

(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
2021 年 11 月 4 日 (04.11.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/217331 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01)

Yuansen); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/087205

(22) 国际申请日: 2020 年 4 月 27 日 (27.04.2020)

(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: 王超(WANG, Chao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

易婷(YI, Ting); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

崔航(CUI, Hang); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

谢远森(XIE,

(74) 代理人: 北京柏杉松知识产权代理事务所 (普通合伙) (PATENTSINO IP FIRM); 中国北京市西城区北三环中路27号商厦大厦413室, Beijing 100029 (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, 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。

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL, AND NEGATIVE ELECTRODE PLATE, ELECTROCHEMICAL DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE COMPRISING NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL

(54) 发明名称: 一种负极材料及包含其的负极极片、电化学装置和电子装置

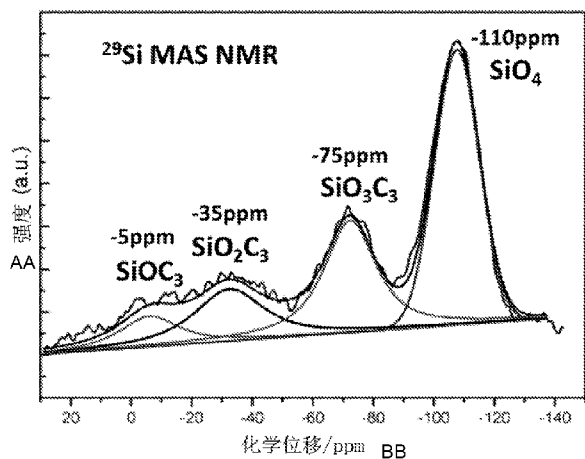


图 1

AA Intensity (a.u.)
BB Chemical shift/ppm

(57) Abstract: The present application provides a negative electrode material, and a negative electrode plate, an electrochemical device, and an electronic device comprising the negative electrode material. The negative electrode material is SiM_xC_y , wherein $0.5 \leq x \leq 2$, $0.5 \leq y \leq 4$, and M comprises at least one of boron, nitrogen, oxygen, or aluminum; of the SiM_xC_y , the particle size of the quantity accumulation degree A% is D_{NA} , the particle size of the volume accumulation degree B% is D_{VB} , and the full width at half maximum of the quantity distribution curve is ΔD_N , wherein $2 \mu\text{m} \leq (D_{V50} - D_{N50}) \leq 6 \mu\text{m}$, and $1 \leq (D_{N99} - D_{N1}) / \Delta D_N \leq 1.3$. The use of the negative electrode material, and the negative electrode plate, electrochemical device, and electronic device comprising the negative electrode material in the present application achieves good cycle performance and energy density.

(57) 摘要: 本申请提供一种负极材料及包含其的负极极片、电化学装置和电子装置。其中, 所述负极材料为 SiM_xC_y , $0.5 \leq x \leq 2$, $0.5 \leq y \leq 4$, M 包括硼、氮、氧或铝中的至少一种; 所述 SiM_xC_y 的数量累积度 A% 的粒径为 D_{NA} , 体积累积度 B% 的粒径为 D_{VB} , 数量分布曲线的半峰宽为 ΔD_N ; 其中: $2 \mu\text{m} \leq (D_{V50} - D_{N50}) \leq 6 \mu\text{m}$, $1 \leq (D_{N99} - D_{N1}) / \Delta D_N \leq 1.3$ 。采用本申请的负极材料, 及包含其的负极极片、电化学装置和电子装置均具有良好的循环性能和能量密度。

(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))。

一种负极材料及包含其的负极极片、电化学装置和电子装置

技术领域

本申请涉及锂离子电池技术领域，具体涉及一种负极材料及包含其的负极极片、电化学装置和电子装置。

背景技术

锂离子电池具有比能量大、工作电压高、自放电率低、体积小、重量轻等特点，在消费电子领域具有广泛的应用。随着电动汽车和可移动电子设备的高速发展，人们对锂离子电池的能量密度、安全性、循环性能等相关要求越来越高。其中，硅材料具有高的理论克容量（4200mAh/g），在锂离子电池中的应用有着广阔的前景。但硅材料在应用时也存在一些问题，一是嵌锂时其体积膨胀可达到300%，从而严重影响其结构稳定性和循环稳定性，同时也容易引起隔膜的破坏而形成微短路；二是其表面会持续生成副产物，不断消耗电解液中的锂源，尤其在高温时会加快电解液的消耗，从而影响锂离子电池的循环性能。

因此，亟需一种能够进一步提高锂离子电池循环稳定性和降低锂离子电池体积膨胀的负极材料。

发明内容

基于现有技术的缺陷，本申请的目的是提供一种负极材料及包含其的负极极片、电化学装置和电子装置，以提升锂离子电池的电池循环稳定性能。

本申请的第一方面，提供了一种负极材料，所述负极材料包括 SiM_xC_y ，其中， $0.5 \leq x \leq 2$ ， $0.5 \leq y \leq 4$ ，M包括硼、氮、氧或铝中的至少一种；所述 SiM_xC_y 的数量累积度 A% 的粒径为 $D_N A$ ，体积累积度 B% 的粒径为 $D_V B$ ，数量分布曲线的半峰宽为 ΔD_N ；其中：

