(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 12 月 7 日 (07.12.2017)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2017/206181 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/1395 (2010.01) *H01M 4/134* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2016/084786

(22) 国际申请日: 2016 年 6 月 3 日 (03.06.2016)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 罗伯特 • 博世有限公司 (ROBERT BOSCH GMBH) [DE/DE]; 德国斯图加特邮政信箱300220, Stuttgart 70442 (DE)。

(72) 发明人; 及

(71) 申请人 (仅对*SC*): 郝小罡 (HAO, Xiaogang) [CN/CN]; 中国上海市长宁区福泉北路333号, Shanghai 200335 (CN)。 蒋蓉蓉 (JIANG, Rongrong) [CN/CN]; 中国上海市长宁区福泉北路333号, Shanghai 200335 (CN)。

(74) 代理人: 永新专利商标代理有限公司 (NTD PATENT AND TRADEMARK AGENCY LIMITED); 中国北京市西城区金融大街27号投资广场A座10层, Beijing 100033 (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, 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, KN, KP, KR, 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,

WO 2017/206181 A1

(54) **Title:** METHOD OF PREPARING NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL OF BATTERY, LITHIUM-ION BATTERY, AND SOLID-STATE BATTERY

(54) 发明名称: 电池的负极材料的制备方法、锂离子电池和固态电池

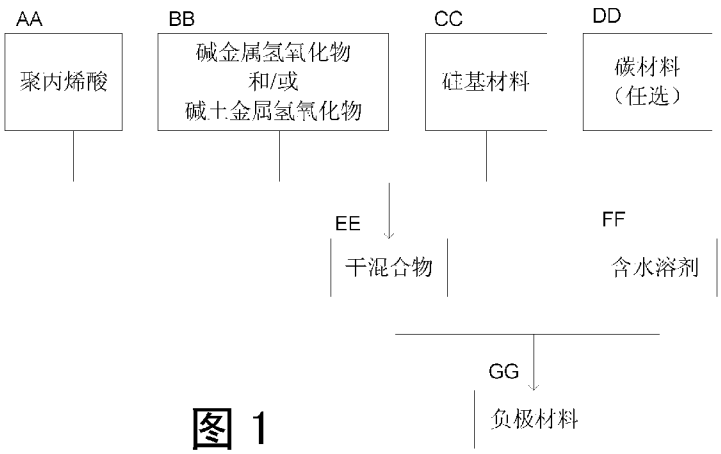


图 1

AA Polyacrylic acid
BB Alkali hydroxide and/or alkaline earth hydroxide
CC Silicon-based material
DD Carbon material (optional)
EE Dry mixture
FF Aqueous solvent
GG Negative electrode material

(57) **Abstract:** Provided in the present invention is a method of preparing a negative electrode material of a battery, the method comprising the following steps: a) dry mixing, without adding any solvent, the following components to obtain a dry mixture: polyacrylic acid, a silicon-based material, an alkali hydroxide and/or alkaline earth hydroxide, and an optional carbon material available; and b) mixing the dry mixture obtained in step a) with an aqueous solvent to obtain the negative electrode material. Also provided in the present invention are a lithium-ion battery and solid-state battery, and the negative electrodes of the lithium-ion battery and solid-state battery are made from the negative electrode material prepared by means of the above method.

[见续页]

TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护)：ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：本发明提供了一种制备电池的负极材料的方法，其包括以下步骤：a）在不添加任何溶剂的情况下，将以下组分干混，从而得到干混合物：聚丙烯酸，硅基材料，和碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物，和任选存在的碳材料；以及b）将步骤a）得到的干混合物与含水溶剂混合，从而得到所述负极材料。本发明还提供了锂离子电池和固态电池，所述锂离子电池和固态电池的负极由所述方法制得的负极材料制备。

说 明 书

电池的负极材料的制备方法、锂离子电池和固态电池

技术领域

本发明涉及电池的负极材料的制备方法。本发明还涉及锂离子电池和固态电池，所述锂离子电池和固态电池的负极由所述方法制得的负极材料制备。

背景技术

锂离子电池的产生可以追溯到二十世纪八十年代晚期，在此之后，特别是在进入二十世纪九十年代之后，对锂离子电池的研究得到迅猛发展。

锂离子电池通常包含：含有锂的正极（即阴极）、负极（即阳极）、隔膜和电解液。

常用于锂离子电池的负极活性材料包括石墨和硅。由于硅具有较大的理论容量($Li_{4.4}Si$, 4200 mAh g^{-1})，因此，硅被认为是一种很有前景的用于锂离子电池的负极活性材料。

如图 3 所示，有人提出通过以下方法来制备包含石墨的负极材料：首先，将粘合剂与溶剂混合，从而制备粘合剂溶液；然后，将石墨和添加剂依次加入到所述粘合剂溶液中，由此得到负极材料浆料。

但是，当通过上述方法来制备包含小颗粒活性材料（例如，纳米级或微米级的硅基材料）的负极材料时，存在很多问题，例如，耗时长并且得到的浆料不均匀。

因此，需要开发能够克服上述缺点的制备电池负极材料的方法。

发明内容

经过深入的研究，本发明的发明人已经开发了新型的制备电池的负极材料的方法以及新型的锂离子电池和固态电池。

一方面，本发明提供一种制备电池的负极材料的方法，其包括以下步骤：

a) 在不添加任何溶剂的情况下，将以下组分干混，从而得到干混合物：

聚丙烯酸，

硅基材料，和

碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物，和

任选存在的碳材料；以及

b) 将步骤 a)得到的干混合物与含水溶剂混合，从而得到所述负极材料。

在一些实例中，所述碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和它们的组合，优选氢氧化锂。

在一些实例中，聚丙烯酸中的羧基与所述碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物中的氢氧根的总量的摩尔比是 0.2:1 至 1.5:1，优选 0.8:1 至 1.2:1。

在一些实例中，所述碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物包含氢氧化锂或者为氢氧化锂；并且，在步骤 a)中，被干混的物质还包含碳酸锂；优选地，碳酸锂中的锂离子与聚丙烯酸中的羧基的摩尔比为 0.0001:1 至 0.2:1。

在一些实例中，步骤 a)的干混时间可以为为 30 秒至 30 分钟，优选 2-10 分钟，更优选 2-5 分钟。

另一方面，本发明还提供了另一种制备电池的负极材料的方法，其包括以下步骤：

a) 在不添加任何溶剂的情况下，将以下组分干混，从而得到干混合物：

聚丙烯酸，

硅基材料，和

任选存在的碳材料；

b) 将碱金属氢氧化物与水混合，从而得到碱金属氢氧化物的水溶液；以及

c) 将步骤 a)得到的干混合物、步骤 b)得到的碱金属氢氧化物的水溶液和任选存在的含水溶剂混合，从而得到所述负极材料。

在一些实例中，所述碱金属氢氧化物可选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾和它们的组合，优选氢氧化钠。

在一些实例中，聚丙烯酸中的羧基与所述碱金属氢氧化物中的氢氧根的摩尔比是 0.2:1 至 1.5:1，优选 0.8:1 至 1.2:1。

在一些实例中，步骤 a)的干混时间可以为为 30 秒至 30 分钟，优选 2-10 分钟，更优选 2-5 分钟。

另一方面，本发明还提供了一种锂离子电池，其包含负极，所述负极由根据本发明的上述方法制得的负极材料制备。

在一方面，本发明还提供了一种固态电池，其包含负极，所述负极由根据本发明的上述方法制得的负极材料制备。

在一些实例中，所述锂离子电池或固态电池的负极还包含负极集流体，所述负极集流体可以是镍箔或涂布有镍的铜箔。

本发明的发明人出人意料地发现，本发明的制备负极材料的方法操作简单，耗时短，并且对混合设备的要求不高，可以采用普通的机械搅拌装置进行本发明的制备方法。对于工业生产来说，这代表着可观的成本节约。

而且，通过本发明的方法制得的负极材料具有优异的性能，表现在负极材料浆料混合均匀，储存时间长，并且储存稳定性好。

此外，通过本发明的方法制得的负极材料粘合力强，在重复的充电/放电循环过程中，可以经受住负极活性材料（特别是硅基材料）的体积变化，从而提供具有优异的电化学性能（例如，循环性能和倍率性能）的负极和电池。

