

(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
2023年7月6日 (06.07.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/124737 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/58 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/135736
- (22) 国际申请日: 2022年12月1日 (01.12.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202111665252.2 2021年12月31日 (31.12.2021) CN
- (71) 申请人: 贝特瑞新材料集团股份有限公司(BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。
- (72) 发明人: 车宗洲(CHE, Zongzhou); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术

工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。 何鹏(HE, Peng); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。 肖称茂(XIAO, Chengmao); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。 郭锸明(GUO, Eming); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。 任建国(REN, Jianguo); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。 贺雪琴(HE, Xueqin); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM-ION BATTERY

(54) 发明名称: 负极材料及其制备方法、锂离子电池

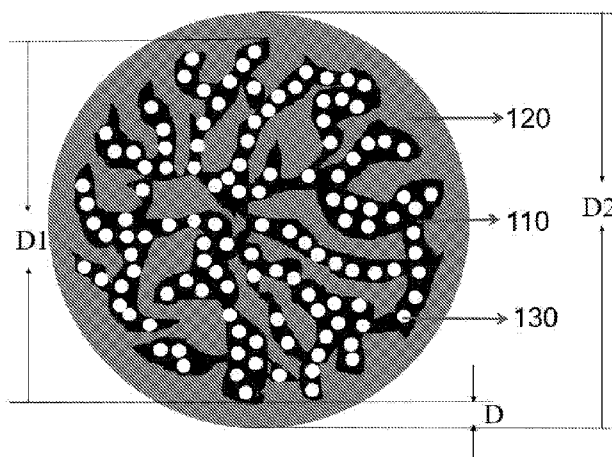


图 1

(57) Abstract: The present application relates to a negative electrode material and a preparation method therefor, and a lithium-ion battery, which belong to the technical field of energy storage materials. The negative electrode material comprises an $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ material, a carbon material, and nanometer silicon, wherein the $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ material and the carbon material are both of a network structure, and each independently form a first framework and a second framework in the negative electrode material, and the first framework and the second framework are intertwined with each other; and nanometer silicon is distributed in a matrix or/and on the surface of the $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ material. In the $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ material, the values of x and y conform to charge balance, and M comprises, in addition to Li, a metal element which can reduce an oxide of silicon. The negative electrode material has a relatively good conductivity, a more stable structure, a relatively low volume expansion, a relatively high conductivity, a relatively high initial effect, and an excellent rate capability.



WO 2023/124737 A1

技术工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (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, 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, 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, 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))。

(57) 摘要: 本申请涉及一种负极材料及其制备方法、锂离子电池, 属于储能材料技术领域。该负极材料包括 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料、碳材料以及纳米硅, 所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料和所述碳材料均呈网络结构, 其在所述负极材料中各自独立地形成第一骨架和第二骨架, 所述第一骨架和所述第二骨架相互交缠, 所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料基质内或/和表面分布有所述纳米硅; 其中, 所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料中, x 、 y 的取值符合电荷平衡, M 包括除 Li 以外的能够还原硅氧化物的金属元素。该负极材料的导电性较佳, 结构更加稳定, 并具有较低的体积膨胀、较高的导电性、首效以及优异的倍率性能。

负极材料及其制备方法、锂离子电池

本申请要求于 2021 年 12 月 31 日提交中国专利局、申请号为 2021116652522、申请名称为“负极材料及其制备方法、锂离子电池”的中国专利的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及储能材料技术领域，且特别涉及一种负极材料及其制备方法、锂离子电池。

背景技术

目前锂电池负极材料应用最广泛的石墨材料，但由于其理论容量偏低（372mAh/g），难以满足高能量密度的需求。硅材料因其具有较高的理论容量（4200mAh/g），被认为是新一代锂电池负极材料，受到了行业内人员的广泛关注与研究。

但是硅也有很明显的缺点，比如：硅电导率低；此外，硅循环过程中体积膨胀变化巨大，易发生粉化、活性物质与集流体失去电接触，甚至进一步从集流体脱落，最终造成循环性能的严重衰减；另外，膨胀导致形成的 SEI 膜破裂，暴露出新的界面，继续形成新的 SEI 膜，导致循环之后硅颗粒外层的 SEI 膜越来越厚，最终阻隔了锂离子的嵌入。

如何更加有效缓解硅体积膨胀，保证硅负极循环稳定性，获得较低体积膨胀、较高首效、长循环寿命的硅负极材料，是当前锂电池领域亟待解决的技术热点。

将石墨和硅复合可以在一定程度上解决上述问题，但是，现有硅碳复

合材料通常是碳层内包覆硅，降低了硅碳复合材料的首效。

发明内容

本申请实施例包括提供一种负极材料及其制备方法、锂离子电池，能够在改善负极材料的体积膨胀的同时，提高其首效和循环性能。

第一方面，本申请实施例提供了一种负极材料，负极材料包括复合材料，所述复合材料包括相互交缠的第一骨架、第二骨架及纳米硅，所述第一骨架包括 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料，所述第二骨架包括碳材料，所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料基质内或/和表面分布有所述纳米硅；其中，所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料中， x 、 y 的取值符合电荷平衡， M 包括除 Li 以外的能够还原硅氧化物的金属元素。

结合第一方面，本申请的部分实施例中，负极材料还包括存在于复合材料表面的包覆碳层。

结合第一方面，本申请的部分实施例中，包覆碳层的厚度为 5nm-80nm。

结合第一方面，本申请的部分实施例中，

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料中， $2 \leq x \leq 3.4$ ， $0.4 \leq y \leq 1$ 。

结合第一方面，本申请的部分实施例中， M 包括 Mg 或/和 Al 。

结合第一方面，本申请的部分实施例中，纳米硅的粒径为 5 nm-200 nm。

结合第一方面，本申请的部分实施例中，碳材料包括软碳和硬碳中的一种或两种组合。

结合第一方面，本申请的部分实施例中，负极材料的比表面积为 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ - $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

结合第一方面，本申请的部分实施例中，负极材料的形状为球状颗粒，负极材料的颗粒平均粒径 D50 为 $5\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ 。

结合第一方面，本申请的部分实施例中，第二骨架的直径为 10nm - 500nm 。

结合第一方面，本申请的部分实施例中，第一骨架的直径为 10nm - 400nm 。

结合第一方面，本申请的部分实施例中， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料占负极材料的质量百分含量为 5%-30%。

结合第一方面，本申请的部分实施例中，纳米硅占负极材料的质量百分含量为 30%-60%。

结合第一方面，本申请的部分实施例中，碳材料占负极材料的质量百分含量为 10%-65%。

结合第一方面，本申请的部分实施例中，包覆碳层包括所述碳材料。

第二方面，本申请实施例提供了一种负极材料，负极材料包括 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料、碳材料和纳米硅， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料为多孔结构， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道内填充碳材料， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料基质内或/和表面分布有纳米硅；其中， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料中， x 、 y 的取值符合电荷平衡，M 包括除 Li 以外的能够还原硅氧化物的金属。

结合第二方面，本申请的部分实施例中，负极材料还包括存在于所述复合材料至少一部分表面的包覆碳层。

结合第二方面，本申请的部分实施例中，包覆碳层的厚度为 5nm - 80nm 。

结合第二方面，本申请的部分实施例中，

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料中， $2\leq x\leq 3.4$ ， $0.4\leq y\leq 1$ ；

结合第二方面，本申请的部分实施例中，M 包括 Mg 或/和 Al。

结合第二方面，本申请的部分实施例中，纳米硅的粒径为 5 nm-200 nm。

结合第二方面，本申请的部分实施例中，碳材料包括软碳和硬碳中的一种或两种组合。

结合第二方面，本申请的部分实施例中，负极材料的比表面积为 $1 \text{ m}^2/\text{g}$ - $3 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

结合第二方面，本申请的部分实施例中，负极材料的形状为球状颗粒，负极材料的颗粒平均粒径 D50 为 $5 \mu\text{m}$ - $30 \mu\text{m}$ 。

结合第二方面，本申请的部分实施例中， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔隙率为 30%-46%。

结合第二方面，本申请的部分实施例中， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料占负极材料的质量百分含量为 5%-30%。

结合第二方面，本申请的部分实施例中，纳米硅占负极材料的质量百分含量为 30%-60%。

结合第二方面，本申请的部分实施例中，碳材料占负极材料的质量百分含量为 10%-65%。

结合第二方面，本申请的部分实施例中，包覆碳层包括碳材料。

第三方面，本申请实施例提供了一种锂离子电池，包括第一方面或第二方面提供的负极材料。

第四方面，本申请实施例提供了一种负极材料的制备方法，包括：

形成基质内或/和表面分布有纳米硅且呈多孔结构或网络结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料；其中， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料中，M 包括除 Li 以外的能够还原硅氧化物的金属元素；

在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的多孔结构的孔道中或网络结构的空隙中填充碳材料得到所述负极材料。

结合第四方面，在本申请的部分实施例中，制备方法包括：

将具有网络结构或多孔结构的骨架材料与锂盐混合，然后进行烧成得到 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料，其中，骨架材料包括纳米硅、负载于纳米硅表面的硅氧化物和金属 M 氧化物；及在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道或空隙中形成碳材料得到负极材料；

或，将具有网络结构或多孔结构的骨架材料、锂盐与有机碳源混合，然后进行热处理得到负极材料，其中，骨架材料包括纳米硅、负载于纳米硅表面的硅氧化物和金属 M 氧化物。

结合第四方面，在本申请的部分实施例中，在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道或空隙中形成碳材料得到负极材料的步骤，包括：将 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料与有机碳源混合并进行煅烧，使有机碳源碳化形成碳材料；或通过化学气相沉积法的方式在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道或空隙中形成碳材料；