$2\mu\text{m} \leq (D_V 50 - D_N 50) \leq 6\mu\text{m}$ ， $1 \leq (D_N 99 - D_N 1) / \Delta D_N \leq 1.3$ 。

在本申请第一方面的一些实施方式中，其中， $D_N 99$ 范围满足：12.0 至 20.0 μm ； $D_N 1$ 范围满足：0.1 至 1.0 μm ， $D_V 50$ 范围满足：4.0 至 10.0 μm 。

在本申请第一方面的一些实施方式中，其中，固体核磁共振测试所述负极材料中，硅元素的位移包括 -5ppm，-35ppm，-75ppm，-110 ppm。

在本申请第一方面的一些实施方式中，其中，所述负极材料的比表面积满足：1.0 至 8.0 m²/g。

在本申请第一方面的一些实施方式中，其中，所述负极材料的粉末电导率为 2.0 至 30 S/cm。

5 在本申请第一方面的一些实施方式中，其中，在 IUPAC 中规定的氮吸附等温线为 III 型。

在本申请第一方面的一些实施方式中，其中，所述负极材料的表面存在碳、高分子聚合物或上述物质复合物中的至少一种；

10 所述碳包括无定形碳、碳纳米管、碳纳米粒子、气相沉积碳纤维或石墨烯中的至少一种；

所述高分子聚合物包括聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚丁苯橡胶或上述物质衍生物中的至少一种。

本申请的第二方面提供了一种负极极片，其包括集流体以及上述任一项所述的负极材料。

15 本申请的第三方面提供了一种电化学装置，其包括正极极片和上述的负极极片。

本申请的第四方面提供了一种电子装置，其包括上述的电化学装置。

20 本申请所提供的负极材料改进了粒径分布，优化了负极活性材料的压实密度，提升了应用该负极材料的负极极片、电化学装置和电子装置的循环性能和能量密度。

本文中，术语“D_v50”表示以体积分布为基准，颗粒累积分布为 50%的粒径；即小于此粒径的颗粒的体积占全部颗粒总体积的 50%。所述粒径用激光粒度仪进行测定。

25 术语“D_N99”表示以数量分布为基准，颗粒累积分布为 99%的粒径；即小于此粒径的颗粒的数量占全部颗粒总数量的 99%。所述粒径用激光粒度仪进行测定。

术语“D_N1”表示以数量分布为基准，颗粒累积分布为 1%的粒径；即小于此粒径的颗粒的数量占全部颗粒总数量的 1%。所述粒径用激光粒度仪进行测定。

术语“ ΔD_N ”表示以数量分布为基准，颗粒粒径的数量分布曲线的半峰宽。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例和现有技术的技术方案，下面对实施例和现有技术中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 是实施例 1 的负极材料 SiOC 的固体核磁共振谱图；

图 2 是实施例 1 的负极材料 SiOC 在 IUPAC 中规定的氮吸附等温线。

具体实施方式

为使本申请的目的、技术方案、及优点更加清楚明白，以下参照附图并举实施例，对本申请进一步详细说明。显然，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他实施例，都属于本申请保护的范围。

需要说明的是，本申请的具体实施方式中，以锂离子电池作为电化学装置的例子来解释本申请，但是本申请的电化学装置并不仅限于锂离子电池。

本申请的第一方面，提供了一种负极材料，所述负极材料包括 SiM_xC_y ，其中， $0.5 \leq x \leq 2$ ， $0.5 \leq y \leq 4$ ，M 包括硼、氮、氧或铝中的至少一种；所述 SiM_xC_y 的数量累积度 A% 的粒径为 D_{NA} ，体积累积度 B% 的粒径为 D_{VB} ，颗粒粒径数量分布曲线的半峰宽为 ΔD_N ；其中：

$$2\mu\text{m} \leq (D_{V50} - D_{N50}) \leq 6\mu\text{m}, 1 \leq (D_{N99} - D_{N1}) / \Delta D_N \leq 1.3。$$

本申请的发明人于深入研究中意外发现，本申请的负极材料 SiM_xC_y ，与现有技术相比，通过调整负极材料 SiM_xC_y 的粒径分布，可以使得应用该负极材料的负极极片具有更高压实密度的同时，还可保证很好的循环性能。不限于任何理论，发明人认为，可能是负极材料 SiM_xC_y 的分布均匀一方面可以提升压实密度，另一方面对于循环性能的不良影响较小。

在本申请第一方面的一些实施方式中，其中， D_{N99} 范围满足：12.0 至 20.0 μm ； D_{N1} 范围满足：0.1 至 1.0 μm ， D_{V50} 范围满足：4.0 至 10.0 μm ；

发明人发现，除了控制负极材料 SiM_xC_y 的粒径分布均匀以外，还需对负

极材料 SiM_xC_y 的粒径 D_{V50} 、 D_{N99} 和 D_{N1} 加以改进。不限于任何理论，发明人认为，过大颗粒的负极材料 SiM_xC_y 在脱嵌锂过程中容易破碎而导致循环变差，且大颗粒的负极材料在压片时容易对隔膜造成破坏而产生自放电；小颗粒的负极材料的副反应剧烈，容易产生安全隐患。通过控制负极材料 SiM_xC_y 的粒径 D_{V50} 、 D_{N99} 和 D_{N1} 在上述范围内，可以得到压实密度更高，循环性能更好的负极极片。

