

(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
2022 年 9 月 22 日 (22.09.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/193286 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2021/081795

(22) 国际申请日:

2021 年 3 月 19 日 (19.03.2021)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

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

(72) 发明人: 姜道义 (JIANG, Daoyi); 中国福建省宁德蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

陈志焕 (CHEN, Zhihuan); 中国福建省宁德蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (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, IR, IS, IT, 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))。

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, ELECTROCHEMICAL DEVICE AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 发明名称: 负极材料及其制备方法、电化学装置及电子装置

(57) **Abstract:** The present application provides a negative electrode material and a preparation method therefor, an electrochemical device, and an electronic device. The negative electrode material comprises a porous carbon fiber skeleton and a silicon-based material filled inside the porous carbon fiber skeleton, wherein the diameter of the porous carbon fiber skeleton is 0.5 μm to 5 μm , and a length-to-diameter ratio of the porous carbon fiber skeleton is 5 to 100. The negative electrode material provided by the present application can effectively alleviate the expansion of the negative electrode due to the expansion of silicon and graphite, thereby improving the cycle performance of the negative electrode material.

(57) **摘要:** 本申请提供了负极材料及其制备方法、电化学装置及电子装置, 其中, 所述负极材料包括多孔碳纤维骨架以及填充于所述多孔碳纤维骨架内部的硅基材料; 其中, 所述多孔碳纤维骨架的直径为 0.5 μm 至 5 μm , 且所述多孔碳纤维骨架的长径比为 5 至 100。本申请提供的负极材料可以有效缓解由于硅基与石墨膨胀导致负极的膨胀, 从而改善负极材料的循环性能。

WO 2022/193286 A1

负极材料及其制备方法、电化学装置及电子装置

技术领域

本申请涉及负极材料技术领域，具体地讲，涉及负极材料及其制备方法、电化学装置及电子装置。

背景技术

目前，硅基负极材料具有高达 1500 mAh/g 至 4200 mAh/g 的克容量，被认为是具有应用前景的下一代锂离子负极材料。但是硅的低电导性 ($>10^8 \Omega \cdot \text{cm}$)，以及其在充放电过程中具有约 300% 的体积膨胀并生成不稳定的固体电解质界面膜(SEI)，硅负极材料在充放电过程中会粉化从集流体上掉落，使得活性物质与集流体之间失掉电接触，导致电化学性能变差，容量衰减、循环稳定性下降，一定程度上阻碍了其进一步的应用。将硅基负极材料进行纳米化并分散在碳基体中可以有效改善硅基负极材料的循环性能，例如可以通过将硅采用湿法研磨的方式球磨至 100nm 左右，进而与沥青，聚合物等进行造粒后碳化，从而得到现在主要应用的硅碳复合材料。但是，这种负极材料的循环性能较低，膨胀率也相对较大。

申请内容

鉴于此，本申请提出了负极材料及其制备方法、电化学装置及电子装置，该负极材料可以有效缓解由于硅基与石墨膨胀导致负极的膨胀，从而改善负极材料的循环性能。

第一方面，本申请提供一种负极材料，所述负极材料包括多孔碳纤维骨架以及填充于所述多孔碳纤维骨架内部的硅基材料；其中，所述多孔碳纤维骨架的直径为 0.5 μm 至 5 μm ，且所述多孔碳纤维骨架的长径比为 5 至 100。

结合第一方面，在一种可行的实施方式中，所述负极材料还包含有碳层。

结合第一方面，在一种可行的实施方式中，所述碳层的厚度为 1nm 至 100nm。

结合第一方面，在一种可行的实施方式中，所述负极材料满足以下条件(1)至(4)中的至少一者：

- (1) 所述负极材料中的硅的质量百分比含量为 5%至 50%；
- (2) 所述负极材料中的碳的质量百分比含量为 50%至 95%；
- (3) 所述负极材料的比表面积小于 50 m^2/g ；
- (4) 所述负极材料的粉末真密度为 2.0 g/cm^3 至 2.3 g/cm^3 。

结合第一方面，在一种可行的实施方式中，所述负极材料在 X 射线衍射图谱中，归属于 $28.4^\circ \pm 0.2^\circ$ 的衍射峰的最高强度值为 M，归属于 $45^\circ \pm 0.5^\circ$ 的衍射峰的最高强度值为 N，其中， $M/N \geq 1$ 。

第二方面，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：将致孔剂和丙烯腈分散在二甲基丙烯酰胺中形成混合溶液；

将所述混合溶液通过纺丝工艺制备成 0.2 μ m 至 10 μ m 的聚合纤维；

将所述聚合物纤维进行碳化、破碎及酸洗处理，得到多孔碳纤维骨架，所述多孔碳纤维骨架的直径为 0.5 μ m 至 5 μ m，且所述多孔碳纤维骨架的长径比为 5 至 100；

往所述多孔碳纤维骨架内通入硅源气体，进行一次气相沉积，得到负载硅的碳纤维材料；

往所述负载硅的碳纤维材料内通入碳源气体，进行二次气相沉积，得到所述负极材料。

第三方面，本申请提供一种负电极片，包括负极集流体以及设置于所述负极集流体表面的负极活性材料层，所述负极活性材料层包括第一方面所述的负极材料或第二方面所述的负极材料制备方法制得的负极材料。

