

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 3 月 31 日 (31.03.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/061531 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/485 (2010.01) **H01M 4/62** (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/116872

(22) 国际申请日: 2020 年 9 月 22 日 (22.09.2020)

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

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

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

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE COMPOSITE MATERIAL, NEGATIVE ELECTRODE, ELECTRO-CHEMICAL DEVICE, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 发明名称: 负极复合材料、负极、电化学装置和电子装置

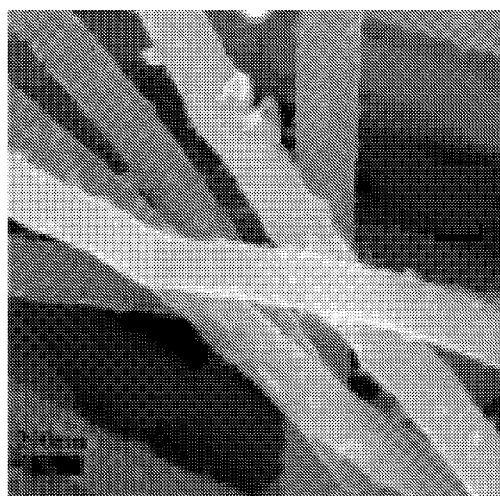


图 4

(57) **Abstract:** The present application relates to the technical field of secondary batteries and provides a negative electrode composite material. The negative electrode composite material comprises fibrous self-support amorphous carbon, and the fibrous self-support amorphous carbon has lithium titanate and carbon nanotubes. The negative electrode composite material provided by the present application has good electrical conductivity and excellent rate capability, has self-support characteristics, and can be directly used as a negative electrode of a secondary battery (for example, a lithium ion battery), getting rid of the dependence on a negative current collector. The present application further provides an electro-chemical device and an electronic device.

(57) 摘要: 本申请属于二次电池技术领域并提供一种负极复合材料, 所述负极复合材料包括纤维状的自支撑无定形碳, 所述纤维状的自支撑无定形碳上具有钛酸锂和碳纳米管。本申请提供的负极复合材料导电性好、倍率性能优异, 且具有自支撑特性, 可以直接用作二次电池(例如锂离子电池)的负极, 摆脱对负极集流体的依赖。本申请还提供一种电化学装置和一种电子装置。

WO 2022/061531 A1

负极复合材料、负极、电子化学装置和电子装置

技术领域

本申请属于二次电池技术领域，具体地涉及一种可以直接用作负极的
5 柔性自支撑负极复合材料，以及包含该负极复合材料的负极、电化学装置和电子装置。

背景技术

随着储能市场的发展，二次电池例如锂离子电池作为其中关键的能量
10 存储转化部件受到越来越多研究者及企业的关注，研发循环寿命长
(>10000 次循环)、倍率性能好 ($>3C$)、成本低的新型锂离子电极材料是
锂离子电池研发的关键环节。钛酸锂作为锂离子电池负极材料应用已经较
久，其超高的安全性能 (脱嵌锂平台 $\sim 1.5V$ ，不会出现析锂)，超长的循环
寿命 (>1000 次循环) 以及充放电过程超小的体积变化 (无 SEI 膜形成，
15 晶胞基本无体积变化) 优势显著，被称为“零应变”材料。但是钛酸锂的
电子导电性很差，室温下其电子电导率约为 10^{-13} S/cm，几乎为绝缘体，极
大地限制了钛酸锂作为锂离子电池电极材料的电化学性能。

通过在材料表面包覆碳层的方法能够简单有效地改善材料的导电性，
也是目前对钛酸锂改性用得比较多的方法。现有的方法仅进行简单碳包
20 覆，一方面包覆层均一性存在较大的挑战，另一方面包覆层本身多为硬碳
或软碳，导电性改善幅度仍然显得不够，无法有效地应用在二次电池中，
因而有必要开发一种新的负极材料。

发明内容

25 鉴于现有技术中存在的钛酸锂导电性及倍率性能差等问题，本申请提
供一种自支撑柔性负极复合材料及其制备方法。

具体地，本申请的第一方面提供一种用于二次电池的负极复合材料，
所述负极复合材料包括纤维状的自支撑无定形碳，所述纤维状的自支撑无
定形碳上具有钛酸锂和碳纳米管。

30 在本申请中，纤维状的自支撑无定形碳上具有钛酸锂和碳纳米管的含

地被包含在所述无定形碳中的钛酸锂和碳纳米管。更具体而言，钛酸锂和碳纳米管主要被包含在无定形碳中，但不排除无定形碳之间存在分散的钛酸锂和碳纳米管的情况，即钛酸锂和碳纳米管与无定形碳虽然有接触，但并不相互嵌入彼此之中。

在本申请中，自支撑无定形碳是指同时具有良好导电性和支撑性的碳材料，可以直接用作二次电池的负极而无需额外的集流体和粘结剂。在微观上看，无定形碳呈纤维状且良好的形状保持性质，不会因为外力的作用而导致无定形碳坍塌。由自支撑无定形碳、钛酸锂和碳纳米管构成的负极复合材料具有良好的承压性和良好的柔性，使负极复合材料非常适直接用作二次电池的负极。

在本申请的一些实施例中，所述纤维状的自支撑无定形碳的直径为200 nm 至 600 nm。

形成纤维状的自支撑无定形碳的方法可以有很多种，例如凝胶法或者冷冻干燥法等。在本申请中的一种实施方式中，所述纤维状的自支撑无定形碳通过将聚合物在真空或惰性气氛下煅烧而得。

自支撑无定形碳可以由聚合物（例如，聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯腈、聚乙烯醇）在高温条件下煅烧而得。在本申请的一些实施例中，所述聚合物包括聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、聚丙烯腈（PAN）、聚乙烯醇（PVA）中的至少一种。聚乙烯吡咯烷酮（PVP）、聚丙烯腈（PAN）和聚乙烯醇（PVA）在煅烧后得到无定形碳层具有有力的支撑性质的结构，不易粉碎，具有较强的韧性。一维无定形碳层将钛酸锂和碳纳米管复合后，得到一维碳纳米纤维。碳纳米管和一维碳纳米纤维形成遍布负极复合材料的导电网络，极大地提升负极复合材料的导电性，且负极复合材料整体表现出柔性自支撑特性，可以直接用作二次的负极。

在本申请的一些实施例中，通过将聚合物、钛酸锂和碳纳米管组成混合物进行高温煅烧，得到的无定形碳将钛酸锂和碳纳米管包覆在无定形碳内部，形成无定形碳纳米纤维，最终形成结构完整且柔韧性良好的片状复合材料。该复合材料经过干燥、冷压、裁切后可以直接用作二次电池的负极极片，因此本申请的负极复合材料被称为自支撑柔性负极复合材料。本申请的自支撑柔性负极复合材料由于其自身的自支撑特性，因此可以直接

料。本申请的负极复合材料在导电性以及电化学性能上均表现出极大的提升，且自支撑柔性的特性在柔性电池的应用中有巨大潜力。采用本申请的负极复合材料的二次电池可以实现大倍率放电，并保证长循环。

5 本申请的负极复合材料包括钛酸锂、碳纳米管以及无定形碳包覆层。钛酸锂可以是商用的钛酸锂，也可以是根据本申请的方法制备得到的钛酸锂。本申请方法制备的钛酸锂由于在制备过程中，通过一水合氯化锂（ $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）和钛酸四丁酯（ $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ）反应生成，这样得到的钛酸锂与碳纳米管和无定形碳的混合更加均匀，最终得到负极复合材料具有更均

10 一的特性。

 在本申请的负极复合材料的一些实施例中，以钛酸锂、碳纳米管和无定形碳层的总质量计，钛酸锂、碳纳米管、包覆无定形碳的质量百分比为40%至65%：3%至10%：30%至50%。在这个比例下，钛酸锂与碳纳米管可以分散均匀，利用碳纳米管优异的导电性，将碳纳米管当作导电“网线”，