在本申请第一方面的一些实施方式中，其中，固体核磁共振测试所述负极材料中，硅元素的位移包括 -5ppm，-35ppm，-75ppm，-110 ppm。

发明人在研究中意外地发现，本申请的负极材料 SiM_xC_y ，与现有的一些碳硅氧等的负极材料相比，采用固体核磁共振测试硅元素的化学位移中包含了 -5ppm。而经测试发现，本申请的负极材料 SiM_xC_y 具有更低的膨胀性。不限于任何理论，发明人认为，这可能是由于本申请的负极材料 SiM_xC_y 的晶化程度相别于现有技术，所以具有更低的膨胀性。

图 1 示出了本申请的负极材料 SiM_xC_y 固体核磁共振谱图；其中示出了硅元素的位移包括 -5ppm，-35ppm，-75ppm，-110 ppm。

在本申请第一方面的一些实施方式中，其中，所述负极材料的比表面积满足：1.0 至 $8.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

发明人经过深入研究发现，负极材料的比表面积过小，则负极材料不能很好地释放应力，在脱嵌锂过程中易破碎；而负极材料的比表面积过大，在高温时与电解液的副反应更加剧烈，导致高温循环性能恶化。

在本申请第一方面的一些实施方式中，其中，所述负极材料的粉末电导率为 2.0 至 30 S/cm 。

在本申请中，通过对负极材料中 C（碳）含量的增加，可以提升导电性，但会降低制备负极极片的压实密度，从而影响能量密度的提升。通过将负极材料的粉末电导率控制在上述范围内，可以良好平衡导电性、压实密度和能量密度。

在本申请第一方面的一些实施方式中，其中，在 IUPAC 中规定的氮吸附等温线为 III 型。

图 2 示出了本申请的负极材料在 IUPAC 中规定的氮吸附等温线，可以看

出，其为 III 型。

在本申请第一方面的一些实施方式中，其中，所述负极材料的表面存在碳、高分子聚合物或上述物质复合物中的至少一种；

所述碳包括无定形碳、碳纳米管、碳纳米粒子、气相沉积碳纤维或石墨
5 烯中的至少一种；

所述的高分子聚合物包括聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚丁苯橡胶或上述物质衍生物中的至少一种。

发明人在研究中还发现，负极材料表面存在碳可以增加负极材料的导电性，改善其电性能。在本申请中，对添加碳的方式和含量不做特殊的限定，
10 例如碳可以占负极材料质量的 1%至 30%。

本申请的第二方面提供了一种负极极片，其包括负极集流体以及负极活性物质层，所述负极活性物质层含有上述任一实施方式中所述的负极材料。

负极活性物质层可以涂布于负极集流体的一个或两个表面上，本领域技术人员可根据实际需要具体选择，本申请在此不做限制。

15 本申请对负极集流体没有特别限制，可以采用本领域技术人员公知的任何负极集流体。例如，可以使用由铁、铜、铝、镍、不锈钢、钛、钽、金、铂等形成的负极集流体。其中，特别优选铜箔或铜合金箔。上述材料可以单独使用一种，也可以将两种以上以任意比例组合使用。

在本申请的一些实施方式中，负极活性物质层中还包含石墨，所述石墨
20 可以包括天然石墨、人造石墨或中间相碳微球中的至少一种，在本申请的一些实施方式中，可以采用本申请的负极材料和石墨的混合物作为负极活性物质。

在本申请的一些实施方式中，负极活性物质层中还可以包含粘合剂。粘合剂没有特别限制，可以是本领域技术人员公知的任何粘合剂或其组合，例
25 如可以包括聚丙烯酸酯、聚酰亚胺、聚酰胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏氟乙烯、丁苯橡胶、海藻酸钠、聚乙烯醇、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素钾、羟甲基纤维素钠或羟甲基纤维素钾中的至少一种。这些粘合剂可以单独使用一种，也可以将两种以上以任意比例组合使用。

在本申请的一些实施方式中，负极活性物质层还可以包含导电剂。导电

剂没有特别限制，可以是本领域技术人员公知的任何导电剂或其组合，例如，可以采用零维导电剂、一维导电剂或二维导电剂中的至少一种。优选地，导电剂可以包括炭黑、导电石墨、碳纤维、碳纳米管、VGCF（气相法生长碳纤维）或石墨烯中的至少一种。导电剂的用量没有特别限制，可以根据本领域公知常识进行选择。上述导电剂可以单独使用一种，也可以将两种以上以任意比例组合使用。

本申请的第三方面提供了一种电化学装置，其包括正极极片和上述的负极极片。

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。一种典型的电化学装置就是锂离子电池，其是一种二次电池。电化学装置，例如锂离子电池一般包含有负极极片、正极极片、隔膜及电解液。

进一步，电化学装置可以是本申请提供的锂离子电池。

本申请提供的电化学装置，其负极极片采用本申请提供的负极极片；而其它的组成部分，包括正极极片、隔膜及电解液等，本申请对此没有特别的限制。例如，正极极片所包含的正极材料可以包括但不限于钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂等。隔膜的材质可以包括但不限于玻璃纤维、聚酯、聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯或其组合。电解液一般包括有机溶剂、锂盐和添加剂。有机溶剂可以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、丙酸乙酯中的至少一种。锂盐可以包括有机锂盐或无机锂盐中的至少一种；例如，锂盐可以包括六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）、四氟硼酸锂（ LiBF_4 ）、二氟磷酸锂（ LiPO_2F_2 ）、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ （ LiTFSI ）、双（氟磺酰）亚胺锂 $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)(\text{LiFSI})$ 、双草酸硼酸锂 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ （ LiBOB ）或二氟草酸硼酸锂 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ （ LiDFOB ）中的至少一种。

