

(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
2024 年 10 月 3 日 (03.10.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/197838 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 10/0567 (2010.01) **H01M 4/36** (2006.01)
H01M 10/0564 (2010.01) **H01M 4/38** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/085557
- (22) 国际申请日: 2023 年 3 月 31 日 (31.03.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (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: 徐宁波 (XU, Ningbo); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。邹海林 (ZOU, Hailin); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。陈培培 (CHEN, Peipei); 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: 北京市汉坤律师事务所 (BEIJING HAN KUN LAW OFFICES); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场C1座9层, 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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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: SECONDARY BATTERY AND ELECTRIC DEVICE
- (54) 发明名称: 二次电池及用电装置

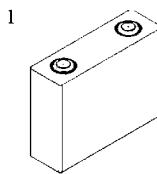


图 1

(57) Abstract: Provided in the present application is a secondary battery. The secondary battery comprises: a negative electrode sheet and an electrolyte, wherein the negative electrode sheet comprises a silicon-carbon composite material having a three-dimensional network crosslinked pore structure; and the electrolyte comprises a first component, the first component comprising one or more of compounds as shown in formula I or formula II. By means of the cooperation of the three-dimensional network crosslinked pore structure of the silicon-carbon composite material and the first component in the electrolyte, proton hydrogen in the electrolyte and an interface is effectively removed, such that damage caused by the proton hydrogen to an interface structure is inhibited, the interface stability is improved, an increase in direct-current internal resistance (DCR) during a circulation process is reduced, and the cycle life of the battery is prolonged.

(57) 摘要: 本申请提供一种二次电池。该二次电池包括: 负极极片和电解液, 负极极片包括具有三维网络交联孔结构的硅碳复合材料; 电解液包含第一组分, 第一组分包含式I或式II所示化合物中的一种或多种。通过硅碳复合材料的三维网络交联孔结构与电解液中第一组分的配合, 有效清除电解液及界面处的质子氢, 抑制其对界面结构的破坏, 提高界面稳定性, 减少循环过程中的直流内阻(DCR)增长, 改善电池循环寿命。

WO 2024/197838 A1

二次电池及用电装置

技术领域

本申请涉及二次电池技术领域，尤其涉及一种二次电池及用电装置。

背景技术

近年来，二次电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。

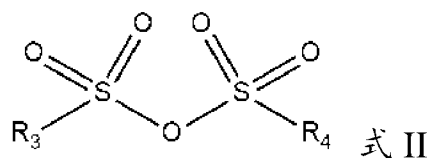
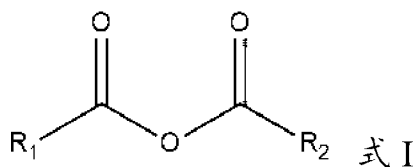
近年来，二次电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。

具有高克容量的电极活性材料往往循环性能较差，如何通过电池各组分的相互配合在提高电池能量密度的同时兼顾优异的循环性能，是本领域亟需解决的技术问题。

发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于提供一种二次电池。通过电解液与负极材料的匹配，提高了界面稳定性，降低了电池内阻，改善了电池的循环容量保持率。

本申请的第一方面提供了一种二次电池，其特征在于，包括负极极片和电解液；所述负极极片包括具有三维网络交联孔结构的硅碳复合材料；所述电解液包含第一组分，所述第一组分包含式I或式II所示的化合物，



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地包括氟、氟取代的或未取代的 C_1 ~ C_{10} 饱和或不饱和烃基、 C_6 ~ C_{60} 芳基、羰基、羧基、酯基、腈基、硅烷基、醚基中的至少一种，

可选地， R_1 与 R_2 连接以形成环状结构， R_3 与 R_4 连接以形成环状结构。

具有三维网络交联孔结构的硅碳复合材料具有稳定的多孔骨架、良好的机械强度，能够在负载高的硅含量的同时有效减少硅在充放电前后的体积变化。同时，电解液中第一组分可以有效清除电解液中的质子氢，抑制其对界面结构的破坏，提高界面稳定性，减少循环过程中的直流内阻（DCR）增长，改善电池循环寿命。

在任意实施方式中，所述硅碳复合材料的比表面积为 $SSA \text{ m}^2/\text{g}$ ，基于所述电解液的总质量计，所述第一组分的质量占比为 $EL \text{ g/g}$ ，

$EL: SSA$ 为 $0.0001 \sim 0.015$ ，可选为 $0.0004 \sim 0.01$ 。

硅碳复合材料的比表面积越大，其表面官能团含量越高。当第一组分在电解液中的质量占比与硅碳复合材料的比表面积 SSA 之间的比值 $EL: SSA$ 满足上述范围时，第一组分可以对硅碳复合材料界面处的质子氢起到有效地清除作用，降低电池内阻，提高电池的循环性能。

在任意实施方式中，基于所述电解液的总质量计，所述第一组分的质量占比为 $EL \text{ g/g}$ ，在所述硅碳复合材料的外周区域中，所述硅碳复合材料中硅元素相对于所述硅碳复合材料总质量的质量百分含量为 $B1$ ，其中，所述硅碳复合材料的外周区域为从所述硅碳复合材料的外表面向所述硅碳复合材料内部延伸距离在 $r/2$ 以内的区域， r 表示所述硅碳复合材料的短径， $EL: B1$ 为 $0.001 \sim 0.1$ ，可选为 $0.005 \sim 0.06$ 。

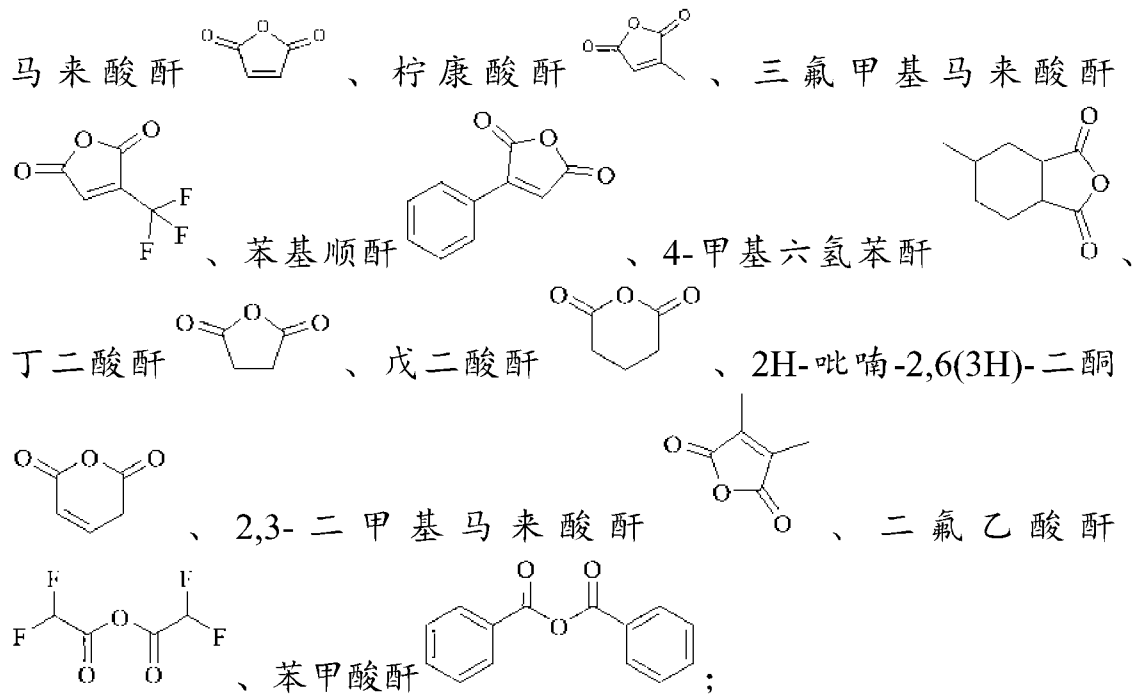
硅碳复合材料外周区域的硅元素相比于内部的硅元素在制备过程中更容易残留活性基团，且其不容易受到碳骨架的束缚，体积膨胀更为显著。当第一组分在电解液中的质量占比与硅碳复合材料中硅元素相对于硅碳复合材料总质量的质量百分含量 $B1$ 之间的比值满