第四方面，本申请提供一种电化学装置，包括负极活性材料层，所述负极活性材料层包括第一方面所述的负极材料或第二方面所述的负极材料制备方法制得的负极材料。

结合第四方面，在一种可行的实施方式中，所述电化学装置为锂离子电池。

第五方面，本申请提供一种电子装置，所述电子装置包括第四方面所述的电化学装置。

相对于现有技术，本申请至少具有以下有益效果：

本申请提供的负极材料，通过控制多孔碳纤维骨架的尺寸和多孔碳纤维骨架的长径比，将硅基材料沉积到多孔碳纤维骨架中，利用多孔碳纤维骨架作为负极材料的支撑骨架，多孔碳纤维骨架的内部孔隙可以缓解一定的体积膨胀，并且纤维状的支撑骨架相对于颗粒状的碳骨架可以有效增加了硅基负极材料的长程电接触，可以有效缓解由于硅基材料与石墨膨胀导致负极的膨胀，从而改善负极活性材料的循环性能。

具体实施方式

以下所述是本申请实施例的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请实施例原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本申请实施例的保护范围。

为了简便，本文仅明确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，尽管未明确记载，但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而，每个点或单个数值可以作为自身的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，需要说明的是，除非另有说明，“以上”、“以下”为包含本数，“一种或多种”中“多种”的含义是两个以上。

本申请的上述申请内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处，通过一系列实施例提供了指导，这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中，列举仅

作为代表性组，不应解释为穷举。

第一方面，本申请实施例提供了一种负极材料，所述负极材料包括多孔碳纤维骨架以及填充于所述多孔碳纤维骨架内部的硅基材料；其中，所述多孔碳纤维骨架的直径为 0.5 μ m 至 5 μ m，且所述多孔碳纤维骨架的长径比为 5 至 100。

本申请提供的负极材料，通过控制多孔碳纤维骨架的尺寸和多孔碳纤维骨架的长径比，将硅基材料沉积到多孔碳纤维骨架中，利用多孔碳纤维骨架作为负极材料的支撑骨架，多孔碳纤维骨架的内部孔隙可以缓解一定的体积膨胀，并且纤维状的支撑骨架相对于颗粒状的骨架可以有效增加了硅基负极的长程电接触，可以有效缓解由于硅基材料与石墨膨胀导致负极的膨胀，从而改善负极活性材料的循环性能。

作为本申请可选的技术方案，所述多孔碳纤维骨架的直径具体可以是 0.5 μ m、0.7 μ m、1.4 μ m、1.5 μ m、1.6 μ m、3.2 μ m、5.0 μ m 等等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。所述多孔碳纤维骨架的长径比具体可以是 5、5.5、6.4、6.6、6.9、7.0、8.0、12.8、13、20、50 或 100，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。当所述多孔碳纤维骨架的直径过大时，会导致长径比过小，长径比过小会导致硅的复合材料与石墨的接触位点较少，在硅膨胀过程中，很容易造成硅与石墨的电接触失效，从而恶化电芯的循环性能。

作为本申请可选的技术方案，所述负极材料在 X 射线衍射图谱中，归属于 $28.4^{\circ} \pm 0.2^{\circ}$ 的衍射峰的最高强度值为 M，归属于 $45^{\circ} \pm 0.5^{\circ}$ 的衍射峰的最高强度值为 N，其中， $M/N \geq 1$ 。

需要说明的是，归属于 28.4° 附近的衍射峰为晶体硅的硅微粒形成的衍射峰，归属于 45° 附近的衍射峰为碳形成的衍射峰；通过以碳的峰作为参比以限制硅的峰的增长。

作为本申请可选的技术方案，所述负极材料还包含有碳层，所述碳层的厚度为 1nm 至 100nm。可以理解地，碳层过厚，锂离子传输效率降低，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，导致长循环性能较差。

可选地，所述碳层的厚度为 1nm、5nm、10nm、20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm 或 100nm 等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。

作为本申请可选的技术方案，所述负极材料中的硅元素的质量百分比含量为 5% 至 50%；具体可以是 5%、15%、20%、25%、30%、40% 或 50% 等等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。硅元素含量过高，锂离子电池体积膨胀率上升，不利于提高循环稳定性；硅元素含量过低，影响锂离子电池的首效及倍率性能。

作为本申请可选的技术方案，所述负极材料中的碳元素的质量百分比含量为 50% 至 95%；具体可以是 50%、55%、60%、65%、70%、80% 或 95% 等等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。碳元素含量过高，锂离子传输效率降低，不利于材料大倍率充放电，降低负极材料的综合性能，碳元素含量过低，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，导致长循环性能较差。

作为本申请可选的技术方案,所述负极材料的比表面积小于 $50\text{m}^2/\text{g}$;具体可以是 $1.50\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2.00\text{m}^2/\text{g}$ 、 $5.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $10.0\text{m}^2/\text{g}$ 、 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 或 $40\text{m}^2/\text{g}$ 等等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。所述负极材料的比表面积在上述范围内,保证了材料的加工性能,有利于提高由该负极材料制成的锂电池的首次效率,有利于提高负极材料的循环性能。优选地,所述负极材料的比表面积为 $2.6\text{m}^2/\text{g}$ 至 $28\text{m}^2/\text{g}$,进一步优选地,所述负极材料的比表面积为 $2.6\text{m}^2/\text{g}$ 至 $5.2\text{m}^2/\text{g}$ 。

作为本申请可选的技术方案,所述负极材料的粉末真密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 至 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$ 。具体可以是 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.05\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.1\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.15\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.25\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $2.3\text{g}/\text{cm}^3$,等等,但并不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。所述负极材料的真密度在上述范围内,有利于提高由该负极材料制成的锂电池的能量密度。上述粉末真密度是将一定质量的粉末样品置于真密度测试仪,密闭测试系统,按照程序通入氦气或氮气,通过测试样品室和膨胀室中气体的压力,在根据波尔定律计算出真实体积,从而计算得到粉末真密度。