参考以下附图，本发明的各种其它特征、方面和优点会变得更加

显而易见。

附图说明

图 1 示意性地示出了根据本发明的一些实施例制备负极材料的方法的流程图。

图 2 示意性地示出了根据本发明的一些实施例制备负极材料的方法的流程图。

图 3 示意性地示出了根据现有技术的制备负极材料的方法的流程图。

图 4 示意性地示出了根据本发明的实施例制备负极材料的方法的流程图。

图 5 示意性地示出了根据本发明的实施例制备负极材料的方法的流程图。

图 6 示意性地示出了根据对比例制备负极材料的方法的流程图。

图 7 比较了根据对比例与本发明的一些实施例制备的锂离子电池的循环性能。

图 8 比较了根据本发明的一些实施例制备的锂离子电池的循环性能。

具体实施方式

除非另外定义，本文使用的所有技术和科学术语均为与本发明所属领域技术人员通常理解的含义。若存在不一致的地方，则以本申请提供的定义为准。

除非另外指出，本文所列出的数值范围旨在包括范围的端点，和该范围之内的所有数值和所有子范围。

本文的材料、含量、方法、设备、实例和附图均是示例性的，除非特别说明，不应理解为限制性的。

本文所用的术语“电池(cell)”和“电池(battery)”可以互换。

本文所用的术语“包含”或“包括”指的是，也可以包含或包括不影响最终效果的其他组分或其他步骤。术语“包含”或“包括”覆

盖了“由……构成”和“主要由……构成”的情形。本发明的方法和产品可以包含或包括本文中描述的必要技术特征和/或限定特征，以及本文中描述的任何其他和/或任选存在的成分、组分、步骤或限定特征。本发明的方法和产品也可以由本文中描述的必要技术特征和/或限定特征构成，或者主要由本文中描述的必要技术特征和/或限定特征构成。

除非另外指出，在本文中，特别是在权利要求书中使用“一”、“一种”、“一个”、“所述”或类似的术语时，其后所限定的术语应理解为既可以是单数的，也可以是复数的。

术语“任选存在的”或“任选”表明两种可替代的备选方案，也就是说，在本文所述的方法和产品中，术语“任选存在的”或“任选”所限定的主题可以存在，也可以不存在。

除非另外指出，本文所用的所有材料和试剂均是市售可得的。

除非另外指出或者明显矛盾，本文进行的操作都可以在室温和常压下进行。

以下将详细描述本发明的实例。

[负极材料的制备方法]

[方法一]

一方面，如图 1 所示，本发明提供了一种制备电池的负极材料的方法，其包括以下步骤：

a) 干法混合

在不添加任何溶剂的情况下，将以下组分干混，从而得到干混合物：

聚丙烯酸，

硅基材料，和

碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物，和

任选存在的碳材料；以及

b) 浆料制备

将步骤 a)得到的干混合物与含水溶剂混合，从而得到负极材料。

对碱金属氢氧化物和碱土金属氢氧化物没有特别的要求，常用的碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物都可用于本发明。在一些实例中，所述碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物可选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和它们的组合。优选地，所述碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物为碱金属氢氧化物，更优选氢氧化锂。

根据本发明的方法一，聚丙烯酸与碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物可以在含水溶剂的存在下发生化学反应，生成聚丙烯酸的碱金属盐和/或碱土金属盐。得到的聚丙烯酸的碱金属盐和/或碱土金属盐可以用作负极材料的粘合剂。在一些实例中，聚丙烯酸中的羧基与所述碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物中的氢氧根的总量的摩尔比是 0.2:1 至 1.5:1，优选 0.8:1 至 1.2:1。

特别地，如果碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物（例如氢氧化锂）在水中的溶解速率与聚丙烯酸在水中的溶解速率接近，那么，在使包含聚丙烯酸与碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物的干混合物与水接触时，溶解了的碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物与溶解了的聚丙烯酸可以非常有利地发生化学反应，生成聚丙烯酸的碱金属盐和/或碱土金属盐，有利于获得混合均匀和反应完全的负极材料。

在本发明方法一的步骤 a)中，不添加任何无机溶剂（包括水）和有机溶剂。物料本身带有的结晶水不属于另外添加的水。可以通过任何合适的方法、以任何合适的次序进行干混。在一些实例中，可以同时添加所有待干混的物料。在一些实例中，根据需要，也可以依次添加待干混的各种物料。在一些实例中，也可以预先将待干混的材料中的两种或多种混合，再将得到的混合物与其余的一种或多种材料混合。

类似地，在本发明方法一的步骤 b)中，可以任何合适的方法、以任何合适的次序混合物料，从而制备负极材料浆料。在一些实例中，可以将干混合物添加到含水溶剂中。在一些实例中，也可以将含水溶

剂添加到干混合物中。

在本发明方法一的步骤 a)和步骤 b）中，混合可以连续或间歇进行。根据需要，可以在方法一的整个过程中进行搅拌。也可以在方法一的部分过程中进行搅拌，例如在步骤 a)的整个过程或部分过程中，和/或在步骤 b)的整个过程或部分过程中进行搅拌。在混合的不同阶段，搅拌速度可以设置得相同或不同。可以根据需要任意设置合适的混合时间。例如，可以根据搅拌装置、搅拌速度和搅拌物料的质量等因素来设置混合时间。在一些实例中，搅拌速度较快，混合时间可以较短。在一些实例中，搅拌速度较慢，混合时间可以较慢。

[方法二]

另一方面，如图 2 所示，本发明还提供了一种制备锂离子电池的负极材料的方法，其包括以下步骤：

a) 干法混合

在不添加任何溶剂的情况下，将以下组分干混，从而得到干混合物：

聚丙烯酸，

硅基材料，和

任选存在的碳材料；

b) 碱金属氢氧化物水溶液的制备

将碱金属氢氧化物与水混合，从而得到碱金属氢氧化物的水溶液；以及

c) 浆料制备

将步骤 a)得到的干混合物、步骤 b)得到的碱金属氢氧化物的水溶液和任选存在的含水溶剂混合，从而得到负极材料。

对碱金属氢氧化物没有特别的要求，常用的碱金属氢氧化物都可用于本发明。在一些实例中，所述碱金属氢氧化物可选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾和它们的组合，优选氢氧化钠。

根据本发明的方法二，聚丙烯酸与碱金属氢氧化物可以在含水溶剂的存在下发生化学反应，生成聚丙烯酸的碱金属盐。得到的聚丙烯

酸的碱金属盐可以用作负极材料的粘合剂。在一些实例中，聚丙烯酸中的羧基与所述碱金属氢氧化物中的氢氧根的摩尔比是 0.2:1 至 1.5:1，优选 0.8:1 至 1.2:1。

特别地，如果碱金属氢氧化物（例如氢氧化钠）在水中的溶解速率远快于聚丙烯酸在水中的溶解速率，那么，在使包含聚丙烯酸的干混合物与碱金属氢氧化物的水溶液接触时，预先溶解了的碱金属氢氧化物与刚刚发生溶解的聚丙烯酸可以非常有利地发生化学反应，生成聚丙烯酸的碱金属盐。并且，不会因碱金属氢氧化物的快速潮解而引起物料团聚，有利于获得混合均匀和反应完全的负极材料浆料。

在本发明方法二中，根据需要，可以同时分别进行步骤 a)和 b)，也可以先进行 a)然后进行 b)，还可以先进行 b)然后进行 a)。

在本发明方法二的步骤 a)中，不添加任何无机溶剂（包括水）和有机溶剂。物料本身带有的结晶水不属于另外添加的水。可以通过任何合适的方法、以任何合适的次序进行干混。在一些实例中，可以同时添加所有待干混的物料。在一些实例中，根据需要，也可以依次添加待干混的各种物料。在一些实例中，也可以预先将待干混的材料中的两种混合，再将得到的混合物与其余的材料混合。

类似地，在本发明方法二的步骤 b)中，可以任何合适的方法、以任何合适的次序混合物料，从而制备碱金属氢氧化物的水溶液。根据需要，在一些实例中，可以将碱金属氢氧化物添加到水中。在一些实例中，也可以将水添加到碱金属氢氧化物中。

