

# (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 7 月 1 日 (01.07.2021)



(10) 国际公布号  
**WO 2021/128200 A1**

(51) 国际专利分类号:  
**H01M 4/36 (2006.01)**

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/128837

(22) 国际申请日: 2019 年 12 月 26 日 (26.12.2019)

(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: 章婷(ZHANG, Ting); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。  
陈志焕(CHEN, Zhihuan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。  
姜道义(JIANG, Daoyi); 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)。

(74) 代理人: 北京律盟知识产权代理有限公司 (LEE AND LI - LEAVEN IPR AGENCY LTD.); 中国北京市东城区建国门南大街7号北京万豪中心A座2202单元, Beijing 100005 (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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

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

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

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

(54) 发明名称: 负极材料及包含其的电化学装置和电子装置

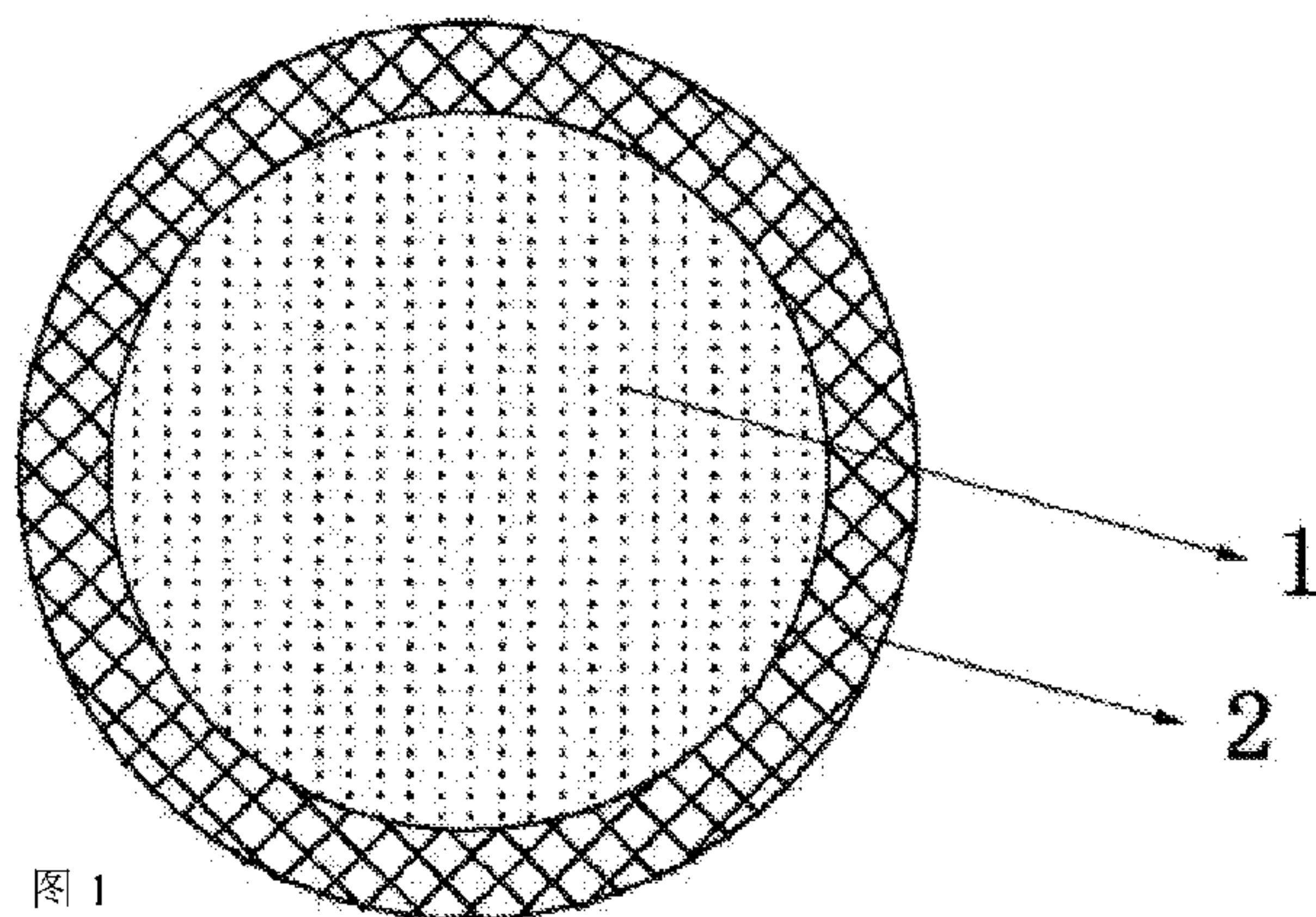


图 1

(57) Abstract: A negative electrode material, and an electrochemical device and electronic device which contain the negative electrode material. The negative electrode material comprises silicon-based particles, the silicon-based particles comprise a silicon-containing matrix, and at least one part of the surface of the silicon-containing matrix has: (i) a polymer layer, and/or (ii) an amorphous carbon layer, and the polymer layer or the amorphous carbon layer comprise carbon nanotubes. The silicon-based particles comprise metal elements, and the metal elements comprise Fe, Cu, Zn, Ni, Co or any combination thereof, wherein on the basis of the total weight of the silicon-based particles, the content of the metal elements selected from Fe, Cu, Zn, Ni, Co or any combination thereof is less than approximately 2500 ppm. A lithium ion battery prepared from the negative electrode material has an impedance and K value that are lowered, and an initial efficiency and cycle performance that are improved.

---

**(57) 摘要：**一种负极材料及包含其的电化学装置和电子装置。该负极材料包括硅基颗粒，所述硅基颗粒包括含硅基体，所述含硅基体的至少一部分表面具有：(i)聚合物层，和/或(ii)无定形碳层形，并且所述聚合物层或无定形碳层包含碳纳米管，所述硅基颗粒包含金属元素，所述金属元素包含Fe、Cu、Zn、Ni、Co或其任意组合；其中基于所述硅基颗粒的总重量，选自Fe、Cu、Zn、Ni、Co或其任意组合的金属元素的含量小于约2500ppm。该负极材料制备的锂离子电池具有降低的阻抗和K值，以及提升的首次效率和循环性能。

## 负极材料及包含其的电化学装置和电子装置

### 技术领域

本申请涉及储能领域，具体涉及一种负极材料及包含其的电化学装置和电子装置，特别是锂离子电池。

### 背景技术

随着消费电子类的产品如笔记本电脑、手机、平板电脑、移动电源和无人机等的普及，对其中的电化学装置的要求越来越严格。例如，不仅要求电池轻便，而且还要求电池拥有高容量和较长的工作寿命。锂离子电池凭借其具有能量密度高、安全性高、无记忆效应和工作寿命长等突出的优点已经在市场上占据主流地位。

### 发明内容

本申请实施例提供了一种负极材料，以试图在至少某种程度上解决至少一种存在于相关领域中的问题。本申请实施例还提供了使用该负极材料的负极、电化学装置以及电子装置。

在一个实施例中，本申请提供了一种负极材料，所述负极材料包括硅基颗粒，所述硅基颗粒包括含硅基体，所述含硅基体的至少一部分表面具有：

(i) 聚合物层，和/或

(ii) 无定形碳层，

并且所述聚合物层或无定形碳层包含碳纳米管，

所述硅基颗粒包含金属元素，所述金属元素包含 Fe、Cu、Zn、Ni、Co 或其任意组合；其中基于所述硅基颗粒的总重量，选自 Fe、Cu、Zn、Ni、Co 或其任意组合的金属元素的含量小于约 2500ppm。

在另一个实施例中，本申请提供一种负极，其包括根据本申请的实施例所述的负极材料。

在另一个实施例中，本申请提供一种电化学装置，其包括根据本申请的实施例所述

的负极。

在另一个实施例中，本申请提供一种电子装置，其包括根据本申请的实施例所述的电化学装置。

由本申请负极活性材料制备的锂离子电池具有降低的阻抗和  $K$  值，以及提升的首次效率和循环性能。

本申请实施例的额外层面及优点将部分地在后续说明中描述和显示，或是经由本申请实施例的实施而阐释。

## 附图说明

在下文中将简要地说明为了描述本申请实施例或现有技术所必要的附图以便于描述本申请的实施例。显而易见地，下文描述中的附图仅只是本申请中的部分实施例。对本领域技术人员而言，在不需要创造性劳动的前提下，依然可以根据这些附图中所例示的结构来获得其他实施例的附图。

