基于预锂化碳掺杂硅氧复合材料的总质量”是指将上述杂质元素排除后得到的总质量，也即是以锂元素、硅元素、碳元素、氧元素的总质量为基准，进而得到锂元素、硅元素、碳元素的质量百分含量，氧元素的质量百分含量则为 100%减去锂元素、硅元素和碳元素的质量百分含量之和。

在本申请的一些实施方案中，预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围为 0.3 μm 至 33 μm ，Dv50 为 5.5 μm 至 10 μm ，Dv99 为 20 μm 至 31 μm 。例如，粒径分布范围可以为 0.3 μm 至 33 μm 、0.3 μm 至 30 μm 、0.4 μm 至 30 μm 、0.5 μm 至 30 μm 、0.6 μm 至 30 μm 中的任一范围；Dv50 可以为 5.5 μm 、6 μm 、6.5 μm 、7 μm 、7.5 μm 、9 μm 、10 μm 或上述任意两个数值组成的范围；Dv99 可以为 20 μm 、22 μm 、23 μm 、24 μm 、25 μm 、26 μm 、27 μm 、28 μm 、29 μm 、30 μm 、31 μm 上述任意两个数值组成的范围。通过将预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围、Dv50 和 Dv99 调控在上述范围内，能够减少预锂化碳掺杂硅氧复合材料与电解液之间的副反应，以缓解预锂化碳掺杂硅氧复合材料的体积变化，增强预锂化碳掺杂硅氧复合材料的抗压强度，进一步增加负极极片的结构稳定性，从而有利于改善电化学装置的循环性能。

在本申请中，Dv50 表示在材料的体积基准的粒度分布中，从小粒径测起，到达体积累积 50%的粒径，Dv99 表示在材料的体积基准的粒度分布中，从小粒径测起，到达体积累积 99%的粒径。

在本申请的一些实施方案中，预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粉末电导率为 2S/cm 至 30S/cm。例如，预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粉末电导率可以为 2S/cm、5S/cm、10S/cm、15S/cm、20S/cm、25S/cm、30S/cm 或上述任意两个数值组成的范围。通过将预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粉末电导率调控在上述范围内，能够有效控制负极极片与电解液之间界面的电流密度，从而缓解负极极片的析锂现象，有利于改善电化学装置的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，石墨包括天然石墨、人造石墨或中间相碳微球等中的至少一种。通过选用上述石墨，有利于改善电化学装置的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，预锂化碳掺杂硅氧复合材料与石墨的质量比为 (3 至 7): (93 至 97)。例如，预锂化碳掺杂硅氧复合材料与所述石墨的质量比可以为 7:93、6:94、5:95、4:96、3:97 或上述任两个数值范围间的任一比值。通过将预锂化碳掺杂硅氧复合材料的与石墨的质量比调控在上述范围内，能够使负极活性材料层保持高的克容量，同时降低硅与电解液直接接触的概率以减少硅与电解液之间的副反应和 SEI 膜的形成，缓解硅的体积膨胀，并且石墨可以增加负极极片的导电性，从而有利于协同改善电化学装置的循环性能。

在本申请中，负极活性材料层还可以包括导电剂和粘结剂，本申请对导电剂没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如导电剂可以包括导电炭黑 (Super P)、碳纳米管 (CNTs)、碳纤维、鳞片石墨、科琴黑或石墨烯等中的至少一种。本申请对粘结剂没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，粘结剂可以包括聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏氟乙烯、丁苯橡胶 (SBR)、海藻酸钠、聚乙烯醇 (PVA)、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚丙烯腈、羟甲基纤维素钠 (CMC-Na) 或羟甲基纤维素钾 (CMC-Ka) 中的至少一种。本申请对负极活性材料层中负极活性材料、导电剂、粘结剂的质量比没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际需要选择，只要能够实现本申请目的即可。

本申请的负极极片包括负极集流体以及设置于负极集流体至少一个表面上的负极活性材料层。上述“设置于负极集流体至少一个表面上的负极活性材料层”是指，负极活性材料层可以设置于负极集流体沿自身厚度方向上的一个表面上，也可以设置于负极集流体沿自身厚度方向上的两个表面上。需要说明，这里的“表面”可以是负极集流体的全部区域，也可以是负极集流体的部分区域，本申请没有特别限制，只要能实现本申请目的即可。

—6—

本申请对负极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包含铜箔、铜合金箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜或复合集流体（例如碳铜复合集流体、镍铜复合集流体、钛铜复合集流体等）等。本申请对负极集流体和负极活性材料层的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，负极集流体的厚度为 $6\mu\text{m}$ 至 $12\mu\text{m}$ ，
5 负极活性材料层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 至 $120\mu\text{m}$ 。申请对负极极片的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，负极极片的厚度为 $50\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$ 。

任选地，负极极片还可以包含导电层，导电层位于负极集流体和负极活性材料层之间。本申请对导电层的组成没有特别限制，可以是本领域常用的导电层。例如，导电层包括导电剂和粘结剂。本申请对导电层中的导电剂和粘结剂没有特别限制，例如可以是上述导电
10 剂和上述粘结剂中的至少一种。

在本申请的一些实施方案中，预锂化碳掺杂硅氧复合材料是通过将碳掺杂硅氧复合材料预锂化处理得到，预锂化处理是将碳掺杂硅氧复合材料与锂源进行热处理，其中，热处理的温度为 400°C 至 900°C ，热处理的升温速率为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 至 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，热处理的保温时间为 1h 至 6h 。例如，热处理的温度可以为 400°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C 、 900°C 或
15 上述任意两个数值组成的范围；热处理的升温速率可以为 $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $8^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 或上述任意两个数值组成的范围；热处理的保温时间可以为 1h 、 2h 、 3h 、 4h 、 5h 、 6h 或上述任意两个数值组成的范围。通过将热处理温度、热处理升温速率和热处理保温时间调控在上述范围内，可以使预锂化处理更加充分，生成足够含量的硅酸锂，可以有效减少首次放电过程中在负极活性材料表面额外形成的硅酸盐，减少对来自
20 正极极片和电解液中的锂离子不可逆的消耗，有利于改善电化学装置的首次库伦效率。同时将热处理温度、热处理升温速率和热处理保温时间调控在上述范围内，可以有效控制硅的结晶程度，减少硅的膨胀，有利于改善电化学装置的循环性能。

