



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, 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))。

## 负极活性材料、电化学装置和电子装置

### 5 相关申请的交叉引用

本申请基于申请号为 202011623085.0、申请日为 2020 年 12 月 31 日，名称为“负极活性材料、电化学装置和电子装置”的中国专利申请提出，并要求该中国专利申请的优先权，该中国专利申请的全部内容在此引入本申请作为参考。

10

### 技术领域

本申请涉及锂离子电池领域。具体地，本申请涉及一种负极活性材料及其制备方法。本申请还涉及包括该负极活性材料的负极、电化学装置和电子装置。

15

### 背景技术

近年来，由于硅的可逆容量高达 4200mAh/g，被认为最有可能被大规模应用的锂离子负极活性材料。由于充放电过程中材料会发生膨胀与收缩，紧密的保护结构可以有效缓解这个过程中结构的破坏。另一方面材料的破坏会产生新鲜界面，多次循环会产生大量的 SEI 副产物，当界面结合不紧密、不牢固时，这层副产物会推动和加速碳层的剥离，从而加速材料衰减与失效。

20

25

提升硅氧材料循环性能的主要手段包括以下几种：碳保护硅氧材料、碳保护硅氧材料中间设置中间空隙层、降低硅氧材料的尺寸、聚合物保护硅氧材料、无定形氧化物保护硅氧材料等。在这些保护手段中，碳保护硅氧材料由于电子导电性能比较好、稳定性高而成为目前的主要应用方向。但是碳保护硅氧材料很可能在电池极片加工过程中由于反复剪切力造成脱碳现象，影响库伦效率，并且 SEI 膜（固体电解质界面膜）的生成消耗电解液。另一方

面，多次的循环过程中硅的膨胀收缩和破裂，导致碳层很容易从基体上剥落，随着 SEI 的生成，碳层被副产物包裹，从而极大地增加电化学阻抗和极化，影响循环寿命。因此提高碳层与硅氧材料的界面结合性能对于改善循环寿命、提高循环结构稳定性具有重要意义。

5            聚合物保护硅氧材料和无定形氧化物保护硅氧材料虽然能够有效避免电解液与硅氧材料直接接触，但由于聚合物和无定形氧化物的导电性较差，会增加电化学阻抗和极化，不但使得硅氧材料无法有效脱嵌锂，而且保护层容易在脱嵌锂时被破坏，影响循环寿命。因此在避免电解液与硅氧材料直接接触的同时，提高硅氧材料的导电性，抑制硅氧材料体积膨胀对于改善负极活  
10 性材料的循环寿命和提高循环结构稳定性具有重要意义。

## 发明内容

针对现有技术的不足，本申请在第一方面提供了一种负极活性材料，该  
15 负极活性材料作为锂离子电池负极活性材料能够提高循环寿命和循环结构稳定性。

本申请提供的负极活性材料包括硅碳复合物，其中，所述硅碳复合物包  
括硅氧化物和石墨，所述硅氧化物的通式为  $\text{SiO}_x$ ， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，所述硅碳复合物满足以下关系式： $2 \leq b/a < 6$ ，其中 a 表示硅氧化物的平均粒径，b 表示石墨  
20 的平均粒径。本申请的发明人通过研究发现， $\text{SiO}_x$  和石墨的平均粒径满足  $2 \leq b/a < 6$  的情况下，才能达到合适的造粒粒径和更好的循环改善。

根据本申请的一些优选实施例，硅氧化物的平均粒径为  $2\mu\text{m}$  至  $6\mu\text{m}$ 。根据本申请的一些优选实施例，石墨的平均粒径为  $4.1\mu\text{m}$  至  $30\mu\text{m}$ 。合适粒径范围的硅氧化物和石墨搭配，能有效的改善负极活性材料的循环性能。

根据本申请的一些优选实施例，c 表示负极活性材料的  $D_{v50}$ ，c 为  $6.1\mu\text{m}$   
25 至  $60\mu\text{m}$ ，通过造粒工艺，选择粒径在合适范围的负极活性材料。

根据本申请的一些优选实施例，所述负极活性材料满足以下关系式： $a+b \leq c \leq 5b$ ， $a$ 表示硅氧化物的平均粒径， $b$ 表示石墨的平均粒径， $c$ 表示负极活性材料的  $Dv50$ 。当负极活性材料的  $Dv50$  满足该关系时，能达到更加合适的造粒粒径和更好的循环改善。

5 根据本申请的一些优选实施例，所述负极活性材料还包括位于所述硅碳复合物表面的保护层。根据一些优选实施例，所述保护层包括碳纳米管、无定形碳或石墨烯中的至少一种。碳纳米管包裹在石墨和  $SiO_x$  外表，提高  $SiO_x$  和石墨结合，同时穿插于  $SiO_x$  和石墨之间，提升材料离子和电子电导率；所述无定形碳保护于石墨和  $SiO_x$  表面，同时和碳纳米管接触，起到粘接作用，  
10 抑制氧化亚硅的体积膨胀。所述负极活性材料中，此保护层不仅改善硅和石墨的导电界面，还能提高材料的导电性，从而改善混合负极的循环性能、膨胀率和动力学。

根据本申请的一些优选实施例，所述保护层包括第一保护物和第二保护物，第一保护物包括碳纳米管、无定形碳或石墨烯中的至少一种，第二保护物包括碳纳米管、无定形碳或石墨烯中的至少一种；根据本申请的一些优选  
15 实施例，所述碳纳米管的管长为  $d$ ， $1\mu m \leq d \leq 15\mu m$ ；根据本申请的一些优选实施例，基于负极活性材料，所述保护层的质量分数为 0.05% 至 5%。

根据本申请的一些优选实施例，所述保护层包括第一保护物和第二保护物，第一保护物包括碳纳米管、无定形碳或石墨烯中的至少一种，第二保护物包括碳纳米管、无定形碳或石墨烯中的至少一种。碳纳米管包裹在石墨和  
20  $SiO_x$  外表，提高  $SiO_x$  和石墨结合，同时穿插于  $SiO_x$  和石墨之间，提升材料离子和电子电导率；所述无定形碳保护于石墨和  $SiO_x$  表面，同时和碳纳米管接触，起到粘接作用，抑制氧化亚硅的体积膨胀。该保护层不仅改善硅和石墨的导电界面，还能提高材料的导电性，从而改善负极的循环性能、膨胀率  
25 和动力学。

根据本申请的一些优选实施例，所述碳纳米管的管长为  $d$ ， $1\mu\text{m}\leq d\leq 15\mu\text{m}$ 。一定长度的碳纳米管可提供循环过程中颗粒之间的长程导电性，碳纳米管的长度太短对于改善循环过程中颗粒之间的长程导电性效果不明显，碳纳米管的长度太长，容易导致颗粒团聚，膨胀增大。

5 根据本申请的一些优选实施例，基于负极活性材料，所述保护层的质量分数为 0.05% 至 5%。负极活性材料中，保护层的作用是保护负极活性材料界面，避免更多的颗粒表面和电解液直接接触，但是保护层质量分数太高，容易导致保护层更多的副反应。

10 根据本申请的一些优选实施例，所述保护层包括第一保护物和第二保护物，所述第一保护物和所述第二保护物相接触，所述第一保护物的厚度为 20nm 至 300nm，所述第二保护物的厚度为 20nm 至 500nm。该厚度为从第一保护物接触硅碳复合物 ( $\text{SiO}_x$ /石墨) 到接触第二保护物即无定形碳的垂直距离。所述第二保护物的厚度为 20nm 至 500nm，该厚度为从  $\text{SiO}_x$  表面且垂直表面方向向上开始算厚度。无定形碳厚度需控制在 500nm 以下，太厚的无定形碳无法  
15 保证离子的传导以及碳纳米管的长程导电性。

