

(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9月30日 (30.09.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/189285 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/134 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/081048

(22) 国际申请日: 2020年3月25日 (25.03.2020)

(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: 李大光(LI, Daguang); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。陈茂华(CHEN, Maohua); 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, Yuansen); 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: 北京天达共和律师事务所 (EAST & CONCORD PARTNERS); 中国北京市朝阳区东三环北路8号亮马河大厦写字楼2座19层, Beijing 100004 (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。

(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: ELECTRODE ASSEMBLY, ELECTROCHEMICAL DEVICE AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 发明名称: 电极组件、电化学装置和电子装置

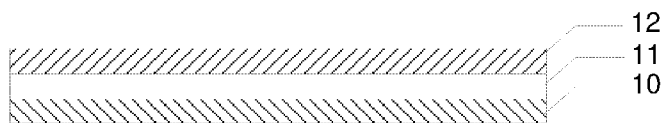


图 1

(57) Abstract: Disclosed are an electrode assembly, an electrochemical device and an electronic device. The electrode assembly comprises: an electrolyte solution containing a solvent and an additive, wherein the additive comprises fluoroethylene carbonate, and the ratio of the mass of the fluoroethylene carbonate to the total mass of the solvent and the additive is 10-30%; and a negative electrode having an active substance (11) and a protective layer (12) covering the active substance (11), wherein the protective layer (12) is located between the electrolyte solution and the active substance (11), the protective layer (12) is in contact with the electrolyte solution, the active substance (11) contains lithium metal, and the protective layer (12) contains the element silicon. The electrode assembly can greatly improve the cycle performance of a lithium metal battery.

(57) 摘要: 一种电极组件、电化学装置和电子装置。其中, 电极组件, 包括: 电解液, 电解液包括溶剂和添加剂, 添加剂包括氟代碳酸乙烯酯; 氟代碳酸乙烯酯的质量与溶剂和添加剂的总质量的比值为10%~30%; 负极, 负极具有活性物质(11)和覆盖活性物质(11)的保护层(12), 保护层(12)位于电解液与活性物质(11)之间, 保护层(12)与电解液相接触, 活性物质(11)含有锂金属, 保护层(12)含有硅元素。该电极组件能够大幅度提高锂金属电池的循环性能。

WO 2021/189285 A1

电极组件、电化学装置和电子装置

技术领域

本公开涉电化学技术领域，尤其涉及一种电极组件、电化学装置和电子装置。

背景技术

锂金属是所有金属元素中相对原子质量最小（6.94）、标准电极电位（-3.045V）最低的金属，其理论克容量可达到 3860mAh/g。因此，使用锂金属作为电池的负极，配合一些高能量密度的正极材料，可以大大提高电池的能量密度以及电池的工作电压。

然而，现有锂金属电池存在如下问题：1) 锂金属本身活泼性极高，尤其是新生成的锂金属，非常容易与现有的有机小分子电解液发生一系列副反应，导致锂金属与电解液同时被消耗，在传统的液态电解液体系中循环库伦效率一般小于 90%，大大低于一般的石墨负极体系（99%~99.9%）；2) 锂金属电池在充电过程中，锂会在负极集流体表面沉积。由于电流密度以及电解液中锂离子浓度的不均匀性，沉积过程中会出现某些位点沉积速度过快的现象，进而形成尖锐的枝晶结构。锂枝晶的存在可能会刺穿隔膜导致正负极短路，引发安全问题，而且锂枝晶的存在会导致沉积密度的大大降低。锂金属的真密度约为 0.534g/cc，而锂金属的沉积密度仅能达到 0.2g/cc 左右，这使得锂金属电池的能量密度降低超过 100Wh/L。

发明内容

鉴于以上现有技术的缺点，本公开的目的在于至少改善锂金属电池的循环性能。

本公开提供一种电极组件，包括：

电解液，所述电解液包括溶剂和添加剂，所述添加剂包括氟代碳酸乙烯酯；所述氟代碳酸乙烯酯的质量与所述溶剂和添加剂的总质量的比值为 10%~30%；

负极，所述负极具有活性物质和覆盖所述活性物质的保护层，所述保护层位于所述电解液与所述活性物质之间，所述保护层与所述电解液相接触，所述活性物质含有锂金属，所述保护层含有硅元素。

在上述电极组件中，所述保护层的厚度为 $0.001\ \mu\text{m}\sim 100\ \mu\text{m}$ 。

在上述电极组件中，所述活性物质包括单质锂金属或含有锂金属的复合材料中的至少一种。

在上述电极组件中，在所述活性物质和所述保护层中，锂元素与硅元素的体积比大于 10:1。

在上述电极组件中，所述保护层包括含硅合金 SiM_y 或硅氧化物中的至少一种，其中， $y < 0.05$ ，M 为 B、Al、P、Fe、Co、Ni、Zn、Ge、Ga、As、Zr、In 或 Sn 中的至少一种。

在上述电极组件中，所述溶剂包括环状酯或链状酯中的至少一种；

所述环状酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、含氟基团取代的碳酸乙烯酯、含氟基团取代的碳酸丙烯酯或碳酸丁烯酯中的至少一种；

所述链状酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、氟代碳酸甲乙酯、氟代碳酸二甲酯、氟代碳酸二乙酯、氟代丙酸乙酯、氟代丙酸丙酯、氟代丙酸甲酯、氟代乙酸乙酯、氟代乙酸甲酯或氟代乙酸丙酯中的至少一种。