电化学装置的制备过程为本领域技术人员所熟识的，本申请没有特别的限制。例如二次电池可以通过以下过程制造：将正极和负极经由间隔件重叠，并根据需要将其卷绕、折叠等操作后放入电池容器，将电解液注入电池容器并封口，其中所用的负极为本申请提供的上述负极极片。此外，也可以根据

需要将防过电流元件、导板等置于电池容器中，从而防止电池内部的压力上升、过充放电。

本申请的第四方面提供了一种电子装置，其包括上述的电化学装置。

5 测试方法

固体核磁：

^{29}Si 固体核磁共振光谱测试在仪器 AVANCE III 400 WB 宽腔固体核磁共振仪上进行，旋转速率 8 kHz 对应 ^{29}Si 。

粒度测试：

- 10 50ml 洁净烧杯中加入约 0.02g 各样品粉末，加入约 20ml 去离子水，再滴加几滴 1% 的表面活性剂，使负极材料粉末完全分散于水中，120W 超声清洗机中超声 5 分钟，利用 MasterSizer 2000 测试粒度分布。

负极材料比表面积测试：

- 15 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。

充放电性能测试：

- 将负极材料、导电炭黑与粘结剂聚丙烯酸（PAA）按照质量比 80：10：10 加去离子水经过搅成浆料，利用刮刀涂层 100 μm 厚度的涂层，85 $^{\circ}\text{C}$ 经过 12 小时真空干燥箱烘干后，利用在干燥环境中用冲压机切成直径为 1 cm 的圆片，在手套箱中以金属锂片作为对电极，隔离膜选择 ceglard 复合膜，加入电解液组装成扣式电池。运用蓝电(LAND)系列电池测试系统对电池进行充放电测试，测试其充放电性能。

循环性能测试：

- 25 测试温度为 25/45 $^{\circ}\text{C}$ ，以 0.7C 恒流充电到 4.4V，恒压充电到 0.025C，静置 5 分钟后以 0.5C 放电到 3.0V。以此步得到的容量为初始容量，进行 0.7C 充电/0.5C 放电进行循环测试，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 80%的圈数记为锂离子电池的室温循环性能，以 45℃循环截至到 80%的圈数记为锂离子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而得到材料的循环性能。

K 值测试：

- 5 测试锂离子电池容量后，将其室温下静置 48h，测量其电压为 V1；再将上述锂离子电池再静置 48h 后，测量其电压 V2；则 K 值根据以下公式算出： $K = (V1 - V2) / 48$ ；单位 mV/h。

负极材料压实密度测试：

- 10 采用 GB/T 24533-2009《锂离子电池石墨类负极材料》，将一定量的负极材料粉末放于压实专用模具上（已知模具直径），模具中间空心上下各一片金属圆片。粉末放于金属圆片之间，顶部放一根金属圆柱，将模具放在压实密度仪器上面，设置不同压力，在设备上可以读出不同压力下负极材料粉末的厚度，通过 $\rho = m/v$ ，计算出负极材料的压实密度。

碳含量测试：

- 15 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，
- 20 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。

负极材料粉末电子电导率测试：

- 25 采用四线两端子法，通过测量待测电阻（即样品压片）两端电压和流经电流确定定体电阻，结合待测电阻的高度和底面积计算电导率。取一定量负极材料粉末加入到测试模具中，轻轻震平后，再将模具上的垫片放置在样品上；装样完毕后将模具置于电子压力试验机工作台上，以 5mm/min 的速率升至 500kg(159Mpa)，恒压 60s，再卸压至 0；当样品恒压至 5000±2kg(升压到达 5000kg 后约 15 至 25 秒)时记录样品压力，并读取样品变形高度，记录此时

的电阻测试仪(苏州晶格电子 ST-2255A)显示数值,即可采用如下公式计算电子电导率:

$$\delta=h/(S*R)/1000$$

式中, δ 为电子电导率, h 为样品压片的高度, S 为样品压片的底面积,

5 R 为读取的电阻。

以下,基于实施例对本申请进行具体地说明,但本申请并不限于这些实施例。

全电池制备

制备例 1 正极极片的制备:

10 将活性物质 LiCoO_2 、导电炭黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按重量比 96.7: 1.7: 1.6 在 N-甲基吡咯烷酮溶剂体系中,调配成为固含量为 75wt%的浆料,并搅拌均匀。将浆料均匀涂覆在厚度为 $12\mu\text{m}$ 正极集流体铝箔的一个表面上,涂布厚度为 $115\mu\text{m}$, 90°C 条件下烘干,冷压,得到正极极片,将极片裁切成规格为 $74\text{ mm}\times 867\text{ mm}$ 的片材待用。

15 制备例 2 负极极片的制备:

将各实施例和对比例制备的负极材料与石墨按一定比例混合,得到设计混合克容量为 500mAh/g 的负极活性材料粉末,将负极活性材料粉末、导电剂乙炔黑、PAA 按照重量比 95: 1.2: 3.8 在去离子水溶剂体系中充分搅拌混合均匀后,得到固含量为 45 wt%的浆料,涂覆于厚度为 $10\mu\text{m}$ 的铜箔集流体的
20 两个表面上,涂布厚度 $100\mu\text{m}$;将极片烘干后冷压,双面压实密度为 1.8g/cm^3 ,得到负极极片,将极片裁切成规格为 $74\text{ mm}\times 867\text{ mm}$ 的片材待用。。