根据本申请的一些优选实施例，所述负极活性材料的比表面积为  $1\text{m}^2/\text{g}$  至  $50\text{m}^2/\text{g}$ ；根据本申请的一些优选实施例，基于负极活性材料，所述硅氧化物的质量分数为 5% 至 50%，所述石墨的质量分数为 25% 至 93.5%。

20 根据本申请的一些优选实施例，所述负极活性材料的比表面积为  $1.11\text{m}^2/\text{g}$  至  $1.59\text{m}^2/\text{g}$ 。负极活性材料的比表面积太高容易造成循环的副反应。

根据本申请的一些实施例，所述石墨包括人造石墨或天然石墨中至少一种，其中所述人造石墨或天然石墨包括中间相碳微球或硬碳中至少一种。所述碳纳米管包含单壁碳纳米管、多壁碳纳米管或二者组合。所述无定形碳由有机物碳化得到，其中所述有机物包括选自羧甲基纤维素及其金属盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏氟乙烯、  
25 烯吡咯烷酮、聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏氟乙烯、

5 丁苯橡胶、海藻酸钠、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、烷烃、烯烃或炔烃中的至少一种。本申请提供的负极活性材料使用氧化亚硅和石墨进行复合造粒，并将碳纳米管和无定形碳保护于硅和石墨，起到桥架作用，加强氧化亚硅和石墨之间的接触，提高导电性，并抑制氧化亚硅的体积膨胀，从而改善负极的循环性能、膨胀率和动力学。

本申请第二方面提供了一种第一方面所述负极活性材料的制备方法，包括以下步骤：步骤 A、将硅氧化物和石墨在溶剂中进行混合，形成第一混合物；步骤 B、将碳纳米管与所述第一混合物进行混合，形成第二混合物；步骤 C、将第二混合物进行喷雾干燥形成造粒；步骤 D、将步骤 C 所得造粒产物在惰性气氛下进行烧结。

10 在第三方面，本申请提供了一种负极，该负极包括本申请第一方面所述的负极活性材料。

根据本申请的一些实施例，所述负极还包括导电剂和粘结剂。

15 根据本申请的一些实施例，负极的 5t 压密为 P，碳纳米管质量分数（相对于所述负极活性材料总质量）为 n，当  $0.05\% < n < 3.2\%$ ，P 随着 n 增大而增大。

根据本申请的一些进一步的实施例，在相同硅含量的负极，所述的负极活性材料的负极，其膜片电阻小于 1 欧姆。

20 本发明的负极可以采用本领域的公知方法进行制备。通常，将负极活性材料以及可选的导电剂（例如碳黑等碳素材料和金属颗粒等）、粘结剂（例如 SBR）、其他可选添加剂（例如 PTC 热敏电阻材料）等材料混合在一起分散于溶剂（例如去离子水）中，搅拌均匀后均匀涂覆在负极集流体上，烘干后即得到含有负极膜片的负极。可以使用金属箔或多孔金属板等材料作为负极集流体。

25 在第四方面，本申请提供了一种电化学装置，其包括负极，所述负极包

含如本申请第一方面所述的负极活性材料。

在第四方面，本申请提供了一种电化学装置，其包括电解液，所述电解液还包括锂盐，所述锂盐包括双（氟磺酰基）酰亚胺锂（LiFSI）和六氟磷酸锂（LiPF<sub>6</sub>），根据本申请的一些实施例，锂盐的浓度为 1mol/L 至 2mol/L，且双（氟磺酰基）酰亚胺锂和六氟磷酸锂的质量比为 0.06 至 5。通过调控与 LiFSI 与 LiPF<sub>6</sub> 的质量比，改善了电芯循环性能和膨胀性能，这主要是因为，负极材料中的硅碳复合物和电解液中锂盐相互作用，改善负极和电解液之间的接触，从而改善其循环性能。

根据本申请的一些实施例，在所述电化学装置中，所述负极活性材料还包括位于所述硅碳复合物表面的保护层，所述保护层包括碳纳米管、无定形碳或石墨烯中的至少一种。

根据本申请的一些实施例，在所述电化学装置中，所述保护层包括第一保护物和第二保护物，所述第一保护物的厚度为 20nm 至 300nm，所述第二保护物的厚度为 20nm 至 500nm。

根据本申请的一些实施例，所述保护层包括第一保护物和第二保护物，第一保护物包括碳纳米管、无定形碳或石墨烯中的至少一种，第二保护物包括碳纳米管、无定形碳或石墨烯中的至少一种；根据本申请的一些优选实施例，所述碳纳米管的管长为  $d$ ， $1\mu\text{m} \leq d \leq 15\mu\text{m}$ ；根据本申请的一些优选实施例，基于负极活性材料，所述保护层的质量分数为 0.05% 至 5%。

根据本申请的一些实施例，在所述电化学装置中，所述负极活性材料的比表面积为  $1\text{m}^2/\text{g}$  至  $50\text{m}^2/\text{g}$ ；根据本申请的一些优选实施例，基于负极活性材料，所述硅氧化物的质量分数为 5% 至 50%，所述石墨的质量分数为 25% 至 93.5%；根据本申请的一些优选实施例， $a$  为  $2\mu\text{m}$  至  $6\mu\text{m}$ ；根据本申请的一些优选实施例， $b$  为  $4.1\mu\text{m}$  至  $30\mu\text{m}$ ；根据本申请的一些优选实施例， $c$  表示负极活性材料的  $Dv50$ ， $c$  为  $6.1\mu\text{m}$  至  $60\mu\text{m}$ ；根据本申请的一些优选实施例， $c$

表示负极活性材料的  $Dv50$ ,  $a+b \leq c \leq 5b$ 。

本申请的电化学装置是指能够发生电化学反应的任何装置，它的具体实例包括所有种类的一次电池、二次电池、燃料电池、太阳能电池或电容。特别地，该电化学装置是锂二次电池，包括锂金属二次电池、锂离子二次电池、  
5 锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池。

在第五个方面，本申请进一步提供了一种电子装置，其包括本申请第三方面所述的电化学装置。

本申请的电子装置没有特别限定。在一些实施例中，本申请的电子装置包括但不限于，笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、  
10 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。

本申请提供的负极活性材料通过  $\text{SiO}_x$  和石墨的中位粒径满足  $2 \leq b/a < 6$ ，  
15 达到合适的造粒粒径和更好的循环改善。该负极活性材料用于锂离子电池的负极，能够提高循环寿命和循环结构稳定性。

## 附图说明

20 图 1 为根据本申请的实施方式的负极活性材料的结构示意图。

图 2 为根据本申请的实施例 1 的负极活性材料的 SEM 图。

图 3 为根据本申请的实施例 3 的负极活性材料的 SEM 图。

图 4 为根据本申请的实施例 1 的负极的截面图。

## 具体实施方式

25

为了简明，本文仅具体地公开了一些数值范围。然而，任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围；以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围，同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外，每个单独公开的点或单个数值自身可以作为下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

在本文的描述中，除非另有说明，“以上”、“以下”包含本数。

除非另有说明，本申请中使用的术语具有本领域技术人员通常所理解的公知含义。除非另有说明，本申请中提到的各参数的数值可以用本领域常用的各种测量方法进行测量（例如，可以按照在本申请的实施例中给出的方法进行测试）。

术语“中的至少一者”、“中的至少一个”、“中的至少一种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目的任何组合。例如，如果列出项目 A 及 B，那么短语“A 及 B 中的至少一者”意味着仅 A；仅 B；或 A 及 B。在另一实例中，如果列出项目 A、B 及 C，那么短语“A、B 及 C 中的至少一者”意味着仅 A；或仅 B；仅 C；A 及 B（排除 C）；A 及 C（排除 B）；B 及 C（排除 A）；或 A、B 及 C 的全部。项目 A 可包含单个组分或多个组分。项目 B 可包含单个组分或多个组分。项目 C 可包含单个组分或多个组分。