或，将具有网络结构或多孔结构的骨架材料、锂盐与有机碳源混合的步骤包括：将网络结构或多孔结构的骨架材料与锂盐混合，再与有机碳源混合。

结合第四方面，在本申请的部分实施例中，骨架材料的制备方法，包括：

将硅氧化物和粘结剂混合后进行造粒，得到前驱体一；

将前驱体一、金属 M 粉和熔融盐混合，并进行热反应使得至少部分所述硅氧化物被还原成纳米硅，得到前驱体二；

将前驱体二进行酸洗去掉部分金属 M 氧化物，以形成多孔结构或网络结构的骨架材料。

结合第四方面，在本申请的部分实施例中，将硅氧化物和粘结剂分散在溶液中，喷雾造粒得到前驱体一。；

结合第四方面，在本申请的部分实施例中，硅氧化物与粘结剂的质量比为 (40-100) : 1。

结合第四方面，在本申请的部分实施例中，前驱体一、熔融盐和金属 M 粉的质量比依次为 1: (3-8) : (0.5-1.5)。

结合第四方面，在本申请的部分实施例中，金属 M 粉包括 Mg 粉、Al 粉和 MgAl 合金粉中的一种或多种组合。

结合第四方面，在本申请的部分实施例中，骨架材料、可溶性锂盐和水混合，搅拌均匀以后干燥。

与现有技术相比，本申请的有益效果包括：

对于第一方面的负极材料来说： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的添加（M 包括除 Li 以外的能够还原硅氧化物的金属元素），可以对负极材料补锂，以提高其首效，且 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料具有较好的锂离子和电子传导性，能够提升材料的电导率；网络结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料与网络结构的碳材料相互交缠，网络结构的碳材料基本分布在负极材料的各处，可以使负极材料的导电性较高；同时，由于 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料基质内或/和表面分布有纳米硅，纳米硅的添加可以使材料的容量增大，并且纳米硅的粒径较小，分布较为均匀；虽然纳米硅在充放电的过程中会出现体积膨胀，但是，由于相互交缠的网络结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料和网络结构的碳材料的作用，可以限制纳米硅的膨胀，并且在一定程度上避免纳米硅的体积膨胀造成的结构坍塌。可以使负极材料的导电性较佳，结构更加稳定，并具有较低的体积膨胀、较高的导电性、首效以及优异的倍率性能。

对于第二方面的负极材料来说： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的添加（M 包括除 Li 以外的能够还原硅氧化物的金属元素），可以对负极材料补锂，以提高其首效，且 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料具有较好的锂离子和电子传导性，能够提升材料的电导率；多孔的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道中分布有碳材料，可以使负极材料的导电性较高；同时，由于 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料基质内或/和表面分布有纳米硅，纳米硅的添加可以使材料的容量增大，并且纳米硅的粒径较小，分布

较为均匀；虽然纳米硅在充放电的过程中会出现体积膨胀，但是，由于多孔结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料及其孔道中的碳材料的作用，可以限制纳米硅的膨胀，并且在一定程度上避免纳米硅的体积膨胀造成的结构坍塌。可以使负极材料的导电性较佳，结构更加稳定，并具有较低的体积膨胀、较高的导电性、首效以及优异的倍率性能。

对于负极材料的制备方法来说：形成多孔结构或骨架结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料，使纳米硅与 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料之间的分布较为均匀，且纳米硅位于 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的基质内或/和表面；与碳材料复合以后，得到的负极材料的导电性较佳，结构更加稳定，并具有较低的体积膨胀、较高的导电性、首效以及优异的倍率性能。

对于锂离子电池来说：该锂离子电池使用本申请提供的负极材料，可以使电池具有较低的体积膨胀、较高的首效以及优异的倍率性能。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，应当理解，以下附图仅示出了本申请的某些实施例，因此不应被看作是对范围的限定，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

图 1 为本申请实施例提供的负极材料的剖面示意图；

图 2 为本申请实施例提供的负极材料的制备方法的工艺流程图；

图 3 为实施例 1 中前驱体五的扫描电镜图和 EDS 图；

图 4 为本申请实施例 1 提供的负极材料的 XRD 图；

图 5 为本申请实施例 1 提供的负极材料的扫描电镜图；

图标：110- $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料；120-碳材料；130-纳米硅。

具体实施方式

为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面对本申请的技术方案进行清楚、完整地描述。

发明人研究发现，硅可以提高负极材料的容量，但其容易造成体积膨胀，且硅表面的氧化层会造成电池的首效降低；碳可以提高负极材料的导电性，但其容量较低； $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 可以对负极材料补锂，以提高首效，且 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料具有较好的锂离子和电子传导性，能够提升材料的电导率。所以，发明人提供一种负极材料，将三者进行复合，以使负极材料具有较低的体积膨胀、较高的导电性、首效以及优异的倍率性能。

图 1 为本申请实施例提供的负极材料的剖面示意图。请参阅图 1，图 1 中，黑色部分为 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110，白色部分为纳米硅 130，灰色部分为碳材料 120。

请继续参阅图 1，该负极材料包括相互交缠的第一骨架和第二骨架，以及纳米硅 130，第一骨架包括 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110，第二骨架包括碳材料 120；其中， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 基质内或/和表面分布有纳米硅 130。其中， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料中， x 、 y 的取值符合电荷平衡， M 包括除 Li 以外的能够还原硅氧化物的金属元素。

第一骨架和第二骨架相互交缠形成复合骨架，第一骨架的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 内交缠有第二骨架的碳材料 120，第二骨架的碳材料 120 内交缠有第一骨架的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110，可以使负极材料的结构更加稳定；同时，整个负极材料内基本均匀分布有碳材料 120，可以使材料的导电性更强。

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的添加（ M 包括除 Li 以外的能够还原硅氧化物的金属元素），可以对负极材料补锂，以提高其首效，纳米硅 130 分布在

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 基质内或/和表面, 可以使负极材料的容量增大; 虽然纳米硅 130 在充放电的过程中会出现体积膨胀, 但是, 由于相互交缠的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 和碳材料 120 的作用, 可以限制纳米硅 130 的膨胀, 并且在一定程度上避免纳米硅 130 的体积膨胀造成的结构坍塌。可以使负极材料的导电性较佳, 结构更加稳定, 并具有较低的体积膨胀、较高的导电性、首效以及优异的倍率性能。

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 和碳材料 120 可以均为网络结构。由于相互交缠的网络结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 和网络结构的碳材料 120 的作用, 可以更好地限制纳米硅 130 的膨胀, 避免纳米硅 130 的体积膨胀造成的结构坍塌。可以使负极材料的导电性更佳, 结构更加稳定, 并具有较低的体积膨胀、较高的导电性、首效以及优异的倍率性能。

需要说明的是: 此处的网络结构并不是指无形的计算机网络的结 构, 而是指有形物质的网络结构, 该网络结构是相当于实心结构而言的。例如: 一个球状材料, 如果其内部没有空隙, 与球状材料的表层结构一致, 则称其为实心结构; 如果其内部有一个大空隙, 则称其为空心结构; 如果内部有很多空隙, 该空隙可能会有部分导通, 则称其为网络结构。

又例如: 如果一种材料叫金属网, 其通常的结构是多根金属丝编织在一起, 形成具有多个孔洞结构的金属网。本申请中的网络结构与此具有一定的差异, 本申请中的网络结构, 其基体基本为立体三维结构 (例如: 球状结构、正方体结构、长方体结构, 以及其他的不规则立体结构), 内部和表面具有很多孔道 (例如: 类似于三维的泡沫金属结构, 但其材质不同, 孔道的结构也有可能不同), 从而形成的网络结构。

所以, 本申请中的网络结构是指立体的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 和碳材料 120 内部和表面具有很多空隙, 从而可以使二者的空隙与材料之间相互交

缠的结构。此处网络结构的空隙并不限定为均匀分布的空隙，其可以在部分区域空隙较大，部分区域空隙较小，其可以是不规则的空隙。

纳米硅 130 分布在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 基质内或/和表面，是指 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的表面分布有纳米硅 130；或 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的基质内分布有纳米硅 130；或 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的表面和基质内均分布有纳米硅 130。

纳米硅 130 主要是指颗粒尺寸为纳米级的硅材料，该颗粒尺寸的硅材料的粒径较小，在硅含量相同的条件下，粒径较小的纳米硅 130 更加容易均匀分布在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 上。

虽然本申请记载纳米硅 130 分布在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 基质内或/和表面，但是，其并不限定 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的质量大于纳米硅 130 的质量。实际上， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的质量可以大于纳米硅 130 的质量，纳米硅 130 的质量也可以大于 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的质量， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的质量还可以与纳米硅 130 的质量相当。

请继续参阅图 1，该负极材料包括 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110、碳材料 120 和纳米硅 130， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 为多孔结构， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的孔道内填充碳材料 120；其中， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 基质内或/和表面分布有纳米硅 130， x 、 y 的取值符合电荷平衡， M 包括除 Li 以外的能够还原硅氧化物的金属。

多孔结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的孔道中填充有碳材料 120，可以使负极材料的结构更加稳定；同时，整个负极材料内基本均匀分布有碳材料 120，可以使材料的导电性更强。 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的添加（ M 包括除 Li 以外的能够还原硅氧化物的金属元素），可以对负极材料补锂，以提高其首效，纳米硅 130 分布在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 基质内或/和表面，可以使

负极材料的容量增大;虽然纳米硅 130 在充放电的过程中会出现体积膨胀,但是,由于相互填充的多孔结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 和多孔结构的碳材料 120 的作用,可以限制纳米硅 130 的膨胀,并且在一定程度上避免纳米硅 130 的体积膨胀造成的结构坍塌。可以使负极材料的导电性较佳,结构更加稳定,并具有较低的体积膨胀、较高的导电性、首效以及优异的倍率性能。

作为示例性地,多孔结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的孔隙率为 30%-46%,例如 30%、32%、35%、40%、43%、46%等,即保证 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料有充足的体积来填充碳材料,提高了复合负极材料的导电性、降低复合负极材料的膨胀率,又可以保证容量不会过低。

需要说明的是:碳材料 120 也可以看作是多孔结构,此处的多孔结构是指: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 和碳材料 120 基本为立体结构,其内部和/或表面具有很多孔道,该孔道可以有部分连通,也可以有部分未连通,使两种材料能够相互填充。此处多孔结构的孔道也并限定为均匀分布的孔道,也限定为孔径一致的孔道,其可以在部分区域孔道较大,部分区域孔道较小,其可以是不规则的孔道。

不管是多孔结构还是网络结构,可选地,碳材料 120 的骨架直径为 10nm-500nm; $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的骨架直径为 10nm-400nm;其并不限定为碳材料 120 和 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的所有骨架的直径均在上述范围之内,一般 70%以上的骨架的直径在上述范围内,就容易实现 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 和碳材料 120 的相互填充或相互交缠。同时,其也并不限定不同部位的骨架直径相同,同一颗粒的骨架的不同部位的直径可以不同。

作为示例性地,碳材料 120 的骨架直径为 10 nm-100nm, $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的骨架直径为 10nm-90nm;或碳材料 120 的骨架直径为 100 nm-300nm, $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的骨架直径为 90 nm-200nm;或碳材料 120

的骨架直径为 300nm-500nm, $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的骨架直径为 200nm-400nm。其中, 骨架直径可以通过扫描电镜观察得到。

请继续参阅图 1, $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道中填充的碳材料还分布在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的外表面, 形成包覆碳层。包覆碳层的形成, 一方面, 可以使负极材料的导电性更佳; 另一方面, 可以限制纳米硅 130 的体积膨胀; 再一方面, 还可以对内部的结构进行保护, 使整个材料的结构更加稳定。