第二方面,本申请提供一种负极材料的制备方法,所述方法包括以下步骤:

将致孔剂和丙烯腈分散在二甲基丙烯酰胺中形成混合溶液;

将所述混合溶液通过纺丝工艺制备成 $0.2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的聚合纤维;

将所述聚合物纤维进行碳化、破碎及酸洗处理,得到所述多孔碳纤维骨架,所述多孔碳纤维骨架的直径为 $0.5\mu\text{m}$ 至 $5\mu\text{m}$,且所述多孔碳纤维骨架的长径比为 5 至 100;

往多孔碳纤维骨架内通入硅源气体,进行一次气相沉积,得到负载硅的碳纤维材料;

往所述负载硅的碳纤维材料内通入碳源气体,进行二次气相沉积,得到所述负极材料。

在上述方案中,采用硅源气体热分解的方式将硅沉积到多孔碳纤维骨架中,纤维状的碳骨架相对于颗粒状的碳骨架可以有效增加硅基负极材料的长程电接触,可以有效缓解由于硅基与石墨膨胀导致负极的膨胀,可以有效改善负极活性材料的循环性能。

以下结合实施例具体介绍本制备方法:

步骤 S10,将致孔剂和丙烯腈分散在二甲基丙烯酰胺中形成混合溶液。

在具体实施例中,所述致孔剂为碳酸钙,所述碳酸钙颗粒的粒径为 10nm 至 20nm 。具体可以是 10nm 、 11nm 、 12nm 、 13nm 、 14nm 、 15nm 、 16nm 、 17nm 、 18nm 或 20nm ,当然也可以是上述范围内的其他值。通过控制致孔剂的粒径,使得致孔剂能够粘附于聚合物纤维上,再通过酸洗处理,形成多孔结构。

作为本申请可选的技术方案,所述丙烯腈的分子量为 100w 至 1000w ;具体可以是 100w 、 150w 、 200w 、 300w 、 400w 、 500w 、 600w 、 700w 、 800w 或 1000w 等,当然也可以是上述范围内的其他值。

步骤 S20,将所述混合溶液通过纺丝工艺制备成 $0.2\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ 的聚合纤维。

作为本申请可选的技术方案,所述纺丝工艺包括静电纺丝、液相纺丝、熔融纺丝中的至少一种。

步骤 S30, 将所述聚合物纤维进行碳化、破碎及酸洗处理, 得到所述多孔碳纤维骨架, 所述多孔碳纤维骨架的直径为 0.5 μ m 至 5 μ m, 且所述多孔碳纤维骨架的长径比为 5 至 100。

通过控制孔碳纤维材料的长径比, 可以有效增加硅基负极材料的长程电接触, 可以有效缓解由于硅基与石墨膨胀导致负极的膨胀, 可以有效改善负极活性材料的循环性能。

具体地, 所述碳化处理的步骤包括:

将所述聚合物纤维置于 200 $^{\circ}$ C 至 300 $^{\circ}$ C 空气中氧化 2h 至 10h 后, 再置于 600 $^{\circ}$ C 至 1200 $^{\circ}$ C 氩气环境下进行高温碳化 2h 至 12h。

在氧化过程中, 可以使得丙烯腈发生成环反应, 有利于热处理后形成更加稳定的碳纤维材料。

在高温碳化过程中, 聚合物纤维碳化形成碳纤维, 碳纤维可以作为负极活性材料的骨架结构, 能够提高负极活性材料的循环稳定性。

作为本申请可选的技术方案, 所述破碎处理包括球磨、湿法砂磨或高速气流磨中的至少一种。可以理解地, 破碎处理能够得到不同长度的碳纤维材料, 进而控制多孔碳纤维骨架的长径比。

作为本申请可选的技术方案, 所述酸洗处理所采用的酸溶液为盐酸或氢氟酸。可以理解地, 盐酸或氢氟酸能够与附着于碳纤维上的致孔剂发生反应, 使得致孔剂能够溶于盐酸或氢氟酸, 使得碳纤维形成孔结构。在本实施例中, 由于致孔剂为纳米级颗粒, 形成于碳纤维上的孔结构也呈纳米级。

步骤 S40, 往多孔碳纤维骨架内通入硅源气体, 进行一次气相沉积, 得到负载硅的碳纤维材料;

可以理解地, 一次气相沉积为硅沉积, 将硅沉积到碳纤维骨架中形成纳米硅, 由于碳纤维的孔结构也呈纳米级, 可以有效控制碳纤维骨架上的硅聚集区在 20nm 以下, 并且纳米孔结构还能缓解硅的体积膨胀, 从而改善硅基材料的循环性能。在本实施例中, 所述硅源气体为硅烷。

作为本申请可选的技术方案, 所述一次气相沉积的沉积温度为 500 $^{\circ}$ C 至 900 $^{\circ}$ C, 具体可以是 500 $^{\circ}$ C、550 $^{\circ}$ C、600 $^{\circ}$ C、650 $^{\circ}$ C、700 $^{\circ}$ C、800 $^{\circ}$ C 或 900 $^{\circ}$ C 等, 当然也可以是上述范围内的其他值。