### 一、负极活性材料

本申请提供的负极活性材料包括硅碳复合物，所述硅碳复合物包括硅氧化物和石墨，所述硅氧化物的通式为  $\text{SiO}_x$ ， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，所述硅碳复合物满足以下关系式： $2 \leq b/a < 6$ ，其中 a 表示硅氧化物的平均粒径，b 表示石墨的平均粒径。本申请的发明人通过研究发现， $\text{SiO}_x$  和石墨的中位粒径满足  $2 \leq b/a < 6$  的情况下，才能达到合适的造粒粒径和更好的循环改善。

根据本申请的一些优选实施例，硅氧化物的平均粒径为  $2\mu\text{m}$  至  $6\mu\text{m}$ ，石

墨的平均粒径为 4.1 $\mu\text{m}$  至 30 $\mu\text{m}$ 。若硅氧化物的平均粒径过大或过小，都会影响其循环，合适粒径范围的硅氧化物和石墨搭配，能有效的改善负极活性材料的循环性能。

根据本申请的一些实施例，硅氧化物的平均粒径为 2 $\mu\text{m}$  至 6 $\mu\text{m}$ ，具体地，  
5 可以是 2 $\mu\text{m}$ 、2.5 $\mu\text{m}$ 、3 $\mu\text{m}$ 、3.5 $\mu\text{m}$ 、4 $\mu\text{m}$ 、4.5 $\mu\text{m}$ 、5 $\mu\text{m}$ 、5.5 $\mu\text{m}$ 、6 $\mu\text{m}$  或者这些数值中任意两者组成的范围。

根据本申请的一些实施例，石墨的平均粒径为 4.1 $\mu\text{m}$  至 30 $\mu\text{m}$ ，具体地，  
10 可以是 5 $\mu\text{m}$ 、5.5 $\mu\text{m}$ 、6 $\mu\text{m}$ 、6.5 $\mu\text{m}$ 、7 $\mu\text{m}$ 、7.5 $\mu\text{m}$ 、8 $\mu\text{m}$ 、9 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、11 $\mu\text{m}$ 、12 $\mu\text{m}$ 、13 $\mu\text{m}$ 、14 $\mu\text{m}$ 、15 $\mu\text{m}$ 、16 $\mu\text{m}$ 、17 $\mu\text{m}$ 、18 $\mu\text{m}$ 、19 $\mu\text{m}$ 、20 $\mu\text{m}$ 、23 $\mu\text{m}$ 、25 $\mu\text{m}$ 、28 $\mu\text{m}$  或者这些数值中任意两者组成的范围。

根据本申请的一些优选实施例，c 表示负极活性材料的 Dv50，c 为 6.1 $\mu\text{m}$  至 60 $\mu\text{m}$ ，通过造粒工艺，选择粒径在合适范围的负极活性材料。

根据本申请的一些优选实施例，所述负极活性材料满足以下关系式：  
15  $a+b \leq c \leq 5b$ ，a 表示硅氧化物的平均粒径，b 表示石墨的平均粒径，c 表示负极活性材料的 Dv50。当负极活性材料的 Dv50 满足该关系时，能达到更加合适的造粒粒径和更好的循环改善。根据本申请的一些实施例，负极活性材料的 Dv50 为 6.1 $\mu\text{m}$  至 60 $\mu\text{m}$ ，具体地，可以是 6.5 $\mu\text{m}$ 、7 $\mu\text{m}$ 、7.5 $\mu\text{m}$ 、8 $\mu\text{m}$ 、9 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、11 $\mu\text{m}$ 、12 $\mu\text{m}$ 、13 $\mu\text{m}$ 、14 $\mu\text{m}$ 、15 $\mu\text{m}$ 、16 $\mu\text{m}$ 、17 $\mu\text{m}$ 、18 $\mu\text{m}$ 、19 $\mu\text{m}$ 、20 $\mu\text{m}$ 、23 $\mu\text{m}$ 、25 $\mu\text{m}$ 、28 $\mu\text{m}$ 、30 $\mu\text{m}$ 、35 $\mu\text{m}$ 、38 $\mu\text{m}$ 、42 $\mu\text{m}$ 、45 $\mu\text{m}$ 、48 $\mu\text{m}$ 、  
20 50 $\mu\text{m}$ 、55 $\mu\text{m}$  或者这些数值中任意两者组成的范围。

根据本申请的一些优选实施例，所述负极活性材料还包括位于所述硅碳复合物表面的保护层。根据一些优选实施例，所述保护层包括碳纳米管、无定形碳或石墨烯中的至少一种。碳纳米管包裹在石墨和 SiO<sub>x</sub> 外表，提高 SiO<sub>x</sub> 和石墨结合，同时穿插于 SiO<sub>x</sub> 和石墨之间，提升材料离子和电子电导率；所述  
25 无定形碳保护于石墨和 SiO<sub>x</sub> 表面，同时和碳纳米管接触，起到粘接作用，

抑制氧化亚硅的体积膨胀。所述负极活性材料中，此保护层不仅改善硅和石墨的导电界面，还能提高材料的导电性，从而改善混合负极的循环性能、膨胀率和动力学。

5 根据本申请的一些优选实施例，所述保护层包括第一保护物和第二保护物，所述第一保护物和所述第二保护物相接触，所述第一保护物的厚度为20nm至300nm，所述第二保护物的厚度为20nm至500nm。该厚度为从第一保护物接触硅碳复合物（ $\text{SiO}_x$ /石墨）到接触第二保护物即无定形碳的垂直距离。所述第二保护物的厚度为20nm至500nm，该厚度为属于非规则保护，从 $\text{SiO}_x$ 表面开始算厚度。在一些实施例中，所述第一保护物的厚度为20nm、30nm、10 50nm、80nm、100nm、120nm、150nm、180nm、200nm、250nm、300nm或者这些数值中任意两者组成的范围。在一些实施例中，所述第二保护物的厚度为20nm、30nm、50nm、80nm、100nm、120nm、150nm、180nm、200nm、250nm、300nm、320nm、350nm、500nm、400nm或者这些数值中任意两者组成的范围。无定形碳厚度需控制在500nm以下，太厚的无定形碳无法保证 15 离子的传导以及碳纳米管的长程导电性。

根据本申请的一些优选实施例，所述负极活性材料的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $50\text{m}^2/\text{g}$ ，例如 $1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、 $18\text{m}^2/\text{g}$ 、 $23\text{m}^2/\text{g}$ 、 $\text{m}^2/\text{g}$ 、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 、 $38\text{m}^2/\text{g}$ 、 $42\text{m}^2/\text{g}$ 、 $48\text{m}^2/\text{g}$ 或者这些数值中任意两者组成的范围。负极活性材料的比表面积太高容易造成循环的副反应。

20 根据本申请的一些优选实施例，所述碳纳米管的管长为 $d$ ， $1\mu\text{m}\leq d\leq 15\mu\text{m}$ ，例如 $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 或者这些数值中任意两者组成的范围。一定长度的碳纳米管可提供循环过程中颗粒之间的长程导电性，碳纳米管的长度太短对于改善循环过程中颗粒之间的长程导电性效果不明显，碳纳米管的长度太长，容易导致颗粒团聚，膨胀增大。

25 根据本申请的一些优选实施例，基于负极活性材料，所述保护层的质量

分数为 0.05%至 5%。负极活性材料中，保护层的作用是保护负极活性材料界面，避免更多的颗粒表面和电解液直接接触，但是保护层质量分数太高，容易导致保护层更多的副反应。

5 根据本申请的一些实施例，基于负极活性材料，所述硅氧化物的质量分数为 5%至 50%，具体可以为 5%、8%、10%、12%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%或者这些数值中任意两者组成的范围。

根据本申请的一些实施例，基于负极活性材料，所述石墨的质量分数为 25%至 93.5%，具体可以为 25%、28%、30%、35%、40%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%或者这些数值中任意两者组成的范围。

