

# (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  
2023年2月16日 (16.02.2023)



(10) 国际公布号  
**WO 2023/016047 A1**

(51) 国际专利分类号:  
*H01M 4/134* (2010.01) *H01M 4/38* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/094963

(22) 国际申请日: 2022年5月25日 (25.05.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202110924294.7 2021年8月12日 (12.08.2021) CN

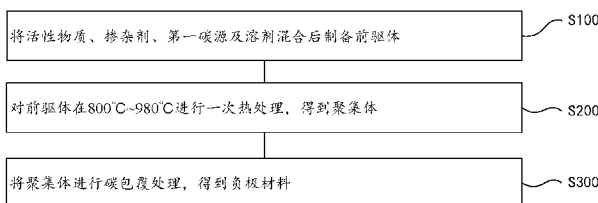
(71) 申请人: 贝特瑞新材料集团股份有限公司(BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。 惠州市鼎元新能源科技有限公司(DINGYUAN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省惠州市惠阳区镇隆镇黄洞村湖洋

坑地段(贝特瑞新材料科技公司厂区内)高温煅烧车间, Guangdong 516227 (CN)。

(72) 发明人: 何鹏(HE, Peng); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。 肖称茂(XIAO, Chengmao); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。 郭铿明(GUO, Eming); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。 任建国(REN, Jianguo); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。 贺雪琴(HE, Xueqin); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, LITHIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 负极材料及其制备方法、锂离子电池



S100 Mix an active substance, a doping agent, a first carbon source and a solvent to prepare a precursor  
S200 Perform a one-step heat treatment on the precursor at 800°C-980°C to obtain an aggregate  
S300 Perform a carbon coating treatment on the aggregate to obtain a negative electrode material

图 1

(57) Abstract: A negative electrode material and a preparation method therefor, and a lithium ion battery. The negative electrode material includes an aggregate. The aggregate includes an active substance, a carbon material and a doping element. The carbon material is shown in the Raman diagram obtained by Raman spectroscopy using a measurement light source at a wavelength of 532 nm. A G band is observed at 1530 cm<sup>-1</sup> to 1630 cm<sup>-1</sup>, a D band is observed at 1280 cm<sup>-1</sup> to 1380 cm<sup>-1</sup>, and the ratio I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub> of the peak intensity I<sub>D</sub> of the D band to the peak intensity I<sub>G</sub> of the G band is 1-2.5. The first time efficiency of the negative electrode material is significantly improved, and the stability of the cycle performance is greatly improved.

(57) 摘要: 一种负极材料及其制备方法、锂离子电池, 负极材料包括聚集体, 聚集体包括活性物质、碳材料及掺杂元素, 碳材料在使用波长为532nm的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出, 在1530cm<sup>-1</sup>至1630cm<sup>-1</sup>观察到G带和在1280cm<sup>-1</sup>至1380cm<sup>-1</sup>观察到D带, 并且D带的峰强度I<sub>D</sub>与G带的峰强度I<sub>G</sub>之间的比值I<sub>D</sub>/I<sub>G</sub>为1~2.5。负极材料的首次效率得到显著提升, 循环性能稳定性有较大提升。



WO 2023/016047 A1

技术工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。

(74) 代理人: 北京汇思诚业知识产权代理有限公司 (UNI-INTEL PATENT AND TRADEMARK LAW FIRM); 中国北京市朝阳区建国门外大街永安东里甲3号通用国际中心A座3层, Beijing 100022 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, 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, 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))。

## 负极材料及其制备方法、锂离子电池

本申请要求于 2021 年 08 月 12 日提交中国专利局，申请号为 2021109242947，申请名称为“负极材料及其制备方法、锂离子电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

### 技术领域

本申请涉及负极材料技术领域，具体地讲，尤其涉及负极材料及其制备方法、锂离子电池。

### 背景技术

近年来，锂离子电池由于具备能量密度大、输出功率高、循环寿命长和环境污染小等优点而被广泛应用于电动汽车以及消费类电子产品中。如硅碳负极材料已经部分应用于动力类等领域，但是，全电池应用中对负极首次效率要求比较高。当前石墨负极首次效率普遍在 93% 以上，硅负极材料首次效率通常在 80%~85% 左右，在成品电池设计的时候导致负极克容量发挥差。需要通过一些手段来提高首次效率，比如负极预锂等技术，但是现有补锂手段工艺复杂、危险性大以及对设备要求高，需要通过其他的方法提高硅基材料的首次效率，因此限制了硅负极的进一步应用。

因此，如何提高首次效率的同时简化工艺、降低成本是目前急需解决的问题。

### 申请内容

本申请为了克服上述缺陷，提供负极材料及其制备方法、锂离子电池，有利于提高负极材料的首次效率，该制备方法可简化工艺、降低制作成本。

第一方面，本申请实施例提供一种负极材料，包括聚集体，所述聚集体包括活性物质、碳材料及掺杂元素；所述碳材料在使用波长为 532nm 的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在  $1530\text{cm}^{-1}$  至  $1630\text{cm}^{-1}$  观察到 G 带和在  $1280\text{cm}^{-1}$  至  $1380\text{cm}^{-1}$  观察到 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 1~2.5。

第二方面，本申请实施例提供一种负极材料，包括聚集体，所述聚集体包括活性物质、碳材料及掺杂元素，所述掺杂元素能够诱导所述碳材料产生路易斯酸活性位点，至少部分所述活性物质通过所述路易斯酸活性位点与所述碳材料结合。

在一种可行的实施方式中，所述掺杂元素包括氟、氮及磷中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述活性物质及碳材料中的至少一种含有所述掺杂元素。

在一种可行的实施方式中，所述掺杂元素分布于所述活性物质的表面和/或内部。

在一种可行的实施方式中，所述掺杂元素分布于所述碳材料的表面和/或内部。

在一种可行的实施方式中，所述掺杂元素在所述聚集体中的含量为50ppm~20000ppm。

在一种可行的实施方式中，所述碳材料之间形成有孔隙，至少部分所述活性物质填充于所述孔隙。

在一种可行的实施方式中，所述碳材料的孔容 $\geq 0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 。

在一种可行的实施方式中，所述活性物质分布于碳材料之间或表面。

在一种可行的实施方式中，所述活性物质包括活性粒子。

在一种可行的实施方式中，所述活性物质包括Li、Na、K、Sn、Ge、Si、Fe、Mg、Ti、Zn、Al、P、Cu及 $\text{SiO}_x$ 中的至少一种，其中， $0 < x \leq 2$ 。

在一种可行的实施方式中，所述活性物质的中值粒径为1nm~300nm。

在一种可行的实施方式中，所述碳材料包括结晶碳、非晶碳、人造石墨、天然石墨、软碳、硬碳、无定形碳、碳纳米管、碳纤维及石墨烯中至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述活性物质与所述碳材料的质量比为(90~10):(10~90)。

在一种可行的实施方式中，所述聚集体还包括金属氧化物。

在一种可行的实施方式中，至少部分所述金属氧化物填充于所述碳材料之间的孔隙中。

在一种可行的实施方式中，所述金属氧化物的化学通式为 $\text{M}_x\text{O}_y$ ， $0.2 \leq y/x \leq 3$ ，其中，M包括Sn、Ge、Si、Fe、Cu、Ti、Na、Mg、Al、Ca及Zn中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述金属氧化物包括 $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、

MgO、SiO<sub>2</sub> 和 CuO 中的任意一种。

在一种可行的实施方式中，所述活性物质与所述金属氧化物的质量比为 (30~100) : (0.5~10)。

在一种可行的实施方式中，所述金属氧化物呈片状和/或长条状。

在一种可行的实施方式中，所述金属氧化物的长径比值大于 2。

在一种可行的实施方式中，所述金属氧化物与金属氧化物之间的最短距离  $\geq$  100nm。

在一种可行的实施方式中，所述聚集体还包括导电增强剂。

在一种可行的实施方式中，至少部分所述导电增强剂填充于所述碳材料之间的孔隙中。

在一种可行的实施方式中，所述导电增强剂包括合金材料及导电碳中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述导电增强剂包括合金材料及导电碳中的至少一种，所述导电碳包括碳纳米管、碳纤维和石墨纤维中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述导电增强剂的电导率为  $10^0$  S/m ~  $10^8$  S/m。

在一种可行的实施方式中，所述导电增强剂呈片状和/或长条状。

在一种可行的实施方式中，所述导电增强剂与所述活性物质的质量比为 (0.01~15) : (50~100)。

在一种可行的实施方式中，所述导电增强剂的长径比为 2~5000。

在一种可行的实施方式中，所述负极材料还包括包覆所述聚集体的至少部分表面的碳层。

在一种可行的实施方式中，所述碳层的材料包括无定形碳。

在一种可行的实施方式中，所述碳层的厚度为 10nm~5000nm。

在一种可行的实施方式中，所述聚集体与所述碳层的质量比为 (90~10) : (10~90)。

在一种可行的实施方式中，所述负极材料还包括形成于所述活性物质至少部分表面的氧化层。

在一种可行的实施方式中，所述氧化层的厚度为 1 nm ~100nm。

在一种可行的实施方式中，所述氧化层具有孔隙。

在一种可行的实施方式中，所述负极材料的中值粒径为  $0.5\mu\text{m}\sim 30\mu\text{m}$ 。

在一种可行的实施方式中，所述负极材料的比表面积为  $\leq 10\text{m}^2/\text{g}$ 。

在一种可行的实施方式中，所述聚集体的孔隙率  $\leq 10\%$ 。

在一种可行的实施方式中，所述聚集体的耐压硬度  $\geq 100\text{MPa}$ 。

在一种可行的实施方式中，所述聚集体密度满足以下关系： $(\rho_1-\rho_2)/\rho_2\leq 5\%$ ，其中  $\rho_1$  为聚集体的测试密度， $\rho_2$  为聚集体的平均密度，所述  $\rho_2$  为聚集体中各组分在聚集体中的质量百分含量\*各组分的理论密度的值的总和。

第三方面，本申请实施例提供一种负极材料的制备方法，所述方法包括以下步骤：

将活性物质、掺杂剂、第一碳源和溶剂混合后制备前驱体；及

对所述前驱体在  $800^\circ\text{C}\sim 980^\circ\text{C}$  进行一次热处理，得到聚集体。

在一种可行的实施方式中，所述活性物质包括 Li、Na、K、Sn、Ge、Si、Fe、Mg、Ti、Zn、Al、P、Cu 及  $\text{SiO}_x$  中的至少一种，其中， $0 < x \leq 2$ 。

在一种可行的实施方式中，所述掺杂剂包括氟源、磷源及氮源中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述掺杂剂包括氟源、磷源及氮源中的至少一种，所述氟源包括氟化物，所述氟化物包括氟化氢、氟化锂、氟化铵、氟化钾、氟化铝、氟化镁、氟化钠、氟化钙、四丁基氟化铵、三乙基甲氧甲基氟化铵、氟硼酸铵及四丁基氟硼酸铵中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述掺杂剂包括氟源、磷源及氮源中的至少一种，所述磷源包括三苯基磷、四苯基溴化磷、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸钠、磷化氢、磷酸钠、亚磷酸钠、单质磷、磷酸氢钠、磷酸二氢钠、亚磷酸氢钠及磷酸中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述掺杂剂包括氟源、磷源及氮源中的至少一种，所述氮源包括氨气、氯化铵、碳酸铵、碳酸氢铵、尿素、硫脲、氮化锂、三聚氰胺及水合肼中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述第一碳源包括蔗糖、葡萄糖、聚乙烯、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚苯胺、环氧树脂、酚醛树脂、糠醛树脂、丙烯酸树脂、聚环氧乙烷、聚偏氯乙烯、聚丙烯腈、聚氯乙烯及沥青中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述活性物质、掺杂剂和第一碳源的质量比为

(30~120): (0.9~20): (10~50)。

在一种可行的实施方式中，所述溶剂包括有机溶剂。

在一种可行的实施方式中，所述溶剂包括有机溶剂，所述有机溶剂包括乙醇、乙二醇、丙醇、丁醇及正戊醇中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述将活性物质、掺杂剂、第一碳源和溶剂混合的步骤具体为：将所述活性物质分散在溶剂中再加入掺杂剂和第一碳源。

在一种可行的实施方式中，所述将活性物质、掺杂剂、第一碳源和溶剂混合的步骤中还加入了添加剂。

在一种可行的实施方式中，所述添加剂包括表面活性剂及偶联剂中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述添加剂包括表面活性剂，所述表面活性剂包括正十八酸、月桂酸、聚丙烯酸、十二烷基苯磺酸钠、正二十酸、棕榈酸、十四烷酸、十一烷酸、十六烷基三甲基溴化胺及聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述添加剂包括偶联剂，所述偶联剂包括硅烷偶联剂，所述硅烷偶联剂包括  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷及  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述添加剂与活性物质的质量比为 (0.01~5): (50~100)。

在一种可行的实施方式中，所述将活性物质、掺杂剂、第一碳源和溶剂混合的步骤中还加入了金属氧化物及导电增强剂中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述金属氧化物的化学通式为  $M_xO_y$ ， $0.2 \leq y/x \leq 3$ ，其中，M 包括 Sn、Ge、Si、Fe、Cu、Ti、Na、Mg、Al、Ca 及 Zn 中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述金属氧化物呈片状和/或长条状。

在一种可行的实施方式中，所述金属氧化物的长径比大于 2。

在一种可行的实施方式中，所述金属氧化物与活性物质的质量比为 (0.5~10): (30~100)。

在一种可行的实施方式中，所述导电增强剂与活性物质的质量比为 (0.01~15): (50~100)。

在一种可行的实施方式中，所述导电增强剂的电导率为  $10^0$  S/m~ $10^8$  S/m。

在一种可行的实施方式中，所述导电增强剂呈片状和/或长条状。

在一种可行的实施方式中，所述导电增强剂的长径比为 2~5000。

在一种可行的实施方式中，所述导电增强剂包括合金材料及导电碳中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述制备所述前驱体的步骤还包括将活性物质、掺杂剂、第一碳源、溶剂混合后进行分散处理和干燥处理中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述分散处理包括机械搅拌、超声分散及研磨分散中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述干燥处理的温度为 30°C~400°C。

在一种可行的实施方式中，所述干燥处理的时间为 1h~15h。

在一种可行的实施方式中，所述前驱体进行一次热处理之前，还包括对所述前驱体进行密实化处理，使得所述聚集体的孔隙率 $\leq 10\%$ 且耐压硬度 $\geq 100\text{MPa}$ 。

