

# (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12月29日 (29.12.2022)



(10) 国际公布号  
**WO 2022/267534 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
*H01M 4/133* (2010.01)    *H01M 4/583* (2010.01)  
*H01M 4/134* (2010.01)    *H01M 4/62* (2006.01)  
*H01M 4/36* (2006.01)    *H01M 10/052* (2010.01)  
*H01M 4/40* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/079229
- (22) 国际申请日: 2022年3月4日 (04.03.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
202110742796.8    2021年6月26日 (26.06.2021)    CN
- (71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN).
- (72) 发明人: 曾毓群 (ZENG, Yuqun); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN).
- (74) 代理人: 北京东方亿思知识产权代理有限公司 (BEIJING EAST IP LTD.); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场东方经贸城东2座1601室, Beijing 100738 (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, JM, 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,

(54) **Title:** LITHIUM METAL NEGATIVE ELECTRODE PLATE, ELECTROCHEMICAL APPARATUS, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 发明名称: 锂金属负极极片、电化学装置及电子设备

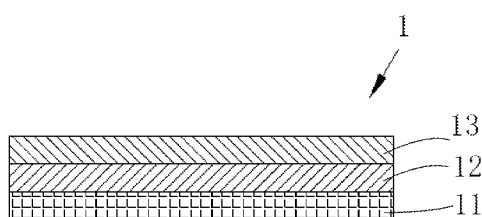


图 1

(57) **Abstract:** Provided in the present application are a lithium metal negative electrode plate, an electrochemical apparatus, and an electronic device. The lithium metal negative electrode plate comprises a copper foil and a carbon material coating formed on at least part of the surface of the copper foil, a thickness of the carbon material coating being less than or equal to 10  $\mu\text{m}$ , and the carbon material coating comprising a carbon material and a polymer binder. The lithium metal negative electrode plate, the electrochemical apparatus and the electronic device provided in the present application can effectively inhibit formation and growth of lithium dendrites, improve a first cycle coulombic efficiency of a battery, and significantly improve the cycle stability and safety performance of the battery.

(57) **摘要:** 本申请提供了锂金属负极极片、电化学装置及电子设备, 其中, 所述锂金属负极极片包括铜箔及形成于所述铜箔的至少部分表面上的碳材料涂层, 所述碳材料涂层的厚度小于等于10 $\mu\text{m}$ , 所述碳材料涂层包括碳材料以及聚合物粘结剂。本申请提供的锂金属负极极片、电化学装置及电子设备, 能够有效抑制锂枝晶的形成与生长, 提高电池的首次充放电库仑效率, 显著改善电池的循环稳定性和安全性能。



WO 2022/267534 A1

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))。

## 锂金属负极极片、电化学装置及电子设备

### 5 相关申请的交叉引用

[0001] 本申请要求享有于2021年06月26日提交的名称为“锂金属负极极片、电化学装置及电子设备”的中国专利申请202110742796.8的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

### 10 技术领域

[0002] 本申请涉及储能技术领域，具体地讲，涉及锂金属负极极片、电化学装置及电子设备。

### 背景技术

15 [0003] 随着能源与环境问题的日益凸显，新能源产业得到了越来越多的重视。二次电池因其能量密度高、循环性能好等特点，近年来作为一种重要的新型储能装置被广泛应用。目前商品化的二次电池的负极活性材料多以石墨为主，由于石墨本身的理论嵌锂容量较低，仅为372 mAh/g，且仅通过改进电池设计结构和制造工艺也难以提高能量密度，使其在需要高能量输出的领域的应用受到限制，因此需要更高比能量的负极活性材料。

20 [0004] 锂金属负极由于具有很高的理论容量(3860mAh/g)，电化学电势低(-3.040 V vs. SHE)，电化学可逆容量高等优势，被认为是锂离子电池负极的最终解决方案。但是，锂金属负极在充放电过程中产生的巨大体积膨胀以及锂枝晶生长的问题，导致其在循环寿命与安全性方面存在严重短板，无法真正实现商业化应用。

25 [0005] 如何抑制锂枝晶生长，提高电池的循环性能是目前亟待解决的技术问题之一。

### 发明内容

30 [0006] 鉴于此，本申请提出了锂金属负极极片、电化学装置及电子设备，有效抑制锂枝晶的形成与生长，提高电池的首次充放电库仑效率，显著改善电池的循环稳定性和安全性能。

[0007] 第一方面，本申请提供一种锂金属负极极片，所述锂金属负极极片包括：

[0008] 铜箔；

- [0009] 形成于所述铜箔的至少部分表面上的碳材料涂层，所述碳材料涂层的厚度小于等于  $10\mu\text{m}$ ，所述碳材料涂层包括碳材料以及聚合物粘结剂；以及
- [0010] 形成于所述碳材料涂层的至少部分表面上的锂金属合金。
- [0011] 在一些可行的实施方式中，所述负极极片满足以下条件的至少一者：
- 5 [0012] (1) 所述碳材料包括中间相碳微球、石墨、天然石墨、膨胀石墨、人造石墨、玻璃碳、碳碳复合材料、碳纤维、硬碳、多孔炭、高取向石墨、三维石墨、炭黑、碳纳米管和石墨烯中的至少一种；
- [0013] (2) 所述碳材料在所述碳材料涂层中的质量占比为 90%~99%；
- [0014] (3) 所述碳材料涂层的厚度为  $0.3\mu\text{m}$  至  $10\mu\text{m}$ ；
- 10 [0015] (4) 所述碳材料涂层的厚度为  $1\mu\text{m}$  至  $7\mu\text{m}$ 。
- [0016] 在一些可行的实施方式中，所述锂金属负极极片满足以下条件的至少一者：
- [0017] (5) 所述碳材料包括含氧基团，所述含氧基团选自羧基、羟基和醚基中的至少一种；
- [0018] (6) 所述碳材料包括含氧基团，所述碳材料中的氧原子的质量含量  $\geq 0.1\%$ 。
- 15 [0019] 在一些可行的实施方式中，所述锂金属合金的化学式为  $\text{LiR}$ ，R 金属选自 Ag、Mo、In、Ge、Bi 和 Zn 中的至少一种。
- [0020] 在一些可行的实施方式中，所述锂金属负极极片满足以下条件的至少一者：
- [0021] (7) 所述锂金属合金中的 R 元素的质量含量为 1% 至 10%；
- [0022] (8) 所述锂金属合金为固溶合金。
- 20 [0023] 在一些可行的实施方式中，所述聚合物粘结剂包括纤维素钠、羧甲基纤维素钠、羟丙基纤维素、羟甲基纤维素钠、羟甲基纤维素钾、双乙酰纤维素、聚丙烯酸、海藻酸钠、丁苯橡胶、丙烯酸丁二烯橡胶、聚吡咯、聚苯胺、环氧树脂或和瓜尔多胶中的至少一种。
- [0024] 第二方面，本申请提供一种电化学装置，包括正极极片、负极极片、隔离膜
- 25 及电解液，所述负极极片为第一方面所述的负极极片。
- [0025] 在一些可行的实施方式中，所述电化学装置包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液，所述电解液包括溶剂及锂盐，所述电解液满足以下条件的至少一者：
- [0026] (9) 所述锂盐包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、二氟磷酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂、双草酸硼酸锂或二氟草酸硼酸锂中的至少一种；
- 30 [0027] (10) 所述溶剂包括乙二醇二甲醚及 1,3-二氧环戊烷；
- [0028] (11) 所述溶剂包括乙二醇二甲醚及 1,3-二氧环戊烷，所述乙二醇二甲醚与所述 1,3-二氧环戊烷的体积比为  $(0.5\sim 10) : 1$ ；
- [0029] (12) 所述电解液的浓度为  $0.5\text{mol/L}$  至  $7\text{mol/L}$ 。
- [0030] 在一些可行的实施方式中，所述电解液满足以下条件的至少一者：
- 35 [0031] (13) 所述电解液还包括添加剂，所述添加剂包括三聚甲醛、硝酸锂、二恶烷、氟磺酸锂、氟代碳酸乙烯酯中的至少一种；
- [0032] (14) 所述电解液还包括添加剂，所述添加剂在所述电解液中的质量含量为 0.1% 至 10%。