10 根据本申请的一些实施例，基于负极活性材料，所述碳纳米管的质量分数为 0.05%至 5%，具体可以为 0.10%、0.25%、0.30%、0.35%、0.40%、0.50%、0.55%、0.60%、0.65%、0.70%、0.75%、0.80%、1.0%、1.25%、1.5%、1.75%、2.0%、2.25%、2.50%、2.75%、3.0%、3.25%、3.5%、3.75%、4.0%、4.25%、4.5%、5.0%或者这些数值中任意两者组成的范围。

15 根据本申请的一些实施例，基于负极活性材料，所述无定形碳的质量分数为 0.1%至 20%，具体可以为 0.1%、0.5%、1.0%、1.5%、2%、3%、5%、8%、10%、12%、15%、18%或者这些数值中任意两者组成的范围。

20 根据本申请的一些实施例，所述石墨包括人造石墨或天然石墨中至少一种，其中所述人造石墨或天然石墨包括中间相碳微球或硬碳中至少一种。所述碳纳米管包含单壁碳纳米管、多壁碳纳米管或二者组合。所述无定形碳由有机物碳化得到，其中所述有机物包括选自羧甲基纤维素及其金属盐、聚乙烯吡咯烷酮、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、海藻酸钠、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、烷烃、烯烃或炔烃中的至少一种。本申请提供的负极活性材料使用氧化亚硅和石墨进行复合  
25 造粒，并将碳纳米管和无定形碳保护于硅和石墨，起到桥架作用，加强氧化

亚硅和石墨之间的接触，提高导电性，并抑制氧化亚硅的体积膨胀。此复合负极活性材料，不仅改善硅和石墨的导电界面，碳纳米管和无定形碳不仅能够稳定材料的结构，还能提高材料的导电性，从而改善混合负极的循环性能、膨胀率和动力学。

## 5 二、负极活性材料的制备方法

本申请提供的负极活性材料的制备方法包括：

步骤 A、将硅氧化物和石墨在溶剂中进行混合，形成第一混合物；

步骤 B、将碳纳米管与所述第一混合物进行混合，形成第二混合物；

步骤 C、将第二混合物进行喷雾干燥形成造粒；

10 步骤 D、将步骤 C 所得造粒产物在惰性气氛下进行烧结。

在上述制备方法的一些实施例中，所述硅氧化物的通式为  $\text{SiO}_x$ ， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ， $2 \leq b/a < 6$ ，a 表示硅氧化物的平均粒径，b 表示石墨的平均粒径。

在上述制备方法的一些实施例中，硅氧化物的平均粒径为  $2\mu\text{m}$  至  $6\mu\text{m}$ ，具体地，可以是  $2\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $3.5\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $4.5\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $5.5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$   
15 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在上述制备方法的一些实施例中，石墨的平均粒径为  $4.1\mu\text{m}$  至  $30\mu\text{m}$ ，具体地，可以是  $5\mu\text{m}$ 、 $5.5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $6.5\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $7.5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $11\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $13\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $16\mu\text{m}$ 、 $17\mu\text{m}$ 、 $18\mu\text{m}$ 、 $19\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $23\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $28\mu\text{m}$  或者这些数值中任意两者组成的范围。

20 在上述制备方法的一些实施例中，所述碳纳米管的管长为 d，其满足  $1\mu\text{m} \leq d \leq 15\mu\text{m}$ ，例如  $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$  或者这些数值中任意两者组成的范围。

在上述制备方法的一些实施例中，在步骤 B 中，所述碳纳米管以碳纳米管浆料的形式加入到第一混合物中与其进行混合。根据本申请的实施例，所述碳纳米管浆料中包括碳纳米管和有机物。具体地，所述有机物可选自羧甲  
25

基纤维素及其金属盐、聚乙烯吡咯烷酮、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、海藻酸钠、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、烷烃、烯烃或炔烃中的至少一种。

在上述制备方法的一些实施例中，步骤 A 中所述溶剂可以是：水、乙醇、甲醇、正己烷、N,N-二甲基甲酰胺、吡咯烷酮、丙酮、甲苯、异丙醇、正丙醇等中的一种或者多种，其中优选水。

在上述制备方法的一些实施例中，步骤 D 中所述烧结温度可以为：450℃至 1100℃的温度区间中某一温度，优选为 500℃至 900℃，更优选为 500℃至 700℃。根据一些是实施例，所述烧结温度在 575℃至 625℃范围内，例如 600℃。

在上述制备方法的一些实施例中，步骤 D 中所述惰性气氛可以为氮气、氩气一种或者混合。优选氮气。

### 三、负极

在一些实施例中，本申请提供的负极包括本申请第一方面所述的负极活性材料。

在一些实施例中，本申请提供的负极还包括导电剂以及粘结剂。

在一些实施例中，所述负极还包括集流体，所述负极活性材料位于集流体上。

在一些实施例中，所述集流体包括：铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、覆有导电金属的聚合物基底或其任意组合。

在一些实施例中，粘结剂包括，但不限于：聚乙烯醇、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏 1, 1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸（酯）化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙等。

在一些实施例中，导电剂包括，但不限于：基于碳的材料、基于金属的

材料、导电聚合物和它们的混合物。在一些实施例中，基于碳的材料选自天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维或其任意组合。在一些实施例中，基于金属的材料选自金属粉、金属纤维、铜、镍、铝或银。在一些实施例中，导电聚合物为聚亚苯基衍生物。

5 根据本申请的一些实施例，负极的 5t 压密为 P，碳纳米管质量分数（相对于所述负极活性材料总质量）为 n，当  $0.05\% < n < 3.2\%$ ，P 随着 n 增大而增大。

根据本申请的一些进一步的实施例，在相同硅含量的负极，所述的负极活性材料的负极，其膜片电阻小于 1 欧姆。

10 本发明的负极可以采用本领域的公知方法进行制备。通常，将负极活性材料以及可选的导电剂（例如碳黑等碳素材料和金属颗粒等）、粘结剂（例如 SBR）、其他可选添加剂（例如 PTC 热敏电阻材料）等材料混合在一起分散于溶剂（例如去离子水）中，搅拌均匀后均匀涂覆在负极集流体上，烘干后即得到含有负极膜片的负极。可以使用金属箔或多孔金属板等材料作为负  
15 极集流体。

#### 四、电化学装置

本申请的实施例提供了一种电化学装置，所述电化学装置包括负极、正极、电解液和隔离膜。

20 在一些实施例中，本申请的电化学装置包括具有能够吸留、放出金属离子的正极活性物质的正极；根据本申请的负极；电解液；和置于正极和负极之间的隔离膜。

#### 负极

本申请的电化学装置中的负极包括本申请的负极活性材料。

25 正极

可用于本申请的实施例中正极的材料、构成和其制造方法包括任何现有技术中公开的技术。

在一些实施例中，正极包括集流体和位于该集流体上的正极活性材料层。

5 在一些实施例中，正极活性材料包括，但不限于：钴酸锂（ $\text{LiCoO}_2$ ）、  
锂镍钴锰（NCM）三元材料、磷酸亚铁锂（ $\text{LiFePO}_4$ ）或锰酸锂（ $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）。

在一些实施例中，正极活性材料层还包括粘合剂，并且可选地包括导电材料。粘合剂提高正极活性材料颗粒彼此间的结合，并且还提高正极活性材料与集流体的结合。

10 在一些实施例中，粘合剂包括，但不限于：聚乙烯醇、羟丙基纤维素、  
二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚  
合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏 1, 1-二氟乙烯、聚乙烯、  
聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸（酯）化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙等。

15 在一些实施例中，导电材料包括，但不限于：基于碳的材料、基于金属  
的材料、导电聚合物和它们的混合物。在一些实施例中，基于碳的材料选自  
天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维或其任意组合。在一  
些实施例中，基于金属的材料选自金属粉、金属纤维、铜、镍、铝或银。在  
一些实施例中，导电聚合物为聚亚苯基衍生物。