在上述电极组件中，所述电解液中还包括碳酸亚乙烯酯。

在上述电极组件中，所述电极组件还包括正极和隔离膜，所述隔离膜设置在所述正极和所述负极之间。

本公开还提供一种电化学装置，包括：上述任一项的电极组件。

本公开还提供一种电子装置，包括：上述电化学装置。

本公开实施例提供的电极组件，通过在活性物质表面形成含硅的保护层，改善了锂金属表面不均匀性，阻隔了锂金属与电解液的直接接触，进而改善了沉积形貌，抑制锂金属与电解液之间发生副反应和锂枝晶生长，提高了安全性。同时，利用特定浓度的含氟电解液在含硅的保护层表面形成稳定的 SEI (solid electrolyte interface, 固体电解质界面) 膜，解决了含硅保护层在电解液中成膜不稳定等问题，从而提高了电极组件的循环性能。

附图说明

结合附图并参考以下具体实施方式，本公开各实施例的上述和其他特征、优点及方面将变得更加明显。贯穿附图中，相同或相似的附图标记表示相同或相似的元素。应当理解附图是示意性的，元件和元素不一定按照比例绘制。

图 1 是本公开实施例的电极组件中负极的结构示意图。

图 2 是本公开实施例的一种负极的侧视图。

图 3 是本公开实施例的一种负极的俯视图。

具体实施方式

下面将参照附图更详细地描述本公开的实施例。虽然附图中显示了本公开的某些实施例，然而应当理解的是，本公开可以通过各种形式来实现，而且不应该被解释为限于这里阐述的实施例，相反提供这些实施例是为了更加透彻和完整地理解本公开。应当理解的是，本公开的附图及实施例仅用于示例性作用，并非用于限制本公开的保护范围。

下面的实施例可以使本领域技术人员更全面地理解本申请，但不以任何方式限制本申请。

以下将结合附图，对本申请实施例提供的方案进行详细描述。

锂金属电池采用锂金属作为负极，现有的锂金属电池存在如下问题：

1) 锂金属本身活泼性极高，相对氢标准电极的电位是-3.05V。新生成的锂金属表面没有钝化层，非常容易与电解液体系发生一系列副反应，例如与电解液中的微量氟化氢反应生成氟化锂，或是与电解液溶剂碳酸丙烯酯反应生成碳酸丙烯酯锂 $C_3H_6OCO_2Li$ ，导致锂金属与电解液同时被消耗，循环库伦效率大大低于石墨负极（99%~99.9%）；

2) 锂金属电池在充电过程中，锂会在负极集流体表面沉积。由于电流密度以及电解液中锂离子浓度的不均匀性，沉积过程中会出现某些位点沉积速度过快的现象，进而形成尖锐的枝晶结构，锂枝晶可能会刺穿隔膜形成短路，引发安全问题。锂枝晶的存在会导致沉积密度的大大降低，使得能量密度降低。在一些锂金属电池中，锂金属的实际沉积密度为 0.2g/cc 左右，远小于锂

金属的真密度 0.534g/cc。由于锂金属的疏松沉积，能量密度会降低超过 100Wh/L。

3) 为了减少锂金属与电解液反应、抑制锂枝晶的生长，可以在锂金属负极表面制备硅材料保护层，硅材料的负极保护能够阻隔电解液与锂金属极片间的副反应，并可以显著抑制枝晶生长。然而，硅或硅合金与常规电解液匹配性差，含硅材料在常规电解液中难以形成稳定的 SEI (solid electrolyte interface, 固体电解质界面) 膜，SEI 膜随锂金属电池循环的进行会反复破碎生成，加速电解液和锂金属的消耗，造成锂金属电池循环性能差。

由上述内容可知，采用硅保护层防止电解液与锂金属接触的方案中，由于电解液与硅保护层之间不匹配，导致电解液和锂金属快速消耗，因此，锂金属电池的循环性能会显著降低。

本公开的一些实施例中提出一种电极组件，电极组件可以是锂金属电池。

本公开的一些实施例中，电极组件包括电解液和负极，也可以还包括正极。

电解液包括溶剂和添加剂，添加剂包括氟代碳酸乙烯酯 (FEC)；氟代碳酸乙烯酯的质量与溶剂和添加剂的总质量的比值为 10%~30%；在本公开的一些实施例中，添加剂可以只包括氟代碳酸乙烯酯。

请参考图 1，负极具有活性物质 11 和覆盖活性物质 11 的保护层 12，在本公开的一些实施例中，活性物质 11 位于集流体 10 的一侧或两侧上，集流体 10 可以是铜箔。

保护层 12 位于电解液与活性物质 11 之间，保护层 12 与电解液相接触，活性物质含有锂金属，保护层含有硅元素。

在本公开的一些实施例中，在活性物质 11 上设置含硅的保护层，在本公开的一些实施例中，可以通过化学气相沉积、物理气相沉积或原子层沉积的方法将硅材料沉积在锂金属表面形成保护层，硅与锂金属会自发反应形成锂硅合金。反应方程式为： $\text{Si} + x\text{Li} \rightarrow \text{Li}_x\text{Si}$ 其中， $1 \leq x \leq 5$ 。图 2 和图 3 所示分别为本公开的一些实施例中一种负极的侧视图与俯视图。

未处理的锂金属表面存在大量非均匀分布的杂质，包含氧化锂 Li_2O 、氢氧化锂 LiOH 和碳酸锂 Li_2CO_3 等，这可能导致循环过程中极片表面电流分布的不均匀，进而导致锂金属形核不均匀，促进锂枝晶生长，恶化沉积形貌，

引起电池倍率性能、安全性能和循环性能下降。本公开的一些实施例中通过设置含硅的保护层，能够防止电解液与负极中的锂金属接触，从而抑制锂金属与电解液之间的副反应，并且保护层能够改善循环过程中极片表面电流分布的均匀性，为沉积和剥离过程中的锂离子传输提供一个均匀的、良好的通路，进而防止锂离子不均匀沉积，抑制锂枝晶生长，提高电池的倍率、安全和循环性能。