类似地，在本发明方法二的步骤 c)中，可以任何合适的方法、以任何合适的次序混合干混合物、碱金属氢氧化物的水溶液和任选存在的含水溶剂，从而制备负极材料浆料。在一些实例中，可以同时添加干混合物、碱金属氢氧化物的水溶液和任选存在的含水溶剂。在一些实例中，根据需要，也可以依次添加待混合的各种物料。在一些实例中，也可以预先将这些材料中的两种混合，再将得到的混合物与其余的一种材料混合。

在本发明方法二的步骤 a)、步骤 b）和步骤 c）中，混合可以连

续或间歇进行。根据需要，可以在方法二的整个过程中进行搅拌。也可以在方法二的部分过程中进行搅拌，例如在步骤 a)的整个过程或部分过程中、和/或在步骤 b)的整个过程或部分过程中、和/或在步骤 c)的整个过程或部分过程中进行搅拌。在混合的不同阶段，搅拌速度可以设置得相同或不同。可以根据需要任意设置合适的混合时间。例如，可以根据搅拌装置、搅拌速度和搅拌物料的质量等因素来设置混合时间。在一些实例中，搅拌速度较快，混合时间可以较短。在一些实例中，搅拌速度较慢，混合时间可以较慢。

背景技术中提到的现有技术包括以下两个步骤：粘合剂溶液的制备，即，首先将粘合剂（例如 PAA）与溶剂混合，从而制备粘合剂溶液；然后进行浆料制备，即，将用于负极的其他材料加入到所述粘合剂溶液中，由此得到负极材料浆料。由于现有技术在第一步就已经采用了溶剂，因此，在下文中，将现有技术的该方法称为“湿法”混合。湿法混合存在很多问题，例如，粘合剂溶液的粘度较大，导致粘合剂溶液难以与其他材料混合均匀。混合时间较长，整个制备工艺耗时为 5-20 小时。

除非另有说明或者存在矛盾，下文中提及本发明的方法时，均适用于本发明的前述两种方法，即，方法一和方法二。

在本发明方法的步骤 a)中，均在不添加任何溶剂（包括水）的情况下，将干物料混合，因此，在下文中，将步骤 a)均称为“干法”混合。干法混合可以在短时间内（例如，30 秒至 30 分钟）将物料混合均匀，并且将整个制备工艺的总时间缩短至例如不超过 2 小时，甚至不超过 1.5 小时或不超过 1 小时。此外，干法混合对混合设备的要求不高，普通的机械搅拌装置就可以满足要求，因此可以大大降低工业生产的设备成本和能耗成本。

而且，通过本发明的方法制得的负极材料浆料具有优异的性能，例如表现在浆料均匀，储存时间长，并且储存稳定性好。在经历长时间的储存之后，浆料的粘度保持不变，固体成分的沉降不明显。

此外，通过本发明的方法制得的负极材料浆料粘合力强，在重复

的充电/放电循环过程中，可以经受住负极活性材料（特别是硅基材料）的体积变化，从而可以提供具有优异的电化学性能（例如，循环性能和倍率性能）的负极和电池。

在本发明方法的一些实例中，步骤 a)的干混时间可以为 30 秒至 30 分钟，优选 2-10 分钟，更优选 2-5 分钟。

在本发明方法二的一些实例中，碱金属氢氧化物水溶液的制备时间（方法二的步骤 b)）可以为 1-30 分钟。

在本发明方法的一些实例中，浆料制备时间（方法一的步骤 b)或方法二的步骤 c)）可以为不超过 2 小时，优选不超过 1.5 小时，更优选不超过 1 小时。

对用于本发明的聚丙烯酸(PAA)、碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、硅基材料以及碳材料的种类、形状、粒径和含量均没有特殊要求。

本文中，负极材料中所有物料的干重之和为 100 重量%。

在本发明方法的一些实例中，聚丙烯酸(PAA)、碱金属氢氧化物、碱土金属氢氧化物、硅基材料以及碳材料中的一种或多种，优选全部，为颗粒状和/或粉末状，或者被研磨成颗粒状和/或粉末状。

“硅基材料”指的是含硅的材料。已知用于锂离子电池或固态电池中的硅基材料或含硅材料均可用于本发明。硅基材料主要用作电池负极的活性材料。本文所用的术语“活性材料”是指在重复的充电/放电循环过程中，能够使锂嵌入/脱嵌的材料。

在一些实例中，硅基材料可以选自硅、硅合金、硅氧化物、硅/碳复合物和它们的组合。在一些实例中，硅合金可以包含硅和选自钛、锡、铝、锑、铋、砷、锗和铅中的一种或多种金属。在一些实例中，硅氧化物可以是硅的多种氧化物的混合物，例如，硅氧化物可以由 SiO_x 表示，x 的平均值为约 0.5 至约 2。

对硅基材料的粒径没有特别限制，常见的硅基材料的粒径都适用本发明。在一些实例中，硅基材料的粒径可以是纳米级(即，从大于等于 1 纳米至小于 1 微米)或微米级（即，从大于等于 1 微米至小于 1

毫米）。在一些实例中，硅基材料的粒径可以是 30nm 至 15μm，例如 100nm 至 3μm。

在一些实例中，基于负极材料的总干重，硅基材料的含量可以为 5-88 重量%，优选 10-50 重量%。硅基材料的含量大于或等于 5 重量%，可以改善电池的容量；硅基材料的含量小于或等于 88 重量%，可以改善电池的循环性能。

“碳材料”指的是含碳元素的材料。在本文中，碳材料主要用于改善电池负极的导电性和分散性，和/或用作填料。在一些实例中，碳材料可以选自炭黑、石墨、石墨烯、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管、碳纳米纤维和它们的组合。炭黑优选超导电炭黑（例如，购自 Timcal 公司的 Super P，粒径例如为 20 nm）。石墨优选石墨粉末（例如，粒径为大约 1-30μm）和/或片状石墨（例如，购自 Timcal 公司的 KS6L，粒径例如为大约 6μm）。这些碳材料可以单独使用或者以任意组合使用。在一些实例中，可以同时使用超导电炭黑、石墨粉末和片状石墨（例如，KS6L）中的两种或三种。超导电炭黑的粒径较小并且导电性能好，有助于改善负极材料的一维导电性和一维分散性。石墨粉末和片状石墨的粒径较大并且导电性能好，有助于改善负极材料的二维导电性、二维分散性和循环性能，同时还可以用作填料。

在一些实例中，基于负极材料的总干重，碳材料的总含量可以为 0-80 重量%，优选 10-80 重量%，更优选 10-70 重量%。碳材料的总含量位于这些范围内，可以有利地改善负极材料的导电性、分散性和循环性能。

含水溶剂可以为水，或者为水和与水混溶的溶剂的混合物。在一些实例中，含水溶剂为水。在一些实例中，含水溶剂为水和与水混溶的溶剂的混合物。与水混溶的溶剂可以为醇，例如 C_1-C_6 线性醇，优选乙醇、正丙醇、异丙醇或它们的组合。

在一些实例中，含水溶剂的重量与负极材料的总干重之比为 0.6:1 至 2:1。这样的比例有助于颗粒材料或干粉材料均匀混合，从而形成稳定的浆料或悬浮体。

如前所述，聚丙烯酸与碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物

可以在含水溶剂的存在下发生化学反应，生成聚丙烯酸的碱金属盐和/或碱土金属盐。得到的聚丙烯酸的碱金属盐和/或碱土金属盐可以用作负极材料的粘合剂。在一些实例中，基于负极材料的总干重，聚丙烯酸(PAA)的用量可以为 5-15 重量%，优选 8-10 重量%。在一些实例中，聚丙烯酸中的羧基与所述碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物中的氢氧根的总量的摩尔比是 0.2:1 至 1.5:1，优选 0.8:1 至 1.2:1。

在本发明方法一的一些实例中，碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物包含氢氧化锂或者为氢氧化锂，并且，在步骤 a)中，被干混的物质还包含碳酸锂。在一些实例中，碳酸锂中的锂离子与聚丙烯酸中的羧基的摩尔比为 0.0001:1 至 0.2:1。