[0033] 第三方面，本申请提供一种电子设备，所述电子设备包括根据上述第二方面所述的电化学装置。

[0034] 相对于现有技术，本申请至少具有以下有益效果：

5 [0035] 本申请提供的锂金属负极极片、电化学装置及电子设备，其中，锂金属负极极片通过在碳材料涂层的表面形成锂金属合金，锂金属合金可以通过自身合金相在嵌脱锂过程中发生相变，使得锂离子在嵌入过程中沿合金相向靠近碳材料涂层内部生长，而不是向靠近隔离膜方向生长形成锂枝晶，可以有效抑制锂枝晶的生长，提升电池的能量密度及循环性能。

10

### 附图说明

[0036] 图1为本申请实施例提供的锂金属负极极片的结构示意图。

### 15 具体实施方式

[0037] 以下所述是本申请实施例的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请实施例原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本申请实施例的保护范围。

20 [0038] 为了简便，本文仅明确地公开了一些数值范围。然而，任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围；以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围，同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外，尽管未明确记载，但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而，每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

25 [0039] 在本文的描述中，需要说明的是，除非另有说明，“以上”、“以下”为包含本数，“一种或多种”中“多种”的含义是两个以上。

30 [0040] 本申请的上述发明内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处，通过一系列实施例提供了指导，这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中，列举仅作为代表性组，不应解释为穷举。

#### 第一方面

[0041] 本申请提供一种锂金属负极极片，如图1所示，所述锂金属负极极片包括：铜箔11；形成于所述铜箔11的至少部分表面上的碳材料涂层12，所述碳材料涂层的厚度小于等于10 $\mu\text{m}$ ，所述碳材料涂层12包括碳材料以及聚合物粘结剂；以及形成于所述碳材料涂层12的至少部分表面上的锂金属合金13。

[0042] 在上述方案中，锂金属负极极片，通过在碳材料涂层 12 的表面形成锂金属合金 13，锂金属合金可以通过自身合金相在嵌脱锂过程中发生相变，使得锂离子在嵌入过程中沿合金相向靠近碳材料涂层 12 内部生长，而不是向靠近隔离膜方向生长形成锂枝晶，可以有效抑制锂枝晶的生长，提升电池的能量密度及循环性能。

5 [0043] 可以理解地，锂金属合金 13 的固溶合金相提供了比锂金属更高的锂原子扩散系数，在嵌锂过程中在锂金属合金/电解质界面处产生的锂原子会再扩散到极片内部生成锂合金，而在脱锂过程中，去合金化产生的锂原子能够在放电时间内快速脱出来，从而提高电池的首圈放电比容量。

[0044] 碳材料涂层 12 能够提高锂离子扩散的电导率，降低嵌锂过电势，抑制锂枝晶的形成与生长。

[0045] 作为本申请可选的技术方案，所述碳材料涂层 12 的厚度为  $0.3\mu\text{m}$  至  $10\mu\text{m}$ ；具体可以是  $0.3\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1.0\mu\text{m}$ 、 $1.4\mu\text{m}$ 、 $1.8\mu\text{m}$ 、 $2.2\mu\text{m}$ 、 $3.5\mu\text{m}$ 、 $4.0\mu\text{m}$ 、 $4.5\mu\text{m}$ 、 $4.9\mu\text{m}$ 、 $5.5\mu\text{m}$ 、 $6.0\mu\text{m}$ 、 $7.0\mu\text{m}$ 、 $8.0\mu\text{m}$ 、 $9.2\mu\text{m}$  或  $10\mu\text{m}$  等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。当铜箔 11 表面的碳材料涂层过厚，电池能量密度下降；当铜箔 11 表面的碳材料涂层过薄，会造成锂金属成核点位过少，无法有效改善嵌锂过电势，造成锂枝晶容易朝向隔离膜生长，恶化电池循环性能。优选地，所述碳材料涂层的厚度为  $1\mu\text{m}$  至  $7\mu\text{m}$ ；更优选地，碳材料涂层的厚度为  $3\mu\text{m}$  至  $5\mu\text{m}$ 。

[0046] 作为本申请可选的技术方案，碳材料涂层 12 包括碳材料以及聚合物粘结剂。其中，所述碳材料包括中间相碳微球、石墨、天然石墨、膨胀石墨、人造石墨、玻璃碳、碳碳复合材料、碳纤维、硬碳、多孔炭、高取向石墨、三维石墨、炭黑、碳纳米管和石墨烯中的至少一种。可以理解地，通过在铜箔的表面形成碳材料涂层，可以提升锂金属成核动力学性能，降低嵌锂过电势，抑制锂枝晶的形成和生长，同时改善锂金属与铜箔亲和性不佳的问题，提升锂金属与极片的粘结力，可以提高锂离子扩散的电导率。

25 [0047] 优选地，所述碳材料包括中间相碳微球、石墨、天然石墨、膨胀石墨、人造石墨、玻璃碳、碳碳复合材料、碳纤维、硬碳、多孔炭、高取向石墨、三维石墨、炭黑、碳纳米管和石墨烯中的至少两种。在一种实施方式中，碳材料可以采用炭黑、石墨烯、碳纳米管的混合物，其质量配比为 1:1:1。可以理解地，相对于单一碳材料的使用，两种或两种以上碳材料的混合使用能够拓展碳材料导电型维度，提升碳材料导电性。