图 1 示出了本申请一个实施例的硅基负极活性材料的结构示意图。

图 2 示出了本申请实施例 4 中硅基负极活性材料表面的 SEM 图片。

图 3 示出了本申请实施例 4 中硅基负极活性材料 Fe 元素的 Mapping 图谱。

## 具体实施方式

本申请的实施例将会被详细的描述在下文中。本申请的实施例不应该被解释为对本申请的限制。

如本申请中所使用，术语“约”用以描述及说明小的变化。当与事件或情形结合使用时，所述术语可指代其中事件或情形精确发生的例子以及其中事件或情形极近似地发生的例子。举例来说，当结合数值使用时，术语可指代小于或等于所述数值的 $\pm 10\%$ 的变化范围，例如小于或等于 $\pm 5\%$ 、小于或等于 $\pm 4\%$ 、小于或等于 $\pm 3\%$ 、小于或等于 $\pm 2\%$ 、小于或等于 $\pm 1\%$ 、小于或等于 $\pm 0.5\%$ 、小于或等于 $\pm 0.1\%$ 、或小于或等于 $\pm 0.05\%$ 。

另外，有时在本文中以范围格式呈现量、比率和其它数值。应理解，此类范围格式是用于便利及简洁起见，且应灵活地理解，不仅包含明确地指定为范围限制的数值，而

且包含涵盖于所述范围内的所有个别数值或子范围，如同明确地指定每一数值及子范围一般。

在具体实施方式及权利要求书中，由术语“中的一者”、“中的一个”、“中的一种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目中的任一者。例如，如果列出项目 A 及 B，那么短语“A 及 B 中的一者”意味着仅 A 或仅 B。在另一实例中，如果列出项目 A、B 及 C，那么短语“A、B 及 C 中的一者”意味着仅 A；仅 B；或仅 C。项目 A 可包含单个元件或多个元件。项目 B 可包含单个元件或多个元件。项目 C 可包含单个元件或多个元件。

在具体实施方式及权利要求书中，由术语“中的至少一者”、“中的至少一个”、“中的至少一种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目的任何组合。例如，如果列出项目 A 及 B，那么短语“A 及 B 中的至少一者”意味着仅 A；仅 B；或 A 及 B。在另一实例中，如果列出项目 A、B 及 C，那么短语“A、B 及 C 中的至少一者”意味着仅 A；或仅 B；仅 C；A 及 B (排除 C)；A 及 C (排除 B)；B 及 C (排除 A)；或 A、B 及 C 的全部。项目 A 可包含单个元件或多个元件。项目 B 可包含单个元件或多个元件。项目 C 可包含单个元件或多个元件。

## 一、负极材料

在一些实施例中，本申请提供了一种负极材料，其中所述负极材料包括硅基颗粒，所述硅基颗粒包括含硅基体，所述含硅基体的至少一部分表面具有：

(i) 聚合物层，和/或

(ii) 无定形碳层，

并且所述聚合物层或无定形碳层包含碳纳米管，

所述硅基颗粒包含金属元素，所述金属元素包含 Fe、Cu、Zn、Ni、Co 或其任意组合；其中基于所述硅基颗粒的总重量，选自 Fe、Cu、Zn、Ni、Co 或其任意组合的金属元素的含量小于约 2500ppm。在另一些实施例中，所述含硅基体的全部表面具有：(i) 聚合物层，和/或 (ii) 无定形碳层。

在一些实施例中，基于所述硅基颗粒的总重量，选自 Fe、Cu、Zn、Ni、Co 或其任意组合的金属元素的含量小于约 2200ppm。在一些实施例中，基于所述硅基颗粒的总重量，选自

Fe、Cu、Zn、Ni、Co 或其任意组合的金属元素的含量为约 2000ppm、约 1800ppm、约 1500ppm、约 1200ppm、约 1000ppm、约 800ppm、约 500ppm、约 200ppm、约 100ppm 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，所述硅基颗粒的平均粒径为约 500nm-30 $\mu$ m。在一些实施例中，所述硅基颗粒的平均粒径为约 1 $\mu$ m-25 $\mu$ m。在一些实施例中，所述硅基颗粒的平均粒径为约 5 $\mu$ m、约 10 $\mu$ m、约 15 $\mu$ m、约 20 $\mu$ m 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，所述含硅基体包括  $\text{SiO}_x$ ，且  $0.6 \leq x \leq 1.5$ 。

在一些实施例中，所述含硅基体包括 Si、SiO、SiO<sub>2</sub>、SiC 或其任意组合。

在一些实施例中，所述 Si 的颗粒尺寸为小于约 100nm。在一些实施例中，所述 Si 的颗粒尺寸为小于约 50nm。在一些实施例中，所述 Si 的颗粒尺寸为小于约 20nm。在一些实施例中，所述 Si 的颗粒尺寸为小于约 5nm。在一些实施例中，所述 Si 的颗粒尺寸为小于约 2nm。在一些实施例中，所述 Si 的颗粒尺寸为小于约 0.5nm。在一些实施例中，所述 Si 的颗粒尺寸为约 10nm、约 20nm、约 30nm、约 40nm、约 50nm、约 60nm、约 70nm、约 80nm、约 90nm 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，所述聚合物层包含以下聚合物：羧甲基纤维素、聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚硅氧烷、聚丁苯橡胶、环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚苄或其任意组合。

在一些实施例中，所述无定形碳层中的无定形碳为以下聚合物经烧结后得到：羧甲基纤维素、聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚硅氧烷、聚丁苯橡胶、环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚苄或其任意组合。

在一些实施例中，基于所述硅基颗粒的总重量，所述聚合物层或所述无定形碳层的含量为约 0.05-15wt%。在一些实施例中，基于所述硅基颗粒的总重量，所述聚合物层或所述无定形碳层的含量为约 1-10wt%。在一些实施例中，基于所述硅基颗粒的总重量，所述聚合物层或所述无定形碳层的含量为约 2wt%、约 3wt%、约 4wt%、约 5wt%、约 6wt%、约 7wt%、约 8wt%、约 9wt%、约 10wt%、约 11wt%、约 12wt%、约 13wt%、约 14wt%、约 14wt% 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，所述聚合物层或所述无定形碳层的厚度为约 2nm-200nm。在一些实施例中，所述聚合物层或所述无定形碳层的厚度为约 10nm-150nm。在一些实施例中，所述

聚合物层或所述无定形碳层的厚度为约 50nm-100nm。在一些实施例中，所述聚合物层或所述无定形碳层的厚度为约 5nm、约 10nm、约 20nm、约 30nm、约 40nm、约 50nm、约 60nm、约 70nm、约 80nm、约 90nm、约 100nm、约 110nm、约 120nm、约 130nm、约 140nm、约 150nm、约 160nm、约 170nm、约 180nm、约 190nm、约 200nm 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，所述碳纳米管包含单壁碳纳米管、多壁碳纳米管或其组合。

在一些实施例中，所述碳纳米管的直径为约 1-30nm。在一些实施例中，所述碳纳米管的直径为约 5-20nm。在一些实施例中，所述碳纳米管的直径为约 10nm、约 15nm、约 20nm、约 25nm、约 30nm 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，所述碳纳米管的长径比为约 50-30000。在一些实施例中，所述碳纳米管的长径比为约 100-20000。在一些实施例中，所述碳纳米管的长径比为约 500、约 2000、约 5000、约 10000、约 15000、约 20000、约 25000、约 30000 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，基于所述硅基颗粒的总重量，所述碳纳米管的含量为约 0.01-10wt%。在一些实施例中，基于所述硅基颗粒的总重量，所述碳纳米管的含量为约 1-8wt%。在一些实施例中，基于所述硅基颗粒的总重量，所述碳纳米管的含量为约 0.02wt%、约 0.05wt%、约 0.1wt%、约 0.5wt%、约 1wt%、约 1.5wt%、约 2wt%、约 3wt%、约 4wt%、约 5wt%、约 6wt%、约 7wt%、约 8wt%、约 9wt%、约 10wt% 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，所述聚合物层中的聚合物或所述无定形碳层中的无定形碳与所述碳纳米管的重量比为约 1:5-10:1。在一些实施例中，所述聚合物层中的聚合物或所述无定形碳层中的无定形碳与所述碳纳米管的重量比为约 1:5、约 1:3、约 1:1、约 3:1、约 5:1、约 7:1、约 8:1、约 10:1 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，所述硅基颗粒的比表面积为约 2.5-15 m<sup>2</sup>/g。在一些实施例中，所述硅基颗粒的比表面积为约 5-10 m<sup>2</sup>/g。在一些实施例中，所述硅基颗粒的比表面积为约 3m<sup>2</sup>/g、约 4m<sup>2</sup>/g、约 6m<sup>2</sup>/g、约 8m<sup>2</sup>/g、约 10m<sup>2</sup>/g、约 12m<sup>2</sup>/g、约 14m<sup>2</sup>/g 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，上述任一种负极材料进一步包括石墨颗粒。在一些实施例中，所述石墨颗粒与所述硅基颗粒的重量比为约 3:1-20:1。在一些实施例中，所述石墨颗粒与所述硅基