在方法一的步骤 a）中还添加有碳酸锂的情况下，通过本发明的方法一制得的负极材料浆料含有聚丙烯酸锂与碳酸锂形成的复合物，这里，聚丙烯酸锂与碳酸锂的复合物用作负极材料的粘合剂。

已知在锂离子电池中，锂会与电解液中的溶剂（例如碳酸酯）发生反应，从而形成固体硅基材料与液体电解质之间的界面（即固体-电解质界面，solid-electrolyte interphase，缩写为 SEI），碳酸锂是 SEI 的主要成分。SEI 的形成会消耗锂并且电池内阻会增加，进而引起离子导电性的损失和电池容量急剧下降。因此，迄今为止，研究人员提出了很多种方法来避免固体-电解质界面的出现。

根据本发明的方法一，如果在步骤 a）中添加有碳酸锂，在最终形成的负极材料中，硅基材料被碳酸锂包覆。与传统意义上避免固体-电解质界面的提议相反，本发明的方法实际上特意提供了固体-电解质界面。本发明的发明人出人意料地发现，通过在方法一的步骤 a）中另外添加碳酸锂，可以实现很多意想不到的效果：

例如，首先，可以减少或避免电解液中溶剂的分解和钝化，从而可以减少由其带来的初始可逆容量，增加电池的初始库仑效率；并且可以避免在充电/放电循环中产生气体。

另外，与现有技术中极力避免的不均匀、松散且绝缘的固体-电解质界面相比，本发明通过主动加入碳酸锂，可以在硅基材料表面形

成均匀、紧致的碳酸锂，并且，可以抑制固体-电解质界面的形成，从而减小内阻和增强离子导电性。碳酸锂固体-电解质界面不溶于电解液的溶剂（例如碳酸酯）中，从而可以持久保持碳酸锂固体-电解质界面的均匀性、以及电解液的稳定性和纯净度。而且，碳酸锂固体-电解质界面还可以将硅基材料与电解液隔开，从而防止硅基材料与电解液之间发生不期望的反应。同时，碳酸锂作为锂源，还可以在连续的充电/放电循环中减少对电解液中锂离子的消耗。

此外，本发明将碳酸锂加入到负极材料中，而不是加入到电解液中。如果将碳酸锂添加到电解液中的话，需要预先将碳酸锂制备成水溶液，然后将碳酸锂水溶液添加到电解液中，最后还需要从电解液中除去水，工序复杂，成本高昂。本发明将固态碳酸锂直接加入到负极材料中，避免了上述缺点。

[锂离子电池和固态电池]

本发明还提供了一种锂离子电池，其包含负极，所述负极由根据本发明的前述方法制得的负极材料制备。

本发明还提供了一种固态电池，其包含负极，所述负极由根据本发明的前述方法制得的负极材料制备。

除了上述负极之外，锂离子电池还可以包含正极、隔膜和电解液。

除了上述负极之外，固态电池还可以包含正极和电解质，以及任选存在的隔膜。

对锂离子电池和固态电池的正极材料没有特殊要求，已知用于锂离子电池的正极材料都可用于本发明。在一些实例中，正极可以使用锂基正极。在锂基正极的非限制性实例中，可以包括金属锂；锂合金，例如锂-铟合金；锂与一种或多种其他金属的层合物，例如锂-铟层合物；以及它们的任意组合。

在锂离子电池的一些实例中，电解液可以通过使锂盐溶于有机溶剂中得到。对锂盐没有特殊限制，已知可用于锂离子电池的那些锂盐均可用于本发明。合适的有机溶剂可以是碳酸酯。可用于本发明的碳酸酯包括但不限于环状碳酸酯，例如碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯、

氟代亚乙基碳酸酯(FEC)和二氟代亚乙基碳酸酯等；线性碳酸酯，例如碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸甲乙酯以及它们的氟化物；以及以上物质的任意组合。

对锂离子电池和固态电池中的隔膜没有特殊要求，已知用于锂离子电池或固态电池的隔膜都可用于本发明。在一些实例中，隔膜可以由以下物质制成：聚烯烃，例如聚乙烯、聚丙烯和聚丁烯；聚酯，例如聚对苯二甲酸乙二醇酯。隔膜可以是多孔膜或者多孔片材的形式。隔膜可以是单层的，也可以是双层或者更多层的层合物。

在本发明的固态电池中，电解质是固态的。常用于固态电池的电解质都可以用于本发明，只要这些电解质是可以传导锂离子的材料即可。例如，固态电解质可以是聚环氧乙烷（PEO）、可以传导锂离子的硫化物、可以传导锂离子的氯化物、或者这些物质的组合。固态电解质可以是单层的，也可以是两层或更多层的层合物。

此外，本发明的锂离子电池或固态电池中可以任选包含其他的添加剂，只要这些添加剂不会不利地影响电池的电化学性能即可。所述其他的添加剂（如果存在的话），可以被包含在正极、负极、电解液、固态电解质和/或隔膜之中或者之间。

对集流体没有特别限制，已知用于锂离子电池或固态电池的集流体均可用于本发明中。在一些实例中，正极集流体可以是铝箔。在一些实例中，负极集流体可以是镍箔或涂布有镍的铜箔。本发明的发明人出人意料地发现，通过采用镍箔或涂布有镍的铜箔作为负极集流体，负极材料与负极集流体之间的粘合力很强，从而在连续的充电/放电循环中，可以保持负极和整个电池的完整性，改善电池的电化学性能，特别是循环性能和倍率性能。

本发明的锂离子电池和固态电池可以用于储能系统或者电动车辆中。

实施例

[材料]

纳米硅：负极活性材料，粒径 50nm，购自 Sigma-Aldrich。

超导电炭黑（Super P）：碳材料，粒径约为 20nm，购自 Timcal 公司。
KS6L：片状石墨，碳材料，粒径约为 6μm，购自 Timcal 公司。
石墨粉末：碳材料，粒径 2-10 μm，购自深圳科晶智达科技有限公司。
PAA：聚丙烯酸，用于形成粘合剂，体积平均分子量（Mv）：约 450,000，购自 Aldrich 公司。
Celgard 2325：隔膜，聚丙烯-聚乙烯薄膜（PP/PE），购自深圳科晶智达科技有限公司。

[负极材料的制备]

实施例 1

如图 4 所示，在室温和常压下，称量 2g Super P 并加到铂富粉料混合机（BBL800 搅拌机，购自广州市博裕贸易有限公司）中，以所述混合机允许的最高速度（约 1000 rpm）搅拌约 1 分钟。然后，依次向铂富粉料混合机中加入 18g 纳米硅、20g KS6L、50g 石墨粉末、7g PAA 和 3g $LiOH \cdot H_2O$，在每个加料间隔都以所述混合机允许的最高速度搅拌约 1 分钟，得到 100g 干混合物。

对干混合物取样并将样品置于两片 2mm×6mm 的透明玻璃板之间，目测样品中是否有白点或颗粒。如果样品有白点或颗粒的话，就以所述混合机允许的最高速度将混合机中的干混合物继续搅拌 1 分钟。如果样品中没有白点并且样品是均匀粉末的话，直接进入下面的浆料制备步骤。

然后，在真空搅拌机（CA-40 真空搅拌机，购自广州市浩美设备有限公司）中加入 100g 水。在以 500rpm 的速度搅拌的同时，向水中加入干混合物，并将搅拌速度调整为 900rpm，继续搅拌 20 分钟。然后，将搅拌速度调整为 2500rpm，继续搅拌 30 分钟。然后，将搅拌速度调整为 700rpm，并且将压力从常压调整为真空，继续搅拌 20 分钟，得到负极材料浆料。

实施例 2

如图 5 所示，在室温和常压下，称量 2g Super P 并加到铂富粉料

混合机（BBL800 搅拌机，购自广州市博裕贸易有限公司）中，以所述混合机允许的最高速度（约 1000 rpm）搅拌约 1 分钟。然后，依次向铂富粉料混合机设备中加入 18g 纳米硅、20g KS6L、50g 石墨粉末和 7g PAA，在每个加料间隔都以所述混合机允许的最高速度搅拌约 1 分钟，得到 97g 干混合物。