下面对包覆碳层进行解释, 例如: 如图 1 所示, 多孔结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的直径为 $D1$ ($\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 虽然为多孔结构或网络结构, 但是, 基本的外轮廓为球状, 该球状外轮廓的直径为 $D1$), 则填充在多孔结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料内的填充碳的直径也为 $D1$ (填充碳也为多孔结构, 但是, 基本的外轮廓为球状, 该球状外轮廓的直径为 $D1$), 负极材料的粒径为 $D2$, 则包覆碳层是指图 1 中 $D2$ 所在的球形减去 $D1$ 所在的球形的区域。包覆碳层是指包覆在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 以外的碳层结构, 其基本不与 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 之间有相互交缠或相互填充的关系。

可选地, 包覆碳层的厚度为 5nm-80nm。此处的包覆碳层的厚度是指碳层中基本没有 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的最外层厚度, 例如: 图 1 中 D 的值, 其值为 $(D2-D1)/2$ 。该厚度的包覆碳层, 一方面, 可以使材料的结构较为稳定; 另一方面, 可以有效限制硅的体积膨胀; 再一方面, 还可以使纳米硅 130 和 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的质量占比较为合理, 以便使负极材料的综合性能较佳。

作为示例性地, 包覆碳层的厚度可以为 5nm-20nm; 或包覆碳层的厚度可以为 20nm-40nm; 或包覆碳层的厚度可以为 40nm-60nm; 或包覆碳层的厚度可以为 60nm-80nm。需要说明的是: 如图 1 所示, 包覆碳层大概是

一个球形的层状结构，该球形的不同位置的厚度可以相同，也可以不同，本申请不做限定。

需要说明的是，图 1 中，不管是网络结构或多孔结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 的外轮廓为球状结构，或者颗粒状的负极材料的外轮廓为球状结构，其仅仅是一种示例性的形状或结构，其并不限定为一定是球状结构，其类似球状结构，或者能够形成颗粒状的结构均在本申请的保护范围之内。

可选地， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 中， $2 \leq x \leq 3.4$ ， $0.4 \leq y \leq 1$ ， x 、 y 的取值符合电荷平衡。

在一些可能的实施方式中，M 包括 Mg 或/和 Al，一方面，其容易与硅氧化物以及金属氧化物反应得到 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110；另一方面，其来源较广，较为容易得到；再一方面，其预锂化效果较好，负极材料的性能更佳。

可选地， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 可以是硅酸镁锂；或 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 可以是硅酸铝锂；或 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 可以是硅酸镁锂和硅酸铝锂的混合物。

在其他实施方式中，M 还可以包括 Ca 或/和 Zn。

在一些可能的实施方式中，纳米硅 130 的粒径为 5nm-200nm；纳米硅 130 更加容易均匀分布在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 上，并且，此粒径的纳米硅 130 可以直接通过硅氧化物还原得到，制备也更加方便。

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 上分布有很多纳米硅 130，此时，每颗纳米硅 130 的粒径并不限定为一致，一般情况下，纳米硅 130 的粒径基本在一个范围内，纳米硅 130 的颗粒分布较为均匀。作为示例性地，纳米硅 130 的粒径为 5 nm-50nm；或纳米硅 130 的粒径为 50nm-100nm；或纳米硅 130 的粒径为 100nm-150nm；或纳米硅 130 的粒径为 150nm-200nm。

在一些可能的实施方式中，碳材料 120 包括硬碳、软碳中的一种或多种组合。

在一些可能的实施方式中，负极材料的比表面积为 $1\text{ m}^2/\text{g}$ - $3\text{ m}^2/\text{g}$ 。该负极材料的比表面积较小，基本没有孔隙或有少量的孔隙，是整个负极材料的结构更加稳定。

例如：负极材料的比表面积为 $1\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $1.5\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $2\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $2.5\text{ m}^2/\text{g}$ 或 $3\text{ m}^2/\text{g}$ 。

可选地，负极材料的形状为球状颗粒，负极材料的颗粒平均粒径 D50 为 $5\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ 。此处的球状颗粒并不限定为规则的球状，其可以为不规则球状颗粒，比如：表面有少量的凹陷部位，整体结构为椭球结构等。此处的平均粒径可以是指的不同颗粒的粒径平均值，也可以是指同一颗粒的不同方向的粒径平均值，此处不做限定。

球状颗粒的负极材料的颗粒平均粒径 D50 在 $5\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ 的范围内，可以使负极材料的尺寸较为均匀，以便其容量保持率较高，性能较佳。作为示例性地，负极材料的颗粒平均粒径 D50 为 $5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ ；或负极材料的颗粒平均粒径 D50 为 $10\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ ；或负极材料的颗粒平均粒径 D50 为 $20\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ 。

例如：球状颗粒的负极材料的颗粒平均粒径 D50 为 $5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 或 $30\mu\text{m}$ 。

在一些可能的实施方式中， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 占负极材料的质量百分含量为 5%-30%，纳米硅 130 占负极材料的质量百分含量为 30%-60%，碳材料 120 占负极材料的质量百分含量为 10%-65%。 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110、纳米硅 130 和碳材料 120 的含量限定在上述范围内，可以使负极材料的组成更加合理，能够使负极材料的综合性能更佳。

在一个实施方式中， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 占负极材料的质量百分含量为 5%-10%，纳米硅 130 占负极材料的质量百分含量为 30%-40%，碳材料 120 占负极材料的质量百分含量为 50%-65%。该范围中， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料

110 的含量相对较少, 纳米硅 130 和碳材料 120 的含量相对较多, 可以有效提高负极材料的首效; 同时, 较多碳材料 120 的添加, 能够有效限制纳米硅 130 在充放电过程中的膨胀, 负极材料的性能较佳。

在另一个实施方式中, $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 占负极材料的质量百分含量为 10%-20%, 纳米硅 130 占负极材料的质量百分含量为 30%-40%, 碳材料 120 占负极材料的质量百分含量为 50%-60%。

在另一个实施方式中, $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 占负极材料的质量百分含量为 20%-30%, 纳米硅 130 占负极材料的质量百分含量为 40%-60%, 碳材料 120 占负极材料的质量百分含量为 10%-30%。

例如: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 占负极材料的质量百分含量为 5%, 纳米硅 130 占负极材料的质量百分含量为 60%, 碳材料 120 占负极材料的质量百分含量为 35%; 或, $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 占负极材料的质量百分含量为 10%, 纳米硅 130 占负极材料的质量百分含量为 50%, 碳材料 120 占负极材料的质量百分含量为 40%; 或, $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 占负极材料的质量百分含量为 20%, 纳米硅 130 占负极材料的质量百分含量为 45%, 碳材料 120 占负极材料的质量百分含量为 35%; 或, $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料 110 占负极材料的质量百分含量为 30%, 纳米硅 130 占负极材料的质量百分含量为 30%, 碳材料 120 占负极材料的质量百分含量为 40%。

上述的负极材料可以用来制备锂离子电池, 制备得到的锂离子电池具有较低的体积膨胀、较高的首效以及优异的倍率性能。

该锂离子电池可以用来对用电装置提供电能, 其续航能力更佳。

上面介绍了负极材料及其应用以后, 下面对其制备方法进行介绍。该方法包括: 形成多孔结构或网络结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料, 在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的多孔结构的孔道中或网络结构的空隙中填充碳材料得到负极材料, 其中 M 包括除 Li 以外的能够还原硅氧化物的金属元素。

基于纳米硅表面的硅氧化物来形成多孔结构或网络结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料，使纳米硅与 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料之间的分布较为均匀，且纳米硅位于 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的基质内或/和表面；与碳材料复合以后，得到的负极材料的导电性较佳，结构更加稳定，并具有较低的体积膨胀、较高的导电性、首效以及优异的倍率性能。

下面对其制备方法进行具体介绍，图 2 为本申请实施例提供的负极材料的制备方法的工艺流程图，请参阅图 2，该制备方法包括：

S110 将硅氧化物和粘结剂混合后进行造粒，得到前驱体一。通过粘结剂的添加进行造粒，一方面可以使颗粒较为均匀；另一方面，后续容易形成具有多孔结构或网络结构的骨架。

可选地，将硅氧化物和粘结剂分散在溶液中，喷雾造粒得到前驱体一。可以使硅氧化物和粘结剂的分散更加均匀，以便得到粒径更加均匀的颗粒。

在一些可能的实施范式中，硅氧化物与粘结剂的质量比为 (40-100):1。硅氧化物的含量大大高于粘结剂的含量，造粒后的前驱体一的主要成分为硅氧化物，粘结剂只是作为粘接材料进行使用，以便进行造粒。

作为示例性地，硅氧化物与粘结剂的质量比为 (40-60):1；或硅氧化物与粘结剂的质量比为 (60-80):1；或硅氧化物与粘结剂的质量比为 (80-100):1。例如：硅氧化物与粘结剂的质量比为 40:1、50:1、60:1、70:1、80:1、90:1 或 100:1 等。

在一些可能的实施方式中，硅氧化物为 SiO 、 SiO_2 、 Si_2O_6 中的一种或多种组合。例如：硅氧化物为二氧化硅，其较为稳定，来源更广。

在一些可能的实施方式中，粘结剂为环氧树脂、酚醛树脂、糠醛树脂、脲醛树脂、聚乙烯醇、聚氯乙烯、聚乙二醇、聚环氧乙烷、聚偏氟乙烯、葡萄糖、蔗糖、沥青、聚苯乙烯、聚吡咯、聚苯胺、羧甲基纤维素钠、聚乙烯吡咯烷酮中的一种或多种组合。

可选地，将硅氧化物分散在水溶液中，搅拌均匀后向溶液中加入粘结剂，硅氧化物与粘结剂的质量比为(40-60):1，继续搅拌均匀以后喷雾造粒，得到前驱体一。

S120 将前驱体一、金属 M 粉和熔融盐混合，并进行热反应使得至少部分硅氧化物被还原成纳米硅，得到前驱体二。其中，M 包括除 Li 以外的能够还原硅氧化物的金属元素。在进行热反应的过程中，硅氧化物被金属 M 还原成纳米硅，金属 M 转化成金属 M 氧化物，形成的颗粒基本为内壳是纳米硅，表层为金属 M 氧化物的结构，并且，颗粒与颗粒之间分布有熔融盐。

需要说明的是：此处并不限定所有的硅氧化物均被还原，也不限定纳米硅的表层全部附着有金属 M 氧化物；实际成产过程中，更多的情况是大部分硅氧化物被还原，纳米硅上的金属 M 氧化物一般情况下覆盖了纳米硅的部分表层，可能还有部分纳米硅的表面露出。

同时，并不是纳米硅颗粒（内部为纳米硅，表层具有金属氧化物的颗粒）与颗粒之间全部分布有熔融盐，可以一部分纳米硅之间分布熔融盐，也可以一部分纳米硅与纳米硅之间结合在一起。