常规电解液与含硅保护层匹配性差，不易形成稳定的 SEI 膜，常规的电解液中，最开始时在负极表面成分主要是碳酸乙烯酯 (EC) 分解产生的碳酸亚乙酯锂 (LEDC) 和 LiF 成分，LEDC 是一种不稳定的成分，在电极组件循环过程中会逐渐转变为无机成分，并释放出气体，从而使 SEI 膜成分发生持续的变化并疏松多孔，因此电解液会持续与负极发生反应。随着此过程的进行，SEI 膜不断增厚，直至锂离子不能通过，且严重消耗了电解液中的锂离子，导致电池循环性能严重下降。要使保护层保护充分发挥其作用，改善电池循环性能，就必须在其表面形成致密且稳定的 SEI 膜。因此，在本公开的一些实施例中，电解液中含有 FEC，FEC 可以通过失去一个氟化氢 HF 分子形成碳酸亚乙烯酯 (VC) 分子，反应方程式为： $\text{FEC} \rightarrow \text{VC} + \text{ROH} + \text{LiF}$ 。VC 和 FEC 由于最低未占分子轨道低，VC 和 FEC 能够优于电解液的溶剂，在与负极刚开始接触时就还原分解，在负极表面生成一层无机成分含量较多的 SEI 膜，抑制电解液中溶剂的分解。而且 VC 作为一种成膜添加剂，加入后 SEI 膜的成分会发生变化，生成聚烷基碳酸锂类的聚合物，使得 SEI 膜的柔韧性和粘附力更强。此外，FEC 分解产生的 LiF 更是能够起到粘合含硅的保护层和 SEI 膜的作用，减少微裂纹的产生，从而提高保护层和 SEI 膜的稳定性，改善电池循环性能。而常规电解液中形成的 SEI 膜主要成分是无机锂盐和少量烷基锂，柔韧性差。本实施例中加入 FEC 的电解液更利于在保护层表面形成稳定的 SEI，防止 SEI 膜在循环过程中反复破碎和再生。

但是，FEC 在正极并不稳定，会与正极反应导致产气，因此需要控制 FEC 在电解液中的浓度，当 FEC 的质量与溶剂和添加剂的总质量的比值超过 30% 时，FEC 与正极反应产气增加造成电极组件的循环性能下降，而当 FEC 的质量与溶剂和添加剂的总质量的比值不到 10% 时，由于浓度过低，电解液与保护层之间的化学反应较弱，SEI 膜的成膜效果差，不能明显提升电极组件的

循环性能。因而，在本公开的一些实施例中的电极组件中，控制 FEC 质量与溶剂和添加剂的总质量的比值为 10%~30%，在保证 SEI 膜成膜效果的基础上，抑制 FEC 与正极之间的产气，从而能够明显提升电极组件的循环性能。

综上所述，在本公开的一些实施例中，通过在活性物质表面设置含硅保护层防止锂金属与电解液之间的副反应，抑制锂枝晶生长，通过在电解液中加入 FEC，增加 SEI 膜的稳定性，防止循环过程中 SEI 膜反复破裂生长，通过控制 FEC 的浓度，在保证 SEI 膜成膜质量的同时抑制产气，进而改善了电极组件的循环性能。

在本公开的一些实施例中，保护层的厚度为 $0.001\ \mu\text{m}$ ~ $100\ \mu\text{m}$ 。当保护层太薄时，保护层上形成的 SEI 厚度较薄将导致 SEI 膜不稳定，容易在循环过程中反复破裂生成，消耗电极液和锂金属，而当保护层的厚度太厚时，锂金属难以通过保护层将会导致电阻增加，劣化电极组件的性能，因此在本公开的一些实施例中控制保护层的厚度为 $0.001\ \mu\text{m}$ ~ $100\ \mu\text{m}$ 。

在本公开的一些实施例中，活性物质包括单质锂金属或含有锂金属的复合材料中的至少一种。本公开的一些实施例中的电极组件的负极采用的是锂金属，锂金属本身具有较高的化学活性，采用含有锂金属的复合材料可以减少锂金属与外界环境之间的化学反应。在本公开的一些实施例中，单质锂金属和/或含有锂金属的复合材料可以是粉末，也可以是薄膜。

在本公开的一些实施例中，在活性物质和保护层中，锂元素与硅元素的体积比大于 10:1。锂元素和硅元素的体积比反映了锂元素和硅元素的含量比，当锂元素与硅元素的体积比小于 10:1 时，硅元素过多导致电阻增加，容量下降。

在本公开一些实施例中，保护层包括含硅合金 SiM_y 或硅氧化合物中的至少一种，其中， $y < 0.05$ ，M 为 B、Al、P、Fe、Co、Ni、Zn、Ge、Ga、As、Zr、In 或 Sn 中的至少一种。保护层需要能够传输锂离子但不具有电子导电性，M 含量过大容易导致保护层中的金属性增加，金属性增加会导致保护层电子导电性增加，因此需要限制硅合金中的 M 含量。在本公开的一些实施例中，硅氧化合物可以为 SiO_x ，x 可以为 0~2。硅氧化合物成本更低，且不具有电子导电性。

在本公开的一些实施例中，溶剂包括环状酯或链状酯中的至少一种；环状酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、 γ -丁内酯、含氟基团取代的碳酸乙烯酯、含氟基团取代的碳酸丙烯酯或碳酸丁烯酯中的至少一种；链状酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、氟代碳酸甲乙酯、氟代碳酸二甲酯、氟代碳酸二乙酯、氟代丙酸乙酯、氟代丙酸丙酯、氟代丙酸甲酯、氟代乙酸乙酯、氟代乙酸甲酯或氟代乙酸丙酯中的至少一种。