颗粒的重量比为约 3:1、约 5:1、约 6:1、约 7:1、约 10:1、约 12:1、约 15:1、约 18:1、约 20:1 或者这些数值中任意两者组成的范围。

## 二、负极材料的制备方法

本申请实施例提供了一种制备上述任一种负极材料的方法，所述方法包括：

- (1) 将碳纳米管粉末加入到含有聚合物的溶液中，分散约 1-24h 得到浆料；
- (2) 将含硅基体加入到上述浆料中，分散约 2-4h 得到混合浆料；
- (3) 去除所述混合浆料中的溶剂；和
- (4) 破碎和筛分，得到硅基颗粒。

在一些实施例中，所述方法还包括将上述硅基颗粒与石墨颗粒混合的步骤。在一些实施例中，所述石墨颗粒与所述硅基颗粒的重量比为约 3:1、约 5:1、约 6:1、约 7:1、约 10:1、约 12:1、约 15:1、约 18:1、约 20:1 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，含硅基体、碳纳米管和聚合物的定义分别如上所述。

在一些实施例中，所述聚合物与所述碳纳米管粉末的重量比为约 1:10-10:1。在一些实施例中，所述聚合物与所述碳纳米管粉末的重量比为约 1:8、约 1:5、约 1:3、约 1:1、约 3:1、约 5:1、约 7:1、约 10:1 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，含硅基体与聚合物的重量比为约 200:1-5:1。在一些实施例中，含硅基体与聚合物的重量比为约 150:1-5:1。在一些实施例中，含硅基体与聚合物的重量比为约 200:1、约 150:1、约 100:1、约 50:1、约 10:1、约 1:1、约 5:1 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，所述溶剂包含水、乙醇、甲醇、正己烷、N,N-二甲基甲酰胺、吡咯烷酮、丙酮、甲苯、异丙醇或其任意组合。

在一些实施例中，步骤（1）中的分散时间为约 1h、约 5h、约 10h、约 15h、约 20h、约 24h 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，步骤（2）中的分散时间为约 2h、约 2.5h、约 3h、约 3.5h、约 4 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，步骤（3）中去除溶剂的方法包括旋转蒸发、喷雾干燥、过滤、冷冻干燥或其任意组合。

在一些实施例中，在步骤（3）和步骤（4）中间还包括烧结步骤。

在一些实施例中，烧结温度为约 250-900°C。在一些实施例中，烧结温度为约 300-850°C。在一些实施例中，烧结温度为约 350-650°C。在一些实施例中，烧结温度为约 400°C、约 500°C、约 600°C 或约 700°C 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，烧结时间为约 1-25h。在一些实施例中，烧结时间为约 1-19h。在一些实施例中，烧结时间为约 1-14h。在一些实施例中，烧结时间为约 1h、约 1.5h、约 2h、约 2.5h、约 3h、约 5h、约 8h、约 10h、约 15h、约 20h 或者这些数值中任意两者组成的范围。

在一些实施例中，烧结是在惰性气体保护下进行。在一些实施例中，所述惰性气体包括氮气、氩气或其组合。

在一些实施例中，步骤（4）中的筛分为过 400 目筛分。

图 1 示出了本申请一个实施例的硅基负极活性材料的结构示意图。其中内层 1 为含硅基体，外层 2 为包含碳纳米管的聚合物层。含有碳纳米管（CNT）的聚合物层分布在含硅基体的表面，可以利用聚合物将 CNT 束缚在硅基负极活性材料表面，有利于提升 CNT 在负极活性材料表面的界面稳定性，从而提升其循环性能。

硅基负极材料具有 1500-4200 mAh/g 的高克容量，是最具有应用前景的下一代锂离子电池负极材料。但硅在充放电过程中约 300% 的体积膨胀，以及其表面形成的不稳定的固体电解质界面膜(SEI)，都极大影响了电池性能的发挥。目前提升硅基材料的循环稳定性和倍率性能的方法有：设计多孔硅基材料、降低硅氧材料尺寸、采用聚合物包覆、氧化物包覆及碳包覆等手段。目前普遍使用的包覆包括碳包覆。但是碳包覆层易于在循环过程中破裂，从而使导电性急剧降低，循环性能变差。聚合物包覆能与硅材料表面形成良好的结合，但是其导电性通常较差，因此阻抗较大。碳纳米管（CNT）力学性能高，导电性能较优，因此可以作为硅材料表面的包覆材料。但是高导电的 CNT 与硅材料表面结合力较弱，且难以分散，因此较难在硅材料表面形成均匀的包覆层。

为了解决上述问题，本申请首先制备了在含硅基体的至少一部分表面上具有聚合物层或无定形碳层的硅基颗粒，并且该聚合物层或无定形碳层中包含碳纳米管（CNT）。CNT 的存在提高了负极活性材料的导电性。此外，含有碳纳米管的聚合物层或无定形碳层包覆在硅基负极活性材料的表面，可以利用聚合物或无定形碳将 CNT 束缚在负极活性材料表面，有利于提升 CNT 在负极活性材料表面的界面稳定性，同时抑制硅基材料体积膨胀从而提升其循环稳定性。

另一面，本申请发明人意外地发现，由于碳纳米管的制备通常都会采用金属催化剂，如镍基（Ni）、钴基（Co）、铁基（Fe）、钒基（V）、镁基（Mg）、铜基（Cu）、锌基（Zn）化合物等，这些金属元素通常会在制成的碳纳米管上有所残留，因而不可避免地会将其引入到具有碳纳米管与聚合物或无定形碳复合层的硅基负极活性材料上。此外，在硅基体的制备过程中，由于粉碎、分级等工序也会引入金属元素。而这些金属元素的还原电位比锂离子低，在充电过程中，其会优先潜入负极上占据锂离子嵌入的位置，会减小电池的可逆容量。以铁（Fe）元素为例，当负极沉积的 Fe 逐渐积累，其金属枝晶会刺穿隔膜，发生微短路引起电池自放电。

本申请发明人发现，当硅基负极活性材料中选自 Fe、Cu、Zn、Ni、Co 或其任意组合的金属元素的含量小于约 2500ppm 时，由其制备的锂离子电池的 K 值和阻抗明显低于上述金属元素含量大于约 2500ppm 的锂离子电池，且首次效率和循环性能明显优于上述金属元素含量大于约 2500ppm 的锂离子电池。

### 三、负极

本申请实施例提供了一种负极。所述负极包括集流体和位于该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实施例的负极材料。

在一些实施例中，负极活性材料层包括粘合剂。在一些实施例中，粘合剂包括，但不限于：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。

在一些实施例中，负极活性材料层包括导电材料。在一些实施例中，导电材料包括，但不限于：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。

在一些实施例中，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。

在一些实施例中，负极可以通过如下方法获得：在溶剂中将活性材料、导电材料和粘合剂混合，以制备活性材料组合物，并将该活性材料组合物涂覆在集流体上。

在一些实施例中，溶剂可以包括，但不限于：去离子水、N-甲基吡咯烷酮。

#### 四、正极

可用于本申请的实施例中正极的材料、构成和其制造方法包括任何现有技术中公开的技术。在一些实施例中，正极为美国专利申请 US9812739B 中记载的正极，其以全文引用的方式并入本申请中。

在一些实施例中，正极包括集流体和位于该集流体上的正极活性材料层。

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

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

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

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

在一些实施例中，集流体可以包括，但不限于：铝。

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

#### 五、电解液

可用于本申请实施例的电解液可以为现有技术中已知的电解液。

在一些实施例中，所述电解液包括有机溶剂、锂盐和添加剂。根据本申请的电解液的有机溶剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液的溶剂的有机溶剂。根据本申请的电解液中使用的电解质没有限制，其可为现有技术中已知的任何电解质。根据本申请的电解液的添加

剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液添加剂的添加剂。

在一些实施例中，所述有机溶剂包括，但不限于：碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸亚丙酯或丙酸乙酯。

在一些实施例中，所述锂盐包括有机锂盐或无机锂盐中的至少一种。

在一些实施例中，所述锂盐包括，但不限于：六氟磷酸锂（ $\text{LiPF}_6$ ）、四氟硼酸锂（ $\text{LiBF}_4$ ）、二氟磷酸锂（ $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ）、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）。

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

## 六、隔离膜

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

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

基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，表面处理层可以是聚合物层或无机物层，也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。