对干混合物取样并将样品置于两片 2mm×6mm 的透明玻璃板之间，目测样品中是否有白点或颗粒。如果样品中有白点或颗粒的话，就以所述混合机允许的最高速度将混合机中的干混合物继续搅拌 1 分钟。如果样品中没有白点并且样品是均匀粉末的话，直接进入下面的浆料制备步骤。

然后，在真空搅拌机（CA-40 真空搅拌机，购自广州市浩美设备有限公司）中加入 100g 水。在以 500rpm 的速度搅拌的同时，向水中加入干混合物，并将搅拌速度调整为 900rpm，继续搅拌 20 分钟。向得到的混合物中加入预先制备的 10g 30% NaOH 水溶液，然后，将搅拌速度调整为 2500rpm，继续搅拌 30 分钟。然后，将搅拌速度调整为 700rpm，并且将压力从常压调整为真空，继续搅拌 20 分钟，得到负极材料浆料。

实施例 3

以与实施例 1 相同的方式制备负极材料浆料，除了在加入 3g $LiOH·H_2O$ 之后，再加入 0.5g Li_2CO_3，从而得到 100.5g 干混合物。

对比例 1

如图 6 所示，在室温和常压下，在真空搅拌机（CA-40 真空搅拌机，购自广州市浩美设备有限公司）中加入 90g 水。在以 1000rpm 的速度搅拌的同时，将 7g PAA 加入水中，以 1000rpm 的速度继续搅拌 10 小时，得到 PAA 的水溶液。向 PAA 的水溶液中加入 3g LiOH，保持 1000rpm 的速度再搅拌 2 小时，得到 LiPAA 的水溶液。然后，以 1000rpm 的速度继续搅拌约 30 分钟。然后，保持以 1000rpm 的速度搅拌，并依次向 LiPAA 的水溶液中加入 3g Super P、18g 纳米硅、

20g KS6L 和 50g 石墨粉末，在每个加料间隔都搅拌约 30 分钟。加料完毕后，将搅拌速度调整为 700rpm，并且将压力从常压调整为真空，继续搅拌 20 分钟，得到负极材料浆料。整个制备过程耗时约 14 小时 20 分钟。

[极片的制备]

将实施例 1-3、以及对比例 1 得到的负极材料浆料分别涂布到铜箔上，然后经涂布的铜箔置于真空烘箱（德国宾得 VDL 鼓风干燥箱）中，在约 60 ℃和真空下干燥约 8 小时。用 EQ-T-06 电池极片冲片机（购自深圳市威智达光电科技有限公司）将经干燥的铜箔冲压成多个 Φ 12 mm 的负极极片。由此得到的负极极片将用于后面的锂离子电池的制备实验、极片的均匀性测试和极片的粘合力测试。

[锂离子电池的制备]

在填充有氩气的手套箱(MB-10 compact, MBraun)中，采用如上所述制备的各种负极极片组装扣式电池(CR2016)。将锂金属箔用作对电极。将 1M $LiPF_6$ 在 FEC/EC/DMC (体积比为 1:5:5 的氟代亚乙基碳酸酯(FEC)、碳酸亚乙酯(EC)和碳酸二甲酯 (DMC)的混合物)中的溶液用作电解液。将 Celgard 2325 用作隔膜。由此制得的锂离子电池用于后面根据图 7 的电化学性能测试。

类似地，采用相同方法制备锂离子电池，除了采用镍钴锰酸锂代替锂金属箔。由此制得的锂离子电池用于后面根据图 8 的电化学性能测试。

[性能测试]

[浆料的储存稳定性]

分别对实施例 1 和对比例 1 得到的负极浆料取样。在流变计 Anton PaarRheometer MCR 52（购自奥地利安东帕有限公司上海代表处）中，以 70 s^{-1} 的剪切速率测定样品的粘度。在 1 天、2 天、5 天和 7 天之后，分别测量样品的粘度，并将结果记录在下表 1 中。

表 1

	对比例 1 的样品粘度（mPa/s）	实施例 1 的样品粘度（mPa/s）
1 天后	5200	11400
2 天后	4900	12300
5 天后	4700	12200
7 天后	4500	12300

从表 1 清楚可见，在 2 天以后直至 7 天之后，实施例 1 的样品粘度几乎保持不变，而对比例 1 的样品粘度持续降低。因此，根据本发明方法制备的负极材料浆料的储存时间长，并且储存稳定性好。

[极片的均匀性]

对由实施例 1 和对比例 1 的负极材料浆料制得的极片进行均匀性测试。每个测试各取 24 个极片，分别测量这 24 个极片的重量和厚度，并根据以下样本标准偏差公式计算极片的重量偏差和厚度偏差，计算结果记录在下表 2 中。

$$S=\sqrt{\frac{1}{N-1}\sum_{i=1}^{N}(X_i-\bar{X})^2}\ ,$$

其中，S 表示重量偏差或厚度偏差；

N 为 24；

X_i，即 X_1、X_2、……直至 X_{24}，表示 24 个极片各自的重量或厚度；

$\bar{X}$代表所采用的 24 个极片的重量平均值或厚度平均值。

表 2

	重量标准偏差	厚度标准偏差
对比例 1	6%	4%
实施例 1	3%	2%

从表 2 清楚可见，实施例 1 的极片的重量和厚度都比对比例 1 的样品均匀。

[极片的粘合力]

采用 FMT-310 测力计（购自 ALLURIS 公司）来测量由实施例 1 和对比例 1 的负极材料浆料制得的极片的粘合力。每个测试各取 3 个极片，对 3 个极片测得的粘合力取平均值，将该平均值记录为极片的粘合力。具体地，在每个极片的涂布有浆料的一侧粘附 2cm 宽的透明胶带，将粘附有透明胶带的极片固定在测力计的上下两个固定端。以 100 毫米/分钟的速度垂直于极片表面匀速拉动胶带，缓慢增加拉力，胶带开始被拉动时的拉力值即为测得的极片的粘合力（单位：N/m）。

表 3

	对比例 1	实施例 1
粘合力（N/m）	150-200	200-250

从表 3 可见，实施例 1 的样品的粘合力显著优于对比例 1 的样品。

[锂离子电池的电化学性能]

图 7 比较了采用对比例 1、实施例 1 和实施例 3 的负极浆料制备的电池在 1C 的电流密度下的充电/放电性能，其中，各电池采用锂金属箔作为对电极。

在 Arbin 电池测试系统（购自 Arbin Corporation 公司）中，于 25℃测试各电池的循环性能。在 0.01-0.9V (*vs* Li/Li^+)的电压范围内，使各电池在 0.1C 进行第 1 个充电/放电循环，在 0.3 C 进行第 2 个和第 3 个充电/放电循环，以及在 1C 进行其余的充电/放电循环。各负极中

的总负载量均为约 7mg/cm^2。

由图 7 可见，由实施例 1 干法混合的负极材料浆料得到的电池比采用对比例 1 湿法混合的负极材料浆料得到的电池具有更好的循环性能。与实施例 1 相比，实施例 3 额外添加了 Li_2CO_3，进一步改善了电池的循环性能。

图 8 比较了采用实施例 1、实施例 2 和实施例 3 的负极材料浆料制备的电池在 1C 的电流密度下的充电/放电性能，其中，各电池采用镍钴锰酸锂作为对电极。

在 Arbin 电池测试系统（购自 Arbin Corporation 公司）中，于 25℃测试各电池的循环性能。在 2.5-4.2V（正极镍钴锰酸锂）的电压范围内，使各电池在 0.1C 进行第 1 个充电/放电循环，在 0.3 C 进行第 2 个和第 3 个充电/放电循环，以及在 1C 进行其余的所有充电/放电循环，除了在 0.1C 进行第 51 个、第 101 个、第 151 个和第 201 个充电/放电循环。各负极中的总负载量均为约 7mg/cm^2。

由图 8 可见，实施例 1、实施例 2 和实施例 3 均通过干法混合得到负极材料浆料。实施例 2 采用 NaPAA 作为负极粘结剂，由此得到的电池比实施例 1 采用 LiPAA 作为负极粘结剂得到的电池具有更好的循环性能。与实施例 1 相比，实施例 3 额外添加了 Li_2CO_3，进一步改善了电池的循环性能。