在本公开的一些实施例中，电解液中还包括碳酸亚乙烯酯（VC）。碳酸亚乙烯酯的最低未占分子轨道低，因此能够先于电解液中的溶剂，在于负极刚开始接触时就还原分解，在负极表面生成一层无机成分较多的SEI膜，抑制电解液中溶剂的分解，而且VC作为一种成膜添加剂，加入后SEI膜的成分会发生变化，生成聚烷基碳酸锂类的聚合物，使得SEI膜的柔韧性和粘附力更强。

在本公开的一些实施例中，电解液中还包括有盐，盐可以是有机盐或无机盐中的一种，盐可以包括锂盐、钠盐或钾盐中的至少一种，盐可以含有氟元素、硼元素或磷元素中的至少一种。在本公开的一些实施例中，锂盐包括六氟磷酸锂 LiPF_6 、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 、双(氟磺酰)亚胺锂 $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)$ 、双草酸硼酸锂 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ 、二氟草酸硼酸锂 $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$ 、六氟砷酸锂 LiAsF_6 、高氯酸锂 LiClO_4 或三氟甲磺酸锂 LiCF_3SO_3 中的至少一种。

在本公开的一些实施例中，电极组件还包括正极和隔离膜，隔离膜设置在正极和负极之间。在本公开的一些实施例中，正极极片可以包括正极集流体和涂覆在正极集流体上的正极活性物质层。正极具有正极活性物质层，正极活性物质层可以仅涂覆在正极集流体的部分区域上。正极活性物质层可以包括正极活性物质、导电剂和粘结剂。正极集流体可以采用Al箔，同样，也可以采用本领域常用的其他正极集流体。正极极片的导电剂可以包括导电炭黑、片层石墨、石墨烯或碳纳米管中的至少一种。正极极片中的粘结剂可以包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、苯乙烯-丙烯酸酯共聚物、苯乙烯-丁二烯共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、羧甲基纤维素钠、聚醋酸乙烯酯、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一

种。正极活性物质包括但不限于钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、镍锰酸锂、镍钴酸锂、磷酸铁锂、镍钴铝酸锂或镍钴锰酸锂中的至少一种，以上正极活性物质可以包括经过掺杂或包覆处理的正极活性物质。

在本公开的一些实施例中，隔离膜包括聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺或芳纶中的至少一种。例如，聚乙烯包括选自高密度聚乙烯、低密度聚乙烯或超高分子量聚乙烯中的至少一种。尤其是聚乙烯和聚丙烯，它们对防止短路具有良好的作用，并可以通过关断效应改善电池的稳定性。

在本公开的一些实施例中，隔离膜表面还可包括多孔层，多孔层设置在隔离膜的至少一个表面上，多孔层包括无机颗粒和粘结剂，无机颗粒选自氧化铝 (Al_2O_3)、氧化硅 (SiO_2)、氧化镁 (MgO)、氧化钛 (TiO_2)、二氧化铪 (HfO_2)、氧化锡 (SnO_2)、二氧化铈 (CeO_2)、氧化镍 (NiO)、氧化锌 (ZnO)、氧化钙 (CaO)、氧化锆 (ZrO_2)、氧化钇 (Y_2O_3)、碳化硅 (SiC)、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙或硫酸钡中的至少一种。粘结剂选自聚偏氟乙烯、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、羧甲基纤维素钠、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一种。隔离膜表面的多孔层可以提升隔离膜的耐热性能、抗氧化性能和电解质浸润性能，增强隔离膜与极片之间的粘接性。

在本公开的一些实施例中，电化学装置的电极组件为卷绕式电极组件或堆叠式电极组件。

本公开还提出一种电化学装置，包括：上述任一项的电极组件。在本公开的一些实施例中，电化学装置包括锂金属电池，但是本公开不限于此。

本公开还提出一种电子装置，包括：上述的电化学装置。在本公开的一些实施例中，电子装置可以包括手机、平板电脑、充电等使用充电电池的任何电子装置。

下面列举了一些具体实施例和对比例以更好地对本公开进行说明。

在本公开的以下实施例 1~6 及对比例 1~9 中，采用锂金属电池作为示例，其中制备锂离子电池所用的原材料、原材料配比、制备方法等均只作为示例，本公开并不限于以下示例中所用的原材料、原材料配比和制备方法。

实施例 1

负极极片的制备：通过磁控溅射方式将硅镀于锂金属极片上，形成含硅的保护层，保护层厚度约 $1\ \mu\text{m}$ ，将锂金属极片裁切成 $(40\text{mm}\times 60\text{mm})$ 的规格待用。

正极极片的制备：将正极活性材料钴酸锂 (LiCoO_2)、导电炭黑 (Super P)、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按照重量比 97.5:1.0:1.5 进行混合，加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 作为溶剂，调配成为固含量为 0.75 的浆料，并搅拌均匀。将浆料均匀涂覆在正极集流体铝箔上， 90°C 条件下烘干，得到正极极片。涂布完成后，将极片裁切成 $(38\text{mm}\times 58\text{mm})$ 的规格待用。

电解液的制备：在干燥氩气气氛中，首先将有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 以质量比 EC:DEC=1:1 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.0M 的电解液。

锂离子电池的制备：选用厚度 $15\ \mu\text{m}$ 的聚乙烯 (PE) 作为隔离膜置于中间，上下两层分别为极片，极片与极片之间为隔离膜。叠好后，用胶带将整个叠片结构的四个角固定好后，置入铝塑膜中，经顶侧封、注液、封装后，最终得到锂金属叠片电池。