通常情况下，可以改变热处理的温度、升温速率和保温时间来调控预锂化碳掺杂硅氧复合材料中锂元素的含量。例如，提高热处理温度，预锂化碳掺杂硅氧复合材料中锂
25 元素含量提升；降低热处理温度，预锂化碳掺杂硅氧复合材料中锂元素含量降低。提高升温速率，预锂化碳掺杂硅氧复合材料中锂元素含量降低；降低升温速率，预锂化碳掺杂硅氧复合材料中锂元素含量提升。延长热处理的保温时间，锂元素含量提升；缩短热处理的保温时间，锂元素含量降低。预锂化碳掺杂硅氧复合材料中硅、碳、氧元素的含量主要取决于碳掺杂硅氧复合材料中的硅、碳、氧元素的含量，热处理条件的变化对其硅、碳、氧

元素的含量变化有一定影响，但影响不大。

改变热处理的温度、升温速率和保温时间还可以调控预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围、Dv50 和 Dv99。例如，提高热处理温度，预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围变宽，Dv50 增大，Dv99 增大；降低热处理温度，预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围变窄，Dv50 减小，Dv99 减小。提高升温速率，预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围变窄，Dv50 减小，Dv99 减小；降低升温速率，预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围变宽，Dv50 增大，Dv99 增大。延长热处理的保温时间，预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围变宽，Dv50 增大，Dv99 增大；缩短热处理的保温时间，预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围变窄，Dv50 减小，Dv99 减小。

本申请对碳掺杂硅氧复合材料的制备方法没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，碳掺杂硅氧复合材料的制备方法可以包括但不限于以下步骤：将硅和二氧化硅混合均匀并装入真空沉积炉中，控制温度为 1300℃至 1350℃且真空度在 1Pa 至 100Pa，通入适量的碳源气体(例如甲烷、乙炔、乙烯等)，得到碳掺杂硅氧复合材料。碳掺杂硅氧复合材料中碳元素、硅元素、氧元素的含量可以通过硅和二氧化硅和混合比例以及通入的碳源气体的含量来调控，例如，硅与二氧化硅的混合比例增大，硅元素的含量增加，氧元素含量降低；硅与二氧化硅的混合比例减小，硅元素的含量降低，氧元素的含量增加；通入的碳源气体增多，碳元素的含量增加；通入的碳源气体的含量减少，碳元素的含量降低。

在本申请中，基于碳掺杂硅氧复合材料的总质量，碳元素的质量百分含量为 1%至 11.4%，硅元素的质量百分含量为 46.2%至 73.9%，氧元素的质量百分含量为 14.7%至 52.8%。

需要说明的是，碳掺杂硅氧复合材料通常会包含一些含量较低（例如质量百分含量小于或等于 0.1%）的杂质元素，本申请在计算上述碳元素、硅元素、氧元素的质量百分含量时，“基于碳掺杂硅氧复合材料的总质量”是指将上述杂质元素排除后得到的总质量，进而得到碳元素、硅元素、氧元素的质量百分含量。

在本申请中，碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围为 0.2μm 至 33μm，Dv50 为 5μm 至 12μm，Dv99 为 15μm 至 31μm。例如，粒径分布范围可以为 0.2μm 至 33μm、0.3μm 至 33μm、0.3μm 至 30μm、0.4μm 至 30μm、0.5μm 至 30μm、0.6μm 至 30μm 中的任一范围；Dv50 可以为 5μm、6μm、6.5μm、7μm、7.5μm、9μm、10μm、11μm、12μm 或上述任意两个数值组成的范围；Dv99 可以为 15μm、17μm、20μm、22μm、25μm、26μm、27μm、28μm、29μm、30μm、31μm 或上述任意两个数值组成的范围。通过将碳掺杂硅氧复合材料的粒径

分布范围、Dv50 和 Dv99 调控在上述范围内，有利于制备粒径分布范围、Dv50 和 Dv99 符合本申请要求的预锂化碳掺杂硅氧复合材料，进一步获得性能良好的负极极片，从而有利于改善电化学装置的循环性能。

本申请对碳掺杂硅氧复合材料的制备方法没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。

在本申请中，预锂化是通过对负极材料提前进行“补锂”，以抵消形成 SEI 膜和硅酸盐所造成的不可逆锂损耗，进而提高电池的总容量和首次库伦效率。需要说明的是，本申请对“补锂”所采用的锂源没有特别限定，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包括金属锂、氧化锂、氢化锂、硝酸锂、碳酸锂或硅酸锂中的至少一种。

本申请第二方面提供了一种电化学装置，其包括正极极片、电解液和前述任一实施方案中的负极极片。因此，本申请提供的电化学装置具有良好的循环性能和首次库伦效率。

在本申请的一些实施方案中，电解液包括有机溶剂，有机溶剂包括碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸亚丙酯或丙酸乙酯中的至少一种。通过选用上述有机溶剂，有利于改善电化学装置的循环性能。基于电解液的质量，有机溶剂的质量百分含量为 5% 至 80%，例如 5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80% 或为其间的任意范围。

