

(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1月18日 (18.01.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/011350 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/104890

(22) 国际申请日: 2022年7月11日 (11.07.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 白文龙 (**BAI, Wenlong**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。吴益扬 (**WU, Yiyang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。叶永煌 (**YE, Yonghuang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。游兴艳 (**YOU, Xingyan**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。武宝珍 (**WU, Baozhen**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。吴凯 (**WU, Kai**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 中国贸促会专利商标事务所有限公司 (**CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE**); 中国北京市复兴门内大街158号远洋大厦F10层, Beijing 100031 (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, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** COMPOSITE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, ELECTRODE, SECONDARY BATTERY AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 复合材料及其制备方法、电极、二次电池及用电装置

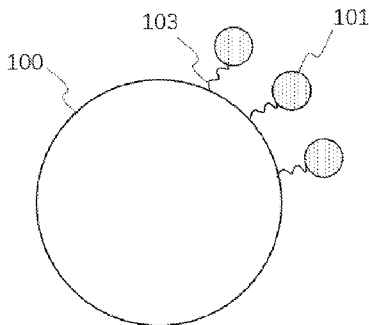


图3

(57) **Abstract:** Provided in the present application are a composite material, comprising a negative electrode active material, dielectric material particles and a binder resin, wherein at least part of the surfaces of the dielectric material particles are coated with a coupling agent, and the coupling agent bridges the dielectric material particles and the binder resin.

(57) 摘要: 本申请提供一种复合材料, 包括: 负极活性材料、介电材料颗粒和粘合剂树脂; 所述介电材料颗粒的至少一部分表面覆有偶联剂, 所述偶联剂桥接所述介电材料颗粒和所述粘合剂树脂。

WO 2024/011350 A1

复合材料及其制备方法、电极、二次电池及用电装置

技术领域

本申请涉及电池技术领域，尤其涉及一种复合材料及其制备方法、电极、二次电池及用电装置。

背景技术

近年来，随着二次电池的应用范围越来越广泛，二次电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。由于二次电池取得了极大的发展，因此对其能量密度、循环性能等也提出了更高的要求。

锂离子电池工作过程中，在负极存在形成锂枝晶的风险，由于锂枝晶的导电性远高于负极极片，锂离子会优先在锂枝晶端汇集，造成宏观的析锂。宏观的析锂会绕过隔膜，与正极形成微短路，造成诸如存储，自放电，漏电流等问题，甚至会刺穿隔膜，导致短路等严重问题。

发明内容

鉴于上述课题，本申请提供一种新型复合材料及其制备方法、电极、二次电池及用电装置，下面分别描述。

在第一方面，本申请提供一种复合材料，包括：

负极活性材料；

介电材料颗粒；和

粘结剂；

其中，所述介电材料颗粒的至少一部分表面覆有偶联剂，所述偶联剂桥接所述介电材料颗粒和所述粘结剂。

本申请复合材料中的介电材料颗粒通过偶联剂桥接在粘合剂树脂上，能够带来如下的有益效果：

(1) 介电材料颗粒在电极浆料中得以分散均匀，不会全部沉降在浆料底部；

(2) 介电材料颗粒能够通过粘结剂粘结在负极活性材料的表面，与负极活性材料表面的距离较近，充分发挥改性作用；

以锂离子电池为例，锂离子电池负极活性材料在快速充电过程中由于锂离子的嵌入，溶剂化的锂在 SEI 膜界面去溶剂化速率差异会导致浓度梯度分布较广，在 SEI 膜与负极界面处的锂离子富集会局部导致锂含量过量，由于锂离子富集量超过了锂离子嵌入量的时候，锂离子会结合电子，在负极局部造成锂枝晶，由于锂枝晶的导电性远高于负极极片，

因此会后续的锂离子会优先在锂枝晶端汇集,之后造成宏观的析锂,这些析锂会绕过隔膜,与正极形成微短路,造成诸如存储,自放电,漏电流等问题,甚至会刺穿隔膜,导致短路等严重问题。高介电常数材料,其介电常数与电解液相近,有利于减小去溶剂化壁垒,提升锂的去溶剂化水平,提升快充性能,这种材料受电场的影响,会产生反电场,在介电常数材料,石墨或硅,溶剂三相界面处产生的薄 SEI 膜,减少活性锂的损耗,同时缩短锂离子在 SEI 膜的迁移路径,从而可以提升快充性能和减少电解液消耗。

本申请复合材料用于二次电池的负极,二次电池可表现出以下一项或多项改善的性能:提高的比容量、提高的首周库伦效率、改善的快充循环寿命。

(3) 负极活性材料在充放电过程中会发生体积膨胀/收缩,在此过程中,由于介电材料颗粒桥接在粘合剂树脂上,介电材料颗粒不会随着负极活性材料膨胀/收缩而脱落,不会与负极活性材料失去接触。介电材料颗粒在电池工作过程中能够与负极活性材料保持稳定的接触,进而能够稳定地发挥改性作用。

在一些实施方案中,所述粘结剂将所述介电材料颗粒粘结在所述负极活性材料上。

在一些实施方案中,所述介电材料颗粒的相对介电常数为 80 至 200。基于此方案,介电材料颗粒与电解液的相对介电常数较为接近,快充性能更佳。

在一些实施方案中,所述介电材料选自以下一种或多种:钛酸钡,钛酸铅,铌酸锂,锆钛酸铅,偏铌酸铅,铌酸铅钡锂。

在一些实施方案中,所述粘结剂是有机粘结剂。

在一些实施方案中,所述粘结剂选自以下中的一种或多种:聚丙烯酸(PAA)、丁苯橡胶(SBR)、聚酰胺酰亚胺(PAI)、聚乙烯醇(PVA)、聚乙烯亚胺(PEI)、聚酰亚胺粘结剂(PI)、聚丙烯酸叔丁酯-三乙氧基乙基硅烷(TBATEVS)。

在一些实施方案中,所述偶联剂选自以下一种或多种:硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂。

在一些实施方案中,所述偶联剂选自硅烷偶联剂 KH590、硅烷偶联剂 KH550,硅烷偶联剂 KH560,硅烷偶联剂 KH570,硅烷偶联剂 KH792,硅烷偶联剂 DL602,硅烷偶联剂 DL171、螯合 100 型钛酸酯偶联剂、螯合 200 型钛酸酯偶联剂中的一种或者多种。

在一些实施方案中,所述偶联剂通过第一端官能团与所述介电材料连接,第一端官能团包括-O-。

在一些实施方案中,所述偶联剂通过第二端官能团与所述粘结剂连接,第二端官能团包括-S-。

在一些实施方案中,所述偶联剂通过第一端官能团与所述介电材料连接,第一端官能团包括-Si-O-。

在一些实施方案中,所述偶联剂通过第二端官能团与所述粘结剂连接,第二端官能团包括-C-S-。

在一些实施方案中,所述粘结剂的数均分子量为 100 万至 200 万。

在一些实施方案中，所述介电材料颗粒为零维颗粒。

在一些实施方案中，所述介电材料颗粒为四方晶型的钛酸钡颗粒。

在一些实施方案中，所述介电材料颗粒的体积中值粒径为 50nm-200nm。基于此，介电材料颗粒与负极活性材料能够良好地结合，介电材料颗粒不容易从负极活性材料表面脱落。

在一些实施方案中，所述负极活性材料的体积中值粒径为 4-10 μm 。基于此，介电材料能够在负极活性材料表面良好附着，不容易脱落。

在一些实施方案中，所述负极活性材料与所述介电材料颗粒的体积中值粒径的比值为 200:1~20:1。基于此，介电材料容易在负极活性材料表面附着，不容易脱落。

在一些实施方案中，所述介电材料与所述粘结剂的质量比为 0.1:100~1:100。

在第二方面，本申请提供一种复合材料的制备方法，所述复合材料为以上任一项所述的复合材料；

所述制备方法包括：

- (1) 对介电材料颗粒进行羟基化处理，获得羟基化的介电材料颗粒；
- (2) 在所述羟基化的介电材料颗粒上接枝偶联剂，获得接枝有偶联剂的介电材料颗粒；
- (3) 使介电材料颗粒上接枝的偶联剂与粘结剂通过缩合反应连接；
- (4) 将上一步产物与负极活性材料混合。