足上述范围时,有利于进一步减少质子氢对界面性能的影响,从而提高电池的循环稳定性。

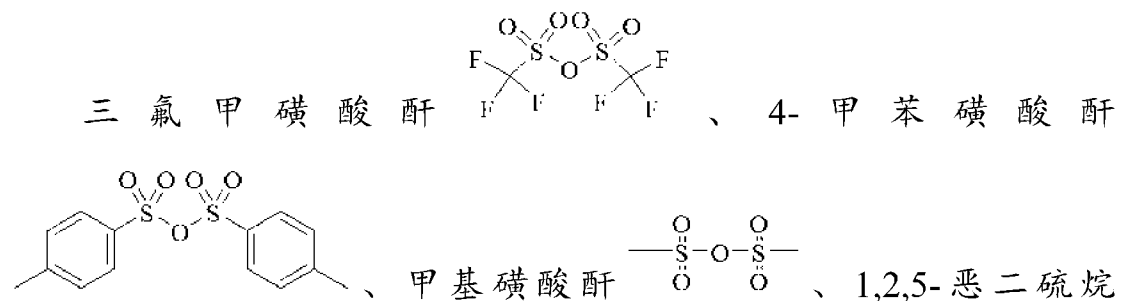
在任意实施方式中,所述硅碳复合材料中孔径大于 100nm 的孔的总孔容积为 $V1 \text{ cm}^3/\text{g}$,基于所述电解液的总质量计,所述第一组分的质量占比为 EL g/g , $\text{EL}: V1$ 为 0.1~30, 可选为 2~15。

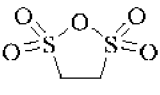
第一组分在电解液中的质量占比 EL 与硅碳复合材料中孔径大于 100nm 的孔的总孔容积 $V1$ 之间的比值 $\text{EL}: V1$ 满足上述范围时,第一组分容易进入硅碳复合材料的孔结构中,与其形成相互配合进一步降低电池内阻,提高电池的循环容量保持率。

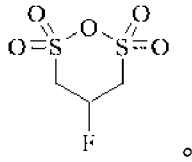
在任意实施方式中,所述式 I 所示的化合物包括以下化合物的一种或多种:



所述式 II 所示的化合物包括以下化合物的一种或多种:



2,2,5,5-四环氧乙烷 、4-氟-1,2,6-氧二噻烷 2,2,6,6-四氧化物



上述酸酐中的-O-键或=O 键容易与质子氢发生反应，抑制其对界面结构的破坏，构建稳定的电解液/电极界面，改善循环过程中的DCR 增长，提升电池的循环寿命和安全性。

在任意实施方式中，在所述硅碳复合材料的外周区域中，所述硅碳复合材料的碳元素相对于所述硅碳复合材料总质量的质量百分含量 A1 与所述硅碳复合材料的硅元素相对于所述硅碳复合材料总质量的质量百分含量 B1 满足 $0.8 \leq B1/A1 \leq 2.5$ ，可选地， $1 \leq B1/A1 \leq 1.5$ 。

在所述硅碳复合材料的外周区域中，所述硅碳复合材料的碳元素相对于所述硅碳复合材料总质量的质量百分含量 A1 与所述硅碳复合材料的硅元素相对于所述硅碳复合材料总质量的质量百分含量 B1 满足上述范围时，硅碳复合材料的孔结构中硅的质量相对较高，能够显著提高负极活性材料的容量，并且金属离子嵌入的电压较低，有利于金属离子的嵌入，从而提高二次电池的倍率性能。同时，三维网络交联孔结构可以抑制循环过程中硅的体积膨胀，提高负极活性材料结构稳定性，从而提高电池的循环性能。

在任意实施方式中，所述硅碳复合材料的碳元素相对于所述硅碳复合材料总质量的质量百分含量 A 沿从所述硅碳复合材料的几何中心向所述硅碳复合材料的外表面的方向具有减小趋势，所述硅碳复合材料的硅元素相对于所述硅碳复合材料总质量的质量百分含量 B 沿从所述硅碳复合材料的几何中心向所述硅碳复合材料的外表面的方向具有增大趋势。

由于硅碳复合材料可能为不规则形状的例子，硅碳复合材料的几何中心可以等同于与其相切的长方体的几何中心。由硅碳复合材

料的几何中心至硅碳复合材料的外表面的方向上，碳元素的质量百分含量 A 逐渐减小，硅元素的质量百分含量 B 逐渐上升，硅碳复合材料的孔结构中硅的含量逐渐上升，硅的含量相对较高，可以显著提高负极活性材料的容量。且硅元素含量从外表面向中心不断增多使得硅材料表面活性官能团不断减少，碳基颗粒对硅元素膨胀的抑制作用愈发显著，从而进一步提高电池的容量发挥和循环性能。

在任意实施方式中，所述硅碳复合材料的比表面积 SSA 满足： $2\text{ m}^2/\text{g} \leq \text{SSA} \leq 10\text{ m}^2/\text{g}$ ；可选地， $3\text{ m}^2/\text{g} \leq \text{SSA} \leq 7\text{ m}^2/\text{g}$ 。

硅碳复合材料的比表面积 SSA 满足上述范围时，硅碳复合材料的比表面积大，材料的动力学性能较好，有利于提高电池的首次库伦效率。

在任意实施方式中，所述硅碳复合材料包括碳基体颗粒以及硅纳米颗粒，所述碳基体颗粒包括三维网络交联的孔结构；硅纳米颗粒的至少一部分设置于所述三维网络交联的孔结构中。

本申请的碳基体颗粒具有稳定的多孔骨架结构，支撑能力较强，表现为应力能力较高，且具有优异的机械性能和导电性；碳基体颗粒包括三维网络交联的孔结构，可供嵌入硅基纳米颗粒的空间较多，可以用于大量储硅，有效提高硅碳复合材料中硅的负载量。在碳基体颗粒与硅基纳米颗粒复合后，可以提高硅碳复合材料的导电性，同时缓解硅在脱嵌锂过程中的体积效应，且能够充分承受硅基纳米颗粒的应力变化，保证硅碳复合材料的结构稳定性，提高硅碳复合材料的循环稳定性和储锂能力。因此，在硅碳复合材料应用于二次电池时，能够提高二次电池的循环性能和能量密度。

在任意实施方式中，所述硅纳米颗粒包括硅氧化合物、预锂硅氧化合物、非晶硅、晶体硅和硅碳复合物中的一种或多种，可选为非晶硅。

在任意实施方式中，所述碳基体包括石墨、软碳和硬碳中的一种或多种。

在任意实施方式中，所述硅纳米颗粒在所述硅碳复合材料中的质量比大于等于 40%，可选为 40~60%。

本申请二次电池采用的负极材料通过采用包括具有三维网络交联孔结构的碳基材料实现了硅纳米颗粒在负极材料中高的负载量，使得硅碳复合材料具有高的容量，能够进一步提高电池的能量密度。

在任意实施方式中，所述硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 $P11 \text{ g/cm}^3$ 与所述硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 20 次粉压后测试的压实密度记 $P21 \text{ g/cm}^3$ 的比值满足： $1.00 < P21/P11 \leq 1.20$ ，可选地， $1.02 \leq P21/P11 \leq 1.10$ 。

当 $P21/P11$ 的比值满足上述范围时，硅碳复合材料在具有较高克容量的同时还具有较好的抗压性，提高了负极膜层的结构稳定性，从而使得含有该材料的二次电池在具有较高能量密度的同时兼顾较好的循环性能。

在任意实施方式中，所述硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 $P11 \text{ g/cm}^3$ 满足： $1.10 \leq P11 \leq 1.40$ ，可选地， $1.12 \leq P11 \leq 1.35$ 。

硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 $P11 \text{ g/cm}^3$ 满足上述范围时，负极膜层具有较高的压实密度，从而使得二次电池具有较高的能量密度。

在任意实施方式中，所述二次电池包括锂离子电池、钠离子电池、镁离子电池、钾离子电池中的至少一种。

本申请的第二方面提供一种用电装置，包括第一方面的二次电池。

附图说明

图 1 是本申请一实施方式的二次电池的示意图；

图 2 是图 1 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图；

图 3 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

附图标记说明：

1 二次电池；11 壳体；12 电极组件；13 盖板。

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的粘结剂、制备方法、电极、电池及用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明书的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步

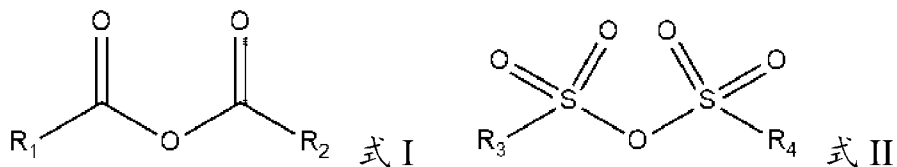
骤(c)可以任意顺序加入到所述方法,例如,所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c),也可包括步骤(a)、(c)和(b),也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明,本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式,也可以是封闭式。例如,所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分,也可以仅包括或包含列出的组分。