在一种可行的实施方式中，所述密实化处理包括融合处理、混捏挤压处理、模压处理、等静压处理及浸渍处理中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述密实化处理包括融合处理、混捏挤压处理、模压处理、等静压处理及浸渍处理中的至少一种，所述融合处理为机械融合。

在一种可行的实施方式中，所述密实化处理包括融合处理、混捏挤压处理、模压处理、等静压处理及浸渍处理中的至少一种，所述融合处理为机械融合，所述机械融合所用的融合机的转速为 500 r/min~3000r/min。

在一种可行的实施方式中，所述密实化处理包括融合处理、混捏挤压处理、模压处理、等静压处理及浸渍处理中的至少一种，所述融合处理为机械融合，所述机械融合所用的融合机刀具间隙宽度为 0.01 cm~0.5cm。

在一种可行的实施方式中，所述密实化处理包括融合处理、混捏挤压处理、模压处理、等静压处理及浸渍处理中的至少一种，所述融合处理为机械融合，所述机械融合时间至少为 0.5h。

在一种可行的实施方式中，所述一次热处理的时间为 1 h~5h。

在一种可行的实施方式中，所述一次热处理在第一保护性气氛中进行。

在一种可行的实施方式中，所述一次热处理在第一保护性气氛中进行，所述第一

保护性气氛的气体包括氮气、氦气、氩气、氙气及氪气中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述方法还包括对所述聚集体进行碳包覆处理。

在一种可行的实施方式中，所述碳包覆处理的步骤包括：将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理。

在一种可行的实施方式中，所述碳包覆处理的步骤包括：将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理，所述第二碳源包括蔗糖、葡萄糖、聚乙烯、聚乙烯醇、乙二醇、聚苯胺、环氧树脂、酚醛树脂、糠醛树脂、丙烯酸树脂、聚环氧乙烷、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚氯乙烯及沥青中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述碳包覆处理的步骤包括：将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理，所述聚集体与所述第二碳源的质量比为(20~100):(10~80)。

在一种可行的实施方式中，所述碳包覆处理的步骤包括：将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理，所述二次热处理的温度为800°C~900°C。

在一种可行的实施方式中，所述碳包覆处理的步骤包括：将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理，所述二次热处理的时间为1h~5h。

在一种可行的实施方式中，所述碳包覆处理的步骤包括：将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理，所述二次热处理在第二保护性气氛中进行。

在一种可行的实施方式中，所述碳包覆处理的步骤包括：将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理，所述二次热处理在第二保护性气氛中进行，所述第二保护性气氛的气体包括氮气、氦气、氩气、氙气及氪气中的至少一种。

在一种可行的实施方式中，所述碳包覆处理的步骤包括：将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理，所述二次热处理后，还进行粉碎、筛分和除磁中的至少一种；

在一种可行的实施方式中，所述碳包覆处理的步骤包括：将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理，所述二次热处理后，还进行粉碎、筛分和除磁中的至少一种，所述筛分的目数为 $\geq 500$ 目。

第四方面，本申请实施例提供一种锂离子电池，所述锂离子电池包含第一方面或第二方面所述的负极材料，或第三方面所述的制备方法制得的负极材料。

本申请的技术方案至少具有以下有益的效果：掺杂元素加入可以促进碳材料的与活性物质的结合，此外可以提升碳材料的石墨化度，从而提高导电性。掺杂元素在

碳材料中诱导产生了具有高活性和选择性的活性位点，这些活性位点一方面更加容易与活性物质表面结合，形成更加稳固的连接；另一方面，由于活性增加，能垒降低，碳原子的重排阻力降低，在高温热处理过程中更加容易形成有序排列，表现为局部短程有序度增加，石墨化度得到部分提高。

本申请提供的制备方法操作简单，能够适用于扩大化生产，制备得到负极材料能够有效提高锂电池充放电循环的稳定性，有效降低负极材料的膨胀率。

## 附图说明

图 1 为一实施方式的负极材料的制备方法流程图。

## 具体实施方式

为了更好的理解本申请的技术方案，下面结合附图对本申请实施例进行详细描述。

应当明确，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其它实施例，都属于本申请保护的范围。

在本申请实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的，而非旨在限制本申请。在本申请实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”、“所述”和“该”也旨在包括多数形式，除非上下文清楚地表示其它含义。

应当理解，本文中使用的术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A 和/或 B，可以表示：单独存在 A，同时存在 A 和 B，单独存在 B 这三种情况。另外，本文中字符“/”，一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

一实施方式的负极材料，包括聚集体，聚集体包括活性物质、碳材料及掺杂元素，碳材料在使用波长为 532nm 的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在  $1530\text{cm}^{-1}$  至  $1630\text{cm}^{-1}$  观察到 G 带和在  $1280\text{cm}^{-1}$  至  $1380\text{cm}^{-1}$  观察到 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 1~2.5。

本实施方式的掺杂元素在碳材料中诱导产生了具有高活性和选择性的活性位点，

这些活性位点一方面更加容易与活性物质表面结合，形成更加稳固的连接；另一方面，由于活性增加，能垒降低，碳原子的重排阻力降低，在高温热处理过程中更加容易形成有序排列，表现为局部短程有序度增加，石墨化度得到部分提高，从而提高碳材料导电性。

具体地， $I_D/I_G$  可以为 1、1.2、1.5、1.7、1.8、2、2.1、2.2 或 2.5，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。优选地， $I_D/I_G$  为 1.7~2.3，石墨化度在此范围内的碳材料具有较好的电子导电性。

一实施方式的负极材料，包括聚集体，聚集体包括活性物质、碳材料及掺杂元素，掺杂元素能够诱导碳材料产生路易斯酸活性位点，至少部分活性物质通过路易斯酸活性位点与所述碳材料结合。

掺杂元素加入可以促进碳材料的与活性物质的结合，此外可以提升碳材料的石墨化度，从而提高导电性。该掺杂元素和碳原子的电负性差异极大，掺杂元素的引入使得碳原子的电荷分布不均，产生路易斯酸位点，在碳材料中诱导产生了具有高活性和选择性的活性位点，这些活性位点一方面更加容易与活性物质表面结合，形成更加稳固的连接。基于该原理，掺杂元素越趋近于碳材料或活性物质的表面，越容易诱导碳材料产生路易斯酸位点。

需要说明的是，掺杂元素是以原子形式存在于聚集体中，可以采用透射电镜和高角度环形暗场扫描透射电镜观察到原子形式的掺杂元素。

在一些实施方式中，掺杂元素包括氟、氮及磷中的至少一种；可以理解，掺杂元素可以为氟、氮或磷；也可以是氟、氮的组合或氟、磷的组合或氮、磷的组合；也可以同时含有氟、氮及磷。

在一些实施方式中，掺杂元素在聚集体中的含量为 50ppm~20000ppm。掺杂元素的含量具体可以为 50ppm、100ppm、500ppm、1000ppm、2000ppm、4000ppm、5000ppm、10000ppm、20000ppm 等等；当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。在此范围内，能够有效提升碳材料的石墨化度，有利于提高活性物质的界面的稳定性，进而提高材料的循环稳定性；负极材料的首次效率、膨胀率、循环寿命均得到改善。掺杂元素含量可以通过离子色谱法、成分分析法或能谱分析法（EDX 分析法）等测试方法获得。

在一些实施方式中，活性物质及碳材料中的至少一种含有掺杂元素。

在一些实施方式中，掺杂元素分布于活性物质的表面和/或内部。当掺杂元素位于分布活性物质的内部时，部分的掺杂元素取代材料晶体结构中的原子，并与邻近的原子形成价键，部分掺杂元素分布在晶体结构中的晶格缺陷中。如 Si 材料，氟元素取代硅晶体结构中的硅原子，并与邻近的硅原子形成氟-硅键，也可以是分布在硅基材料晶体结构的晶格缺陷中。

在另一些实施方式中，掺杂元素分布于碳材料的表面和/或内部。当掺杂元素位于分布碳材料的内部时，部分的掺杂元素取代碳材料晶体结构中的原子，并与邻近的碳原子形成价键，部分掺杂元素分布在碳晶体结构中的晶格缺陷中。

当然，在一些实施方式中，掺杂元素既分布于活性物质的表面和/或内部，还分布于碳材料的表面和/或内部。

需要说明的是，由于掺杂元素掺杂含量极低，不足以构成长程有序结构，不会使材料本身的晶体结构产生大的改变，从而能够更好地保持材料的结构稳定性。

在一些实施方式中，在聚集体中，活性物质分布于碳材料之间或表面，优选地，活性物质均匀分散在碳材料中。

在一些实施方式中，碳材料之间形成有孔隙，孔隙中填充有至少部分活性物质；这种填充的方式能够有效的利用碳材料之间形成的孔隙，使得分散在孔隙中的活性物质在充放电发生体积变化时具有一定的形变空间，降低了因为体积变化造成的应力的破坏。

在一些实施方式中，碳材料的孔容  $\geq 0.35\text{cm}^3/\text{g}$ 。其中碳材料的孔容包括碳材料与碳材料之间形成的孔隙结构的孔容以及多孔碳材料（碳材料本身多孔结构）的孔容。具备不低于  $0.35\text{cm}^3/\text{g}$  孔容大小，一方面内部存在的孔隙可以很好地容纳活性物质，为活性物质的膨胀预留空间；另一方面适当的孔容可以在后续的碳包覆过程中，为表面包覆的碳渗透提供更多的通道，有利于碳的包覆。碳材料的孔容通过气体吸附 BET 方法进行测试。

在一些实施方式中，活性物质包括活性粒子。

在一些实施方式中，活性物质指的是可以与锂反应，进行脱嵌锂的物质。具体地，活性物质包括 Li、Na、K、Sn、Ge、Si、Fe、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ )、Mg、Ti、Zn、Al、P 及

Cu 中的至少一种；活性物质可以是金属单质。在一些实施方式中，活性物质具体可以是 Si 颗粒、Sn 颗粒、Ge 颗粒、Al 颗粒，在另外的一些实施方式中，活性物质也可以是硅锂合金、硅镁合金等，当然，需要说明的是，在一些情况下，活性物质包括单质颗粒和合金。

在一些实施方式中，活性物质的中值粒径为 1nm~300nm。具体可以是 1nm、5nm、10nm、50nm、75 nm、100nm、150 nm、200nm、250nm、300nm 等等，具体不做限制，

在一些实施方式中，碳材料包括结晶碳、非晶碳、人造石墨、天然石墨、软碳、硬碳、无定型碳、碳纳米管、碳纤维及石墨烯中至少一种。

在一些实施方式中，活性物质与碳材料的质量比为 (90~10): (10~90)。具体可以是 90: 10、80: 20、70: 30、60: 40、50: 50、40: 60、30: 70、20: 80、10: 90 等等，具体不做限制。

在一些实施方式中，聚集体的孔隙率  $\leq 10\%$ ，聚集体的耐压硬度  $\geq 100\text{MPa}$ 。

此时，聚集体的孔隙率较低，即其密实度很高，一方面有助于提高复合材料的能量密度，另一方面高密实度的材料即使表层被破坏，电解液也不容易渗透进聚集体内部，有利于保护内部的活性物质颗粒，减少电解液与活性物质的接触几率，从而有利于形成稳定的固体电解质膜；并且高密实化的聚集体具有较高的耐压硬度，能够对冲膨胀所带来的应力效应，提高负极材料的结构稳定性，可以有效抑制负极材料体积膨胀，降低膨胀率，提升电池循环性能。

使用压汞仪通过压汞法测定孔隙率。孔隙率至少测定三次，采用至少三次的算术平均作为测定结果。

耐压硬度通过纳米压痕仪测试，采用载荷 0.6N，压痕深度 0.5 $\mu\text{m}$  的方法测得。

在一些实施方式中，聚集体的孔隙率  $\leq 10\%$ ，聚集体的孔隙率具体可以是 10%、9%、9.5%、8%、8.5%、7.5%、7%、6.5%、6% 或 5% 等等，当然也可以是上述范围内的其它值，在此不做限定。可以理解地，聚集体的孔隙率较低，即其密实度很高，有利于形成稳定的固体电解质膜，减少电解液与活性物质的接触。优选地，聚集体的孔隙率  $\leq 5\%$ ，更优选地，聚集体的孔隙率  $\leq 3\%$ 。

聚集体的耐压硬度  $\geq 100\text{MPa}$ ；聚集体的耐压硬度具体可以是 100MPa、150 MPa、

250MPa、300MPa、450MPa、500MPa、750MPa、900MPa、1150MPa、1200MPa 或 1250MPa 等等，当然也可以是上述范围内的其它值，在此不做限定。因为其具有较强的刚性，粒子结构稳定性强，可以抵御一定的体积膨胀应力，从而降低膨胀，提升电池循环稳定性。优选地，聚集体的耐压硬度 $\geq 200$  MPa，更优选地，聚集体的耐压硬度 $\geq 400$  MPa。

在一些实施方式中，聚集体密度满足以下关系：聚集体的测试密度与聚集体的平均密度的差值 $\leq 5\%$ 。聚集体颗粒的密度与平均密度越接近，相差越小，说明颗粒内部的孔隙越少，越密实，有利于形成稳定的固体电解质膜，减少电解液与活性物质的接触。

具体地，聚集体密度计算如下： $(\rho_1 - \rho_2) / \rho_2 \leq 5\%$ ，其中  $\rho_1$  为聚集体的测试密度， $\rho_2$  为聚集体的平均密度；

其中， $\rho_2$  为聚集体中各组分在聚集体的质量百分含量\*各组分的理论密度的值的总和。

具体的示例中，当聚集体包括活性物质和碳材料时， $\rho_2 = \text{活性物质在聚集体中的质量百分含量} * \text{活性物质理论密度} + \text{碳材料在聚集体中的质量百分含量} * \text{碳材料理论密度}$ 。

在一些实施方式中，聚集体还包括金属氧化物，将金属氧化物与活性物质进行复合，可以降低活性物质的膨胀，提升长循环性能，且聚集体有更高的耐压硬度。需要说明的是，此时聚集体的平均密度  $\rho_2 = \text{活性物质在聚集体中的质量百分含量} * \text{活性物质理论密度} + \text{金属氧化物在聚集体中的质量百分含量} * \text{金属氧化物理论密度} + \text{碳材料在聚集体中的质量百分含量} * \text{碳材料理论密度}$ 。