在一些实施方案中，步骤(3)中，所述介电材料颗粒上的偶联剂含有巯基端基，所述粘结剂含有烯基端基，所述偶联剂与所述粘结剂通过巯基-烯基点击化学反应连接。

在一些实施方案中，所述巯基-烯基点击化学反应在光引发剂和紫外光的作用下进行。

在第三方面，提供一种电极，含有上述任一项所述的复合材料。

在第四方面，本申请提供一种二次电池，包括上述任一项所述的电极。

在第五方面，本申请提供一种用电装置，包括上述的二次电池。

有益效果

本申请一个或多个实施方式具有以下一项或多项有益效果：

- (1) 复合材料用于二次电池电极，二次电池表现出改善的负极容量；
- (2) 复合材料用于二次电池电极，二次电池表现出改善的首周库伦效率；
- (3) 复合材料用于二次电池电极，二次电池表现出降低的充电电阻；
- (4) 复合材料用于二次电池电极，二次电池表现出较长的循环寿命。

附图说明

图 1 是本申请一实施方式的丁苯橡胶-钛酸钡颗粒复合物的示意图。

图 2 是本申请一实施方式的丁苯橡胶-钛酸钡颗粒复合物、丁苯橡胶、钛酸钡颗粒的红外光谱图。

图 3 是本申请一实施方式的复合材料的示意图。

图 4 是本申请一实施方式的粘结力测试示意图。

图 5 是本申请一实施方式的二次电池的示意图。

图 6 是图 5 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。

图 7 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

图 8 是本申请一实施方式的电池包的示意图。

图 9 是图 8 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

图 10 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

附图标记说明：

1 电池包；2 上箱体；3 下箱体；4 电池模块；5 二次电池；51 壳体；52 电极组件；53 顶盖组件；100 负极活性材料；101 介电材料颗粒；103 粘结剂；510 钢板；520 双面胶；530 待测试极片

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的负极活性材料及其制造方法、正极极片、负极极片、二次电池、电池模块、电池包和装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3, 4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新

的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A, B, 或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

[二次电池]

二次电池又称为充电电池或蓄电池，是指在电池放电后可通过充电的方式使活性材料激活而继续使用的电池。

通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液。在电池充放电过程中，活性离子（例如锂离子）在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使活性离子通过。电解液在正极极片和负极极片之间，主要起到传导活性离子的作用。

[复合材料]

在另一方面，本申请提供一种复合材料，包括：

负极活性材料；

介电材料颗粒；和

粘结剂；

其中，所述介电材料颗粒的至少一部分表面覆有偶联剂，所述偶联剂桥接所述介电材料颗粒和所述粘结剂。

本申请复合材料中的介电材料颗粒通过偶联剂桥接在粘合剂树脂上，能够带来如下的有益效果：

(1) 介电材料颗粒在电极浆料中得以分散均匀，不会全部沉降在浆料底部；

(2) 介电材料颗粒能够通过粘结剂粘结在负极活性材料的表面，与负极活性材料表面的距离较近，充分发挥改性作用；

(3) 负极活性材料在充放电过程中会发生体积膨胀/收缩,在此过程中,由于介电材料颗粒桥接在粘合剂树脂上,介电材料颗粒不会随着负极活性材料膨胀/收缩而脱落,不会与负极活性材料失去接触。介电材料颗粒在电池工作过程中能够与负极活性材料保持稳定的接触,进而能够稳定地发挥改性作用。

在一些实施方案中,术语“桥接”是指偶联剂的一端与介电材料颗粒连接,另一端通过化学键与粘结剂连接。

在一些实施方案中,术语“连接”是指通过化学键连接,例如通过离子键或共价键连接。

在一些实施方案中,偶联剂与介电材料颗粒通过化学键键合。

在一些实施方案中,偶联剂与粘结剂通过化学键键合。

术语“偶联剂”指的是能够与介电材料和粘结剂二者分别连接的物质。“偶联剂”可以具有两种不同性质官能团,例如一个是亲无机物的官能团,易与无机物表面起化学反应;例如另一个是亲有机物的剂,能与合成树脂或其它聚合物发生化学反应、物理缠绕或生成氢键溶于其中。

在一些实施方案中,所述粘结剂将所述介电材料颗粒粘结在所述负极活性材料上。

在一些实施方案中,所述介电材料颗粒的相对介电常数为 80 至 200 (例如 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190 或 200)。

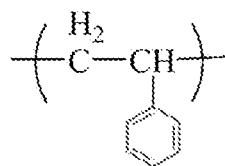
在一些实施方案中,所述介电材料选自以下一种或多种:钛酸钡,钛酸铅,铌酸锂,锆钛酸铅,偏铌酸铅,铌酸铅钡锂。

在一些实施方案中,锆钛酸铅的化学通式为 $Pb_xZr_{1-x}TiO_3$, $0 < x < 1$ 。

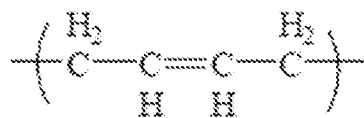
在一些实施方案中,铌酸铅钡锂的化学通式为 $(Pb_xBa_{1-x})_4Li_2Nb_{10}O_{30}$, $0 < x < 1$ 。

在一些实施方案中,所述粘结剂是有机粘结剂。

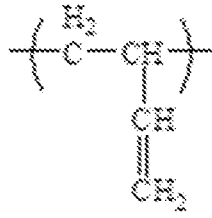
在一些实施方案中,所述粘结剂具有选自式 1、式 2、式 3 表示的单体单元中的一种或多种(例如一种、两种或三种);



式 1



式 2



式 3。

在一些实施方案中，所述粘结剂选自以下中的一种或多种：聚丙烯酸（PAA）、丁苯橡胶（SBR）、聚酰胺酰亚胺（PAI）、聚乙烯醇（PVA）、聚乙烯亚胺（PEI）、聚酰亚胺粘结剂（PI）、聚丙烯酸叔丁酯-三乙氧基乙烯基硅烷（TBATEVS）。

在一些实施方案中，所述偶联剂选自以下一种或多种：硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂。

在一些实施方案中，所述偶联剂选自选自硅烷偶联剂 KH590、硅烷偶联剂 KH550，硅烷偶联剂 KH560，硅烷偶联剂 KH570，硅烷偶联剂 KH792，硅烷偶联剂 DL602，硅烷偶联剂 DL171、螯合 100 型钛酸酯偶联剂、螯合 200 型钛酸酯偶联剂中的一种或者多种。

在一些实施方案中，所述偶联剂为通式为 $RSiX_3$ 的硅烷偶联剂，式中 R 代表氨基、巯基、乙烯基、环氧基、氰基及甲基丙烯酰氧基等基团，这些基团和不同的基体树脂均具有较强的反应能力，X 代表能够水解的烷氧基（如甲氧基、乙氧基等）。硅烷偶联剂为 KH550，KH560，KH590，KH570，KH792，DL602，DL171 中的一种或者多种。

在一些实施方案中，所述的偶联剂为螯合型钛酸酯偶联剂。具体可以为螯合 100 型，200 型中的一种或者多种。螯合 100 型是含有氧乙酸螯合基的钛酸酯偶联剂，螯合 200 型是含有乙二醇螯合剂的钛酸酯偶联剂。螯合 100 型钛酸酯偶联剂例如是二(焦磷酸辛酯)羟乙酸钛酸酯 CTDPP-138S(KR-138S)。螯合 200 型钛酸酯偶联剂例如是二(磷酸二辛酯)钛酸乙二(醇)酯 ETDOP-212S(KR-212S)。

在一些实施方案中，所述偶联剂选自硅烷偶联剂 KH590、硅烷偶联剂 KH550，硅烷偶联剂 KH560，硅烷偶联剂 KH570，硅烷偶联剂 KH792，硅烷偶联剂 DL602，硅烷偶联剂 DL171、螯合 100 型钛酸酯偶联剂、螯合 200 型钛酸酯偶联剂中的一种或者多种。