如果没有特别的说明,在本申请中,术语“或”是包括性的。举例来说,短语“A或B”表示“A,B,或A和B两者”。更具体地,以下任一条件均满足条件“A或B”:A为真(或存在)并且B为假(或不存在);A为假(或不存在)而B为真(或存在);或A和B都为真(或存在)。

随着二次电池应用范围的推广,对二次电池性能例如能量密度的要求逐步提升。硅基材料克容量高,是适用于高能量密度电池的负极材料。然而,硅基材料在充放电过程中体积膨胀率大,导致电池循环性能差。而且硅基材料相比于传统的碳基材料在生产制备过程中易于引入更多的表面基团,如硅基材料在酸处理时容易在其表面引入羧基或羟基,硅基材料在碱处理时容易在其表面引入氨基,表面基团的存在容易在电化学反应过程中生成质子氢,游离于界面处或电解液中。质子氢会对活性材料中的过渡金属产生刻蚀,也会加速对界面膜的刻蚀,进一步造成电池循环性能下降。

基于此,本申请的提供了一种二次电池,该二次电池包括:负极极片和电解液,负极极片包括具有三维网络交联孔结构的硅碳复合材料;电解液包含第一组分,所述第一组分包含式I或式II所示的化合物,



其中, R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地包括氟、氟取代的或未取代的 C_1 ~ C_{10} 饱和或不饱和烃基、 C_6 ~ C_{60} 芳基、羰基、羧基、酯基、腈

基、硅烷基、醚基中的至少一种，

可选地， R_1 与 R_2 连接以形成环状结构， R_3 与 R_4 连接以形成环状结构，环状结构任选地包含双键。

在本文中，术语“ $C_1 \sim C_{10}$ 饱和或不饱和烃基”是指具有 1 至 10 个碳原子的饱和或不饱和的碳氢基团。 $C_1 \sim C_{10}$ 饱和或不饱和烃基的非限制性示例可以包括甲基 (CH_3-)、乙基 (C_2H_5-)、异丙基 ($(CH_3)_2CH-$)、乙烯基 ($CH_2=CH-$)、丙炔基 ($HC \equiv CCH_2-$)、亚甲基 ($-CH_2-$)。

在本文中，术语“ $C_6 \sim C_{60}$ 芳基”是指具有 6 个至 60 个碳原子的碳环芳香体系的单价基团。

在本文中，“羰基”是指 >C=O 。

在本文中，“羧基”是指 —C(=O)OH 。

在本文中，“酯基”是指 —C(=O)OR ，其中，R 为 $C_1 \sim C_3$ 烃基。

在本文中，“氰基”是指 $\text{—C} \equiv \text{N}$ 。

在本文中，术语“硅烷基”是指 $-\text{Si}(R_1)(R_2)(R_3)$ 基团，其中， R_1 、 R_2 、 R_3 各自独立地选自氢、取代或未取代的 $C_1 \sim C_3$ 烷基。作为示例，硅烷基包括但不限于 $-\text{SiH}_3$ ， $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ 。

在本文中，“醚基”是指 $-\text{R}-\text{O}-\text{R}'$ ，其中，R 和 R' 为 $C_1 \sim C_3$ 烃基。

在本文中，术语“环状结构”是指分子中原子以环状排列的结构。环状结构的环数不受限制，作为示例，可以为 4 元环，5 元环，6 元环或 7 元环。

在本文中，述三维网络交联的孔结构通常是指在硅碳复合材料中，尤其是碳基体颗粒形成的孔结构中，存在两个或者多个孔相互联通或交错且相互共用孔容积的结构。

硅碳复合材料的孔结构可以采用本领域已知的设备和方法进行测试。例如，可以通过使用扫描电子显微镜（例如 ZEISS Sigma 300）进行测试。作为示例，可以按照如下步骤操作：首先将包含所述硅碳复合材料的负极极片裁成一定尺寸的待测样品（例如 $6\text{mm} \times 6\text{mm}$ ），用两片导电导热的薄片（如铜箔）将待测样品夹住，将待

测样品与薄片之间用胶（如双面胶）粘住固定，用一定质量（如 400g 左右）平整铁块压一定时间（如 1h），使待测样品与铜箔间缝隙越小越好，然后用剪刀将边缘剪齐，粘在具有导电胶的样品台上，样品略突出样品台边缘即可。然后将样品台装进样品架上锁好固定，打开氩离子截面抛光仪（例如 IB-19500CP）电源并抽真空（例如 10 Pa-4Pa），设置氩气流量（例如 0.15MPa）和电压（例如 8KV）以及抛光时间（例如 2 小时），调整样品台为摇摆模式开始抛光，抛光结束后，使用扫描电子显微镜（例如 ZEISS Sigma 300）得到待测样品的离子抛光断面形貌（CP）图片。

具有三维网络交联孔结构的硅碳复合材料具有稳定的多孔骨架、良好的机械强度，能够在负载高的硅含量的同时有效减少硅在充放电前后的体积变化。同时，电解液中第一组分可以有效清除电解液中的质子氢，抑制其对界面结构的破坏，提高界面稳定性，减少循环过程中的直流内阻（DCR）增长，改善电池循环寿命。

在一些实施方式中，硅碳复合材料的比表面积为 $SSA \text{ m}^2/\text{g}$ ，基于所述电解液的总质量计，所述第一组分的质量占比为 $EL \text{ g/g}$ ， $EL:SSA$ 为 0.0001~0.03，可选为 0.0004~0.01。

在一些实施方式中，硅碳复合材料的比表面积为 $SSA \text{ m}^2/\text{g}$ ，第一组分在电解液中的质量占比为 $EL \text{ g/g}$ ， $EL:SSA$ 可选为 0.0001、0.0002、0.0003、0.0004、0.0005、0.0006、0.0007、0.0008、0.0009、0.001、0.002、0.003、0.004、0.005、0.006、0.007、0.008、0.009、0.01、0.012、0.013、0.014、0.015、0.016、0.017、0.018、0.019、0.02、0.025 或 0.03 g/m^2 。

在本文中，比表面积 SSA 为本领域公知的含义，通常表面积以 m^2/g 的单位表示，可采用本领域已知的方法和仪器测试。例如可参照 GB/T 19587-2017，采用惰性气体（例如氮气）吸附比表面积分析测试方法测试，并用 BET (Brunauer Emmett Teller) 法计算得出，其中氮气吸附比表面积分析测试可以通过美国 Micromeritics 公司的 Tri-Star 3020 型比表面积孔径分析测试仪进行。

硅碳复合材料的比表面积越大，其表面官能团含量越高。当第

一组分在电解液中的质量占比与硅碳复合材料的比表面积 SSA 之间的比值 EL: SSA 满足上述范围时, 第一组分可以对硅碳复合材料界面处的质子氢起到有效地清除作用, 降低电池内阻, 提高电池的循环性能。

在一些实施方式中, 基于所述电解液的总质量计, 所述第一组分的质量占比为 EL g/g, 在硅碳复合材料的外周区域中, 硅碳复合材料中硅元素相对于硅碳复合材料总质量的质量百分含量为 B1, 其中, 硅碳复合材料的外周区域为从硅碳复合材料的外表面向硅碳复合材料内部延伸距离在 $r/2$ 以内的区域, r 表示硅碳复合材料的短径, EL: B1 为 0.001~0.1, 可选为 0.005~0.06。

硅元素含量可以通过发射光谱测试 (Inductively coupled plasma, ICP) 测定, 具体如下: 取硅碳复合材料作为样品, 用王水和氢氟酸 HF 对样品进行消解, 取 15min 消解的溶液和完全消解的溶液进行 ICP 测试, 45min 消解的溶液中硅含量为“硅碳复合材料的外周区域”硅含量。

可以采用三轴径表征法表征硅碳复合材料的粒子径, 具体表征方法如下: 在硅碳复合材料的平面投影图上测定长径 l 与短径 r , 在投影平面的垂直方向测定硅碳复合材料的厚度 h ; 也可以理解为将硅碳复合材料放置于与其相切的长方体中, 长方体的长边为 l , 短边为 r , 厚度为 h , 以此来反映硅碳复合材料的实际尺寸。

在一些实施方式中, 第一组分在电解液中的质量占比与硅碳复合材料中硅元素相对于硅碳复合材料总质量的质量百分含量 B1 之间的比值 EL: B1 可选为 0.001、0.002、0.003、0.004、0.005、0.006、0.007、0.008、0.009、0.01、0.02、0.03、0.04、0.05、0.06、0.07、0.08、0.09 或 0.1。