实施例 2

实施例 2 与实施例 1 的区别仅在于电解液的制备不同，在实施例 2 中：在干燥氩气气氛中，首先将有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸亚乙烯酯 (VC) 以质量比 EC:DEC:VC=40:40:20 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.0M 的电解液。

实施例 3

实施例 3 与实施例 1 的区别仅在于电解液的制备不同，在实施例 3 中：在干燥氩气气氛中，首先将有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 以质量比 EC:DEC:FEC=40:40:20 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.0M 的电解液。

实施例 4

实施例 4 与实施例 1 的区别在于负极极片的制备和电解液的制备不同，在实施例 4 中：

负极极片的制备：硅作为靶材，氧气作为工艺气体，通过磁控溅射方式将 SiO_x 镀于锂金属极片上，形成 SiO_x 保护层，保护层厚度约 $1\ \mu\text{m}$ 。将锂金属极片裁切成（ $40\text{mm}\times 60\text{mm}$ ）的规格待用。

电解液的制备：在干燥氩气气氛中，首先将有机溶剂碳酸乙烯酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）以质量比 EC:DEC=1:1 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.0 M 的电解液。

实施例 5

实施例 5 与实施例 4 的区别仅在于电解液的制备不同，在实施例 5 中：在干燥氩气气氛中，首先将有机溶剂碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）和碳酸亚乙烯酯（VC）以质量比 EC:DEC:VC=40:40:20 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.0M 的电解液。

实施例 6

实施例 6 与实施例 4 的区别仅在于电解液的制备不同，在实施例 6 中：在干燥氩气气氛中，首先将有机溶剂碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）和氟代碳酸乙烯酯（FEC）以质量比 EC:DEC:FEC=40:40:20 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.0 M 的电解液。

对比例 1

对比例 1 与实施例 1 的区别在于负极极片的制备不同，在对比例 1 中：
负极极片的制备：将锂金属极片裁切成（ $40\text{mm}\times 60\text{mm}$ ）的规格待用。

对比例 2

对比例 2 与对比例 1 的区别在于电解液的制备不同，在对比例 2 中：在干燥氩气气氛中，首先将有机溶剂碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）和氟代碳酸乙烯酯（FEC）以质量比 EC:DEC:FEC=47.5:47.5:5 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.0 M 的电解液。

对比例 3

对比例 3 与对比例 1 的区别在于电解液的制备不同，在对比例 3 中：在干燥氩气气氛中，首先将有机溶剂碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）和氟代碳酸乙烯酯（FEC）以质量比 EC:DEC:FEC=45:45:10 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂（LiPF₆）溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.0M 的电解液。

对比例 4

对比例 4 与对比例 1 的区别在于电解液的制备不同，在对比例 4 中：在干燥氩气气氛中，首先将有机溶剂碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）和氟代碳酸乙烯酯（FEC）以质量比 EC:DEC:FEC=40:40:20 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂（LiPF₆）溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.0M 的电解液。

对比例 5

对比例 5 与对比例 1 的区别在于电解液的制备不同，在对比例 5 中：在干燥氩气气氛中，首先将有机溶剂碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）和氟代碳酸乙烯酯（FEC）以质量比 EC:DEC:FEC=35:35:30 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂（LiPF₆）溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.0 M 的电解液。

对比例 6

对比例 6 与对比例 1 的区别在于电解液的制备不同，在对比例 6 中：在干燥氩气气氛中，首先将有机溶剂碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）和氟代碳酸乙烯酯（FEC）以质量比 EC:DEC:FEC=30:30:40 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂（LiPF₆）溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.0 M 的电解液。

对比例 7

对比例 7 与对比例 1 的区别在于电解液的制备不同，在对比例 7 中：在干燥氩气气氛中，首先将有机溶剂碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）和碳酸亚乙烯酯（VC）以质量比 EC:DEC:VC=45:45:10 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂（LiPF₆）溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.0 M 的电解液。

对比例 8

对比例 8 与对比例 1 的区别在于电解液的制备不同，在对比例 8 中：在干燥氩气气氛中，首先将有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸亚乙烯酯 (VC) 以质量比 EC:DEC:VC=40:40:20 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.0 M 的电解液。

对比例 9

对比例 9 与对比例 1 的区别在于电解液的制备不同，在对比例 9 中：在干燥氩气气氛中，首先将有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸亚乙烯酯 (VC) 以质量比 EC:DEC:VC=35:35:30 混合，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂 (LiPF_6) 溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.0 M 的电解液。

电池性能测试

实施例 1~6 和对比例 1~9 的循环性能拟用全电池容量保持率低于或等于 80% 时的循环圈数来表征该方案的有效性，具体步骤如下：全电池以 0.1C 的倍率先充电至 4.53V，之后恒压充电至电流小于 0.05C，再 0.1C 倍率放电至 3V 截至，以上流程重复 2 次进行活化。活化后，0.3C 倍率充电至 4.53V，之后恒压充电至电流小于 0.05C，再 0.5C 倍率放电至 3V 截至。循环 48 圈后，从第 1 步活化开始往复循环直至电池容量低于 80%，通过 LAND 或 NEWARE 输出的电化学测试曲线读取循环圈数。

对比例 1~9 和实施例 1~6 的循环性能测试结果如表 1 所示 (NA 表示无)：

表 1

	保护层材料/厚度	电解液中 FEC 含量	电解液中 VC 含量	循环圈数
对比例 1	NA	NA	NA	50
对比例 2	NA	5%	NA	60
对比例 3	NA	10%	NA	70
对比例 4	NA	20%	NA	120
对比例 5	NA	30%	NA	100
对比例 6	NA	40%	NA	60
对比例 7	NA	NA	10%	60
对比例 8	NA	NA	20%	100
对比例 9	NA	NA	30%	80
实施例 1	Si/1um	NA	NA	50
实施例 2	Si/1um	NA	20%	120

