

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

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



(10) 国际公布号  
**WO 2022/062320 A1**

(51) 国际专利分类号:  
**H01M 4/36** (2006.01) **H01M 4/48** (2010.01)

中国江苏省溧阳市昆仑街道上上路 87 号 15 栋办公楼 3 层, Jiangsu 213330 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/078604

(22) 国际申请日: 2021 年 3 月 2 日 (02.03.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202011031911.2 2020 年 9 月 27 日 (27.09.2020) CN

(71) 申请人: 溧阳天目先导电池材料科技有限公司 (TIANMULAKE EXCELLENT ANODE MATERIALS CO, LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省溧阳市昆仑街道上上路 87 号 15 栋办公楼 3 层, Jiangsu 213330 (CN)。

(72) 发明人: 殷营营 (YIN, Yingying); 中国江苏省溧阳市昆仑街道上上路 87 号 15 栋办公楼 3 层, Jiangsu 213330 (CN)。刘柏男 (LIU, Bonan); 中国江苏省溧阳市昆仑街道上上路 87 号 15 栋办公楼 3 层, Jiangsu 213330 (CN)。罗飞 (LUO, Fei); 中国江苏省溧阳市昆仑街道上上路 87 号 15 栋办公楼 3 层, Jiangsu 213330 (CN)。李泓 (LI, Hong);

(74) 代理人: 北京慧诚智道知识产权代理事务所 (特殊普通合伙) (HECHWISE PATENT & TRADEMARK FIRM); 中国北京市朝阳区北辰西路 69 号峻峰华亭 D 座 1012, Beijing 100029 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL ON WHICH METAL ELEMENT IS GRADIENT-DOPED AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 一种含有金属元素梯度掺杂的负极材料及其应用

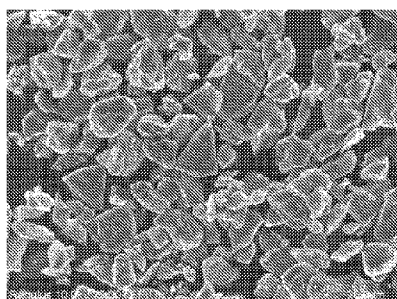


图 2

(57) Abstract: A negative electrode material on which a metal element is gradient-doped and an application thereof. The negative electrode material comprises a granular silica/M composite material on which a metal element M is gradient-doped. The general formula of the silica is  $\text{SiO}_x$ , wherein  $0 < x < 2$ . The metal element M comprises one or more among Na, Mg, Al, Li, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, or Zn. In the negative electrode material, the content of the metal element M gradually decreases from the surface to the core, presenting a doping distribution having a continuous concentration gradient. The general chemical formula of the silica/M composite material is  $\text{SiM}_y\text{O}_z$ , wherein  $0 < y < 10$  and  $0 < z < 10$ .

(57) 摘要: 一种含有金属元素梯度掺杂的负极材料及其应用, 其中, 负极材料包括具有金属元素 M 梯度掺杂的颗粒状氧化亚硅/M 复合材料; 所述氧化亚硅的通式为  $\text{SiO}_x$ , 其中  $0 < x < 2$ ; 所述金属元素 M 包括 Na、Mg、Al、Li、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn 中的一种或几种; 所述负极材料中, 金属元素 M 的含量从表面到核心逐渐减少, 呈连续浓度梯度的掺杂分布; 所述氧化亚硅/M 复合材料的化学通式为  $\text{SiM}_y\text{O}_z$ , 其中  $0 < y < 10$ ,  $0 < z < 10$ 。

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))。

## 一种含有金属元素梯度掺杂的负极材料及其应用

5       本申请要求于 2020 年 09 月 27 日提交中国专利局、申请号为 202011031911.2、发明名称为“一种含有金属元素梯度掺杂的负极材料及其应用”的中国专利申请的优先权。

### 技术领域

10       本发明涉及二次电池材料技术领域，尤其涉及一种含有金属元素梯度掺杂的负极材料及其应用。

### 背景技术

随着锂离子电池在动力领域的应用，人们对二次电池性能的需求日益  
15   增加。为了提高能量密度，开发更高容量的正极、负极活性材料成为了主要集中的研发方向。目前商业上主要研发的高能量密度的负极材料为硅基负极。硅负极理论上表现出 4200 mAh/g 的超高容量，但是在脱嵌锂过程中，伴随着约 300% 的体积膨胀，为其实际应用带来了巨大的问题。氧化亚硅 ( $\text{SiO}_x$ ) 相比硅单质容量小，但是对于缓解体积膨胀提高电池的循环寿命  
20   有着明显的优势。不过，氧化亚硅在首周嵌锂时，锂与二氧化硅反应会生成不可逆的锂氧化物，导致锂的损失，首圈充放电效率下降到 75% 以下。另外，虽然相比于硅的体积膨胀小，但是氧化亚硅也存在较为明显的体积膨胀。