在一些实施例中，集流体可以包括，但不限于：铝。

20 正极可以通过本领域公知的制备方法制备。例如，正极可以通过如下方  
法获得：在溶剂中将活性材料、导电材料和粘合剂混合，以制备活性材料组  
合物，并将该活性材料组合物涂覆在集流体上。在一些实施例中，溶剂可以  
包括，但不限于：N-甲基吡咯烷酮。

#### 电解液

可用于本申请实施例的电解液可以为现有技术中已知的电解液。

25 在一些实施例中，所述电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂。根据本申

请的电解液的有机溶剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液的溶剂的有机溶剂。根据本申请的电解液中使用的电解质没有限制，其可为现有技术中已知的任何电解质。根据本申请的电解液的添加剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液添加剂的添加剂。

5 在一些实施例中，所述有机溶剂包括，但不限于：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。

在一些实施例中，所述锂盐包括有机锂盐或无机锂盐中的至少一种。

10 在一些实施例中，所述锂盐包括，但不限于：六氟磷酸锂（LiPF<sub>6</sub>）、四氟硼酸锂（LiBF<sub>4</sub>）、二氟磷酸锂（LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>）、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 LiN（CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>）<sub>2</sub>（LiTFSI）、双（氟磺酰）亚胺锂 Li（N（SO<sub>2</sub>F）<sub>2</sub>）（LiFSI）、双草酸硼酸锂 LiB（C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）<sub>2</sub>（LiBOB）或二氟草酸硼酸锂 LiBF<sub>2</sub>（C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）（LiDFOB）。

15 在一些实施例中，所述电解液中锂盐的浓度为：0.5mol/L 至 3mol/L、0.5mol/L 至 2mol/L 或 0.8mol/L 至 1.5mol/L。

#### 隔离膜

20 在一些实施例中，正极与负极之间设有隔离膜以防止短路。可用于本申请的实施例中使用的隔离膜的材料和形状没有特别限制，其可为任何现有技术中公开的技术。在一些实施例中，隔离膜包括由对本申请的电解液稳定的材料形成的聚合物或无机物等。

例如，隔离膜可包括基材层和表面处理层。基材层为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜，基材层的材料包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚酰亚胺中的至少一种。具体地，可选用聚丙烯多孔膜、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。

25 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。

无机物层包括无机颗粒和粘结剂，无机颗粒包括氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铪、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。粘结剂包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一种。

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、聚偏氟乙烯或聚（偏氟乙烯-六氟丙烯）中的至少一种。

在一些实施例中，本申请的电化学装置包括，但不限于：所有种类的一次电池、二次电池、燃料电池、太阳能电池或电容。

在一些实施例中，所述电化学装置是锂二次电池。

在一些实施例中，锂二次电池包括，但不限于：锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池。

## 五、电子装置

本申请的电子装置可为任何使用根据本申请第四方面所述的电化学装置的装置。

在一些实施例中，所述电子装置包括，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、手提式清洁剂、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、家庭用大型蓄電池或锂离子电容器等。

**实施例 1 至实施例 13 以及对比例 1 至对比例 2 的负极活性材料制备过程如下：**

1. 将 100 g 的  $\text{SiO}_x$  ( $x$  为 0.5 至 1.5)，石墨粉末（天然石墨的质量见表 1）分散于水中，搅拌 10min 后，加入 200g（碳纳米管质量见表 1，羧甲基纤维素质量分数为 0.6%，其他为溶剂水）的碳纳米管浆料，搅拌 4h。
2. 除去溶剂后得到干燥粉末；
3. 将步骤 2 的干燥粉末在氮气气氛下进行烧结，氮气流量为：0.5 至 1.5 L/min，炉体保持常压，烧结温度为 600℃，烧结时间为 2 小时。

10

表 1 --材料制备具体实施例和对比例

实施例	$\text{SiO}_x/\text{g}$	$\text{SiO}_x$ 平均粒径 ( $\mu\text{m}$ )	天然石 墨/g	天然 石墨 平均 粒径	碳 纳 米 管 /g	碳纳米 管长度 ( $\mu\text{m}$ )	Dv50 (负 极活性材 料) ( $\mu\text{m}$ )	BET ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	方式
1	100	3.1	900	14.8	2	1-15	20.8	1.23	复合 造粒
2	100	3.2	566.6	14	2	1-15	19.4	1.35	复合 造粒
3	100	3.1	400	14.2	2	1-15	18.7	1.43	复合 造粒
4	100	2.9	300	14.5	2	1-15	17.9	1.55	复合 造粒
5	100	3.2	900	14.1	1	1-15	18.5	1.32	复合 造粒
6	100	3.3	900	13.9	2	1-15	19.1	1.49	复合 造粒
7	100	3.1	900	14.8	4	1-15	20.6	1.59	复合 造粒
8	100	3.2	900	6.4	2	1-15	15.6	1.58	复合 造粒
9	100	3.2	900	18	2	1-15	30.3	1.11	复合 造粒
10	100	3	900	6	2	1-15	30	1.15	复合 造粒

11	100	2	900	4.2	2	1-15	6.2	1.24	复合造粒
12	100	14.9	900	30.8	2	1-15	59.3	1.34	复合造粒
13	100	2	900	4.1	2	1-15	6.1	2.23	复合造粒
对比例1	100	3.1	900	5.2	2	1-15	8.5	2.11	复合造粒
对比例2	100	3.0	900	20.2	2	1-15	24.1	1.1	复合造粒
对比例3	100	3.1	900	14.8	0	/	/	/	简单机械混合

注：表 1 中，对比例 3 中简单机械混合指不进行造粒，在制作混浆过程直接加入硅氧化物和石墨以及碳纳米管。

表 1 中的实施例 1 至实施例 13 和对比例 1 和对比例 2 中，因为干燥粉末在氮气气氛下进行烧结工艺的控制，无定形碳的厚度均为 20nm 至 50nm。无定形碳的主要作用是配合碳纳米管增加基体硅氧化物的导电性，同时增强造粒后的硅氧化物和石墨接触，提高界面接触。无定形碳的厚度需控制在 500nm 以下，太厚的无定形碳无法保证离子的传导以及碳纳米管的长程导电性。

测试方法：

10 1、比表面积测试：在恒温低温下，测定不同相对压力时的气体在固体表面的吸附量后，基于布朗诺尔-埃特-泰勒吸附理论及其公式（BET 公式）求得试样单分子层吸附量，从而计算出固体的比表面积。每个  $N_2$  分子的所占据的平均面积  $16.2A^2$ ，称取 1.5 至 3.5g 粉末样品装入 TriStar II 3020 的测试测试样品管中，200 °C 脱气 120 min 后进行测试。

15 2、负极活性材料粒径测试：50ml 洁净烧杯中加入约 0.02g 粉末样品，加入约 20ml 去离子水，再滴加几滴 1% 的表面活性剂，使粉末完全分散于水中，120W 超声清洗机中超声 5 分钟，利用 MasterSizer 2000 测试粒度，即负极活性材料的  $Dv50$ ， $Dv50$  表示材料在体积基准的颗粒分布中，从小粒径侧起、

达到体积累积 50% 的粒径。

3、极片粒度测试（平均粒径）：将极片进行截面 SEM 拍摄，选择 500X 的倍数，选择背散模式，随机挑取 100 个石墨或者硅颗粒测量颗粒中最大直径（颗粒的边界上间隔最远的距离）的平均值，即平均粒径，得到石墨的平均粒径和硅氧化物的平均粒径。

## 全电池评估

### 电芯的制备

将活性物质  $\text{LiCoO}_2$ 、导电炭黑、粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF）按重量比 96.7: 1.7: 1.6 在 N-甲基吡咯烷酮溶剂体系中充分搅拌混合均匀后，涂覆于 Al 箔上烘干、冷压，得到正极。