15 再加上外层包覆一层一维碳纳米纤维，可以将钛酸锂与导电网线包覆为一个整体，构成完整的立体导电网络。

 在本申请的负极复合材料的一些实施例中，还包括钛酸锂可以为商用钛酸锂及本申请中原位合成的钛酸锂。钛酸锂为尖晶石结构的钛酸锂，且所述钛酸锂具有75%至100%的结晶度。经观察发现，钛酸锂的结晶度

20 可以影响电芯的容量，钛酸锂的结晶度越高，电芯的容量越高。当钛酸锂的结晶度基本达到80%以上时，对电芯容易的影响有限。在选择钛酸锂原料时，选择结晶度为75%至100%的钛酸锂为宜。

 在本申请的负极复合材料中，钛酸锂的颗粒直径需要在一个适宜的范围内。钛酸锂的颗粒直径太大则超出了纳米级钛酸锂的尺寸范围。另外，

25 出于成本的考虑，钛酸锂的颗粒直径也不宜太小。钛酸锂的颗粒直径太小导致生产难度加大，成本上升。在本申请中，钛酸锂的颗粒直径为10 nm至200 nm。

 在本申请的负极复合材料中，碳纳米管可以是多壁碳纳米管，也可以是单壁碳纳米管，或者是多壁碳纳米管和单壁碳纳米管的混合物。多壁

30 碳纳米管来源广泛，成本较低，很适合用作本申请中的碳纳米管原料。在一些情况下，采用单壁碳纳米管。单壁碳纳米管因其更加优异的导电性及

长度会影响碳纳米管与钛酸锂的混合，碳纳米管直径、长度太大或太长不易于钛酸锂良好、均匀的混合，会造成无定形碳难以进行包覆，导致负极复合材料的均一性差。在本申请的一些实施例中，碳纳米管的直径为 10 nm 至 70 nm，长度为 100 nm 至 200 nm。

在本申请中，一维的无定形碳纳米纤维由聚合物 PVP 或 PAN 在高温真空或高温惰性气氛下碳化得到，经过高温煅烧后得到的碳纳米纤维结构稳定，可以作为优异的包覆层，在充电和放电过程可以维持负极复合材料整体结构的稳定性。

10 本申请还提供一种负极，所述负极由如上所述的负极复合材料构成，且所述负极的膨胀率为 3%至 5%。

本申请的第二方面提供一种制备如上所述的负极复合材料方法，该方法具体包括以下步骤：

(1) 将聚合物、以及碳纳米管加到有机溶剂中，室温下搅拌至聚合完全溶解，得到溶液 A；其中，所述聚合物为聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯腈、聚乙烯醇中的一种或多种，所述有机溶剂选自乙醇、N,N-二甲基甲酰胺 (DMF)、或乙醇和 N,N-二甲基甲酰胺组成的混合溶剂；

(2) 将钛酸锂和冰醋酸混合并搅拌至澄清，得到溶液 B；

(3) 将溶液 B 加到溶液 A 中，在常温下搅拌得到的混合溶液 C；

20 (4) 通过静电纺丝将所述混合溶液 C 制备成纳米纤维膜，将得到的纳米纤维膜进行真空干燥，然后进行预氧化处理；预氧化处理结束后，在真空或惰性气氛条件下将预氧化处理后的纳米纤维膜进行碳化，得到所述负极复合材料。

本申请采用静电纺丝的方法制备负极复合材料的前驱体溶液（即，混合溶液 C），将混合溶液 C 将纺丝前驱体溶液注入接有钝的金属针头的注射器中进行静电纺丝。静电纺丝结束后将接收装置上收集的纳米纤维膜放入真空干燥箱干燥完全。然后，将干燥后的纳米纤维膜放在马弗炉中预氧化一定时间，最后在管式炉的真空或惰性气氛条件下高温碳化一定时长，得到纤维状的自支撑柔性负极复合材料。

30 在本申请所述方法的一些实施例中，在步骤（2）中，所述钛酸锂的加入量为所述碳纳米管的质量的 4 倍至 25 倍。

为 75L 至 85L 每摩尔钛酸四丁酯。

在本申请所述方法的一些实施例中，在步骤（3）中，混合溶液 C 在常温搅拌时间为 8 小时至 20 小时。搅拌时间低于 8 小时可能导致材料分散不均匀，对后续得到负极复合材料的均一性产生负面影响。搅拌时间超过 20 小时则没有必要，同时也会造成生产成本的增加。

在本申请所述方法的一些实施例中，在步骤（4）中，所述预氧化处理在 200℃至 280℃的温度下进行；预氧化处理的时间可以为 1 小时至 3 小时。预氧化处理在有氧的条件下进行，是一个将聚合物中的易氧化成分转换为氧化物的过程。预氧化的操作可以包括：将前面的步骤得到的纺丝置于马弗炉中，在空气或氧气氛围下进行较低温度预氧化处理。另外，预氧化处理时，升温速率为 1℃/min 至 10℃/min。升温速率不宜过快，防止对后续的碳化过程中形成的碳纳米纤维的结构造成破坏。

在本申请所述方法的一些实施例中，所述钛酸锂是商用钛酸锂。在这种情形下，碳纳米管的加入量为钛酸锂质量的 3.6%至 40%。

在本申请所述方法的一些实施例中，在步骤（4）中，高温碳化在真空或惰性气氛中进行；高温碳化温度为 650℃至 900℃，保温时间为 5 小时至 15 小时；升温速率为 1℃/min 至 10℃/min。在高温碳化过程中，惰性气氛为氩气气氛、氮气气氛、氩气和氮气组合的混合惰性气体气氛。高温碳化的温度在 650℃至 900℃之间。温度过低无法实现对纳米纤维膜的碳化，而温度过高不仅导致不必要的成本增加，而且更重要的是，温度过高会导致碳化后得到的负极复合材料脆性增加，不利于其用作负极材料。

在本申请的方法中，钛酸锂可以是商业化的钛酸锂，也可以通过在本申请的方法来合成。在这种情况下，本申请的方法包括以下步骤：

（1）将聚合物、以及碳纳米管加到有机溶剂中，室温下搅拌至聚合物完全溶解，然后加入一水合氯化锂（ $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ），得到溶液 A；其中，所述聚合物包括聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯腈、聚乙烯醇中的至少一种；所述有机溶剂选自乙醇和/或 N,N-二甲基甲酰胺；

（2）将钛酸四丁酯（ $\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$ ）和冰醋酸混合并搅拌至澄清，得到溶液 B；

（3）将溶液 B 加到溶液 A 中，得到混合溶液 C，在常温下搅拌所述

(4) 通过静电纺丝将所述混合溶液制 C 备成纳米纤维膜，将得到的纳米纤维膜进行真空干燥，然后进行预氧化处理；在真空或惰性气氛条件下将预氧化处理后的纳米纤维膜进行碳化，得到所述负极复合材料。

5 在本申请所述方法的一些实施例中，在步骤 (1) 中，聚合物在溶液 A 中的质量分数为 30% 至 50%；一水合氯化锂在溶液 A 中的质量分数为 3% 至 6%。

在本申请所述方法的一些实施例中，碳纳米管的质量为一水合氯化锂质量的 7% 至 46%。

10 在本申请所述方法的一些实施例中，钛酸四丁酯与一水合氯化锂的摩尔比为 1:1 至 10:9。

通过限定聚合物在溶液 A 中的质量分数、碳纳米管的质量含量以及钛酸四丁酯与一水合氯化锂的摩尔比，可以使氯化锂以及钛酸四丁酯在溶剂中的溶解度处于一个合适的范围内，避免这些材料溶解度过高而不利于材料的分散。