本文中描述了本发明的优选实施方案，包括发明人已知的用于实施要求保护的主题的最佳方式。对于本领域技术人员来说，当阅读前述说明时，那些优选实施方案的变体可变得显而易见。发明人预期本领域技术人员能恰当地使用此类变体，并且发明人意欲使本发明能以有别于本文中具体描述的方式实践。因此，本发明包括可适用的方法所允许的本文所附权利要求中所述主题的所有修改和等效形式。此外，除非本文另外指明或者上下文明显矛盾，否则本发明涵盖其所有可能的变体中上述因素的任何组合。

权 利 要 求 书

1. 制备电池的负极材料的方法，其包括以下步骤：

a) 在不添加任何溶剂的情况下，将以下组分干混，从而得到干混合物：

聚丙烯酸，

硅基材料，和

碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物，和

任选存在的碳材料；以及

b) 将步骤 a)得到的干混合物与含水溶剂混合，从而得到所述负极材料。

2. 根据权利要求 1 的方法，其中所述碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化钙和它们的组合，优选氢氧化锂；优选地，聚丙烯酸中的羧基与所述碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物中的氢氧根的总量的摩尔比是 0.2:1 至 1.5:1，优选 0.8:1 至 1.2:1。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的方法，其中所述碱金属氢氧化物和/或碱土金属氢氧化物包含氢氧化锂，并且，在步骤 a)中，被干混的物质还包含碳酸锂；优选地，碳酸锂中的锂离子与聚丙烯酸中的羧基的摩尔比为 0.0001:1 至 0.2:1。

4. 制备电池的负极材料的方法，其包括以下步骤：

a) 在不添加任何溶剂的情况下，将以下组分干混，从而得到干混合物：

聚丙烯酸，

硅基材料，和

任选存在的碳材料；

b) 将碱金属氢氧化物与水混合，从而得到碱金属氢氧化物的水溶液；以及

c) 将步骤 a)得到的干混合物、步骤 b)得到的碱金属氢氧化物的水溶液和任选存在的含水溶剂混合，从而得到所述负极材

料。

5. 根据权利要求 4 的方法，其中所述碱金属氢氧化物选自氢氧化锂、氢氧化钠、氢氧化钾和它们的组合，优选氢氧化钠；优选地，聚丙烯酸中的羧基与所述碱金属氢氧化物中的氢氧根的摩尔比是 0.2:1 至 1.5:1，优选 0.8:1 至 1.2:1。
6. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中步骤 a)的干混时间为 30 秒至 30 分钟，优选 2-10 分钟，更优选 2-5 分钟。
7. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述硅基材料选自硅、硅合金、硅氧化物、硅/碳复合物和它们的组合。
8. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述碳材料选自炭黑、石墨、石墨烯、乙炔黑、科琴黑、碳纳米管、碳纳米纤维和它们的组合；炭黑优选超导电炭黑；和/或石墨优选石墨粉末、片状石墨或它们的组合。
9. 根据前述权利要求中任一项所述的方法，其中所述含水溶剂为水、或者为水和与水混溶的溶剂的混合物；所述含水溶剂优选水；所述与水混溶的溶剂优选醇，更优选 C_1-C_6 线性醇，最优选乙醇、正丙醇、异丙醇或它们的组合。
10. 锂离子电池，其包含负极，所述负极由根据权利要求 1-9 中任一项所述的方法制得的负极材料制备。
11. 固态电池，其包含负极，所述负极由根据权利要求 1-9 中任一项所述的方法制得的负极材料制备。
12. 根据权利要求 10 或 11 的电池，其中所述负极还包含负极集流体，所述负极集流体是镍箔或涂布有镍的铜箔。