将实施例中的硅材料按照一定的比例混合设计克容量为 500mAh/g 的混合粉末，将混合负极、导电剂乙炔黑、聚丙烯酸（PAA）按照重量比 95: 1.2: 3.8 在去离子水溶剂体系中充分搅拌混合均匀后，涂覆于 Cu 箔上烘干、冷压，得到负极。以 PE 多孔聚合薄膜作为隔离膜。将正极、隔离膜、负极按顺序叠好，使隔离膜处于阴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，注入配好的电解液并封装，经过化成，脱气，切边等工艺流程得到全电芯。

其中，电芯制备中的电解液的制备方法为：在含水量小于 10 ppm 的环境下，将六氟磷酸锂、氟代碳酸乙烯酯（FEC）与非水有机溶剂（碳酸乙烯酯（EC）：碳酸二甲酯（DMC）：碳酸二乙酯（DEC）=1: 1: 1，重量比）配制成氟代碳酸乙烯酯的重量浓度为 10wt%，表 2 中所有实施例的电芯用的锂盐为六氟磷酸锂，浓度为 1 mol/L。

### 循环测试：

5 测试温度为 25℃ 或 45℃, 以 0.7C 恒流充电到 4.45V, 恒压充电到 0.025C, 静置 5 分钟后以 0.5C 放电到 3.0V。以此步得到的容量为初始容量, 进行 0.7C 充电/0.5C 放电进行循环测试, 然后进行循环充放电, 并记录每一圈循环的放电容量值, 使用下述公式计算循环容量保持率: 循环第 N 圈容量保持率 = (第 N 次循环的放电容量/首次循环的放电容量) × 100%。25℃ 时, 当容量保持率为 90% 时, 记录该保持率下的圈数, 即 25℃ 循环截至到 90% 的圈数; 45℃ 时, 当容量保持率为 80% 时, 记录该保持率下的圈数, 即 45℃ 循环截至到 80% 的圈数。

#### 电芯满充膨胀率测试:

10 用螺旋千分尺测试未进行充放电时初始电芯的厚度 D0, 循环至 400 圈时, 电芯处于满充状态下, 再用螺旋千分尺测试此时电芯的厚度 D1, 根据下述公式计算电池厚度膨胀率  $\varepsilon$ ,  $\varepsilon = (D1 - D0) / D0 \times 100\%$ 。从而获得 25℃ 或 45℃ 循环至 400 圈的电芯膨胀率。

表 2

实施例	25℃ 循环截至到 90% 的圈数	45℃ 循环截至到 80% 的圈数	25℃ 循环至 400 圈的电芯膨胀率	45℃ 循环至 400 圈的电芯膨胀率
1	612	456	7.10%	8.10%
2	603	466	7.20%	8.00%
3	623	452	7.10%	8.20%
4	621	467	7.00%	8.10%
5	619	459	7.90%	9.00%
6	611	467	7.10%	8.30%
7	634	456	6.80%	7.80%
8	601	430	7.45%	8.22%

9	603	431	7.46%	8.25%
10	613	439	8.01%	9.15%
11	607	436	7.89%	8.78%
12	612	455	7.10%	8.30%
13	600	425	8.10%	8.45%
对比例 1	550	410	8.80%	9.90%
对比例 2	561	421	8.40%	9.70%
对比例 3	501	399	10.20%	10.90%

实施例 1 至 4 和对比例 3 对比说明：因为硅颗粒的粒径比石墨小，随着复合颗粒硅含量的增加，复合颗粒的粒径随着有所下降，BET 也有所增加。和对比例 3 对比，虽然硅含量提升，循环依然能够得到改善。因此，选择硅  
5 碳复合物满足以下关系式： $2 \leq b/a < 6$ ，其中 a 表示硅氧化物的平均粒径，b 表示石墨的平均粒径，合适粒径范围的硅氧和石墨循环得到了改善，25℃循环循环至 400 圈的电芯膨胀率和 45℃循环循环至 400 圈的电芯膨胀率也得到了改善。

实施例 5 至实施例 7 和对比例 3 对比说明：随着碳纳米管含量的增加，  
10 复合颗粒的粒径随之有所增大，比表面积也有所增大。和对比例 3 对比，循环依然能够得到显著改善。

实施例 8 至实施例 9 和对比例 1 至 3 对比说明：硅和石墨粒径需要满足关系式  $2 \leq b/a < 6$ ，才能达到合适的造粒粒径和更好的循环改善。

实施例 10 至实施例 11 和对比例 3 对比说明：复合造粒的复合颗粒的粒  
15 径需要满足关系式  $a+b \leq c \leq 5b$ ，才能达到合适的造粒粒径和更好的循环改善。

实施例 12 至实施例 13 和对比例 3 对比说明：负极活性材料的 Dv50（中

位粒径)需满足 6.1 $\mu\text{m}$  至 60 $\mu\text{m}$ , 才能得到合适的负极活性材料和更好的循环性能。

在实施例 7 的基础上, 保持其他条件不变, 仅进一步的改变锂盐, 具体的锂盐浓度见表 3。

5

表 3

	电解液			测试	
	LiFSI (mol/L)	LiPF <sub>6</sub> (mol/L)	LiFSI 与 LiPF <sub>6</sub> 质量比	45°C 循环截至到 80% 的圈数	45°C 循环至 400 圈的电芯膨胀率
实施例 7	0	1	0	456	7.80%
实施例 14	0.05	1	0.062	463	7.1%
实施例 15	1	1	1.231	480	6.4%
实施例 16	1	0.3	4.105	473	7.0%

注: LiFSI 摩尔质量为 187.07g/mol, LiPF<sub>6</sub> 摩尔质量为 151.91g/mol。

实施例 14 至 16 与实施例 7 相比, 不同的仅仅是加入了锂盐双(氟磺酰基)酰亚胺锂(LiFSI), 通过调控与 LiFSI 与 LiPF<sub>6</sub> 的质量比, 改善了电芯循环性能和膨胀性能, 这主要是因为, 负极材料中的硅碳复合物和电解液中锂盐相互作用, 改善负极和电解液之间的接触, 从而改善其循环性能。

10

虽然已经说明和描述了本发明的一些示例性实施方式, 然而本发明不限于所公开的实施方式。相反, 本领域普通技术人员将认识到, 在不脱离如所附权利要求中描述的本发明的精神和范围的情况下, 可对所描述的实施方式进行一些修饰和改变。

15

## 权利要求书

1. 一种负极活性材料，包括硅碳复合物，其中，所述硅碳复合物包括硅氧化物和石墨，所述硅氧化物的通式为  $\text{SiO}_x$ ， $0.5 \leq x \leq 1.6$ ，所述硅碳复合物满足以下关系式： $2 \leq b/a < 6$ ，其中 a 表示硅氧化物的平均粒径，b 表示石墨的平均粒径。

2. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料，其中，a 为  $2\mu\text{m}$  至  $6\mu\text{m}$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料，其中，b 为  $4.1\mu\text{m}$  至  $30\mu\text{m}$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料，其中，c 表示负极活性材料的  $D_{v50}$ ，c 为  $6.1\mu\text{m}$  至  $60\mu\text{m}$ 。

5. 根据权利要求 4 所述的负极活性材料，其中，所述负极活性材料满足以下关系式： $a+b \leq c \leq 5b$ 。

6. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料，其中，所述负极活性材料还包括位于所述硅碳复合物表面的保护层，所述保护层包括碳纳米管、无定形碳或石墨烯中的至少一种。

7. 根据权利要求 6 所述的负极活性材料，其中，满足如下条件 (i) 至 (iii) 中至少一者；

(i) 所述保护层包括第一保护物和第二保护物，第一保护物包括碳纳米管、无定形碳或石墨烯中的至少一种，第二保护物包括碳纳米管、无定形碳或石墨烯中的至少一种；

(ii) 所述碳纳米管的管长为 d， $1\mu\text{m} \leq d \leq 15\mu\text{m}$ ；

(iii) 基于负极活性材料，所述保护层的质量分数为 0.05% 至 5%。

8. 根据权利要求 6 所述的负极活性材料，其中，所述保护层包括第一保护物和第二保护物，所述第一保护物的厚度为 20nm 至 300nm，所述第二保护物的厚度为 20nm 至 500nm。