作为本申请可选的技术方案, 所述一次气相沉积的沉积时间为 0.25h 至 24h; 具体可以是 0.25h、0.5h、1h、2h、3h、6h、8h、12h、16h、18h 或 24h 等, 当然也可以是上述范围内的其他值。

步骤 S50, 往所述负载硅的碳纤维材料内通入碳源气体, 进行二次气相沉积, 得到所述负极材料。

作为本申请可选的技术方案, 所述碳源气体包括甲烷、乙炔、丙烷或乙烯中的至少一种。

作为本申请可选的技术方案, 所述二次气相沉积的沉积温度为 500 $^{\circ}$ C 至 950 $^{\circ}$ C, 具体可以是 500 $^{\circ}$ C、550 $^{\circ}$ C、600 $^{\circ}$ C、650 $^{\circ}$ C、700 $^{\circ}$ C、800 $^{\circ}$ C、900 $^{\circ}$ C 或 950 $^{\circ}$ C 等, 当然也可以是上述范围内的其他值。

作为本申请可选的技术方案，所述二次气相沉积的沉积时间为 0.5h 至 12h；具体可以是 0.5h、1h、2h、3h、6h、8h、10h 或 12h 等，当然也可以是上述范围内的其他值。

第三方面，本申请实施例提供了一种负极极片，所述负极极片包括负极集流体和位于负极集流体上的负极活性材料层，所述负极活性材料层包括根据本申请第一方面的负极材料。

作为本申请可选的技术方案，负极活性材料层包括粘合剂，粘合剂包括聚乙烯醇、羧甲基纤维素、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，在此不做限定。

作为本申请可选的技术方案，负极活性材料层还包括导电材料，导电材料包括天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维、金属粉、金属纤维、铜、镍、铝、银或聚亚苯基衍生物等，在此不做限定。

作为本申请可选的技术方案，负极集流体包括，但不限于：铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜或覆有导电金属的聚合物基底。

第四方面，本申请还提供了一种电化学装置，包括负极活性材料层，所述负极活性材料层包括上述第一方面所述的负极材料或上述第二方面所述的负极材料制备方法制得的负极材料。

作为本申请可选的技术方案，电化学装置还包括正极极片，正极极片包括正极集流体和位于正极集流体上的正极活性材料层。

作为本申请可选的技术方案，正极活性材料包括钴酸锂(LiCoO₂)、锂镍锰钴三元材料、磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、锰酸锂中的至少一种。

作为本申请可选的技术方案，正极活性材料层还包括粘合剂和导电材料。可以理解地，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。

具体地，粘合剂包括聚乙烯醇、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、环氧树脂或尼龙中的至少一种。

具体地，导电材料包括基于碳的材料、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。

作为本申请可选的技术方案，正极集流体包括，但不限于：铝箔。

作为本申请可选的技术方案，电化学装置还包括电解液，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。

在具体实施例中，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。

在具体实施例中，所述锂盐包括有机锂盐或无机锂盐中的至少一种。

在具体实施例中，所述锂盐包括，但不限于：六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、二氟磷酸锂(LiPO₂F₂)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 LiN(CF₃SO₂)₂(LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂 Li(N(SO₂F)₂) (LiFSI)、双草酸硼酸锂 LiB(C₂O₄)₂ (LiBOB)或二氟草酸硼酸锂 LiBF₂(C₂O₄) (LiDFOB)。

在具体实施例中，所述电解液中锂盐的浓度可以为 0.5mol/L 至 3mol/L。

作为本申请可选的技术方案，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。

在具体实施例中，所述电化学装置是锂二次电池，其中，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。

第五方面，本申请实施例还提供一种电子装置，电子装置包括上述第四方面所述的电化学装置。

作为本申请可选的技术方案，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、家庭用大型蓄电池或锂离子电容器等。

下面以锂离子电池为例并且结合具体的实施例说明锂离子电池的制备，本领域的技术人员将理解，本申请中描述的制备方法仅是实例，其他任何合适的制备方法均在本申请的范围。

一、负极材料的制备

将粒径为 10nm 至 20nm 的碳酸钙和丙烯腈分散在二甲基丙烯酰胺中形成混合溶液；

将所述混合溶液通过纺丝工艺制备成 0.2μm 至 10μm 的聚合纤维；

将所述聚合物纤维置于 250°C 空气中氧化 5h 后进行高温碳化，在惰性气氛下置于 1000°C 烧结 8h 后进行破碎及酸洗处理，得到多孔碳纤维骨架；

往多孔碳纤维骨架内通入硅烷气体，进行一次气相沉积，控制沉积温度为 500°C 至 900°C，沉积时间为 0.25h 至 24h，得到负载硅的碳纤维材料；

往所述负载硅的碳纤维材料内通入乙烯气体，进行二次气相沉积，控制沉积温度为 500°C 至 950°C，沉积时间为 0.5h 至 12h，得到所述负极材料，其中碳层的厚度为

1nm 至 100nm。

根据上述方法制备实施例 1 至 9，实施例 1 至 9 的具体参数见下表 1。

进一步地，根据上述方法制备对比例 1，对比例 1 的制成的多孔碳纤维骨架的长径比为 1.0，对比例 1 的具体参数见下表 1。

进一步地，根据上述方法制备对比例 2，对比例 2 的制备过程中，混合溶液没有采纺丝工艺制成聚合纤维，而是制成块状聚合物，制成的负极材料中的碳骨架呈球形状。对比例 2 的具体参数见下表 1。