实施例 3	Si/1um	20%	NA	150
实施例 4	SiO _x /1um	NA	NA	60
实施例 5	SiO _x /1um	NA	20%	140
实施例 6	SiO _x /1um	20%	NA	180

对比例 1~6 表明，在电解液中添加 FEC 可以改善循环性能，但电解液中 FEC 的浓度应当不超过 30%，这是因为当 FEC 的浓度过高会在正极产气，恶化循环性能。

对比例 1、7~9 表明，在电解液中添加 VC 也可以改善循环性能，且电解液中 VC 的浓度应当不超过 30%，最优为 20%。添加 VC 的电解液比无添加剂的电解液（SEI 主要成分为 LiF）的循环性能好，这是因为，VC 添加剂可以改善 SEI 膜的韧性，SEI 膜在循环过程中更加稳定，不易破碎。

从对比例 1~9 的比对结果可知，在电解液中添加适当浓度的 FEC 和 VC 可以改善循环性能。

如实施例 1 和对比例 1 所示。在实施例 1 中，虽然采用了含硅的保护层，但电解液中不含有 FEC 添加剂，电池的循环性能与没有含硅保护层的对比例 1 相比并没有得到明显改善。这是因为硅或硅合金在不含 FEC 的电解液中难以形成稳定的固体电解质界面(SEI)膜，伴随着循环过程中 SEI 的反复破碎，在暴露出的硅或硅合金表面不断形成新的 SEI 膜，加剧了硅或硅合金的腐蚀和电解液的消耗。因此，硅或硅合金在不含 FEC 的电解液体系中无法发挥出负极保护作用，电池循环性能没有得到改善。

请参看实施例 1 和实施例 2，实施例 2 中设置有含硅的保护层，同时在电解液中添加了 VC，相比于实施例 1，实施例 2 中，在电解液中添加了 20% 的 VC，电池容量低于 80% 的循环圈数达到了 120 圈，这是因为与没有 VC 的电解液相比，添加了 VC 的电解液生成的 SEI 韧性更高，循环过程中不易破碎。

请参看实施例 2 和对比例 8，实施例 2 与对比例 8 都在电解液中添加了 20% VC，但对比例 8 的负极中没有含硅的保护层，相比于对比例 8，实施例 2 的循环圈数提升了 20%，表明在含有 VC 的电解液体系中，硅或硅合金能发挥出负极保护作用，即阻隔电解液与锂金属发生副反应，抑制枝晶生长，从而进一步提高了循环圈数。

请参看实施例 3 和对比例 3，实施例 3 和对比例 3 的电解液中都含有电解液中含 20% FEC，实施例 3 的负极中具有含硅的保护层，而对比例 3 不含

保护层,相比于对比例3,具有含硅保护层的实施例3的循环圈数提升了25%,这是因为含硅的保护层抑制了负极中锂金属与电解液的副反应。

从实施例2与对比例8的比对结果,以及实施例3和对比例3的比对结果可知,同时设置含硅的保护层,以及使用含VC或FEC的电解液可以进一步改善循环性能。

请参看实施例2和实施例3,实施例2与实施例3的区别在于:实施例3的电解液中含有20%FEC,实施例2的电解液中含有20%VC,实施例3的循环圈数相比于实施例2也提升25%。这是因为FEC反应活性高,能导致硅负极保护更快的完成钝化并抑制锂的消耗,分解产生的LiF能够起到粘合硅负极保护和SEI膜的作用,减少微裂纹的产生,从而提高SEI膜的稳定性。

实施例2与实施例3,对比例8与对比例4均表明,添加FEC的电解液比添加VC电解液的循环性能好。这是因为,在添加VC添加剂的电解液中形成的SEI膜,电荷交换阻抗较大,导致在快速充电的过程中负极产生的极化显著增加,影响电池的循环性能。

请参看实施例4~6,实施例4~6的比对结果可知,FEC和VC添加剂改善成膜同样也适用于保护层为硅氧化合物的体系。

请参看实施例1~6,实施例4~6的循环性能优于实施例1~3的循环性能,这是因为锂在 Li_xSiO_y 中的扩散系数($10^{-4}\sim 10^{-8}\text{cm}^2/\text{s}$)高于锂离子在 Li_xSi 中的扩散系数($10^{-12}\sim 10^{-13}\text{cm}^2/\text{s}$),因此在大倍率下具有更优异的循环性能。

综上所述,以上对比例与实施例中,最优方案为实施例6,即保护层的材料采用硅氧化合物,电解液中FEC含量为20%。

本公开中通过同时引入含硅保护层和含FEC的电解液,并控制FEC的浓度在特定范围,从而在对负极形成保护的同时,改善了保护层表面的SEI膜,从而显著提高了电池的循环性能。

以上描述仅为本公开的较佳实施例以及对所运用技术原理的说明。本领域技术人员应当理解,本公开中所涉及的公开范围,并不限于上述技术特征的特定组合而成的技术方案,同时也应涵盖在不脱离上述公开构思的情况下,由上述技术特征或其等同特征进行任意组合而形成的其它技术方案。例如上述特征与本公开中公开的(但不限于)具有类似功能的技术特征进行互相替换而形成的技术方案。

权利要求书

1、一种电极组件，其特征在于，包括：

电解液，所述电解液包括溶剂和添加剂，所述添加剂包括氟代碳酸乙烯酯；所述氟代碳酸乙烯酯的质量与所述溶剂和添加剂的总质量的比值为10%~30%；

负极，所述负极具有活性物质和覆盖所述活性物质的保护层，所述保护层位于所述电解液与所述活性物质之间，所述保护层与所述电解液相接触，所述活性物质含有锂金属，所述保护层含有硅元素。