在本申请中，电解液还可以包括其它有机溶剂，本申请对其它有机剂没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如可以包括但不限于碳酸酯化合物、羧酸酯化合物、醚化合物或其它有机溶剂中的至少一种。上述碳酸酯化合物可以包括但不限于链状碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物或氟代碳酸酯化合物中的至少一种。上述链状碳酸酯化合物可以包括但不限于碳酸二丙酯 (DPC)、碳酸甲丙酯 (MPC) 或碳酸乙丙酯 (EPC) 中的至少一种。上述环状碳酸酯可以包括但不限于碳酸亚丁酯 (BC) 或碳酸乙烯基亚乙酯 (VEC) 中的至少一种。上述氟代碳酸酯化合物可以包括但不限于碳酸氟代亚乙酯 (FEC)、碳酸 1,2-二氟亚乙酯、碳酸 1,1-二氟亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸 1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸 1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸 1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟-2-甲基亚乙酯或碳酸三氟甲基亚乙酯中的至少一种。上述羧酸酯化合物可以包括但不限于甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸丙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯或己内酯中的至少一种。上述醚化合物可以包括但不限于乙二醇二甲醚、二乙二醇二甲醚、四乙二醇二甲醚、二丁醚、四氢呋喃、2-甲

基四氢呋喃、1,3-二氧六环、1,4-二氧六环或1,3-二氧五环中的至少一种。上述其它有机溶剂可以包括但不限于乙基乙烯基砜、甲基异丙基砜、异丙基仲丁基砜、环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三辛酯或磷酸酯中的至少一种。基于电解液的质量，上述其它有机溶剂的质量百分含量为5%至80%，例如5%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%或为其间的任意范围。

电解液包括锂盐，锂盐包括六氟磷酸锂 (LiPF_6)、四氟硼酸锂 (LiBF_4)、二氟磷酸锂 (LiPO_2F_2)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 ($\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$, LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂 ($\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)$, LiFSI)、双草酸硼酸锂 ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$, LiBOB) 或二氟草酸硼酸锂 ($\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$, LiDFOB) 中的至少一种。基于电解液的质量，锂盐的浓度为 0.5mol/L 至 1.5mol/L 。

本申请的正极极片包括正极集流体以及设置于正极集流体至少一个表面上的正极活性材料层。上述“设置于正极集流体至少一个表面上的正极活性材料层”是指，正极活性材料层可以设置于正极集流体沿自身厚度方向上的一个表面上，也可以设置于正极集流体沿自身厚度方向上的两个表面上。需要说明，这里的“表面”可以是正极集流体的全部区域，也可以是正极集流体的部分区域，本申请没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。本申请对正极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包含铝箔、铝合金箔或复合集流体（例如铝碳复合集流体）等。正极活性材料层包括正极活性材料，本申请对正极活性材料没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，正极活性材料可以包含镍钴锰酸锂（例如常见的 NCM811、NCM622、NCM523、NCM111）、镍钴铝酸锂、磷酸铁锂、富锂锰基材料、钴酸锂 (LiCoO_2)、锰酸锂、磷酸锰铁锂或钛酸锂中的至少一种。正极活性材料层还包括导电剂和粘结剂，本申请对导电剂和粘结剂的种类没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以是上述导电剂和上述粘结剂中的至少一种。本申请对正极活性材料层中正极活性材料、导电剂、粘结剂的质量比没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际需要选择，只要能够实现本申请目的即可。本申请对正极集流体和正极材料层的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，正极集流体的厚度为 $6\mu\text{m}$ 至 $12\mu\text{m}$ ，正极材料层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 至 $120\mu\text{m}$ 。申请对正极极片的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，正极极片的厚度为 $50\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$ 。

任选地，正极极片还可以包含导电层，导电层位于正极集流体和正极材料层之间。导电层的组成没有特别限制，可以是本领域常用的导电层。导电层包括导电剂和粘结剂。本申请对导电层中的导电剂和粘结剂没有特别限制，例如，可以是上述导电剂和上述粘结剂中的至少一种。

5 在本申请中，电化学装置还包括隔离膜，本申请对隔离膜没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，隔离膜的材料可以包括聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）为主的聚烯烃（PO）类隔离膜、聚酯膜（例如，通过膜种类区分，包括聚对苯二甲酸二乙酯（PET）膜）、纤维素膜、聚酰亚胺膜（PI）、聚酰胺膜（PA）、氨纶或芳纶膜中的至少一种；隔离膜的类型可以包括织造膜、非织造膜（无纺布）、微孔膜、复合膜、碾压膜或纺丝膜中的至少一种。

10 例如，隔离膜可以包括基材层和表面处理层。基材层可以为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜，基材层的材料可以包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚酰亚胺中的至少一种。任选地，可以使用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。任选地，基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，表面处理层可以是聚合物层或无机物层，也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。

15 例如，无机物层包括无机颗粒和粘结剂，所述无机颗粒没有特别限制，例如可以包括氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铅、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙或硫酸钡中的至少一种。所述粘结剂没有特别限制，例如可以是上述粘结剂中的至少一种。聚合物层中包含聚合物，聚合物的材料包括聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚或聚偏氟乙烯或聚（偏氟乙烯-六氟丙烯）中的至少一种。

20 本申请的电化学装置还包括包装袋，本申请对包装袋没有特别限制，可以为本领域公知的包装袋，只要能够实现本申请目的即可。

25 本申请的电化学装置没有特别限定，其可以包括发生电化学反应的任何装置。在一些实施例中，电化学装置可以包括但不限于锂金属二次电池、锂离子二次电池（锂离子电池）、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池等。

 本申请的电化学装置的制备过程为本领域技术人员所熟知的，本申请没有特别的限制，例如，可以包括但不限于以下步骤：将正极极片、隔离膜和负极极片按顺序堆叠，并根据

— 11 —

需要将其卷绕、折叠等操作得到卷绕结构的电极组件，将电极组件放入包装袋内，将电解液注入包装袋并封口，得到电化学装置；或者，将正极极片、隔离膜和负极极片按顺序堆叠，然后用胶带将整个叠片结构的四个角固定好得到叠片结构的电极组件，将电极组件置入包装袋内，将电解液注入包装袋并封口，得到电化学装置。此外，也可以根据需要将防过电流元件、导板等置于包装袋中，从而防止电化学装置内部的压力上升、过充放电。