熔融盐的添加，可以控制热反应的反应情况，在一定程度上避免反应的剧烈进行；同时，还可以避免颗粒之间的粘接或团聚，以便最后形成颗粒更加均匀的负极材料，且反应也更加容易控制；在后续去除熔融盐以后，还有利于形成多孔结构。

在一些可能的实施方式中，前驱体一、熔融盐和金属 M 粉的质量比依次为 1:(3-8):(0.5-1)。熔融盐的含量较多，其基本不参与反应，后续去除熔融盐以后，可以形成多孔结构或网络结构，以便负极材料的制备；前驱体一与金属 M 粉的质量比在上述范围内，以便可以还原更多的硅氧化物，并得到纳米硅。

作为示例性地,前驱体一、熔融盐和金属M粉的质量比依次为 1:(3-5):(0.8-1); 或前驱体一、熔融盐和金属 M 粉的质量比依次为 1:(5-8):(0.5-0.8); 或前驱体一、熔融盐和金属 M 粉的质量比依次为 1:(3-6):(0.5-0.7)。

例如:前驱体一、熔融盐和金属M粉的质量比依次为 1:3:0.8、1:4:0.8、1:5:0.8、1:6:0.8、1:7:0.8、1:8:0.8、1:3:0.9、1:4:0.9、1:5:0.9、1:6:0.9、1:7:0.9、1:8:0.9、1:3:1、1:4:1、1:5:1、1:6:1、1:7:1 或 1:8:1 等。

在一些可能的实施方式中,金属M粉包括Mg粉、Al粉和MgAl合金粉中的一种或多种组合。由于热反应的过程中发生氧化还原反应,所以,金属M粉与硅氧化物接触,形成的金属M氧化物较多的形成在纳米硅的表面,但并不限定全部在纳米硅表面,一部分金属M氧化物也可能并没有形成在纳米硅的表面,此处不做限定。

在其他实施例方式中,金属M粉还可以包括钙粉、锌粉等。

在一些可能的实施方式中,熔融盐为氯化镁、氯化钠、氯化钾、氯化钙、氯化铜、硫酸钠、硫酸钙、硫酸钡、硫酸铝、硝酸钠、硝酸钾、硝酸铵、硝酸钙、硝酸铅、硝酸铈、氟化钠、氟化钾、氟化钙中的一种或多种组合。

可选地,热反应的条件是:在惰性气体气氛中,温度为 400°C-800°C 的条件下反应 1h-10h。在惰性气体气氛中反应,金属M粉基本不会被氧气氧化,而是与硅氧化物发生氧化还原反应,以便使硅氧化物转化成纳米硅;热反应的温度以及时间在上述范围内,可以使硅氧化物的还原效果更好。

作为示例性地,热反应的条件是:在氮气气氛中,温度为 400°C-500°C 的条件下反应 8h-10h; 或,在氮气气氛中,温度为 500°C-600°C 的条件下反应 6h-8h; 或,在氮气气氛中,温度为 600-700°C 的条件下反应 1h-6h; 或,在氮气气氛中,温度为 700°C-800°C 的条件下反应 1h-6h。

可选地，将前驱体一、金属 M 粉和熔融盐混合，前驱体一、熔融盐和金属 M 粉的质量比依次为 1: (3-8) : (0.5-1.5)；混合后置于氮气气氛中，在温度为 400°C-800°C 的条件下反应 1h-10h，得到前驱体二。

S130 将前驱体二进行酸洗去掉部分金属 M 氧化物，以形成前驱体三。酸洗步骤在酸溶液中进行，前驱体二与酸溶液混合以后，纳米硅表面的部分金属 M 氧化物溶解在酸溶液中；熔融盐溶解在酸溶液中，形成纳米硅的集合为多孔结构或网络结构，纳米硅表面可能有一部分被金属 M 氧化物附着，一部分暴露出来。该前驱体三为网络结构或多孔结构的骨架材料，骨架材料包括纳米硅、负载于纳米硅表面的硅氧化物和金属 M 氧化物，其中，硅氧化物可以是未被还原的硅氧化物，也可以是纳米硅暴露出来以后在表层自然形成的硅氧化物。

在一些可能的实施方式中，酸溶液为硝酸溶液、盐酸溶液和硫酸溶液中的一种或多种组合。

可选地，硝酸溶液的质量浓度为 5%-15%；盐酸溶液的质量浓度为 5%-15%；硫酸溶液的质量浓度为 5%-15%。

可选地，酸溶液的添加量是前驱体二质量的 10%-120%。作为示例性地，酸溶液的添加量是前驱体二质量的 10%-30%；或，酸溶液的添加量是前驱体二质量的 30%-50%；或，酸溶液的添加量是前驱体二质量的 50%-80%；或，酸溶液的添加量是前驱体二质量的 80%-120%。

例如：酸溶液的添加量是前驱体二质量的 10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、100%、110%或 120%。

可选地，将前驱体二与质量浓度为 5%-15%的盐酸溶液混合并浸渍 0.3 h-1h，通过酸溶液的浓度以及浸渍的时间的配合，可以将部分金属氧化物去除，然后水洗固液分离后去除杂质（其中，固液分离的方式可以是离心、过滤、抽滤等），干燥得到多孔结构或网络结构的骨架材料，骨架材料包括纳米硅、负载于纳米硅表面的硅氧化物和金属 M 氧化物。

需要说明的是，步骤 S110-步骤 S130 可以实施，也可以不实施，使用其他方式也可以得到多孔结构或网络结构的骨架材料。

S140 将前驱体三与锂盐混合并进行烧成得到多孔结构或网络结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料。其中， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料基质内或/和表面分布有纳米硅， x 、 y 的取值符合电荷平衡。

使用一定浓度的酸溶液浸泡前驱体二一定的时间，可以使前驱体二中的部分金属 M 氧化物被去除，较多的纳米硅暴露出来，且形成孔道结构（多孔结构或网络结构的骨架）；将锂盐与前驱体三混合以后，锂盐会与纳米硅、金属 M 氧化物以及硅氧化物（该硅氧化物可以是未被还原的硅氧化物，也可以是纳米硅暴露出来以后在表层自然形成的硅氧化物。）接触，在烧成的时候，部分硅氧化物、金属 M 氧化物与锂盐反应，得到多孔结构或网络结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料；此时， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的基质内或/和表面均分布有纳米硅。

在一些可能的实施方式中，锂盐为醋酸锂、草酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、甲酸锂、苯甲酸锂、氯化锂、硫酸锂、硝酸锂中的一种或多种组合。

可选地，烧成的条件是：在惰性气体气氛中，温度为 600°C - 1200°C 的条件下烧成 1h-10h。作为示例性地，烧成的条件是：在氮气气氛中，温度为 600°C - 800°C 的条件下反应 8h-10h；或，在氮气气氛中，温度为 800°C - 1000°C 的条件下反应 5h-8h；或，在氮气气氛中，温度为 1000°C - 1200°C 的条件下反应 1h-5h。

可选地，前驱体三、可溶性锂盐和水混合，搅拌均匀以后干燥；惰性气体气氛中，温度为 600°C - 1200°C 的条件下烧成 1h-10h，得到 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料。

使用可溶性锂盐在水中与前驱体三混合，可以使前驱体三的表面均匀吸附一层可溶性锂盐，干燥以后，锂盐吸附在前驱体三的表面，在后续进

行烧成的时候，方便控制 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的量，且还可以使纳米硅均匀分布在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料上。

S150 在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道中形成碳材料得到负极材料。由于 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料是多孔结构或网络结构，且 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料基质内或/和表面分布有纳米硅， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料内部具有很多孔道，碳材料形成在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道中，与 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料相互填充或相互交缠，得到负极材料。且如果碳材料形成的质量较多，还可以在表面形成了包覆碳层，得到性能较佳的负极材料。

在一种实施方式中，将 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料与有机碳源混合并进行煅烧，使有机碳源碳化形成碳材料。 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料与有机碳源混合以后，会有一部分有机碳源进入到 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道中，一部分有机碳源包覆在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的表面，在进行煅烧的时候，可以形成与 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料相互填充的碳材料，并在表面形成包覆碳层。

其中，有机碳源为聚合物、糖类、有机酸、沥青和高分子材料中的一种或多种组合；例如：有机碳源为聚氯乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、蔗糖、葡萄糖、柠檬酸、沥青、糠醛树脂、环氧树脂、酚醛树脂、聚丙烯酸等。

可选地， $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料与有机碳源的混合方式可以为热压包覆的方式，将 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料和有机碳源混合均匀后放置于烧成炉中，在惰性气体氛围中，5Mpa-20Mpa 的压力，温度为 700°C - 1200°C 的条件下煅烧 1h-10h，使有机碳源碳化。

通过热压包覆的方式，可以将有机碳源热压至多孔结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道或空隙内，以便后续有机碳源碳化以后，在多孔结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道或空隙内填充碳材料。

作为示例性地，有机碳源碳化的条件是：在氮气气氛中，温度为 700°C - 800°C 的条件下反应 8h-10h；或，在氮气气氛中，温度为 800°C - 1000°C 的

条件下反应 5h-8h; 或, 在氮气气氛中, 温度为 1000°C-1200°C 的条件下反应 1h-5h。

热压烧成炉的压力 5Mpa-20Mpa, 压力较高, 由于煅烧的过程中, 有机碳源碳化以后, 体积会减小, 所以, 可以一边煅烧一边使碳材料热压至多孔结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料内, 以便形成的多孔结构的碳材料和多孔结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料之间的交缠更加紧密, 填充更紧密, 负极材料的性能更佳。

作为示例性地, 有机碳源碳化的条件是: 在压力为 5Mpa-10Mpa、温度为 700°C-800°C 的惰性气体气氛中反应 8h-10h; 或, 在压力为 10Mpa-15Mpa、温度为 800°C-1000°C 的惰性气体气氛中反应 5h-8h; 或, 在压力为 15Mpa-20Mpa、温度为 1000°C-1200°C 的惰性气体气氛中反应 1h-5h。

在另一实施方式中, 将 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料置于化学气相沉积炉中, 通过化学气相沉积法的方式在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道中和表面形成碳材料。通过化学气相沉积法形成碳材料并填充在 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道中, 其填充效果较好, 即使孔道较小, 也能够通过气源进入到多孔结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料内, 形成相互交缠的多孔结构的碳材料与多孔结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料。

可选地, 化学气相沉积法的条件是: 采用乙炔、甲烷或丙酮为碳源, 采用氩气或氮气做保护气体, 在 750°C-1200°C 气相沉积。

需要说明的是, 前述的步骤 S140 和步骤 S150 是分开通过烧成和煅烧两次进行的, 但本申请并不限定其分两次进行, 其也可以通过一次热处理进行制备。

可选地, 将前驱体三与锂盐与有机碳源混合, 然后进行热处理得到负极材料, 其中, 前驱体三为多孔结构或网络结构的骨架材料, 骨架材料包括纳米硅、纳米硅表面的硅氧化物和金属氧化物。