硅碳复合材料外周区域的硅元素相比于内部的硅元素在制备过程中更容易残留活性基团, 且其不容易受到碳骨架的束缚, 体积膨胀更为显著。当第一组分在电解液中的质量占比与硅碳复合材料中硅元素相对于硅碳复合材料总质量的质量百分含量 B1 之间的比值满足上述范围时, 有利于进一步减少质子氢对界面性能的影响, 从而

提高电池的循环稳定性。

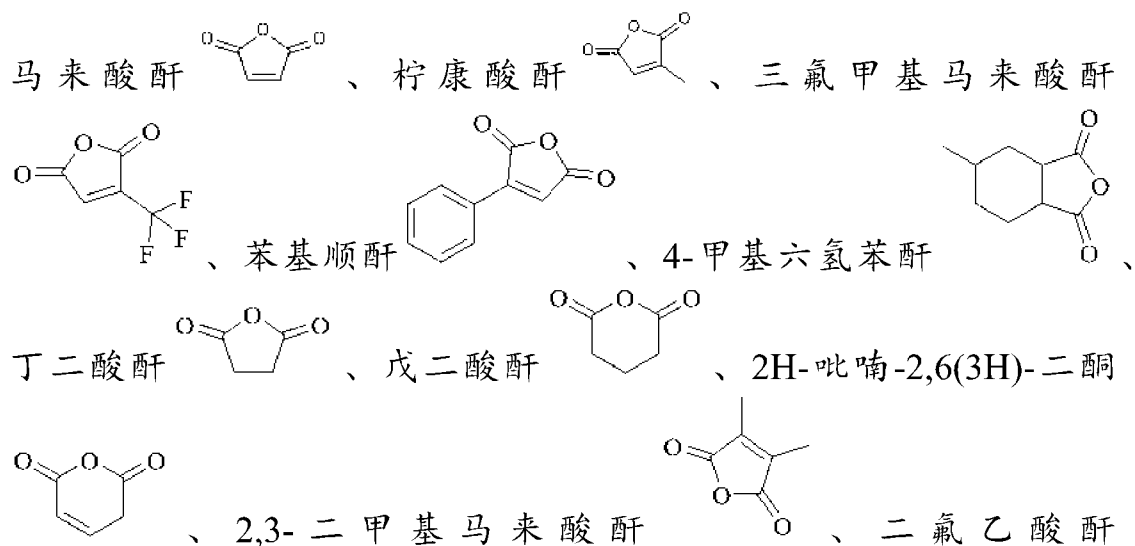
在一些实施方式中，基于所述电解液的总质量计，所述第一组分的质量占比为 EL g/g，硅碳复合材料中孔径大于 100nm 的孔的总孔容积为 V1 cm³/g，EL: V1 为 0.1~30，可优选为 2~15。

不同大小孔径的孔容积测试方法可以参考 GB/T 19587-2004，采用介孔孔径分布测试 BJH (Barret joyner Halenda)，在微-介孔模型下采用气体吸脱附方法测试并选取吸附支数据，测定并统计孔径大于 100nm 的孔的孔容积总和 V1。

在一些实施方式中，硅碳复合材料中孔径大于 100nm 的孔的总孔容积为 V1 cm³/g，第一组分在电解液中的质量占比 EL 与硅碳复合材料中孔径大于 100nm 的孔的总孔容积 V1 之间的比值 EL: V1 可选为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、1、2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12、13、14、15、16、17、18、19、20、21、22、23、24、25、26、27、28、29 或 30。

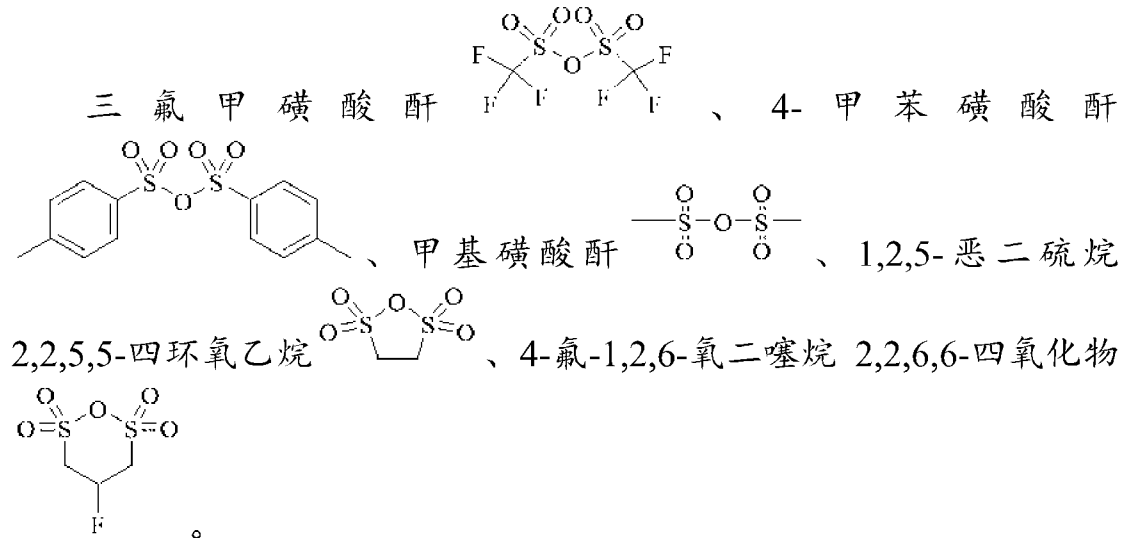
第一组分在电解液中的质量占比 EL 与硅碳复合材料中孔径大于 100nm 的孔的总孔容积 V1 之间的比值 EL: V1 满足上述范围时，第一组分容易进入硅碳复合材料的孔结构中，与其形成相互配合进一步降低电池内阻，提高电池的循环容量保持率。

在一些实施方式中，式 I 所示的化合物包括以下化合物的一种或多种：





式 II 所示的化合物包括以下化合物的一种或多种：



上述酸酐中的-O-键或=O 键容易与质子氢发生反应，抑制其对界面结构的破坏，构建稳定的电解液/电极界面，改善循环过程中的DCR 增长，提升电池的循环寿命和安全性。

在一些实施方式中，硅碳复合材料的外周区域中，硅碳复合材料的碳元素相对于硅碳复合材料总质量的质量百分含量 A1 与硅碳复合材料的硅元素相对于硅碳复合材料总质量的质量百分含量 B1 满足 $0.8 \leq B1/A1 \leq 2.5$ ，可选地， $1 \leq B1/A1 \leq 1.5$ 。

碳元素含量可以通过红外吸收法碳-硫含量分析，依据 GB/T20123-2006 测试标准测试，具体如下：取硅碳复合材料作为样品，测试 20min 时的碳含量为“硅碳复合材料的外周区域”碳含量。

在硅碳复合材料的外周区域中，硅碳复合材料的碳元素相对于硅碳复合材料总质量的质量百分含量 A1 与硅碳复合材料的硅元素相对于硅碳复合材料总质量的质量百分含量 B1 满足上述范围时，硅碳复合材料的孔结构中硅的质量相对较高，能够显著提高负极活性材料的容量，并且金属离子嵌入的电压较低，有利于金属离子的嵌入，从而提高二次电池的循环性能。同时，三维网络交联孔结构可以抑制循环过程中硅的体积膨胀，提高负极活性材料结构稳定性，从而

提高电池的循环性能。

在一些实施方式中，硅碳复合材料的碳元素相对于硅碳复合材料总质量的质量百分含量 A 沿从硅碳复合材料的几何中心向硅碳复合材料的外表面的方向具有减小趋势，硅碳复合材料的硅元素相对于硅碳复合材料总质量的质量百分含量 B 沿从硅碳复合材料的几何中心向硅碳复合材料的外表面的方向具有增大趋势。

由于硅碳复合材料可能为不规则形状的例子，硅碳复合材料的几何中心可以等同于与其相切的长方体的几何中心。由硅碳复合材料的几何中心至硅碳复合材料的外表面的方向上，碳元素的质量百分含量 A 逐渐减小，硅元素的质量百分含量 B 逐渐上升，硅碳复合材料的孔结构中硅的含量逐渐上升，硅的含量相对较高，可以显著提高负极活性材料的容量。且硅元素含量从外表面向中心不断增多使得硅材料表面活性官能团不断减少，碳基颗粒对硅元素膨胀的抑制作用愈发显著，从而进一步提高电池的容量发挥和循环性能。

在一些实施方式中，硅碳复合材料的比表面积 SSA 满足： $2 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{SSA} \leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ；可选地， $3 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{SSA} \leq 7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