2、根据权利要求1所述的电极组件，其特征在于，所述保护层的厚度为0.001 μm~100 μm。

3、根据权利要求1所述的电极组件，其特征在于，所述活性物质包括单质锂金属或含有锂金属的复合材料中的至少一种。

4、根据权利要求1所述的电极组件，其特征在于，在所述活性物质和所述保护层中，锂元素与硅元素的体积比大于10:1。

5、根据权利要求1所述的电极组件，其特征在于，所述保护层包括含硅合金 SiM_y 或硅氧化物中的至少一种，其中， $y < 0.05$ ，M为B、Al、P、Fe、Co、Ni、Zn、Ge、Ga、As、Zr、In或Sn中的至少一种。

6、根据权利要求1所述的电极组件，其特征在于，所述溶剂包括环状酯或链状酯中的至少一种；

所述环状酯包括碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、γ-丁内酯、含氟基团取代的碳酸乙烯酯、含氟基团取代的碳酸丙烯酯或碳酸丁烯酯中的至少一种；

所述链状酯包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丙酸甲酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、氟代碳酸甲乙酯、氟代碳酸二甲酯、氟代碳酸二乙酯、氟代丙酸乙酯、氟代丙酸丙酯、氟代丙酸甲酯、氟代乙酸乙酯、氟代乙酸甲酯或氟代乙酸丙酯中的至少一种。

7、根据权利要求1所述的电极组件，其特征在于，所述电解液中还包括碳酸亚乙烯酯。

8、根据权利要求 1 所述的电极组件，其特征在于，所述电极组件还包括正极和隔离膜，所述隔离膜设置在所述正极和所述负极之间。

9、一种电化学装置，其特征在于，包括：

如权利要求 1~8 中任一项所述的电极组件。

10、一种电子装置，其特征在于，包括：如权利要求 9 所述电化学装置。

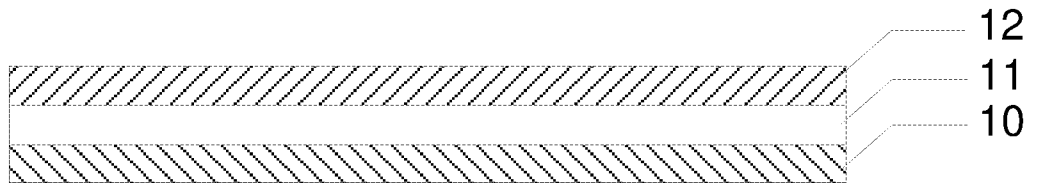


图 1

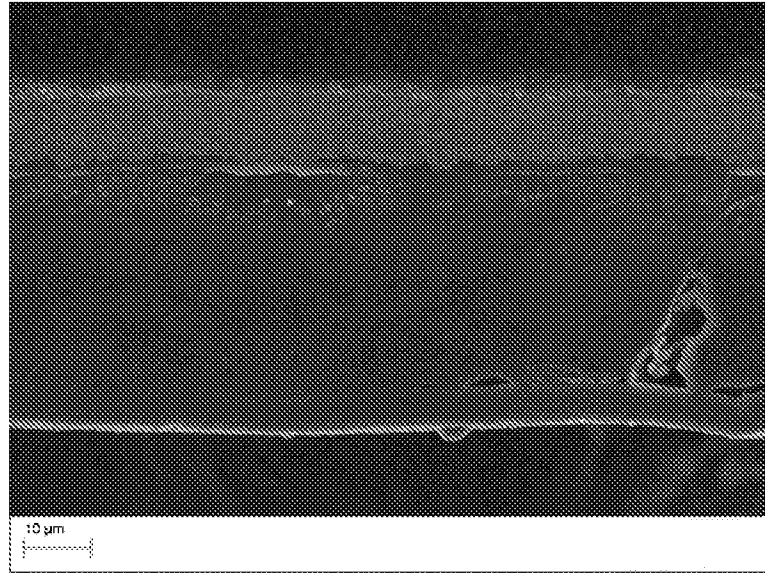


图 2

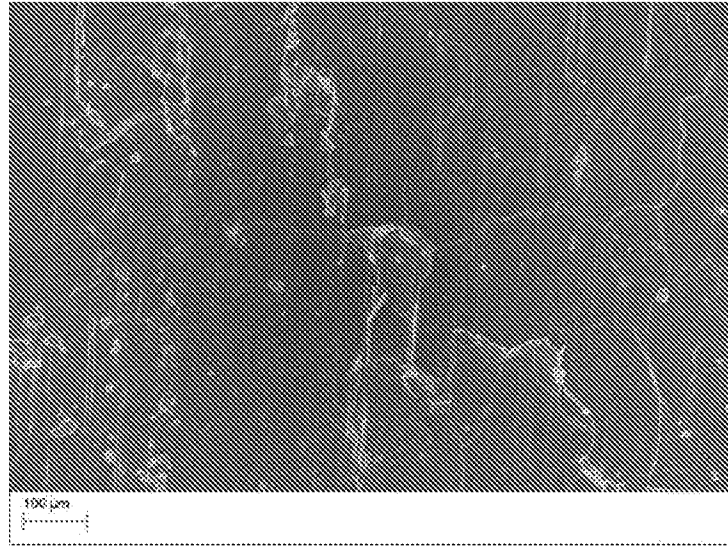


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/081048

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i

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

B. 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: 电池, 负极, 阳极, 金属锂, 锂金属, 保护层, 保护膜, 硅, 氟代碳酸乙烯酯, SEI膜, 碳酸亚乙烯酯, battery, cell, negative, anode, lithium, metal, protect+, layer, film, Si, silicon, FEC, VC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 110911685 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 24 March 2020 (2020-03-24) description paragraphs 0010-0092	1-10
Y	CN 109904520 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 18 June 2019 (2019-06-18) description, paragraphs 0012 and 0023	1-10
Y	CN 110867613 A (LIVING POWER TECHNOLOGY (SHANGHAI) CO., LTD. et al.) 06 March 2020 (2020-03-06) description, paragraphs 0005-0025	7, 9, 10
Y	JP 2020043006 A (ULVAC INC.) 19 March 2020 (2020-03-19) description, paragraphs [0007]-[0045]	1-10
Y	CN 105261790 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 20 January 2016 (2016-01-20) description, paragraphs 0005-0021	1-10
Y	CN 104966814 A (LI, Zhenqi et al.) 07 October 2015 (2015-10-07) description, paragraphs 0005-0038	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