本申请第三方面提供了一种电子装置，其包括前述任一实施方案中的电化学装置。因此，本申请提供的电子装置具有良好的使用性能。

本申请的电子装置没有特别限定，其可以是用于现有技术中已知的任何电子装置。在一些实施例中，电子装置可以包括，但不限于，笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携 CD 机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

实施例

以下，举出实施例及对比例来对本申请的实施方式进行更具体地说明。各种的试验及评价按照下述的方法进行。另外，只要无特别说明，“份”、“%”为质量基准。

测试方法和设备：

负极活性材料物相组成的测试：

将各实施例中的预锂化碳掺杂硅氧复合材料或对比例中除石墨以外的负极活性材料的样品粉末放置在 XRD 测试仪器样品台中，使用 $2^\circ/\text{min}$ 的扫描速率，扫描角度范围 10° 至 80° ，得到 XRD 衍射图。结合分析软件 MDI Jade 6.0 对各实施例中的预锂化碳掺杂硅氧复合材料或对比例中除石墨以外的负极活性材料的特征峰进行物相分析，看是否存在 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 或 Li_4SiO_4 对应的衍射峰。

负极活性材料中元素的分布和含量的测试：

将样品台上贴好导电胶，取各实施例中的预锂化碳掺杂硅氧复合材料或对比例中除石墨以外的负极活性材料的粉末状样品平铺于导电胶上，用洗耳球吹走未粘上的粉末，喷金，使用 PhilipsXL-30 型场发射扫描电子显微镜配备的 EDS 在加速电压为 10kV，发射电流为 10mA 的条件下面扫测试元素的分布和质量百分含量。

粉末电导率的测试：

取 5g 各实施例中的预锂化碳掺杂硅氧复合材料或对比例中除石墨以外的负极活性材料的粉末样品，用电子压力机恒压至 5000kg，维持 20s，得到样品片，此时样品片的面积 $S=3.14\text{cm}^2$ ，测得样品片高度 h 后的面积 $S=3.14\text{cm}^2$ 。将样品片置于电阻测试仪（苏州晶格电子 ST-2255A）电极间，在样品片两端施加电压 U ，测得电流 I ，根据公式 $R=U/I$ ，得到样品片电阻 R 。根据公式 $\delta=h/(S\times R)/1000$ 计算得到粉末电导率，单位为 S/cm 。

粒径分布、Dv50 和 Dv99 的测试：

在 50ml 洁净烧杯中加入 0.02g 各实施例中的预锂化碳掺杂硅氧复合材料或对比例中除石墨以外的负极活性材料的粉末样品，加入 20ml 去离子水，再滴加 5 滴浓度为 1% 的表面活性剂，使粉末样品完全分散于水中，在 120W 超声清洗机中超声 5 分钟，利用激光散射粒度仪 MasterSizer 2000 测试粒度分布、Dv50 和 Dv99。

硅晶粒尺寸的测试：

采用透射电子显微镜(TEM)测试各实施例中的预锂化碳掺杂硅氧复合材料或对比例中除石墨以外的负极活性材料中的硅晶粒尺寸。

首次库伦效率的测试：

在测试温度为 25°C 下，将锂离子电池以 0.2C 恒流放电到 3.0V，静置 5min，以 0.5C 恒流充电到 4.45V，以 4.45V 恒压充电到 0.05C 后静置 5min，测试锂离子电池的首圈充电容量和首圈放电容量，根据以下公式计算首圈库伦效率：

首圈库伦效率=首圈充电容量/首圈放电容量 $\times 100\%$ 。

“1C”是在 1 小时内将各锂离子电池容量完全放完的电流值。

循环容量保持率的测试：

在 45°C 的环境中，将锂离子电池以 0.5C 恒流充电至 4.45V，再以 4.45V 恒压充电至 0.025C，静置 5min，以 0.5C 恒流放电至 3.0V，静置 5min，记录首次循环的放电容量。然后以相同的步骤进行 500 次的充电和放电循环，记录第 500 次循环锂离子电池的放电容量。

锂离子电池的循环容量保持率（%）=（第 500 次循环的放电容量/首次循环的放电容量） $\times 100\%$ 。

能量密度的测试：

在 25°C 的环境中，将锂离子电池按照下述操作流程充电，再进行放电，得出锂离子电池放电容量：锂离子电池以 0.5C 恒流充电至 4.45V，再以 4.45V 恒压充电至 0.025C，静置

— 13 —

5min, 以 0.5C 恒流放电至 3.0V, 静置 5min, 得出放电容量 C。

上述锂离子电池充电步骤完成后, 用激光测厚仪测试锂离子电池的长 L、宽 W、高 H, 得到锂离子电池的体积 $V=L \times W \times H$ 。其体积能量密度(ED)可通过如下公式计算得到: $ED (Wh/L) = C/V$ 。

5 锂离子电池满充膨胀率测试:

在测试温度为 45℃ 下, 用螺旋千分尺测试锂离子电池在 50% 荷电状态 (SOC) 下的厚度, 记为 H0, 然后按照循环性能测试中的步骤循环至 500 圈时, 测试锂离子电池在 100% SOC 下的厚度, 记为 H1。循环膨胀率 $= (H1 - H0) / H0 \times 100\%$ 。