此时，当聚集体还包括金属氧化物时，氟元素还分布于金属氧化物的内部或表面；当 F 元素位于分布金属氧化物的内部时，部分的 F 元素取代金属氧化物晶体结构中的原子，并与邻近的原子形成价键，部分掺杂元素分布在金属氧化物晶体结构中的晶格缺陷中。具体如金属氧化物为  $\text{SnO}_2$ ，则是取代  $\text{SnO}_2$  中晶体结构中的 Sn 原子，并与邻近的原子形成价键，也可以是分布在晶体结构的晶格缺陷中。

在一些实施方式中，至少部分金属氧化物填充于碳材料之间的孔隙中。

在一些实施方式中，金属氧化物的化学通式为  $\text{M}_x\text{O}_y$ ， $0.2 \leq y/x \leq 3$ ，其中，M 包

括 Sn、Ge、Si、Fe、Cu、Ti、Na、Mg、Al、Ca 及 Zn 中的至少一种；具体地，金属氧化物可以是  $\text{GeO}_2$ 、 $\text{SnO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$  及  $\text{CuO}$  中任意一种。

在一些实施方式中，活性物质与金属氧化物的质量比为 (30~100):(0.5~10)。具体可以是 30:0.5、40:1、50:2、60:2、70:3、80:6、90:7.5、100:10 或 100:2 等等，当然也可以是上述范围内的其它值，在此不做限定。

在一些实施方式中，金属氧化物呈片状和/或长条状。

在一些实施方式中，金属氧化物的长径比值大于 2。需要说明的是，当金属氧化物为长条状时，长径比具体是指颗粒的长度与颗粒的粒径的比值，这里的粒径指的是垂直于长条状金属氧化物长度方向的截面周缘上的两点之间的最大直线距离；当金属氧化物为片状时，长径比具体是指片状金属氧化物的长度与宽度的比值。具体地，金属氧化物的长径比值可以是 2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、6、7、8、9、12、15、17、18、22 等等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。根据多次试验发现，金属氧化物的长径比大于 2 时，可以提升金属氧化物与活性物质的物理结合力，从而缓冲活性物质的体积膨胀变化，提升循环性能。

在一些实施方式中，金属氧化物与金属氧化物之间的最短距离  $\geq 100\text{nm}$ 。最短距离控制可以使得金属氧化物之间能够填充活性物质，可以将金属氧化物作为结构的支撑体增强材料的稳定性，从而缓冲活性物质的体积膨胀变化，提升循环性能。具体可以是 100nm、150nm、200nm、250nm、300nm 或 400nm 等等，本实施方式的金属氧化物与金属氧化物之间的最短距离指的是任意的两个金属氧化物颗粒的最短直线距离。优选地，金属氧化物的间距  $\geq 200\text{nm}$ 。距离测试方法如下：以任意金属氧化物进行切面制样，任选其中的颗粒，测试颗粒中，任意两个金属氧化物的之间的最短距离，测量不低于 50 次，取平均值。

在一些实施方式中，聚集体中还包括导电增强剂，该导电增强剂一方面可以提供更多的载流子的传输通道，进而增强载流子在材料内部的传输；另一方面，同时还具备优异的机械性能，可以作为结构的支撑体增强材料的稳定性。

此时，当聚集体还包括导电增强剂时，氟元素还分布于导电增强剂材料的内部或表面；当 F 元素位于分布导电增强剂材料的内部时，部分的 F 元素取代导电增强剂材料晶体结构中的原子，并与邻近的原子形成价键，部分掺杂元素分布在导电增强剂

材料晶体结构中的晶格缺陷中。

当聚集体包括活性物质、导电增强剂和碳材料时， $\rho_2 = \text{活性物质在聚集体中的质量百分含量} \times \text{活性物质理论密度} + \text{导电增强剂在聚集体中的质量百分含量} \times \text{导电增强剂的理论密度} + \text{碳材料在聚集体中的质量百分含量} \times \text{碳材料理论密度}$ 。

当聚集体包括活性物质、金属氧化物、导电增强剂和碳材料时， $\rho_2 = \text{活性物质在聚集体中的质量百分含量} \times \text{活性物质理论密度} + \text{金属氧化物在聚集体中的质量百分含量} \times \text{金属氧化物理论密度} + \text{导电增强剂在聚集体中的质量百分含量} \times \text{导电增强剂的理论密度} + \text{碳材料在聚集体中的质量百分含量} \times \text{碳材料理论密度}$ 。

在一些实施方式中，至少部分导电增强剂填充于碳材料之间的孔隙中。

在一些实施方式中，导电增强剂包括合金材料及导电碳中的至少一种；其中，合金材料可以包括锌合金、铝合金、铜合金、硅合金、镍合金和钛合金中的至少一种，导电碳可以包括碳纳米管、碳纤维、石墨纤维中的至少一种。

在一些实施方式中，导电增强剂的电导率为  $10^0 \text{ S/m} \sim 10^8 \text{ S/m}$ 。具体地，导电增强剂的电导率可以为  $1 \text{ S/m}$ 、 $10 \text{ S/m}$ 、 $100 \text{ S/m}$ 、 $10^3 \text{ S/m}$ 、 $10^4 \text{ S/m}$ 、 $10^5 \text{ S/m}$  或  $10^8 \text{ S/m}$  等。使用粉末电阻率测试仪负极材料的电导率。

在一些实施方式中，导电增强剂呈片状和/或长条状。

在一些实施方式中，导电增强剂与活性物质的质量比为  $(0.01 \sim 15) : (50 \sim 100)$ 。具体可以是  $0.01 : 50$ 、 $15 : 50$ 、 $0.05 : 55$ 、 $0.1 : 60$ 、 $1 : 50$ 、 $5 : 60$ 、 $7.5 : 75$ 、 $10 : 80$  或  $15 : 100$  等等，当然也可以是上述范围内的其它值，在此不做限定。

在一些实施方式中，导电增强剂的长径比为  $2 \sim 5000$ 。需要说明的是，当导电增强剂为长条状时，长径比具体是指颗粒的长度与颗粒的粒径的比值，这里的粒径指的是垂直于长条状导电增强剂长度方向的截面周缘上的两点之间的最大直线距离；当导电增强剂为片状时，长径比具体是指片状导电增强剂的长度与宽度的比值。具体地，导电增强剂的长径比值可以是  $2$ 、 $30$ 、 $46$ 、 $150$ 、 $360$ 、 $670$ 、 $800$ 、 $900$ 、 $1500$ 、 $2000$ 、 $3000$ 、 $4000$ 、 $5000$  等等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。根据多次试验发现，长径比在该范围内的导电增强剂，具有较优异的机械性能，可以作为结构的支撑体增强材料的稳定性，从而缓冲活性物质的体积膨胀变化，提升循环性能。

在一些实施方式中，负极材料还包括包覆于聚集体的至少部分表面的碳层。优选地，碳层分布于聚集体的表面。碳层能够减少活性物质与电解液接触，减少钝化膜生成，提升电池可逆电容量。

在一些实施方式中，碳层的材料包括无定形碳。

在一些实施方式中，碳层的厚度为 10nm~5000nm，具体地，碳层的厚度可以是 10nm、50nm、100nm、400nm、500nm、750nm、1000nm、1500nm、2000nm、2500nm、3000nm、4000 nm、5000 nm 等等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。碳层过厚，不利于材料大倍率充放电，降低负极材料的综合性能；碳层过薄，不利于增加负极材料的导电性且对材料的体积膨胀抑制性能较弱，导致长循环性能价差。

在一些实施方式中，负极材料的中值粒径为 0.5 $\mu$ m~30 $\mu$ m，具体可以是 0.5 $\mu$ m、1.5 $\mu$ m、3 $\mu$ m、10 $\mu$ m、16 $\mu$ m、26 $\mu$ m 等等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。可以理解地，负极材料的中值粒径控制在上述范围内，有利于负极材料循环性能的提升。优选地，负极材料的中值粒径为 1.5 $\mu$ m~15 $\mu$ m。

在一些实施方式中，负极材料的比表面积为  $\leq 10\text{m}^2/\text{g}$ ，具体可以是 10 $\text{m}^2/\text{g}$ 、7 $\text{m}^2/\text{g}$ 、6 $\text{m}^2/\text{g}$ 、4 $\text{m}^2/\text{g}$ 、2 $\text{m}^2/\text{g}$ 、1 $\text{m}^2/\text{g}$  等等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。可以理解地，负极材料的比表面积控制在上述范围内，有利于抑制体积膨胀，有利于负极材料循环性能的提升，优选地，负极材料的比表面积为  $\leq 5\text{m}^2/\text{g}$ 。使用麦克比表面积分析仪测试负极材料的比表面积。

在一些实施方式中，聚集体与碳层的质量比为 (90~10):(10~90)，具体可以是 90: 10、80: 20、70: 30、60: 40、50: 50、40: 60、30: 70、20: 80、10: 90 等等，具体不做限制。

在一些实施方式中，负极材料还包括形成于活性物质至少部分表面的氧化层；当活性物质为硅粒子时，氧化层为氧化硅。

在一些实施方式中，氧化层的厚度为 1nm~100nm，氧化层的厚度可以是 1nm、10nm、20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nm、100nm 等等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。

在一些实施方式中，氧化层具有孔隙，从而为活性物质膨胀提供了空间，降低了

活性物质的体积膨胀效应。

需要说明的是，上述各个实施方式的负极材料在不相互矛盾的情况下，可以任意进行组合，比如聚集体的耐压硬度、孔隙率与密度进行组合限定等。

如图 1 所示，另一实施方式的负极材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 S100，将活性物质、掺杂剂、第一碳源及溶剂混合后制备前驱体；

步骤 S200，对前驱体在 800°C~980°C 进行一次热处理，得到聚集体；

步骤 S300，将聚集体进行碳包覆处理，得到负极材料。

本实施方式的制备方法制备得到的负极材料包括聚集体和包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括活性物质、碳材料和掺杂元素，碳材料在使用波长为 532nm 的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在 1530 $\text{cm}^{-1}$  至 1630 $\text{cm}^{-1}$  观察到 G 带和在 1280 $\text{cm}^{-1}$  至 1380 $\text{cm}^{-1}$  观察到 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 1~2.5。

通过在活性物质、碳源中加入掺杂剂，掺杂剂加入可以促进碳材料的与活性物质的结合，此外可以提升碳材料的石墨化度，从而提高导电性。掺杂元素在碳材料中诱导产生了具有高活性和选择性的活性位点，这些活性位点一方面更加容易与活性物质表面结合，形成更加稳固的连接；另一方面，由于活性增加，能垒降低，碳原子的重排阻力降低，在高温热处理过程中更加容易形成有序排列，表现为局部短程有序度增加，石墨化度得到部分提高。而且掺杂剂的加入，有利于提高活性物质的界面的稳定性，进而提高材料的循环稳定性；负极材料的首次效率、膨胀率、循环寿命均得到改善。

以下结合实施例具体介绍本申请的制备方法：

步骤 S100，将活性物质、掺杂剂、第一碳源及溶剂混合后制备前驱体。

在一些实施方式中，活性物质的中值粒径为 1nm~300nm。具体可以是 1nm、20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nm、100nm、120 nm、150 nm、200 nm、250 nm、300 nm 等等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。活性物质的中值粒径控制在上述范围内，有利于负极材料循环性能的提升。

在一些实施方式中，活性物质包括 Li、Na、K、Sn、Ge、Si、 $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ )、Fe、Mg、Ti、Zn、Al、P 或 Cu 中的至少一种；活性物质可以是金属单质。在一些实

施方式中，活性物质具体可以是 Si 颗粒、Sn 颗粒、Ge 颗粒、Al 颗粒，在另外的一些实施方式中，活性物质也可以是硅锂合金、硅镁合金等，当然，需要说明的是，在一些情况下，活性物质包括单质颗粒和合金。

在一些实施方式中，活性物质为  $\text{SiO}_x$  ( $0 < x \leq 2$ ) 时，掺杂剂为氟化物时，氟化物的加入，能有效促进  $\text{SiO}_x$  的歧化转变，形成 Si 和  $\text{SiO}_2$ ，从而形成更加均匀的  $\text{SiO}_2$  包覆层，有利于硅的界面的稳定和改善，提高材料的循环稳定性；而且氟化物会对硅表层的氧化层进行刻蚀，获得孔隙，从而为硅膨胀提供了空间，降低了硅的体积膨胀效应。

在一些实施方式中，掺杂剂包括氟源、磷源及氮源中的至少一种。采用该种类的掺杂剂，掺杂的原子和碳原子的电负性差异极大，掺杂原子的引入使得碳原子的电荷分布不均，产生路易斯酸位点，这些活性位点一方面更加容易与活性物质表面结合，形成更加稳固的连接；另一方面，由于活性增加，能垒降低，碳原子的重排阻力降低，在高温热处理过程中更加容易形成有序排列，表现为局部短程有序度增加，石墨化度得到部分提高。而且掺杂元素的加入，有利于提高活性物质的界面的稳定性，进而提高材料的循环稳定性；负极材料的首次效率、膨胀率、循环寿命均得到改善。

在一些实施方式中，氟源包括氟化物，氟化物包括氟化氢、氟化锂、氟化铵、氟化钾、氟化铝、氟化镁、氟化钠、氟化钙、四丁基氟化铵、三乙基甲氧甲基氟化铵、氟硼酸铵及四丁基氟硼酸铵中的至少一种。

在一些实施方式中，磷源包括三苯基磷、四苯基溴化磷、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸钠、磷化氢、磷酸钠、亚磷酸钠、单质磷、磷酸氢钠、磷酸二氢钠、亚磷酸氢钠及磷酸中的至少一种。

在一些实施方式中，氮源包括氨气、氯化铵、碳酸铵、碳酸氢铵、尿素、硫脲、氯化锂、三聚氰胺及水合肼中的至少一种。

在一些实施方式中，第一碳源包括蔗糖、葡萄糖、聚乙烯、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚苯胺、环氧树脂、酚醛树脂、糠醛树脂、丙烯酸树脂、聚环氧乙烷、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚氯乙烯及沥青中的至少一种。

在一些实施方式中，活性物质、掺杂剂和第一碳源的质量比为  $(30 \sim 120) : (0.9 \sim 20) : (10 \sim 50)$ 。具体地，活性物质、掺杂剂和第一碳源的质量比可以是 30: 0.9: 10、40:

5: 15、70: 10: 20、60: 12: 30、80: 20: 50、100: 10: 10、110: 5: 20、120: 3: 15 等等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。

在一些实施方式中，溶剂包括有机溶剂。具体地，有机溶剂包括甲醇、乙醇、乙二醇、丙醇、异丙醇、丙三醇、正丁醇、异丁醇及戊醇中的至少一种。将各个组分加入有机溶剂中进行湿法球磨，可以提高组分混合均匀度，并且有利于快速干燥。