制备例 3 锂离子电池的制备:

以厚度为 $15\mu\text{m}$ 的 PE 多孔聚合薄膜作为隔离膜。将正极极片、隔离膜、
25 负极极片按顺序叠好,使隔离膜处于正负极中间起到隔离的作用,并卷绕得到电极组件。

将电极组件置于外包装中,注入配好的电解液($\text{EC}:\text{DMC}:\text{DEC}=1:1:1\text{vol}\%$, $10\text{wt}\%\text{FEC}$, 1mol/L LiPF_6)并封装,经过化成,脱气,切边等工艺流程得到锂离子电池。

负极材料制备

将碳源（包括葡萄糖或蔗糖中的至少一种）溶解在二甲苯溶剂中，待完全溶解后将有机硅（包括聚硅氧烷、聚碳硅烷、聚硅氮烷、聚碳硼烷甲基硅氧烷或聚硅硼氮烷中的至少一种）按一定比例加入其中，搅拌 4h，使碳源溶液与有机硅溶液完全浸渍，随后 80℃ 搅拌加热去除溶剂，再将产物放入 80℃ 烘箱干燥 24h。

将得到的产物放入管式炉中高温裂解。以氮气或者氩气为保护气氛，升温程序为：以 1℃/min 升温至 500℃，保温 30min，进一步以 3℃/min 升温至 900 至 1500℃ 保持 3h，高温裂解得到负极材料 SiM_xC_y 。

实施例 1

将 50g 葡萄糖溶解在 100mL 二甲苯溶剂中，然后将 50g 聚硅氧烷加入其中，搅拌 4h 使葡萄糖溶液与聚硅氧烷溶液完全浸渍，随后 80℃ 搅拌加热去除溶剂，再将产物放入 80℃ 烘箱干燥 24h。将得到的产物放入管式炉中高温裂解，具体地，以 Ar 为保护气氛，以 1℃/min 升温至 500℃，保温 30min，进一步以 3℃/min 升温至 900℃ 保持 3h，高温裂解得到负极材料 SiOC（硅氧碳陶瓷材料）。

将制得的负极材料 SiOC 置于球磨罐中，以 50Hz 转速球磨 40min，然后以 200 目的过滤筛过滤。使用振动筛子筛选得到粒径分布为 $D_{V50}=8\mu\text{m}$ 、 $D_{N50}=5\mu\text{m}$ 、 $D_{N99}=15\mu\text{m}$ 、 $D_{N1}=0.5\mu\text{m}$ 、 $\Delta D_N=13\mu\text{m}$ ，BET 为 $5\text{ m}^2/\text{g}$ ，电导率为 15 S/cm 的负极材料 SiOC。

实施例 2

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 D_{V50} 变为 $10\mu\text{m}$ 以外，其余与实施例 1 相同。

实施例 3 至 4

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 D_{N50} 分别变为 $3\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 以外，其余与实施例 1 相同。

实施例 5 至 6

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 D_{N99} 分别变为 $14\mu\text{m}$ 、 $17\mu\text{m}$ 以外，其余

与实施例 1 相同。

实施例 7 至 8

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 D_{N1} 分别变为 $0.1\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 以外，其余与实施例 1 相同。

5 实施例 9

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 ΔD_N 变为 $14\mu\text{m}$ 以外，其余与实施例 1 相同。

实施例 10

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 D_{V50} 变为 $5\mu\text{m}$ ， D_{N50} 变为 $3\mu\text{m}$ ， D_{N99} 变为 $13\mu\text{m}$ ， D_{N1} 变为 $0.4\mu\text{m}$ ， ΔD_N 变为 $10\mu\text{m}$ 以外，其余与实施例 1 相同。

实施例 11

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 D_{V50} 变为 $10\mu\text{m}$ ， D_{N50} 变为 $6\mu\text{m}$ ， D_{N99} 变为 $18\mu\text{m}$ ， D_{N1} 变为 $1\mu\text{m}$ ， ΔD_N 变为 $14\mu\text{m}$ 以外，其余与实施例 1 相同。

实施例 12

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 D_{V50} 变为 $7\mu\text{m}$ ， D_{N50} 变为 $4\mu\text{m}$ ， D_{N99} 变为 $14\mu\text{m}$ ， D_{N1} 变为 $0.4\mu\text{m}$ ， ΔD_N 变为 $12\mu\text{m}$ 以外，其余与实施例 1 相同。

实施例 13

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 D_{V50} 变为 $4\mu\text{m}$ ， D_{N50} 变为 $1.5\mu\text{m}$ ， D_{N99} 变为 $11\mu\text{m}$ ， D_{N1} 变为 $0.2\mu\text{m}$ ， ΔD_N 变为 $9\mu\text{m}$ 以外，其余与实施例 1 相同。

20 实施例 14

除了将筛选出负极材料 SiOC 的电导率变为 30S/cm 以外，其余与实施例 1 相同。

对比例 1

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 D_{V50} 变为 $6\mu\text{m}$ 以外，其余与实施例 1 相同。