15 在本申请中，负极复合材料直接构成二次电池的负极，且负极的膨胀率为 3% 至 5%。

本申请的第三方面提供一种电化学装置，其包括正极、负极、以及电解液，其中所述负极由本申请所述的负极复合材料构成。

20 具体地，在本申请中，所述电化学装置可以为锂离子电池、钠离子电池、镁离子电池。当电化学装置可以为锂离子电池时，锂离子电池包括：正极、负极、以及电解液。正极电极材料可以为含锂化合物如钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂等。负极材料为本申请第一方面所述的负极复合材料，或者负极材料为根据本申请第二方面所述的方法制备得到的负极复合材料。

25 电解液可以为碳酸乙烯酯、氟化碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸二甲酯等。

本申请提供的负极复合材料导电性好、倍率性能优异，且具有自支撑特性，可以直接用作锂离子电池的负极，从而摆脱对负极集流体的依赖。

附图说明

30 图 1 是静电纺丝装置的示意图；

图 2 示出由实施例 1 得到的负极复合材料制成的圆形薄片的示意图；

示意图；

图 4 是由实施例 1 得到的负极复合材料制成的圆形薄片的扫描电镜图 (SEM) 的一部分；图中，钛酸锂颗粒位于中空或非中空的无定形碳纤维管的表面形成突刺或位于无定形碳纤维管的内部；

图 5 是由实施例 1 得到的负极复合材料制成的圆形薄片的扫描电镜图的一部分；图中，碳纳米管部分地被包含在纤维状的无定形碳中，有一部分露在无定形碳外部；

图 6 是由实施例 1、对比例 1、2 得到的负极复合材料的 X 射线衍射 (XRD) 图谱；

图 7 是由实施例 1、对比例 1、2 得到的负极复合材料用作锂离子电池负极的倍率性能对比图；

图 8 是由实施例 1、对比例 1、2 得到的负极复合材料用作锂离子电池负极的循环性能对比图。

具体实施方式

为了使本申请目的、优点更清晰，下面将结合附图对本申请做进一步详细描述。

钛酸锂相对结晶度计算：以各实施例或对比例中材料的 XRD 图谱中 (111) 晶面峰强与钛酸锂标准 XRD 图谱中 (111) 晶面峰强的比值表示其相对结晶度 (在下文中，结晶度与相对结晶度同义)。

电池制备：以本申请中得到的负极复合材料经过干燥、冷压、裁片后为负极极片，金属锂片为对电极，将 1M LiPF₆ 溶于碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二甲酯 (DMC) 等溶剂中，作为电解液，组装成 2032 扣式电池。

循环及倍率性能测试：循环测试是电池在 1C (1C=175 mAh/g) 电流密度下进行的充放电循环测试，循环测试的电压范围为 1.0 V 至 2.5 V，循环测试温度为 25℃。倍率性能为电池分别以 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C、10C 的电流密度进行 10 次充放电循环，并测试得到的电池容量。

实施例 1

步骤一：将 0.5 g 聚丙烯腈 (PAN)、0.2 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)

步骤二：将 2.25 mmol 的 $\text{LiCl}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 加入步骤一所述溶液中继续搅拌至溶解，得到溶液 A。

步骤三：将 2.5 mmol 钛酸四丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) 和 200 μL 冰醋酸混合，搅拌至得到澄清溶液 B。

步骤四：将溶液 B 缓慢加到溶液 A 中常温搅拌 12 小时，得到混合溶液 C，将混合溶液 C 作为静电纺丝前驱体溶液。

步骤五：将上述混合溶液 C 注入接有钝金属针头注射器中，进行静电纺丝实验，静电纺丝实验装置示意图如图 1 所示。静电纺丝结束后收集纳米纤维膜，然后进行真空干燥。

步骤六：将干燥完的纳米纤维膜置于马弗炉中 230°C 预氧化 2 小时。

步骤七：将预氧化的纳米纤维膜在真空条件下 800°C 碳化，保温 10 小时得到钛酸锂复合碳纳米管一维纳米纤维 ($\text{LTO}/\text{CNT}-\text{V}_0$)。

图 2 为本实施案例所制备的负极复合材料 $\text{LTO}/\text{CNT}-\text{V}_0$ 的圆形薄片示意图。图 3 是圆形薄片被弯折后的示意图。从图 3 中可以看出，由负极复合材料制作的圆形薄片具有良好的自支撑柔性结构，韧性大，在弯折时不易破碎，可以直接用作电极使用，该自支撑柔性结构摆脱集流体的束缚同时，去除掉极片制作工艺流程，有利于增大电池比能量密度、缩短电池制造周期。

图 4 是本申请的负极复合材料的扫描电镜图的一部分。从图 4 中可以看到，纤维状的无定形碳上具有颜色较浅的点状物。这些颜色较浅的点状物即为钛酸锂颗粒。钛酸锂颗粒位于中空或非中空的无定形碳纤维管的表面形成突刺或位于无定形碳纤维管的内部，在扫描电镜下呈现为分散的浅颜色颗粒状物体。

图 5 是本申请的负极复合材料的电镜图的另一部分。从图 5 中可以看出，图中的碳纳米管部分地被包含在纤维状的无定形碳中，有一部分露在无定形碳外部。

图 6 为负极复合材料的 XRD 图谱，最上方为本申请中的负极复合材料的 XRD 图谱，可看出与钛酸锂标准图谱保持一致，说明负极复合材料的主体材料为钛酸锂。

在图 7 中，最上方为 $\text{LTO}/\text{CNT}-\text{V}_0$ 负极复合材料直接用作锂离子电池

极好且倍率性能得到极大改善，在 10C 超高倍率下仍有 78 mAh/g 的可逆容量。

在图 8 中，最上方为该实施例中 LTO/CNT-V₀ 负极复合材料直接用作
5 锂离子电池极片的循环图，该实施例中电池在 1C 电流下循环 500 圈仍保持有~140 mAh/g 的可逆容量。

该实施例中钛酸锂、碳纳米管、无定形碳的质量比为 52:8:40，其中钛酸锂的颗粒粒径为约 50nm（此处的颗粒粒径是指颗粒的平均粒径，通过常规的颗粒分布测试仪测得），较小的粒径有利于离子的传输，碳纳
10 米管起到导电“网线”的作用，高温碳化后的无定形碳的主要作用为构建导电网络，稳定负极复合材料的整体结构。相对于对比例 1 中的无碳纳米管、对比例 2 和 5 中既无碳纳米管也无无定形碳的情形，本实施例中的负极复合材料具有更大的电子电导率及更优的倍率性能。

15 实施例 2

在本实施例中，在其他条件与实施例 1 保持一致的基础之上，升高碳化温度至 900℃。升高温度导致定形碳会进一步碳化，无定形碳比例稍有降低（从 40%降低到 39%），导电性进一步增加，厚度略有降低；同时高温会促进钛酸锂晶体长大（约 50nm 至约 55nm），不利于保持负极复合材
20 料整体稳定及锂离子传输。

实施例 3

本实施例在其他条件与实施例 1 保持一致的基础之上升高碳化温度至 1000℃，温度升高无定形碳导电性增大，但质量不再变化且由于温度过高
25 会使钛酸锂晶体长大，有可能无定形碳无法对其进行良好包覆，负极复合材料的整体稳定性将变差，且工艺成本明显上升。

实施例 4

在本实施例，在其他条件与实施例 1 保持一致的基础之上，将高温碳化条件由真空变为氩气气氛，在氩气气氛下聚合物碳化收率略有降低，伴
30 随着气氛流动孔隙率也有小幅上升（约 30%至约 32%），升高的孔隙率会

实施例 5

在本实施例中，在其他条件与实施例 1 保持一致的基础之上，降低碳化温度为 650℃。在此温度下钛酸锂晶型未能完全成型、结晶程度较低（41%）、结构不稳定，颗粒尺寸也较小，钛酸锂脱嵌锂过程难度系数较大，无法实现容量充分发挥。较低的温度聚合物碳化程度低，导电性未能得到有效改善，不但不能起到导电网络的作用，形成的乱层结构（乱层结构是指低温下聚合物碳化后结构），还可能影响锂离子及电子的传输，进而恶化电池的倍率性能。