在一些实施方式中，将活性物质、掺杂剂、第一碳源、溶剂混合的步骤具体为：将活性物质分散在有机溶剂中再加入掺杂剂和第一碳源。

在一些实施方式中，制备前驱体的步骤还包括将活性物质、掺杂剂、第一碳源、溶剂混合后进行分散处理、干燥处理中的至少一种。

优选地，将活性物质、掺杂剂、第一碳源和溶剂混合后依次进行分散处理、干燥处理。

在一些实施方式中，分散处理包括机械搅拌、超声分散及研磨分散中的至少一种；避免粒子发生团聚，并且可以使得活性物质分散为较小的纳米颗粒。

在一些实施方式中，干燥处理的温度为 30°C~400°C，干燥处理的时间为 1h~15h；具体可以是 30°C、40°C、50°C、80°C、100°C、120°C、150°C、180°C、200°C、250°C、280°C、300°C 或 400°C 等等，干燥处理的时间为 1h~15h，具体可以是 1h、3h、5h、7h、9h、10h、12h 或 15h 等等，干燥处理方式例如可以是炉内烘干、冷冻干燥、搅拌蒸干、喷雾干燥等，本实施例中的干燥处理可以尽可能地将前驱体溶液中的溶剂去除。

在一些实施方式中，活性物质、掺杂剂、第一碳源和溶剂混合的步骤中还加入了添加剂。该实施方式中的添加剂，可以有效增强活性物质与碳材料的连接稳定性，从而形成牢固的体系。

在一些实施方式中，添加剂包括表面活性剂及偶联剂中的至少一种。经试验发现，采用此种类型的添加剂能够有效增强活性物质与碳材料的连接稳定性，以形成牢固的体系，降低孔隙率；从而使得负极材料的膨胀率降低，循环稳定性增高。

具体地，表面活性剂包括但不限于正十八酸、月桂酸、聚丙烯酸 (PAA)、十二烷基苯磺酸钠 (SDBS)、正二十酸、棕榈酸、十四烷酸、十一烷酸、十六烷基三甲基溴化胺及聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 中的至少一种。

偶联剂包括硅烷偶联剂，具体地，硅烷偶联剂包括但不限于  $\gamma$ -氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷及  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中的至少一种。

在一些实施方式中，活性物质与添加剂的质量比为 (50~100):(0.01~5)。

在一些实施方式中，将活性物质、掺杂剂、第一碳源和溶剂混合的步骤中还加入了金属氧化物及导电增强剂中的至少一种。

在一些实施方式中，金属氧化物的化学通式为  $M_xO_y$ ， $0.2 \leq y/x \leq 3$ ，其中，M 包括 Sn、Ge、Si、Fe、Cu、Ti、Na、Mg、Al、Ca 及 Zn 中的至少一种。

在一些实施方式中，金属氧化物呈片状和/或长条状。

在一些实施方式中，金属氧化物的长径比大于 2。

在一些实施方式中，导电增强剂与活性物质的质量比为 (0.01~15):(50~100)。

在一些实施方式中，导电增强剂的电导率为  $10^0$  S/m~ $10^8$  S/m。

在一些实施方式中，导电增强剂呈片状和/或长条状。

在一些实施方式中，导电增强剂的长径比为 2~5000。

在一些实施方式中，导电增强剂包括合金材料及导电碳中的至少一种。

在一些实施方式中，前驱体进行一次热处理之前，还包括对前驱体进行密实化处理，使得聚集体的孔隙率  $\leq 10\%$  且耐压硬度  $\geq 100$ MPa；

在一些实施方式中，密实化处理包括融合处理、混捏挤压处理、模压处理、等静压处理、及浸渍处理中的至少一种；

在一些实施方式中，融合处理为机械融合；利用对前驱体进行融合处理，提高负极材料的耐压硬度，再进行一次热处理，增强颗粒结构的稳定性，同时可以增强活性物质与第一碳源之间的连接稳定性，降低孔隙率。当然，在其他的实施方式中，还可以采用其他方法进行密实化处理，比如模压、等静压、浸渍等工艺，只要能使得聚集体的孔隙率  $\leq 10\%$  且耐压硬度  $\geq 100$ MPa 即可。

在一些实施方式中，机械融合所用的融合机的转速为 500 r/min~3000r/min；

在一些实施方式中，机械融合所用的融合机刀具间隙宽度为 0.01 cm~0.5cm；

在一些实施方式中，机械融合时间至少为 0.5h。

步骤 S200，对前驱体在  $800^\circ\text{C}$ ~ $980^\circ\text{C}$  进行一次热处理，得到聚集体。

在一些实施方式中，一次热处理的方式例如可以是真空烧结、热压烧结或者常压烧结。一次热处理的温度为  $800^{\circ}\text{C}$ ~ $980^{\circ}\text{C}$ ，具体可以是  $800^{\circ}\text{C}$ 、 $810^{\circ}\text{C}$ 、 $820^{\circ}\text{C}$ 、 $830^{\circ}\text{C}$ 、 $840^{\circ}\text{C}$ 、 $850^{\circ}\text{C}$ 、 $860^{\circ}\text{C}$ 、 $870^{\circ}\text{C}$ 、 $880^{\circ}\text{C}$ 、 $890^{\circ}\text{C}$ 、 $900^{\circ}\text{C}$ 、 $910^{\circ}\text{C}$ 、 $920^{\circ}\text{C}$ 、 $930^{\circ}\text{C}$ 、 $940^{\circ}\text{C}$ 、 $950^{\circ}\text{C}$ 、 $960^{\circ}\text{C}$ 、 $970^{\circ}\text{C}$ 、 $980^{\circ}\text{C}$  等等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。

在一些实施方式中，一次处理时间为 1h~5h，具体可以是 1h、2h、3 h、4 h、5 h 等等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。

在一些实施方式中，一次热处理在第一保护性气氛中进行；具体地，第一保护性气氛的气体包括氮气、氦气、氩气、氙气及氦气中的至少一种。

在一些实施方式中，一次热处理后，还进行粉碎操作，粉碎方式为机械式粉碎机、气流粉碎机和低温粉碎机中任意一种。

步骤 S300，将聚集体进行碳包覆处理，得到负极材料。

需要说明的是，本实施方式的负极材料可以不进行碳包覆，此时，步骤 S300 可以省略。

在一些实施方式中，碳包覆处理的具体步骤可以为：将聚集体与第二碳源进行混合进行、二次热处理。

在一些实施方式中，第二碳源包括蔗糖、葡萄糖、聚乙烯、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚苯胺、环氧树脂、酚醛树脂、糠醛树脂、丙烯酸树脂、聚环氧乙烷、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚氯乙烯及沥青中的至少一种。

在一些实施方式中，聚集体与第二碳源的质量比为 (20~100):(10~80)。聚集体与第二碳源的质量比可以为 20: 10、30: 15、50: 60、80: 30、90: 20、100: 10 等等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。

在一些实施方式中，二次热处理的方式例如可以是真空烧结、热压烧结或者常压烧结。二次热处理的温度为  $800^{\circ}\text{C}$ ~ $900^{\circ}\text{C}$ 。具体可以是  $800^{\circ}\text{C}$ 、 $810^{\circ}\text{C}$ 、 $820^{\circ}\text{C}$ 、 $830^{\circ}\text{C}$ 、 $840^{\circ}\text{C}$ 、 $850^{\circ}\text{C}$ 、 $860^{\circ}\text{C}$ 、 $870^{\circ}\text{C}$ 、 $880^{\circ}\text{C}$ 、 $890^{\circ}\text{C}$ 、 $900^{\circ}\text{C}$  等等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。

在一些实施方式中，二次热处理的时间为 1h~5h；具体可以是 1h、2h、3 h、4 h、5 h 等等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。

在一些实施方式中，二次热处理在第二保护性气氛中进行；第二保护性气氛的气体包括氮气、氦气、氩气、氙气及氪气中的至少一种。

在一些实施方式中，二次热处理后，还进行粉碎、筛分和除磁中的至少一种；优选地，二次热处理后，还依次进行粉碎、筛分和除磁。

在一些实施方式中，粉碎方式为机械式粉碎机、气流粉碎机、低温粉碎机中任意一种。

在一些实施方式中，筛分的方式为固定筛、滚筒筛、共振筛、滚轴筛、振动筛、链条筛中任意一种，筛分的目数为 $\geq 500$ 目，具体地，筛分的目数可以是500目、600目、700目、800目等等，负极材料的粒径控制在上述范围内，有利于负极材料循环性能的提升。

在一些实施方式中，除磁的设备为永磁筒式磁选机、电磁除铁机、脉动高梯度磁选机中任意一种，除磁是为了最终控制负极材料的磁性物质含量，避免磁性物质对锂离子电池的放电效果以及电池在使用过程中的安全性。

本申请还提供一种锂离子电池，锂离子电池包含上述负极材料，或上述制备方法制得的负极材料。

本公开中所述中值粒径指的是平均粒径，其物理意义是颗粒的累计粒度分布百分数达到50%时所对应的粒径，通过马尔文粒度仪测试。马尔文粒度仪利用颗粒对光的散射现象，根据散射光能的分布综合换算出被测颗粒的粒径分布。

下面分多个实施例对本申请实施例进行进一步的说明。其中，本申请实施例不限于以下的具体实施例。在不变主权利的范围，可以适当的进行变更实施。

### 实施例 1

本实施例的负极材料的制备方法，包括以下步骤：

1) 将中值粒径为50nm的硅颗粒分散在乙醇溶液（体积百分比浓度40%）中，然后加入三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂混合均匀，其中，硅颗粒、三乙基甲氧甲基氟化铵与酚醛树脂的质量比为50:4.3:24.5；然后进行干燥处理，干燥温度为150°C，时间为5h，获得前驱体；

2) 前驱体放置于热处理炉中，通入氩气，升温至900°C，反应3h，获得聚集体；

3) 将聚集体、沥青按质量比40:30进行混合，搅拌、分散均匀后，然后进行干

干燥处理，干燥温度为 150°C，时间为 5h，将干燥物料加入到高温箱式炉中，通入氮气，在 890°C 条件下热处理 3h 后，进行粉碎、通过 500 目筛过筛，获得负极材料。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、碳材料和掺杂于碳材料和硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为 13 $\mu\text{m}$ ，比表面积为 6.2  $\text{m}^2/\text{g}$ ，碳层平均厚度为 559nm；聚集体的氟元素含量为 600ppm；碳材料在使用波长为 532nm 的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在 1530 $\text{cm}^{-1}$  至 1630 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 G 带和在 1280 $\text{cm}^{-1}$  至 1380 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 2.01。

采用压汞法对聚集体颗粒进行测试，聚集体的孔隙率为 10.6%；采用纳米压痕仪对聚集体颗粒进行测试，得到聚集体的耐压硬度平均为 45MPa。聚集体的测试密度与硅粉及碳材料的平均密度差为 2.1%。

## 实施例 2

本实施例的负极材料的制备方法，包括以下步骤：

1) 将中值粒径为 70nm 的硅颗粒分散在乙醇溶液（体积百分比浓度为 40%）中，然后加入三乙基甲氧甲基氟化铵和蔗糖混合均匀，其中，硅颗粒、四丁基氟硼酸铵和葡萄糖的质量比为 39:1.3:38.4，然后进行干燥处理，干燥温度为 200°C，时间为 3.5h，获得前驱体；

2) 将前驱体放置于热处理炉中，通入氮气，升温至 920°C，反应 4h，获得聚集体；

3) 然后将聚集体粉碎后，聚集体与酚醛树脂按质量比 30:40 进行配比，搅拌、分散均匀后，然后进行干燥处理，随后将干燥物料加入到高温箱式炉中，通入氮气，在 890°C 条件下热处理 3h 后，进行粉碎、通过 500 目筛过筛，获得负极材料。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、碳材料和掺杂于碳材料和硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为 12.1 $\mu\text{m}$ ，比表面积为 3.2  $\text{m}^2/\text{g}$ ，碳层平均厚度为 739nm，聚集体的氟元素含量为 920ppm；碳材料在使用波长为 532nm 的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在 1530 $\text{cm}^{-1}$  至 1630 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 G 带和在 1280 $\text{cm}^{-1}$  至 1380 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 1.99。

### 实施例 3

本实施例的负极材料的制备方法，包括以下步骤：

1) 将中值粒径为 30nm 的硅颗粒分散在乙二醇中，然后超声 10min，之后添加 1.5wt% $H_2O_2$  添加剂，超声 20min，干燥后与 LiF、果糖混合获得前驱体；其中，硅颗粒、LiF 与果糖的质量比为 30: 3: 35；

2) 将前驱体放置于热处理炉中，通入氩气，升温至 800°C，反应 5h，获得聚集体；

3) 然后将聚集体、沥青按质量比 40: 35 进行配比，搅拌、分散均匀后，然后在 100°C 干燥处理 5h，随后将干燥物料加入到高温箱式炉中，通入氮气，在 900°C 条件下热处理 2h 后，进行粉碎、通过 500 目筛过筛，获得所述负极材料。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、碳材料和掺杂于碳材料和硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为 12.1 $\mu m$ ，比表面积为 5.2  $m^2/g$ ，碳层平均厚度为 5.7nm，聚集体的氟元素含量为 1030 ppm，碳材料在使用波长为 532nm 的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在 1530 $cm^{-1}$  至 1630 $cm^{-1}$  观察到的 G 带和在 1280 $cm^{-1}$  至 1380 $cm^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 1.94。

### 实施例 4

本实施例的负极材料的制备方法，包括以下步骤：

1) 将中值粒径为 80nm 的硅颗粒分散在丙醇中，然后超声 10min，然后加入  $MgF_2$ 、葡萄糖混合均匀，硅颗粒、 $MgF_2$  和沥青的质量比为 45: 1.3: 33.5，在 250°C 干燥 2h 后获得前驱体；

2) 将前驱体放置于热处理炉中，通入氩气，升温至 900°C，反应 3h，获得聚集体。

3) 然后将聚集体、沥青按质量比 40: 37 进行配比，搅拌、分散均匀后，然后在 250°C 干燥 2h 后，随后将干燥物料加入到高温箱式炉中，通入氮气，在 800°C 条件下热处理 3h 后，进行粉碎、通过 500 目筛过筛，获得所述负极材料。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、碳材料和掺杂于碳材料和硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为 9.1 $\mu m$ ，比