对比例 2

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 D_{N50} 变为 $1\mu\text{m}$ 以外，其余与实施例 1 相同。

对比例 3

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 D_{N99} 变为 22 μm 以外, 其余与实施例 1 相同。

对比例 4

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 D_{N1} 变为 0.01 μm 以外, 其余与实施例 1 相同。

对比例 5

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 ΔD_N 变为 3 μm 以外, 其余与实施例 1 相同。

对比例 6

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 D_{V50} 变为 14 μm , D_{N50} 变为 7 μm , D_{N99} 变为 15 μm , D_{N1} 变为 0.5 μm , ΔD_N 变为 13 μm 以外, 其余与实施例 1 相同。

对比例 7

除了将筛选出负极材料 SiOC 的 D_{V50} 变为 3 μm , D_{N50} 变为 2 μm 以外, 其余与实施例 1 相同。

各实施例和对比例的参数以及测试结果见表 1 和表 2。

表 1 各实施例和对比例的参数以及测试结果

	D_{V50} (μm)	D_{N50} (μm)	D_{N99} (μm)	D_{N1} (μm)	ΔD_N (μm)	$D_{V50}-D_{N50}$	$(D_{N99}-D_{N1})/\Delta D_N$	BET (m^2/g)	电导率 (S/cm)
实施例 1	8	5	15	0.5	13	3	1.12	5	15
实施例 2	10	5	15	0.5	13	5	1.12	5	15
实施例 3	8	3	15	0.5	13	5	1.12	5	15
实施例 4	8	6	15	0.5	13	2	1.12	5	15
实施例 5	8	5	14	0.5	13	3	1.04	5	15
实施例 6	8	5	17	0.5	13	3	1.27	5	15
实施例 7	8	5	15	0.1	13	3	1.15	5	15
实施例 8	8	5	15	1	13	3	1.08	5	15
实施例 9	8	5	15	0.5	14	3	1.04	5	15
实施例 10	5	3	13	0.4	10	2	1.26	6	15
实施例 11	10	6	18	1	14	4	1.21	1	15
实施例 12	7	4	14	0.4	12	3	1.13	5.5	15
实施例 13	4	1.5	11	0.2	9	2.5	1.2	8	15

实施例 14	8	5	15	0.5	13	3	1.12	5	30
对比例 1	6	5	15	0.5	13	1	1.12	5	15
对比例 2	8	1	15	0.5	13	7	1.12	5	15
对比例 3	8	5	22	0.5	13	3	1.65	5	15
对比例 4	8	5	15	0.01	13	3	1.15	5	15
对比例 5	8	5	15	0.5	3	3	4.83	5	15
对比例 6	14	7	15	0.5	13	7	1.12	0.5	50
对比例 7	3	2	15	0.5	13	1	1.12	15	15

表 2 各实施例和对比例的测试结果

	粉末压实密度 (g/cc, 5t)	循环圈数 (容 量 80%, 25℃)	循环圈数 (容 量 80%, 45℃)	K 值 (mV/h)
实施例 1	1.55	850	523	0.065
实施例 2	1.47	842	519	0.064
实施例 3	1.48	821	489	0.064
实施例 4	1.33	845	525	0.066
实施例 5	1.60	876	542	0.058
实施例 6	1.51	845	519	0.067
实施例 7	1.54	843	492	0.064
实施例 8	1.57	855	534	0.065
实施例 9	1.62	854	527	0.063
实施例 10	1.58	847	518	0.064
实施例 11	1.47	841	515	0.067
实施例 12	1.56	832	514	0.066
实施例 13	1.59	843	511	0.062
实施例 14	1.44	874	535	0.064
对比例 1	1.36	835	514	0.066
对比例 2	1.46	810	472	0.062
对比例 3	1.46	831	503	0.074
对比例 4	1.52	834	487	0.065
对比例 5	1.31	844	515	0.067
对比例 6	1.32	836	504	0.069
对比例 7	1.64	828	495	0.06

通过实施例 1 至 4 以及对比例 1 和对比例 2 可以看出, 当 $(D_{V50}-D_{N50})$ 过小时 (如对比例 1), 由于颗粒粒径分布较集中, 使得压实密度较低; 当 $(D_{V50}-D_{N50})$ 过大时 (如对比例 2), 颗粒分布中细粉较多, 使得压实密度较低

的同时高温循环性能也较差。

通过实施例 1、5 至 6 以及对比例 3 可以看出,当 D_{N1} 与 ΔD_N 不变而 D_{N99} 过大时 (如对比例 3),一方面会导致颗粒分布不均匀,从而导致压实密度较低,另一方面会使得较大的颗粒较多,从而循环性能和 K 值都会变差。

5 通过实施例 7 和 8 以及对比例 4 可以看出,当 D_{N99} 与 ΔD_N 不变,随着 D_{N1} 变大,一方面颗粒分布越均匀,使压实密度升高;另一方面使得较小的颗粒越少,从而改善高温循环性能; D_{N1} 过小时 (如对比例 4),使压实密度低,高温循环性能变差。

10 通过实施例 1、9 以及对比例 5 可以看出,当 D_{N99} 与 D_{N1} 不变而 ΔD_N 越大时,会使得颗粒分布越均匀,从而可以有效地提高压实密度,同时对循环性能的影响较小。