[0048] 作为本申请可选的技术方案，所述碳材料在所述碳材料涂层 12 中的质量占比为 90% 至 99%；具体可以是 90%、90.5%、91%、91.3%、92.8%、94%、94.8%、95%、95.6%、96.2%、96.5%、97%、98% 或 99% 等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。碳材料在涂层中的质量占比过多，即聚合物粘结剂的质量占比过少，会使得碳材料涂层粘结性下降，加工过程中易出现涂层剥落、开裂等问题。碳材料在碳材料涂层中的质量占比过少，会使得碳材料涂层导电性下降，无法有效改善嵌锂过电势，容易形成锂枝晶，电池循环性能下降。优选地，所述碳材料在所述碳材料涂层 12 中的质量占比为 94% 至 97%。

[0049] 作为本申请可选的技术方案，所述碳材料包括含氧基团，所述含氧基团可以选自羧基、羟基和醚基中的至少一种。锂金属合金沉积在碳材料涂层远离铜箔的一侧表面上，由于碳材料包括含氧基团，含氧基团具有良好的亲锂性，容易与锂离子优先结合形成均匀的锂金属核，降低后续嵌锂反应的过电势，在电池循环过程中，促进锂离子在嵌入时沿合金相向靠近碳材料涂层 12 内部生长，抑制锂枝晶的形成与生长，提高锂金属负极极片的循环性能。

[0050] 作为本申请可选的技术方案，所述碳材料中的氧原子的质量含量 $\geq 0.1\%$ ，氧原子的质量含量具体可以是 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%或 1%等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。通过控制碳材料中的氧原子的质量含量，可以提升锂金属成核动力学性能，降低铜箔、碳材料涂层的过电势，可以改善锂金属与铜箔亲和性不佳的现象，提升锂金属与负极极片的粘结力。当碳材料中的氧原子含量过少，则不利于锂离子形成均匀的锂金属核。

[0051] 作为本申请可选的技术方案，碳材料涂层 12 中的聚合物粘结剂包括纤维素钠、羧甲基纤维素钠、羟丙基纤维素、羟甲基纤维素钠、羟甲基纤维素钾、双乙酰纤维素、聚丙烯酸、海藻酸钠、丁苯橡胶、丙烯酸丁二烯橡胶、聚吡咯、聚苯胺、环氧树脂或和瓜尔多胶中的至少一种。聚合物粘结剂具有较高粘度和机械强度，可以保证碳材料涂层与铜箔的接触界面的完整性，抑制枝晶生长，提升循环性能。

[0052] 进一步地，如图 1 所示，所述负极极片 1 还包括形成于所述碳材料涂层 12 远离所述铜箔 11 的至少部分表面上的锂金属合金 13。由于锂金属合金具有固溶合金相，可以通过自身固溶合金相在嵌脱锂过程中发生相变，使得脱出的锂原子能够穿入锂金属合金内部形成合金相，而不是沉积在负极极片表面生成金属锂，即锂原子在嵌入过程中沿合金相向靠近碳材料涂层 12 内部生长，抑制锂枝晶生长。

[0053] 作为本申请可选的技术方案，所述锂金属合金的化学式为  $\text{LiR}$ ，R 金属选自 Ag、Mo、In、Ge、Bi 和 Zn 中的至少一种。具体地，所述锂金属合金中的 R 元素的质量含量为 1%至 10%，具体可以是 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%或 10%等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。当锂金属合金中的 R 元素的质量含量过高时，即锂金属合金中的锂含量下降，会影响电池的动力学性能，导致电池的能量密度与倍率性能下降。当锂金属合金中的 R 元素的质量含量过低时，锂金属合金中的固溶合金含量减少，无法利用固溶合金相变来抑制锂枝晶的生长。优选地，所述锂金属合金中的 R 元素的质量含量为 3%至 7%。

[0054] 作为本申请可选的技术方案，上述负极极片的制备方法包括以下步骤：

[0055] 先将碳材料放入体积比为 3:1 的浓硫酸与浓硝酸的混合溶液中搅拌 2h 至 6h，用去离子水洗涤、过滤后放入烘箱中，在 60°C 至 80°C 条件下烘干。

[0056] 将碳材料和高分子聚合物加到溶剂中搅拌成均匀的浆料，使浆料涂覆在铜箔上并烘干即得到所用碳材料涂层。其中，溶剂包括水、丙酮、N-甲基吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、乙醇中的至少一种。

[0057] 在 Ar 气氛下, 将锂金属放入到不锈钢坩埚中加热至 280°C 至 350°C 使其完全融化, 然后将合金组分粉末加入到液态锂金属中并充分搅拌 2h 至 6h, 确保金属粉末与锂金属液体均匀混合, 冷却后即可得到锂金属合金活性物质。

5 [0058] 将锂金属合金活性物质通过冷压复合在碳材料涂层表面, 即可得到锂金属负极极片。

## 第二方面

[0059] 本申请提供一种电化学装置, 包括正极极片、负极极片及电解液, 所述负极极片为上述第一方面的锂金属负极极片。

10 [0060] 正极极片包括正极集流体及形成于所述正极集流体的至少部分表面上的正极活性物质层, 正极活性物质层包括正极活性材料。

[0061] 作为本申请可选的技术方案, 所述正极活性材料可选自锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、橄榄石结构的含锂磷酸盐等, 但本申请并不限于这些材料, 还可以使用其他可被用作锂离子电  
15 池正极活性材料的传统公知的材料。具体地, 所述正极活性材料包括钴酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、锰酸锂、磷酸锰铁锂、磷酸钒锂、磷酸钒氧锂、磷酸铁锂和钛酸锂中的至少一种。

[0062] 作为本申请可选的技术方案, 正极活性物质层还可以包括正极导电材料, 从而赋予电极导电性。所述正极导电材料可以包括任何导电材料, 只要它不引起化学变  
20 化。正极导电材料的非限制性示例包括基于碳的材料(例如, 天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维等)、基于金属的材料(例如, 金属粉、金属纤维等, 包括例如铜、镍、铝、银等)、导电聚合物(例如, 聚亚苯基衍生物)和它们的混合物。

[0063] 作为本申请可选的技术方案, 正极活性物质层还可以包括粘结剂, 以将正极活性物质和可选的导电剂牢固地粘结在正极集流体上。本申请对粘结剂的种类不做具  
25 体限制, 可以根据实际需求进行选择。作为示例, 粘结剂可以为聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯醇(PVA)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)、海藻酸钠(SA)、聚甲基丙烯酸(PMA)及羧甲基壳聚糖(CMCS)中的至少一种。

[0064] 作为本申请可选的技术方案, 正极集流体可以采用导电碳片、金属箔材、涂  
30 炭金属箔材或多孔金属板, 其中导电碳片的导电碳材质可以为超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或几种, 金属箔材、涂炭金属箔材和多孔金属板的金属材质各自独立地可以选自铜、铝、镍及不锈钢中的至少一种。