无机物层包括无机颗粒和粘结剂，无机颗粒选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铅、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡中的一种或几种的组合。粘结剂选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的一种或几种的组合。

聚合物层中包含聚合物，聚合物的材料选自聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯或聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的

至少一种。

## 七、电化学装置

本申请的实施例提供了一种电化学装置，所述电化学装置包括发生电化学反应的任何装置。

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

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

在一些实施例中，所述电化学装置是锂二次电池。

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

## 八、电子装置

本申请的电子装置可为任何使用根据本申请的实施例的电化学装置的装置。

在一些实施例中，所述电子装置包括，但不限于：笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、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

## 实施例

以下说明根据本申请的锂离子电池的实施例和对比例进行性能评估。

### 一、测试方法

### 粉末性质测试方法

1、比表面积测试：在恒温低温下，测定不同相对压力时的气体在固体表面的吸附量后，基于布朗诺尔-埃特-泰勒吸附理论及其公式（BET 公式）求得试样单分子层吸附量，从而计算出固体的比表面积。

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

3、粉末电子电导率测试：采用四线两端子法，通过测量待测电阻两端电压和流经电流确定电阻，结合待测电阻的高度和底面积计算电导率。取一定量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 15~25s)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显示数值，即可采用公式计算电子电导率。

### 4、金属元素含量的测定方法：

粉末：称取各实施例和对比例中的硅基负极活性材料 0.2 g，置于聚四氟乙烯（PTFE）材质的烧杯中，待数字天平测量值稳定后记录样品重量，精确到 0.0001g。向样品中缓慢加入 10 mL 浓 HNO<sub>3</sub> 和 2 mL HF，置于 220 °C 的平板加热器上，加热消解至几乎蒸干。缓慢加入 10 mL 硝酸，继续加热消解 15 min，使样品充分溶解。将溶解的样品置于通风橱中，冷却至室温。将样品溶液摇匀，并缓慢倾入具有单层滤纸的漏斗中，并冲洗烧杯与滤渣 3 次。在 20±5 °C 下定容至 50 mL，摇匀。利用电感耦合等离子体发射光谱仪（PE 7000）测试滤液的离子光谱强度，并根据标准曲线计算其离子浓度，从而计算样品中所含的元素含量。

负极：将各实施例和对比例得到的负极表面活性物质刮下后，进行 2h 的 600 °C 热处理，之后称取上述热处理过的活性物质，采用与粉末样相同的测试方法进行金属元素含量的测定。

5、扫描电子显微镜（SEM）测试：扫描电镜表征由 PhilipsXL-30 型场发射扫描电子显微镜记录，在 10 kV, 10 mA 条件下进行检测。

6、透射电子显微镜（TEM）测试：采用 Jeol JEM2100F 进行测试表征。

7、能谱仪（EDS）/Mapping 测试方法：EDS 测试和 Mapping 均采用 OXFORD-EDS 进行表征，电压为 20kV。

### 扣式电池性能测试

在干燥氩气环境下，在碳酸丙烯酯（PC），碳酸乙烯酯（EC），碳酸二乙酯（DEC）（重量比 1: 1: 1）混合而成的溶剂中，加入  $\text{LiPF}_6$ ，混合均匀，其中  $\text{LiPF}_6$  的浓度为 1.15 mol/L，再加入约 7.5 wt% 的氟代碳酸乙烯酯（FEC）后，混合均匀得到电解液。

将实施例和对比例中得到的硅基负极活性材料、导电乙炔黑与粘结剂 PAA(改性聚丙烯酸，PAA) 按照重量比 80: 10: 10 加入去离子水中，搅拌形成浆料，利用刮刀涂覆形成厚度为 100 $\mu\text{m}$  的涂层，在真空干燥箱中在 85 $^{\circ}\text{C}$  烘干 12 小时，在干燥环境中用冲压机切成直径为 1cm 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。用蓝电(LAND)系列电池测试对电池进行充放电测试，静置 3h 后，以 0.05C 放电至 0.005V，再以 50 $\mu\text{A}$  放电至 0.005V；静置 5min 后，0.1C 恒流充电至 2V；静置 5min 后，重复两次上述步骤；测试并得到充放电容量曲线，其中首次效率计算方式为嵌锂截至电压为 0.8V 的容量/脱锂电压截至到 0.005V 对应的容量。

### 全电池性能测试

1、高温循环性能测试：测试温度为 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（容量衰减曲线以循环圈数为 X 轴，容量保持率为 Y 轴）。记录 45 $^{\circ}\text{C}$  循环截至到容量保持率为 80% 的圈数，从而比较电池的高温循环性能。

2、放电倍率测试：在 25 $^{\circ}\text{C}$  下，以 0.2C 放电到 3.0V，静置 5min，以 0.5C 充电到 4.4V，恒压充电到 0.05C 后静置 5 分钟，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，得到比值，通过比较该比值比较倍率性能。

3、直流电阻（DCR）测试：利用 Maccor 机在 25 $^{\circ}\text{C}$  测试电池的实际容量（0.7C 恒流充电到 4.4V，恒压充电到 0.025C，静置 10 分钟，以 0.1C 放电到 3.0V，静置 5 分钟）通过 0.1C 放电一定充电状态（state of charge, SOC）下，测试 1s 放电以 5ms 进行采点，计算出在不同 SOC 下的 DCR 值。

4、K 值测试：测试电池测完容量后，将其在室温下静置 48h，测量其电压为 V1；再将上述电池再静置 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。

## 二、锂离子电池的制备

### 正极的制备

将  $\text{LiCoO}_2$ 、导电炭黑和聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按照 96.7%: 1.7%: 1.6% 的重量比在 N-甲基吡咯烷酮溶剂体系中充分搅拌混合均匀, 制得正极浆料。将制得的正极浆料涂布在正极集流体铝箔上, 烘干, 冷压, 得到正极。

### 负极的制备

将石墨与实施例中的硅基负极活性材料按照 89: 11 的重量比混合, 得到克容量为 500mAh/g 的混合负极活性材料, 将混合负极活性材料、导电剂乙炔黑、PAA 按照重量比 95: 1.2: 3.8 在去离子水中充分搅拌, 混合均匀后, 涂覆于 Cu 箔上烘干、冷压, 得到负极极片。

### 电解液的制备

在干燥氩气环境下, 在碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) (重量比 1: 1: 1) 混合而成的溶剂中, 加入  $\text{LiPF}_6$  混合均匀, 其中  $\text{LiPF}_6$  的浓度为 1 mol/L, 再加入 10 wt% 的氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 后混合均匀得到电解液。

### 隔离膜的制备

以 PE 多孔聚合薄膜作为隔离膜。

### 锂离子电池的制备

将正极、隔离膜、负极按顺序叠好, 使隔离膜处于正极和负极中间以起到隔离的作用, 卷绕得到电芯。将电芯置于外包装中, 注入电解液, 封装。经过化成、脱气、切边等工艺流程得到锂离子电池。

## 三、硅基负极活性材料的制备

1、通过以下方法制备实施例 1-9 和对比例 1-6 中的硅基负极活性材料:

(1) 将碳纳米管和聚合物在水中高速分散约 12h 得到均匀混合的浆料;

(2) 将  $\text{SiO}$  ( $D_{v50}$  为  $3\mu\text{m}$ ) 加入步骤 (1) 中混合均匀的浆料中, 搅拌约 4 小时后得到均匀混合的分散液;

(3) 喷雾干燥 (进口温度  $200^\circ\text{C}$ , 出口温度  $110^\circ\text{C}$ ) 所述分散液得到粉末; 和

(4) 冷却后取出粉末样品, 破碎、400 目过筛得到硅基颗粒, 作为硅基负极活性材

料。

2、通过以下方法制备实施例 10-12 和对比例 7 中的硅基负极活性材料：

实施例 10-12 和对比例 7 与实施例 1-9 和对比例 1-6 中的硅基负极活性材料的制备方法相似，区别在于实施例 10-12 和对比例 7 在喷雾干燥后，还包括烧结步骤，烧结条件为在氮气保护条件下，以 3℃/min 升温至 600℃，保温 2h。