在一些实施方案中，所述偶联剂通过第一端官能团与所述介电材料连接，第一端官能团包括-O-。

在一些实施方案中，所述偶联剂通过第二端官能团与所述粘结剂连接，第二端官能团包括-S-。

在一些实施方案中，所述偶联剂通过第一端官能团与所述介电材料连接，第一端官能团包括-Si-O-。

在一些实施方案中，所述偶联剂通过第二端官能团与所述粘结剂连接，第二端官能团包括-C-S-。

在一些实施方案中，所述粘结剂的数均分子量为 100 万至 200 万，例如 130 万至 170 万，例如 150 万。

在一些实施方案中，术语“数均分子量”是指各个聚合物的分子量的普通算术平均值。

在一些实施方案中，所述介电材料颗粒为零维颗粒。零维材料是指在三维均处于纳米尺度范围（1-100nm，例如 1-50nm，例如 1-10nm）的点状材料。

在一些实施方案中，所述介电材料颗粒为四方晶型的钛酸钡颗粒。

在一些实施方案中，所述介电材料颗粒的体积中值粒径 50nm-200nm，例如 50nm-100nm，100nm-150nm，150nm-200nm。介电材料颗粒的体积中值粒径在上述范围的优点是容易与石墨等负极活性材料混合且不容易从石墨表面脱落。

在一些实施方案中，术语“体积中值粒径” $Dv50$ 指就从最小尺寸到最大尺寸排序的累积颗粒分布而言，对应于 50% 的体积的粒径。“体积中值粒径”可以采用扫描电子显微镜观察并测量获得，也可以采用激光衍射法测量获得。

在一些实施方案中，所述负极活性材料的体积中值粒径为 4~10 μm 。

在一些实施方案中，所述负极活性材料与所述介电材料颗粒的体积中值粒径的比值为 200:1~20:1，例如 200:1~150:1、150:1~100:1、100:1~50:1、50:1~20:1。负极活性材料与所述介电材料颗粒的体积中值粒径的比值在上述范围的优点是介电材料容易在石墨表面附着，不容易脱落。

在一些实施方案中，所述介电材料与所述粘结剂的质量比为 0.1:100~1:100（例如 0.1:100-0.2:100、0.2:100-0.3:100、0.3:100-0.4:100、0.4:100-0.5:100、0.5:100-0.6:100、0.6:100-0.7:100、0.7:100-0.8:100、0.8:100-0.9:100、0.9:100-1:100）。

在一些实施方案中，术语“零维”指其中颗粒尺寸极小且基本上不具有长度的颗粒状态，例如纳米颗粒状态的颗粒。与术语“零维”相比，术语“三维”指具有体积的大体积状态，术语“二维”指薄膜状态，并且术语“一维”指纳米管状态。

在一些实施方案中，术语“零维”可以指直径为 1nm 至约 100nm 的颗粒（1-10nm、10-20nm、20-30nm、30-40nm、40-50nm、50-60nm、60-70nm、70-80nm、80-90nm、90-100nm）。

在一些实施方案中，术语“四方晶型”表示具有包含三个轴的晶胞的晶体结构，其中两个轴具有相同的长度并且彼此成直角，第三个轴垂直于另外两个轴。

在一些实施方案中，术语“相对介电常数”是指相对介电常数(ϵ_r)，其为材料的相对介电常数除以真空的相对介电常数(ϵ_0)。

在一些实施方案中，的介电常数是指室温（25 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ ）下的介电常数，其具有本领域公知的含义，可以用本领域已知的仪器及方法进行测试。例如可以将铁电材料制备成圆形试样后，采用 LCR 测试仪测试电容量 C 并根据公式：介电常数 $\epsilon=(C \times d)/(\epsilon_0 \times A)$ 计算得到。C 表示电容量，单位为法拉 (F)；d 表示试样厚度，单位为 cm；A 表示试样面积，单位为 cm^2 ； ϵ_0 表示真空介电常数， $\epsilon_0=8.854 \times 10^{-14} \text{F/cm}$ 。在本申请中，测试条件可以为 1KHz、1.0V、25 \pm 5 $^{\circ}\text{C}$ 。测试标准可依据 GB/T 11297.11-2015。制备试样时可参考中国专利申请 CN114217139A。

在一些实施方案中，本申请的相对介电常数可以通过相对介电常数测试仪来测定，具体可参照 GB/T5594.4-1985，仪器可以选择北京中航时代仪器设备有限公司的 ZJD-C 相对介电常数测试仪。

在第二方面，本申请提供一种复合材料的制备方法，所述复合材料为以上任一项所述的复合材料；

所述制备方法包括：

- (1) 对介电材料颗粒进行羟基化处理，获得羟基化的介电材料颗粒；
- (2) 在所述羟基化的介电材料颗粒上接枝偶联剂，获得接枝有偶联剂的介电材料颗粒；
- (3) 使介电材料颗粒上接枝的偶联剂与粘结剂通过缩合反应连接；
- (4) 将上一步产物与负极活性材料混合。

在一些实施方案中，步骤(3)中，所述介电材料颗粒上的偶联剂含有巯基端基，所述粘结剂含有烯基端基，所述偶联剂与所述粘结剂通过巯基-烯基点击化学反应连接。

在一些实施方案中，所述巯基-烯基点击化学反应在光引发剂和紫外光的作用下进行。

在第三方面，提供一种电极，含有上述任一项所述的复合材料。

在第四方面，本申请提供一种二次电池，包括上述任一项所述的电极。

在第五方面，本申请提供一种用电装置，包括上述的二次电池。

[负极极片]

负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层，所述负极膜层包括负极活性材料，负极活性材料采用本申请任一项的负极活性材料。

作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

在一些实施方式中，负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在一些实施方式中，负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极活性材料。作为示例，负极活性材料可包括以下材料中的至少一种：人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。硅基材料可选自单质硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。锡基材料可选自单质锡、锡氧化物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可选自丁苯橡

胶 (SBR)、聚丙烯酸 (PAA)、聚丙烯酸钠 (PAAS)、聚丙烯酰胺 (PAM)、聚乙烯醇 (PVA)、海藻酸钠 (SA)、聚甲基丙烯酸 (PMAA) 及羧甲基壳聚糖 (CMCS) 中的至少一种。

在一些实施方式中, 负极膜层还可选地包括导电剂。作为示例, 导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中, 负极膜层还可选地包括其他助剂, 例如增稠剂 (如羧甲基纤维素钠 (CMC-Na)) 等。

在一些实施方式中, 可以通过以下方式制备负极极片: 将上述用于制备负极极片的组分, 例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂 (例如去离子水) 中, 形成负极浆料; 将负极浆料涂覆在负极集流体上, 经烘干、冷压等工序后, 即可得到负极极片。

[正极极片]

在一些实施方式中, 正极极片通常包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层, 正极膜层包括正极活性材料。

作为示例, 正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面, 正极膜层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

在一些实施方式中, 正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如, 作为金属箔片, 可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料 (铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等) 形成在高分子材料基材 (如聚丙烯 (PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯 (PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯 (PBT)、聚苯乙烯 (PS)、聚乙烯 (PE) 等的基材) 上而形成。

在一些实施方式中, 正极活性材料可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为示例, 正极活性材料可包括以下材料中的至少一种: 橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料, 还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种, 也可以将两种以上组合使用。其中, 锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物 (如 LiCoO_2)、锂镍氧化物 (如 LiNiO_2)、锂锰氧化物 (如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4)、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物 (如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/5}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{333})、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{523})、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{211})、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{622})、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (也可以简称为 NCM_{811})、锂镍钴铝氧化物 (如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$) 及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂 (如 LiFePO_4 (也可以简称为 LFP))、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂 (如 LiMnPO_4)、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可以包括聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，导电剂可以包括超导电、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正极极片。

[电解质]

电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

在一些实施方式中，电解质为液态的，且包括电解质盐和溶剂。

在一些实施方式中，电解质盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂中的至少一种。

在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

在一些实施方式中，电解液还可选地包括添加剂。作为示例，添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[隔离膜]

在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

在一些实施方式中，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施方式中，二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