说 明 书 附 图

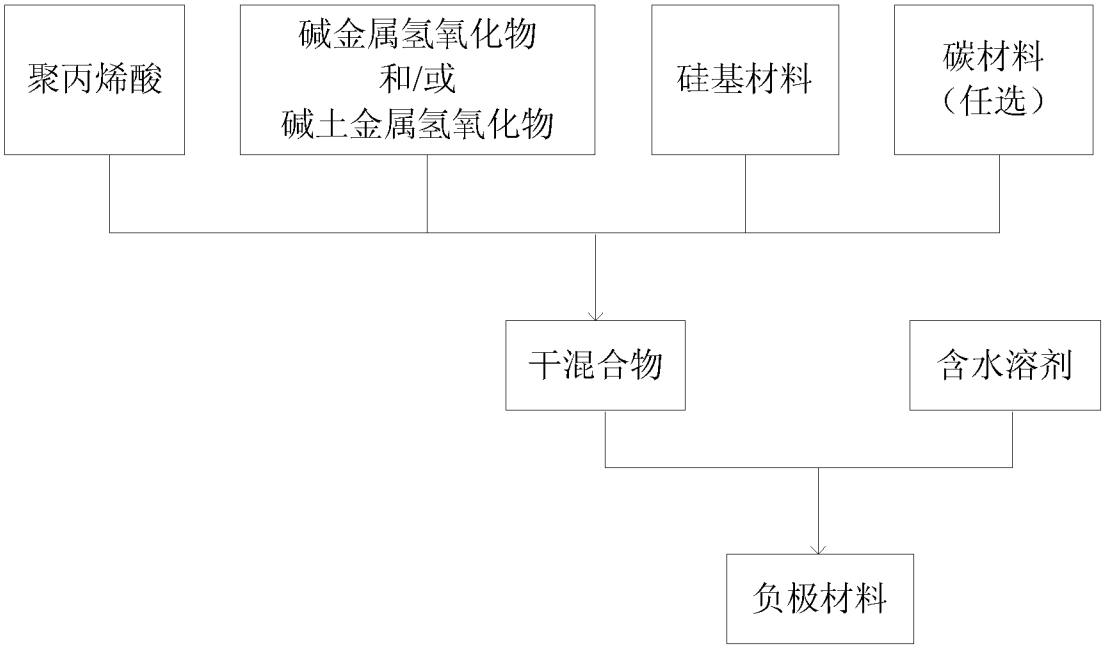

聚丙烯酸
碱金属氢氧化物
和/或
碱土金属氢氧化物
硅基材料
碳材料
（任选）
干混合物
含水溶剂
负极材料

图 1

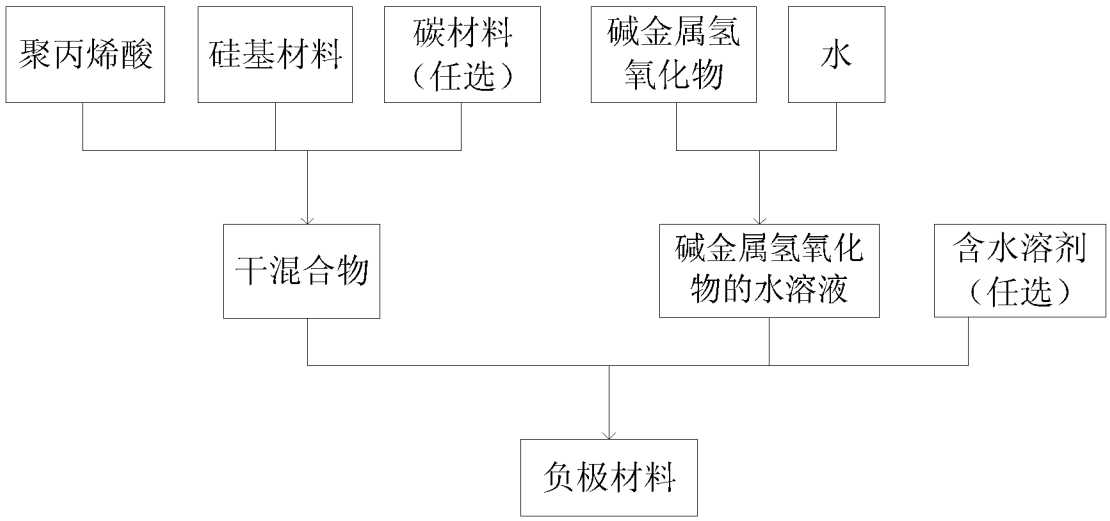

聚丙烯酸
硅基材料
碳材料
（任选）
碱金属氢
氧化物
水
干混合物
碱金属氢氧化
物的水溶液
含水溶剂
（任选）
负极材料

图 2

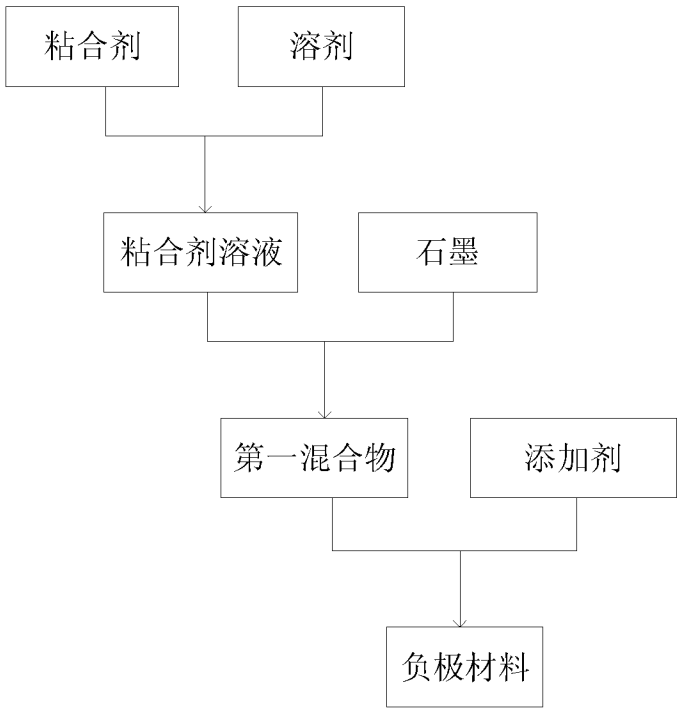
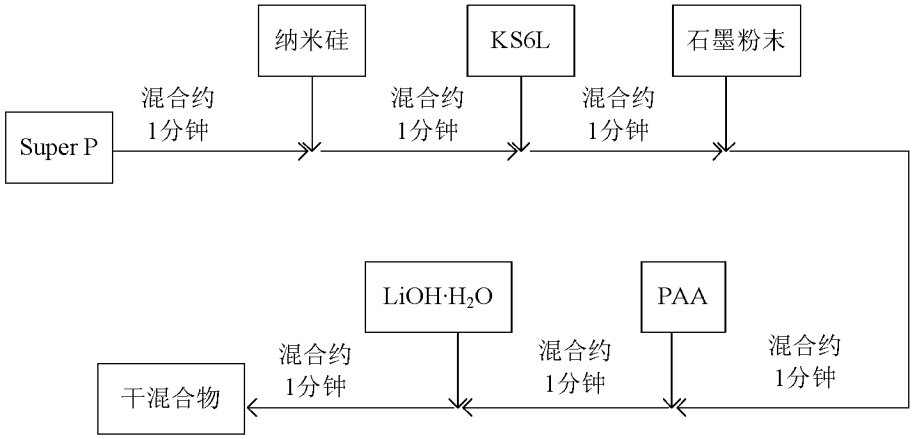


图 3

步骤a)：干混



步骤b)：浆料制备

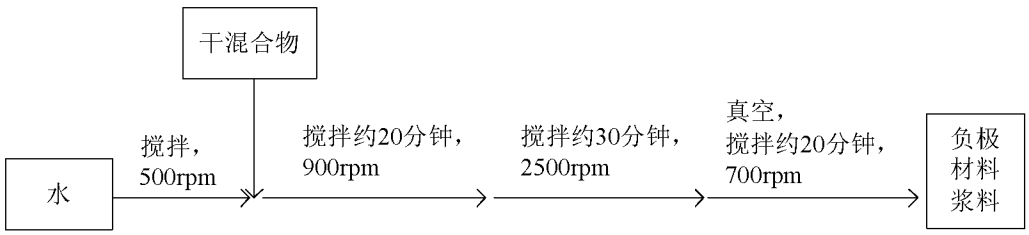
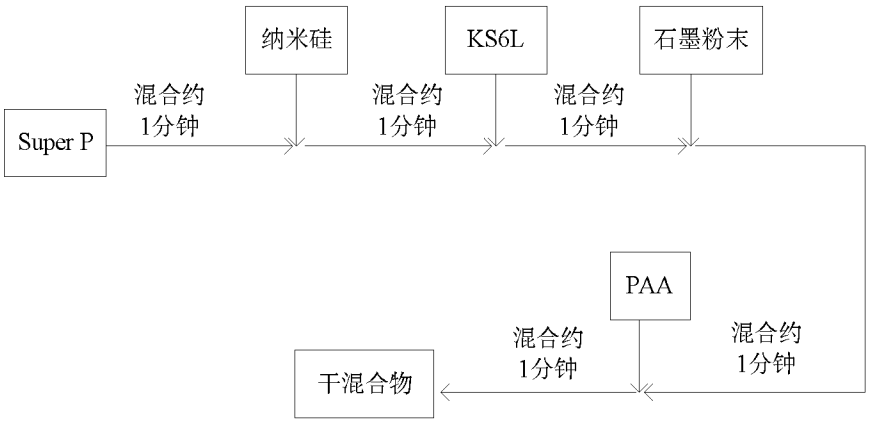


图 4

步骤a)：干混



步骤b)：预先制备氢氧化钠水溶液

步骤c)：浆料制备

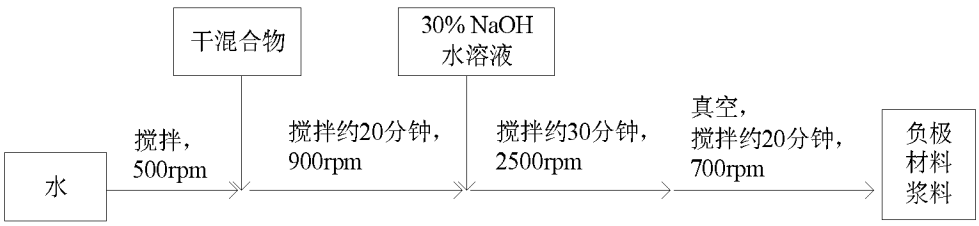
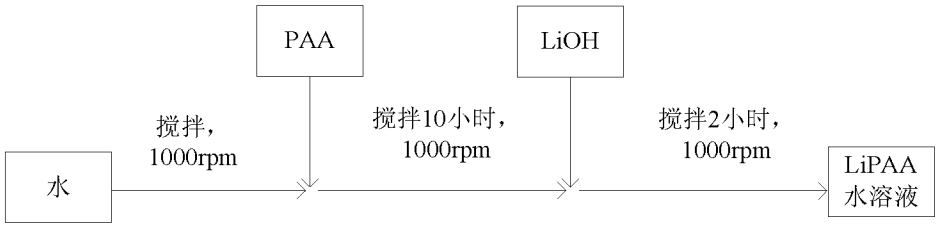