[0065] 正极集流体 11 例如为铜箔、铝箔、镍箔、不锈钢箔、不锈钢网及涂炭铝箔  
35 中的一种或几种, 优选采用铝箔。

[0066] 可以按照本领域常规方法制备上述正极极片。通常将正极活性物质及可选的导电剂和粘结剂分散于溶剂(例如 N-甲基吡咯烷酮, 简称为 NMP)中, 形成均匀的正极浆料, 将正极浆料涂覆在正极集流体上, 经烘干、冷压后, 得到正极极片。

[0067] 本申请的电化学装置中的隔离膜可以是本领域各种适用于电化学储能装置隔离膜的材料，例如，可以是包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、芳纶、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚四氟乙烯、聚丙烯腈、聚酰亚胺，聚酰胺、聚酯和天然纤维中的至少一种。

5 [0068] 本申请的电化学装置中的电解液包括溶剂、锂盐和添加剂。

[0069] 其中，电解液中的锂盐选自有机锂盐或无机锂盐中的至少一种。具体地，锂盐可以选自六氟磷酸锂 ( $\text{LiPF}_6$ )、四氟硼酸锂、二氟磷酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$  (简称为LiTFSI)、双(氟磺酰)亚胺锂  $\text{Li}(\text{N}(\text{SO}_2\text{F})_2)$  (简称为LiFSI)、双草酸硼酸锂  $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$  (简称为LiBOB)、二氟草酸硼酸锂  $\text{LiBF}_2(\text{C}_2\text{O}_4)$  (简称为LiDFOB)中的至少一种。

10

[0070] 作为本申请可选的技术方案，电解液中的溶剂包括乙二醇二甲醚 (简称为DME) 及1,3-二氧环戊烷 (简称为DOL)。所述乙二醇二甲醚与所述1,3-二氧环戊烷的体积比为 (0.5~10) : 1，具体可以是0.5:1、0.8:1、1:1、1.5:1、1.8:1、2.5:1、3:1、5:1、6:1、7:1、8:1、9:1或10:1等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。当乙二醇二甲醚与1,3-二氧环戊烷的比值过大，即乙二醇二甲醚含量过高，1,3-二氧环戊烷含量过低，则难以利用1,3-二氧环戊烷与乙二醇二甲醚之间的协同作用，形成稳定的固态电解质膜；当乙二醇二甲醚与1,3-二氧环戊烷的比值过小，1,3-二氧环戊烷含量过高，1,3-二氧环戊烷容易发生自聚合反应，难以形成有效的固态电解质膜，造成电池析锂。优选地，所述乙二醇二甲醚与所述1,3-二氧环戊烷的体积比为 (1~7) : 1。需要说

15

20

[0071] 作为本申请可选的技术方案，所述电解液的浓度为0.5mol/L至7mol/L，具体可以是0.5mol/L、0.8mol/L、1mol/L、1.5mol/L、2.0mol/L、3mol/L、4mol/L、5mol/L、6mol/L或7mol/L等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。电解液浓度过大，会导致电解液粘度过大，影响电池的加工与动力学性能，电解液浓度过小，会造成锂盐浓度过低，循环过程中浓度差极化加剧，促进锂枝晶生长，电池循环性能下降。优选地，所述电解液的浓度为2mol/L至5mol/L。可以理解地，采用上述浓度范围内的电解液，可以提升锂金属与电解液界面的锂离子浓度，尽可能消除浓差极化，缓解由此引起的极化锂枝晶生长。

25

30

[0072] 作为本申请可选的技术方案，所述电解液还包括添加剂，所述添加剂包括三聚甲醛、硝酸锂、二恶烷、氟磺酸锂、氟代碳酸乙烯酯中的至少一种。

[0073] 作为本申请可选的技术方案，所述添加剂在所述电解液中的质量含量为 0.1%至 10%，具体可以是 0.1%、0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、5%、6%、7%、8%、9%或 10%等，当然也可以是上述范围内的其他值，在此不做限定。电解液中的添加剂的质量含量过高，在电池循环过程中，会消耗大量活性锂离子，影响固态电解质膜的质量，降低电池寿命；电解液中的添加剂的质量含量过低，难以利用添加剂的化学活性来抑制 1,3-二氧环戊烷聚合，会造成电池析锂严重。优选地，所述添加剂在所述电解液中的质量含量为 0.5%至 5%。

35

[0074] 作为本申请可选的技术方案，所述隔离膜选自聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚偏氟乙烯膜中的一种或多种的复合，当然，也可以根据实际需求在隔离膜基材表面涂覆无机或有机涂层以增强电芯的硬度或提升隔离膜与阴负极界面的粘附性。

[0075] 作为本申请可选的技术方案，上述电化学装置的制备方法包括以下步骤：

5 [0076] 将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序堆叠好，使隔离膜处于正极极片与负极极片之间起到隔离的作用，得到电芯，也可以是经卷绕后得到电芯；将电芯置于包装外壳（可以是软包、方形铝壳、方形钢壳、圆柱铝壳和圆柱钢壳）中，注入电解液并封口，得到电化学装置。

[0077] 在具体实施例中，所述电化学装置是锂二次电池，其中，锂二次电池包括，  
10 但不限于：锂金属二次电池、锂离子二次电池、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池。

### 第三方面

[0078] 本申请还提供一种电子设备，电子设备包括上述第二方面所述的电化学装置。  
15 电化学装置用于为电子设备提供电源。

[0079] 作为本申请可选的技术方案，所述电子设备包括，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  
20 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、储能或锂离子电容器等。

### 实施例

25 [0080] 下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明，以下实施例中报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计，而且实施例中使用的试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

30 [0081] 1) 正极极片的制备

[0082] 将 10wt% 聚偏氟乙烯粘结剂充分溶解于 N-甲基吡咯烷酮中，加入 10wt% 炭黑导电剂与 80wt% 磷酸铁锂正极活性材料制成分散均匀的正极浆料。将正极浆料均匀涂敷在铝箔表面，然后转移到真空干燥箱中充分干燥。将得到的极片进行辊压，然后进行冲裁，得到目标圆片。

35 [0083] 2) 负极极片的制备

[0084] 先将碳材料放入体积比为 3:1 的浓硫酸与浓硝酸的混合溶液中搅拌 4h，用去离子水洗涤、过滤后放入烘箱中，在 80℃ 条件下烘干。

[0085] 将碳材料和高分子聚合物加到水中搅拌成均匀的浆料，使浆料涂覆在铜箔上并烘干即得到所用碳材料涂层。

[0086] 在 Ar 气氛下，将锂金属放入到不锈钢坩埚中加热至 300 °C 使其完全融化，然后将合金组分粉末加入到液态锂金属中并充分搅拌 2h，确保金属粉末与锂金属液体均匀混合，冷却后即可得到锂金属合金活性物质。