在一些实施方式中，二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 5 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

在一些实施方式中，参照图 6，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

在一些实施方式中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

图 7 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 7，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

图 8 和图 9 是作为一个示例的电池包 1。参照图 8 和图 9，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

另外，本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请提供的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。所述二次电池、电池模块、或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

图 10 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电电

式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

实施例 1:

取 100g 介电材料颗粒（钛酸钡颗粒，四方晶型）加入到 1L H_2O_2 溶液中（ H_2O_2 浓度为 3%），再加入 50ml 的氯化铵溶液，在 90℃ 回流温度下，加热搅拌 3 小时，得到羟基改性钛酸钡颗粒。

取 100g 羟基改性钛酸钡颗粒浸入到乙醇水溶液中（乙醇和水体积比例为 8:1），加入 10ml 的偶联剂（ γ -巯丙基三甲氧基硅烷），加热至 50℃，反应 4h，得到接枝有偶联剂的钛酸钡颗粒。

将 200g 的粘结剂（丁苯橡胶，数均分子量 150 万）共聚物溶于 1L 的 DMF 中，超声搅拌，加入 10g 接枝有偶联剂的钛酸钡颗粒，再加入 9g 的安息香双甲醚，获得混合物。将上述混合物在波长为 360nm 的紫外灯下照射 30min，再 30℃ 下加热至 DMF 挥发，得到丁苯橡胶-钛酸钡颗粒复合物。

在丁苯橡胶-钛酸钡颗粒复合物（简称 SBR-BTO）中，钛酸钡颗粒的至少一部分表面覆盖有 γ -巯丙基三甲氧基硅烷， γ -巯丙基三甲氧基硅烷桥接钛酸钡颗粒和丁苯橡胶。

图 1 示出一个丁苯橡胶-钛酸钡颗粒复合物的示意图，如图所示，介电材料颗粒 101 的至少一部分表面覆盖有偶联剂 102，偶联剂 102 桥接介电材料颗粒 101 与粘结剂 103。

图 2 示出接枝有丁苯橡胶的钛酸钡颗粒（BTO-SBR）的红外光谱图，图中可以看出，在波数为 1200、1100 cm^{-1} 处观察到 Si-C 与 Si-O 的吸收峰，可证明 γ -巯丙基三甲氧基硅烷将钛酸钡颗粒和丁苯橡胶桥接在了一起。

将负极活性材料（人造石墨）、导电剂（乙炔黑）、接枝有丁苯橡胶的钛酸钡颗粒（简称 SBR-BTO）和分散剂（羧甲基纤维素钠，简称 CMC）按照重量比为 97:1:1:1 混合，获得实施例 1 的复合材料。后续将该复合材料用于制备成锂离子电池负极浆料。负极活性材料与上述介电材料颗粒的体积中值粒径的比值被控制为 50:1，即实施例 1 中负极活性材料的体积平均粒径为 2.5 μm 。

图 3 示出复合材料的示意图，如图所示，复合材料包括负极活性材料 100、介电材料颗粒 101 和粘结剂 103，粘结剂 103 将介电材料颗粒 101 粘结在负极活性材料 100 上。如图 3 所示，本申请上述方案制备了一种具有“链球状结构”的复合材料，通过将粘结剂 103 与介电材料颗粒 101 通过巯基相连，粘结剂 103 表面的羟基可以与负极活性材料 100 表面通

过氢键相连，使得介电材料颗粒 101 可以均匀的分布在负极活性材料 100 的表面，同时，这种复合材料在负极端进行点对面的连接，提高了高介电常数材料的利用率，可以充分发挥其去溶剂化作用和薄 SEI 的性能，且不会堵塞锂离子的迁移通道。需要特别说明的是，图 3 示出的仅是为了便于呈现连接关系而作的示意图，图 3 中示出的尺寸关系不代表真实的尺寸关系。

实施例 1 制备复合材料的原料组分（人造石墨、乙炔黑、SBR-BTO、CMC）的比例，SBR-BTO 中 SBR 与 BTO 的比例，钛酸钡的体积中值粒径 D_{v50} 和相对介电常数，SBR 的数均分子量如表 1 所示。

实施例 2~15

实施例 2~15 与实施例 1 的区别在于制备复合材料的原料参数或工艺参数不同。具体参数区别如表 1 所示。

实施例 11 采用钛酸铅（PTO）替换实施例 1 的钛酸钡（BTO）。

实施例 12 采用铌酸锂（PPLN）替换实施例 1 的钛酸钡（BTO）。

实施例 13 采用锆钛酸铅（PZT）替换实施例 1 的钛酸钡（BTO）。

实施例 14 采用螯合 100 型钛酸酯偶联剂（CTDPP-138S）用于桥接介电材料颗粒和粘结剂，以替换实施例 1 中的 γ -巯丙基三甲氧基硅烷。

实施例 15 采用螯合 200 型钛酸酯偶联剂（ETDOP-212S）用于桥接介电材料颗粒和粘结剂，以替换实施例 1 中的 γ -巯丙基三甲氧基硅烷。

对比例 1

对比例 1 与实施例 1 的区别在于复合材料配方不同。对比例 1 的复合材料中不含有介电材料颗粒 BTO。对比例 1 的复合材料的配方如下：负极活性材料（人造石墨）、导电剂（乙炔黑）、丁苯橡胶和分散剂（羧甲基纤维素钠）按照重量比为 97:1:1:1 混合。

对比例 2

对比例 2 与实施例 1 的区别在于复合材料配方不同。对比例 2 的复合材料中不含有介电材料颗粒 BTO。对比例 2 的复合材料的配方如下：负极活性材料（人造石墨）、导电剂（乙炔黑）、丁苯橡胶、介电材料颗粒（钛酸钡颗粒）和分散剂（羧甲基纤维素钠）按照重量比为 97:1:0.95::0.05:1 混合。

全电池的制备

（1）负极极片的制备：将上述实施例和对比例的复合材料分别加入到去离子水中，搅

拌混合均匀后制备成负极浆料。将负极浆料按涂覆在 $7\mu\text{m}$ 的负极集流体铜箔上,经过烘干、冷压、分切得到具有负极膜层的负极极片, 负极膜层的面密度为 $9.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

(2) 正极极片的制备: 正极活性材料镍钴锰酸锂 (NCM523 即 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$)、聚偏氟乙烯 PVDF、导电剂乙炔黑 SP 按照重量比 98: 1: 1 进行混合, 加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为溶剂, 在真空状态下搅拌浆料至均匀。将所得的浆料用刮刀涂布在 $13\mu\text{m}$ 的铝箔上, 之后在 140°C 下烘干, 冷压, 分切后得到具有正极膜层正极极片, 正极膜层的面密度为 $13.7\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

(3) 电解液: 在氩气气氛手套箱中 ($\text{H}_2\text{O}<0.1\text{ppm}$, $\text{O}_2<0.1\text{ppm}$), 将有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC) /碳酸甲乙酯 (EMC) 按照体积比 3:7 混合均匀, 加入 12.5 重量% (基于碳酸乙烯酯/碳酸甲乙酯溶剂的总重量计) LiPF_6 溶解于上述有机溶剂中, 搅拌均匀, 得到电解液。该电解液的相对介电常数为 90。

(4) 隔离膜: 使用市售的厚度为 $20\mu\text{m}$ 、平均孔径为 80nm 的 PP-PE 共聚物微孔薄膜 (来自卓高电子科技有限公司, 型号 20)。

(5) 将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好, 使隔离膜处于正负极中间起到隔离的作用, 并卷绕得到裸电芯。将裸电芯置于外包装中, 注入上述电解液并封装, 得到二次电池。