实施例 6

在本实施例中，在其他条件与实施例 1 保持一致的基础之上，增加一水合氯化锂及钛酸四丁酯的使用量。增大锂盐及钛盐的用量使得本实施例中的负极复合材料中钛酸锂的质量百分比上升，提高了活性物质钛酸锂的负载。在规定的范围内适当地增加钛酸锂负载、碳纳米管或无定形碳不会对整体负极复合材料的导电性造成较大损失，同时也保持柔性，以便直接用作负极极片，电池的倍率及循环性能无明显恶化。随着钛酸锂含量升高，负极复合材料在小电流下的克容量略微上升，能量密度上升，但功率密度将下降。

实施例 7

在本实施例中，在其他条件与实施例 1 保持一致的基础之上，降低了碳纳米管的使用量（从 15mg 减少到 10mg）。减少碳纳米管用量，钛酸锂与碳纳米管之间的有效接触减少，部分区域电子传递需要依靠钛酸锂自身（钛酸锂自身电导率仅为 10^{-13} S/cm），电子导电性有所降低，但电池整体的倍率性能会略有变差但并不会受到太大影响。由于无定形碳的质量百分比有所增大，因而负极复合材料整体稳定性将有所提升，电池循环稳定性增强。

实施例 8

- 物的使用量降低为实施例 1 中的 60%。减少聚合物使用量后，负极复合材料在经过高温碳化后无定形碳含量大为降低，导致无定形碳无法将钛酸锂及碳纳米管进行有效包覆，且无法维持负极复合材料具有稳定的韧性，无法直接用作锂离子电池电极材料，需要进行常规搅料、涂布等流程进行极片制作，不仅增多了工艺流程，也会使用到集流体、粘结剂等，降低电池的能量密度。

实施例 9

- 在本实施例中，在其他条件与实施例 1 保持一致的基础之上，减小了碳纳米管的长度及直径。碳纳米管长度、直径减小（具体数值见表 1、表 2），其大小与本实施例中的钛酸锂的大小更接近，有利于两者之间更好的分散与接触；同时更小的长度、直径有利于无定形碳进行均匀的包覆，从而使包覆厚度更均匀，负极复合材料的整体容量发挥以及倍率性能均有一定提升。

实施例 10

- 在本实施例中，在其他条件与实施例 1 保持一致的基础之上，将多壁碳纳米管换成单壁碳纳米管。单壁碳纳米管较之多壁碳纳米管有更好的导电性，因而本实施例中的负极复合材料整体的电子导电率较实施例 1 更好，倍率性能会有所提升，但是由于单壁碳纳米管成本很高，不利于大批量应用。

实施例 11

- 步骤一：将 0.5 g 聚丙烯腈（PAN）、0.2 g 聚乙烯吡咯烷酮（PVP）和 15mg 多壁碳纳米管加到 10 mL DMF 中搅拌至聚合物充分溶解。

步骤二：将 2.5mmol 的尖晶石钛酸锂（粒径约 50nm）加到步骤一中搅拌分散得到钛酸锂的悬浊液，并常温搅拌 12 小时，得到混合溶液 C，将混合溶液 C 作为静电纺丝前驱体悬浊液。

- 步骤三：将上述混合液注入接有钝的金属针头的 10 mL 注射器中，通过高压直流电源在注射器针头和接收装置之间施加 8 kV 的直流高压，溶

实验过程示意图如图 1 所示。结束后收集纳米纤维膜真空干燥。

步骤四：将干燥完的纳米纤维膜置于马弗炉中 230℃预氧化 2 小时。

步骤五：将预氧化的纳米纤维膜在真空条件下 800℃碳化，保温 10 小时得到复合有钛酸锂和碳纳米管的一维碳纳米纤维。

在本实施例中，由于钛酸锂不溶于 DMF (N,N-二甲基甲酰胺) 中，所以静电纺丝前驱液分散的均匀性较前面十个实施例较差，电池一致性相对较差。

10 实施例 12

本实施例在实施例 11 其他条件不变的情况下将多壁碳纳米管换为单壁碳纳米管。单壁碳纳米管的引入轻微加强了电池的倍率性能。

实施例 13-15

15 实施例 13-15 在其他条件保持与实施例 1 一致的基础上对 PAN 及 PVP 的用量进行了调整。实施例 13 使用 PAN 及 PVP 的量均为 0.4 g，其中 PAN 碳化后具有更好的结构稳定性，PVP 碳化后具有更优异的导电性，两者用量之间的调整对负极复合材料最终导电性（特别是最终是否柔性）具有决定性。因此，在实施例 14 中由于两者的用量不够，使得负极复合材料不能直接作极片的柔性材料，导致能量密度显著降低；实施例 15 中使用量比较多的 PAN，产物中碳含量比明显增大，负极复合材料的柔性变好，但是活性物质碳酸锂的相对含量下降，负极复合材料整体能量密度较实施例 1 也明显降低。

25 实施例 16-19

在实施例 16-19 中，在其他条件与实施例 1 保持一致的基础上，对碳化温度及碳化保温时间进行了实验设计。温度不变的情况下适当缩短碳化保温时间对负极复合材料的整体影响不会太大。但是，倘若时间太短，钛酸锂结晶度及聚合物碳化过程都尚未完成，负极复合材料性能便会如实施例 19 中一样恶化严重。但是，碳化时间太长对与负极复合材料性能的提
30 升并无明显作用，且会大大增加时间成本及能源成本（如实施例 18）。因

节省成本双重收益。

实施例 20

- 5 在本实施例中，在对碳纳米管比例及粒径尺寸做了极限研究的同时，用 PVA 替代部分的 PVP，在最低含量 3% 下使用直径下限 10nm，长度下限 100nm。由于碳纳米管含量下降，电子导电率将下降，但是其粒径和长度减小有利于与钛酸锂的接触一定程度上减缓了倍率性能恶化。

10 对比例 1

步骤一：将 0.5 g 聚丙烯腈 (PAN)、0.2 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 加到 10 mL DMF 中搅拌至聚合物充分溶解。

步骤二：将 2.25 mmol 的 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入步骤一所述溶液中继续搅拌至溶解，得到溶液 A。

- 15 步骤三：将 2.5 mmol 钛酸四丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) 和 200 μL 冰醋酸混合，搅拌至得到澄清溶液 B。

步骤四：将溶液 B 缓慢加到溶液 A 中常温搅拌 12 小时，得到混合溶液 C，将混合溶液 C 作为静电纺丝前驱体溶液。

- 20 步骤五：将上述混合溶液 C 注入接有钝的金属针头的 10 mL 注射器中，通过高压直流电源在注射器针头和接收装置之间施加 8 kV 的直流高压，溶液通过注射泵以 0.6 mL/h 速度推进，针头与接收装置之间的距离为 15 cm，实验过程示意图如图 1 所示。结束后收集纳米纤维膜真空干燥。

步骤六：将干燥完的纳米纤维膜置于马弗炉中 230℃ 预氧化 2 小时。

- 25 步骤七：将预氧化的纳米纤维膜在真空条件下 800℃ 碳化，保温 10 小时得到钛酸锂复合碳纳米管一维纳米纤维 (LTO- V_0)。

在图 6 中，中间的曲线为本对比案例所得 LTO- V_0 的 XRD 图，可以看出该负极复合材料的主体材料亦为钛酸锂。

- 30 在图 7 中，的中间的曲线为 LTO- V_0 直接用作电极的倍率性能图，亦说明该负极复合材料用作自支撑柔性电极的效果良好，倍率性能改善明显。

步骤一：将 0.5 g 聚丙烯腈 (PAN)、0.2 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 加到 10 mL DMF 中搅拌至聚合物充分溶解。