[0087] 将锂金属合金活性物质通过冷压复合在碳材料涂层表面，得到锂金属负极极片。

[0088] 3) 隔离膜采用聚乙烯(PE)多孔聚合物薄膜。

[0089] 4) 电解液的制备

10 [0090] 将乙二醇二甲醚 (DME) 与 1,3-二氧环戊烷 (DOL) 的混合液作为有机溶剂，接着将充分干燥的锂盐六氟磷酸锂溶解于混合后的有机溶剂中，配制成电解液。

[0091] 5) 扣式电池的制备

[0092] 将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极极片之间起到隔离的作用，加入上述电解液组装成扣式电池。

15 [0093] 根据上述制备方法制得负极极片实施例 1 至 27，以及对比例 1 至 10，其电解液配方相同，具体地，电解液包括体积比为 4:1 DME 与 DOL，电解液浓度为 4mol/L，电解液中还包括质量含量为 0.5% 的硝酸锂添加剂。其具体参数如表 1 所示。

表 1

样本	碳材料涂层的厚度 (μm)	碳材料在碳材料涂层中的质量占比 (%)	碳材料种类	碳材料中氧原子的质量含量 (%)	合金组分 R 的种类	锂金属合金中的 R 元素的质量含量 (%)
实施例 1	0.3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4
实施例 2	1	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4
实施例 3	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4
实施例 4	5	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4
实施例 5	7	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4
实施例 6	10	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4
实施例 7	3	90	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4
实施例 8	3	94	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4
实施例 9	3	96	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4
实施例 10	3	97	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4
实施例 11	3	99	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4

实施例 12	3	95	碳黑	0.3	Mo	4
实施例 13	3	95	石墨烯	0.3	Mo	4
实施例 14	3	95	碳纳米管	0.3	Mo	4
实施例 15	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.1	Mo	4
实施例 16	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.2	Mo	4
实施例 17	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.4	Mo	4
实施例 18	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Ag	4
实施例 19	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Ge	4
实施例 20	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	In	4
实施例 21	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Zn	4
实施例 22	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Bi	4
实施例 23	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	1
实施例 24	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	3
实施例 25	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	5
实施例 26	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	7
实施例 27	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	10
对比例 1	11	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4
对比例 2	0.1	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4
对比例 3	3	88	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4
对比例 4	3	99.5	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	4
对比例 5	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	/	Mo	4
对比例 6	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.08	Mo	4
对比例 7	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	/	/
对比例 8	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	0.5
对比例 9	3	95	碳黑、石墨烯、碳纳米管	0.3	Mo	12
对比例 10	/	/	/	/	Mo	4

[0094] 其中，“中，表示物质的含量为 0。

[0095] 性能测试：

[0096] 负极极片的性能参数测试

[0097] 1) 碳材料涂层的厚度：

[0098] 采用 SEM 对液氮淬冷切割的极片进行截面成像，通过二次电子图像测量碳材料涂层的厚度。

[0099] 2) 电池的性能测试

5 [00100] 在 25°C 下，将实施例制备得到的电池以 0.1C 倍率充电到 50 充电，过程中得到的最负电势记录为过电势；

[00101] 在 25°C 下，将实施例和对比例制备得到的电池以 0.1C 倍率充电到 4V、以 0.1C 倍率放电到 1V，进行满充满放循环测试，直至锂离子电池的容量小于初始容量的 80%，记录首圈放电比容量、循环圈数，其具体数据见表 2 所示。

10

表 2

样本	过电势 (mV)	首圈放电比容量 (mAh/g)	循环圈数
实施例 1	19	152	794
实施例 2	17	154	831
实施例 3	16	154	851
实施例 4	16	155	870
实施例 5	16	153	802
实施例 6	16	151	755
实施例 7	17	152	811
实施例 8	16	153	839
实施例 9	16	153	849
实施例 10	16	153	820
实施例 11	20	149	756
实施例 12	17	152	818
实施例 13	17	151	801
实施例 14	18	151	793
实施例 15	18	152	797
实施例 16	17	153	823
实施例 17	19	150	777
实施例 18	16	153	822
实施例 19	17	152	805
实施例 20	16	151	785
实施例 21	17	151	795

实施例 22	18	150	758
实施例 23	18	151	771
实施例 24	17	152	799
实施例 25	16	154	831
实施例 26	17	153	819
实施例 27	18	152	785
对比例 1	16	147	723
对比例 2	20	150	741
对比例 3	19	150	785
对比例 4	22	142	702
对比例 5	21	150	755
对比例 6	20	151	788
对比例 7	25	148	684
对比例 8	19	150	755
对比例 9	18	145	766
对比例 10	24	147	621

[00102] 根据实施例 1 至 6 以及对比例 1 及 2 的测试结果可知，当铜箔表面的碳材料涂层的厚度在 0.3 $\mu\text{m}$  至 10 $\mu\text{m}$  范围内时，电池具有较高的能量密度，碳材料涂层可以改善嵌锂过电势，抑制锂枝晶形成，提高电池的循环性能。根据对比例 1 的测试结果可知，碳材料涂层厚度过厚，电池能量密度下降。根据对比例 2 的测试结果可知，碳材料涂层厚度过薄，会造成锂金属成核点位过少，嵌锂过电势难以改善，极片表面容易形成锂枝晶，电池循环性能下降。优选地，碳材料涂层的厚度为 1 $\mu\text{m}$  至 7 $\mu\text{m}$ 。

[00103] 根据实施例 7 至 11 以及对比例 3 及 4 的测试结果可知，当碳材料在碳材料涂层中的质量占比为 90%~99% 时，能够有效改善嵌锂过电势，抑制锂枝晶生长，电池循环性能能够满足使用需求。根据对比例 3 的测试结果可知，碳材料在碳材料涂层中的质量占比过少，碳材料涂层导电性下降，使得电池首圈放电比容量下降，嵌锂过电势改善不明显，电池循环性能下降。根据对比例 4 的测试结果可知，碳材料在碳材料涂层中的质量占比过多，碳材料涂层粘结性下降，加工过程中易出现涂层剥落、开裂等问题，电池循环性能下降。优选地，碳材料在碳材料涂层中的质量占比为 94%~97%。

[00104] 根据实施例 3 以及实施例 12 至 14 的测试结果可知，相对于单一碳材料的使用，两种或两种以上碳材料的混合使用能够拓展碳材料导电型维度，提升碳材料导电性，降低嵌锂过电势，提升电池的首圈放电比容量。

[00105] 根据实施例 3 以及实施例 15 至 17、对比例 5 及 6 的测试结果可知，当碳材料包括含氧基团，含氧基团具有良好的亲锂性，容易与锂离子优先结合形成均匀的锂金属核，降低后续嵌锂反应的过电势，抑制锂枝晶的形成与生长，提高锂金属负极的循环性能。对比例 6 中的碳材料的含氧量过低，对锂金属成核改善作用小，其嵌锂反应过电势相较于对比例 5（碳材料不含氧）有所下降，但是没有实施例 3 以及实施例 15 至 17 中的过电势下降的明显。