半电池的制备

采用与全电池相同的负极极片和电解液, 对电极采用锂片, 组装为扣式半电池。

分析检测

1、极片的粘结力测试

采用剥离测试法进行粘结力测试。图 4 的 (a) ~ (d) 示出剥离测试的流程图。如图 4 的 (a) 所示, 首先提供一块钢板 510, 钢板尺寸宽 30mm ×长 100mm 。如图 4 的 (b) 所示, 然后提供一块双面胶 520, 双面胶 520 的尺寸为宽 20mm ×长 30mm , 将双面胶 520 贴在钢板 510 上, 双面胶 520 的一个宽边与钢板 510 的一个宽边对齐。如图 4 的 (c) 所示, 然后提供一块待测试极片 530, 待测试极片 530 的尺寸为宽 20mm ×长 180mm 。将待测试极片 530 覆盖在双面胶 520 上 (两边对齐), 极片 530 的涂布面朝向双面胶 520。由于待测试极片 530 的长度大于双面胶 520 的长度, 故待测试极片 520 的部分区域未与双面胶粘接。如图 4 的 (d) 所示, 将钢板 510 固定在拉伸试验机的基座上, 用夹具夹持待测试极片 530 未与双面胶粘接的一端, 然后使夹具向另一端的方向 (如箭头所示方向) 拉伸, 拉伸的力的方向垂直于钢板 510, 且与钢板 510 表面存在一定距离。在向纸面外拉伸剥离极片的同时, 钢板向上移动, 以保持拉伸方向与极片剥离位置垂直。在拉伸过程中, 拉伸使极片 530 从钢板上被逐渐剥离。在拉伸过程中, 夹具的拉伸速度为 $50\text{mm}/\text{min}$ 。拉伸过程中, 记录夹具

的拉力，待拉力稳定后继续剥离 40mm 长度，以该剥离长度下的平均拉力为粘结力（单位 N）。

2、负极克容量（C）

在 2.5~4.3V 下，将扣式电池按照 0.1C 充电至 4.3V，然后在 4.3V 下恒压充电至电流小于等于 0.05mA，静置 5min，然后按照 0.1C 放电至 2.0V，此时的放电容量为初始克容量。用初始克容量除以正极活性材料的重量，得到正极克容量。

3、负极首次库伦效率（ICE）

在 25℃、常压环境下，将扣式电池以 0.1C 倍率恒流放电至电压为 0.005V，再以 0.05C 倍率恒流放电至电压为 0.005V，记录此时的放电比容量，即为首次嵌锂容量；之后以 0.1C 倍率恒流充电至电压为 1.5V，记录此时的充电比容量，即为首次脱锂容量。将扣式电池按照上述方法进行 50 次循环充放电测试，记录每次的脱锂容量。

$$\text{首次库伦效率(\%)} = \text{首次脱锂容量} / \text{首次嵌锂容量} \times 100\%$$

5、充电电阻测试

在本申请中，通过 25℃ 4C 充电电阻来评估二次电池的动力学性能。在 25℃ 下，将实施例和对比例制备的锂离子电池放电到 50% 容量状态，静置 30min，记录电压值 V1，以 4C 倍率对应的电流 A0 进行充电 10s，记录充电结束对应的电压值 V2，充电电阻的计算方式为： $R = (V2 - V1) / A0$

对实验结果进行归一化处理。以实施例 2 的充电电阻阻值为基准值为 100，其实实施例按比例缩放。

4、快充循环寿命/圈数

在本申请中，通过快充循环寿命/圈数来评估二次电池的容量保持性能。在 25℃ 下，将实施例和对比例制备的锂离子电池以 2C 倍率充电，以 1C 倍率放电，进行 3%-97% SOC 区间的连续循环测试，直至锂离子电池的容量小于初始容量的 80%，记录循环圈数。

5、相对介电常数测试

本申请中介电材料颗粒和电解液的相对介电常数可以通过介电常数测试仪来测定，具体可参照 GB/T5594.4-1985，仪器可以选择北京中航时代仪器设备有限公司的 ZJD-C 介电常数测试仪。

6、体积平均粒径

体积平均粒径 D_{v50} 为本领域公知的含义, 可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 GB/T 19077-2016 粒度分布激光衍射法, 采用激光粒度分析仪方便地测定, 如英国马尔文仪器有限公司的 Mastersizer 2000E 型激光粒度分析仪。

表 1

序号	原料组分比例 (wt%)			介电材料颗粒:SBR 质量比	钛酸钡		SBR 分子量	粒径 D ₁ :D ₂	电池性能				
	人造石墨	乙炔黑	SBR-介电材料颗粒 不含 SBR-BTO SBR=1% 不含 SBR-BTO 含 SBR=0.95% 含 BTO=0.05%		Dv50/mm	相对介电常数			负极容量 mAh/g	ICE %	充电电阻	快充循环 寿命/圈数	粘接力 N/m
对比例 1A	97%	1%	不含 SBR-BTO SBR=1%	无	无	无	150W	50:1	350	90	110	900	12
对比例 1B	97%	1%	不含 SBR-BTO 含 SBR=0.95% 含 BTO=0.05%	-	50	90	150W	50:1	352	89	120	950	12.5
实施例 1	97%	1%	SBR-BTO 1%	0.5:100	50	90	150W	50:1	358	92%	98	1300	11.8
实施例 2	97%	1%	SBR-BTO 1%	1:100	50	90	150W	50:1	356.5	91%	100	1100	11.7
实施例 3	97%	1%	SBR-BTO 1%	3:100	50	90	150W	50:1	3830	89%	105	1100	11.3
实施例 4	97%	1%	SBR-BTO 1%	5:100	50	90	150W	50:1	334	85%	104	1200	11
实施例 5	97%	1%	SBR-BTO 1%	10:100	50	90	150W	50:1	325	88%	110	1250	10.5
实施例 6	97%	1%	SBR-BTO 1%	3:100	100	90	100W	50:1	330	88%	110	1180	11.3
实施例 7	97%	1%	SBR-BTO 1%	3:100	200	90	100W	50:1	320	89%	111	1170	11.3
实施例 8	97%	1%	SBR-BTO 1%	0.5:100	50	90	200W	50:1	332	88%	120	1000	11.8
实施例 9	97%	1%	SBR-BTO 1%	0.5:100	50	90	200W	50:1	331	90%	130	1200	11.7
实施例 10	97%	1%	SBR-BTO 1%	0.5:100	50	180	150W	50:1	358	92%	110	1200	11.7
实施例 11	97%	1%	SBR-PTO 1%	0.5:100	50	90	150W	50:1	358	92%	104	1200	11.1
实施例 12	97%	1%	SBR-PPLN 1%	0.5:100	50	90	150W	50:1	355	91%	105	1240	11
实施例 13	97%	1%	SBR-PZT 1%	0.5:100	50	90	150W	50:1	354	92%	108	1210	11
实施例 14	97%	1%	SBR-BTO 1%	0.5:100	50	90	150W	50:1	355	91%	103	1140	11.5

由以上实验数据可以看出：

实施例 1~16 的负极浆料含有本申请新型复合材料，该复合材料包括：负极活性材料（人造石墨），介电材料颗粒（钛酸钡颗粒）；和粘合剂树脂（丁苯橡胶）；其中，介电材料颗粒的至少一部分表面覆有偶联剂（ γ -巯丙基三甲氧基硅烷），偶联剂桥接介电材料颗粒和所述粘合剂树脂。

本申请复合材料中的介电材料颗粒通过偶联剂桥接在粘合剂树脂上，能够带来如下的有益效果：

- （1）介电材料颗粒在电极浆料中得以分散均匀，不会全部沉降在浆料底部；
- （2）介电材料颗粒能够通过粘结剂粘结在负极活性材料的表面，与负极活性材料表面的距离较近，充分发挥改性作用；
- （3）负极活性材料在充放电过程中会发生体积膨胀/收缩，在此过程中，由于介电材料颗粒桥接在粘合剂树脂上，介电材料颗粒不会随着负极活性材料膨胀/收缩而脱落，不会与负极活性材料失去接触。介电材料颗粒在电池工作过程中能够与负极活性材料保持稳定的接触，进而能够稳定地发挥改性作用。