表面积为  $4.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，碳层平均厚度为  $5.7\text{nm}$ ，聚集体的氟元素含量为  $590 \text{ ppm}$ ，碳材料在使用波长为  $532\text{nm}$  的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在  $1530\text{cm}^{-1}$  至  $1630\text{cm}^{-1}$  观察到的 G 带和在  $1280\text{cm}^{-1}$  至  $1380\text{cm}^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为  $2.05$ 。

### 实施例 5

本实施例的负极材料的制备方法，包括以下步骤：

1) 将中值粒径为  $20\text{nm}$  的硅颗粒分散在丁醇中，然后加入四丁基氟化铵、聚氯乙烯混合均匀，硅颗粒、四丁基氟化铵和聚氯乙烯的质量比为  $30:0.9:33.5$ ，在  $300^\circ\text{C}$  干燥  $1\text{h}$  后获得前驱体；

2) 将前驱体放置于热处理炉中，通入氩气，升温至  $880^\circ\text{C}$ ，反应  $3\text{h}$ ，获得聚集体；

3) 然后将聚集体、酚醛树脂按质量比  $55:65$  进行配比，搅拌、分散均匀后，然后进行干燥处理，随后将干燥物料加入到高温箱式炉中，通入氩气，在  $800^\circ\text{C}$  条件下热处理  $3\text{h}$  后，进行粉碎、通过  $500$  目筛过筛，获得所述负极材料。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、碳材料和掺杂于碳材料和硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为  $15.1\mu\text{m}$ ，比表面积为  $2.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，碳层平均厚度为  $667\text{nm}$ ；聚集体的氟元素含量为  $15060 \text{ ppm}$ 。碳材料在使用波长为  $532\text{nm}$  的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在  $1530\text{cm}^{-1}$  至  $1630\text{cm}^{-1}$  观察到的 G 带和在  $1280\text{cm}^{-1}$  至  $1380\text{cm}^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为  $1.85$ 。

### 实施例 6

本实施例的负极材料的制备方法，包括以下步骤：

1) 将中值粒径为  $120\text{nm}$  的硅颗粒分散在正戊醇中，然后加入氟硼酸铵、葡萄糖混合均匀，硅颗粒、氟硼酸铵和葡萄糖的质量比为  $30:2.0:48.5$ ，在  $300^\circ\text{C}$  干燥  $1\text{h}$  后获得前驱体；

2) 将前驱体放置于热处理炉中，通入氩气，升温至  $980^\circ\text{C}$ ，反应  $3\text{h}$ ，获得聚集体。

3) 然后将聚集体、酚醛树脂按质量比  $44:50$  进行配比，搅拌、分散均匀后，然

后进行干燥处理，随后将干燥物料加入到高温箱式炉中，通入氮气，在 900°C 条件下热处理 3h 后，进行粉碎、通过 500 目筛过筛，获得负极材料。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、碳材料和掺杂于碳材料和硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为 10.1 $\mu\text{m}$ ，比表面积为 2.0  $\text{m}^2/\text{g}$ ，碳层平均厚度为 967nm；聚集体的氟元素含量为 9620 ppm。碳材料在使用波长为 532nm 的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在 1530 $\text{cm}^{-1}$  至 1630 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 G 带和在 1280 $\text{cm}^{-1}$  至 1380 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 1.9。

### 实施例 7

本实施例的负极材料的制备方法，包括以下步骤：

1) 将中值粒径为 50nm 的硅颗粒分散在乙醇溶液（体积百分比浓度 40%）中，然后加入三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂混合均匀，其中，硅颗粒、三乙基甲氧甲基氟化铵与酚醛树脂的质量比为 50:4.3:24.5；然后进行干燥处理，干燥温度为 150°C，时间为 5h，获得前驱体；

2) 将前驱体放置融合机中，融合机的转速为 500 r/min，机械融合所用的融合机刀具间隙宽度为 0.05 cm，机械融合时间为 0.5h；将融合后的物料置于热处理炉中，然后通入氮气在 900°C 条件下，进行一次热处理，保温 3h，获得聚集体；

3) 将聚集体、沥青按质量比 40:30 进行混合，搅拌、分散均匀后，然后进行干燥处理，干燥温度为 150°C，时间为 5h，将干燥物料加入到高温箱式炉中，通入氮气，在 890°C 条件下热处理 3h 后，进行粉碎、通过 500 目筛过筛，获得负极材料。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、碳材料和掺杂于碳材料和硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为 13 $\mu\text{m}$ ，比表面积为 6.2  $\text{m}^2/\text{g}$ ，碳层平均厚度为 559nm；聚集体的氟元素含量为 600ppm。碳材料在使用波长为 532nm 的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在 1530 $\text{cm}^{-1}$  至 1630 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 G 带和在 1280 $\text{cm}^{-1}$  至 1380 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 2.49。采用压汞法对聚集体颗粒进行测试，聚集体的孔隙率为 4.4%；采用纳米压痕仪对聚集体颗粒进行测试，得到聚集体的耐压硬度平均为 223MPa。聚集体的测试密度与硅粉及碳材料的平均密度差为

2.1%。

### 实施例 8

本实施例的负极材料的制备方法，包括以下步骤：

1) 将中值粒径为 20nm 的 Ge 颗粒分散在丁醇中，然后加入四丁基氟化铵、聚氯乙烯混合均匀，Ge 颗粒、四丁基氟化铵和聚氯乙烯的质量比为 100:20:50，在 300°C 干燥 1h 后获得前驱体；

2) 将前驱体放置融合机中，融合机的转速为 1500 r/min，机械融合所用的融合机刀具间隙宽度为 0.3 cm，机械融合时间为 1h；将融合后的物料置于热处理炉中，然后通入氮气在 900°C 条件下，进行一次热处理，保温 3h，获得聚集体；

3) 将聚集体、沥青按质量比 50:10 进行混合，搅拌、分散均匀后，然后进行干燥处理，干燥温度为 150°C，时间为 5h，将干燥物料加入到高温箱式炉中，通入氮气，在 890°C 条件下热处理 3h 后，进行粉碎、通过 500 目筛过筛，获得负极材料。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、碳材料和掺杂于碳材料和硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为 12 $\mu$ m，比表面积为 5.9 m<sup>2</sup>/g，碳层平均厚度为 102nm；聚集体的氟元素含量为 8040ppm；采用压汞法对聚集体颗粒进行测试，聚集体的孔隙率为 4.3%；采用纳米压痕仪对聚集体颗粒进行测试，得到聚集体的耐压硬度平均为 198MPa。聚集体的测试密度与硅粉及碳材料的平均密度差为 1.8%。

### 实施例 9

本实施例与实施例 1 的区别在于，步骤 1) 的不同，步骤 1) 加入添加剂。

具体的步骤 1) 为将中值粒径为 50nm 的硅颗粒分散在乙醇溶液（体积百分比浓度 40%）中，然后加入三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、月桂酸混合均匀，其中，硅颗粒、三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、月桂酸的质量比为 50:4.3:24.5:3.3；然后进行干燥处理，干燥温度为 150°C，时间为 5h，获得前驱体；

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、碳材料和掺杂于碳材料和硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为 13 $\mu$ m，比表面积为 6.2 m<sup>2</sup>/g，碳层平均厚度为 559nm；聚集体的氟元素含量为 602ppm；采用压汞法对聚集体颗粒进行测试，聚集体的孔隙率为 11.5%；采用纳米压痕仪对聚集体

颗粒进行测试，得到聚集体的耐压硬度平均为 69MPa。聚集体的测试密度与硅粉及碳材料的平均密度差为 2.6%。

### 实施例 10

本实施例与实施例 7 的区别在于，步骤 1) 的不同，步骤 1) 加入添加剂。

具体的步骤 1) 为将中值粒径为 50nm 的硅颗粒分散在乙醇溶液（体积百分比浓度 40%）中，然后加入三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷混合均匀，其中，硅颗粒、三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、 $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷的质量比为 50:4.3: 24.5: 3.3；然后进行干燥处理，干燥温度为 150°C，时间为 5h，获得前驱体。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、碳材料和掺杂于碳材料和硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为 13 $\mu$ m，比表面积为 6.2 m<sup>2</sup>/g，碳层平均厚度为 559nm；聚集体的氟元素含量为 605ppm；采用压汞法对聚集体颗粒进行测试，聚集体的孔隙率为 3.6%；采用纳米压痕仪对聚集体颗粒进行测试，得到聚集体的耐压硬度平均为 365MPa。聚集体的测试密度与硅粉及碳材料的平均密度差为 2.2%。

### 实施例 11

本实施例与实施例 1 区别在于，步骤 1) 的不同，步骤 1) 加入金属氧化物。

具体的步骤 1) 为将中值粒径为 50nm 的硅颗粒分散在乙醇溶液（体积百分比浓度 40%）中，然后加入三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、长径比为 12 的 GeO<sub>2</sub> 颗粒混合均匀，其中，硅颗粒、三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、GeO<sub>2</sub> 颗粒的质量比为 50:4.3: 24.5: 1.9；然后进行干燥处理，干燥温度为 150°C，时间为 5h，获得前驱体。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、GeO<sub>2</sub> 颗粒及碳材料和掺杂于碳材料、GeO<sub>2</sub> 颗粒和硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为 13 $\mu$ m，比表面积为 6.2 m<sup>2</sup>/g，碳层平均厚度为 559nm；聚集体的氟元素含量为 601ppm；采用压汞法对聚集体颗粒进行测试，聚集体的孔隙率为 10.2%；采用纳米压痕仪对聚集体颗粒进行测试，得到聚集体的耐压硬度平均为 78MPa。聚集体的测试密度与硅粉及碳材料的平均密度差为 2.3%，金属氧化物之间的间距的最

小值为 26nm。

### 实施例 12

本实施例与实施例 7 区别在于，步骤 1) 的不同，步骤 1) 加入金属氧化物。

步骤 1) 具体为 1) 将中值粒径为 50nm 的硅颗粒分散在乙醇溶液（体积百分比浓度 40%）中，然后加入三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、长径比为 8 的 ZnO 颗粒混合均匀，其中，硅颗粒、三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、ZnO 颗粒的质量比为 50:4.3: 24.5: 3.6；然后进行干燥处理，干燥温度为 150℃，时间为 5h，获得前驱体。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、碳材料、ZnO 颗粒和掺杂于碳材料、硅粉和 ZnO 颗粒中的氟元素，负极材料的中值粒径为 13 $\mu$ m，比表面积为 6.2 m<sup>2</sup>/g，碳层平均厚度为 559nm；聚集体的氟元素含量为 608ppm；采用压汞法对聚集体颗粒进行测试，聚集体的孔隙率为 5.0%；采用纳米压痕仪对聚集体颗粒进行测试，得到聚集体的耐压硬度平均为 284MPa。聚集体的测试密度与硅粉及碳材料的平均密度差为 1.9%。金属氧化物的间距的最小值为 106nm。

### 实施例 13

本实施例与实施例 1 区别在于，步骤 1) 的不同，步骤 1) 加入导电增强剂。

具体的步骤 1) 为将中值粒径为 50nm 的硅颗粒分散在乙醇溶液（体积百分比浓度 40%）中，然后加入三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、直径 20nm、长径比为 500 的碳纳米管（CNT）混合均匀，其中，硅颗粒、三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、CNT 的质量比为 50:4.3: 24.5: 0.5；然后进行干燥处理，干燥温度为 150℃，时间为 5h，获得前驱体。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、CNT、碳材料和掺杂于碳材料、CNT 和硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为 13 $\mu$ m，比表面积为 6.2 m<sup>2</sup>/g，碳层平均厚度为 559nm；聚集体的氟元素含量为 600ppm；采用压汞法对聚集体颗粒进行测试，聚集体的孔隙率为 10.7%；采用纳米压痕仪对聚集体颗粒进行测试，得到聚集体的耐压硬度平均为 62MPa。聚集体的测试密度与硅粉及碳材料的平均密度差为 3.6%。

### 实施例 14

本实施例与实施例 7 区别在于，步骤 1) 的不同，步骤 1) 加入导电增强剂。

步骤 1) 具体为 1) 将中值粒径为 50nm 的硅颗粒分散在乙醇溶液（体积百分比浓度 40%）中，然后加入三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、长径比 18 的  $\text{FeSi}_2$  混合均匀，其中，硅颗粒、三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、 $\text{FeSi}_2$  的质量比为 50:4.3:24.5: 2.1；然后进行干燥处理，干燥温度为  $150^\circ\text{C}$ ，时间为 5h，获得前驱体。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、 $\text{FeSi}_2$ 、碳材料和掺杂于碳材料、 $\text{FeSi}_2$  及硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为  $13\mu\text{m}$ ，比表面积为  $6.2\text{ m}^2/\text{g}$ ，碳层平均厚度为 559nm；聚集体的氟元素含量为 610ppm；采用压汞法对聚集体颗粒进行测试，聚集体的孔隙率为 4.5%；采用纳米压痕仪对聚集体颗粒进行测试，得到聚集体的耐压硬度平均为 205MPa。聚集体的测试密度与硅粉及碳材料的平均密度差为 1.2%。

### 实施例 15

本实施例与实施例 1 区别在于，步骤 1) 的不同，步骤 1) 加入导电增强剂、金属氧化物。

具体的步骤 1) 为将中值粒径为 50nm 的硅颗粒分散在乙醇溶液（体积百分比浓度 40%）中，然后加入三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、长径比为 22 的  $\text{SiO}$  颗粒、直径 20nm 的 CNT 混合均匀，其中，硅颗粒、三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、 $\text{SiO}$  颗粒、CNT 的质量比为 50:4.3: 24.5: 2.9: 0.3；然后进行干燥处理，干燥温度为  $150^\circ\text{C}$ ，时间为 5h，获得前驱体。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、 $\text{SiO}$  颗粒、CNT、碳材料和掺杂于碳材料、 $\text{SiO}$  颗粒、CNT、硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为  $13\mu\text{m}$ ，比表面积为  $6.2\text{ m}^2/\text{g}$ ，碳层平均厚度为 559nm；聚集体的氟元素含量为 590ppm；采用压汞法对聚集体颗粒进行测试，聚集体的孔隙率为 12.9%；采用纳米压痕仪对聚集体颗粒进行测试，得到聚集体的耐压硬度平均为 99MPa。聚集体的测试密度与硅粉及碳材料的平均密度差为 2.1%。