在进行热处理的时候，既可以使部分纳米硅、硅氧化物、金属氧化物与锂盐反应，得到多孔结构或网络结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料；同时，又可以使有机碳源碳化，使碳化后的碳材料与 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料相互填充或相互交缠。

可选地，将前驱体三与锂盐混合，再与有机碳源混合然后进行热处理得到负极材料。例如：前驱体三、可溶性锂盐和水混合，搅拌均匀以后干燥；然后将有机碳源包覆在其表面和内部，并在惰性气体氛围中，温度为 700°C - 1200°C 的条件下热处理 1h-10h，使有机碳源碳化形成碳材料，同时，锂盐发生反应得到 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料。

通过上述方法制备得到的负极材料，其包括交互交缠或相互填充的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料和碳材料，且 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料基质内或/和表面分布有纳米硅，可以使负极材料的结构更加稳定，并具有较低的体积膨胀、较高的导电性、首效以及优异的倍率性能。

为使本申请实施例的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

实施例 1

一种负极材料的制备方法，包括如下步骤：

(1) 取 500g 的纳米二氧化硅，将其分散在 10Kg 的水溶液中，搅拌均匀后向其中加入 10g 的羧甲基纤维素钠，搅拌均匀后喷雾造粒，得到前驱体一。

(2) 将前驱体一与熔融氯化钠、镁粉混合，混合比例前驱体一、氯化钠和镁粉的质量比依次为 1:5:0.8，混合均匀后置于氮气气氛中 700°C 反应 5h 得到前驱体二。

(3) 将前驱体二置于水溶液中，前驱体二与水的比例为 1:4，搅拌均匀后向其中加入与前驱体二重量比为 1:1 的工业盐酸溶液，反应 0.5 h 后离心，水洗去除杂质，得到前驱体三。

(4) 将前驱体三分散于水溶液中，骨架材料与水的比例为 1:5，向其中加入与骨架材料重量比为 10:1 的碳酸锂，搅拌条件下将溶剂蒸干，得到前驱体四。

(5) 将前驱体四置于回转炉中，在惰性气体条件下 1100℃ 烧成 3h 得到前驱体五。

(6) 将前驱体五与沥青混合后，放置于热压烧成炉中，在 10Mpa 的压力下 800℃ 煅烧 3h，将煅烧后的料粉碎、筛分得到负极材料。

图 3 为实施例 1 中前驱体五的扫描电镜图（图 3 中左边图）和 EDS 图（图 3 中右边图），从图 3 可以看出，前驱体五为多孔结构，且其包含硅酸镁锂材料和纳米硅，且纳米硅在硅酸镁锂基质中均匀分散。

图 4 为实施例 1 提供的负极材料的 XRD 图，从图 4 可以看出，实施例 1 提供的负极材料中含有 $\text{Li}_x\text{Mg}_y\text{SiO}_4$ 材料、碳材料和纳米硅。

图 5 为实施例 1 提供的负极材料的扫描电镜图，从图 5 可以看出，该负极材料较为均匀，其表面均有包覆碳层。

结合上述的附图以及方法分析可知，本实施例得到的负极材料，其包括相互交缠的第一骨架、第二骨架和纳米硅，第一骨架为网络结构的硅酸镁锂材料，第二骨架为网络结构的碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

结合上述的附图以及方法分析可知，本实施例得到的负极材料，其包括硅酸镁锂材料、碳材料和纳米硅，硅酸镁锂材料为多孔结构，硅酸镁锂材料的孔道内填充碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

实施例 2

本实施例与实施例 1 的方法步骤基本一致，其不同在于：步骤（5）和步骤（6）合并为：将前驱体四与沥青混合后，放置于热压烧成炉中，在 10 Mpa 的压力下 800℃热处理 3h，将热处理后的料粉碎、筛分得到负极材料。

结合扫描电镜图、EDS 图和 XRD 图，以及方法步骤的内容分析可知，通过一次热处理，既可以使碳酸锂反应得到硅酸镁锂材料，又可以使沥青碳化得到碳材料，并且使二者呈相互交缠或相互填充的结构。

本实施例得到的负极材料，其包括相互交缠的第一骨架、第二骨架和纳米硅，第一骨架为网络结构的硅酸镁锂材料，第二骨架为网络结构的碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

本实施例得到的负极材料，其包括硅酸镁锂材料、碳材料和纳米硅，硅酸镁锂材料为多孔结构，硅酸镁锂材料的孔道内填充碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

实施例 3

本实施例与实施例 1 的方法步骤基本一致，其不同在于：步骤（6）中，将前驱体五与沥青混合后，放置于烧成炉中，在 800℃煅烧 3h，将煅烧后的料粉碎、筛分得到负极材料。

结合扫描电镜图、EDS 图和 XRD 图，以及方法步骤的内容分析可知，在煅烧的过程中，即使不进行热压处理，也可以通过煅烧使沥青碳化得到碳材料，并且能够使碳材料填充在硅酸镁锂材料的孔道中。

本实施例得到的负极材料，其包括相互交缠的第一骨架、第二骨架和纳米硅，第一骨架为网络结构的硅酸镁锂材料，第二骨架为网络结构的碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

本实施例得到的负极材料，其包括硅酸镁锂材料、碳材料和纳米硅，硅酸镁锂材料为多孔结构，硅酸镁锂材料的孔道内填充碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

实施例 4

本实施例与实施例 1 的方法步骤基本一致，其不同在于：步骤（6）中，将前驱体五放置于化学气相沉积炉中，通入甲烷，在 800℃沉积 3h，沉积后的料粉碎、筛分得到负极材料。

结合扫描电镜图、EDS 图和 XRD 图，以及方法步骤的内容分析可知，在通过化学气相沉积法也可以在硅酸镁锂材料的孔道或空隙中形成碳材料。

本实施例得到的负极材料，其包括相互交缠的第一骨架、第二骨架和纳米硅，第一骨架为网络结构的硅酸镁锂材料，第二骨架为网络结构的碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

本实施例得到的负极材料，其包括硅酸镁锂材料、碳材料和纳米硅，硅酸镁锂材料为多孔结构，硅酸镁锂材料的孔道内填充碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

实施例 5

本实施例与实施例 1 的方法步骤基本一致，其不同在于：步骤（2）中，将前驱体一与氯化钠、铝粉混合，混合比例前驱体一、氯化钠和铝粉的质量比依次为 1:5:0.9，混合均匀后置于氮气气氛中 700℃反应 5h 得到前驱体二。

结合扫描电镜图、EDS 图和 XRD 图，以及方法步骤的内容分析可知，该方法使用铝粉还原二氧化硅，最后形成了硅酸铝锂材料。

本实施例得到的负极材料，其包括相互交缠的第一骨架、第二骨架和纳米硅，第一骨架为网络结构的硅酸铝锂材料，第二骨架为网络结构的碳材料；其中，硅酸铝锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

本实施例得到的负极材料，其包括硅酸铝锂材料、碳材料和纳米硅，硅酸铝锂材料为多孔结构，硅酸铝锂材料的孔道内填充碳材料；其中，硅酸铝锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

实施例 6

本实施例与实施例 1 的方法步骤基本一致，其不同在于：步骤（2）中，将前驱体一与氯化钠、镁粉、铝粉混合，混合比例前驱体一、氯化钠、镁粉和铝粉的质量比依次为 1:5:0.45:0.4，混合均匀后置于氮气气氛中 700℃反应 5h 得到前驱体二。

结合扫描电镜图、EDS 图和 XRD 图，以及方法步骤的内容分析可知，该方法使用铝粉和镁粉同时还原二氧化硅，最后形成了硅酸铝锂材料和硅酸镁锂材料。

本实施例得到的负极材料，其包括相互交缠的第一骨架、第二骨架和纳米硅，第一骨架为网络结构的硅酸铝锂和硅酸镁锂的混合材料，第二骨架为网络结构的碳材料；其中，硅酸铝锂和硅酸镁锂的混合材料基质内和表面分布有纳米硅。

本实施例得到的负极材料，其包括硅酸铝锂和硅酸镁锂的混合材料、碳材料和纳米硅，硅酸镁锂和硅酸镁锂的混合材料为多孔结构，硅酸铝锂材料的孔道内填充碳材料；其中，硅酸镁锂和硅酸镁锂的混合材料基质内和表面分布有纳米硅。

实施例 7 本实施例与实施例 1 的方法步骤基本一致，其不同在于：

步骤（3）中将前驱体二置于水溶液中，前驱体二与水的比例为 1:4，搅拌均匀后向其中加入与前驱体二重量比为 10:8 的工业盐酸溶液，反应 0.5h 后离心，水洗去除杂质，得到前驱体三。

步骤（4）将前驱体三分散于水溶液中，骨架材料与水的比例为 1:5，向其中加入与骨架材料重量比为 8:1 的碳酸锂，搅拌条件下将溶剂蒸干，得到前驱体四。

本实施例得到的负极材料，其包括相互交缠的第一骨架、第二骨架和纳米硅，第一骨架为网络结构的硅酸镁锂材料，第二骨架为网络结构的碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

本实施例得到的负极材料，其包括硅酸镁锂材料、碳材料和纳米硅，硅酸镁锂材料为多孔结构，硅酸镁锂材料的孔道内填充碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

实施例 8

本实施例与实施例 1 的方法步骤基本一致，其不同在于：（1）取 500g 的纳米二氧化硅，将其分散在 10Kg 的水溶液中，搅拌均匀后向其中加入 40g 的羧甲基纤维素钠，搅拌均匀后喷雾造粒，得到前驱体一。步骤（6）中，将前驱体五放置于化学气相沉积炉中，通入甲烷，在 800℃沉积 5h，沉积后的料粉碎、筛分得到负极材料。

本实施例得到的负极材料，其包括相互交缠的第一骨架、第二骨架和纳米硅，第一骨架为网络结构的硅酸镁锂材料，第二骨架为网络结构的碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

本实施例得到的负极材料，其包括硅酸镁锂材料、碳材料和纳米硅，硅酸镁锂材料为多孔结构，硅酸镁锂材料的孔道内填充碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

实施例 9

本实施例与实施例 1 的方法步骤基本一致，其不同在于：（6）将前驱体五与沥青混合后，放置于热压烧成炉中，在 30Mpa 压下 800℃煅烧 3h，将煅烧后的料粉碎、筛分得到负极材料。

本实施例得到的负极材料，其包括相互交缠的第一骨架、第二骨架和纳米硅，第一骨架为网络结构的硅酸镁锂材料，第二骨架为网络结构的碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

本实施例得到的负极材料，其包括硅酸镁锂材料、碳材料和纳米硅，硅酸镁锂材料为多孔结构，硅酸镁锂材料的孔道内填充碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