从电池性能上看，本申请的电池表现出以下一项或多项性能：

- （1）改善的负极容量；
- （2）改善的首周库伦效率；
- （3）降低的充电电阻；
- （4）较长的循环寿命。

需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围內。

权 利 要 求

- 1、一种复合材料，包括
负极活性材料；
介电材料颗粒；和
粘结剂；
其中，所述介电材料颗粒的至少一部分表面覆有偶联剂，所述偶联剂桥接所述介电材料颗粒和所述粘结剂。
- 2、根据权利要求 1 所述的复合材料，其中，所述粘结剂将所述介电材料颗粒粘结在所述负极活性材料上。
- 3、根据权利要求 1 所述的复合材料，其中，所述介电材料颗粒的相对介电常数为 80 至 200。
- 4、根据权利要求 1~2 中任一项所述的复合材料，其中，所述介电材料选自以下一种或多种：钛酸钡，钛酸铅，铌酸锂，锆钛酸铅，偏铌酸铅，铌酸铅钡锂。
- 5、根据权利要求 1~4 中任一项所述的复合材料，其中，所述粘结剂是有机粘结剂。
- 6、根据权利要求 1~5 中任一项所述的复合材料，其中，所述粘结剂选自以下中的一种或多种：聚丙烯酸（PAA）、丁苯橡胶（SBR）、聚酰胺酰亚胺（PAI）、聚乙烯醇（PVA）、聚乙烯亚胺（PEI）、聚酰亚胺粘结剂（PI）、聚丙烯酸叔丁酯-三乙氧基乙烯基硅烷（TBATEVS）。
- 7、根据权利要求 1~6 中任一项所述的复合材料，其中，所述偶联剂选自以下一种或多种：硅烷偶联剂、钛酸酯偶联剂。
- 8、根据权利要求 1~7 中任一项所述的复合材料，其中，所述偶联剂选自硅烷偶联剂 KH590、硅烷偶联剂 KH550，硅烷偶联剂 KH560，硅烷偶联剂 KH570，硅烷偶联剂 KH792，硅烷偶联剂 DL602，硅烷偶联剂 DL171、螯合 100 型钛酸酯偶联剂、螯合 200 型钛酸酯偶联剂中的一种或者多种。
- 9、根据权利要求 1~8 中任一项所述的复合材料，其具有以下一项或多项特征
 - （1）所述偶联剂通过第一端官能团与所述介电材料连接，第一端官能团包括-O-；
 - （2）所述偶联剂通过第二端官能团与所述粘结剂连接，第二端官能团包括-S-。

10、根据权利要求 1~8 任一项所述的复合材料，其具有以下一项或多项特征

- (1) 所述偶联剂通过第一端官能团与所述介电材料连接，第一端官能团包括-Si-O-；
- (2) 所述偶联剂通过第二端官能团与所述粘结剂连接，第二端官能团包括-C-S-。

11、根据权利要求 1~10 中任一项所述的复合材料，其中，所述粘结剂的数均分子量为 100 万至 200 万。

12、根据权利要求 1~11 中任一项所述的复合材料，其中，所述介电材料颗粒具有以下一项或多项特征：

- (1) 所述介电材料颗粒为零维颗粒；
- (2) 所述介电材料颗粒为四方晶型的钛酸钡颗粒；
- (3) 所述介电材料颗粒的体积中值粒径为 50nm~200nm；
- (4) 所述负极活性材料的体积中值粒径为 4~10 μ m；
- (5) 所述负极活性材料与所述介电材料颗粒的体积中值粒径的比值为 200:1~20:1。

13、根据权利要求 1~12 中任一项所述的复合材料，其中，所述介电材料与所述粘结剂的质量比为 0.1:100~1:100。

14、一种复合材料的制备方法，所述复合材料的定义如权利要求 1-13 中任一项所述；所述制备方法包括：

- (1) 对介电材料颗粒进行羟基化处理，获得羟基化的介电材料颗粒；
- (2) 在所述羟基化的介电材料颗粒上接枝偶联剂，获得接枝有偶联剂的介电材料颗粒；
- (3) 使介电材料颗粒上接枝的偶联剂与粘结剂通过缩合反应连接；
- (4) 将上一步产物与负极活性材料混合。

15、根据权利要求 14 所述的方法，步骤 (3) 中，所述介电材料颗粒上的偶联剂含有巯基端基，所述粘结剂含有烯基端基，所述偶联剂与所述粘结剂通过巯基-烯基点击化学反应连接。