实施例1-1

10 <预锂化碳掺杂硅氧复合材料的制备>

将碳掺杂硅氧复合材料和锂源氢化锂按照质量比 10:1 进行混合, 加入去离子水, 搅拌均匀, 得到复合材料粉末; 在氩气氛围下, 将复合材料粉末以 3℃/min 的升温速率升温至 700℃ 保温 3h, 完成热处理, 然后使用去离子水反复清洗三次, 干燥, 即可得到预锂化碳掺杂硅氧复合材料。其中, 碳掺杂硅氧复合材料中碳元素的质量百分含量为 1.1%, 硅元素的质量百分含量为 60.2%, 氧元素的质量百分含量为 38.7%。

<负极极片的制备>

将预锂化碳掺杂硅氧复合材料、石墨、导电炭黑和丁苯橡胶 (SBR) 按照质量比 5 : 92 : 1.8 : 1.2 进行混合, 加入去离子水作为溶剂, 调配成为固含量为 45wt% 的浆料, 真空搅拌机搅拌均匀后得到负极浆料。将负极浆料均匀涂覆于厚度为 10μm 的负极集流体铜箔的一个表面上, 90℃ 条件下烘干, 得到涂层厚度为 100μm 的单面涂布负极活性材料层的负极极片。然后在铜箔的另一个表面上重复以上步骤, 即得到双面涂布负极活性材料层的负极极片。90℃ 条件下烘干后冷压, 再经裁片、焊接极耳, 得到规格为 78mm×875mm 的负极极片待用。

<正极极片的制备>

25 将正极活性材料钴酸锂 ($LiCoO_2$)、导电炭黑、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按照重量比 97.5:1.0:1.5 进行混合, 加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为溶剂, 调配成为固含量为 75wt% 的浆料, 并搅拌均匀。将浆料均匀涂覆在厚度为 10μm 的正极集流体铝箔的一个表面上, 90℃ 条件下烘干, 得到涂层厚度为 100μm 的单面涂布正极活性材料层的正极极片。然后在

铝箔的另一个表面上重复以上步骤，即得到双面涂布正极活性材料的正极极片。90℃条件下烘干后冷压，再经裁片、焊接极耳，得到规格为 74mm×867mm 的正极极片待用。

<电解液的制备>

5 在干燥氩气气氛手套箱中，将有机溶剂碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸二乙酯（DEC）和丙酸乙酯（EP）以质量比 EC:PC:DEC:EP=3:1:3:3 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂（LiPF₆）溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1mol/L 的电解液。

<隔离膜的制备>

采用厚度为 7μm 的多孔聚乙烯薄膜（Celgard 公司提供）。

<锂离子电池的制备>

10 将上述制备的正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正极极片和负极极片中间起到隔离的作用，并卷绕得到电极组件。将电极组件装入铝塑膜包装袋中，并在 80℃下脱去水分，注入配好的电解液，经过真空封装、静置、化成、脱气、切边等工序得到锂离子电池。

实施例 1-2 至实施例 1-11

15 除了按照表 1 调整相关制备参数以外，其余与实施例 1-1 相同。

实施例 2-1 至实施例 2-2

除了按照表 3 调整相关制备参数以外，其余与实施例 1-1 相同。

对比例 1 至对比例 2

除了按照表 1 调整相关制备参数以外，其余与实施例 1-1 相同。

20 各实施例和对比例的制备参数和性能参数如表 1 至表 3 所示。

表 1

	碳掺杂硅氧复合材料的氧元素含量 (%)	碳掺杂硅氧复合材料的碳元素含量 (%)	碳掺杂硅氧复合材料的硅元素含量 (%)	碳掺杂硅氧复合材料与锂源质量比	热处理的升温速率 (℃/min)	热处理的温度 (℃)	热处理的保温时间 (h)	负极活性材料的锂元素含量 (%)	负极活性材料的碳元素含量 (%)	负极活性材料的硅元素含量 (%)	硅晶粒尺寸 (nm)	是否含有碳
实施例 1-1	38.7	1.1	60.2	10:1	3	700	3	8	2.1	58.2	4	是
实施例 1-2	40.6	1.2	58.2	10:1.2	3	700	3	10	1.8	56.2	9	是
实施例 1-3	37.6	1.1	61.3	10:0.8	3	700	3	2.9	2.3	60.3	3	是
实施例 1-4	41.2	1.1	57.7	10:1.2	1	700	3	10.5	1.7	55.7	12	是

实施例 1-5	39.6	1.2	59.2	10:1.2	10	700	3	9.6	1.6	57.2	8	是
实施例 1-6	39.1	1.3	59.6	10:1.2	3	700	1	9.2	2.2	57.6	7	是
实施例 1-7	41.3	1.5	57.2	10:1.2	3	700	6	10.8	1.4	55.2	16	是
实施例 1-8	40.7	1.2	58.1	10:1.2	3	900	3	10.2	1.8	56.1	20	是
实施例 1-9	39.7	1.2	59.1	10:1.2	3	500	3	8.9	1.8	57.1	3	是
实施例 1-10	30.9	8.9	60.2	10:1.2	3	700	3	6.5	10	58.2	2	是
实施例 1-11	36.4	1.5	62.1	10:0.05	3	700	3	0.8	2.5	62.1	2	是
对比例 1	35.7	1.1	63.2	/	3	700	3	0	2.5	63.2	2	是
对比例 2	38.8	0	61.2	10:1.2	3	700	3	8.9	0	58.2	10	/

注：表 1 中的“元素含量”是指对应元素的质量百分含量，“负极活性材料”是指各实施例中的预锂化碳掺杂硅氧复合材料或对比例中除石墨以外的负极活性材料，“/”表示不存在对应的参数或物质。