表 1 示出了实施例 1-12 和对比例 1-7 中的硅基负极活性材料制备方法中使用的各物质种类和加入量。

表 1

| 序号     | 含硅基体     | CNT 加入量 | 聚合物种类和加入量  |
|--------|----------|---------|------------|
| 实施例 1  | SiO/100g | 0.5g    | 3g 聚酰亚胺    |
| 实施例 2  | SiO/100g | 0.5g    | 3g 聚酰亚胺    |
| 实施例 3  | SiO/100g | 0.5g    | 3g 聚酰亚胺    |
| 实施例 4  | SiO/100g | 1g      | 3g 羧甲基纤维素  |
| 实施例 5  | SiO/100g | 1g      | 3g 羧甲基纤维素  |
| 实施例 6  | SiO/100g | 1g      | 3g 羧甲基纤维素  |
| 实施例 7  | SiO/100g | 5g      | 10g 羧甲基纤维素 |
| 实施例 8  | SiO/100g | 5g      | 10g 羧甲基纤维素 |
| 实施例 9  | SiO/100g | 5g      | 10g 羧甲基纤维素 |
| 实施例 10 | SiO/100g | 1g      | 3g 羧甲基纤维素  |
| 实施例 11 | SiO/100g | 1g      | 3g 羧甲基纤维素  |
| 实施例 12 | SiO/100g | 1g      | 3g 羧甲基纤维素  |
| 对比例 1  | SiO/100g | 0.5g    | 3g 聚酰亚胺    |
| 对比例 2  | SiO/100g | 1g      | 3g 羧甲基纤维素  |
| 对比例 3  | SiO/100g | 5g      | 10g 羧甲基纤维素 |
| 对比例 4  | SiO/100g | 0.5g    | -          |
| 对比例 5  | SiO/100g | 1g      | -          |
| 对比例 6  | SiO/100g | 5g      | -          |
| 对比例 7  | SiO/100g | 1g      | 3g 羧甲基纤维素  |

“-”表示制备过程中未加入此物质。

表 2 示出了实施例 1-12 和对比例 1-7 中硅基负极活性材料中的金属元素种类和含量，上述含量均是基于硅基负极活性材料的总重量计算得到的。

表 2

| 序号    | 硅基负极活性材料中的金属元素种类和含量        |
|-------|----------------------------|
| 实施例 1 | Fe: 180ppm;和<br>Co: 45 ppm |
| 实施例 2 | Fe:760ppm                  |

|        |                              |
|--------|------------------------------|
| 实施例 3  | Fe:1592 ppm                  |
| 实施例 4  | Fe:430 ppm                   |
| 实施例 5  | Fe:920 ppm                   |
| 实施例 6  | Fe:2030 ppm; 和<br>Co:30 ppm  |
| 实施例 7  | Fe:920 ppm                   |
| 实施例 8  | Fe:1532 ppm                  |
| 实施例 9  | Fe:2240 ppm; 和<br>Co:90 ppm  |
| 实施例 10 | Fe:520 ppm                   |
| 实施例 11 | Fe:930 ppm                   |
| 实施例 12 | Fe:2065ppm; 和<br>Co:40 ppm   |
| 对比例 1  | Fe:2530 ppm                  |
| 对比例 2  | Fe:2850 ppm; 和<br>Co:40 ppm  |
| 对比例 3  | Fe:3018 ppm                  |
| 对比例 4  | Fe:830 ppm                   |
| 对比例 5  | Fe:1200 ppm                  |
| 对比例 6  | Fe:1780 ppm; 和<br>Co:600 ppm |
| 对比例 7  | Fe:2950 ppm                  |

表 3 示出了实施例 1-12 和对比例 1-7 中的硅基负极活性材料的相关性能参数。

表 3

| 序号     | 比表面积<br>(m <sup>2</sup> /g) | 聚合物层/无定形碳层厚度<br>(nm) | 粉末电子电导率<br>(μS/cm)   | 首次可逆容量<br>(0.005V-0.8V) | 首次效率*  | 容量衰减到80%的圈数 | K 值   | DCR (室温下, 10%SOC 下的值, mΩ) |
|--------|-----------------------------|----------------------|----------------------|-------------------------|--------|-------------|-------|---------------------------|
| 实施例 1  | 1.7                         | 15                   | 2.0×10 <sup>7</sup>  | 1490                    | 63.4%  | 756         | 0.065 | 63                        |
| 实施例 2  | 1.8                         | 20                   | 2.05×10 <sup>7</sup> | 1486                    | 63.2%  | 750         | 0.066 | 64                        |
| 实施例 3  | 1.6                         | 21                   | 2.3×10 <sup>7</sup>  | 1478                    | 62.8%  | 748         | 0.068 | 65                        |
| 实施例 4  | 2.0                         | 35                   | 6.1×10 <sup>7</sup>  | 1511                    | 64.3%  | 830         | 0.040 | 65                        |
| 实施例 5  | 2.2                         | 34                   | 5.4×10 <sup>7</sup>  | 1492                    | 63.49% | 827         | 0.067 | 66                        |
| 实施例 6  | 2.4                         | 36                   | 6.2×10 <sup>7</sup>  | 1481                    | 63.02% | 823         | 0.092 | 69                        |
| 实施例 7  | 3.0                         | 182                  | 5.2×10 <sup>8</sup>  | 1439                    | 61.2%  | 709         | 0.096 | 72                        |
| 实施例 8  | 2.8                         | 179                  | 4.8×10 <sup>8</sup>  | 1429                    | 60.8%  | 705         | 0.098 | 73                        |
| 实施例 9  | 3.1                         | 192                  | 5.1×10 <sup>8</sup>  | 1425                    | 60.6%  | 700         | 0.102 | 75                        |
| 实施例 10 | 2.3                         | 32                   | 7.7×10 <sup>7</sup>  | 1508                    | 64.1%  | 828         | 0.042 | 64                        |
| 实施例 11 | 2.5                         | 30                   | 7.1×10 <sup>7</sup>  | 1502                    | 63.9%  | 823         | 0.059 | 66                        |
| 实施例 12 | 2.2                         | 34                   | 7.3×10 <sup>7</sup>  | 1496                    | 63.6%  | 819         | 0.089 | 68                        |
| 对比例 1  | 1.8                         | 16                   | 2.1×10 <sup>7</sup>  | 1420                    | 60.4%  | 620         | 0.40  | 134                       |
| 对比例 2  | 2.3                         | 22                   | 5.6×10 <sup>7</sup>  | 1426                    | 60.7%  | 686         | 0.35  | 120                       |
| 对比例 3  | 2.7                         | 200                  | 5.1×10 <sup>8</sup>  | 1415                    | 60.2%  | 613         | 0.46  | 143                       |

|       |      |    |                  |      |       |     |       |     |
|-------|------|----|------------------|------|-------|-----|-------|-----|
| 对比例 4 | 2.3  | 2  | $3.1\times 10^7$ | 1432 | 60.9% | 727 | 0.084 | 95  |
| 对比例 5 | 2.5  | 10 | $6.5\times 10^7$ | 1448 | 61.6% | 801 | 0.077 | 80  |
| 对比例 6 | 7.3  | 80 | $9.8\times 10^8$ | 1413 | 60.1% | 656 | 0.120 | 103 |
| 对比例 7 | 2.32 | 60 | $7.4\times 10^7$ | 1450 | 61.7% | 789 | 0.37  | 122 |

\*首次效率计算方式为嵌锂截至电压为 0.8V 的容量/脱锂电压截至到 0.005V 对应的容量

由实施例 1-12 和对比例 1-7 的测试结果可以看出，在硅基负极活性材料表面具有聚合物或无定形碳与 CNT 复合层的情况下，当硅基负极活性材料中选自 Fe、Cu、Zn、Ni、Co 或其任意组合的金属元素的含量小于约 2500ppm 时，由其制备的锂离子电池的 K 值和阻抗明显低于上述金属元素含量大于约 2500ppm 的锂离子电池，且首次效率和循环性能明显优于上述金属元素含量大于约 2500ppm 的锂离子电池。

图 2 示出了本申请实施例 4 中硅基负极活性材料表面的 SEM 图片，其中虚线框内主要为含有 CNT 的聚合物层；且图 3 示出了本申请实施例 4 中硅基负极活性材料 Fe 元素的 Mapping 图谱。

图 2-3 说明实施例 4 的表面形貌和表面分布的 Fe 元素的 Mapping 图谱。

整个说明书中对“一些实施例”、“部分实施例”、“一个实施例”、“另一举例”、“举例”、“具体举例”或“部分举例”的引用，其所代表的意思是在本申请中的至少一个实施例或举例包含了该实施例或举例中所描述的特定特征、结构、材料或特性。因此，在整个说明书中的各处所出现的描述，例如：“在一些实施例中”、“在实施例中”、“在一个实施例中”、“在另一个举例中”，“在一个举例中”、“在特定举例中”或“举例”，其不必然是引用本申请中的相同的实施例或示例。此外，本文中的特定特征、结构、材料或特性可以以任何合适的方式在一个或多个实施例或举例中结合。