### 实施例 16

本实施例与实施例 7 区别在于，步骤 1) 的不同，步骤 1) 加入金属氧化物、导

电增强剂。

步骤 1) 具体为 1) 将中值粒径为 50nm 的硅颗粒分散在乙醇溶液 (体积百分比浓度 40%) 中, 然后加入三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、长径比为 17 的  $\text{TiO}_2$  颗粒、长径比为 50 的镍硅合金混合均匀, 其中, 硅颗粒、三乙基甲氧甲基氟化铵、酚醛树脂、 $\text{TiO}_2$  颗粒与镍硅合金的质量比为 50:4.3: 24.5: 3.9: 1.1; 然后进行干燥处理, 干燥温度为  $150^\circ\text{C}$ , 时间为 5h, 获得前驱体。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层, 聚集体包括硅粉、 $\text{TiO}_2$  颗粒、镍硅合金、碳材料和掺杂于碳材料、 $\text{TiO}_2$  颗粒、镍硅合金和硅粉中的氟元素, 负极材料的中值粒径为  $13\mu\text{m}$ , 比表面积为  $6.2\text{ m}^2/\text{g}$ , 碳层平均厚度为 559nm; 聚集体的氟元素含量为 598ppm; 采用压汞法对聚集体颗粒进行测试, 聚集体的孔隙率为 10.9%; 采用纳米压痕仪对聚集体颗粒进行测试, 得到聚集体的耐压硬度平均为 229MPa。聚集体的测试密度与硅粉及碳材料的平均密度差为 1.9%。

### 实施例 17

本实施例的负极材料的制备方法, 包括以下步骤:

1) 将中值粒径为 50nm 的 Al 颗粒分散在乙二醇中, 然后超声 10min, 之后添加 1.5wt% $\text{H}_2\text{O}_2$  添加剂混合均匀, 超声 20min, 干燥后与氟化铝、果糖混合获得前驱体; 其中, Al 颗粒、LiF 与果糖的质量比为 120: 10: 50;

2) 将前驱体放置于热处理炉中, 通入氩气, 升温至  $950^\circ\text{C}$ , 反应 1.5h, 获得聚集体;

3) 然后将聚集体、沥青按质量比 100: 15 进行配比, 搅拌、分散均匀后, 然后在  $100^\circ\text{C}$  干燥处理 5h, 随后将干燥物料加入到高温箱式炉中, 通入氩气, 在  $900^\circ\text{C}$  条件下热处理 2h 后, 进行粉碎、通过 500 目筛过筛, 获得所述负极材料。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层, 聚集体包括 Al 粉、碳材料和掺杂于碳材料、Al 粉和硅粉中的氟元素, 负极材料的中值粒径为  $11\mu\text{m}$ , 比表面积为  $3.9\text{ m}^2/\text{g}$ , 碳层平均厚度为 98nm; 聚集体的氟元素含量为 2190 ppm。

### 实施例 18

本实施例与实施例 1 区别在于, 不进行碳包覆, 即不包括步骤 3)。

本实施例制得的负极材料包括聚集体，聚集体包括硅粉、碳材料和掺杂于碳材料和硅粉中的氟元素，负极材料的中值粒径为  $13\mu\text{m}$ ，比表面积为  $26.2\text{ m}^2/\text{g}$ ；聚集体的氟元素含量为 890ppm。

### 实施例 19

按照与实施例 5 基本相同的方法制备纳米硅基复合负极材料，区别在于聚集体中氟含量为 20000ppm，步骤 2) 中热处理温度为  $980^\circ\text{C}$ 。本实施例中碳材料在使用波长为  $532\text{nm}$  的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在  $1530\text{cm}^{-1}$  至  $1630\text{cm}^{-1}$  观察到的 G 带和在  $1280\text{cm}^{-1}$  至  $1380\text{cm}^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 1.5。

### 实施例 20

按照与实施例 5 基本相同的方法制备纳米硅基复合负极材料，区别在于聚集体中氟含量为 21890ppm，然后热处理。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、碳材料以及氟元素，硅粉、碳材料的质量比为 63.0: 37.0，负极材料的中值粒径为  $13.8\mu\text{m}$ ，比表面积为  $6.6\text{ m}^2/\text{g}$ ，碳层平均厚度为  $565\text{nm}$ ；聚集体的氟元素含量为 21890ppm。本实施例中碳材料在使用波长为  $532\text{nm}$  的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在  $1530\text{cm}^{-1}$  至  $1630\text{cm}^{-1}$  观察到的 G 带和在  $1280\text{cm}^{-1}$  至  $1380\text{cm}^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 1.8。

### 实施例 21

按照与实施例 5 基本相同的方法制备纳米硅基复合负极材料，区别在于聚集体中氟含量为 50ppm，步骤 2) 中热处理温度为  $980^\circ\text{C}$ 。本实施例中碳材料在使用波长为  $532\text{nm}$  的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在  $1530\text{cm}^{-1}$  至  $1630\text{cm}^{-1}$  观察到的 G 带和在  $1280\text{cm}^{-1}$  至  $1380\text{cm}^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 2.1。

### 实施例 22

按照与实施例 5 基本相同的方法制备纳米硅基复合负极材料，区别在于聚集体中氟含量为 39ppm，然后热处理。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括

硅粉、碳材料以及氟元素，硅粉、碳材料的质量比为 62.5: 37.5，负极材料的中值粒径为 12.8 $\mu\text{m}$ ，比表面积为 5.9  $\text{m}^2/\text{g}$ ，碳层平均厚度为 549nm；聚集体的氟元素含量为 39ppm。本实施例中碳材料在使用波长为 532nm 的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在 1530 $\text{cm}^{-1}$  至 1630 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 G 带和在 1280 $\text{cm}^{-1}$  至 1380 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 2.31。

### 实施例 23

按照与实施例 1 基本相同的方法制备纳米硅基复合负极材料，区别在于采用的掺杂剂为三苯基膦，掺杂元素含量与实施例 1 相同。本实施例中碳材料在使用波长为 532nm 的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在 1530 $\text{cm}^{-1}$  至 1630 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 G 带和在 1280 $\text{cm}^{-1}$  至 1380 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 2.1。

### 实施例 24

按照与实施例 1 基本相同的方法制备纳米硅基复合负极材料，区别在于采用的掺杂剂为四苯基溴化磷，掺杂元素含量与实施例 1 相同。本实施例的  $I_D/I_G$  为 2.05。

### 实施例 25

按照与实施例 1 基本相同的方法制备纳米硅基复合负极材料，区别在于采用的掺杂剂为氮化锂，掺杂元素含量与实施例 1 相同。本实施例中碳材料在使用波长为 532nm 的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在 1530 $\text{cm}^{-1}$  至 1630 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 G 带和在 1280 $\text{cm}^{-1}$  至 1380 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 1.9。

### 实施例 26

按照与实施例 1 基本相同的方法制备纳米硅基复合负极材料，区别在于采用的掺杂剂为硫脲掺杂元素含量与实施例 1 相同。本实施例中碳材料在使用波长为 532nm 的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在 1530 $\text{cm}^{-1}$  至 1630 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 G 带和在 1280 $\text{cm}^{-1}$  至 1380 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 1.85。

### 对比例 1

按照与实施例 1 基本相同的方法制备纳米硅基复合负极材料，区别在于未添加

氟化物直接混合，然后热处理。

本实施例制得的负极材料包括聚集体及包覆于聚集体表面的碳层，聚集体包括硅粉、碳材料，硅粉、碳材料的质量比为 63.3:36.7，负极材料的中值粒径为 13.5 $\mu\text{m}$ ，比表面积为 6.3  $\text{m}^2/\text{g}$ ，碳层平均厚度为 561nm；聚集体的氟元素含量为 0ppm。该对比例中碳材料在使用波长为 532nm 的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在 1530 $\text{cm}^{-1}$  至 1630 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 G 带和在 1280 $\text{cm}^{-1}$  至 1380 $\text{cm}^{-1}$  观察到的 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 2.5。

### 性能测试

采用以下方法测试电化学循环性能：将实施例 1~26 及对比例 1 制备的负极材料、导电剂和粘结剂按质量百分比 94:1:5 将它们溶解在溶剂中混合，控制固含量在 50%，涂覆于铜箔集流体上，真空烘干、制得负极极片；然后将传统成熟工艺制备的三元正极极片、1mol/L 的  $\text{LiPF}_6$ /乙基纤维素+碳酸二甲酯+碳酸甲乙酯

(v/v=1:1:1) 电解液、Celgard2400 隔膜、外壳采用常规生产工艺装配 18650 圆柱单体电池。圆柱电池的充放电测试在武汉金诺电子有限公司 LAND 电池测试系统上，在常温条件，0.2C 恒流充放电，充放电电压限制在 2.75~4.2V，得到首次可逆容量、首圈充电容量和首圈放电容量。首次库伦效率=首圈放电容量/首圈充电容量。

重复循环 50 周，利用千分尺测量锂离子电池此时极片的厚度为 H1，循环 50 圈后膨胀率=(H1-H0)/H0 $\times$ 100%。

重复 100 周循环，记录放电容量，作为锂离子电池的剩余容量；容量保持率=剩余容量/初始容量 $\times$ 100%。

性能测试的结果如下：

表 1.性能比对结果表

|  | F 含量<br>(ppm) | 首次可逆<br>容量<br>(mAh/g) | 首次<br>库伦<br>效率<br>(%) | 100 次<br>循环<br>容量<br>保持<br>率(%) | 50 周膨<br>胀率<br>(%) | 聚集<br>体的<br>孔隙<br>率(%) | 碳材料<br>的孔容<br>( $\text{cm}^3/\text{g}$ ) |
|--|---------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------|--------------------|------------------------|--|
|  |               |                       |                       |                                 |                    |                        |  |

|        |       |      |      |      |      |      |       |
|--------|-------|------|------|------|------|------|-------|
| 实施例 1  | 600   | 1762 | 87.6 | 91.0 | 41.7 | 10.6 | 0.35  |
| 实施例 2  | 920   | 1582 | 87.8 | 95.6 | 35.1 | 5.5  | 0.69  |
| 实施例 3  | 1030  | 1741 | 87.1 | 92.1 | 39.1 | 8.8  | 0.58  |
| 实施例 4  | 590   | 1555 | 87.1 | 93.3 | 35.9 | 6.9  | 0.65  |
| 实施例 5  | 15060 | 1471 | 89.5 | 93.5 | 32.5 | 2.0  | 0.72  |
| 实施例 6  | 9620  | 1311 | 89.2 | 93.9 | 33.6 | 3.1  | 0.61  |
| 实施例 7  | 600   | 1710 | 87.9 | 92.9 | 40.2 | 4.4  | 0.41  |
| 实施例 8  | 8040  | 1701 | 88.0 | 92.8 | 39.9 | 4.3  | 0.58  |
| 实施例 9  | 602   | 1699 | 87.5 | 92.1 | 40.3 | 11.5 | 0.57  |
| 实施例 10 | 605   | 1692 | 88.1 | 93.5 | 37.3 | 3.6  | 0.63  |
| 实施例 11 | 601   | 1704 | 86.4 | 92.1 | 39.0 | 10.2 | 0.52  |
| 实施例 12 | 608   | 1689 | 87.0 | 93.8 | 36.4 | 5.0  | 0.56  |
| 实施例 13 | 600   | 1700 | 87.8 | 92.5 | 40.0 | 10.7 | 0.39  |
| 实施例 14 | 610   | 1679 | 87.8 | 93.9 | 36.1 | 4.5  | 0.68  |
| 实施例 15 | 590   | 1688 | 88.0 | 93.1 | 38.5 | 12.9 | 0.64  |
| 实施例 16 | 598   | 1698 | 88.3 | 94.0 | 35.6 | 10.9 | 0.67  |
| 实施例 17 | 2190  | 1691 | 87.2 | 91.9 | 40.6 | 7.9  | 0.46  |
| 实施例 18 | 890   | 1767 | 85.2 | 85.0 | 48.8 | 14.1 | 0.37  |
| 实施例 19 | 20000 | 1401 | 84.5 | 89.5 | 37.5 | 6.9  | 0.648 |
| 实施例 20 | 21890 | 1259 | 86.1 | 87.7 | 53.1 | 15.5 | 0.450 |
| 实施例 21 | 50    | 1421 | 86.5 | 90.5 | 38.5 | 3.9  | 0.57  |
| 实施例 22 | 39    | 1651 | 85.5 | 85.5 | 56.5 | 11.5 | 0.36  |
| 实施例 23 | 778   | 1712 | 87.0 | 91.1 | 41.4 | 8.8  | 0.45  |
| 实施例 24 | 899   | 1682 | 87.1 | 91.6 | 41.1 | 7.5  | 0.48  |
| 实施例 25 | 1211  | 1702 | 87.9 | 92.1 | 40.7 | 7.2  | 0.41  |
| 实施例 26 | 1098  | 1711 | 87.6 | 92.0 | 40.4 | 5.9  | 0.43  |
| 对比例 1  | 0     | 1759 | 85.1 | 85.7 | 55.1 | 19.6 | 0.29  |

如表 1 所示，实施例 1~26 制备的负极材料，通过在聚集体中加入掺杂元素，能够获得石墨化程度更高的碳材料，从而提高负极材料的导电性，从而为硅膨胀提供了空间，降低了硅的体积膨胀效应。

实施例 19 加入含氟组成成分高于 20000ppm，首次效率、膨胀率、循环寿命不如本申请实施例，性能劣化。

实施例 22 加入含氟组分低于 50ppm，其碳材料石墨化效果不佳，使得制备的负极活性物质制造的电极板的首次效率、膨胀率、循环寿命不如本申请实施例，性能劣化。

对比例 1 中不加氟化物制备的负极材料，负极材料的首次库伦效率以及循环容量保持率下降。

申请人声明，本申请通过上述实施例来说明本申请的详细工艺设备和工艺流程，但本申请并不局限于上述详细工艺设备和工艺流程，即不意味着本申请必须依赖上述详细工艺设备和工艺流程才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本申请的任何改进，对本申请产品各原料的等效替换及辅助成分的添加、具体方式的选择等，均落在本申请的保护范围和公开范围之内。

## 权利要求书

1. 一种负极材料，其特征在于，包括聚集体，所述聚集体包括活性物质、碳材料及掺杂元素；所述碳材料在使用波长为 532nm 的测量光源通过拉曼光谱法获得的拉曼图中示出，在  $1530\text{cm}^{-1}$  至  $1630\text{cm}^{-1}$  观察到 G 带和在  $1280\text{cm}^{-1}$  至  $1380\text{cm}^{-1}$  观察到 D 带，并且 D 带的峰强度  $I_D$  与 G 带的峰强度  $I_G$  之间的比值  $I_D/I_G$  为 1~2.5。