表 2

	XRD 是否包 括硅酸锂衍 射峰	负极活性 材料的粒 径分布范 围(μm)	负极活 性材料 的 Dv50 (μm)	负极活 性材料 的 Dv99 (μm)	负极活性 材料的粉 末电导率 (S/cm)	循环 容量 保持 率 (%)	循环 膨胀 率 (%)	能量 密度 (Wh /L)	首次 库伦 效率 (%)
实施例 1-1	是 ($\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$)	0.4-28	7	28	3.2	90.1	7.4	650	89
实施例 1-2	是 ($\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$)	0.3-30	8	29	3.5	87.9	7.8	657	92
实施例 1-3	是 ($\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$)	0.5-26	6	25	2.8	93.3	8.0	610	80
实施例 1-4	是 ($\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$)	0.3-30	8	29	3.8	82.3	7.8	660	92.4
实施例 1-5	是 ($\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$)	0.8-26	6	24	2.8	88.3	7.6	652	91.2
实施例 1-6	是 ($\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$)	0.5-26	6	25	2.7	88.7	8.1	651	90.1

实施例 1-7	是 ($\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$)	0.3-32	9	30	3.3	89.2	8.1	658	92.6
实施例 1-8	是 (Li_2SiO_3)	0.3-33	10	31	3.8	88.3	8.4	650	91.8
实施例 1-9	是 ($\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_4\text{SiO}_4 + \text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)	0.5-26	6	26	2.8	88.7	8.8	601	89.2
实施例 1-10	是 ($\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$)	0.8-23	6	22	2.6	88.9	8.0	625	85.2
实施例 1-11	是 ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$)	0.5-26	6	24	3.1	85.0	9.1	570	78.2
对比例 1	/	0.5-27	6	25	3.2	81	9.2	550	75
对比例 2	是 ($\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$)	0.3-30	8	28	3.1	80	9.8	651	89.2

注：表 2 中的硅酸锂是指 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 或 Li_4SiO_4 中的至少一种，以表 2 中的实施例 1-1 为例，“($\text{Li}_2\text{SiO}_3 + \text{Li}_4\text{SiO}_4$)”是指该实施例中负极活性材料的 XRD 图谱中存在 Li_2SiO_3 和 Li_4SiO_4 的衍射峰，“0.4-28”是负极活性材料的粒径分布为 $0.4\mu\text{m}$ 至 $28\mu\text{m}$ ，其余实施例和对比例以此类推理解，“负极活性材料”是指各实施例中的预锂化碳掺杂硅氧复合材料 5 或对比例中除石墨以外的负极活性材料，“/”表示不存在对应的参数或物质。

从实施例 1-1 至实施例 1-11 和对比例 1 可以看出，预锂化碳掺杂硅氧复合材料的 XRD 图谱中存在上述硅酸锂的衍射峰，示例性地如图 1 所示，实施例 1-1 中的预锂化碳掺杂硅氧复合材料的 X 射线衍射图谱包括 Li_2SiO_3 、 Li_4SiO_4 两种硅酸锂和硅所对应的衍射峰，表明采用本申请的预锂化处理在预锂化预锂化碳掺杂硅氧复合材料中提前生成了硅酸锂。本 10 申请实施例得到的锂离子电池具有更高的能量密度、容量保持率、首次库伦效率，以及较小的膨胀率，从而说明采用本申请提供的负极极片可以有效改善锂离子电池的循环性能和首次库伦效率，而且锂离子电池具有较高的能量密度。

还可以看出，实施例 1-1 至实施例 1-11 中包含碳元素，而对比例 2 中不包含碳元素，预锂化碳掺杂硅氧复合材料包含碳元素，示例性地如图 2 所示，(a)为 EDS 分层图像，(b)、 15 (c)和 (d)分别为碳、硅和氧元素在预锂化碳掺杂硅氧复合材料中的分布图像。从图中可以看出预锂化碳掺杂硅氧复合材料的内部含有硅、碳、氧元素，以及从表 1 中可以看出预锂化碳掺杂硅氧复合材料的内部含有锂元素，并且图 2 中碳、硅和氧元素在预锂化碳掺

杂硅氧复合材料中分布较为均匀，其中，在图 2 的 (b) 中，预锂化碳掺杂硅氧复合材料外围聚集的碳元素为测试时导电胶中的碳元素。本申请实施例得到的锂离子电池具有高能量密度、高容量保持率、首次库伦效率，以及较小的膨胀率，从而说明采用本申请提供的负极极片可以有效改善锂离子电池的循环性能和首次库伦效率，而且锂离子电池具有较高的能量密度。

预锂化碳掺杂硅氧复合材料中元素的质量百分含量通常会影响锂离子电池的循环性能、能量密度和首次库伦效率，从实施例 1-1 至实施例 1-11 可以看出，当预锂化碳掺杂硅氧复合材料中锂元素的质量百分含量在本申请的范围内，得到的锂离子电池具有更高的首次库伦效率和能量密度，以及良好的循环性能。

预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围、Dv50 和 Dv99 通常也会影响锂离子电池的循环性能和首次库伦效率，从实施例 1-1 至实施例 1-11 可以看出，当预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围、Dv50 和 Dv99 在本申请的范围内，得到的锂离子电池具有良好的循环性能和较高的首次库伦效率。

预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粉末电导率通常也会影响锂离子电池的循环性能和首次库伦效率，从实施例 1-1 至实施例 1-11 可以看出，当预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粉末电导率在本申请的范围内，得到的锂离子电池具有良好的循环性能和较高的首次库伦效率。

表 3

	预锂化碳掺杂硅氧复合材料与石墨的质量比	循环容量保持率 (%)	循环膨胀率 (%)	能量密度 (Wh/L)	首次库伦效率 (%)
实施例 1-1	5.4: 94.6	90.1	7.4	650	89
实施例 2-1	3:97	93.1	7.0	640	90
实施例 2-2	7:93	89.1	7.9	660	88