实施例 10

本实施例与实施例 1 的方法步骤基本一致，其不同在于：(6) 将前驱体五与沥青混合后，放置于热压烧成炉中，在常压下 800℃煅烧 3h，将煅烧后的料粉碎、筛分得到负极材料。

本实施例得到的负极材料，其包括相互交缠的第一骨架、第二骨架和纳米硅，第一骨架为网络结构的硅酸镁锂材料，第二骨架为网络结构的碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

本实施例得到的负极材料，其包括硅酸镁锂材料、碳材料和纳米硅，硅酸镁锂材料为多孔结构，硅酸镁锂材料的孔道内填充碳材料；其中，硅酸镁锂材料基质内和表面分布有纳米硅。

表 1 实施例 1-10 提供的负极材料

	包覆碳层的厚度 (nm)	负极材料的比表面积 (m ² /g)	负极材料的 D50(μm)	Li _x M _y SiO ₄ 材料的质量百分含量 (%)	纳米硅的质量百分含量 (%)	碳材料的质量百分含量 (%)	Li _x M _y SiO ₄ 材料的孔隙率 (%)	Li _x M _y SiO ₄ 材料的骨架直径分布范围 (nm)	碳材料的骨架直径分布范围 (nm)
实施例 1	30.0	2.5	7.0	5.02	54.26	39.2	35	10-400	10-500
实施例 2	30.0	2.8	7.1	5.10	54.80	38.9	34	10-400	10-500
实施例 3	33.0	3.1	7.3	5.20	54.40	39.1	36	10-400	10-500
实施例 4	28.0	2.2	6.9	5.30	53.50	39.8	32	10-400	10-500
实施例 5	30.0	2.4	7.1	6.50	51.30	39.4	39	10-400	10-500
实施例 6	30.5	2.6	7.2	6.80	52.30	38.8	42	10-400	10-500
实施例 7	30.0	2.1	7.6	8.2	51.3	38.6	33	60-700	10-500
实施例 8	35	1.9	7.9	4.5	54.3	40.7	32	10-400	50-800
实施例 9	30.2	2.3	7.1	5.06	54.1	39.7	26	10-400	10-500

实施例 10	30.1	4.8	7.3	5.03	54.13	39.5	50	10-400	10-500
--------	------	-----	-----	------	-------	------	----	--------	--------

需要说明的是： $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的质量百分含量、纳米硅的质量百分含量和碳材料的质量百分含量之和接近且小于 100%，其原因在于：在制备负极材料的时候，很有可能会含有一种或多种杂质，例如：未完全反应的硅氧化物、 MgO 、副产物 MgSiO_4 等中的一种或多种杂质。

其中，包覆碳层的厚度的测试方法为：切面 SEM 测试；

负极材料的比表面的测试方法为：麦克比表面分析仪；

负极材料的 D50 的测试方法为：马尔文激光粒度仪 3000；

$\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的质量百分含量的测试方法为：全溶解成分分析法；

纳米硅的质量百分含量的测试方法为：X 射线荧光分析法；

碳材料的质量百分含量的测试方法为：红外碳硫分析仪；

孔隙率的测试方法为：孔隙率通过压汞法测定。孔隙率至少测定三次，采用至少三次的算术平均作为测定结果；

骨架直径分布范围的测试方法：通过扫描电镜选取固定区域的不同点对骨架直径进行测量，得出骨架直径的分布范围。

对比例 1

本对比例与实施例 1 的方法步骤基本一致，其不同在于：未进行步骤（4），最终没有形成硅酸镁锂材料。

对比例 2

本对比例与实施例 1 的方法步骤基本一致，其不同在于：未进行步骤（4）和步骤（6），最终没有形成硅酸镁锂材料和碳材料。

对比例 3

本对比例与实施例 1 的方法步骤基本一致，其不同在于：步骤（2）中，未添加熔融氯化钠，没有形成多孔结构或网络结构的骨架。

对比例 4

本对比例与实施例 1 的方法步骤基本一致，其不同在于：未进行步骤（3）盐酸清洗反应，没有形成多孔结构的硅酸镁锂材料。

检测实施例 1-实施例 6、对比例 1-对比例 4 提供的负极材料的性能如表 2。

其中，将实施例 1-实施例 6 以及对比例 1-对比例 4 的复合负极材料与导电剂、粘结剂按质量百分比 93:2:5 在溶剂中混合，得到的混合浆料涂覆于铜箔集流体上，真空烘干、制得负极极片；然后将 1mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}+\text{DMC}+\text{EMC}$ ($v/v=1:1:1$) 电解液、SK ($12\mu\text{m}$) 隔膜、外壳采用常规工艺装配 CR2016 扣式电池，电化学性能测试电流密度 1 C 等于 1000 mAh/g。在 0.1C 条件下，测试材料容量和首效，在 1C 充放电条件下测试 100 次充放电循环保持率和 100 次充放电循环体积膨胀率。

表 2 负极材料的性能

	容量(mAh/g)	首效 (%)	100 周循环保持率 (%)	体积膨胀率 (%)
实施例 1	1580	87.8	93.0	34.0
实施例 2	1575	87.4	92.8	33.8
实施例 3	1560	87.1	91.5	35.7
实施例 4	1585	87.9	93.5	33.7
实施例 5	1565	87.6	92.9	33.8
实施例 6	1585	87.4	93.1	33.6
实施例 7	1430	86.9	92.4	34.6
实施例 8	1454	86.8	92.1	34.7
实施例 9	1570	86.9	91.5	37.0
实施例 10	1560	86.8	90.0	35.6
对比例 1	1670	82.6	84.0	45.0
对比例 2	1850	83.5	76.0	53.0
对比例 3	1560	86.3	86.0	38.0
对比例 4	600	78.0	78.0	42.0

从结合负极材料的制备方法、表 1 以及表 2 可以看出，本申请实施例提供的负极材料的首效较高，循环保持率较高，且体积膨胀系数较小。

其中，实施例 1 与对比例 1 对比可以看出，对比例 1 中未添加碳酸锂进行硅酸镁锂材料的制备，其首效较低，循环保持率较低，同时，由于没有硅酸镁锂材料的限制，负极材料的体积膨胀系数较高。

实施例 1 和对比例 2 对比可以看出，对比例 2 中未添加碳酸锂进行硅酸镁锂材料的制备，且未进行碳包覆，得到的负极材料虽然容量较高，但是，其体积膨胀系数很高，且循环保持率很小，首效也较低。

实施例 1 和对比例 3 对比可以看出，对比例 3 未添加熔融盐，在制备硅酸镁锂材料的时候，形成的孔道几乎没有，不容易形成碳材料与硅酸镁锂材料交缠的结构，得到的产品的循环保持率较低。

实施例 1 和对比例 4 对比可以看出，对比例 4 中，添加了熔融盐但没有进行盐酸酸洗，得到的负极材料中含有较多的熔融盐，不容易形成多孔结构的硅酸镁锂材料，其容量、首效和循环保持率都很低，体积膨胀系数也较高。

实施例 1 和实施例 2 对比可以看出，实施例 1 中，先烧成得到硅酸镁锂材料，再煅烧得到碳材料；实施例 2 中，一次热处理形成硅酸镁锂和碳材料，得到的负极材料的性能差别不大，说明通过烧成、煅烧分段制备，还是一次热处理制备，均可以使得到的负极材料的性能较好。

实施例 1 和实施例 3 对比可以看出，实施例 1 是加压包覆，实施例 3 是常压包覆，加压包覆得到的负极材料的性能相对更加优异。

实施例 1 和实施例 4 对比可以看出，实施例 1 中，使用沥青包覆的方式来制备碳材料，实施例 4 中，使用化学气相沉积法的方式制备碳材料，得到的负极材料的性能相当。

实施例 1、实施例 5 和实施例 6 对比可以看出，实施例 1 中的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 的中的 M 金属为镁，实施例 5 中的 M 金属为铝，实施例 6 中的 M 金属为镁和铝的混合物，最终得到的负极材料的性能相当。

实施例 1、实施例 7 和实施例 8 对比可以看出，实施例 7 的负极材料中第一骨架的直径过大，材料的克容量、首效下降，循环性能和膨胀性能无明显改善，这是因为第一骨架尺寸较大，导致锂离子较难在纳米硅颗粒中脱嵌，导致材料的容量及首效下降，实施例 8 的负极材料中第二骨架的直径过大，电性能下降，这是因为第二骨架的直径增大，材料中碳含量增加，碳材料的容量、首效都较纳米硅低，导致复合材料的容量下降、首效降低。

实施例 1、实施例 9 和实施例 10 对比可以看出，实施例 9 的负极材料孔隙率过小，材料的膨胀变大，这是因为材料的孔隙率下降，充放电过程中缓解纳米硅体积膨胀的空间相对降低，导致材料的循环膨胀变大，实施例 10 的孔隙率过大，材料的比表面积变大，循环性能变差，这是因为空隙增大，电解液更容易渗透到材料内部，导致纳米硅与电解液的副反应增加，循环性能变差。

以上所描述的实施例是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。本申请的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本申请的范围，而是仅仅表示本申请的选定实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

权利要求书

1.一种负极材料，其特征在于，所述负极材料包括复合材料，所述复合材料包括相互交缠的第一骨架、第二骨架及纳米硅，所述第一骨架包括 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料，所述第二骨架包括碳材料，所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料基质内或/和表面分布有所述纳米硅；其中，所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料中， x 、 y 的取值符合电荷平衡， M 包括除 Li 以外的能够还原硅氧化物的金属元素。

2.根据权利要求1所述的负极材料，其特征在于，所述负极材料满足以下条件(1)-(14)中的至少一个：

- (1) 所述负极材料还包括存在于所述复合材料表面的包覆碳层；
- (2) 所述包覆碳层的厚度为 $5\text{nm}-80\text{nm}$ ；
- (3) 所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料中， $2 \leq x \leq 3.4$ ， $0.4 \leq y \leq 1$ ；
- (4) M 包括 Mg 或/和 Al ；
- (5) 所述纳米硅的粒径为 $5\text{nm}-200\text{nm}$ ；
- (6) 所述碳材料包括软碳和硬碳中的一种或两种组合；
- (7) 所述负极材料的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}-3\text{m}^2/\text{g}$ ；
- (8) 所述负极材料的形状为球状颗粒，所述负极材料的颗粒平均粒径 D_{50} 为 $5\mu\text{m}-30\mu\text{m}$ ；
- (9) 所述第二骨架的直径为 $10\text{nm}-500\text{nm}$ ；
- (10) 所述第一骨架的直径为 $10\text{nm}-400\text{nm}$ ；
- (11) 所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料占所述负极材料的质量百分含量为 $5\%-30\%$ ；
- (12) 所述纳米硅占所述负极材料的质量百分含量为 $30\%-60\%$ ；
- (13) 所述碳材料占所述负极材料的质量百分含量为 $10\%-65\%$ ；
- (14) 所述包覆碳层包括所述碳材料。