[00106] 根据实施例 3 以及实施例 18 至 22 以及对比例 7 的测试结果可知，当锂金属合金中的合金元素变化时，会影响锂金属嵌入势垒，改变锂枝晶生长程度。对比例 7 碳材料涂层表面仅含有锂金属，锂枝晶无法沿合金相向靠近碳材料涂层方向生长，使得负极极片表面容易形成锂枝晶，影响电池循环性能。

[00107] 根据实施例 3 以及实施例 23 至 27 以及对比例 8 及 9 的测试结果可知，锂金属合金中的 R 元素的质量含量在 1% 至 10% 范围内时，可以有效降低嵌锂过电势，可以抑制锂枝晶的生长。对比例 8 的锂金属合金中的 R 元素的质量含量过低时，锂金属合金中的固溶合金含量减少，无法利用固溶合金相变来抑制锂枝晶的生长。对比例 9 的锂金属合金中的 R 元素的质量含量过高时，即锂金属合金中的锂含量下降，会影响电池的动力学性能，导致电池的能量密度与倍率性能下降。优选地，所述锂金属合金中的 R 元素的质量含量为 3% 至 7%。

[00108] 根据实施例 3 以及对比例 10 的测试结果可知，对比例 10 未在铜箔表面形成碳材料涂层，锂金属合金直接附着在铜箔上，由于锂金属与铜箔浸润性差，造成铜箔表面与锂金属粘结性降低，过电势升高，影响电池的动力学性能。

[00109] 进一步地，根据上述制备方法制得负极极片实施例 28 至 42，以及对比例 11 至 17，上述实施例以及对比例均采用如上述实施例 3 所制得的负极极片，不同之处在于电解液的配方，其具体参数如表 3 所示。

表 3

样本	电解液的浓度 (mol/L)	DME 与 DOL 的体积比	添加剂的质量含量 (%)	添加剂种类
实施例 3	4	4:1	0.5	LiNO <sub>3</sub>
实施例 28	0.5	4:1	0.5	LiNO <sub>3</sub>
实施例 29	2	4:1	0.5	LiNO <sub>3</sub>
实施例 30	5	4:1	0.5	LiNO <sub>3</sub>
实施例 31	7	4:1	0.5	LiNO <sub>3</sub>
实施例 32	4	1:2	0.5	LiNO <sub>3</sub>
实施例 33	4	1:1	0.5	LiNO <sub>3</sub>
实施例 34	4	5:1	0.5	LiNO <sub>3</sub>
实施例 35	4	7:1	0.5	LiNO <sub>3</sub>

实施例 36	4	10:1	0.5	LiNO <sub>3</sub>
实施例 37	4	4:1	0.1	LiNO <sub>3</sub>
实施例 38	4	4:1	2	LiNO <sub>3</sub>
实施例 39	4	4:1	5	LiNO <sub>3</sub>
实施例 40	4	4:1	10	LiNO <sub>3</sub>
实施例 41	4	4:1	0.5	LiSO <sub>3</sub> F
实施例 42	4	4:1	0.5	FEC
对比例 11	0.2	4:1	0.5	LiNO <sub>3</sub>
对比例 12	8	4:1	0.5	LiNO <sub>3</sub>
对比例 13	4	1:3	0.5	LiNO <sub>3</sub>
对比例 14	4	11:1	0.5	LiNO <sub>3</sub>
对比例 15	4	4:1	0.05	LiNO <sub>3</sub>
对比例 16	4	4:1	11	LiNO <sub>3</sub>
对比例 17	4	4:1	/	/

[00110] 3) 电池的性能测试

[00111] 在 25℃ 下, 将实施例制备得到的电池以 0.1C 倍率充电到 50 充电, 过程中得到的最负电势记录为过电势;

- 5 [00112] 在 25℃ 下, 将实施例和对比例制备得到的电池以 0.1C 倍率充电到 4V、以 0.1C 倍率放电到 1V, 进行满充满放循环测试, 直至锂离子电池的容量小于初始容量的 80%, 记录首圈放电比容量、循环圈数, 其具体数据见表 4 所示。

表 4

样本	过电势 (mV)	首圈放电比容量 (mAh/g)	循环圈数
实施例 3	16	154	851
实施例 28	25	141	661
实施例 29	20	149	771
实施例 30	22	145	700
实施例 31	27	138	650
实施例 32	19	149	731
实施例 33	17	151	766
实施例 34	17	153	814

实施例 35	19	151	798
实施例 36	20	149	769
实施例 37	20	150	788
实施例 38	18	153	834
实施例 39	19	151	810
实施例 40	25	140	688
实施例 41	20	150	798
实施例 42	22	148	756
对比例 11	32	138	621
对比例 12	30	135	600
对比例 13	22	146	711
对比例 14	22	145	699
对比例 15	21	147	725
对比例 16	29	135	608
对比例 17	32	130	555

[00113] 根据实施例 3 以及实施例 28 至 31 以及对比例 11 及 12 的测试结果可知，当电解液的浓度在 0.5mol/L 至 7mol/L 范围内时，电池动力学性能较好，可以保障电池的循环性能。根据对比例 11 的测试结果可知，电解液浓度过小，会造成锂盐浓度过低，循环过程中浓度差极化加剧，促进锂枝晶生长，电池循环性能下降。根据对比例 12 的测试结果可知，电解液浓度过大，会导致电解液粘度过大，影响电池的动力学性能下降。优选地，所述电解液的浓度为 2mol/L 至 5mol/L。

[00114] 根据实施例 3 以及实施例 32 至 36 以及对比例 13 及 14 的测试结果可知，DME 与 DOL 的体积比在 (0.5~10) : 1 范围内时，有利于电解液在锂金属合金表面形成更加稳定的固态电解质膜，减少副反应的发生，抑制锂枝晶生长，有利于提升电池的循环性能。根据对比例 13 的测试结果可知，当 DME 与 DOL 的体积比过小，1,3-二氧环戊烷含量过高，1,3-二氧环戊烷容易发生自聚合反应，难以形成有效的固态电解质膜，造成电池析锂，循环性能下降。根据对比例 14 的测试结果可知，DME 与 DOL 的体积比过大，即乙二醇二甲醚含量过高，1,3-二氧环戊烷含量过低，则难以利用 1,3-二氧环戊烷与乙二醇二甲醚之间的协同作用，形成稳定的固态电解质膜，电池的循环性能下降；优选地，所述乙二醇二甲醚与所述 1,3-二氧环戊烷的体积比为 (1~7) : 1。

[00115] 根据实施例 3 以及实施例 37 至 40 以及对比例 15 及 16 的测试结果可知，添加剂在所述电解液中的质量含量为 0.1%至 10%时，可以抑制锂析出，有利于提高电池的循环性能。根据对比例 15 的测试结果可知，电解液中的添加剂的质量含量过低，难以利用添加剂的化学活性来抑制 1,3-二氧环戊烷 (DOL) 聚合，会造成电池析锂严重，