通过实施例 10 至 13 可以看出,随着负极材料粉末平均粒径 (D_{V50}) 变小,粉末 BET 变大,从而使得粉末压实密度越大, K 值越小。

15 通过对比例 6 和 7 可以看出,过小的 BET (如对比例 6) 由于平均粒径较大,颗粒应力较大而容易破裂,会使得循环性能较差,过大的 BET (如对比例 7) 会使得副反应增加,从而使循环性能恶化。

通过实施例 1 至 14 以及对比例 6 可以看出,电导率在 2~30 S/cm 范围内负极材料的粉末压实密度更高。

20 以上所述仅为本申请的较佳实施例,并不用以限制本申请,凡在本申请的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请保护的范围之内。

权 利 要 求

1.一种负极材料，其中，所述负极材料包括 SiM_xC_y ， $0.5 \leq x \leq 2$ ， $0.5 \leq y \leq 4$ ，M 包括硼、氮、氧或铝中的至少一种；

$2\mu\text{m} \leq (D_{V50} - D_{N50}) \leq 6\mu\text{m}$ ， $1 \leq (D_{N99} - D_{N1}) / \Delta D_N \leq 1.3$ 。

5 2.根据权利要求 1 所述的负极材料 SiM_xC_y ，其中， D_{N99} 范围满足：12.0 至 $20.0\mu\text{m}$ ； D_{N1} 范围满足：0.1 至 $1.0\mu\text{m}$ ， D_{V50} 范围满足：4.0 至 $10.0\mu\text{m}$ 。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的负极材料，其中，固体核磁共振测试所述负极材料中，硅元素的位移包括 -5ppm，-35ppm，-75ppm，-110 ppm。

10 4.根据权利要求 1 所述的负极材料，其中，所述负极材料的比表面积满足：1.0 至 $8.0\text{ m}^2/\text{g}$ 。

5.根据权利要求 1 所述的负极材料，其中，所述负极材料的粉末电导率为 2.0 至 30 S/cm 。

6.根据权利要求 1 所述的负极材料，其中，在 IUPAC 中规定的氮吸附等温线为 III 型。

15 7.根据权利要求 1 所述的负极材料，其中，所述负极材料的表面存在碳、高分子聚合物或上述物质复合物中的至少一种；

所述碳包括无定形碳、碳纳米管、碳纳米粒子、气相沉积碳纤维或石墨烯中的至少一种；

20 所述的高分子聚合物包括聚偏氟乙烯、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、聚乙烯基吡咯烷酮、聚丙烯酸、聚丁苯橡胶或上述物质衍生物中的至少一种。