3.一种负极材料，其特征在于，所述负极材料包括复合材料，所述复合材料包括 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料、碳材料和纳米硅，所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料为多孔结构，所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道内填充有所述碳材料，所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料基质内或/和表面分布有所述纳米硅；其中，所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料中， x 、 y 的取值符合电荷平衡， M 为除 Li 以外的能够还原硅氧化物的金属。

4.根据权利要求 3 所述的负极材料，其特征在于，所述负极材料满足以下条件 (15) - (27) 中的至少一种：

(15) 所述负极材料存在于所述复合材料至少一部分表面的包覆碳层；

(16)，所述包覆碳层的厚度为 5nm-80nm；

(17) 所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料中， $2 \leq x \leq 3.4$ ， $0.4 \leq y \leq 1$ ；

(18) M 包括 Mg 或/和 Al ；

(19) 所述纳米硅的粒径为 5nm-200nm；

(20) 所述碳材料包括软碳和硬碳中的一种或两种组合；

(21) 所述负极材料的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}$ - $3\text{m}^2/\text{g}$ ；

(22) 所述负极材料的形状为球状颗粒，所述负极材料的颗粒平均粒径 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ ；

(23) 所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔隙率为 30%-46%；

(24) 所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料占所述负极材料的质量百分含量为 5%-30%；

(25) 所述纳米硅占所述负极材料的质量百分含量为 30%-60%；

(26) 所述碳材料占所述负极材料的质量百分含量为 10%-65%；

(27) 所述包覆碳层包括所述碳材料。

5.一种锂离子电池，其特征在于，包括权利要求 1-4 任一项所述的负极材料。

6.一种负极材料的制备方法，其特征在于，包括：

形成基质内或/和表面分布有纳米硅且呈多孔结构或网络结构的 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料；其中，所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料中，M包括除Li以外的能够还原硅氧化物的金属元素；

在所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的多孔结构的孔道中或网络结构的空隙中填充碳材料得到所述负极材料。

7.根据权利要求6所述的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括：

将具有网络结构或多孔结构的骨架材料与锂盐混合，然后进行烧成得到所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料，其中，所述骨架材料包括纳米硅、负载于所述纳米硅表面的硅氧化物和金属M氧化物；及在所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道或空隙中形成所述碳材料得到所述负极材料；

或，将具有网络结构或多孔结构的骨架材料、锂盐与有机碳源混合，然后进行热处理得到所述负极材料，其中，所述骨架材料包括纳米硅、负载于所述纳米硅表面的硅氧化物和金属M氧化物。

8.根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于，在所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道或空隙中形成所述碳材料得到所述负极材料的步骤，包括：将所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料与有机碳源混合并进行煅烧，使所述有机碳源碳化形成所述碳材料；或通过化学气相沉积法的方式在所述 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{SiO}_4$ 材料的孔道或空隙中形成所述碳材料；