步骤二：将 2.25 mmol 的 $\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加入步骤一所述溶液中继续搅拌至溶解，得到溶液 A。

步骤三：将 2.5 mmol 钛酸四丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$) 和 200 μL 冰醋酸混合，搅拌至得到澄清溶液 B。

步骤四：将溶液 B 缓慢加到溶液 A 中常温搅拌 12 小时，得到混合溶液 C，将混合溶液 C 作为静电纺丝前驱体溶液。

步骤五：将上述混合溶液 C 注入接有钝的金属针头的 10 mL 注射器中，通过高压直流电源在注射器针头和接收装置之间施加 8 kV 的直流高压，溶液通过注射泵以 0.6 mL/h 速度推进，针头与接收装置之间的距离为 15 cm，实验过程示意图如图 1 所示。结束后收集纳米纤维膜真空干燥。

步骤六：将干燥完的纳米纤维膜置于马弗炉中 230°C 预氧化 2 小时。

步骤七：将预氧化的纳米纤维膜在空气条件下 800°C 煅烧，保温 10 小时得到钛酸锂 (LTO-air)。

在图 6 中，最下方的曲线为本对比案例所得 LTO-air 的 XRD 图，可看出该负极复合材料的物相为钛酸锂。

在图 7 中，最下方的曲线为 LTO-air 做成电极的倍率性能图，说明钛酸锂本身由于导电性很差，倍率性能一般。

对比例 3、对比例 4

对比例 3、对比例 4 的负极复合材料的制备的前六个步骤保持与对比例 1 一致，区别在于，在步骤七中，分别将碳化温度升高为 900°C、1000°C。随着碳化温度的升高，无定形碳的导电性变好，但是钛酸锂的尺寸也会随之变大。当温度过高不仅增大成本、提升性能效果微弱且会致使钛酸锂颗粒过大负面影响负极复合材料的性能。

对比例 5

步骤一：将 0.5 g 聚丙烯腈 (PAN)、0.2 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 加到 10 mL DMF 中搅拌至聚合物充分溶解。

拌至分散均匀，得到悬浊液（溶液 A）。

步骤三：200 μL 冰醋酸为溶液 B。

5 步骤四，将溶液 B 缓慢加到溶液 A 中常温搅拌 12 小时，得到混合溶液 C，将混合溶液 C 作为静电纺丝前驱体溶液。

步骤五：将上述混合溶液 C 注入接有钝的金属针头的 10 mL 注射器中，通过高压直流电源在注射器针头和接收装置之间施加 8 kV 的直流高压，溶液通过注射泵以 0.6 mL/h 速度推进，针头与接收装置之间的距离为 15 cm，实验过程示意图如图 1 所示。结束后收集纳米纤维膜真空干燥。

10 步骤六：将干燥完的纳米纤维膜置于马弗炉中 230℃预氧化 2 小时。

步骤七：将预氧化的纳米纤维膜在空气条件下 800℃煅烧，保温 10 小时得到钛酸锂。

表 1 和表 2 中列出了各实施例、各对比比例制作过程参数及制备成品材料的主要参数。

15

表 1. 本发明中的各实施例及对比例的相关实验参数

编号	LiCl·H ₂ O 用量 /mmol	钛酸四丁酯用量 /mmol	钛酸锂用量 /mmol	PAN 用量 /g	PVP 用量 /g	PVA 用量 /g	碳纳米管类型	碳纳米管用量 /mg	高温退火气氛	预退火温度 /°C	高温退火温度 /°C	高火
1	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	多壁	15	真空	230	800	
2	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	多壁	15	真空	230	900	
3	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	多壁	15	真空	230	1000	
4	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	多壁	15	氮气	230	800	
5	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	多壁	15	真空	230	600	
6	2.45	3.0	/	0.5	0.2	/	多壁	15	真空	230	800	
7	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	多壁	10	真空	230	800	
8	2.25	2.5	/	0.3	0.12	/	多壁	15	真空	230	800	
9	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	多壁	15	真空	230	800	
10	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	单壁	15	真空	230	800	
11	/	/	2.5	0.5	0.2	/	多壁	15	真空	230	800	
12	/	/	2.5	0.5	0.2	/	单壁	15	真空	230	800	
13	2.25	2.5	/	0.4	0.4	/	多壁	15	真空	230	800	
14	2.25	2.5	/	0.2	0.2	/	多壁	15	真空	230	800	

15	2.25	2.5	/	1.0	/	/	多壁	15	真空	230	800
16	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	多壁	15	真空	230	800
17	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	多壁	15	真空	230	900
18	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	多壁	15	真空	230	800
19	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	多壁	15	真空	230	800
20	2.25	2.5	/	0.5	0.1	0.1	多壁	15	真空	230	1000
对比例1	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	/	/	真空	230	800
对比例2	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	/	/	空气	230	800
对比例3	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	/	/	真空	230	900
对比例4	2.25	2.5	/	0.5	0.2	/	/	/	真空	230	1000
对比例5	/	/	2.25	0.5	0.2	/	/	/	空气	230	800

表 2. 本申请中各实施例及对比例的负极复合材料的主要参数

编号	钛酸锂 质量分 数(%)	碳纳米 管质量 分数(%)	无定形 碳纤维 质量分 数(%)	钛酸锂 颗粒直 径(nm)	钛酸锂 结晶度	碳纳米 管直径 (nm)	碳纳米 管长度 (μm)	无定形 碳纤维 直径 (nm)	无定形 碳纤维 孔隙率	电子电 导率 (S/cm)	10℃下 扣电容 量 (mAh/g)	能 (W 仅 负
----	--------------------	---------------------	---------------------------	---------------------	------------	--------------------	---------------------------------	--------------------------	-------------------	---------------------	-----------------------------	-------------------

1	52	8	40	~50	81	~30	~120	~500	~30%	40	75	~
2	53	8	39	~55	81	~30	~120	~500	~30%	42	77	~
3	53	8	39	~60	82	~30	~120	~500	~30%	50	74	~
4	53	8	39	~50	78	~30	~120	~500	~32%	37	74	~
5	43	9	48	~45	41	~30	~120	~600	~40%	15	/	~
6	57	7	36	~50	79	~30	~120	~400	~30%	38	60	~
7	53	5	42	~50	79	~30	~150	~400	~30%	26	68	~
8	62	9	29	~50	79	~30	~150	~300	~25%	28	40	~
9	52	8	40	~50	80	~10	~100	~500	~31%	23	80	~
10	52	8	40	~50	80	~30	~120	~450	~30%	54	83	~
11	52	8	40	~50	81	~50	~150	~450	~30%	37	60	~
12	52	8	40	~50	82	~50	~150	~450	~30%	46	65	~
13	53	8	39	~50	80	~50	~180	~450	~29%	36	70	~
14	60	10	30	~50	80	~50	~180	~200	~23%	38	/	~
15	46	7	47	~50	79	~50	~180	~550	~40%	33	40	~
16	52	8	40	~50	80	~50	~180	~480	~31%	39	65	~
17	52	8	40	~50	80	~50	~180	~480	~31%	39	67	~
18	52	8	40	~50	81	~50	~180	~480	~28%	41	78	~

19	51	7	42	~45	75	~70	~200	~600	~30%	23	25	~
20	47	3	50	~100	90	~10	~100	~300	~40%	16	38	~
对比例 1	57	/	43	~50	80	/	/	~480	~30%	12	20	~
对比例 2	100	/	/	~60	81	/	/	/	/	/	/	
对比例 3	56	/	44	~60	81	/	/	~500	~30%	12	20	~
对比例 4	56	/	44	~65	83	/	/	~500	~28%	13	20	~
对比例 5	100	/	/	~60	85	/	/	/	/	/	/	

颗粒尺寸通过颗粒分布测试仪所得颗粒的粒径大小 D_{v90} (90%的颗粒粒径小于该值)。

钛酸锂结晶度通过测试晶体 XRD 得到 $d_{(101)}$ 峰强, 再与其标准 XRD 谱中 $d_{(101)}$ 对比, 结晶度 $=d_{(101)}/d_{(101)_{\text{标}}}$ 。