为了提高氧化亚硅的首效，减缓体积膨胀，目前常用预理化或掺杂其  
25   他元素的方式对其进行改进。但具体的预锂化、掺杂方式的实施和所用材料的选择，带来的改进效果也是不同的。到目前为止，循环性能差仍是制

约氧化亚硅产业化的主要原因。提高氧化亚硅的首效，缓解脱嵌锂前后的体积膨胀是目前主要攻克的方向。

## 发明内容

5 本发明实施例提供了一种含有金属元素梯度掺杂的负极材料及其应用，负极材料具有浓度梯度掺杂的金属元素 M，能够提高氧化亚硅的循环性能；而从内到外浓度逐渐增加的梯度掺杂，为氧化亚硅颗粒的膨胀提供缓慢释放压力的空间，减缓应力的积累，有助于缓解体积膨胀带来的消极影响，提高材料的循环性能。

10 第一方面，本发明实施例提供了一种含有金属元素梯度掺杂的负极材料，所述负极材料包括具有金属元素 M 梯度掺杂的颗粒状氧化亚硅/M 复合材料；

所述氧化亚硅的通式为  $\text{SiO}_x$ ，其中  $0 < x < 2$ ；

15 所述金属元素 M 包括 Na、Mg、Al、Li、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn 中的一种或几种；所述负极材料中，金属元素 M 的含量从表面到核心逐渐减少，呈连续浓度梯度的掺杂分布；

所述氧化亚硅/M 复合材料的化学通式为  $\text{SiM}_y\text{O}_z$ ，其中  $0 < y < 10$ ， $0 < z < 10$ 。

优选的，所述金属元素 M 在负极材料中的平均掺杂质量占所述负极材料总质量的 5%-40%；

20 其中，所述金属元素 M 的含量从表面的 30%-50% 到核心的 0-20% 呈连续浓度梯度递减。

进一步优选的，所述金属元素 M 的掺杂区域为由内向外占据负极材料颗粒半径 [0-20%] 至 100% 的区域。

25 优选的，所述负极材料的颗粒平均粒径 ( $D_{50}$ ) 为 0.1-40  $\mu\text{m}$ ；所述负极材料的颗粒比表面积为  $1\text{m}^2/\text{g}$ - $40\text{m}^2/\text{g}$ 。

优选的，所述负极材料还包括：包覆在氧化亚硅/M 复合材料颗粒外表

面的碳质包覆层。

第二方面，本发明实施例提供了一种负极片，包括上述第一方面所述的负极材料。

第三方面，本发明实施例提供了一种锂电池，包括上述第一方面所述  
5 的负极材料。

本发明实施例提供的含有金属元素梯度掺杂的负极材料，为包含氧化亚硅主体及金属掺杂元素 M 的复合材料颗粒，M 的含量从颗粒表面到内核逐渐减小，并呈现连续浓度梯度的掺杂分布。这种浓度梯度掺杂的方式能够提高氧化亚硅的循环性能。氧化亚硅颗粒在嵌锂时发生体积膨胀，颗粒  
10 外层除了承受自身体积膨胀带来的应力外，还要承受颗粒内部体积膨胀带来的挤压，颗粒外层要比内层承受更加剧烈的体积形变。掺杂的金属元素 M 与氧化亚硅形成的复合物可以起到缓解体积膨胀的作用，从内到外 M 掺杂浓度逐渐增加的梯度掺杂的方式，可为氧化亚硅颗粒的膨胀提供缓慢释放压力的空间，减缓应力的积累，有助于缓解体积膨胀带来的消极影响，  
15 以提高材料的循环性能。