16、根据权利要求 15 所述的方法，所述巯基-烯基点击化学反应在光引发剂和紫外光的作用下进行。

17、一种电极，含有权利要求 1~13 中任一项所述的复合材料。

18、一种二次电池，包括根据权利要求 17 所述的电极。

19、一种用电装置，包括根据权利要求 18 所述的二次电池。

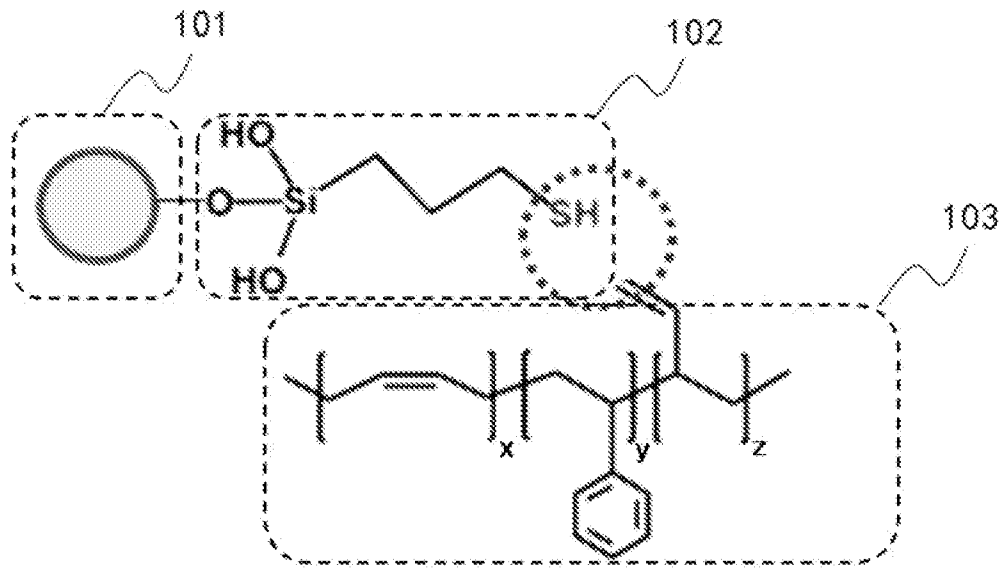


图 1

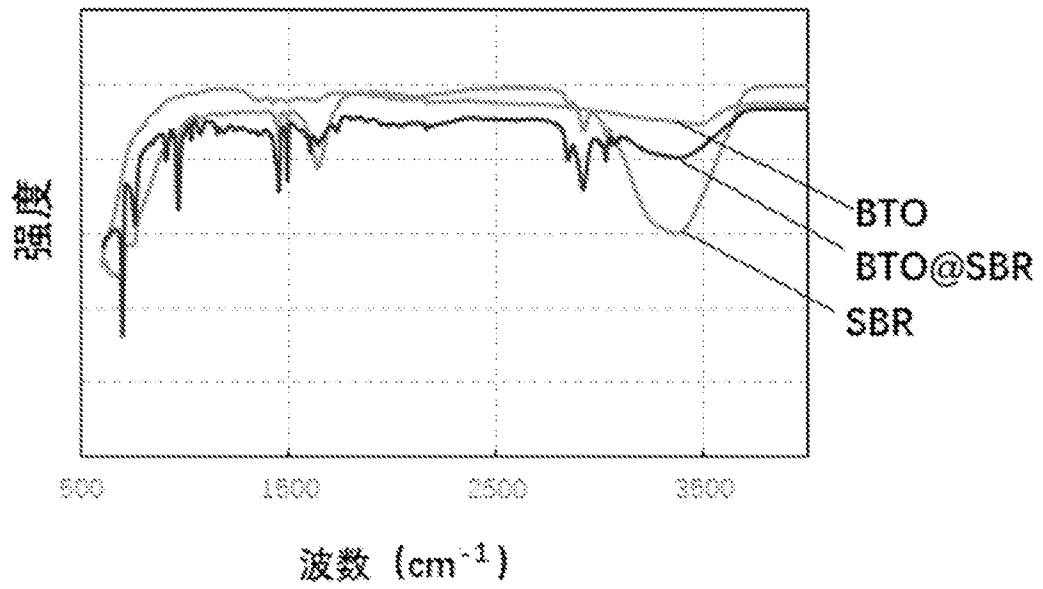


图 2

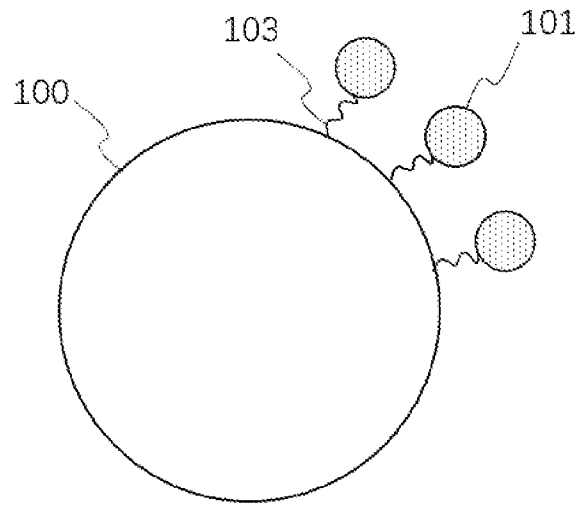


图 3

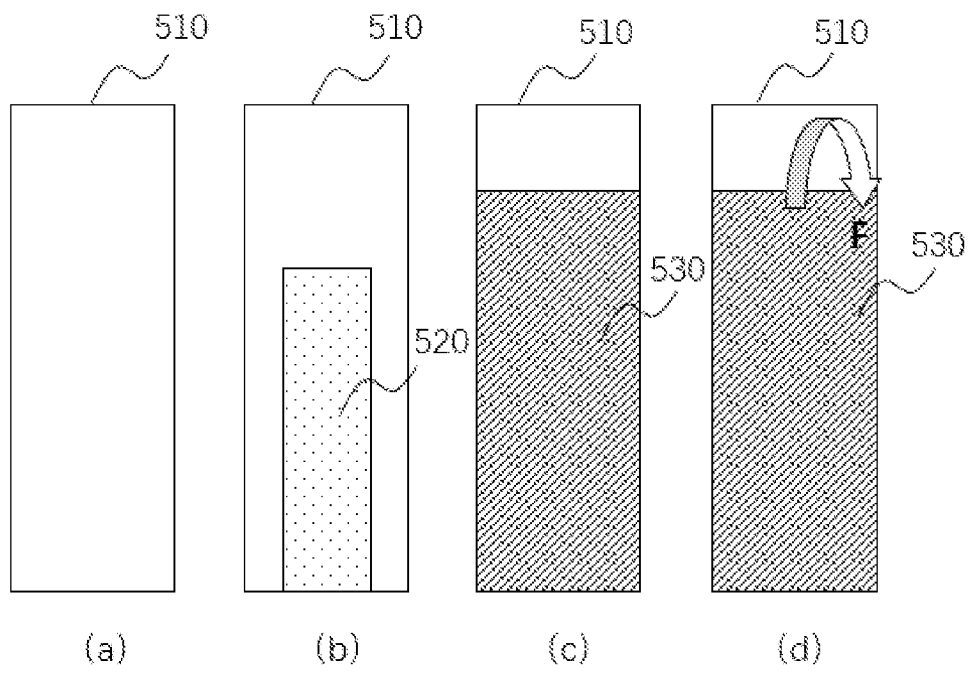


图 4

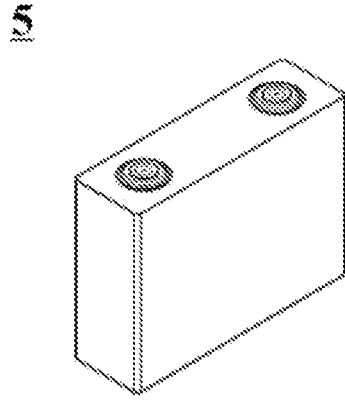


图 5

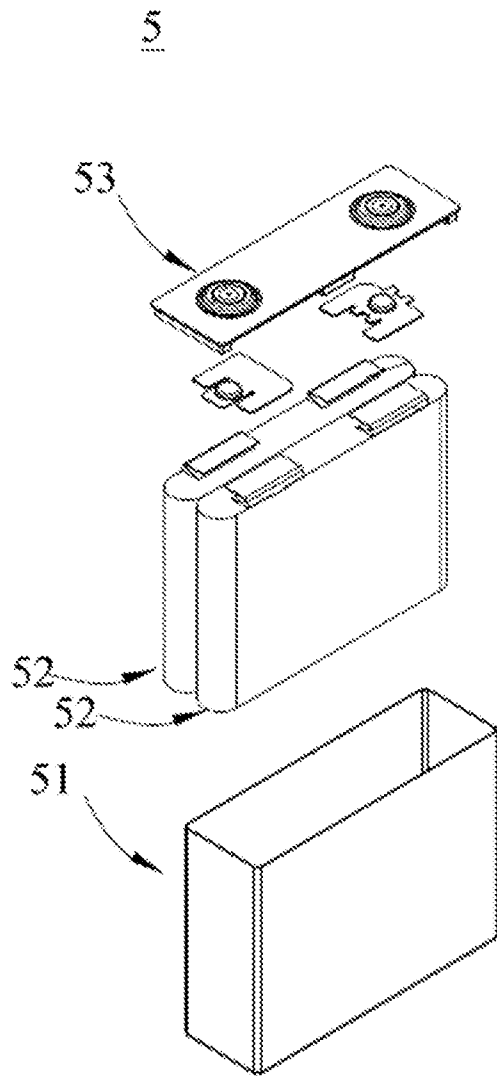


图 6

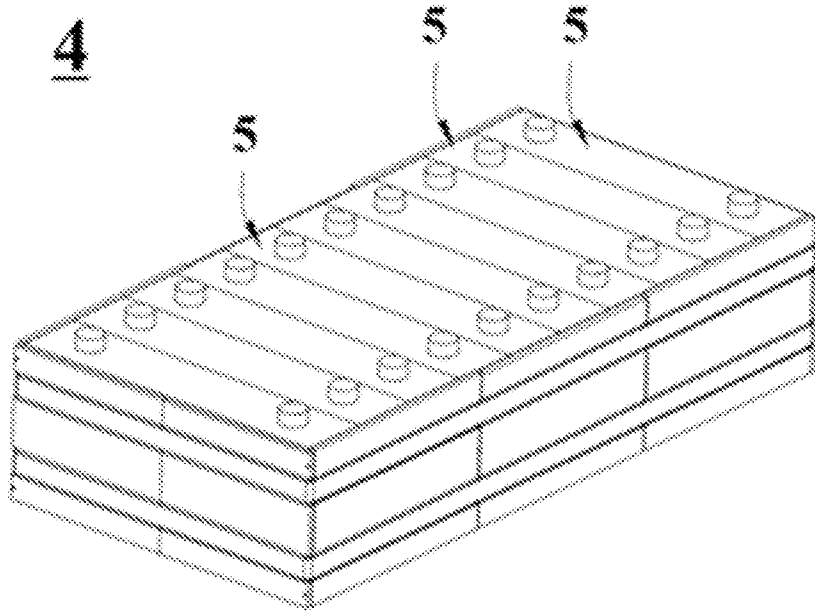


图 7

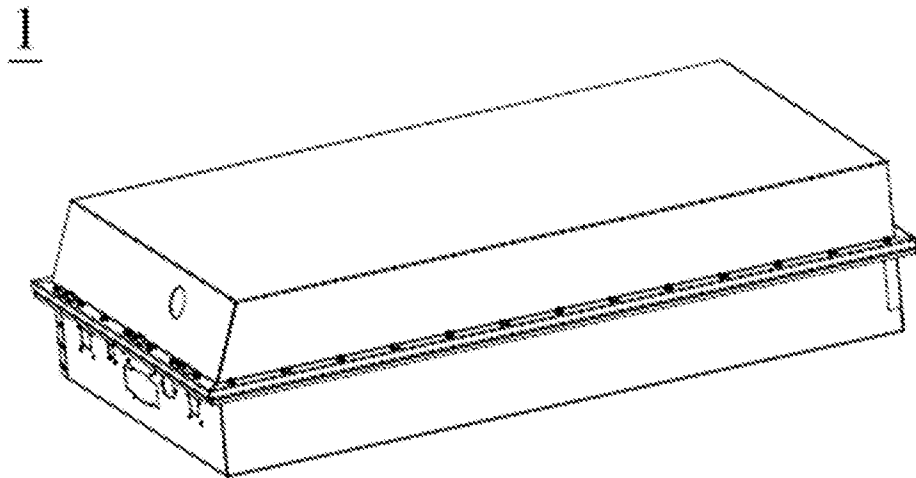


图 8

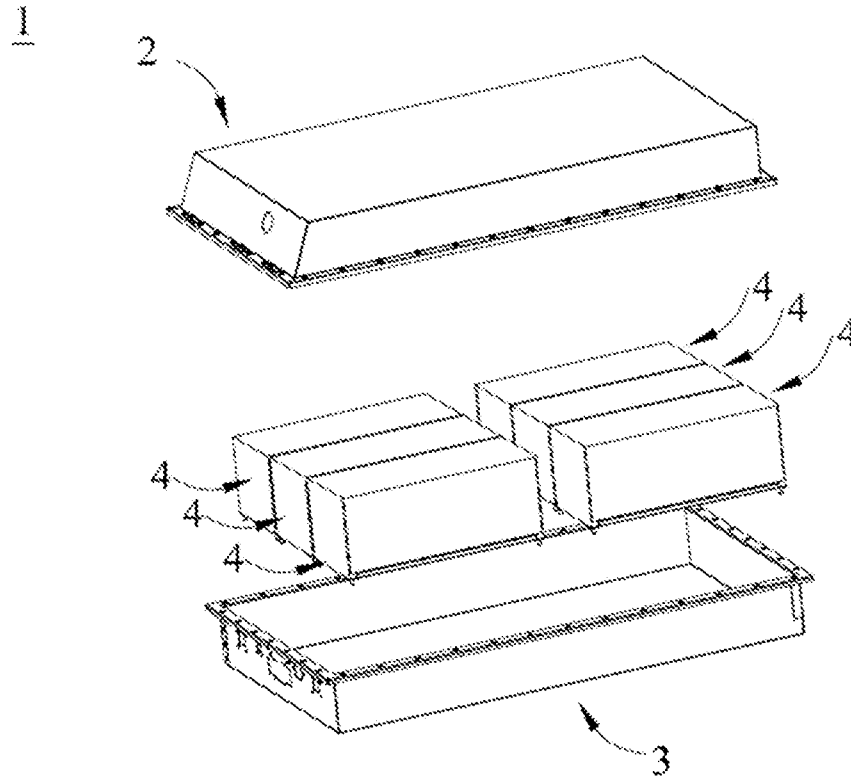


图 9

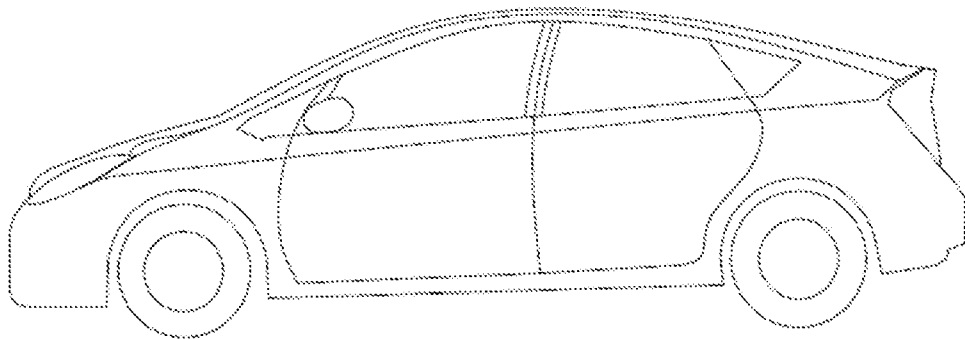


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/104890

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36(2006.01)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)		
CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: 电池, 负极, 阳极, 材料, 介电, 粘结剂, 偶联剂, battery, anode, material, dielectric, binder, silane, coupl+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 110299556 A (TOSHIBA CORP.) 01 October 2019 (2019-10-01) description, paragraphs 38-148 and 225	1-19
Y	CN 113745465 A (CHANGSHA RESEARCH INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY CO., LTD.) 03 December 2021 (2021-12-03) description, paragraphs 8-33	1-19
Y	CN 111057489 A (GUANGZHOU HUANGPU ROCKTIN INDUSTRIAL COMPANY LTD.) 24 April 2020 (2020-04-24) description, paragraphs 4-27	1-19
A	US 2021288319 A1 (HONDA MOTOR CO., LTD.) 16 September 2021 (2021-09-16) entire document	1-19
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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
18 November 2022		28 November 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2022/104890

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110299556	A	01 October 2019	US	2019296390	A1	26 September 2019
				EP	3544091	A1	25 September 2019
				JP	2019169252	A	03 October 2019
<hr/>							
CN	113745465	A	03 December 2021	None			
<hr/>							
CN	111057489	A	24 April 2020	None			
<hr/>							
US	2021288319	A1	16 September 2021	CN	113381020	A	10 September 2021
				JP	2021144808	A	24 September 2021
<hr/>							

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/104890

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/36 (2006.01) i</p> <p>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</p>																	