预锂化碳掺杂硅氧复合材料与石墨的质量比通常会影响锂离子电池的循环性能、能量密度和首次库伦效率，从实施例 1-1、实施例 2-1 和实施例 2-2 可以看出，当预锂化碳掺杂硅氧复合材料与石墨的质量比在本申请的范围内，得到的锂离子电池具有较高的能量密度、容量保持率和首次库伦效率，以及较小的膨胀率，从而说明锂离子电池具有良好的循环性能，以及较高的首次库伦效率和能量密度。

以上所述仅为本发明的较佳实施例，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明保护的范围之内。

— 18 —

权 利 要 求

1.一种负极极片，其包括负极活性材料层，所述负极活性材料层包括负极活性材料，所述负极活性材料包括预锂化碳掺杂硅氧复合材料和石墨；

其中，所述预锂化碳掺杂硅氧复合材料的 X 射线衍射图谱包括 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 或 Li_4SiO_4 中的至少一种所对应的衍射峰。

2.根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述预锂化碳掺杂硅氧复合材料包括碳、硅、氧、锂元素；

基于所述预锂化碳掺杂硅氧复合材料的总质量，所述锂元素的质量百分含量为 2.5%至 12%，所述硅元素的质量百分含量为 45%至 65%，所述碳元素的质量百分含量为 1%至 10%。

3. 根据权利要求 1 所述的负极极片，其符合如下特征中的至少一者：

- a). 所述锂元素的质量百分含量为 6%至 11%；
- b). 所述硅元素的质量百分含量为 55%至 65%；
- c). 所述碳元素的质量百分含量为 1%至 5%。

4.根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粒径分布范围为 $0.3\mu\text{m}$ 至 $33\mu\text{m}$ ， $\text{Dv}50$ 为 $5.5\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ ， $\text{Dv}99$ 为 $20\mu\text{m}$ 至 $31\mu\text{m}$ 。

5.根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述预锂化碳掺杂硅氧复合材料的粉末电导率为 2S/cm 至 30S/cm 。

6.根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述石墨包括天然石墨、人造石墨或中间相碳微球等中的至少一种。

7.根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述预锂化碳掺杂硅氧复合材料与所述石墨的质量比为 (3 至 7) : (93 至 97)。

8.一种电化学装置，其包括正极极片、电解液和权利要求 1 至 7 中任一项所述的负极极片。

9.根据权利要求 8 所述的电化学装置，其中，所述电解液包括有机溶剂，所述有机溶剂包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二甲酯、碳酸亚丙酯或丙酸乙酯中的至少一种。

10.根据权利要求 8 所述的电化学装置，其中，所述电解液还包括锂盐，所述锂盐包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、二氟磷酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂、双草酸硼酸锂或二氟草酸硼酸锂中的至少一种。