## 附图说明

下面通过附图和实施例，对本发明实施例的技术方案做进一步详细描述。

图 1 为本发明实施例提供的含有金属元素梯度掺杂的负极材料沿剖面  
20 直径的 Zn 元素含量的分布曲线测试图；

图 2 为本发明实施例提供的含有金属元素梯度掺杂的负极材料的扫描电子显微镜（SEM）图。

## 具体实施方式

25 下面通过附图和具体的实施例，对本发明进行进一步的说明，但应当理解为这些实施例仅仅是用于更详细说明之用，而不应理解为用以任何形

式限制本发明，即并不意于限制本发明的保护范围。

本发明的含有金属元素梯度掺杂的负极材料，包括具有金属元素 M 梯度掺杂的颗粒状氧化亚硅/M 复合材料。

其中，氧化亚硅的通式为  $\text{SiO}_x$ ，其中  $0 < x < 2$ ；金属元素 M 包括 Na、Mg、Al、Li、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn 中的一种或几种；负极材料中，金属元素 M 的含量从表面到核心逐渐减少，呈连续浓度梯度的掺杂分布；

氧化亚硅/M 复合材料的化学通式为  $\text{SiM}_y\text{O}_z$ ，其中  $0 < y < 10$ ， $0 < z < 10$ 。

本发明负极材料的颗粒平均粒径 ( $D_{50}$ ) 为  $0.1-40 \mu\text{m}$ ；负极材料的颗粒比表面积为  $1\text{m}^2/\text{g}-40\text{m}^2/\text{g}$ 。

负极材料还可以包括包覆在氧化亚硅/M 复合材料颗粒外表面的碳质包覆层。

进一步的，金属元素 M 在负极材料中的平均掺杂质量占所述负极材料总质量的 5%-40%。金属元素 M 的含量从表面的 30%-50% 到核心的 0-20% 呈连续浓度梯度递减。在本发明中，金属元素 M 的掺杂区域为由内向外占据负极材料颗粒半径 [0-20%] 至 100% 的区域，比如可以是负极材料全部掺杂，或者负极材料核心内有 2%、5%、10%、15% 或 20% 的区域无掺杂。以上表明，金属元素 M 在核心的掺杂量可以为零也可以不为零，核心处可以存在不含金属元素 M 掺杂的区域。

在不同的实施例中，沿颗粒切面的直径方向线扫能量色散光谱 (EDS)，从获得的 EDS 能谱可得到的 M 含量曲线，通过曲线呈现由一端表面经核心至另一端比表面 M 含量先逐渐减小后逐渐增加，其中在一些实例中曲线的减小和增加段之间存在平台区 M 含量为零，在另一些实例中不存在平台区。

本实施例提出的负极材料可以用于负极极片以及锂离子电池中，如液态锂离子电池、半固态锂离子电池、全固态离子电池或锂硫电池，在实际应用中还可以与其他材料共同使用作为负极材料。

本发明实施例提供的含有金属元素梯度掺杂的负极材料，为包含氧化

亚硅主体及金属掺杂元素 M 的复合材料颗粒，M 的含量从颗粒表面到内核逐渐减小，并呈现连续浓度梯度的掺杂分布。这种浓度梯度掺杂的方式能够提高氧化亚硅的循环性能。氧化亚硅颗粒在嵌锂时发生体积膨胀，颗粒外层除了承受自身体积膨胀带来的应力外，还要承受颗粒内部体积膨胀带来的挤压，颗粒外层要比内层承受更加剧烈的体积形变。掺杂的金属元素 M 与氧化亚硅形成的复合物可以起到缓解体积膨胀的作用，从内到外 M 掺杂浓度逐渐增加的梯度掺杂的方式，可为氧化亚硅颗粒的膨胀提供缓慢释放压力的空间，减缓应力的积累，有助于缓解体积膨胀带来的消极影响，以提高材料的循环性能。本发明这种采用梯度掺杂的材料结构，比常规均匀掺杂的材料具有更优异的缓解体积膨胀的效果和更好的循环性能。

为更好的理解本发明提供的技术方案，下述以多个具体实例分别说明采用含有不同金属元素梯度掺杂的负极材料，及应用于锂离子电池的方法和电池特性。

#### 15 实施例 1

本实施例提供了一种具有 Zn 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下：

(1) 首先配置 1mol/L 的醋酸锌溶液、2mol/L 的氢氧化钠溶液和 2mol/L 的氨水。

20 (2) 将氧化亚硅颗粒与去离子水按照 1:10 的比例经过充分搅拌后混合均匀，制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入醋酸锌溶液，其中引入锌元素的质量与氧化亚硅的质量比为 1:3，待混合均匀后，将氢氧化钠溶液与氨水一同加入到反应容器中，调节 pH 至 11，并持续搅拌 10 小时。整个过程中的反应温度为 60°C。