9. 根据权利要求 1 所述的负极活性材料，其中，满足如下条件 (a) 至 (b)

中至少一者：

(a) 所述负极活性材料的比表面积为  $1\text{m}^2/\text{g}$  至  $50\text{m}^2/\text{g}$ ;

(b) 基于负极活性材料，所述硅氧化物的质量分数为 5%至 50%，所述石墨的质量分数为 25%至 93.5%。

5            10. 一种电化学装置，其包括负极、电解液、隔离膜和正极，所述负极包含如权利要求 1 所述的负极活性材料。

11. 根据权利要求 10 所述的电化学装置，其中，所述电解液还包括锂盐，所述锂盐包括双（氟磺酰基）酰亚胺锂和六氟磷酸锂。

10           12. 根据权利要求 11 所述的电化学装置，其中，所述锂盐的浓度为  $1\text{mol/L}$  至  $2\text{mol/L}$ 。

13. 根据权利要求 11 所述的电化学装置，其中，所述双（氟磺酰基）酰亚胺锂和六氟磷酸锂的质量比为 0.06 至 5。

14. 一种电子装置，其包含如权利要求 10 至 13 任一所述的电化学装置。

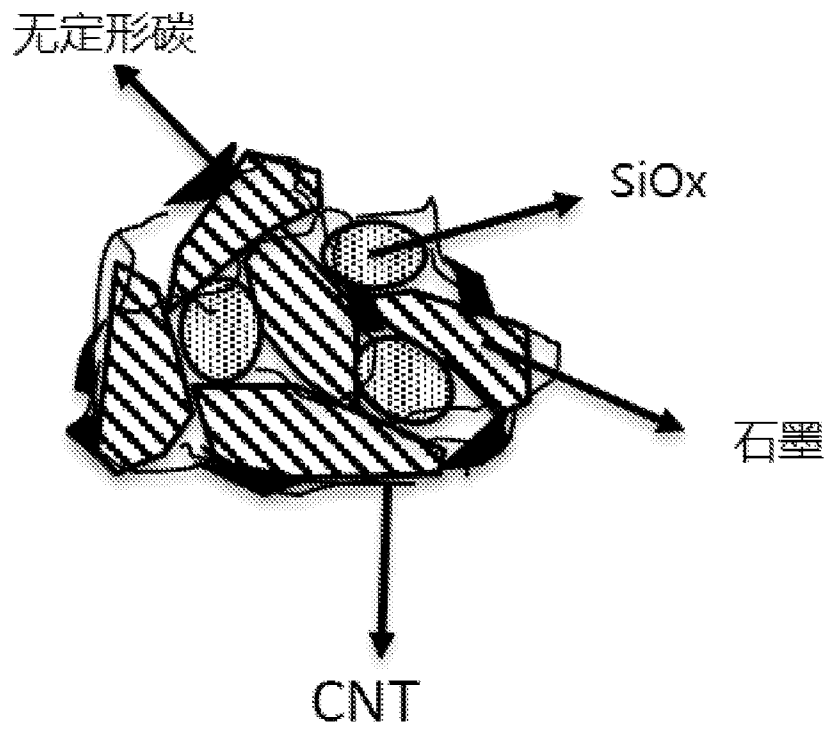


图 1

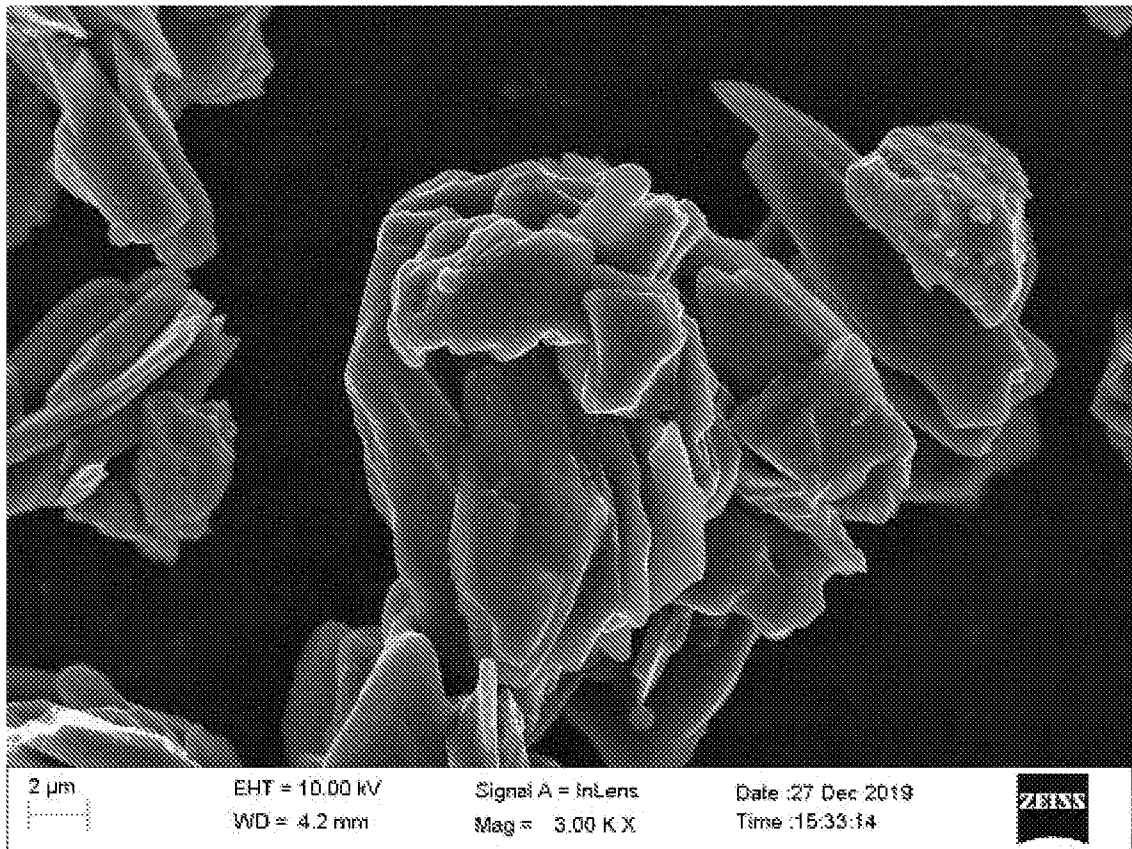


图 2



图 3

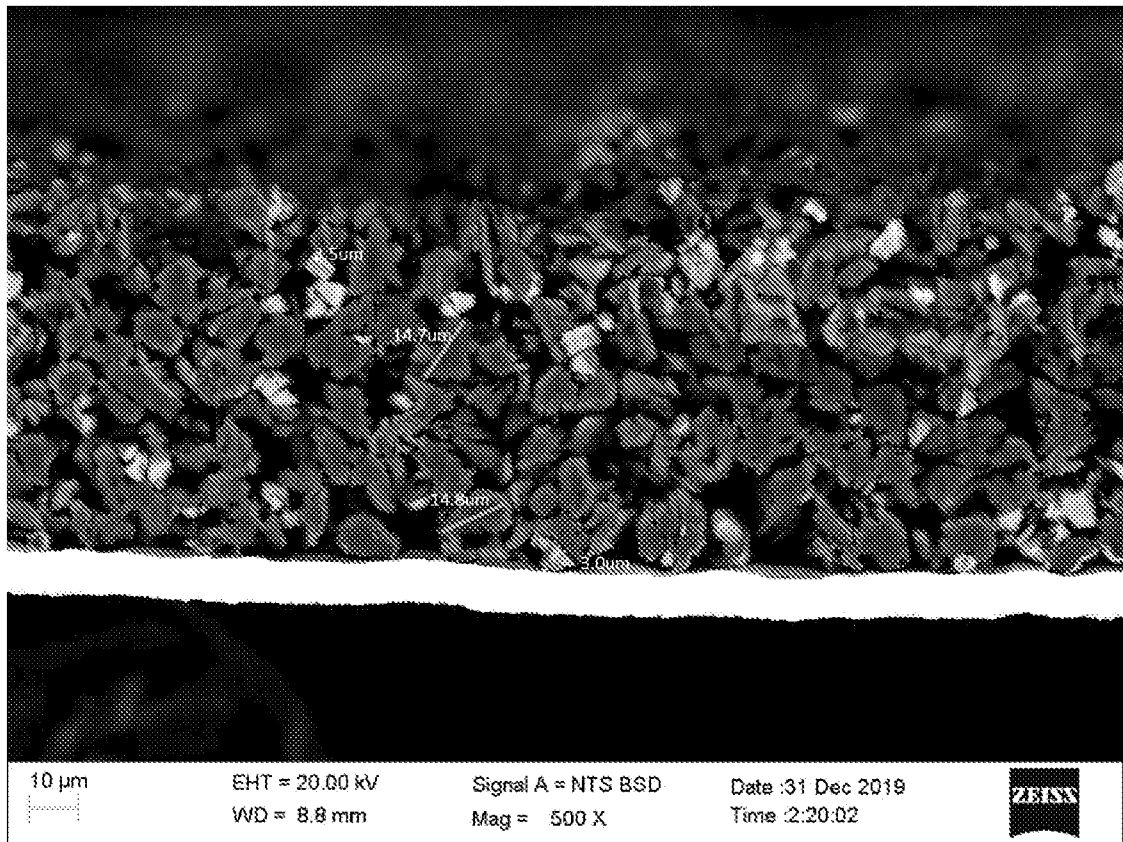


图 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/104552

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNABS; CNTXT; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; ISI; CNKI: 硅, 氧, 石墨, 碳, 炭, 粒径, 尺寸, 粒度, 直径, 中位径, silica, silicon, +oxide?, SiO+, Si, O, graphite, carbon+, diameter?, size, D50, Dv50		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112820869 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 18 May 2021 (2021-05-18) claims 1-10, description paragraphs [0006]-[0138]	1-10, 14
A	JP 2015046221 A (PANASONIC CORP.) 12 March 2015 (2015-03-12) description, paragraphs [0027]-[0076]	1-14
A	CN 110998926 A (IMERYS GRAPHITE & CARBON SWITZERLAND LTD.) 10 April 2020 (2020-04-10) entire document	1-14
A	CN 110828811 A (TIANJIN B&M SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 February 2020 (2020-02-21) entire document	1-14
A	CN 102893430 A (HITACHI MAXELL ENERGY LTD.) 23 January 2013 (2013-01-23) entire document	1-14
<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
06 September 2021		23 September 2021
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/CN2021/104552**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)	
CN	112820869	A	18 May 2021	None		
JP	2015046221	A	12 March 2015	WO	2013099280 A1	04 July 2013
CN	110998926	A	10 April 2020	WO	2019016395 A1	24 January 2019
				US	2020148545 A1	14 May 2020
				JP	2020527283 A	03 September 2020
				EP	3656008 A1	27 May 2020
				KR	20200033266 A	27 March 2020
CN	110828811	A	21 February 2020	None		
CN	102893430	A	23 January 2013	US	2013136988 A1	30 May 2013
				JP	5615926 B2	29 October 2014
				KR	20200045018 A	29 April 2020
				CN	102893430 B	25 November 2015
				KR	20130096637 A	30 August 2013
				KR	20180088519 A	03 August 2018
				US	9537139 B2	03 January 2017
				WO	2012018035 A1	09 February 2012
				KR	2106148 B1	29 April 2020
				KR	2183171 B1	25 November 2020
				KR	2106151 B1	29 April 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/104552

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)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>B. 检索领域</b></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>CNABS;CNTXT;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;ISI;CNKI: 硅, 氧, 石墨, 碳, 炭, 粒径, 尺寸, 粒度, 直径, 中位径, silica, silicon, +oxide?, Si0+, Si, 0, graphite, carbon+, diameter?, size, D50, Dv50</p>																				