孔隙率通过材料真体积 V_0 与表观体积 V 计算而得, 孔隙率 $=(V_0-V)/V*100\%$ 。孔隙率会影响电解液在其中的传输和浸润, 进而影响电芯的循环和倍率等性能。

电导率的测试方法为在一定压力下测试材料电阻进而计算电导率。电导率主要影响电子在材料中的传输过程, 进而影响倍率性能。

由表 2 可知, 无定形碳的主要作用是支撑钛酸锂及碳纳米管, 维持整体结构保持柔性, 同时无定形碳也有利于提高材料电导性, 提升倍率性能。无定形碳直径越小, 负极复合材料整体倍率性能愈佳。但是, 无定形碳直径过小, 则无法起到负载碳酸锂及碳纳米管的作用, 而无定形碳直径太大则不利于容量发挥。

负极复合材料的孔隙率主要受无定形碳含量及尺寸的影响, 而孔隙率进一步影响电解液浸润及电解液消耗速率, 孔隙率在 25%~40%之间电解液能够较好地浸润有利于锂离子液相传输, 过小将影响电解液浸润, 过大对电池首次效率造成恶化。

类似地, 碳纳米管的主要作用为提升负极复合材料的电导性, 其粒径一定范围内越小越有利于提升电导, 但是过小将无法连接钛酸锂颗粒且影响加工性能, 降低比容量; 同时增大碳纳米管在负极复合材料中的占比有利于提高电子导电性, 提升倍率性能, 但碳纳米管本身对容量贡献极小占比增多负极复合材料整体克容量将下降, 因而需将其比例控制在 3%~10%。

钛酸锂颗粒直径对其动力学性能影响显著, 更小尺寸的纳米颗粒有利于锂离子的固相传输, 但颗粒越小加工成本及难度也将明显增加, 颗粒过大不仅影响锂离子传输, 还不利于颗粒分散以及内嵌于无定形碳中, 因而需将其粒度控制在 10nm~200nm 之间更利于电性能发挥。钛酸锂结晶度主要影响电池容量是否能够完全发挥(如实施例 5)。当煅烧温度超过 750°C, 钛酸锂的结晶度基本达到 80%以上, 对电芯性能的影响相对就比较小了, 因而在此不做过多赘述。

作负极极片，在导电性以及电化学性能上均表现出极大的提升，且自支撑柔性的特性在柔性电池的应用中有巨大潜力。另外，采用本申请的负极复合材料的二次电池可以实现大倍率放电，并保证长循环。

- 5 以上仅为本申请的具体实施案例，但本申请的保护范围并不限于此，任何有关本申请技术范围内轻易能想到的变化或替代都应涵盖在本申请的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种负极复合材料,其特征在于,所述负极复合材料包括纤维状的自支撑无定形碳,所述纤维状的自支撑无定形碳上具有钛酸锂和碳纳米管。

5 2. 根据权利要求1所述的负极复合材料,其特征在于,所述纤维状的自支撑无定形碳的直径为 200 nm 至 600 nm。

3. 根据权利要求1所述的负极复合材料,其特征在于,所述纤维状的自支撑无定形碳通过将聚合物在真空或惰性气氛下煅烧而得,其中,所述聚合物包括聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯腈、聚乙烯醇中的至少一种。

10 4. 根据权利要求1所述的负极复合材料,其特征在于,在所述负极复合材料中,以钛酸锂、碳纳米管和无定形碳的总质量计,钛酸锂、碳纳米管、纤维状的自支撑无定形碳的质量百分比为 40%至 65%:3%至 10%:30 至 50%。

15 5. 根据权利要求1所述的负极复合材料,其特征在于,所述钛酸锂具有如下特征的至少一种:所述钛酸锂具有尖晶石结构;所述钛酸锂具有 75%至 100%的结晶度;所述钛酸锂的颗粒直径为 10 nm 至 200 nm。

20 6. 根据权利要求1所述的负极复合材料,其特征在于,所述碳纳米管具有如下特征的至少一种:所述碳纳米管包括多壁碳纳米管或单壁碳纳米管中的至少一种;所述碳纳米管的直径为 10 nm 至 70 nm;所述碳纳米管的长度为 100 nm 至 200 nm。

7. 一种制备权利要求1所述的负极复合材料的方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

25 (1) 将聚合物、以及碳纳米管加到有机溶剂中,室温下搅拌至聚合物完全溶解,得到溶液 A;其中,所述聚合物包括聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯腈、聚乙烯醇中的至少一种,所述有机溶剂选自乙醇和/或 N,N-二甲基甲酰胺;

 (2) 将钛酸锂和冰醋酸混合并搅拌至澄清,得到溶液 B;

 (3) 将溶液 B 加到溶液 A 中,在常温下搅拌得到的混合溶液 C;