25 (3) 将沉淀的浆料多次洗涤离心，于 80°C 烘箱中烘 12 小时。

(4) 将烘干的前驱体至于高温炉中，在氮气气氛下 1200°C 烧结 3 小

时，经自然冷却、粉碎、筛分，得到 Zn 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料；

(5) 将筛分后的样品与石油沥青按照 20:1 的质量比混合均匀，至于高温炉中，在氮气氛围下经 900°C 热处理 2 小时，即制备出具有碳层包覆的 Zn 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

5 (6) 将制备的 Zn 浓度梯度掺杂的氧化亚硅颗粒利用聚焦离子束切开，在扫描电镜下做能谱分析。沿着颗粒剖面直径，Zn 元素的含量分布曲线如图 1 所示。

因为本发明所采用的掺杂反应是固固反应。在浆料状态时，掺杂源首先粘附在氧化亚硅颗粒表面，之后进行高温处理，掺杂元素在自身浓度差的驱使下，逐步扩散到氧化亚硅颗粒内部，掺杂扩散过程与掺杂源的浓度  
10 梯度、扩散的时间、扩散的温度、氧化亚硅自身粒径的大小、掺杂源粘附的强度、掺杂源粒径的大小等因素有着非常重要的关系，是影响最终掺杂浓度分布的主要因素，通过这些变量的控制，可得到 Zn 的不同分布。

(7) 制备的 Zn 浓度梯度掺杂的氧化亚硅颗粒的扫描电子显微镜 (SEM)  
15 图如图 2 所示，为微米级别的不规则土豆状。

(8) 将制备的氧化亚硅复合材料与碳黑 (SP)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照 7: 2: 1 的比例制备负极浆料，经涂覆、烘干后制成负极极片。以金属 Li 作为对电极，在手套箱中组装成纽扣电池，进行充放电测试，电池测试结果列于表 1。

## 20 实施例 2

本实施例提供了一种具有 Zn 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下：

(1) 首先配置 1mol/L 黄原酸锌的丙酮溶液。

(2) 将氧化亚硅颗粒与丙酮按照 1: 10 的比例经过充分搅拌后混合  
25 均匀，制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入黄原酸锌的丙酮溶液，其中引入的锌元素质量与氧化亚硅的质量比为 1: 4，并持续搅拌 10 小时，



之后至于 80℃烘箱中烘 12 小时；

(3) 将烘干的前驱体至于高温炉中，在氮气气氛下 1200℃烧结 3 小时，经自然冷却、粉碎、筛分，得到 Zn 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料；

(4) 将筛分后的样品与石油沥青按照 20:1 的质量比混合均匀，至于高温炉中，在氮气氛围下经 900℃热处理 2 小时，即制备出具有碳层包覆的 Zn 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

(5) 将制备的氧化亚硅复合材料与碳黑 (SP)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照 7: 2: 1 的比例制备负极浆料，经涂覆、烘干后制成负极极片。以三元正极材料镍钴锰酸锂 NCM 811 为对电极，在手套箱中组装成纽扣电池，进行充放电测试，电池测试结果列于表 1。

### 实施例 3

本实施例提供了一种具有 Zn 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下：

(1) 首先配置 1mol/L 的醋酸锌溶液、2mol/L 的氢氧化钠溶液和 2mol/L 的氨水。

(2) 将氧化亚硅颗粒与去离子水按照 1: 10 的比例经过充分搅拌后混合均匀，制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入醋酸锌溶液，其中引入的锌元素质量与氧化亚硅的质量比为 1: 5，待混合均匀后，将氢氧化钠溶液与氨水一同加入到反应容器中，调节 pH 至 11，并持续搅拌 10 小时。整个过程中的反应温度为 60℃。

(3) 将沉淀的浆料多次洗涤离心，于 80℃烘箱中烘 12 小时。

(4) 将烘干的前驱体至于高温炉中，在氮气气氛下 1200℃烧结 3 小时，经自然冷却、粉碎、筛分，得到 Zn 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料；

(5) 将筛分后的样品与石油沥青按照 20:1 的质量比混合均匀，至于高温炉中，在氮气氛围下经 900℃热处理 2 小时，即制备出具有碳层包覆的 Zn 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