电池循环性能下降。根据对比例 16 的测试结果可知，电解液中的添加剂的质量含量过高，在电池循环过程中，会消耗大量活性锂离子，影响固态电解质膜的质量，电池容量衰减严重。优选地，所述添加剂在所述电解液中的质量含量为 0.5%至 5%。

- 5 [00116] 根据实施例 3 以及实施例 41 至 42 以及对比例 17 的测试结果可知，硝酸锂在低电位下会分解形成氮化锂，这种原位形成的无机保护层会均匀的覆盖在锂金属表面从而稳固 SEI（固体电解质界面膜）整体结构，提升电池循环性能。氟代碳酸乙烯酯、氟磺酸锂添加剂相较于硝酸锂对电解液的稳定性略有影响，但也能够有效提高电池的循环性能。由于对比例 17 并未添加添加剂，导致极片表面副反应加剧，电池循环性能下降。
- 10 [00117] 本申请虽然以较佳实施例公开如上，但并不是用来限定权利要求，任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下，都可以做出若干可能的变动和修改，因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。

# 权利要求书

- 1、一种锂金属负极极片，包括：  
铜箔；
- 5 形成于所述铜箔的至少部分表面上的碳材料涂层，所述碳材料涂层的厚度小于等于  $10\mu\text{m}$ ，所述碳材料涂层包括碳材料以及聚合物粘结剂；以及  
形成于所述碳材料涂层的至少部分表面上的锂金属合金。
- 2、根据权利要求 1 所述的锂金属负极极片，其中，所述锂金属负极极片满足以下条件的至少一者：
  - 10 (1) 所述碳材料包括中间相碳微球、石墨、天然石墨、膨胀石墨、人造石墨、玻璃碳、碳碳复合材料、碳纤维、硬碳、多孔炭、高取向石墨、三维石墨、炭黑、碳纳米管和石墨烯中的至少一种；
  - (2) 所述碳材料在所述碳材料涂层中的质量占比为 90%~99%；
  - (3) 所述碳材料涂层的厚度为  $0.3\mu\text{m}$  至  $10\mu\text{m}$ ；
  - 15 (4) 所述碳材料涂层的厚度为  $1\mu\text{m}$  至  $7\mu\text{m}$ 。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的锂金属负极极片，其中，所述锂金属负极极片满足以下条件的至少一者：
  - (5) 所述碳材料包括含氧基团，所述含氧基团选自羧基、羟基和醚基中的至少一种；
  - 20 (6) 所述碳材料包括含氧基团，所述碳材料中的氧原子的质量含量  $\geq 0.1\%$ 。
- 4、根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述锂金属合金的化学式为  $\text{LiR}$ ，R 金属选自 Ag、Mo、In、Ge、Bi 和 Zn 中的至少一种。
- 5、根据权利要求 4 所述的负极极片，其中，所述锂金属负极极片满足以下条件的至少一者：
  - 25 (7) 所述锂金属合金中的 R 元素的质量含量为 1% 至 10%；
  - (8) 所述锂金属合金为固溶合金。
- 6、根据权利要求 1 所述的负极极片，其中，所述聚合物粘结剂包括纤维素钠、羧甲基纤维素钠、羟丙基纤维素、羟甲基纤维素钠、羟甲基纤维素钾、双乙酰纤维素、聚丙烯酸、海藻酸钠、丁苯橡胶、丙烯酸丁二烯橡胶、聚吡咯、聚苯胺、环氧树脂和瓜尔多胶中的至少一种。
- 30 7、一种电化学装置，包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液，其中，所述负极极片为权利要求 1 至 6 任一项所述的负极极片。
- 8、根据权利要求 7 所述电化学装置，其中，所述电解液包括溶剂及锂盐，且所述电解液满足以下条件的至少一者：
  - 35 (9) 所述锂盐包括六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、二氟磷酸锂、双三氟甲烷磺酰亚胺锂、双(氟磺酰)亚胺锂、双草酸硼酸锂或二氟草酸硼酸锂中的至少一种；
  - (10) 所述溶剂包括乙二醇二甲醚及 1,3-二氧环戊烷；

(11) 所述溶剂包括乙二醇二甲醚及 1,3-二氧环戊烷, 所述乙二醇二甲醚与所述 1,3-二氧环戊烷的体积比为 (0.5~10) : 1;

(12) 所述电解液的浓度为 0.5mol/L 至 7mol/L。

5 9、根据权利要求 7 所述的电化学装置, 其中, 所述电解液满足以下条件的至少一者:

(13) 所述电解液还包括添加剂, 所述添加剂包括三聚甲醛、硝酸锂、二恶烷、氟磺酸锂、氟代碳酸乙烯酯中的至少一种;

(14) 所述电解液还包括添加剂, 所述添加剂在所述电解液中的质量含量为 0.1% 至 10%。

10 10、一种电子设备, 包括根据权利要求 7 至 9 任一项所述的电化学装置。

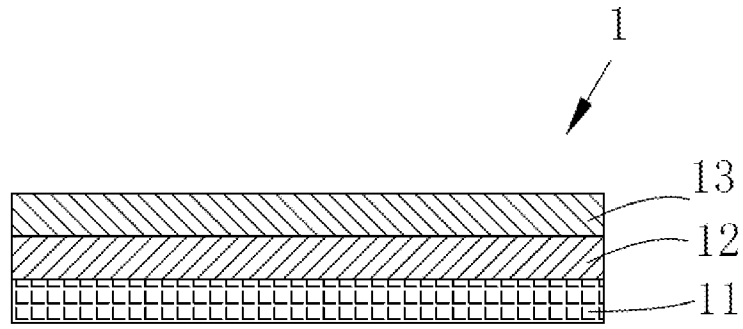


图 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/079229

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/40(2006.01)i; H01M 4/583(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
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; USTXT; EPTXT; WOTXT; ISI; CNKI: 宁德时代, 负极, 阳极, 集流体, 集电体, 集电器, 集流器, 铜箔, 锂, 合金, 碳, 炭, 层, 厚度, negative, anode, current collector, copper, Cu, foil, lithium, alloy, carbon, layer, thickness		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113437253 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 September 2021 (2021-09-24) claims 1-10, and description, paragraphs [0005]-[0132], and figure 1	1-10
X	CN 110875476 A (CHINA ENERGY LITHIUM CO., LTD.) 10 March 2020 (2020-03-10) description, paragraphs [0005]-[0036], and figure 1	1-10
X	CN 208674263 U (CHINA ENERGY LITHIUM CO., LTD.) 29 March 2019 (2019-03-29) description, paragraphs [0003]-[0035], and figure 1	1-10
X	CN 110010852 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 12 July 2019 (2019-07-12) description, paragraphs [0003]-[0076]	1-10
X	CN 109390548 A (CHINA ENERGY LITHIUM CO., LTD.) 26 February 2019 (2019-02-26) description, paragraphs [0004]-[0045]	1-10
A	CN 112825354 A (ZHENGZHOU YUTONG GROUP CO., LTD. et al.) 21 May 2021 (2021-05-21) entire document	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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		Date of mailing of the international search report
10 April 2022		27 April 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2022/079229**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 110660967 A (ZHONGNENG ZHONGKE TIANJIN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 January 2020 (2020-01-07) entire document	1-10
A	CN 111224069 A (NANJING UNIVERSITY OF POSTS AND TELECOMMUNICATIONS) 02 June 2020 (2020-06-02) entire document	1-10
A	JP 2012174577 A (SEI KK) 10 September 2012 (2012-09-10) entire document	1-10
A	CN 1579028 A (NEC CORP.) 09 February 2005 (2005-02-09) entire document	1-10

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

International application No.