30 (4) 通过静电纺丝将所述混合溶液 C 制备成纳米纤维膜,将得到的纳米纤维膜进行真空干燥,然后进行预氧化处理;预氧化处理结束后,在

真空或惰性气氛条件下将预氧化处理后的纳米纤维膜进行碳化，得到所述负极复合材料。

8. 根据权利要求7所述的方法，其特征在于，所述方法还包括：在步骤（1）中，在所述聚合物完全溶解后加入一水合氯化锂，并在步骤（2）中用钛酸四丁酯替代钛酸锂。

9. 一种负极，其特征在于，所述负极由权利要求1至6任一项所述的负极复合材料构成，且所述负极的膨胀率为3%至5%。

10. 一种电化学装置，其包括正极、负极、以及电解液，其特征在于，所述负极由权利要求1至6任一项所述的负极复合材料构成。

11. 一种电子装置，包含权利要求10所述的电化学装置。

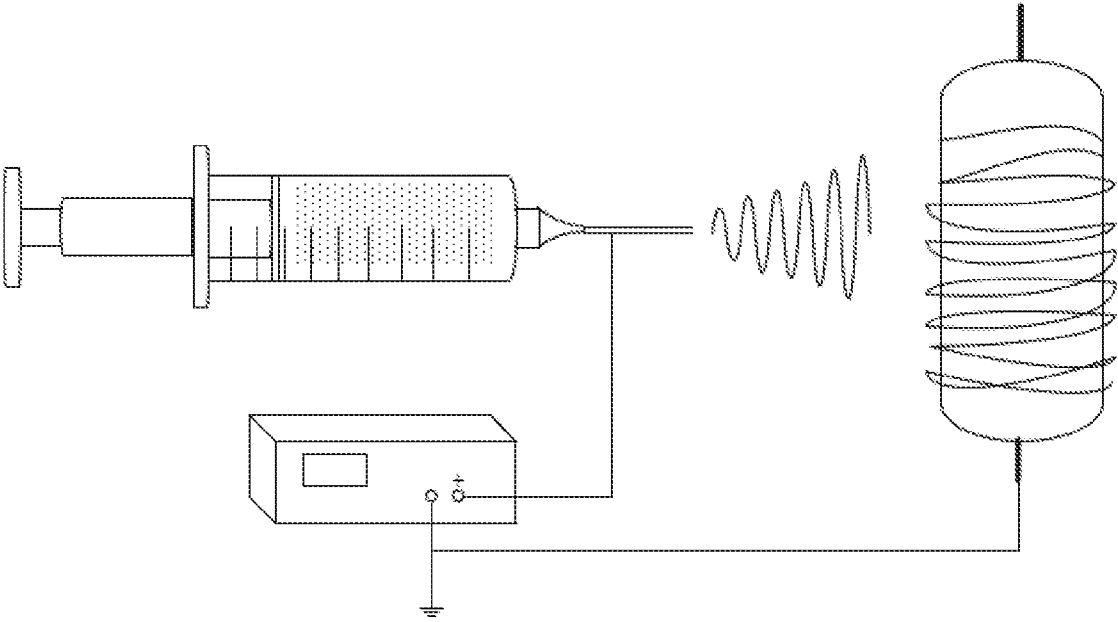


图 1

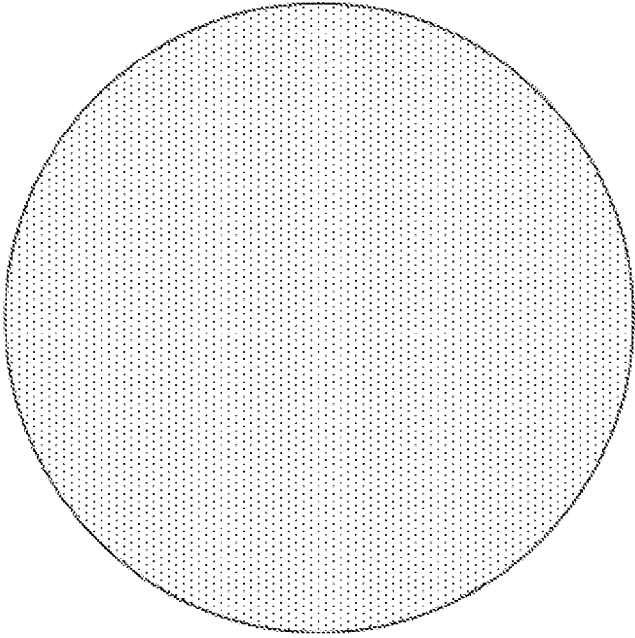


图 2

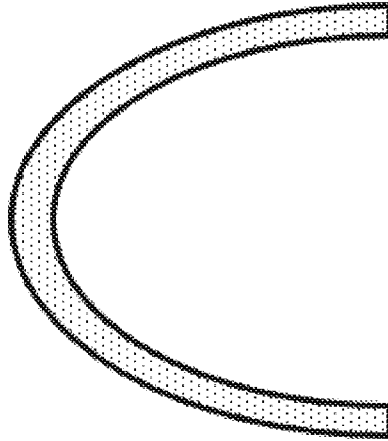


图 3

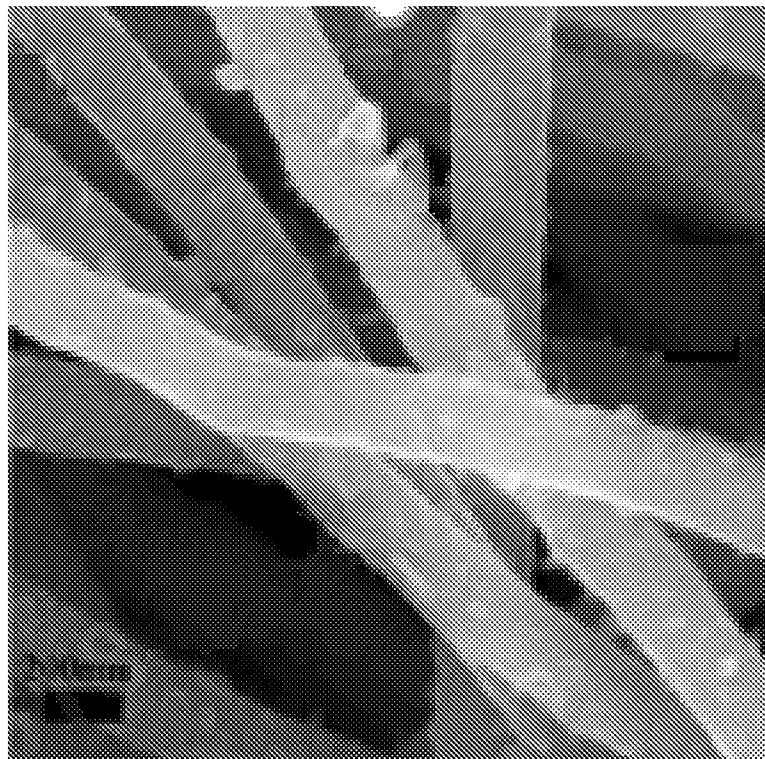


图 4

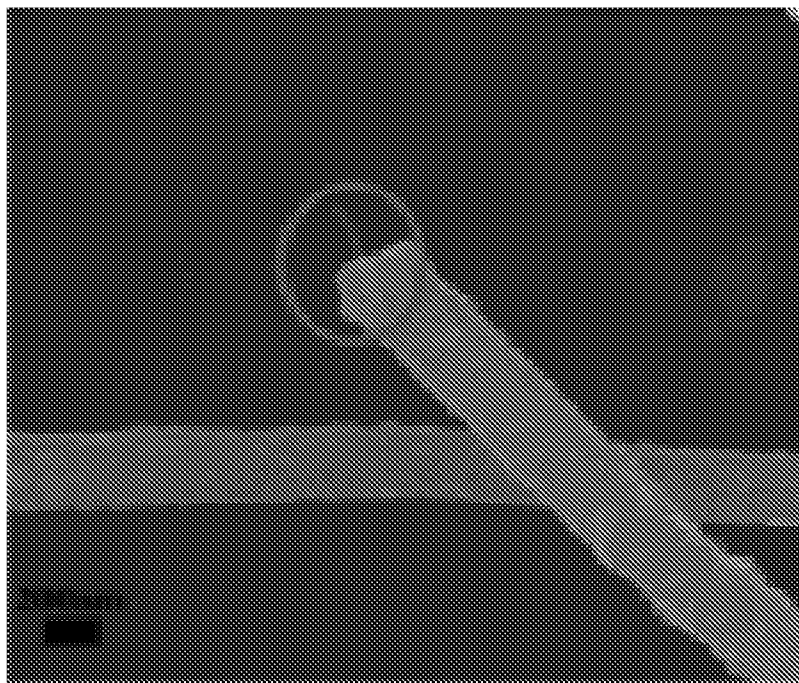


图 5

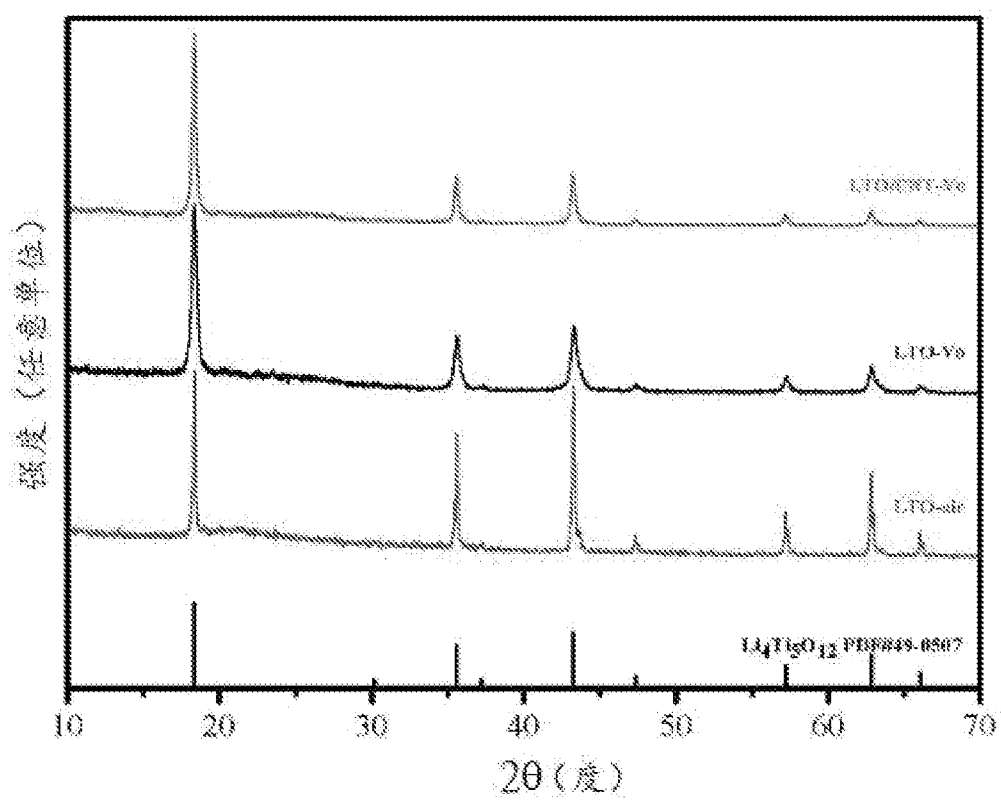


图 6

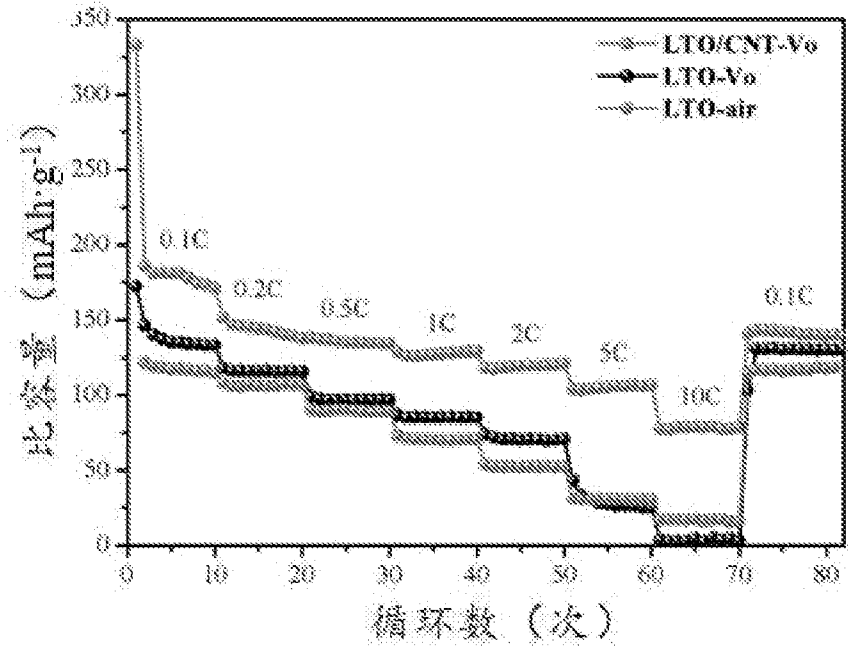


图 7

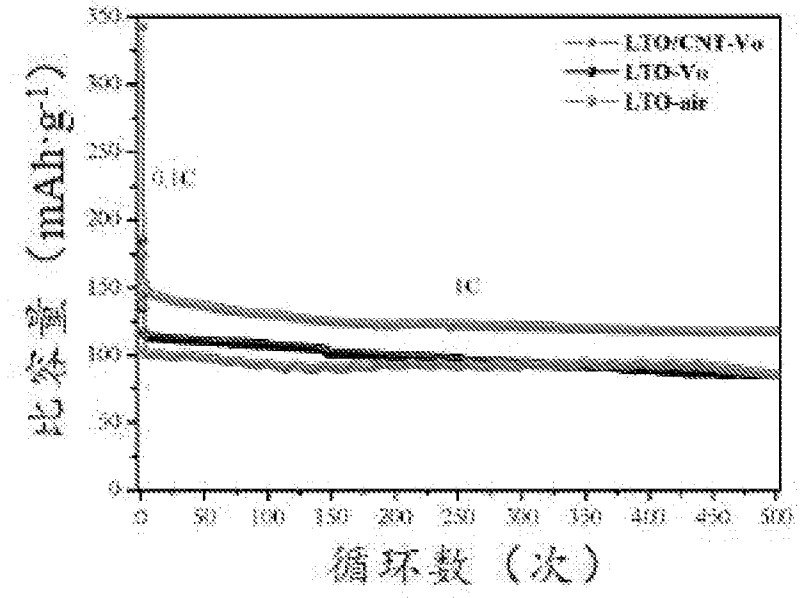


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/116872

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/62(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)

CNABS; CNTXT; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT; CNKI: 负极, 阳极, 碳纤维, 自支撑, 钛酸锂, 碳纳米管, negative electrode, anode, carbon fiber, self support, Li4Ti5O12, lithium titanate, carbon nanotube

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	杨静 (YANG, Jing). "一维相变锂离子电池极材料自支撑结构设计及电化学性能研究 (Structural Design and Electrochemical Performance of 1D Phase Change Self-standing Materials)" 中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技II辑 (Engineering Science and Technology II, China Master's Theses Full-Text Database), No. 8, 15 August 2020 (2020-08-15), ISSN: 1674-0246, page 23 paragraph 1 to page 37 paragraph 1	1-11
X	CN 101752560 A (PEKING UNIVERSITY) 23 June 2010 (2010-06-23) description, paragraphs 10-61, and figures 1-11	1-11
X	CN 107706408 A (CHINA FAW GROUP CORPORATION) 16 February 2018 (2018-02-16) description, paragraphs [0002]-[0019]	1-11
A	CN 104882588 A (INSTITUTE OF CHEMICAL MATERIALS, CHINA ACADEMY OF ENGINEERING PHYSICS) 02 September 2015 (2015-09-02) entire document	1-11
A	US 2015364750 A1 (COUNCIL SCIENT IND RES) 17 December 2015 (2015-12-17) entire document	1-11