尽管已经演示和描述了说明性实施例，本领域技术人员应该理解上述实施例不能被解释为对本申请的限制，并且可以在不脱离本申请的精神、原理及范围的情况下对实施例进行改变，替代和修改。

## 权 利 要 求 书

1、一种负极材料，其包括硅基颗粒，所述硅基颗粒包括含硅基体，所述含硅基体的至少一部分表面具有：

(i) 聚合物层，和/或

(ii) 无定形碳层，

并且所述聚合物层或无定形碳层包含碳纳米管，

所述硅基颗粒包含金属元素，所述金属元素包含 Fe、Cu、Zn、Ni、Co 或其任意组合；其中基于所述硅基颗粒的总重量，选自 Fe、Cu、Zn、Ni、Co 或其任意组合的金属元素的含量小于约 2500ppm。

2、根据权利要求 1 所述的负极材料，其中所述含硅基体包括  $\text{SiO}_x$ ，且  $0.6 \leq x \leq 1.5$ 。

3、根据权利要求 1 所述的负极材料，其中所述含硅基体包括 Si、SiO、 $\text{SiO}_2$ 、SiC 或其任意组合。

4、根据权利要求 3 所述的负极材料，其中所述 Si 的颗粒尺寸为小于约 100nm。

5、根据权利要求 1 所述的负极材料，其中所述聚合物层包含以下聚合物：羧甲基纤维素、聚丙烯酸、聚丙烯腈、聚乙烯醇、聚乙烯基吡咯烷酮、聚苯胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚硅氧烷、聚丁苯橡胶、环氧树脂、聚酯树脂、聚氨酯树脂、聚苄或其任意组合；其中所述无定形碳层中的无定形碳为所述聚合物经烧结后得到。

6、根据权利要求 1 所述的负极材料，其中基于所述硅基颗粒的总重量，所述聚合物层或所述无定形碳层的含量为约 0.05-15wt%；所述碳纳米管的含量为约 0.01-10 wt%；和/或所述聚合物层中的聚合物或所述无定形碳层中的无定形碳与所述碳纳米管的重量比为约 1:5-10:1。

7、根据权利要求 1 所述的负极材料，其中所述聚合物层或所述无定形碳层的厚度为约 2-200nm；所述硅基颗粒的平均粒径为约 500nm-30 $\mu\text{m}$ ；和/或所述硅基颗粒的比表面积为约 0.5-50 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