图 5

步骤a)：粘合剂溶液的制备



步骤b)：浆料制备

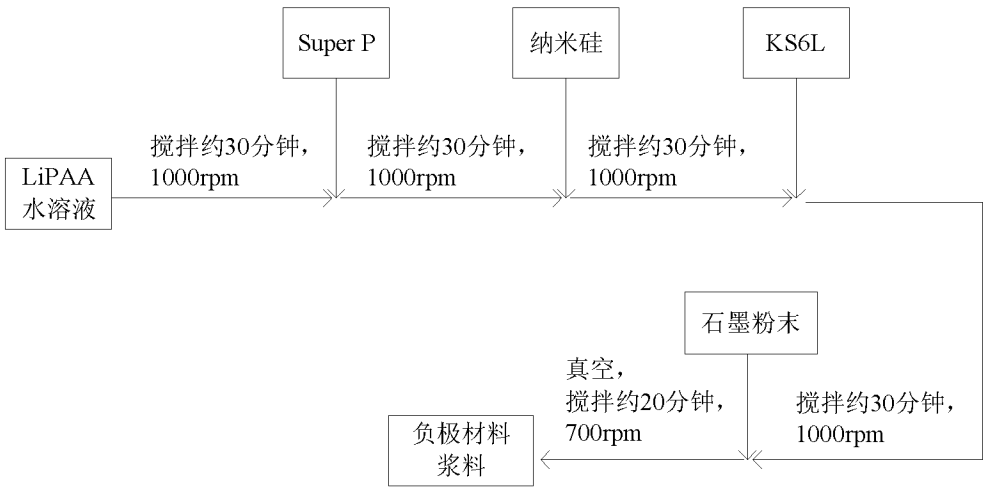


图 6

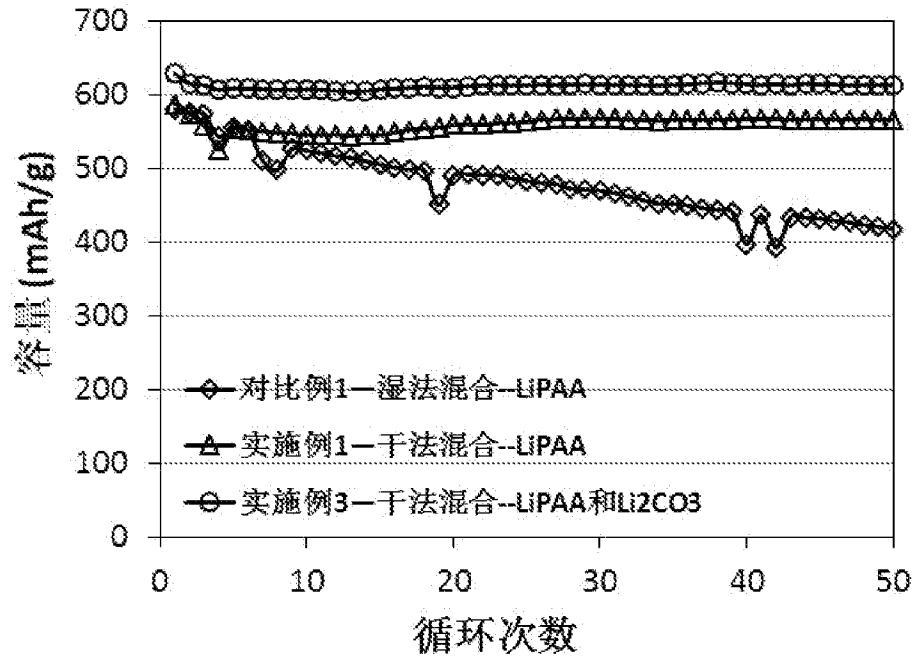

700
600
500
400
300
200
100
0
容量(mAh/g)
0
10
20
30
40
50
循环次数
对比例1—湿法混合--LiPAA
实施例1—干法混合--LiPAA
实施例3—干法混合--LiPAA和Li2CO3

图 7

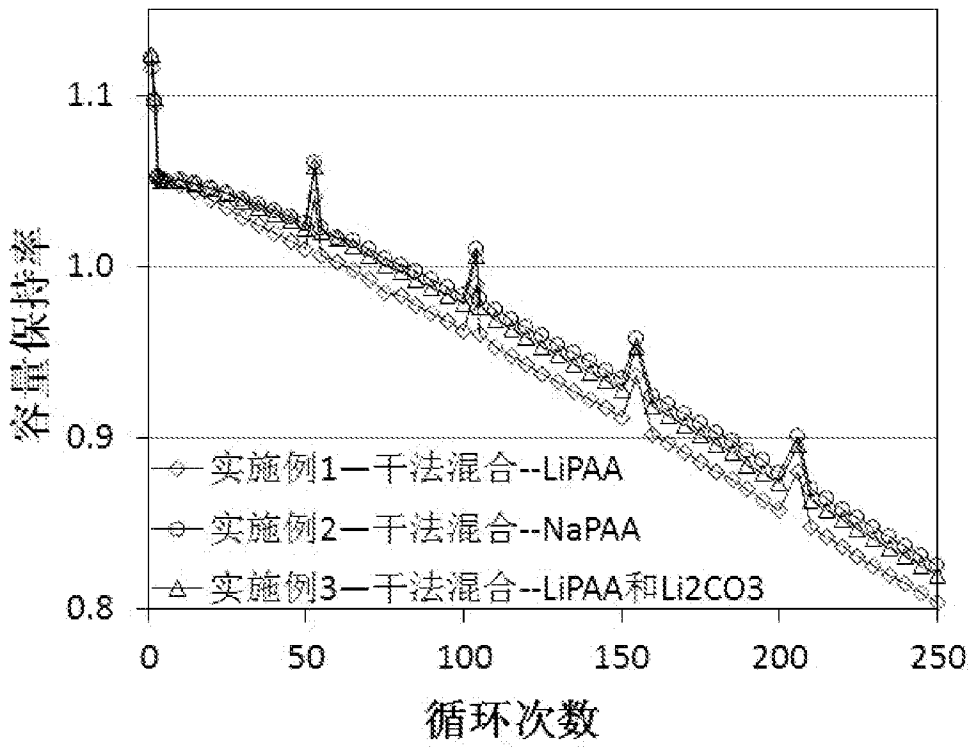

1.1
1.0
0.9
0.8
容量保持率
0
50
100
150
200
250
循环次数
实施例1—干法混合--LiPAA
实施例2—干法混合--NaPAA
实施例3—干法混合--LiPAA和Li2CO3

图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/084786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/1395 (2010.01) i; H01M 4/134 (2010.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M 4/-, H01M 10/-

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

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

CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS: lithium polyacrylate, sodium polyacrylate, hydroxide, lithium hydrate, sodium hydroxide, dry mud, battery, negative electrode, binder, polyacrylic acid, lithium, sodium, hydroxide, alkali metal, alkaline earth metal, dry, mix, uniformity, neutralize

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104813525 A (WAKO PURE CHEMICAL INDUSTRIES, LTD. et al.) 29 July 2015 (29.07.2015) the whole document	1-12
A	CN 105633411 A (HUZHOU CHUANGYA POWER BATTERY MATERIALS CO., LTD.) 01 June 2016 (01.06.2016) the whole document	1-12

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

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&"document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
22 February 2017	14 March 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Nanye Telephone No. (86-10) 62089300

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/084786

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 104813525 A	29 July 2015	EP 2913874 A4	28 October 2015
		KR 20150090078 A	05 August 2015
		TW 201424103 A	16 June 2014
		US 2015287993 A1	08 October 2015
		JP WO2014065407 A1	08 September 2016
		EP 2913874 A1	02 September 2015
		WO 2014065407 A1	01 May 2014
CN 105633411 A	01 June 2016	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2016/084786

A. 主题的分类

H01M 4/1395(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M 4/-,H01M 10/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNABS,CNTXT,DWPI,SIPOABS:电池，负极，粘结剂，聚丙烯酸，聚丙烯酸锂，聚丙烯酸钠，碱金属，碱土金属，氢氧化物，氢氧化锂，氢氧化钠，干混，混合，均匀，中和，battery，negative electrode，binder，polyacrylic acid，lithium，sodium，hydroxide，alkali metal，alkaline earth metal，dry，mix，uniformity，neutralize

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104813525 A (和光纯药工业株式会社等) 2015年 7月 29日 (2015-07-29) 全文	1-12
A	CN 105633411 A (湖州创亚动力电池材料有限公司) 2016年 6月 1日 (2016-06-01) 全文	1-12

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2017年 2月 22日	2017年 3月 14日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 王南野 电话号码 (86-10)62089300

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2016/084786

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	104813525	A	2015年 7月 29日	EP	2913874	A4	2015年 10月 28日
				KR	20150090078	A	2015年 8月 5日
				TW	201424103	A	2014年 6月 16日
				US	2015287993	A1	2015年 10月 8日
				JP	WO2014065407	A1	2016年 9月 8日
				EP	2913874	A1	2015年 9月 2日
				WO	2014065407	A1	2014年 5月 1日
CN	105633411	A	2016年 6月 1日		无		