2. 一种负极材料，其特征在于，包括聚集体，所述聚集体包括活性物质、碳材料及掺杂元素，所述掺杂元素能够诱导所述碳材料产生路易斯酸活性位点，至少部分所述活性物质通过所述路易斯酸活性位点与所述碳材料结合。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的负极材料，其特征在于，包括如下特征 (1)~(8) 中的至少一个：

- (1) 所述掺杂元素包括氟、氮及磷中的至少一种；
- (2) 所述活性物质及碳材料中的至少一种含有所述掺杂元素；
- (3) 所述掺杂元素分布于所述活性物质的表面和/或内部；
- (4) 所述掺杂元素分布于所述碳材料的表面和/或内部；
- (5) 所述掺杂元素在所述聚集体中的含量为 50ppm~20000ppm；
- (6) 所述碳材料之间形成有孔隙，至少部分所述活性物质填充于所述孔隙；
- (7) 所述碳材料的孔容  $\geq 0.35\text{cm}^3/\text{g}$ ；
- (8) 所述活性物质分布于碳材料之间或表面。

4. 根据权利要求 1~3 任一项所述的负极材料，其特征在于，包含以下特征 (1)~(5) 中的至少一种：

- (1) 所述活性物质包括活性粒子；
- (2) 所述活性物质包括  $\text{Li}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Ge}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{P}$ 、 $\text{Cu}$  及  $\text{SiO}_x$  中的至少一种，其中， $0 < x \leq 2$ ；
- (3) 所述活性物质的中值粒径为 1nm~300nm；
- (4) 所述碳材料包括结晶碳、非晶碳、人造石墨、天然石墨、软碳、硬碳、无定形碳、碳纳米管、碳纤维及石墨烯中至少一种；
- (5) 所述活性物质与所述碳材料的质量比为 (90~10):(10~90)。

5. 根据权利要求 3 所述的负极材料，其特征在于，所述聚集体还包括金属氧化

物，所述金属氧化物包含以下特征（1）~（7）中的至少一种：

（1）至少部分所述金属氧化物填充于所述碳材料之间的孔隙中；

（2）所述金属氧化物的化学通式为  $M_xO_y$ ， $0.2 \leq y/x \leq 3$ ，其中，M 包括 Sn、Ge、Si、Fe、Cu、Ti、Na、Mg、Al、Ca 及 Zn 中的至少一种；

（3）所述金属氧化物包括  $GeO_2$ 、 $SnO_2$ 、 $ZnO$ 、 $TiO_2$ 、 $Fe_3O_4$ 、 $MgO$ 、 $SiO_2$  和  $CuO$  中的任意一种；

（4）所述活性物质与所述金属氧化物的质量比为（30~100）：（0.5~10）；

（5）所述金属氧化物呈片状和/或长条状；

（6）所述金属氧化物的长径比值大于 2；

（7）所述金属氧化物与金属氧化物之间的最短距离  $\geq 100\text{nm}$ 。

6. 根据权利要求 3 所述的负极材料，其特征在于，所述聚集体还包括导电增强剂，所述导电增强剂包含以下特征（1）至（7）中的至少一种：

（1）至少部分所述导电增强剂填充于所述碳材料之间的孔隙中；

（2）所述导电增强剂包括合金材料及导电碳中的至少一种；

（3）所述导电增强剂包括合金材料及导电碳中的至少一种，所述导电碳包括碳纳米管、碳纤维和石墨纤维中的至少一种；

（4）所述导电增强剂的电导率为  $10^0 \text{ S/m} \sim 10^8 \text{ S/m}$ ；

（5）所述导电增强剂呈片状和/或长条状；

（6）所述导电增强剂与所述活性物质的质量比为（0.01~15）：（50~100）；

（7）所述导电增强剂的长径比为 2~5000。

7. 根据权利要求 1~6 任一项所述的负极材料，其特征在于，所述负极材料还包括包覆所述聚集体的至少部分表面的碳层，所述碳层包括以下特征（1）至（3）中的至少一个：

（1）所述碳层的材料包括无定形碳；

（2）所述碳层的厚度为 10nm~5000nm；

（3）所述聚集体与所述碳层的质量比为（90~10）：（10~90）。

8. 根据权利要求 1~6 任一项所述的负极材料，其特征在于，所述负极材料还包括形成于所述活性物质至少部分表面的氧化层，所述氧化层包括以下特征（1）至（2）

中的至少一个：

- (1) 所述氧化层的厚度为 1 nm ~100nm；
- (2) 所述氧化层具有孔隙。

9.根据权利要求 1~8 任一项所述的负极材料，其特征在于，所述负极材料包括以下特征 (1) 至 (5) 中的至少一个：

- (1) 所述负极材料的中值粒径为 0.5 $\mu$ m~30 $\mu$ m；
- (2) 所述负极材料的比表面积为  $\leq 10\text{m}^2/\text{g}$ ；
- (3) 所述聚集体的孔隙率  $\leq 10\%$ ；
- (4) 所述聚集体的耐压硬度  $\geq 100\text{MPa}$ ；
- (5) 所述聚集体密度满足以下关系： $(\rho_1 - \rho_2) / \rho_2 \leq 5\%$ ，其中  $\rho_1$  为聚集体的测试密度， $\rho_2$  为聚集体的平均密度，所述  $\rho_2$  为聚集体中各组分在聚集体中的质量百分含量\*各组分的理论密度的值的总和。

10.一种负极材料的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

将活性物质、掺杂剂、第一碳源和溶剂混合后制备前驱体；及  
对所述前驱体在 800 $^{\circ}\text{C}$ ~980 $^{\circ}\text{C}$  进行一次热处理，得到聚集体。

11.根据权利要求 10 所述的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下特征 (1) 至 (10) 中的至少一个：

- (1) 所述活性物质包括 Li、Na、K、Sn、Ge、Si、Fe、Mg、Ti、Zn、Al、P、Cu 及  $\text{SiO}_x$  中的至少一种，其中， $0 < x \leq 2$ ；
- (2) 所述掺杂剂包括氟源、磷源及氮源中的至少一种；
- (3) 所述掺杂剂包括氟源、磷源及氮源中的至少一种，所述氟源包括氟化物，所述氟化物包括氟化氢、氟化锂、氟化铵、氟化钾、氟化铝、氟化镁、氟化钠、氟化钙、四丁基氟化铵、三乙基甲氧甲基氟化铵、氟硼酸铵及四丁基氟硼酸铵中的至少一种；
- (4) 所述掺杂剂包括氟源、磷源及氮源中的至少一种，所述磷源包括三苯基磷、四苯基溴化磷、1-丁基-3-甲基咪唑六氟磷酸钠、磷化氢、磷酸钠、亚磷酸钠、单质磷、磷酸氢钠、磷酸二氢钠、亚磷酸氢钠及磷酸中的至少一种；
- (5) 所述掺杂剂包括氟源、磷源及氮源中的至少一种，所述氮源包括氨气、氯

化铵、碳酸铵、碳酸氢铵、尿素、硫脲、氯化锂、三聚氰胺及水合肼中的至少一种；

(6) 所述第一碳源包括蔗糖、葡萄糖、聚乙烯、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚苯胺、环氧树脂、酚醛树脂、糠醛树脂、丙烯酸树脂、聚环氧乙烷、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚氯乙烯及沥青中的至少一种；

(7) 所述活性物质、掺杂剂和第一碳源的质量比为(30~120):(0.9~20):(10~50)；

(8) 所述溶剂包括有机溶剂；

(9) 所述溶剂包括有机溶剂，所述有机溶剂包括乙醇、乙二醇、丙醇、丁醇及正戊醇中的至少一种；

(10) 所述将活性物质、掺杂剂、第一碳源和溶剂混合的步骤具体为：将所述活性物质分散在溶剂中再加入掺杂剂和第一碳源。

12. 根据权利要求 10 所述的制备方法，其特征在于，所述将活性物质、掺杂剂、第一碳源和溶剂混合的步骤中还加入了添加剂，所述添加剂包括以下特征(1)至(4)中的至少一个：

(1) 所述添加剂包括表面活性剂及偶联剂中的至少一种；

(2) 所述添加剂包括表面活性剂，所述表面活性剂包括正十八酸、月桂酸、聚丙烯酸、十二烷基苯磺酸钠、正二十酸、棕榈酸、十四烷酸、十一烷酸、十六烷基三甲基溴化胺及聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种；

(3) 所述添加剂包括偶联剂，所述偶联剂包括硅烷偶联剂，所述硅烷偶联剂包括  $\gamma$ -氨丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷及  $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷中的至少一种；

(4) 所述添加剂与活性物质的质量比为(0.01~5):(50~100)。

13. 根据权利要求 10 所述的制备方法，其特征在于，所述将活性物质、掺杂剂、第一碳源和溶剂混合的步骤中还加入了金属氧化物及导电增强剂中的至少一种，所述方法包括以下特征(1)至(9)中的至少一个：

(1) 所述金属氧化物的化学通式为  $M_xO_y$ ， $0.2 \leq y/x \leq 3$ ，其中，M 包括 Sn、Ge、Si、Fe、Cu、Ti、Na、Mg、Al、Ca 及 Zn 中的至少一种；

(2) 所述金属氧化物呈片状和/或长条状；

(3) 所述金属氧化物的长径比大于 2；

- (4) 所述金属氧化物与活性物质的质量比为 (0.5~10): (30~100);
- (5) 所述导电增强剂与活性物质的质量比为 (0.01~15) : (50~100);
- (6) 所述导电增强剂的电导率为  $10^0$  S/m~ $10^8$  S/m;
- (7) 所述导电增强剂呈片状和/或长条状;
- (8) 所述导电增强剂的长径比为 2~5000;
- (9) 所述导电增强剂包括合金材料及导电碳中的至少一种。

14. 根据权利要求 10 所述的制备方法, 其特征在于, 所述制备所述前驱体的步骤还包括将活性物质、掺杂剂、第一碳源、溶剂混合后进行分散处理和干燥处理中的至少一种, 所述方法包括以下特征 (1) 至 (3) 中的至少一个:

- (1) 所述分散处理包括机械搅拌、超声分散及研磨分散中的至少一种;
- (2) 所述干燥处理的温度为  $30^{\circ}\text{C}$ ~ $400^{\circ}\text{C}$ ;
- (3) 所述干燥处理的时间为 1h~15h。

15. 根据权利要求 10 所述的制备方法, 其特征在于, 所述前驱体进行一次热处理之前, 还包括对所述前驱体进行密实化处理, 使得所述聚集体的孔隙率 $\leq 10\%$ 且耐压硬度 $\geq 100\text{MPa}$ , 所述方法包括以下特征 (1) 至 (5) 中的至少一个:

- (1) 所述密实化处理包括融合处理、混捏挤压处理、模压处理、等静压处理及浸渍处理中的至少一种;
- (2) 所述密实化处理包括融合处理、混捏挤压处理、模压处理、等静压处理及浸渍处理中的至少一种, 所述融合处理为机械融合;
- (3) 所述密实化处理包括融合处理、混捏挤压处理、模压处理、等静压处理及浸渍处理中的至少一种, 所述融合处理为机械融合, 所述机械融合所用的融合机的转速为 500 r/min~3000r/min;
- (4) 所述密实化处理包括融合处理、混捏挤压处理、模压处理、等静压处理及浸渍处理中的至少一种, 所述融合处理为机械融合, 所述机械融合所用的融合机刀具间隙宽度为 0.01 cm~0.5cm;
- (5) 所述密实化处理包括融合处理、混捏挤压处理、模压处理、等静压处理及浸渍处理中的至少一种, 所述融合处理为机械融合, 所述机械融合时间至少为 0.5h。

16. 根据权利要求 10 所述的制备方法, 其特征在于, 所述方法包括以下特征(1)

至 (3) 中的至少一个:

(1) 所述一次热处理的时间为 1 h ~5h;

(2) 所述一次热处理在第一保护性气氛中进行;

(3) 所述一次热处理在第一保护性气氛中进行, 所述第一保护性气氛的气体包括氮气、氦气、氩气、氙气及氪气中的至少一种。

17. 根据权利要求 10 所述的制备方法, 其特征在于, 所述方法还包括对所述聚集体进行碳包覆处理, 所述方法包括以下特征 (1) 至 (9) 中的至少一个:

(1) 所述碳包覆处理的步骤包括: 将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理;

(2) 所述碳包覆处理的步骤包括: 将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理, 所述第二碳源包括蔗糖、葡萄糖、聚乙烯、聚乙烯醇、聚乙二醇、聚苯胺、环氧树脂、酚醛树脂、糠醛树脂、丙烯酸树脂、聚环氧乙烷、聚偏氟乙烯、聚丙烯腈、聚氯乙烯及沥青中的至少一种;

(3) 所述碳包覆处理的步骤包括: 将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理, 所述聚集体与所述第二碳源的质量比为 (20~100): (10~80);

(4) 所述碳包覆处理的步骤包括: 将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理, 所述二次热处理的温度为 800°C~900°C;

(5) 所述碳包覆处理的步骤包括: 将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理, 所述二次热处理的时间为 1h~5h;

(6) 所述碳包覆处理的步骤包括: 将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理, 所述二次热处理在第二保护性气氛中进行;

(7) 所述碳包覆处理的步骤包括: 将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理, 所述二次热处理在第二保护性气氛中进行, 所述第二保护性气氛的气体包括氮气、氦气、氩气、氙气及氪气中的至少一种;

(8) 所述碳包覆处理的步骤包括: 将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理, 所述二次热处理后, 还进行粉碎、筛分和除磁中的至少一种;

(9) 所述碳包覆处理的步骤包括: 将所述聚集体与第二碳源混合进行二次热处理, 所述二次热处理后, 还进行粉碎、筛分和除磁中的至少一种, 所述筛分的目数为

≥500 目。

18.一种锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池包含如权利要求 1~9 任一项所述的负极材料或根据权利要求 10~17 任一项所述的制备方法制得的负极材料。