09 December 2020

Date of mailing of the international search report

23 December 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

Authorized officer

Facsimile No. (86-10)62019451

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/081048

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104617259 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 13 May 2015 (2015-05-13) description, paragraphs 0005-0020	1-10
A	CN 109585786 A (ANHUI MENGWEI NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 April 2019 (2019-04-05) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2020/081048

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 110911685 A	24 March 2020	None	
CN 109904520 A	18 June 2019	None	
CN 110867613 A	06 March 2020	None	
JP 2020043006 A	19 March 2020	None	
CN 105261790 A	20 January 2016	None	
CN 104966814 A	07 October 2015	CN 104966814 B	02 February 2018
CN 104617259 A	13 May 2015	CN 104617259 B	08 June 2018
CN 109585786 A	05 April 2019	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/081048

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 电池, 负极, 阳极, 金属锂, 锂金属, 保护层, 保护膜, 硅, 氟代碳酸乙烯酯, SEI膜, 碳酸亚乙烯酯, battery, cell, negative, anode, lithium, metal, protect+, layer, film, Si, silicon, FEC, VC</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110911685 A (宁德新能源科技有限公司) 2020年 3月 24日 (2020 - 03 - 24) 说明书第0010-0092段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109904520 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年 6月 18日 (2019 - 06 - 18) 说明书第0012, 0023段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110867613 A (凌帕新能源科技上海有限公司 等) 2020年 3月 6日 (2020 - 03 - 06) 说明书第0005-0025段</td> <td>7, 9, 10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP 2020043006 A (ULVAC INC.) 2020年 3月 19日 (2020 - 03 - 19) 说明书第0007-0045段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105261790 A (宁德新能源科技有限公司) 2016年 1月 20日 (2016 - 01 - 20) 说明书第0005-0021段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104966814 A (李震祺 等) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 说明书第0005-0038段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104617259 A (中国科学院化学研究所) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 说明书第0005-0020段</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 110911685 A (宁德新能源科技有限公司) 2020年 3月 24日 (2020 - 03 - 24) 说明书第0010-0092段	1-10	Y	CN 109904520 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年 6月 18日 (2019 - 06 - 18) 说明书第0012, 0023段	1-10	Y	CN 110867613 A (凌帕新能源科技上海有限公司 等) 2020年 3月 6日 (2020 - 03 - 06) 说明书第0005-0025段	7, 9, 10	Y	JP 2020043006 A (ULVAC INC.) 2020年 3月 19日 (2020 - 03 - 19) 说明书第0007-0045段	1-10	Y	CN 105261790 A (宁德新能源科技有限公司) 2016年 1月 20日 (2016 - 01 - 20) 说明书第0005-0021段	1-10	Y	CN 104966814 A (李震祺 等) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 说明书第0005-0038段	1-10	Y	CN 104617259 A (中国科学院化学研究所) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 说明书第0005-0020段	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
Y	CN 110911685 A (宁德新能源科技有限公司) 2020年 3月 24日 (2020 - 03 - 24) 说明书第0010-0092段	1-10																								
Y	CN 109904520 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年 6月 18日 (2019 - 06 - 18) 说明书第0012, 0023段	1-10																								
Y	CN 110867613 A (凌帕新能源科技上海有限公司 等) 2020年 3月 6日 (2020 - 03 - 06) 说明书第0005-0025段	7, 9, 10																								
Y	JP 2020043006 A (ULVAC INC.) 2020年 3月 19日 (2020 - 03 - 19) 说明书第0007-0045段	1-10																								
Y	CN 105261790 A (宁德新能源科技有限公司) 2016年 1月 20日 (2016 - 01 - 20) 说明书第0005-0021段	1-10																								
Y	CN 104966814 A (李震祺 等) 2015年 10月 7日 (2015 - 10 - 07) 说明书第0005-0038段	1-10																								
Y	CN 104617259 A (中国科学院化学研究所) 2015年 5月 13日 (2015 - 05 - 13) 说明书第0005-0020段	1-10																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <table border="0"> <tr> <td> <p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> </td> <td> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p>	<p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																						
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p>	<p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																									
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2020年 12月 9日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2020年 12月 23日</p>																									
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN)</p> <p>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>	<p>授权官员</p> <p>杜凯</p> <p>电话号码 86-(10)-53961277</p>																									

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 109585786 A (安徽盟维新能源科技有限公司) 2019年 4月 5日 (2019 - 04 - 05) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/081048

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	110911685	A	2020年 3月 24日	无	
CN	109904520	A	2019年 6月 18日	无	
CN	110867613	A	2020年 3月 6日	无	
JP	2020043006	A	2020年 3月 19日	无	
CN	105261790	A	2016年 1月 20日	无	
CN	104966814	A	2015年 10月 7日	CN 104966814	B 2018年 2月 2日
CN	104617259	A	2015年 5月 13日	CN 104617259	B 2018年 6月 8日
CN	109585786	A	2019年 4月 5日	无	