表 1.碳骨架性能参数

样本	碳酸钙/丙烯腈质 量比	纤维直径 (μm)	纤维长度 (μm)	长径比	比表面积 (m^2/g)
碳纤维骨架 1	4/6	1.5	10	6.6	504
碳纤维骨架 2	5/5	1.4	9.8	7.0	1200
碳纤维骨架 3	6/4	1.6	8.9	5.5	1500
碳纤维骨架 4	5/5	0.7	9.0	12.8	1050
碳纤维骨架 5	5/5	5.0	32	6.4	850
碳纤维骨架 6	6/4	3.2	17.2	5.4	1420
碳纤维骨架 7	6/4	5.1	35.1	6.9	1380
对比碳骨架 1	5/5	1.5	3	2.0	920
对比碳骨架 2	5/5	颗粒平均粒径为 3.5 μm			923

二、负极材料的性能测试：

(1) 负极材料粉末颗粒微观形貌观察：

利用扫面电镜进行粉末微观形貌观察表征材料表面情况，所选测试仪器为：OXFORD EDS(X-max-20mm²)，加速电压为 10KV 调整焦距，观测倍数从 50K 进行高倍观察，低倍下 500 至 2000 主要观察颗粒团聚情况。

(2) 多孔碳纤维骨架的直径测试方法：

采用 SEM 随机挑选 20 根纤维，测试纤维的直接和长度，得到每根纤维的长度和长度，将所述纤维的直径取均值，即得到纤维的直径，长度取均值即得到纤维的长度，将二者进行比值得到纤维的长径比。

(3) 负极材料中硅含量的测试方法：

称取 0.05 至 0.1g 样品加入 1.2 至 1.5g 的干燥的氢氧化钾，放入马弗炉中 400℃，冷却后加入沸水浸湿后，反复清洗干过，用中速滤纸将样品溶液过滤至 100mL 的 PP 瓶中并定容后，然后稀释 100 倍后，采用 ICP-OES 测试稀释液，然后计算出样品的硅含量。

(4) 负极材料比表面积的测试方法：

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。

称取约 1.5g 至 3.5g 粉末样品装入 TriStar II 3020 的测试样品管中, 约 200°C 脱气 120min 后进行测试。

(5) 负极材料真密度的测试方法:

称取一定质量的样品 (1g 至 5g), 置于真密度测试仪, 密闭测试系统, 按照程序通入氦气或者氮气。通过测试样品室和膨胀室中的气体的压力, 再根据波尔定律 ($PV=nRT$) 计算出真实体积, 从而计算出真密度。

(6) 负极材料中碳含量的测试方法:

样品在富氧条件下由高频炉高温加热燃烧使碳、硫氧化成二氧化碳、二氧化硫, 该气体经处理后进入相应的吸收池, 对相应的红外辐射进行吸收再由探测器转化成对应的信号。此信号由计算机采样, 经线性校正后转换成与二氧化碳、二氧化硫浓度成正比的数值, 然后把整个分析过程的取值累加, 分析结束后, 此累加值在计算机中除以重量值, 再乘以校正系数, 扣除空白, 即可获得样品中碳、硫百分含量。利用高频红外碳硫分析仪 (上海德凯 HCS-140) 进行样品测试。

(7) 负极材料的 X 射线衍射测试:

称取样品 1.0g 至 2.0g 倒入玻璃样品架的凹槽内, 并用玻璃片将其压实和磨平, 采用 X 射线衍射仪 (布鲁克, D8) 按照 JJS K 0131-1996 《X 射线衍射分析法通则》进行测试, 测试电压设置 40kV, 电流为 30mA, 扫描角度范围为 10° 至 85°, 扫描步长为 0.0167°, 每个步长所设置的时间为 0.24s, 得到负极材料的 XRD 衍射图案, 从 XRD 衍射图案中得到中 2θ 归属于 28.4° 最高强度值 M, 与归属于 45° 最高强度值 N, 从而计算出 M/N 的比值。

三、锂电池的制备

(1) 正极的制备

将正极活性材料钴酸锂 (LiCoO_2)、导电炭黑、粘结剂聚偏二氟乙烯按照重量比 95: 2.5: 2.5 进行混合, 加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 在真空搅拌机作用下搅拌均匀, 获得正极浆料; 将正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔上; 将铝箔烘干, 然后经过冷压、裁片、分切后, 在真空条件下干燥, 得到正极片。

(2) 负极的制备

将上述实施例以及对比比例的负极材料、石墨、导电剂 (导电炭黑、Super P®) 和粘结剂 PAA 按照重量比 70: 15: 5: 10 进行混合, 加入去离子水, 在真空搅拌机作用下获得负极浆料; 将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上; 将铜箔烘干, 然后经过冷压、裁片、分切后, 在真空条件下干燥, 得到负极片。

(3) 电解液

在干燥的氩气气氛手套箱中, 往碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) (重量比约 1: 1: 1) 混合而成的溶剂中, 加入 LiPF_6 混合均匀, 其中 LiPF_6 的浓度为约 1.15 mol/L, 混合均匀得到电解液。

(4) 隔离膜

以聚乙烯多孔聚合薄膜作为隔离膜。

(5) 锂离子电池的制备

将正极、隔离膜、负极按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯；焊接极耳后将裸电芯置于外包装箔铝塑膜中，将上述制备好的电解液注入到干燥后的裸电芯中，经过真空封装、静置、化成、整形、容量测试等工序，获得锂离子电池。