**PCT/CN2022/079229**

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 113437253 A	24 September 2021	None	
CN 110875476 A	10 March 2020	None	
CN 208674263 U	29 March 2019	None	
CN 110010852 A	12 July 2019	None	
CN 109390548 A	26 February 2019	None	
CN 112825354 A	21 May 2021	None	
CN 110660967 A	07 January 2020	None	
CN 111224069 A	02 June 2020	None	
JP 2012174577 A	10 September 2012	JP 5782616 B2	24 September 2015
CN 1579028 A	09 February 2005	KR 20040076855 A	03 September 2004
		WO 03073535 A1	04 September 2003
		US 2004258997 A1	23 December 2004
		JP 2003249211 A	05 September 2003
		KR 612807 B1	21 August 2006
		CN 100431202 C	05 November 2008
		JP 2011009228 A	13 January 2011
		JP 4944341 B2	30 May 2012
		JP 5676173 B2	25 February 2015

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>H01M 4/133(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/40(2006.01)i; H01M 4/583(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/052(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>B. 检索领域</b></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>CNABS;CNTXT;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;ISI;CNKI; 宁德时代, 负极, 阳极, 集流体, 集电体, 集电器, 集流器, 铜, 箔, 锂, 合金, 碳, 炭, 层, 厚度, negative, anode, current collector, copper, Cu, foil, lithium, alloy, carbon, layer, thickness</p>																										
<p><b>C. 相关文件</b></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>PX</td> <td>CN 113437253 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年9月24日 (2021 - 09 - 24) 权利要求第1-10项, 说明书第[0005]-[0132]段, 附图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 110875476 A (天津中能锂业有限公司) 2020年3月10日 (2020 - 03 - 10) 说明书第[0005]-[0036]段, 附图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 208674263 U (天津中能锂业有限公司) 2019年3月29日 (2019 - 03 - 29) 说明书第[0003]-[0035]段, 附图1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 110010852 A (中南大学) 2019年7月12日 (2019 - 07 - 12) 说明书第[0003]-[0076]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 109390548 A (天津中能锂业有限公司) 2019年2月26日 (2019 - 02 - 26) 说明书第[0004]-[0045]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112825354 A (郑州宇通集团有限公司 等) 2021年5月21日 (2021 - 05 - 21) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110660967 A (中能中科天津新能源科技有限公司) 2020年1月7日 (2020 - 01 - 07) 全文</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	PX	CN 113437253 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年9月24日 (2021 - 09 - 24) 权利要求第1-10项, 说明书第[0005]-[0132]段, 附图1	1-10	X	CN 110875476 A (天津中能锂业有限公司) 2020年3月10日 (2020 - 03 - 10) 说明书第[0005]-[0036]段, 附图1	1-10	X	CN 208674263 U (天津中能锂业有限公司) 2019年3月29日 (2019 - 03 - 29) 说明书第[0003]-[0035]段, 附图1	1-10	X	CN 110010852 A (中南大学) 2019年7月12日 (2019 - 07 - 12) 说明书第[0003]-[0076]段	1-10	X	CN 109390548 A (天津中能锂业有限公司) 2019年2月26日 (2019 - 02 - 26) 说明书第[0004]-[0045]段	1-10	A	CN 112825354 A (郑州宇通集团有限公司 等) 2021年5月21日 (2021 - 05 - 21) 全文	1-10	A	CN 110660967 A (中能中科天津新能源科技有限公司) 2020年1月7日 (2020 - 01 - 07) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 113437253 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年9月24日 (2021 - 09 - 24) 权利要求第1-10项, 说明书第[0005]-[0132]段, 附图1	1-10																								
X	CN 110875476 A (天津中能锂业有限公司) 2020年3月10日 (2020 - 03 - 10) 说明书第[0005]-[0036]段, 附图1	1-10																								
X	CN 208674263 U (天津中能锂业有限公司) 2019年3月29日 (2019 - 03 - 29) 说明书第[0003]-[0035]段, 附图1	1-10																								
X	CN 110010852 A (中南大学) 2019年7月12日 (2019 - 07 - 12) 说明书第[0003]-[0076]段	1-10																								
X	CN 109390548 A (天津中能锂业有限公司) 2019年2月26日 (2019 - 02 - 26) 说明书第[0004]-[0045]段	1-10																								
A	CN 112825354 A (郑州宇通集团有限公司 等) 2021年5月21日 (2021 - 05 - 21) 全文	1-10																								
A	CN 110660967 A (中能中科天津新能源科技有限公司) 2020年1月7日 (2020 - 01 - 07) 全文	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> <p>* 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                  “&amp;” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年4月10日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年4月27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) 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>苏佳</p> <p>电话号码 (86-512) 88995717</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 111224069 A (南京邮电大学) 2020年6月2日 (2020 - 06 - 02) 全文	1-10
A	JP 2012174577 A (SEI KK) 2012年9月10日 (2012 - 09 - 10) 全文	1-10
A	CN 1579028 A (日本电气株式会社) 2005年2月9日 (2005 - 02 - 09) 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/CN2022/079229

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	113437253	A	2021年9月24日	无			
CN	110875476	A	2020年3月10日	无			
CN	208674263	U	2019年3月29日	无			
CN	110010852	A	2019年7月12日	无			
CN	109390548	A	2019年2月26日	无			
CN	112825354	A	2021年5月21日	无			
CN	110660967	A	2020年1月7日	无			
CN	111224069	A	2020年6月2日	无			
JP	2012174577	A	2012年9月10日	JP	5782616	B2	2015年9月24日
CN	1579028	A	2005年2月9日	KR	20040076855	A	2004年9月3日
				WO	03073535	A1	2003年9月4日
				US	2004258997	A1	2004年12月23日
				JP	2003249211	A	2003年9月5日
				KR	612807	B1	2006年8月21日
				CN	100431202	C	2008年11月5日
				JP	2011009228	A	2011年1月13日
				JP	4944341	B2	2012年5月30日
				JP	5676173	B2	2015年2月25日