在一些实施方式中，硅碳复合材料的比表面积 SSA 可选为 $2 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $4 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $5 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $7 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $8 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 或 $10 \text{ m}^2/\text{g}$ ，或者是上述任意两个数值组成的范围。

硅碳复合材料的比表面积 SSA 满足上述范围时，硅碳复合材料的比表面积大，材料的动力学性能较好。

在一些实施方式中，硅碳复合材料包括：碳基体颗粒以及硅纳米颗粒，碳基体颗粒包括三维网络交联的孔结构，硅纳米颗粒的至少一部分设置于三维网络交联的孔结构中。

本申请的碳基体颗粒具有稳定的多孔骨架结构，支撑能力较强，表现为应力能力较高，且具有优异的机械性能和导电性；碳基体颗粒包括三维网络交联的孔结构，可供嵌入硅基纳米颗粒的空间较多，可以用于大量储硅，有效提高硅碳复合材料中硅的负载量。在碳基体颗粒与硅基纳米颗粒复合后，可以提高硅碳复合材料的导电性，同时缓解硅在脱嵌锂过程中的体积效应，且能够充分承受硅基纳米

颗粒的应力变化，保证硅碳复合材料的结构稳定性，提高硅碳复合材料的循环稳定性和储锂能力。因此，在硅碳复合材料应用于二次电池时，能够提高二次电池的循环性能和能量密度。

在一些实施方式中，硅纳米颗粒包括硅氧化合物、非晶硅、晶体硅和硅碳复合物中的一种或多种，可选为非晶硅。

在一些实施方式中，碳基体包括石墨、软碳和硬碳中的一种或多种。

在一些实施方式中，硅纳米颗粒在硅碳复合材料中的质量比大于等于 40%，可选为 40~60%。

在一些实施方式中，硅纳米颗粒在硅碳复合材料中的质量比可选为 40%、45%、50%、55%或 60%。

硅纳米颗粒在硅碳复合材料中的质量可以采用本领域已知的方法和设备测试，例如可参考 EPA 6010D-2014 标准进行测定；具体地，可以采用 ICP-OES（元素分析-电感耦合等离子体发射光谱法）测试，先将待测固体用强酸溶解为液体，随后通过雾化的方式将液体引入 ICP 光源，进一步待测气态原子在强磁场中发生电离和激发后，由激发态恢复到基态；在上述过程中释放能量并被记录为不同的特征谱线，进行痕量元素定量分析。

本申请二次电池采用的负极材料通过采用包括具有三维网络交联孔结构的碳基材料实现了硅纳米颗粒在负极材料中高的负载量，使得硅碳复合材料具有高的容量，能够进一步提高电池的能量密度。

在一些实施方式中，硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 $P11 \text{ g/cm}^3$ 与硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 20 次粉压后测试的压实密度 $P21 \text{ g/cm}^3$ 的比值满足： $1.00 < P21/P11 \leq 1.20$ ，可选地， $1.02 \leq P21/P11 \leq 1.10$ 。

当 $P21/P11$ 的比值满足上述范围时，硅碳复合材料在具有较高克容量的同时还具有较好的抗压性，提高了负极膜层的结构稳定性，从而使得含有该材料的二次电池在具有较高能量密度的同时兼顾较好的循环性能。

在一些实施方式中，硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1

次粉压后测试的粉体压实密度 P_{11} g/cm³ 满足: $1.10 \leq P_{11} \leq 1.40$, 可选地, $1.12 \leq P_{11} \leq 1.35$ 。

硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 P_{11} g/cm³ 满足上述范围时, 负极膜层具有较高的压实密度, 从而使得二次电池具有较高的能量密度。

在一些实施方式中, 二次电池包括负极极片, 负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层, 所述负极膜层包括负极活性材料。

作为示例, 负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面, 负极膜层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

在一些实施方式中, 所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如, 作为金属箔片, 可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料(铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等)形成在高分子材料基材(如聚丙烯(PP)、聚对苯二甲酸乙二醇酯(PET)、聚对苯二甲酸丁二醇酯(PBT)、聚苯乙烯(PS)、聚乙烯(PE)等的基材)上而形成。

在一些实施方式中, 负极膜层还可选地包括粘结剂。所述粘结剂可选自丁苯橡胶(SBR)、聚丙烯酸(PAA)、聚丙烯酸钠(PAAS)、聚丙烯酰胺(PAM)、聚乙烯醇(PVA)、海藻酸钠(SA)、聚甲基丙烯酸(PMAA)及羧甲基壳聚糖(CMCS)中的至少一种。

在一些实施方式中, 负极膜层还可选地包括导电剂。导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中, 负极膜层还可选地包括其他助剂, 例如增稠剂(如羧甲基纤维素钠(CMC-Na))等。

在一些实施方式中, 可以通过以下方式制备负极极片: 将上述用于制备负极极片的组分, 例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂(例如去离子水)中, 形成负极浆料; 将

负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

在一些实施方式中，二次电池包括正极极片，正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，所述正极膜层包括本申请第一方面的正极活性材料。

作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

在一些实施方式中，所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在一些实施方式中，正极活性材料可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物（如 LiCoO_2 ）、锂镍氧化物（如 LiNiO_2 ）、锂锰氧化物（如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 ）、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物（如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{333} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{523} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{211} ）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{622} ）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{811} ）、锂镍钴铝氧化物（如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂（如 LiFePO_4 （也可以

简称为 LFP))、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂 (如 LiMnPO_4)、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

在一些实施方式中, 正极活性材料为富镍材料, 镍元素在正极活性材料过渡金属中的摩尔比例高于 85%。

在一些实施方式中, 正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例, 所述粘结剂可以包括聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

在一些实施方式中, 正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例, 所述导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中, 可以通过以下方式制备正极极片: 将上述用于制备正极极片的组分, 例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂 (例如 N-甲基吡咯烷酮) 中, 形成正极浆料; 将正极浆料涂覆在正极集流体上, 经烘干、冷压等工序后, 即可得到正极极片。

在一些实施方式中, 二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制, 可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

在一些实施方式中, 隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜, 也可以是多层复合薄膜, 没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时, 各层的材料可以相同或不同, 没有特别限制。

在一些实施方式中, 二次电池包括锂离子电池、钠离子电池、镁离子电池、钾离子电池中的至少一种。

本申请的一个实施方式中, 提供一种用电装置, 包括任意实施方式的二次电池。

本申请对二次电池的形状没有特别的限制, 其可以是圆柱形、

方形或其他任意的形状。例如，图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 1。

在一些实施方式中，参照图 2，外包装可包括壳体 11 和盖板 13。其中，壳体 11 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 11 具有与容纳腔连通的开口，盖板 13 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 12。电极组件 12 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 12 中。二次电池 1 所含电极组件 12 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

用电装置包括本申请提供的二次电池。二次电池可以用作用电装置的电源，也可以用作用电装置的能量存储单元。用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

图 3 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

实施例

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

一、二次电池

实施例 1

(1)、硅碳复合材料的制备

提供包含硅前驱体的气体至具有三维网络交联孔结构的碳基体颗粒；通过化学气相沉积，由所述硅前驱体生成附着于所述碳基体颗粒上的硅纳米颗粒，得到硅碳复合材料。硅前驱体为硅烷，碳基体为硬碳。

(2)、负极极片的制备

将负极活性材料（硅碳复合材料）、导电炭黑、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)、粘结剂丁苯橡胶乳液(SBR)按 96.5: 1.0: 1.0: 1.5 重量比在适量的去离子水中充分搅拌混合，使其形成均匀的负极浆料；将负极浆料涂覆于负极集流体上，经烘干等工序后，得到负极极片。

(3)、正极极片的制备

采用厚度为 8 μ m 的铝箔作为正极集流体。将正极活性材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ (NCM_{811})，导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按重量比为 93:2:5 溶于溶剂 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中，充分搅拌混合均匀后得到正极浆料；之后将正极浆料均匀涂覆于正极集流体上，再经过烘干、冷压、分切，得到正极极片。

(4)、电解液的制备

将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)按照按体积比 1:1:1 进行混合得到有机溶剂，接着将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于混合后的有机溶剂中，再加入 1wt% 丁二酸酐作为添加剂，配制成锂盐浓度为 1 mol/L 的电解液。

(5)、隔离膜

以聚丙烯膜作为隔离膜。

(6)、电池的制备

将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯，给裸电芯焊接极耳，并将裸电芯装入铝壳中，并在 80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘烤除水，随即注入电解液并封口，得到不带电的电池。不带电的电池再依次经过静置、热冷压、化成、整形、容量测试等工序，获得实施例 1 的锂离子电池产品。