四、锂电池的性能测试：

(1) 锂离子电池循环性能测试

将锂离子电池置于 45℃ (25℃) 恒温箱中，静置 30 分钟，使锂离子电池达到恒温。将达到恒温的锂离子电池以 0.7C 恒流充电至电压为 4.4V，然后以 4.4V 恒压充电至电流为 0.025C，静置 5 分钟后以 0.5C 恒流放电至电压为 3.0V，以此步骤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，以每一步的容量与初始容量做比值，得到容量衰减曲线。以 25℃ 循环截至到容量保持率为 90% 的圈数记为电池的室温循环性能，以 45℃ 循环截至到容量保持率为 80% 的圈数记为电池的高温循环性能，通过比较上述两种情况下的循环圈数比较材料的循环性能。

(2) 放电倍率测试：

将锂离子电池置于 25℃ 恒温箱中，静置 30 分钟，使锂离子电池达到恒温。将达到恒温的锂离子电池以 0.2C 恒流放电至电压为 3.0V，静置 5min，以 0.5C 恒流充电到电压为 4.45V，然后以 4.45V 恒压充电到电流为 0.05C 后静置 5min，调整放电倍率，分别以 0.2C、0.5C、1C、1.5C、2.0C 进行放电测试，分别得到放电容量，以每个倍率下得到的容量与 0.2C 得到的容量对比，通过比较 2C 与 0.2C 下的比值比较倍率性能。

(3) 电池满充膨胀率测试：

用螺旋千分尺测试半充 (50% 充电状态(SOC)) 时新鲜电池的厚度，循环至 400 圈时，电池处于满充 (100%SOC) 状态下，再用螺旋千分尺测试此时电池的厚度，与初始半充 (50%SOC) 时新鲜电池的厚度对比，即可得此时满充 (100%SOC) 电池膨胀率。

根据上述方法制得的实施例 1 至 3 的负极材料及对比例 1 的负极材料性能参数见表 1-1，其制得的锂电池的性能测试结果见表 1-2 所示。

表 1-1

样本	碳骨架类型	硅含量 (%)	碳含量 (%)	比表面积 (m ² /g)	真密度 (g.cm ³)	M/N	克容量 (mAh/g)	首效 (%)
实施例 1	碳纤维骨架 3	17.2	74.8	28	2.23	5.6	660	68.5
实施例 2	碳纤维骨架 3	25.3	67.6	14	2.21	6.2	872	75.9
实施例 3	碳纤维骨架 3	38.1	55.9	3.2	2.21	6.3	1200	82.3
对比例 1	对比碳骨架 2	24.9	68.5	4.6	2.30	/	856	77.4

需要说明的是，本申请表中的克容量是放电截至电压为 2.0V 的克容量；

本申请表中的首次效率计算方式为放电截至电压为 2.0V 的容量/充电电压截至到 0.005V 对应的容量。

表 1-2

样本	25℃ 循环截至到 90%	25℃ 循环至 400 圈的	45℃ 循环截至到 90%	45℃ 循环至 400 圈的
----	---------------	----------------	---------------	----------------

	的圈数	电池膨胀率	的圈数	电池膨胀率
实施例 1	500	5.3%	420	6.0%
实施例 2	480	5.8%	390	6.2%
实施例 3	450	6.2%	380	6.9%
对比例 1	380	6.4%	350	7.2%

从实施例 1 至 3 的测试结果可以看出，当采用同一类型的碳纤维骨架时，随着沉积在碳纤维骨架上的硅含量的增加，实施例 1 至 3 的负极材料的克容量也逐步上升，电池的首效也有所提升。但是电池的循环性能随着硅含量的上升有所下降，电池膨胀率也上升了；由此可见，需要控制负极材料的硅含量。优选地，所述负极材料中的硅的质量百分比含量为 17.2%至 39%。

而对比例 1 采用球形的碳骨架颗粒，锂电池的循环性能相较于实施例 1 至 3 明显下降，膨胀效率明显上升。这是因为碳纤维骨架相比于球形的碳骨架颗粒，能够有效增加负极材料的长程电接触，可以缓解由于硅与石墨导致负极的膨胀，从而改善负极材料的循环性能。

根据上述方法制得的实施例 4 至 6 的负极材料及对比例 1 的负极材料性能参数见表 2-1，其制得的锂电池的性能测试结果见表 2-2 所示。

表 2-1

样本	碳骨架类型	硅含量 (%)	碳含量 (%)	比表面积 (m ² /g)	真密度 (g.cm ³)	M/N	克容量 (mAh/g)	首效 (%)
实施例 4	碳纤维骨架 1	37	56.8	3.1	2.25	5.6	1179	83.2
实施例 5	碳纤维骨架 6	39	55	2.6	2.24	5.4	1269	83.2
实施例 6	碳纤维骨架 7	38	55.9	3.5	2.23	6.5	1220	81.7
对比例 1	对比碳骨架 2	24.9	68.5	4.6	2.21	/	856	77.4

表 2-2

样本	25℃循环截至到 90% 的圈数	25℃循环至 400 圈的 电池膨胀率	45℃循环截至到 90% 的圈数	45℃循环至 400 圈的 电池膨胀率
实施例 4	460	6.2%	390	6.8%
实施例 5	480	5.8%	420	6.5%
实施例 6	430	6.4%	380	6.7%
对比例 1	380	6.4%	350	7.2%

从实施例 4 至 6 的测试结果可以看出，实施例 4 所采用的多孔碳纤维骨架的直径为 1.5um，实施例 5 所采用的多孔碳纤维骨架的直径为 3.2um，实施例 6 所采用的多孔碳纤维骨架的直径为 5.1um，且实施例 4 至 6 的多孔碳纤维骨架的长径比在 5.4 至 6.9 范围内，负极材料的硅含量及碳含量相近。由此可见，当多孔碳纤维骨架的直径大于 5um 时，锂离子电池循环性反而会下降。因此，所述多孔碳纤维骨架的直径应该控制为 0.5um 至 5um。