11.一种电子装置，其包括权利要求 8 至 10 中任一项所述的电化学装置。

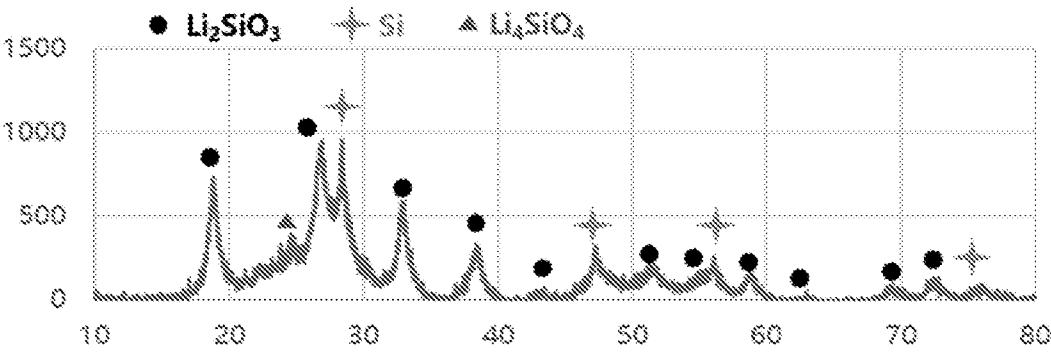


图 1

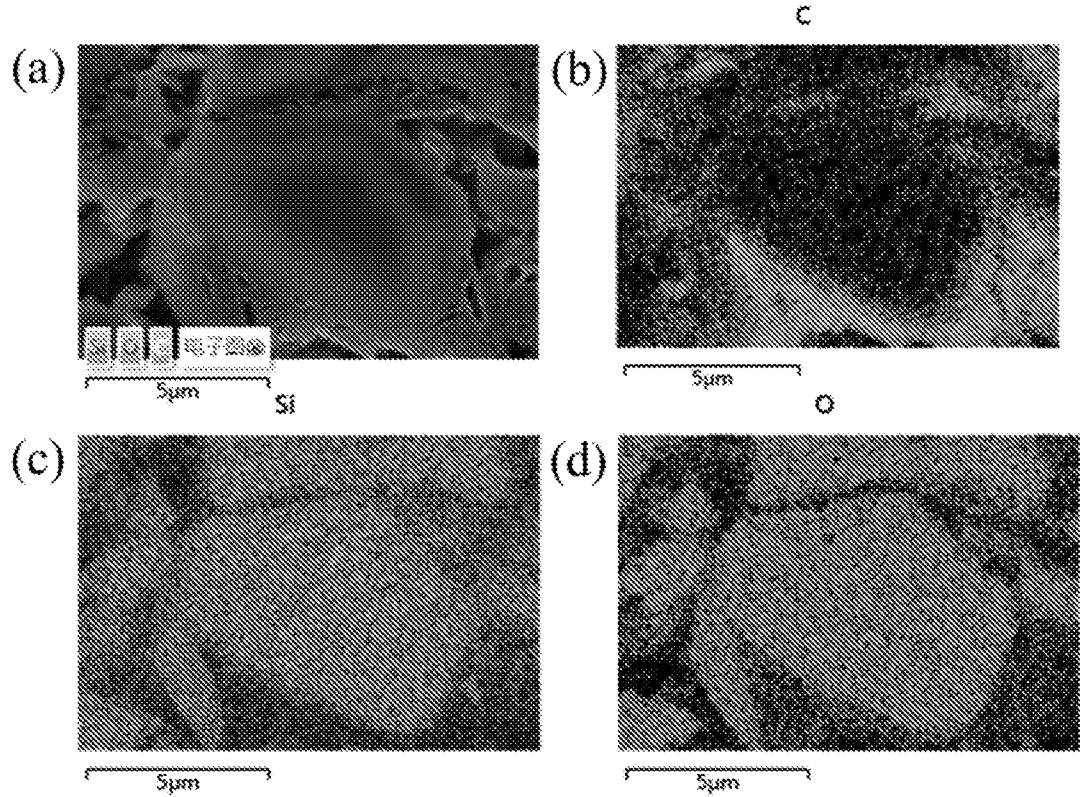


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/118094

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/48(2010.01)i;H01M4/62(2006.01)n;H01M10/0525(2010.01)n;C01B33/12(2006.01)n;C01B 33/20(2006.01)n;C01B 33/26(2006.01)n

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,C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, ENTXTC, WPABSC, VEN, ENTXT, WPABS, DWPI: 负极, 阳极, 预锂化, 碳, 炭, 掺杂, 硅氧, 石墨, X射线, 硅酸锂, negative, anode, pre-lithiated, silica, carbon, XRD, Li₂SiO₃, Li₂Si₂O₅, Li₄SiO₄, lithium silicate**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 114464796 A (BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD. et al.) 10 May 2022 (2022-05-10) description, paragraphs [0060]-[0172], and figures 1 and 4	1-11
X	CN 111403693 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 10 July 2020 (2020-07-10) description, paragraphs [0004]-[0102], and figure 1	1, 4-11
X	CN 115832261 A (HUZHOU SHANSHAN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 March 2023 (2023-03-21) description, paragraphs [0008]-[0097], and figures 1-2	1, 4-11
A	CN 112701267 A (HUZHOU SHANSHAN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 April 2021 (2021-04-23) entire document	1-11
A	CN 113540425 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 22 October 2021 (2021-10-22) entire document	1-11



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

18 April 2023

Date of mailing of the international search report

21 April 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/118094

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2022142241 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 07 July 2022 (2022-07-07) entire document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/118094

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114464796	A	10 May 2022	None			
CN	111403693	A	10 July 2020	JP	2022504057	A	13 January 2022
				EP	3678229	A1	08 July 2020
				WO	2020140685	A1	09 July 2020
				US	2020212427	A1	02 July 2020
				US	11145852	B2	12 October 2021
				CN	111403693	B	13 August 2021
				CN	113471442	A	01 October 2021
				US	11145852	B2	12 October 2021
				JP	2022504057	W	13 January 2022
				CN	113471442	B	02 August 2022
CN	115832261	A	21 March 2023	None			
CN	112701267	A	23 April 2021	None			
CN	113540425	A	22 October 2021	None			
WO	2022142241	A1	07 July 2022	JP	2023512136	A	24 March 2023
				CN	112820869	A	18 May 2021
				CN	112820869	B	01 November 2021

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/118094

A. 主题的分类

H01M4/48(2010.01)i;H01M4/62(2006.01)n;H01M10/0525(2010.01)n;C01B33/12(2006.01)n;C01B33/20(2006.01)n;C01B33/26(2006.01)n

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, C01B

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))

CNXTX, ENTXTX, WPABSC, VEN, ENTXT, WPABS, DWPI: 负极, 阳极, 预锂化, 碳, 炭, 掺杂, 硅氧, 石墨, X射线, 硅酸锂, negative, anode, pre-lithiated, silica, carbon, XRD, Li2SiO3, Li2Si2O5, Li4SiO4, lithium silicate

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 114464796 A (贝特瑞新材料集团股份有限公司 等) 2022年5月10日 (2022 - 05 - 10) 说明书第[0060]-[0172]段、附图1, 4	1-11
X	CN 111403693 A (宁德新能源科技有限公司) 2020年7月10日 (2020 - 07 - 10) 说明书第[0004]-[0102]段、附图1	1, 4-11
X	CN 115832261 A (湖州杉杉新能源科技有限公司) 2023年3月21日 (2023 - 03 - 21) 说明书第[0008]-[0097]段、附图1-2	1, 4-11
A	CN 112701267 A (湖州杉杉新能源科技有限公司) 2021年4月23日 (2021 - 04 - 23) 全文	1-11
A	CN 113540425 A (宁德新能源科技有限公司) 2021年10月22日 (2021 - 10 - 22) 全文	1-11
A	WO 2022142241 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 2022年7月7日 (2022 - 07 - 07) 全文	1-11

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2023年4月18日

国际检索报告邮寄日期

2023年4月21日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

赵慧

电话号码 (+86) 010-53961203

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/118094

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	114464796	A	2022年5月10日	无			
CN	111403693	A	2020年7月10日	JP	2022504057	A	2022年1月13日
				EP	3678229	A1	2020年7月8日
				WO	2020140685	A1	2020年7月9日
				US	2020212427	A1	2020年7月2日
				US	11145852	B2	2021年10月12日
				CN	111403693	B	2021年8月13日
				CN	113471442	A	2021年10月1日
				US	11145852	B2	2021年10月12日
				JP	2022504057	W	2022年1月13日
				CN	113471442	B	2022年8月2日
CN	115832261	A	2023年3月21日	无			
CN	112701267	A	2021年4月23日	无			
CN	113540425	A	2021年10月22日	无			
WO	2022142241	A1	2022年7月7日	JP	2023512136	A	2023年3月24日
				CN	112820869	A	2021年5月18日
				CN	112820869	B	2021年11月1日