8.一种负极极片，其包括集流体以及权利要求 1-7 任一项所述的负极材料。

9.一种电化学装置，其包括正极极片和根据权利要求 8 所述的负极极片。

10.一种电子装置，其包括根据权利要求 9 所述的电化学装置。

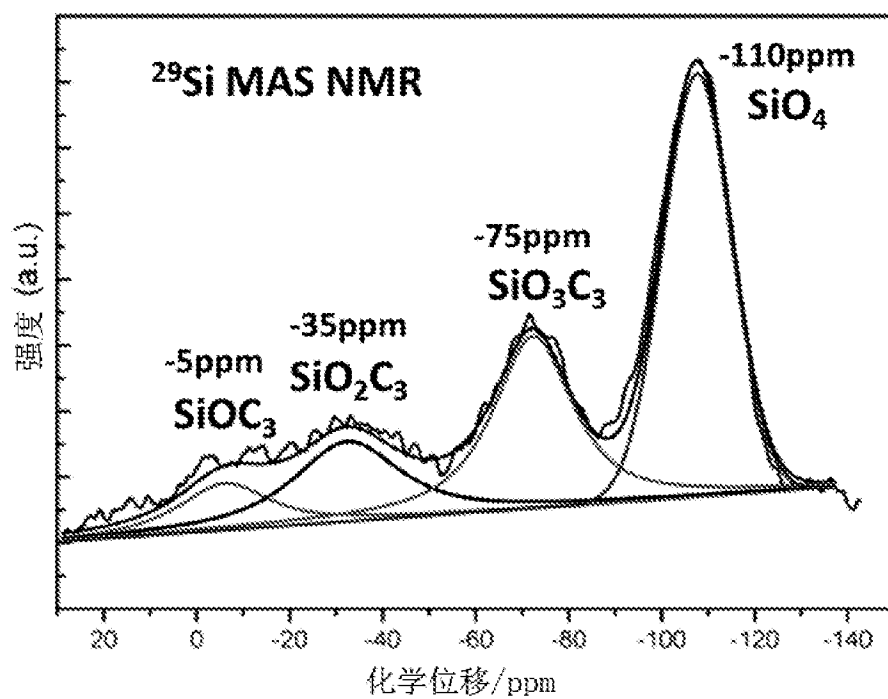


图 1

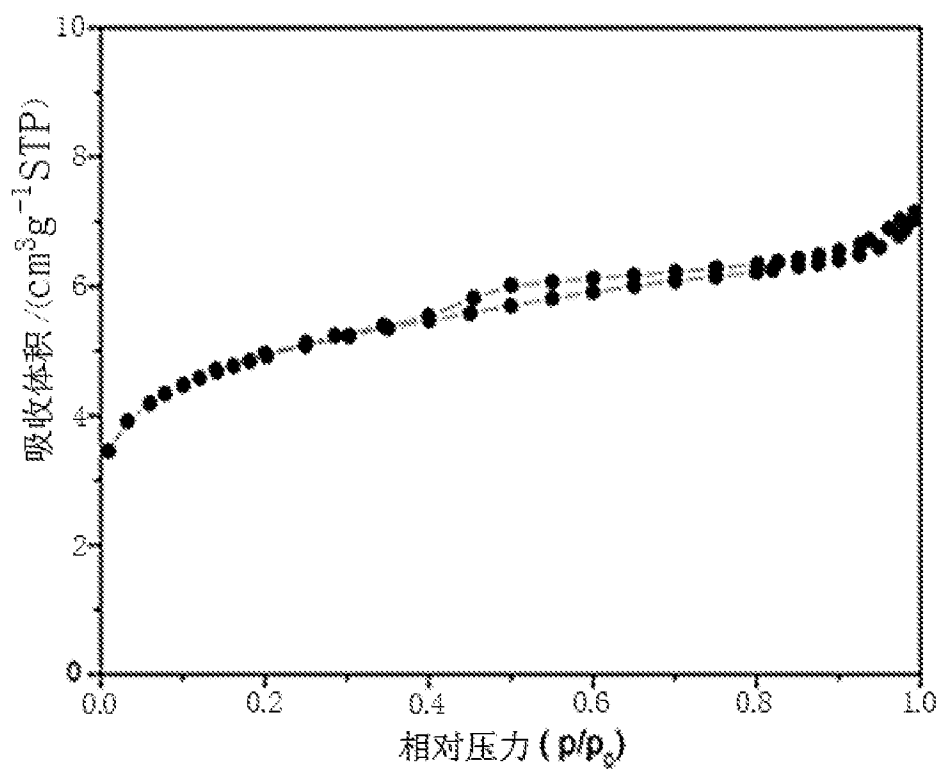


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/087205

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)

CNTXT; CNABS; VEN; WOTXT; USTXT; EPTXT; CNKI: 电池, 负极, SiOC, 硼, 氮, 铝, 粒径, 体积, 数量, battery, cell, negative electrode, silicon oxycarbide, boron, nitrogen, aluminium, particle size, volume, number

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107431196 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE et al.) 01 December 2017 (2017-12-01) description, paragraphs 2, 10-157, figures 1-2	1-10
A	CN 110416523 A (NORTHERN ALTAIR NANOTECHNOLOGIES CO., LTD. et al.) 05 November 2019 (2019-11-05) description, paragraphs 2-52	1-10
A	CN 102299338 A (NATIONAL UNIVERSITY OF DEFENSE TECHNOLOGY, PLA.) 28 December 2011 (2011-12-28) entire document	1-10
A	KR 20170141020 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 December 2017 (2017-12-22) entire document	1-10



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

07 January 2021

Date of mailing of the international search report

28 January 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/087205

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107431196	A	01 December 2017	US	2017320744	A1	09 November 2017
				EP	3215460	B1	02 October 2019
				WO	2016071462	A1	12 May 2016
				JP	6650937	B2	19 February 2020
				US	10611642	B2	07 April 2020
				JP	2018502029	A	25 January 2018
				EP	3018099	A1	11 May 2016
				EP	3215460	A1	13 September 2017
				KR	20170100497	A	04 September 2017
				CN	107431196	B	27 October 2020
CN	110416523	A	05 November 2019	None			
CN	102299338	A	28 December 2011	CN	102299338	B	11 June 2014
KR	20170141020	A	22 December 2017	KR	101833401	B1	13 April 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/087205

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))

CNTXT; CNABS; VEN; WOTXT; USTXT; EPTXT; CNKI: 电池, 负极, SiOC, 硼, 氮, 铝, 粒径, 体积, 数量, battery, cell, negative electrode, silicon oxycarbide, boron, nitrogen, aluminium, particle size, volume, number

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 107431196 A (原子能与替代能源委员会 等) 2017年 12月 1日 (2017 - 12 - 01) 说明书第2、10-157段, 图1-2	1-10
A	CN 110416523 A (北方奥钛纳米技术有限公司 等) 2019年 11月 5日 (2019 - 11 - 05) 说明书第2-52段	1-10
A	CN 102299338 A (中国人民解放军国防科学技术大学) 2011年 12月 28日 (2011 - 12 - 28) 全文	1-10
A	KR 20170141020 A (KOREA INST SCI & TECH) 2017年 12月 22日 (2017 - 12 - 22) 全文	1-10

☐ 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 1月 7日

国际检索报告邮寄日期

2021年 1月 28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

梁曼

电话号码 86-(20)-28950885

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/087205

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	107431196	A	2017年 12月 1日	US	2017320744	A1	2017年 11月 9日
				EP	3215460	B1	2019年 10月 2日
				WO	2016071462	A1	2016年 5月 12日
				JP	6650937	B2	2020年 2月 19日
				US	10611642	B2	2020年 4月 7日
				JP	2018502029	A	2018年 1月 25日
				EP	3018099	A1	2016年 5月 11日
				EP	3215460	A1	2017年 9月 13日
				KR	20170100497	A	2017年 9月 4日
				CN	107431196	B	2020年 10月 27日
CN	110416523	A	2019年 11月 5日	无			
CN	102299338	A	2011年 12月 28日	CN	102299338	B	2014年 6月 11日
KR	20170141020	A	2017年 12月 22日	KR	101833401	B1	2018年 4月 13日