或，将具有网络结构或多孔结构的骨架材料、锂盐与有机碳源混合的步骤包括：将网络结构或多孔结构的所述骨架材料与所述锂盐混合，再与所述有机碳源混合。

9.根据权利要求7或8所述的制备方法，其特征在于，所述骨架材料的制备方法，包括：

将硅氧化物和粘结剂混合后进行造粒，得到前驱体一；

将所述前驱体一、金属 M 粉和熔融盐混合，并进行热反应使得至少部分所述硅氧化物被还原成纳米硅，得到前驱体二；

将所述前驱体二进行酸洗去掉部分金属 M 氧化物，以形成多孔结构或网络结构的所述骨架材料。

10.根据权利要求 9 所述的制备方法，其特征在于，所述制备方法满足以下条件 (28) - (32) 中的至少一个：

(28) 将硅氧化物和粘结剂分散在溶液中，喷雾造粒得到前驱体一；

(29) 所述硅氧化物与所述粘结剂的质量比为 (40-100) :1；

(30) 所述前驱体一、所述熔融盐和所述金属 M 粉的质量比依次为 1: (3-8) : (0.5-1.5)；

(31) 所述金属 M 粉包括 Mg 粉、Al 粉和 MgAl 合金粉中的一种或多种组合；

(32) 所述骨架材料、可溶性锂盐和水混合，搅拌均匀以后干燥。

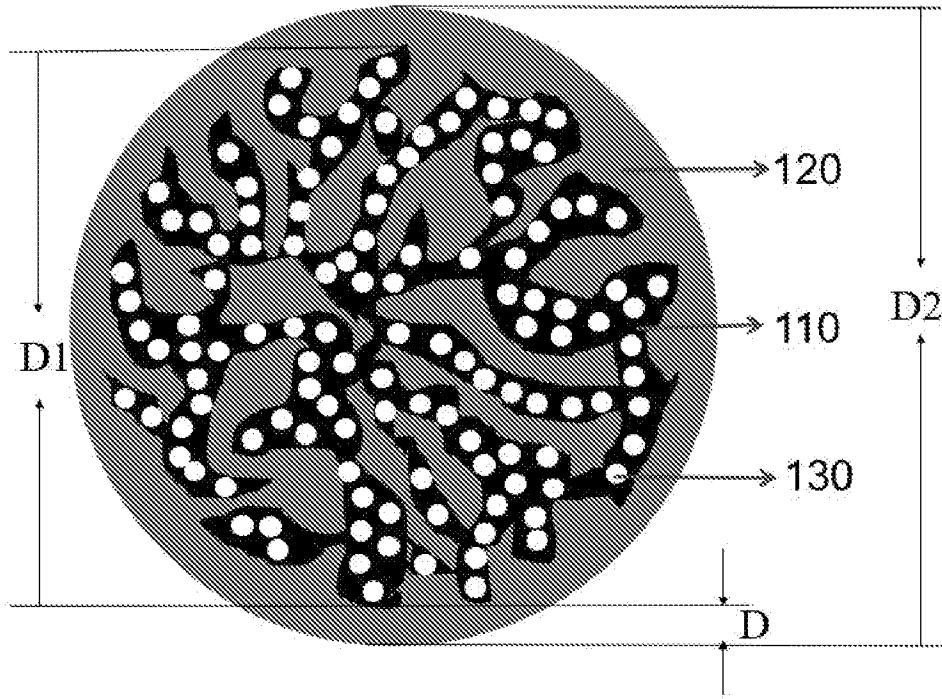


图 1

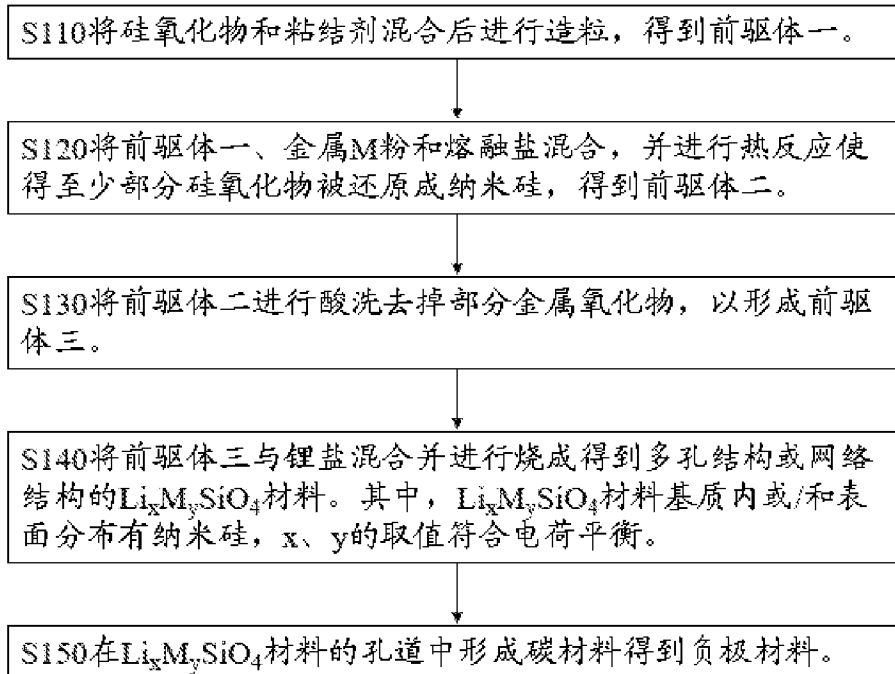


图 2

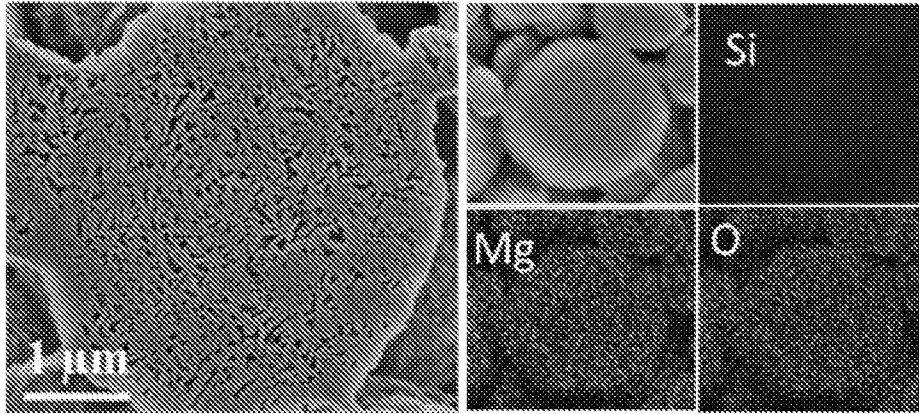


图 3

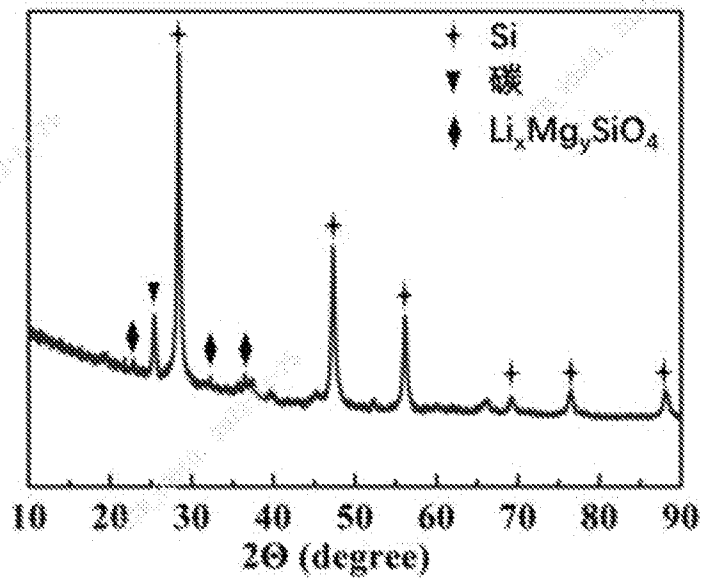


图 4

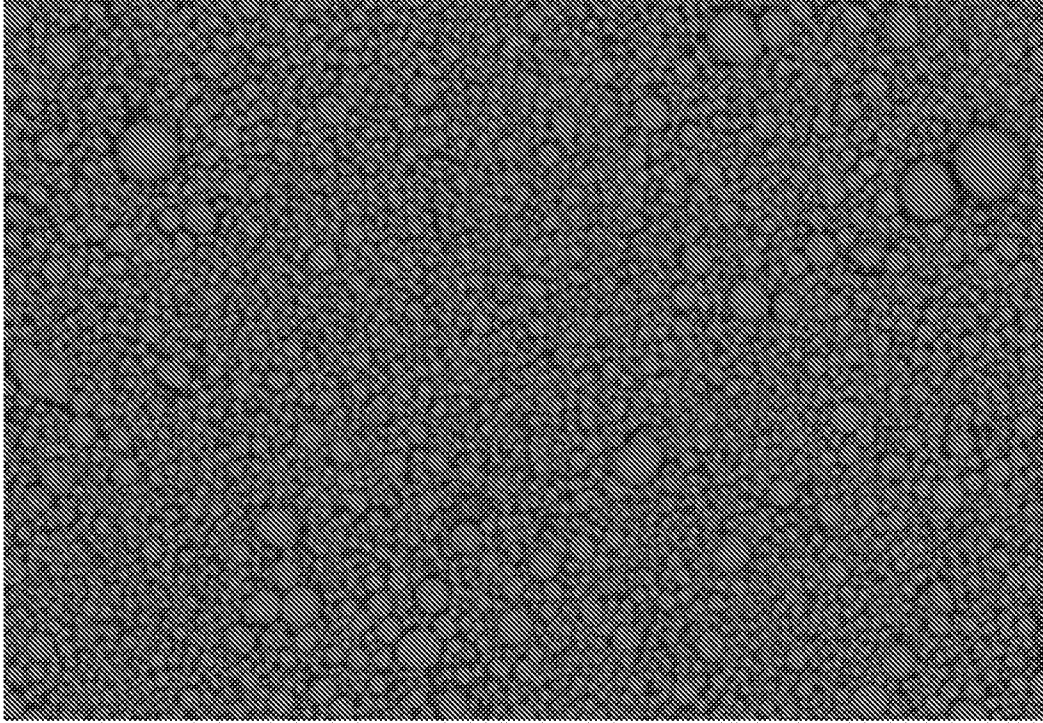


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/135736

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M4/58(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
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; VEN; ENTXT; CNKI: 硅酸盐, 锂, 硅酸镁锂, 硅酸铝锂, 金属, 还原, 孔, 洞, 负极活性材料, silicate, lithium, Li, lithium magnesium silicate, lithium aluminum silicate, metal, reduction, porous, hole, negative electrode active material		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111357140 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 30 June 2020 (2020-06-30) description, paragraphs 12-77, and figure 1	1-2, 5
X	CN 113195406 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 30 July 2021 (2021-07-30) description, paragraphs 17-125, and figure 1	1-2, 5
Y	CN 107534136 A (EOCELL LTD.) 02 January 2018 (2018-01-02) description, paragraphs [0029]-[0064]	3-6
Y	CN 111357140 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 30 June 2020 (2020-06-30) description, paragraphs 12-77, and figure 1	3-6
Y	CN 113195406 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 30 July 2021 (2021-07-30) description, paragraphs 17-125, and figure 1	3-6
<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 "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		Date of mailing of the international search report
23 February 2023		27 February 2023
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/135736

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 113659122 A (SICHUAN JINHUINENG NEW MATERIALS CO., LTD.) 16 November 2021 (2021-11-16) entire document	1-10
A	JP 2013125648 A (TAIHEIYO CEMENT CORP. et al.) 24 June 2013 (2013-06-24) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/135736

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111357140	A	30 June 2020	JPWO	2019130787	A1	21 January 2021
				JP	7209266	B2	20 January 2023
				EP	3734723	A1	04 November 2020
				WO	2019130787	A1	04 July 2019
				US	2020350563	A1	05 November 2020
CN	113195406	A	30 July 2021	WO	2020129652	A1	25 June 2020
				US	2022029151	A1	27 January 2022
				JPWO	2020129652	A1	04 November 2021
CN	107534136	A	02 January 2018	US	2017301915	A1	19 October 2017
				US	10333141	B2	25 June 2019
				WO	2016141032	A1	09 September 2016
				US	2016260967	A1	08 September 2016
				US	9735425	B2	15 August 2017
				JP	2018512699	A	17 May 2018
				JP	6970617	B2	24 November 2021
				KR	20170126480	A	17 November 2017
				MY	188547	A	21 December 2021
				TW	201640721	A	16 November 2016
				TWI	692903	B	01 May 2020
				CN	107534136	B	08 September 2020
				HK	1242845	A1	23 April 2021
				HK	1242845	A0	29 June 2018
CN	113659122	A	16 November 2021	None			
JP	2013125648	A	24 June 2013	JP	5804419	B2	04 November 2015

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M4/58(2010.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																																								
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC: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;ENTXT;CNKI: 硅酸盐, 锂, 硅酸镁锂, 硅酸铝锂, 金属, 还原, 孔, 洞, 负极活性材料, silicate, lithium, Li, lithium magnesium silicate, lithium aluminum silicate, metal, reduction, porous, hole, negative electrode active material</p>																																								
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 111357140 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年6月30日 (2020 - 06 - 30) 说明书第12-77段, 图1</td> <td>1-2, 5</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 113195406 A (松下知识产权经营株式会社) 2021年7月30日 (2021 - 07 - 30) 说明书第17-125段, 图1</td> <td>1-2, 5</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107534136 A (E0细胞有限公司) 2018年1月2日 (2018 - 01 - 02) 说明书第29-64段</td> <td>3-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111357140 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年6月30日 (2020 - 06 - 30) 说明书第12-77段, 图1</td> <td>3-6</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 113195406 A (松下知识产权经营株式会社) 2021年7月30日 (2021 - 07 - 30) 说明书第17-125段, 图1</td> <td>3-6</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113659122 A (四川金汇能新材料股份有限公司) 2021年11月16日 (2021 - 11 - 16) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2013125648 A (TAIHEIYO CEMENT CORP 等) 2013年6月24日 (2013 - 06 - 24) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <table border="0"> <tr> <td>* 引用文件的具体类型:</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“D” 申请人在国际申请中引证的文件</td> <td>“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</td> </tr> <tr> <td>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</td> <td>“&” 同族专利的文件</td> </tr> <tr> <td>“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)</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</td> <td></td> </tr> <tr> <td>“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</td> <td></td> </tr> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 111357140 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年6月30日 (2020 - 06 - 30) 说明书第12-77段, 图1	1-2, 5	X	CN 113195406 A (松下知识产权经营株式会社) 2021年7月30日 (2021 - 07 - 30) 说明书第17-125段, 图1	1-2, 5	Y	CN 107534136 A (E0细胞有限公司) 2018年1月2日 (2018 - 01 - 02) 说明书第29-64段	3-6	Y	CN 111357140 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年6月30日 (2020 - 06 - 30) 说明书第12-77段, 图1	3-6	Y	CN 113195406 A (松下知识产权经营株式会社) 2021年7月30日 (2021 - 07 - 30) 说明书第17-125段, 图1	3-6	A	CN 113659122 A (四川金汇能新材料股份有限公司) 2021年11月16日 (2021 - 11 - 16) 全文	1-10	A	JP 2013125648 A (TAIHEIYO CEMENT CORP 等) 2013年6月24日 (2013 - 06 - 24) 全文	1-10	* 引用文件的具体类型:	“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	“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“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	“D” 申请人在国际申请中引证的文件	“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	“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“&” 同族专利的文件	“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	
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																																						
X	CN 111357140 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年6月30日 (2020 - 06 - 30) 说明书第12-77段, 图1	1-2, 5																																						
X	CN 113195406 A (松下知识产权经营株式会社) 2021年7月30日 (2021 - 07 - 30) 说明书第17-125段, 图1	1-2, 5																																						
Y	CN 107534136 A (E0细胞有限公司) 2018年1月2日 (2018 - 01 - 02) 说明书第29-64段	3-6																																						
Y	CN 111357140 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年6月30日 (2020 - 06 - 30) 说明书第12-77段, 图1	3-6																																						
Y	CN 113195406 A (松下知识产权经营株式会社) 2021年7月30日 (2021 - 07 - 30) 说明书第17-125段, 图1	3-6																																						
A	CN 113659122 A (四川金汇能新材料股份有限公司) 2021年11月16日 (2021 - 11 - 16) 全文	1-10																																						
A	JP 2013125648 A (TAIHEIYO CEMENT CORP 等) 2013年6月24日 (2013 - 06 - 24) 全文	1-10																																						
* 引用文件的具体类型:	“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																																							
“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件	“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																																							
“D” 申请人在国际申请中引证的文件	“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																																							
“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利	“&” 同族专利的文件																																							
“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																																								
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																																							
2023年2月23日	2023年2月27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	王敏																																							
传真号 (86-10)62019451	电话号码 (+86) 020-28950730																																							

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/135736

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	111357140	A	2020年6月30日	JPWO	2019130787	A1	2021年1月21日
				JP	7209266	B2	2023年1月20日
				EP	3734723	A1	2020年11月4日
				WO	2019130787	A1	2019年7月4日
				US	2020350563	A1	2020年11月5日
CN	113195406	A	2021年7月30日	WO	2020129652	A1	2020年6月25日
				US	2022029151	A1	2022年1月27日
				JPWO	2020129652	A1	2021年11月4日
CN	107534136	A	2018年1月2日	US	2017301915	A1	2017年10月19日
				US	10333141	B2	2019年6月25日
				WO	2016141032	A1	2016年9月9日
				US	2016260967	A1	2016年9月8日
				US	9735425	B2	2017年8月15日
				JP	2018512699	A	2018年5月17日
				JP	6970617	B2	2021年11月24日
				KR	20170126480	A	2017年11月17日
				MY	188547	A	2021年12月21日
				TW	201640721	A	2016年11月16日
				TWI	692903	B	2020年5月1日
				CN	107534136	B	2020年9月8日
				HK	1242845	A1	2021年4月23日
HK	1242845	A0	2018年6月29日				
CN	113659122	A	2021年11月16日	无			
JP	2013125648	A	2013年6月24日	JP	5804419	B2	2015年11月4日