8、一种负极，其包含如权利要求 1-7 中任一项所述的负极材料。

9、一种电化学装置，其包含如权利要求 8 所述的负极。

10、一种电子装置，其包含如权利要求 9 所述的电化学装置。

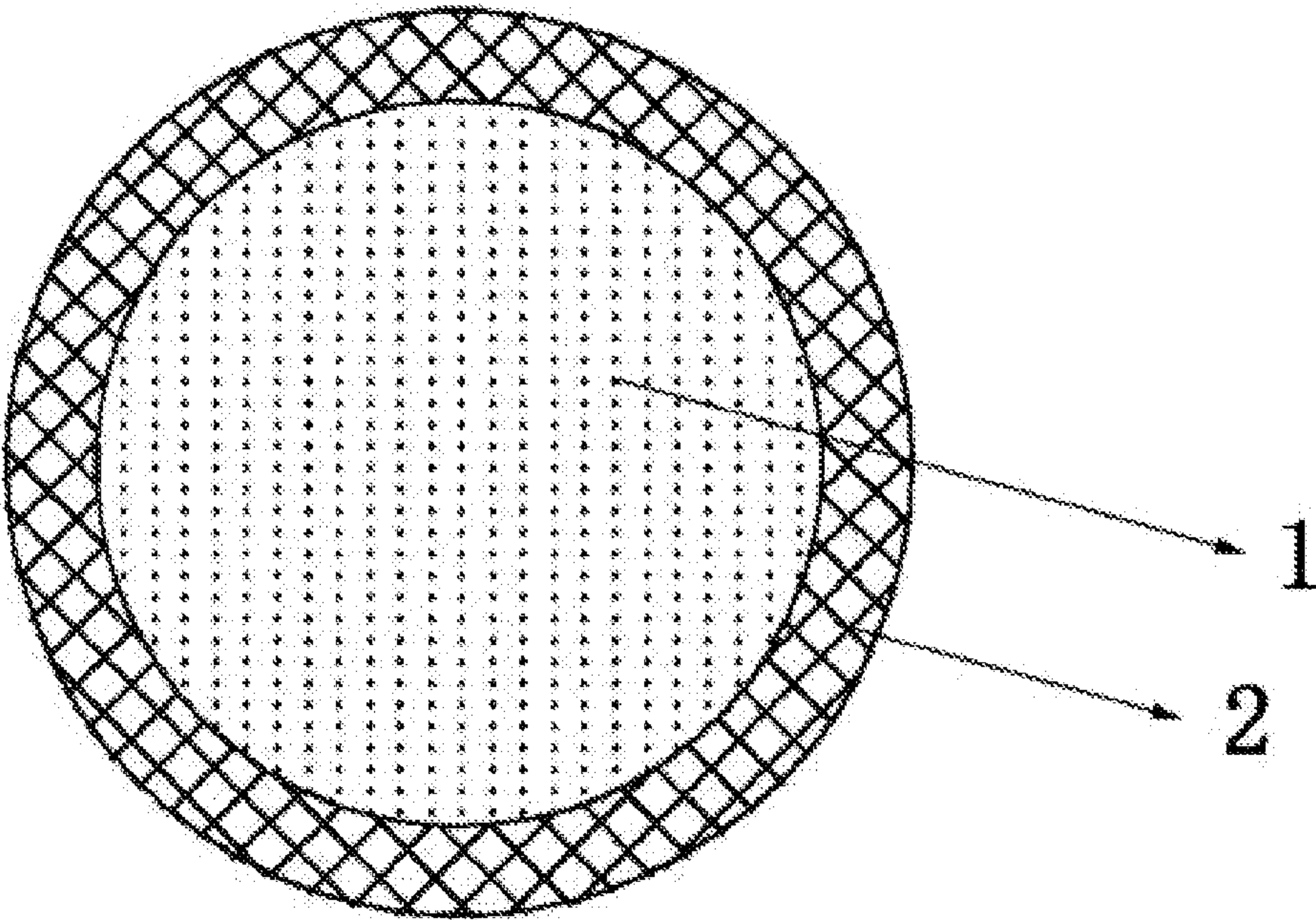


图 1

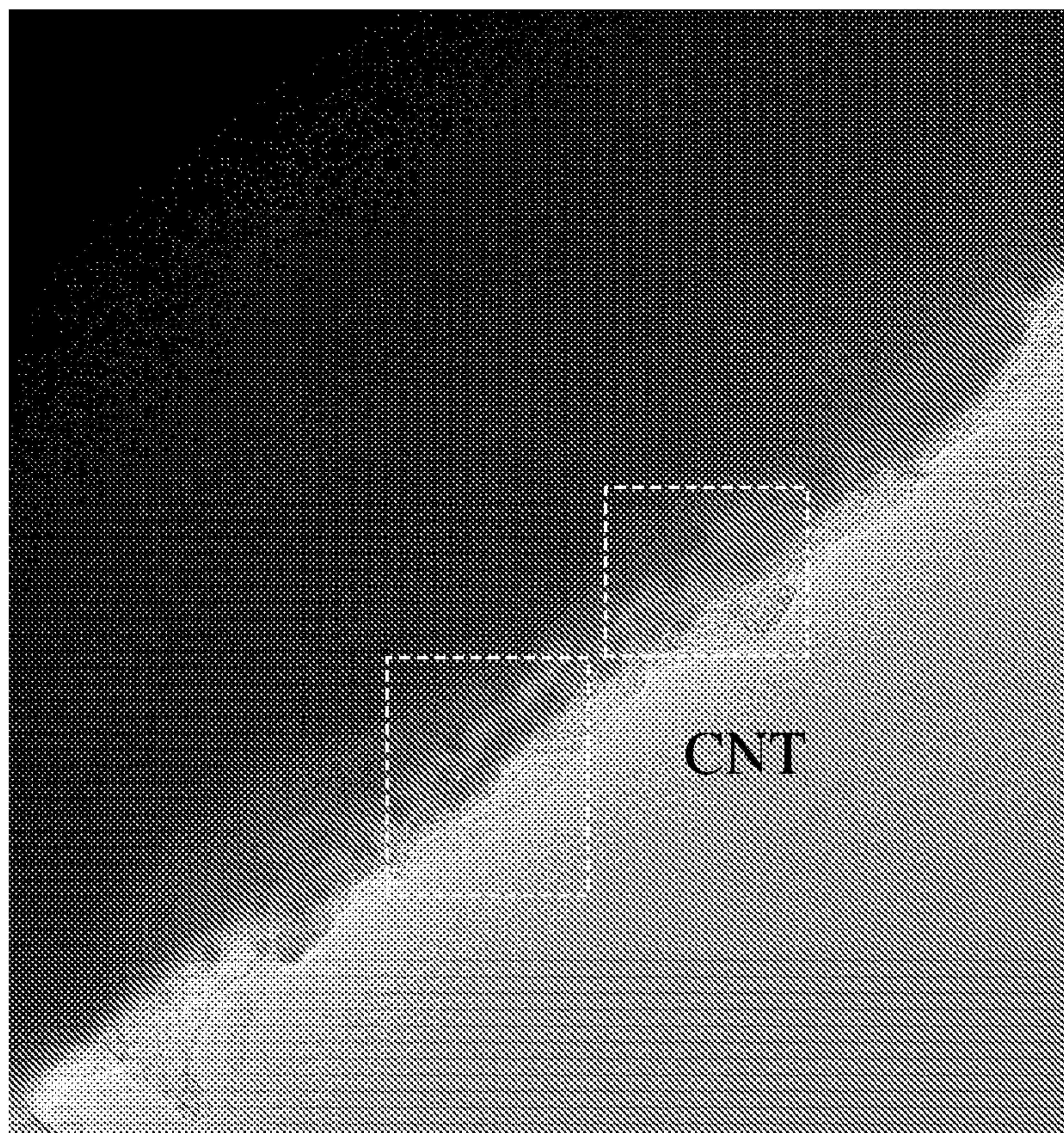


图 2

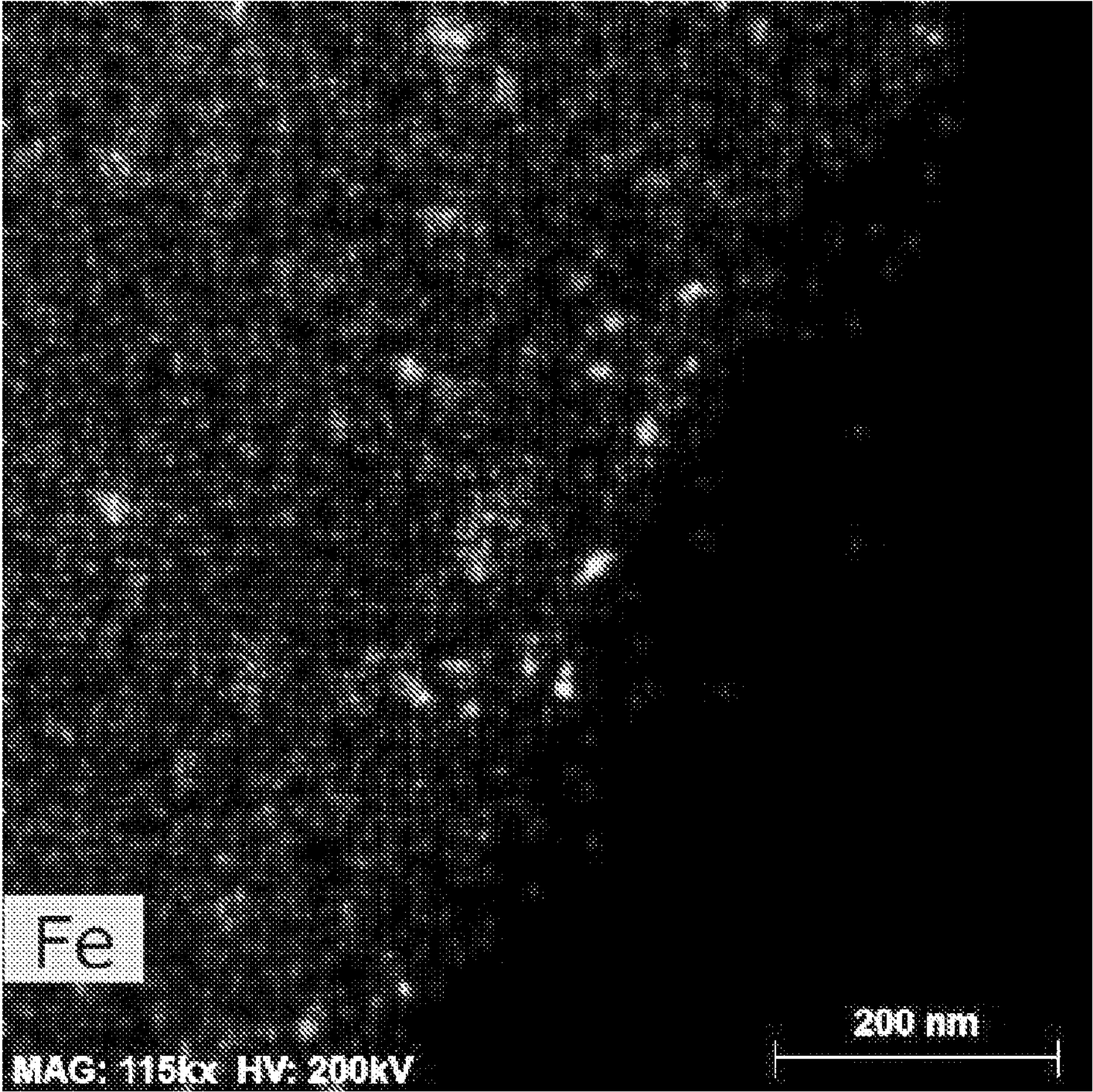


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/128837

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)

CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI, IEEE, Google: 负极, 阳极, 硅, 碳纳米管, 炭纳米管, 无定形碳, 无定型碳, 聚合物, 高分子, 粘合剂, 粘结剂, 包覆, 表面, 层, Si, SiO?, negative electrode, anode, silic+, carbon, nanotube, amorphous, polymer, binder, coat+, cover+, layer, surface

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                                                                      | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Y         | CN 106953068 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 14 July 2017 (2017-07-14)<br>description, paragraphs 39-98, 141-225, figures 1-2                                                                                                                                                                                  | 1-10                  |
| Y         | 孙华军 (SUN, Huajun). "碳纳米管在锂离子动力电池导电剂方面的应用研究 (The Application of Multi-Walled Carbon Nanotubes as Conductive Additives in Lithium-ion Power Battery)"<br>中国优秀硕士学位论文全文数据库-工程科技II辑 (Chinese Master's Theses Full-Text Database, Engineering Science and Technology II), No. 03, 15 March 2013 (2013-03-15),<br>pages 18, 28 | 1-10                  |
| Y         | CN 110085856 A (SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. et al.) 02 August 2019<br>(2019-08-02)<br>description, paragraphs 68-129, figures 1-2                                                                                                                                                                                     | 1-10                  |
| Y         | CN 101420021 A (TSINGHUA UNIVERSITY et al.) 29 April 2009 (2009-04-29)<br>description, page 5, paragraph 1                                                                                                                                                                                                              | 1-10                  |
| Y         | CN 101315974 A (TSINGHUA UNIVERSITY et al.) 03 December 2008 (2008-12-03)<br>description, page 4, paragraph 1                                                                                                                                                                                                           | 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

31 August 2020

Date of mailing of the international search report

27 September 2020

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/CN2019/128837             |

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                              |                       |
|----------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                              | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                           | Relevant to claim No. |
| A                                      | US 2014242461 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD. et al.) 28 August 2014 (2014-08-28)<br>entire document               | 1-10                  |
| A                                      | CN 105552339 A (NANTONG CAIDU NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 May 2016 (2016-05-04)<br>entire document   | 1-10                  |
| A                                      | CN 102792498 A (LG CHEM, LTD.) 21 November 2012 (2012-11-21)<br>entire document                              | 1-10                  |
| A                                      | CN 110571412 A (DONGGUAN CHAM BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 December 2019 (2019-12-13)<br>entire document | 1-10                  |

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

International application No.