根据上述方法制得的实施例 7 至 9 的负极材料及对比例 2 的负极材料性能参数见表 3-1，其制得的锂电池的性能测试结果见表 3-2 所示。

表 3-1

样本	碳骨架类型	硅含量 (%)	碳含量 (%)	比表面积 (m ² /g)	真密度 (g.cm ³)	M/N	克容量 (mAh/g)	首效 (%)
实施例 7	碳纤维骨架 4	35	58.6%	3.4	2.15	12.8	1126	79.9
实施例 8	碳纤维骨架 2	37	56.8	5.2	2.23	7.0	1177	82.7
实施例 9	碳纤维骨架 5	33	60.4	4.5	2.21	6.4	1074	79.3
对比例 2	对比碳骨架 1	24.9	68.5	4.6	2.17	/	856	77.4

表 3-2

样本	25℃循环截至到 90% 的圈数	25℃循环至 400 圈的 电池膨胀率	45℃循环截至到 90% 的圈数	45℃循环至 400 圈的 电池膨胀率
实施例 7	490	5.2%	450	5.9%
实施例 8	480	5.4%	440	6.0%
实施例 9	450	5.6%	420	6.2%
对比例 2	420	6.2%	370	6.8 %

从实施例 7 至 9 的测试结果可以看出，当多孔碳纤维骨架的直径为 0.5um 至 5um，且所述多孔碳纤维骨架的长径比为 5 至 100 时，锂离子电池具有良好的循环性能和倍率性能，以及较低的膨胀率。由对比例 2 采用碳纤维骨架，其长径比小于 5 时，锂离子电池的循环性能和倍率性能较差，且膨胀率较高。

本申请虽然以较佳实施例公开如上，但并不是用来限定权利要求，任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下，都可以做出若干可能的变动和修改，因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。

权利要求书

1、一种负极材料，其特征在于，所述负极材料包括多孔碳纤维骨架以及填充于所述多孔碳纤维骨架内部的硅基材料；其中，所述多孔碳纤维骨架的直径为 0.5 μ m 至 5 μ m，且所述多孔碳纤维骨架的长径比为 5 至 100。

2、根据权利要求 1 所述的负极材料，其特征在于，所述负极材料还包含有碳层。

3、根据权利要求 2 所述的负极材料，其特征在于，所述碳层的厚度为 1nm 至 100nm。

4、根据权利要求 1 所述的负极材料，其特征在于，所述负极材料满足以下条件(1)至(4)中的至少一者：

(1) 所述负极材料中的硅元素的质量百分比含量为 5%至 50%；

(2) 所述负极材料中的碳元素的质量百分比含量为 50%至 95%；

(3) 所述负极材料的比表面积小于 50m²/g；

(4) 所述负极材料的粉末真密度为 2.0g/cm³至 2.3g/cm³。

5、根据权利要求 1 所述的负极材料，其特征在于，所述负极材料在 X 射线衍射图谱中，归属于 28.4° $\pm$ 0.2° 的衍射峰的最高强度值为 M，归属于 45° $\pm$ 0.5° 的衍射峰的最高强度值为 N，其中，M/N $\geq$ 1。

6、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：

将致孔剂和丙烯腈分散在二甲基丙烯酰胺中形成混合溶液；

将所述混合溶液通过纺丝工艺制备成 0.2 μ m 至 10 μ m 的聚合纤维；

将所述聚合物纤维进行碳化、破碎及酸洗处理，得到多孔碳纤维骨架，所述多孔碳纤维骨架的直径为 0.5 μ m 至 5 μ m，且所述多孔碳纤维骨架的长径比为 5 至 100；

往所述多孔碳纤维骨架内通入硅源气体，进行一次气相沉积，得到负载硅的碳纤维材料；

往所述负载硅的碳纤维材料内通入碳源气体，进行二次气相沉积，得到所述负极材料。

7、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述负极材料满足以下条件(1)至(5)中的至少一者：

(1) 所述负极材料中的硅元素的质量百分比含量为 5%至 50%；

(2) 所述负极材料中的碳元素的质量百分比含量为 50%至 95%；

(3) 所述负极材料的比表面积小于 50m²/g；

(4) 所述负极材料的粉末真密度为 2.0g/cm³至 2.3g/cm³；

(5) 所述负极材料的碳层的厚度为 1nm 至 100nm。

8、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述方法满足以下条件(6)至(7)中的至少一者：

(6) 所述一次气相沉积的沉积温度为 500°C至 900°C，沉积时间为 0.25h 至 24h；

(7) 所述硅源气体为硅烷。

9、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述方法满足以下条件(8)至(9)中的至少一者：

(8) 所述二次气相沉积的沉积温度为 500°C 至 950°C，沉积时间为 0.5h 至 12h；

(9) 所述碳源气体包括甲烷、乙炔、丙烷或乙烯中的至少一种。

10、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述方法满足以下条件 (10) 至 (12) 中的至少一者：

(10) 所述碳化处理的条件包括将所述聚合物纤维置于 200°C 至 300°C 空气中氧化 2h 至 10h 后，再置于 600°C 至 1200°C 进行高温碳化 2h 至 12h；