<p><b>C. 相关文件</b></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>PX</td> <td>CN 112820869 A (宁德新能源科技有限公司) 2021年 5月 18日 (2021 - 05 - 18) 权利要求1-10, 说明书第[0006]-[0138]段</td> <td>1-10、14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2015046221 A (PANASONIC CORP) 2015年 3月 12日 (2015 - 03 - 12) 说明书第[0027]-[0076]段</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110998926 A (英默里斯石墨及活性炭瑞士有限公司) 2020年 4月 10日 (2020 - 04 - 10) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110828811 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2020年 2月 21日 (2020 - 02 - 21) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102893430 A (日立麦克赛尔能源株式会社) 2013年 1月 23日 (2013 - 01 - 23) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 112820869 A (宁德新能源科技有限公司) 2021年 5月 18日 (2021 - 05 - 18) 权利要求1-10, 说明书第[0006]-[0138]段	1-10、14	A	JP 2015046221 A (PANASONIC CORP) 2015年 3月 12日 (2015 - 03 - 12) 说明书第[0027]-[0076]段	1-14	A	CN 110998926 A (英默里斯石墨及活性炭瑞士有限公司) 2020年 4月 10日 (2020 - 04 - 10) 全文	1-14	A	CN 110828811 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2020年 2月 21日 (2020 - 02 - 21) 全文	1-14	A	CN 102893430 A (日立麦克赛尔能源株式会社) 2013年 1月 23日 (2013 - 01 - 23) 全文	1-14
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 112820869 A (宁德新能源科技有限公司) 2021年 5月 18日 (2021 - 05 - 18) 权利要求1-10, 说明书第[0006]-[0138]段	1-10、14																		
A	JP 2015046221 A (PANASONIC CORP) 2015年 3月 12日 (2015 - 03 - 12) 说明书第[0027]-[0076]段	1-14																		
A	CN 110998926 A (英默里斯石墨及活性炭瑞士有限公司) 2020年 4月 10日 (2020 - 04 - 10) 全文	1-14																		
A	CN 110828811 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2020年 2月 21日 (2020 - 02 - 21) 全文	1-14																		
A	CN 102893430 A (日立麦克赛尔能源株式会社) 2013年 1月 23日 (2013 - 01 - 23) 全文	1-14																		
<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>“&amp;” 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2021年 9月 6日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2021年 9月 23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>受权官员</p> <p>王臻</p> <p>电话号码 (86-512) 88996049</p>																		

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/104552

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	112820869	A	2021年 5月 18日	无			
JP	2015046221	A	2015年 3月 12日	WO	2013099280	A1	2013年 7月 4日
CN	110998926	A	2020年 4月 10日	WO	2019016395	A1	2019年 1月 24日
				US	2020148545	A1	2020年 5月 14日
				JP	2020527283	A	2020年 9月 3日
				EP	3656008	A1	2020年 5月 27日
				KR	20200033266	A	2020年 3月 27日
CN	110828811	A	2020年 2月 21日	无			
CN	102893430	A	2013年 1月 23日	US	2013136988	A1	2013年 5月 30日
				JP	5615926	B2	2014年 10月 29日
				KR	20200045018	A	2020年 4月 29日
				CN	102893430	B	2015年 11月 25日
				KR	20130096637	A	2013年 8月 30日
				KR	20180088519	A	2018年 8月 3日
				US	9537139	B2	2017年 1月 3日
				WO	2012018035	A1	2012年 2月 9日
				KR	2106148	B1	2020年 4月 29日
				KR	2183171	B1	2020年 11月 25日
				KR	2106151	B1	2020年 4月 29日