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

16 June 2021

Date of mailing of the international search report

23 June 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/CN2020/116872

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	101752560	A	23 June 2010	CN	101752560	B	19 October 2011
CN	107706408	A	16 February 2018	None			
CN	104882588	A	02 September 2015	None			
US	2015364750	A1	17 December 2015	JP	2016004786	A	12 January 2016
				US	10003075	B2	19 June 2018
				IN	201401592	I1	18 December 2015
				IN	341611	B	17 July 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/116872

A. 主题的分类

H01M 4/485 (2010.01) i; H01M 4/62 (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))

CNABS; CNTXT; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT; CNKI: 负极, 阳极, 碳纤维, 自支撑, 钛酸锂, 碳纳米管, negative electrode, anode, carbon fiber, self support, Li4Ti5O12, lithium titanate, carbon nanotube

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	杨静. “一维相变锂离子电池极材料自支撑结构设计及电化学性能研究” 中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技 II 辑, 第 8 期, 2020 年 8 月 15 日 (2020 - 08 - 15), ISSN: 1674-0246, 第 23 页第 1 段至第 37 页第 1 段	1-11
X	CN 101752560 A (北京大学) 2010 年 6 月 23 日 (2010 - 06 - 23) 说明书第 10-61 段, 图 1-11	1-11
X	CN 107706408 A (中国第一汽车股份有限公司) 2018 年 2 月 16 日 (2018 - 02 - 16) 说明书第 2-19 段	1-11
A	CN 104882588 A (中国工程物理研究院化工材料研究所) 2015 年 9 月 2 日 (2015 - 09 - 02) 全文	1-11
A	US 2015364750 A1 (COUNCIL SCIENT IND RES) 2015 年 12 月 17 日 (2015 - 12 - 17) 全文	1-11

☐ 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 6 月 16 日

国际检索报告邮寄日期

2021 年 6 月 23 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

授权官员

张红万

电话号码 86-(20)-28958394

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/116872

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	101752560	A	2010年 6月 23日	CN 101752560 B	2011年 10月 19日
CN	107706408	A	2018年 2月 16日	无	
CN	104882588	A	2015年 9月 2日	无	
US	2015364750	A1	2015年 12月 17日	JP 2016004786 A	2016年 1月 12日
				US 10003075 B2	2018年 6月 19日
				IN 201401592 I1	2015年 12月 18日
				IN 341611 B	2020年 7月 17日