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNPAT, WPI, EPDOC, CNKI: 电池, 负极, 阳极, 材料, 介电, 粘结剂, 偶联剂, battery, anode, material, dielectric, binder, silane, coupl+</p>																	
<p>C. 相关文件</p> <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>Y</td> <td>CN 110299556 A (株式会社东芝) 2019年10月1日 (2019 - 10 - 01) 说明书第38-148, 225段</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 113745465 A (长沙矿冶研究院有限责任公司) 2021年12月3日 (2021 - 12 - 03) 说明书第8-33段</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111057489 A (广州市黄埔乐天实业有限公司) 2020年4月24日 (2020 - 04 - 24) 说明书第4-27段</td> <td>1-19</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2021288319 A1 (HONDA MOTOR CO., LTD.) 2021年9月16日 (2021 - 09 - 16) 全文</td> <td>1-19</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	Y	CN 110299556 A (株式会社东芝) 2019年10月1日 (2019 - 10 - 01) 说明书第38-148, 225段	1-19	Y	CN 113745465 A (长沙矿冶研究院有限责任公司) 2021年12月3日 (2021 - 12 - 03) 说明书第8-33段	1-19	Y	CN 111057489 A (广州市黄埔乐天实业有限公司) 2020年4月24日 (2020 - 04 - 24) 说明书第4-27段	1-19	A	US 2021288319 A1 (HONDA MOTOR CO., LTD.) 2021年9月16日 (2021 - 09 - 16) 全文	1-19
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 110299556 A (株式会社东芝) 2019年10月1日 (2019 - 10 - 01) 说明书第38-148, 225段	1-19															
Y	CN 113745465 A (长沙矿冶研究院有限责任公司) 2021年12月3日 (2021 - 12 - 03) 说明书第8-33段	1-19															
Y	CN 111057489 A (广州市黄埔乐天实业有限公司) 2020年4月24日 (2020 - 04 - 24) 说明书第4-27段	1-19															
A	US 2021288319 A1 (HONDA MOTOR CO., LTD.) 2021年9月16日 (2021 - 09 - 16) 全文	1-19															
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																	
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																	
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年11月18日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年11月28日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>李发喜</p> <p>电话号码 86-(10)-53961280</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/104890

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	110299556	A	2019年10月1日	US	2019296390	A1	2019年9月26日
				EP	3544091	A1	2019年9月25日
				JP	2019169252	A	2019年10月3日
CN	113745465	A	2021年12月3日	无			
CN	111057489	A	2020年4月24日	无			
US	2021288319	A1	2021年9月16日	CN	113381020	A	2021年9月10日
				JP	2021144808	A	2021年9月24日