实施例 2-6 中调整了电解液添加剂种类，其他制备方法同实施例 1，具体参数见表 1。

实施例 7-10 中调整了电解液添加剂的含量，其他制备方法同实施例 1，具体参数见表 1。

实施例 11-14 中调整了硅碳复合材料中硅基颗粒的沉积位置，以调整 EL: B1 的比值，具体参数如表 1 所示。

实施例 15-18

实施例 15-18 的电池的制备方法与实施例 1 相似，但是调整了硅碳复合材料中大小孔的比例，以调整 EL: V1 的比值。

对比例 1

对比例 1 的电池的制备方法与实施例 1 相似，但是不在电解液中加入第一组分。

对比例 2

对比例 2 的电池的制备方法与实施例 1 相似，但是对比例 2 的碳基体颗粒的孔结构为蜂窝状孔结构。

对比例 3

对比例 3 的电池的制备方法与实施例 2 相似，但是对比例 3 的碳基体颗粒的孔结构为蜂窝状孔结构。

对比例 4

对比例 4 的电池的制备方法与实施例 2 相似，但是对比例 4 的碳基体颗粒的孔结构为蜂窝状孔结构。

二、测试方法

1、硅碳复合材料

1) 硅碳复合材料的结构表征

硅碳复合材料的孔结构可以采用本领域已知的设备和方法进行测试。例如，可以通过使用扫描电子显微镜（例如 ZEISS Sigma 300）进行测试。作为示例，可以按照如下步骤操作：首先将包含所述硅碳复合材料的负极极片裁成一定尺寸的待测样品（例如 6mm×6mm），用两片导电导热的薄片（如铜箔）将待测样品夹住，将待测样品与薄片之间用胶（如双面胶）粘住固定，用一定质量（如

400g 左右)平整铁块压一定时间(如 1h),使待测样品与铜箔间缝隙越小越好,然后用剪刀将边缘剪齐,粘在具有导电胶的样品台上,样品略突出样品台边缘即可。然后将样品台装进样品架上锁好固定,打开氩离子截面抛光仪(例如 IB-19500CP)电源并抽真空(例如 10 Pa-4Pa),设置氩气流量(例如 0.15MPa)和电压(例如 8KV)以及抛光时间(例如 2 小时),调整样品台为摇摆模式开始抛光,抛光结束后,使用扫描电子显微镜(例如 ZEISS Sigma 300)得到待测样品的离子抛光断面形貌(CP)图片。

2) 硅碳复合材料的比表面积 SSA

依据 GB/T19587-2017 测试标准采用气体吸附法测试比表面积,具体如下:取硅碳复合材料作为样品,样品管浸没在-196℃液氮中,在 0.05-0.30 相对压力下测定不同压力下氮气在固体表面的吸附量,基于 BET 多层吸附理论及其公式求得试样单分子层吸附量,从而计算出负极活性材料的比表面积。

BET 的计算公式如下:

$$\frac{P/P_0}{n_a(1-P/P_0)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P_0}$$

式中, n_a —被吸附气体的量,单位 mol/g; p/p_0 —相对压力;
 n_m —单分子层吸附量; C 表示修订参数,其用于限制吸附剂表面上的吸附层的数量。

3) 硅碳复合材料的孔径

气体吸附法测试孔径,依据 GB/T19587-2017& GB/T21650.2-2008 测试标准测试,具体如下:取硅碳复合材料作为样品,将样品管浸没在-196℃液氮中,氮气在 0-1 的相对压力下吸附在待测材料上,基于各级孔径的体积与相应分压下的关系图来表征多孔材料的孔径分布。

4) 粉体压实密度

参照 GB/T 24533-2009,使用电子压力试验机(如 UTM7305)测试:将一定质量 G 的待测粉末样品放于压实专用模具上(底面积

S)，设置不同压力（本申请中可采用 20000N 或 50000N），保压 20s，卸除压力，等待 10s，在设备上读出该压力下粉末压 5 实后的厚度 H，计算可得该压力下的压实密度，材料在该压力下的压实密度 $=G/(H*S)$ 。

5) 硅碳复合材料中硅、碳元素分布表征

采用能谱法离子抛光断面元素分析，依据 GB-T17359-2012 测试标准，测试颗粒断面的元素分布。

6) 硅碳复合材料中硅元素含量测试

采用发射光谱测试（Inductively coupled plasma, ICP）测定硅元素含量，具体 10 如下：取硅碳复合材料作为样品，用王水和氢氟酸 HF 对样品进行消解，取 15min 消解的溶液和完全消解的溶液进行 ICP 测试，45min 消解的溶液中硅含量为“硅碳复合材料的外周区域”硅含量，完全和 1h 消解的溶液中硅含量的差值为“硅碳复合材料的中心区域”硅含量。

7) 硅碳复合材料中碳元素含量测试 15

红外吸收法碳-硫含量分析，依据 GB/T20123-2006 测试标准测试，具体如下：取硅碳复合材料作为样品，测试 20min 时的碳含量为“硅碳复合材料的外周区域”碳含量，测试 20min 和测试结束时的碳含量的差值为“硅碳复合材料的外周区域”碳含量。

8) 硅碳复合材料的短径 r 测试

依据三轴表征法测定短径 r，具体如下：在硅碳复合材料的平面投影图上测定短径 r。

实施例 2-6

实施例 2-6 的电池的制备方法与实施例 1 相似，但是调整了添加剂的种类，具体参数如表 1 所示。

实施例 7-10

实施例 7-10 的电池的制备方法与实施例 1 相似，但是调整了硅碳复合材料的比表面积为 SSA 与第一组分在电解液中的质量占比 EL 之间的比 EL: SSA，具体参数如表 1 所示。

实施例 11-14

实施例 11-14 的电池的制备方法与实施例 1 相似，但是调整了硅碳复合材料中硅元素相对于硅碳复合材料总质量的质量百分含量 B1 与第一组分在电解液中的质量占比 EL 之间的比 EL: B1。

实施例 15-18

实施例 15-18 的电池的制备方法与实施例 1 相似，但是调整了硅碳复合材料中孔径大于 100nm 的孔的总孔容积 V1 与第一组分在电解液中的质量占比 EL 之间的比 EL: V1。

对比例 1

对比例 1 的电池的制备方法与实施例 1 相似，但是不在电解液中加入第一组分。

对比例 2

对比例 2 的电池的制备方法与实施例 1 相似，但是对比例 2 的碳基体颗粒的孔结构为蜂窝状孔结构。

对比例 3

对比例 3 的电池的制备方法与实施例 2 相似，但是对比例 3 的碳基体颗粒的孔结构为蜂窝状孔结构。

对比例 4

对比例 4 的电池的制备方法与实施例 3 相似，但是对比例 4 的碳基体颗粒的孔结构为蜂窝状孔结构。

2、电池性能

1) 室温循环容量保持率

在 25°C 下，将各实施例和对比例制备得到的二次电池以 0.5 C 倍率恒流充电至充电截止电压 4.25V，之后恒压充电至电流 $\leq 0.05C$ ，静置 5min，再以 0.33 C 倍率恒流放电至放电截止电压 2V，静置 5min，此为一个充放电循环。按照此方法对电池进行循环充放电测试，计算锂离子电池循环 800 次后的容量保持率。

2)、电池内阻

在 25°C 下，将各实施例和对比例制备得到的锂离子电池和 25°C 循环 800 次后的锂离子电池以 1C 恒流充电至 4.3V。然后，以 4.3V 恒压充电至电流小于 0.05C，然后再以 1C 放电 30min，即将电池的

电量调整到 50%SOC。然后，将 TH2523A 交流内阻测试仪的正负表笔分别接触电池的正负极，通过内阻测试仪读取电池的内阻值，分别记为初始电池内阻 ($\text{m}\Omega$) 和循环 800 次后电池内阻 ($\text{m}\Omega$)。