**PCT/CN2019/128837**

| Patent document<br>cited in search report |            |    | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) |             |    | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|----|--------------------------------------|-------------------------|-------------|----|--------------------------------------|
| CN                                        | 106953068  | A  | 14 July 2017                         | EP                      | 3145001     | A1 | 22 March 2017                        |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2017077497  | A1 | 16 March 2017                        |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 3145001     | B1 | 15 April 2020                        |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20170033123 | A  | 24 March 2017                        |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 10516157    | B2 | 24 December 2019                     |
| CN                                        | 110085856  | A  | 02 August 2019                       | US                      | 2019233294  | A1 | 01 August 2019                       |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 3518328     | A1 | 31 July 2019                         |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20190091411 | A  | 06 August 2019                       |
| CN                                        | 101420021  | A  | 29 April 2009                        | US                      | 8790826     | B2 | 29 July 2014                         |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 8252069     | B2 | 28 August 2012                       |
|                                           |            |    |                                      | CN                      | 101420021   | B  | 27 July 2011                         |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2010323246  | A1 | 23 December 2010                     |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 2012288765  | A1 | 15 November 2012                     |
| CN                                        | 101315974  | A  | 03 December 2008                     | US                      | 2008299460  | A1 | 04 December 2008                     |
|                                           |            |    |                                      | CN                      | 101315974   | B  | 26 May 2010                          |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 8734996     | B2 | 27 May 2014                          |
| US                                        | 2014242461 | A1 | 28 August 2014                       | US                      | 9692049     | B2 | 27 June 2017                         |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20140106292 | A  | 03 September 2014                    |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 2094993     | B1 | 31 March 2020                        |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20200023623 | A  | 05 March 2020                        |
| CN                                        | 105552339  | A  | 04 May 2016                          | None                    |             |    |                                      |
| CN                                        | 102792498  | A  | 21 November 2012                     | US                      | 2012007028  | A1 | 12 January 2012                      |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2011112042  | A3 | 01 March 2012                        |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2546908     | A2 | 16 January 2013                      |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 2013522820  | A  | 13 June 2013                         |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2546908     | A4 | 11 June 2014                         |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 20110102844 | A  | 19 September 2011                    |
|                                           |            |    |                                      | KR                      | 101252932   | B1 | 09 April 2013                        |
|                                           |            |    |                                      | EP                      | 2546908     | B1 | 15 June 2016                         |
|                                           |            |    |                                      | US                      | 9142859     | B2 | 22 September 2015                    |
|                                           |            |    |                                      | CN                      | 102792498   | B  | 02 September 2015                    |
|                                           |            |    |                                      | WO                      | 2011112042  | A2 | 15 September 2011                    |
|                                           |            |    |                                      | JP                      | 5712439     | B2 | 07 May 2015                          |
| CN                                        | 110571412  | A  | 13 December 2019                     | None                    |             |    |                                      |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                |                            |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|
| 国际检索报告                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |                                                                                                                | 国际申请号<br>PCT/CN2019/128837 |
| A. 主题的分类<br>H01M 4/36 (2006.01) i<br><br>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<br><br>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)<br>H01M<br><br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br><br>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))<br>CNPAT, WPI, EPDOC, CNKI, IEEE, Google: 负极, 阳极, 硅, 碳纳米管, 炭纳米管, 无定形碳, 无定型碳, 聚合物, 高分子, 粘合剂, 粘结剂, 包覆, 表面, 层, Si, SiO?, negative electrode, anode, silic+, carbon, nano-tube, amorphous, polymer, binder, coat+, cover+, layer, surface                                                                           |                                                                                                                |                            |
| 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                    |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | CN 106953068 A (三星电子株式会社 等) 2017年 7月 14日 (2017 - 07 - 14)<br>说明书第39-98、141-225段、附图1-2                          | 1-10                       |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 孙华军. “碳纳米管在锂离子动力电池导电剂方面的应用研究”<br>中国优秀硕士学位论文全文数据库-工程科技 II 辑, 第03期, 2013年 3月<br>15日 (2013 - 03 - 15),<br>第18、28页 | 1-10                       |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | CN 110085856 A (三星电子株式会社 等) 2019年 8月 2日 (2019 - 08 - 02)<br>说明书第68-129段、附图1-2                                  | 1-10                       |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | CN 101420021 A (清华大学 等) 2009年 4月 29日 (2009 - 04 - 29)<br>说明书第5页第1段                                             | 1-10                       |
| Y                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | CN 101315974 A (清华大学 等) 2008年 12月 3日 (2008 - 12 - 03)<br>说明书第4页第1段                                             | 1-10                       |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | US 2014242461 A1 (SAMSUNG SDI CO., LTD. 等) 2014年 8月 28日 (2014 - 08 - 28)<br>全文                                 | 1-10                       |
| A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | CN 105552339 A (南通彩都新能源科技有限公司) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04)<br>全文                                              | 1-10                       |
| <input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            |                                                                                                                |                            |
| <div><div>* 引用文件的具体类型:<br/>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br/>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br/>“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)<br/>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br/>“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</div><div>“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<br/>“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<br/>“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<br/>“&amp;” 同族专利的文件</div></div> |                                                                                                                |                            |
| 国际检索实际完成的日期<br>2020年 8月 31日                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 国际检索报告邮寄日期<br>2020年 9月 27日                                                                                     |                            |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>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<br>传真号 (86-10)62019451                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    | 受权官员<br>许成<br>电话号码 (86-10)53961477                                                                             |                            |

| 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 102792498 A (株式会社LG 化学) 2012年 11月 21日 (2012 - 11 - 21)<br>全文     | 1-10    |
| A       | CN 110571412 A (东莞市创明电池技术有限公司) 2019年 12月 13日 (2019 - 12 - 13)<br>全文 | 1-10    |

| 国际检索报告<br>关于同族专利的信息 |            |    |                |      |             | 国际申请号<br>PCT/CN2019/128837 |               |
|---------------------|------------|----|----------------|------|-------------|----------------------------|---------------|
| 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                  | 106953068  | A  | 2017年 7月 14日   | EP   | 3145001     | A1                         | 2017年 3月 22日  |
|                     |            |    |                | US   | 2017077497  | A1                         | 2017年 3月 16日  |
|                     |            |    |                | EP   | 3145001     | B1                         | 2020年 4月 15日  |
|                     |            |    |                | KR   | 20170033123 | A                          | 2017年 3月 24日  |
|                     |            |    |                | US   | 10516157    | B2                         | 2019年 12月 24日 |
| CN                  | 110085856  | A  | 2019年 8月 2日    | US   | 2019233294  | A1                         | 2019年 8月 1日   |
|                     |            |    |                | EP   | 3518328     | A1                         | 2019年 7月 31日  |
|                     |            |    |                | KR   | 20190091411 | A                          | 2019年 8月 6日   |
| CN                  | 101420021  | A  | 2009年 4月 29日   | US   | 8790826     | B2                         | 2014年 7月 29日  |
|                     |            |    |                | US   | 8252069     | B2                         | 2012年 8月 28日  |
|                     |            |    |                | CN   | 101420021   | B                          | 2011年 7月 27日  |
|                     |            |    |                | US   | 2010323246  | A1                         | 2010年 12月 23日 |
|                     |            |    |                | US   | 2012288765  | A1                         | 2012年 11月 15日 |
| CN                  | 101315974  | A  | 2008年 12月 3日   | US   | 2008299460  | A1                         | 2008年 12月 4日  |
|                     |            |    |                | CN   | 101315974   | B                          | 2010年 5月 26日  |
|                     |            |    |                | US   | 8734996     | B2                         | 2014年 5月 27日  |
| US                  | 2014242461 | A1 | 2014年 8月 28日   | US   | 9692049     | B2                         | 2017年 6月 27日  |
|                     |            |    |                | KR   | 20140106292 | A                          | 2014年 9月 3日   |
|                     |            |    |                | KR   | 2094993     | B1                         | 2020年 3月 31日  |
|                     |            |    |                | KR   | 20200023623 | A                          | 2020年 3月 5日   |
| CN                  | 105552339  | A  | 2016年 5月 4日    | 无    |             |                            |               |
| CN                  | 102792498  | A  | 2012年 11月 21日  | US   | 2012007028  | A1                         | 2012年 1月 12日  |
|                     |            |    |                | WO   | 2011112042  | A3                         | 2012年 3月 1日   |
|                     |            |    |                | EP   | 2546908     | A2                         | 2013年 1月 16日  |
|                     |            |    |                | JP   | 2013522820  | A                          | 2013年 6月 13日  |
|                     |            |    |                | EP   | 2546908     | A4                         | 2014年 6月 11日  |
|                     |            |    |                | KR   | 20110102844 | A                          | 2011年 9月 19日  |
|                     |            |    |                | KR   | 101252932   | B1                         | 2013年 4月 9日   |
|                     |            |    |                | EP   | 2546908     | B1                         | 2016年 6月 15日  |
|                     |            |    |                | US   | 9142859     | B2                         | 2015年 9月 22日  |
|                     |            |    |                | CN   | 102792498   | B                          | 2015年 9月 2日   |
|                     |            |    |                | WO   | 2011112042  | A2                         | 2011年 9月 15日  |
|                     |            |    |                | JP   | 5712439     | B2                         | 2015年 5月 7日   |
| CN                  | 110571412  | A  | 2019年 12月 13日  | 无    |             |                            |               |