(11) 所述破碎处理包括球磨、湿法砂磨或高速气流磨中的至少一种；

(12) 所述酸洗处理所采用的酸溶液为盐酸或氢氟酸。

11、根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述方法满足以下条件 (13) 至 (15) 中的至少一者：

(13) 所述致孔剂为碳酸钙，所述碳酸钙颗粒的粒径为 10nm 至 20 nm；

(14) 所述丙烯腈的分子量为 100w 至 1000w；

(15) 所述纺丝工艺包括静电纺丝、液相纺丝、熔融纺丝中的至少一种。

12、一种负极极片，包括负极集流体以及设置于所述负极集流体表面的负极活性材料层，其特征在于，所述负极活性材料层包括权利要求 1 至 5 中任一项所述的负极材料或权利要求 6 至 11 中任一项所述的负极材料制备方法制得的负极材料。

13、一种电化学装置，包括负极活性材料层，其特征在于，所述负极活性材料层包括权利要求 1 至 5 中任一项所述的负极材料或权利要求 6 至 11 中任一项所述的负极材料制备方法制得的负极材料。

14、根据权利要求 13 所述的电化学装置，其特征在于，所述电化学装置为锂离子电池。

15、一种电子装置，其特征在于，所述电子装置包括权利要求 13 所述的电化学装置。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/081795

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

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

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

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI, IEEE: 电池, 碳纤维, 硅, 填充, 纺丝, 沉积, 溅射, CVD, battery, cell, carbon, +fiber+, +fibre+, +CNF+, +spun+, +spin+, deposit+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	QU, Erli et al. "Freestanding Silicon/Carbon Nanofibers Composite Membrane as A Flexible Anode for Li-Ion Battery" <i>Journal of Power Sources</i> , Vol. 403, 02 October 2018 (2018-10-02), 2. Experimental section & 3. Results and discussion	1, 4-5, 12-15
Y	QU, Erli et al. "Freestanding Silicon/Carbon Nanofibers Composite Membrane as A Flexible Anode for Li-Ion Battery" <i>Journal of Power Sources</i> , Vol. 403, 02 October 2018 (2018-10-02), 2. Experimental section & 3. Results and discussion	2-3, 6-11
Y	CN 105118974 A (ZHEJIANG SCI-TECH UNIVERSITY) 02 December 2015 (2015-12-02) description, paragraphs 0006-0050, and figure 1	2-3, 6-11
A	CN 103311523 A (GRADUATE SCHOOL AT SHENZHEN, TSINGHUA UNIVERSITY) 18 September 2013 (2013-09-18) entire document	1-15
A	CN 105552304 A (L'AIR LIQUIDE, SOCIETE ANONYME POUR L'ETUDE ET L'EXPLOITATION DES PROCEDES GEORGES CLAUDE) 04 May 2016 (2016-05-04) entire document	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 October 2021

Date of mailing of the international search report

26 October 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/081795

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111074382 A (YINLONG ENERGY CO., LTD.) 28 April 2020 (2020-04-28) entire document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/081795

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105118974	A	02 December 2015	None			
CN	103311523	A	18 September 2013	CN	103311523	B	08 February 2017
CN	105552304	A	04 May 2016	US	2016118154	A1	28 April 2016
				HK	1224435	A1	18 August 2017
				KR	20160049980	A	10 May 2016
				JP	2017031486	A	09 February 2017
				JP	2016085905	A	04 May 2016
CN	111074382	A	28 April 2020	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/081795

A. 主题的分类 H01M 4/36 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI, IEEE: 电池, 碳纤维, 硅, 填充, 纺丝, 沉积, 溅射, CVD, battery, cell, carbon, +fiber+, +fibre+, CNF+, +spun+, +spin+, deposit+		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	Erli Qu 等. "Freestanding silicon/carbon nanofibers composite membrane as a flexible anode for Li-Ion battery" Journal of Power Sources, 第403卷, 2018年 10月 2日 (2018 - 10 - 02), 2. Experimental section & 3. Results and discussion	1, 4-5, 12-15
Y	Erli Qu 等. "Freestanding silicon/carbon nanofibers composite membrane as a flexible anode for Li-Ion battery" Journal of Power Sources, 第403卷, 2018年 10月 2日 (2018 - 10 - 02), 2. Experimental section & 3. Results and discussion	2-3, 6-11
Y	CN 105118974 A (浙江理工大学) 2015年 12月 2日 (2015 - 12 - 02) 说明书第0006-0050段, 图1	2-3, 6-11
A	CN 103311523 A (清华大学深圳研究生院) 2013年 9月 18日 (2013 - 09 - 18) 全文	1-15
A	CN 105552304 A (乔治洛德方法研究和开发液化空气有限公司) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 全文	1-15
A	CN 111074382 A (银隆新能源股份有限公司) 2020年 4月 28日 (2020 - 04 - 28) 全文	1-15
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2021年 10月 13日		国际检索报告邮寄日期 2021年 10月 26日
ISA/CN的名称和邮寄地址 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 传真号 (86-10)62019451		受权官员 王兴娟 电话号码 86-(10)-53961465

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/081795

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	105118974	A	2015年 12月 2日	无			
CN	103311523	A	2013年 9月 18日	CN	103311523	B	2017年 2月 8日
CN	105552304	A	2016年 5月 4日	US	2016118154	A1	2016年 4月 28日
				HK	1224435	A1	2017年 8月 18日
				KR	20160049980	A	2016年 5月 10日
				JP	2017031486	A	2017年 2月 9日
				JP	2016085905	A	2016年 5月 4日
CN	111074382	A	2020年 4月 28日	无			