三、各实施例、对比例测试结果分析

按照上述方法分别制备各实施例和对比例的二次电池，并测量各项参数，结果见下表 1。

表 1

序号	负极活性材料	电解液添加剂	EL/SS A	EL/B1	EL/V1	循环800次后的容量保持率	初始内阻 (mΩ)	循环800次后的内阻 (mΩ)
实施例1	三维网络交联结构	丁二酸酐	0.003	0.020	6	53%	1309	2423
实施例2	三维网络交联结构	柠康酸酐	0.003	0.020	6	49%	1426	2553
实施例3	三维网络交联结构	马来酸酐	0.003	0.020	6	51%	1412	2561
实施例4	三维网络交联结构	戊二酸酐	0.003	0.020	6	49%	1445	2555
实施例5	三维网络交联结构	三氟甲磺酸酐	0.003	0.020	6	48%	1443	2561
实施例6	三维网络交联结构	4-氟-1,2,6-氧二噻烷2,2,6,6-四氧化物	0.003	0.020	6	50%	1442	2567
实施例7	三维网络交联结构	丁二酸酐	0.0001	0.001	0.2	35%	1511	3111
实施例8	三维网络交联结构	丁二酸酐	0.0004	0.003	0.8	41%	1498	2956
实施例9	三维网络交联结构	丁二酸酐	0.01	0.067	20	42%	1489	2954
实施例10	三维网络交联结构	丁二酸酐	0.015	0.100	30	36%	1513	3122
实施例11	三维网络交联结构	丁二酸酐	0.003	0.001	6	43%	1456	2765
实施例12	三维网络交联结构	丁二酸酐	0.003	0.100	6	44%	1458	2755
实施例13	三维网络交联结构	丁二酸酐	0.003	0.005	6	52%	1323	2456
实施例14	三维网络交联结构	丁二酸酐	0.003	0.060	6	52%	1312	2435
实施例15	三维网络交联结构	丁二酸酐	0.003	0.020	0.1	44%	1459	2765
实施例16	三维网络交联结构	丁二酸酐	0.003	0.020	30	45%	1458	2751
实施例17	三维网络交联结构	丁二酸酐	0.003	0.020	2	50%	1432	2562
实施例18	三维网络交联结构	丁二酸酐	0.003	0.020	15	52%	1322	2434
对比例1	三维网络交联结构	/	/	/	/	20%	1543	3510
对比例2	蜂窝状孔结构	丁二酸酐	0.003	0.020	6	15%	1832	3921
对比例3	蜂窝状孔结构	柠康酸酐	0.003	0.020	6	14%	1835	4001
对比例4	蜂窝状孔结构	马来酸酐	0.003	0.020	6	16%	1842	4012

根据表 1 的结果可知，实施例 1-18 的电池的负极活性材料为三维网络交联孔结构的硅碳复合材料，并且电解液包含式 I 或式 II 所示化合物，相比于对比例 1 中负极活性材料为蜂窝状孔结构的硅碳

复合材料且电解液不包含式 I 或式 II 所示化合物的电池以及对比例 2-4 中负极活性材料为蜂窝状孔结构的硅碳复合材料且电解液包含式 I 或式 II 所示化合物的电池，实施例 1-18 的电池表现出更低的内阻，更高的循环容量保持率。

对比例中负极为蜂窝状孔结构的硅碳复合材料，硅颗粒不容易沉积在蜂窝状孔结构的内部，因此，蜂窝孔状结构的硅碳复合材料中硅基颗粒的质量含量低，仅为 7%，且硅元素集中于复合材料的表面分布，碳基体难以起到限制硅基颗粒膨胀的作用，电池的循环性能差。

从实施例 8-9 与实施例 7、10 的对比可见，控制第一组分在电解液中的质量占比 EL 与硅碳复合材料的比表面积之间的比值 EL:SSA 在 0.0004~0.01 的范围内，有利于进一步降低电池内阻，提高电池的循环容量保持率。

从实施例 11-14 可见，进一步控制 EL: B1 在 0.005~0.06 范围内，电池的循环容量保持率会进一步提高。

从实施例 14-17 可见，进一步使得 EL: V1 在 2~15 cm³/g 范围内，电池的循环容量保持率会进一步提高。

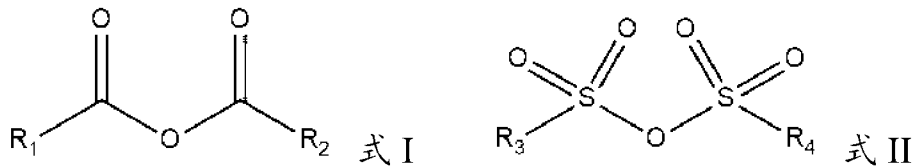
需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围之内。

权利要求书

1、一种二次电池，其特征在于，包括

负极极片，所述负极极片包括具有三维网络交联孔结构的硅碳复合材料；和

电解液，所述电解液包含第一组分，所述第一组分包含式 I 或式 II 所示的化合物，



其中， R_1 、 R_2 、 R_3 、 R_4 各自独立地包括氟、氟取代的或未取代的 $C_1\sim C_{10}$ 饱和或不饱和烃基、 $C_6\sim C_{60}$ 芳基、羰基、羧基、酯基、氰基、硅烷基、醚基中的至少一种，

可选地， R_1 与 R_2 连接以形成环状结构， R_3 与 R_4 连接以形成环状结构，环状结构任选地包含双键。

2、根据权利要求 1 所述的二次电池，其特征在于，

所述硅碳复合材料的比表面积为 $SSA\text{ m}^2/\text{g}$ ，

基于所述电解液的总质量计，所述第一组分的质量占比为 $EL\text{ g/g}$ ，

$EL: SSA$ 为 $0.0001\sim 0.015$ ，可选为 $0.0004\sim 0.01$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其特征在于，

基于所述电解液的总质量计，所述第一组分的质量占比为 $EL\text{ g/g}$ ，

在所述硅碳复合材料的外周区域中，所述硅碳复合材料中硅元素相对于所述硅碳复合材料总质量的质量百分含量为 $B1$ ，其中，所述硅碳复合材料的外周区域为从所述硅碳复合材料的外表面向所述硅碳复合材料内部延伸距离在 $r/2$ 以内的区域， r 表示所述硅碳复合材料的短径，

EL: B1 为 0.001~0.1, 可选为 0.005~0.06。

4、根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的二次电池, 其特征在于, 所述硅碳复合材料中孔径大于 100nm 的孔的总孔容积为 $V1 \text{ cm}^3/\text{g}$, 基于所述电解液的总质量计, 所述第一组分的质量占比为 EL g/g, EL: $V1$ 为 0.1~30, 可选为 2~15。

5、根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的二次电池, 其特征在于, 所述式 I 所示的化合物包括以下化合物的一种或多种:

马来酸酐、柠康酸酐、三氟甲基马来酸酐、苯基顺酐、4-甲基六氢苯酐、丁二酸酐、戊二酸酐、2H-吡喃-2,6(3H)-二酮、2,3-二甲基马来酸酐、二氟乙酸酐、苯甲酸酐;

所述式 II 所示的化合物包括以下化合物的一种或多种:

三氟甲磺酸酐、4-甲苯磺酸酐、甲基磺酸酐、1,2,5-恶二硫烷 2,2,5,5-四环氧乙烷、4-氟-1,2,6-氧二噻烷-2,2,6,6-四氧化物。

6、根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的二次电池, 其特征在于, 在所述硅碳复合材料的外周区域中, 所述硅碳复合材料的碳元素相对于所述硅碳复合材料总质量的质量百分含量 $A1$ 与所述硅碳复合材料的硅元素相对于所述硅碳复合材料总质量的质量百分含量 $B1$ 满足 $0.8 \leq B1/A1 \leq 2.5$, 可选地, $1 \leq B1/A1 \leq 1.5$ 。

7、根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的二次电池, 其特征在于, 所述硅碳复合材料的碳元素相对于所述硅碳复合材料总质量的质量百分含量 A 沿从所述硅碳复合材料的几何中心向所述硅碳复合材料的外表面的方向具有减小趋势, 所述硅碳复合材料的硅元素相对于所述硅碳复合材料总质量的质量百分含量 B 沿从所述硅碳复合材料的几何中心向所述硅碳复合材料的外表面的方向具有增大趋势。

8、根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的二次电池, 其特征在于,

所述硅碳复合材料的比表面积 SSA 满足： $2 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{SSA} \leq 10 \text{ m}^2/\text{g}$ ；可选地， $3 \text{ m}^2/\text{g} \leq \text{SSA} \leq 7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

9、根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述硅碳复合材料包括：碳基体颗粒，所述碳基体颗粒包括三维网络交联的孔结构；以及硅纳米颗粒，其至少一部分设置于所述三维网络交联的孔结构中。

10、根据权利要求 9 所述的二次电池，其特征在于，所述硅纳米颗粒包括硅氧化合物、非晶硅、晶体硅和硅碳复合物中的一种或多种，可选为非晶硅。

11、根据权利要求 9 或 10 所述的二次电池，其特征在于，所述碳基体包括石墨、软碳和硬碳中的一种或多种。

12、根据权利要求 9 至 11 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述硅纳米颗粒在所述硅碳复合材料中的质量比大于等于 40 %，可选为 40~60 %。