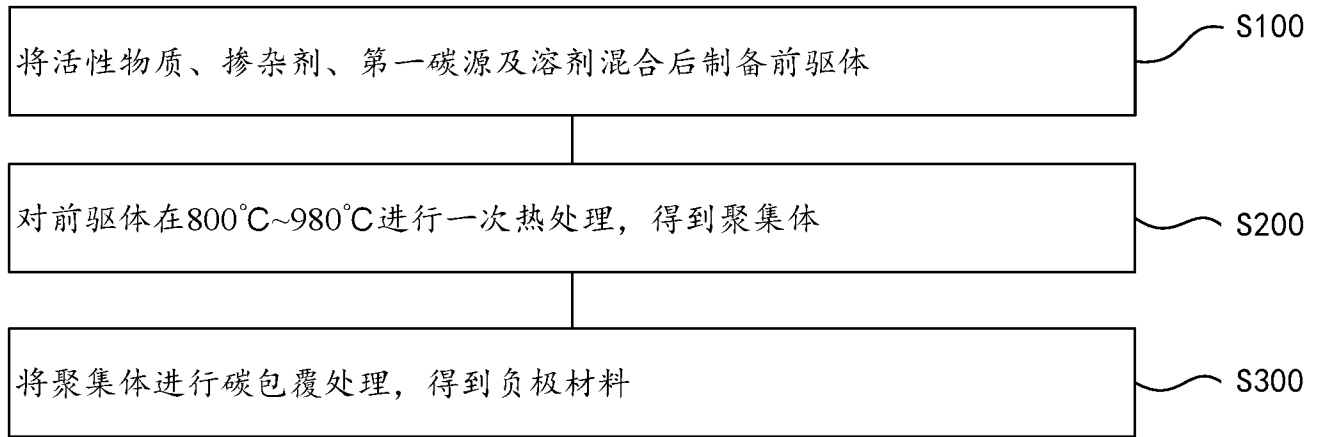


图 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/094963

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |  |  |
|--|--|--|
| H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/38(2006.01)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; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI: 掺杂, 硅, 氧化亚硅, 二氧化硅, 碳, 石墨, 石墨烯, 氮, 磷, 氟, 负极, 阳极, 拉曼, 路易斯酸, dope, silicon, Si, silicon monoxide, SiOx, silica, SiO2, carbon, graphite, graphene, nitrogen, phosphorus, fluorine, negative electrode, anode, Raman, Lewis acid  |  |  |
| <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 114051663 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 15 February 2022 (2022-02-15)<br>description, paragraphs 3-45 and 51-230, and figure 1                                     | 1-9, 18  |
| E  | CN 114678512 A (HUZHOU EVE ENERGY CO., LTD.) 28 June 2022 (2022-06-28)<br>description, paragraphs 5-35 and 39-68   | 1-4, 6, 9-11, 13-14, 16, 18                        |
| X  | CN 110504428 A (HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 26 November 2019 (2019-11-26)<br>description, paragraphs 3, 5-22, and 28-37, and figures 1-5                               | 1-18   |
| X  | CN 112768679 A (TIANJIN UNIVERSITY) 07 May 2021 (2021-05-07)<br>description, paragraphs 64-81, and figures 1-31  | 1, 3-9, 18   |
| X  | CN 107210431 A (CHEN ZHONGWEI et al.) 26 September 2017 (2017-09-26)<br>description, paragraphs 49-104, and figures 1-29   | 2-9, 18  |
| X  | CN 105047894 A (SUZHOU INNOVATIVE TECHNOLOGY MICROELECTRONIC MATERIAL CO., LTD.) 11 November 2015 (2015-11-11)<br>description, paragraphs 4-16, and 20-23, and figures 1-2 | 1-18   |
| <input checked="" 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:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |  |  |
| Date of the actual completion of the international search  |  | Date of mailing of the international search report |
| 21 July 2022   |  | 03 August 2022                                     |
| Name and mailing address of the ISA/CN   |  | Authorized officer                                 |
| China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)<br>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China  |  |  |
| Facsimile No. (86-10)62019451  |  | Telephone No.                                      |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2022/094963**

| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b> |   |                       |
|---|---|-----------------------|
| Category*                                     | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to claim No. |
| X   | CN 109994717 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 09 July 2019 (2019-07-09)<br>description, paragraphs 64-292, and figures 1A-12E | 1-9, 18               |
| A   | CN 109256544 A (HENAN KELAIWEI NANO CARBON MATERIAL CO., LTD.) 22<br>January 2019 (2019-01-22)<br>entire document                     | 1-18                  |
| A   | US 2015343428 A1 (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 03 December 2015<br>(2015-12-03)<br>entire document                             | 1-18                  |

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

International application No.

**PCT/CN2022/094963**

| Patent document cited in search report |            |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) |             |    | Publication date (day/month/year) |
|--|------------|----|-----------------------------------|-------------------------|-------------|----|-----------------------------------|
| CN                                     | 114051663  | A  | 15 February 2022                  | None                    |             |    |                                   |
| CN                                     | 114678512  | A  | 28 June 2022                      | None                    |             |    |                                   |
| CN                                     | 110504428  | A  | 26 November 2019                  | None                    |             |    |                                   |
| CN                                     | 112768679  | A  | 07 May 2021                       | None                    |             |    |                                   |
| CN                                     | 107210431  | A  | 26 September 2017                 | KR                      | 20170141652 | A  | 26 December 2017                  |
|  |            |    |                                   | WO                      | 2016123718  | A1 | 11 August 2016                    |
|  |            |    |                                   | JP                      | 2018504762  | A  | 15 February 2018                  |
|  |            |    |                                   | EP                      | 3254320     | A1 | 13 December 2017                  |
|  |            |    |                                   | CA                      | 2973832     | A1 | 11 August 2016                    |
|  |            |    |                                   | US                      | 2018013138  | A1 | 11 January 2018                   |
|  |            |    |                                   | US                      | 10749171    | B2 | 18 August 2020                    |
|  |            |    |                                   | CN                      | 107210431   | B  | 30 July 2021                      |
|  |            |    |                                   | CA                      | 2973832     | C  | 29 March 2022                     |
| CN                                     | 105047894  | A  | 11 November 2015                  | CN                      | 105047894   | B  | 05 September 2017                 |
| CN                                     | 109994717  | A  | 09 July 2019                      | EP                      | 3509136     | A1 | 10 July 2019                      |
|  |            |    |                                   | US                      | 2019207221  | A1 | 04 July 2019                      |
|  |            |    |                                   | KR                      | 20190083613 | A  | 12 July 2019                      |
|  |            |    |                                   | JP                      | 2019119669  | A  | 22 July 2019                      |
| CN                                     | 109256544  | A  | 22 January 2019                   | CN                      | 109256544   | B  | 14 January 2020                   |
| US                                     | 2015343428 | A1 | 03 December 2015                  | JP                      | 2015227507  | A  | 17 December 2015                  |
|  |            |    |                                   | KR                      | 101568247   | B1 | 12 November 2015                  |
|  |            |    |                                   | JP                      | 6058075     | B2 | 11 January 2017                   |
|  |            |    |                                   | US                      | 9700877     | B2 | 11 July 2017                      |

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/094963

| <p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/38(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>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; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI: 掺杂, 硅, 氧化亚硅, 二氧化硅, 碳, 石墨, 石墨烯, 氮, 磷, 氟, 负极, 阳极, 拉曼, 路易斯酸, dope, silicon, Si, silicon monoxide, SiOx, silica, SiO2, carbon, graphite, graphene, nitrogen, phosphorus, fluorine, negative electrode, anode, Raman, Lewis acid</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 114051663 A (宁德新能源科技有限公司) 2022年2月15日 (2022 - 02 - 15)<br/>说明书第3-45、51-230段, 图1</td> <td>1-9、18</td> </tr> <tr> <td>E</td> <td>CN 114678512 A (惠州亿纬锂能股份有限公司) 2022年6月28日 (2022 - 06 - 28)<br/>说明书第5-35、39-68段</td> <td>1-4、6、9-11、13-14、16、18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 110504428 A (合肥工业大学) 2019年11月26日 (2019 - 11 - 26)<br/>说明书第3、5-22、28-37段, 图1-5</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 112768679 A (天津大学) 2021年5月7日 (2021 - 05 - 07)<br/>说明书第64-81段, 图1-31</td> <td>1、3-9、18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 107210431 A (陈忠伟 等) 2017年9月26日 (2017 - 09 - 26)<br/>说明书第49-104段, 图1-29</td> <td>2-9、18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105047894 A (苏州创科微电子材料有限公司) 2015年11月11日 (2015 - 11 - 11)<br/>说明书第4-16、20-23段, 图1-2</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 109994717 A (三星电子株式会社 等) 2019年7月9日 (2019 - 07 - 09)<br/>说明书第64-292段, 图1A-12E</td> <td>1-9、18</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 114051663 A (宁德新能源科技有限公司) 2022年2月15日 (2022 - 02 - 15)<br>说明书第3-45、51-230段, 图1 | 1-9、18 | E | CN 114678512 A (惠州亿纬锂能股份有限公司) 2022年6月28日 (2022 - 06 - 28)<br>说明书第5-35、39-68段 | 1-4、6、9-11、13-14、16、18 | X | CN 110504428 A (合肥工业大学) 2019年11月26日 (2019 - 11 - 26)<br>说明书第3、5-22、28-37段, 图1-5 | 1-18 | X | CN 112768679 A (天津大学) 2021年5月7日 (2021 - 05 - 07)<br>说明书第64-81段, 图1-31 | 1、3-9、18 | X | CN 107210431 A (陈忠伟 等) 2017年9月26日 (2017 - 09 - 26)<br>说明书第49-104段, 图1-29 | 2-9、18 | X | CN 105047894 A (苏州创科微电子材料有限公司) 2015年11月11日 (2015 - 11 - 11)<br>说明书第4-16、20-23段, 图1-2 | 1-18 | X | CN 109994717 A (三星电子株式会社 等) 2019年7月9日 (2019 - 07 - 09)<br>说明书第64-292段, 图1A-12E | 1-9、18 |
| 类型*   | 引用文件, 必要时, 指明相关段落  | 相关的权利要求   |  |  |         |    |  |        |   |  |                        |   |   |      |   |   |          |   |  |        |   |  |      |   |  |        |
| PX  | CN 114051663 A (宁德新能源科技有限公司) 2022年2月15日 (2022 - 02 - 15)<br>说明书第3-45、51-230段, 图1   | 1-9、18  |  |  |         |    |  |        |   |  |                        |   |   |      |   |   |          |   |  |        |   |  |      |   |  |        |
| E   | CN 114678512 A (惠州亿纬锂能股份有限公司) 2022年6月28日 (2022 - 06 - 28)<br>说明书第5-35、39-68段   | 1-4、6、9-11、13-14、16、18                              |  |  |         |    |  |        |   |  |                        |   |   |      |   |   |          |   |  |        |   |  |      |   |  |        |
| X   | CN 110504428 A (合肥工业大学) 2019年11月26日 (2019 - 11 - 26)<br>说明书第3、5-22、28-37段, 图1-5  | 1-18  |  |  |         |    |  |        |   |  |                        |   |   |      |   |   |          |   |  |        |   |  |      |   |  |        |
| X   | CN 112768679 A (天津大学) 2021年5月7日 (2021 - 05 - 07)<br>说明书第64-81段, 图1-31  | 1、3-9、18  |  |  |         |    |  |        |   |  |                        |   |   |      |   |   |          |   |  |        |   |  |      |   |  |        |
| X   | CN 107210431 A (陈忠伟 等) 2017年9月26日 (2017 - 09 - 26)<br>说明书第49-104段, 图1-29   | 2-9、18  |  |  |         |    |  |        |   |  |                        |   |   |      |   |   |          |   |  |        |   |  |      |   |  |        |
| X   | CN 105047894 A (苏州创科微电子材料有限公司) 2015年11月11日 (2015 - 11 - 11)<br>说明书第4-16、20-23段, 图1-2   | 1-18  |  |  |         |    |  |        |   |  |                        |   |   |      |   |   |          |   |  |        |   |  |      |   |  |        |
| X   | CN 109994717 A (三星电子株式会社 等) 2019年7月9日 (2019 - 07 - 09)<br>说明书第64-292段, 图1A-12E   | 1-9、18  |  |  |         |    |  |        |   |  |                        |   |   |      |   |   |          |   |  |        |   |  |      |   |  |        |
| <p><input checked="" 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> <table border="0"> <tr> <td> <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> </td> <td> <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> </td> </tr> </table>  |  |   | <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>* 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>2022年7月21日</p>  |  | <p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年8月3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)<br/>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>胡菁菁</p> <p>电话号码 86-(20)-28957157</p> |  |  |         |    |  |        |   |  |                        |   |   |      |   |   |          |   |  |        |   |  |      |   |  |        |

| 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 109256544 A (河南克莱威纳米碳材料有限公司) 2019年1月22日 (2019 - 01 - 22)<br>全文               | 1-18    |
| A       | US 2015343428 A1 (KOREA ENERGY RESEARCH INST) 2015年12月3日 (2015 - 12 - 03)<br>全文 | 1-18    |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/094963

| 检索报告引用的专利文件 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利             | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|------------|----|----------------|------------------|----------------|
| CN          | 114051663  | A  | 2022年2月15日     | 无                |                |
| CN          | 114678512  | A  | 2022年6月28日     | 无                |                |
| CN          | 110504428  | A  | 2019年11月26日    | 无                |                |
| CN          | 112768679  | A  | 2021年5月7日      | 无                |                |
| CN          | 107210431  | A  | 2017年9月26日     | KR 20170141652 A | 2017年12月26日    |
|             |            |    |                | WO 2016123718 A1 | 2016年8月11日     |
|             |            |    |                | JP 2018504762 A  | 2018年2月15日     |
|             |            |    |                | EP 3254320 A1    | 2017年12月13日    |
|             |            |    |                | CA 2973832 A1    | 2016年8月11日     |
|             |            |    |                | US 2018013138 A1 | 2018年1月11日     |
|             |            |    |                | US 10749171 B2   | 2020年8月18日     |
|             |            |    |                | CN 107210431 B   | 2021年7月30日     |
|             |            |    |                | CA 2973832 C     | 2022年3月29日     |
| CN          | 105047894  | A  | 2015年11月11日    | CN 105047894 B   | 2017年9月5日      |
| CN          | 109994717  | A  | 2019年7月9日      | EP 3509136 A1    | 2019年7月10日     |
|             |            |    |                | US 2019207221 A1 | 2019年7月4日      |
|             |            |    |                | KR 20190083613 A | 2019年7月12日     |
|             |            |    |                | JP 2019119669 A  | 2019年7月22日     |
| CN          | 109256544  | A  | 2019年1月22日     | CN 109256544 B   | 2020年1月14日     |
| US          | 2015343428 | A1 | 2015年12月3日     | JP 2015227507 A  | 2015年12月17日    |
|             |            |    |                | KR 101568247 B1  | 2015年11月12日    |
|             |            |    |                | JP 6058075 B2    | 2017年1月11日     |
|             |            |    |                | US 9700877 B2    | 2017年7月11日     |