13、根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 $P11 \text{ g/cm}^3$ 与所述硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 20 次粉压后测试的压实密度记 $P21 \text{ g/cm}^3$ 的比值满足： $1.00 < P21/P11 \leq 1.20$ ，可选地， $1.02 \leq P21/P11 \leq 1.10$ 。

14、根据权利要求 1 至 13 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述硅碳复合材料在 20000 N 的作用力下经过 1 次粉压后测试的粉体压实密度 $P11 \text{ g/cm}^3$ 满足： $1.10 \leq P11 \leq 1.40$ ，可选地， $1.12 \leq P11 \leq 1.35$ 。

15、根据权利要求 1 至 14 中任一项所述的二次电池，其特征在于，所述二次电池包括锂离子电池、钠离子电池、镁离子电池、钾离子电池中的至少一种。

16、一种用电装置，其特征在于，包括权利要求 1 至 15 中任一项所述的二次电池。

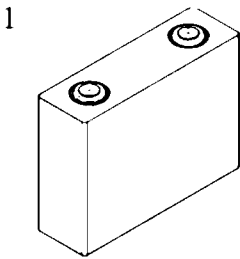


图 1

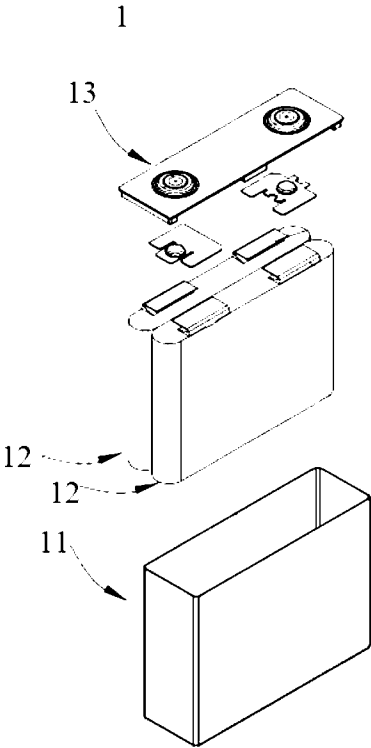


图 2

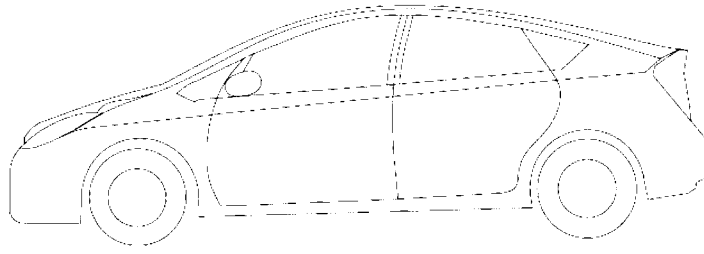


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/085557

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0567(2010.01)i; H01M10/0564(2010.01)i; H01M4/36(2006.01)i; H01M4/38(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)

IPC: 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; CNKI; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT: 电解液, 硅碳, 三维, 网格, 网络, 立体, 孔, 酸酐, 顺酐, 苯酐, 磷酸酐, 四环氧乙烷, 氧二噻烷, 3D, triaxiality, three dimensional, solid, grid+, electrolyte, silicon, carbon, anhydride, phenyl, sulfonic acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 114245943 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 March 2022 (2022-03-25) description, paragraphs [0023]-[0098]	1-16
Y	CN 115732759 A (NINGDE GUOTAI HUARONG NEW MATERIAL CO., LTD.) 03 March 2023 (2023-03-03) description, paragraphs [0007]-[0099]	1-16
Y	CN 105186032 A (DONGUAN KAXIN BATTERY MATERIAL CO., LTD.) 23 December 2015 (2015-12-23) description, paragraphs [0006]-[0022]	1-16
Y	CN 110931871 A (THE BATTERY RESEARCH INSTITUTE OF HENAN CO., LTD. et al.) 27 March 2020 (2020-03-27) description, paragraphs [0004]-[0020]	1-16
Y	CN 111082145 A (ZHUHAI SMOOTHWAY ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 28 April 2020 (2020-04-28) description, paragraphs [0004]-[0020]	1-16



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“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

27 October 2023

Date of mailing of the international search report

06 November 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/085557

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 112002944 A (TIANMU LAKE INSTITUTE OF ADVANCED ENERGY STORAGE TECHNOLOGIES CO., LTD.) 27 November 2020 (2020-11-27) description, paragraphs [0005]-[0026]	1-16
Y	CN 113410518 A (SUNWODA ELECTRIC VEHICLE BATTERY CO., LTD.) 17 September 2021 (2021-09-17) description, paragraphs [0006]-[0019]	1-16
Y	CN 106848269 A (NATIONAL CENTER FOR NANOSCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 June 2017 (2017-06-13) description, paragraphs [0009]-[0045]	1-16

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/085557

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114245943	A	25 March 2022	WO	2021127996	A1	01 July 2021
				EP	3930049	A1	29 December 2021
				US	2022059867	A1	24 February 2022
				EP	3930049	A4	04 May 2022
				KR	20220064394	A	18 May 2022
				EP	3930049	B1	22 February 2023
				ES	2940776	T3	11 May 2023
				EP	4181264	A1	17 May 2023
				IN	202217017562	A	01 April 2022
CN	115732759	A	03 March 2023	None			
CN	105186032	A	23 December 2015	None			
CN	110931871	A	27 March 2020	None			
CN	111082145	A	28 April 2020	CN	111082145	B	12 July 2022
CN	112002944	A	27 November 2020	CN	112002944	B	29 April 2022
CN	113410518	A	17 September 2021	CN	113410518	B	28 October 2022
CN	106848269	A	13 June 2017	CN	106848269	B	23 October 2018

A. 主题的分类		
H01M10/0567(2010.01)i; H01M10/0564(2010.01)i; H01M4/36(2006.01)i; H01M4/38(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)		
IPC: 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;CNKI;VEN;WOTXT;EPTXT;USTXT: 电解质, 硅碳, 三维, 网格, 网络, 立体, 孔, 酸酐, 顺酐, 苯酐, 磺酸酐, 四环氧乙烷, 氧二噻烷, 3D, triaxiality, three dimensional, solid, grid+, electrolyte, silicon, carbon, anhydride, phenyl, sulfonic acid		
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 114245943 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2022年3月25日 (2022 - 03 - 25) 说明书第[0023]-[0098]段	1-16
Y	CN 115732759 A (宁德国泰华荣新材料有限公司) 2023年3月3日 (2023 - 03 - 03) 说明书第[0007]-[0099]段	1-16
Y	CN 105186032 A (东莞市凯欣电池材料有限公司) 2015年12月23日 (2015 - 12 - 23) 说明书第[0006]-[0022]段	1-16
Y	CN 110931871 A (河南电池研究院有限公司 等) 2020年3月27日 (2020 - 03 - 27) 说明书第[0004]-[0020]段	1-16
Y	CN 111082145 A (珠海市赛纬电子材料股份有限公司) 2020年4月28日 (2020 - 04 - 28) 说明书第[0004]-[0020]段	1-16
Y	CN 112002944 A (天目湖先进储能技术研究院有限公司) 2020年11月27日 (2020 - 11 - 27) 说明书第[0005]-[0026]段	1-16
Y	CN 113410518 A (欣旺达电动汽车电池有限公司) 2021年9月17日 (2021 - 09 - 17) 说明书第[0006]-[0019]段	1-16
☒ 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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		国际检索报告邮寄日期
2023年10月27日		2023年11月6日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		胡彦玲
		电话号码 (+86) 0512-88995664

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 106848269 A (国家纳米科学中心) 2017年6月13日 (2017 - 06 - 13) 说明书第[0009]-[0045]段	1-16

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/085557

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	114245943	A	2022年3月25日	WO	2021127996	A1	2021年7月1日
				EP	3930049	A1	2021年12月29日
				US	2022059867	A1	2022年2月24日
				EP	3930049	A4	2022年5月4日
				KR	20220064394	A	2022年5月18日
				EP	3930049	B1	2023年2月22日
				ES	2940776	T3	2023年5月11日
				EP	4181264	A1	2023年5月17日
				IN	202217017562	A	2022年4月1日
CN	115732759	A	2023年3月3日	无			
CN	105186032	A	2015年12月23日	无			
CN	110931871	A	2020年3月27日	无			
CN	111082145	A	2020年4月28日	CN	111082145	B	2022年7月12日
CN	112002944	A	2020年11月27日	CN	112002944	B	2022年4月29日
CN	113410518	A	2021年9月17日	CN	113410518	B	2022年10月28日
CN	106848269	A	2017年6月13日	CN	106848269	B	2018年10月23日