(6) 将制备的氧化亚硅复合材料与碳黑 (SP)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照 7: 2: 1 的比例制备负极浆料, 经涂覆、烘干后制成负极极片。以正极材料钴酸锂 (LCO) 为对电极, 在手套箱中组装成纽扣电池, 进行充放电测试, 电池测试结果列于表 1。

#### 5 实施例 4

本实施例提供了一种具有 Ni 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下:

(1) 首先配置 1mol/L 的氯化镍溶液、2mol/L 的氢氧化钠溶液和 2mol/L 的氨水。

10 (2) 将氧化亚硅颗粒与去离子水按照 1: 10 的比例经过充分搅拌后混合均匀, 制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入氯化镍溶液, 其中引入的镍元素质量与氧化亚硅的质量比为 1: 3, 待混合均匀后, 将氢氧化钠溶液与氨水一同加入到反应容器中, 调节 pH 至 11, 并持续搅拌 10 小时。整个过程中的反应温度为 60°C。

15 (3) 将沉淀的浆料多次洗涤离心, 于 80°C 烘箱中烘干 12 小时。

(4) 将烘干的前驱体至于高温炉中, 在氮气气氛下 1200°C 烧结 3 小时, 经自然冷却、粉碎、筛分, 得到 Ni 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料;

(5) 将筛分后的样品与石油沥青按照 20:1 的质量比例混合均匀, 至于高温炉中, 在氮气氛围下经 900°C 热处理 2 小时, 制备出具有碳层包覆的  
20 Ni 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

(6) 将制备的氧化亚硅复合材料与碳黑 (SP)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照 7: 2: 1 的比例制备负极浆料, 涂覆、烘干后制备成负极极片。三元正极材料镍钴锰酸锂 NCM 333, 在手套箱中组装成纽扣电池, 进行充放电测试, 电池测试结果列于表 1。

#### 25 实施例 5

本实施例提供了一种具有 Ni 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下：

(1) 首先配置 1mol/L 的硝酸镍溶液、2mol/L 的氢氧化钠溶液和 2mol/L 的氨水。

(2) 将氧化亚硅颗粒与去离子水按照 1:10 的比例经过充分搅拌后混合均匀，制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入硝酸镍溶液，其中引入的镍元素质量与氧化亚硅的质量比为 1:4，待混合均匀后，将氢氧化钠溶液与氨水一同加入到反应容器中，调节 pH 至 11，并持续搅拌 10 小时。整个过程中的反应温度为 60℃。

(3) 将沉淀的浆料多次洗涤离心，于 80℃烘箱中烘干 12 小时。

(4) 将烘干的前驱体至于高温炉中，在氮气气氛下 1200℃烧结 3 小时，经自然冷却、粉碎、筛分，得到 Ni 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料；

(5) 将筛分后的样品与石油沥青按照 20:1 的质量比例混合均匀，至于高温炉中，在氮气氛围下经 900℃热处理 2 小时，制备出具有碳层包覆的 Ni 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

(6) 将制备的氧化亚硅复合材料与碳黑 (SP)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照 7:2:1 的比例制备负极浆料，涂覆、烘干后制备成负极极片。三元正极材料镍钴锰酸锂 NCM 523，在手套箱中组装成纽扣电池，进行充放电测试，电池测试结果列于表 1。

## 实施例 6

本实施例提供了一种具有 Ni 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下：

(1) 首先配置 1mol/L 二茂镍的乙醚溶液。

(2) 将氧化亚硅颗粒与乙醚按照 1:10 的比例经过充分搅拌后混合均匀，制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入二茂镍的乙醚溶液，其中引入的镍元素质量与氧化亚硅的质量比为 1:5，持续搅拌 10 小时。之后将浆料于 80℃烘箱中烘干 12 小时。

(3) 将烘干的前驱体至于高温炉中，在氮气气氛下 1200℃ 烧结 3 小时，经自然冷却、粉碎、筛分，得到 Ni 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料；

(4) 将筛分后的样品与石油沥青按照 20:1 的质量比例混合均匀，至于高温炉中，在氮气氛围下经 900℃ 热处理 2 小时，制备出具有碳层包覆的 Ni 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

(5) 将制备的氧化亚硅复合材料与碳黑 (SP)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照 7: 2: 1 的比例制备负极浆料，涂覆、烘干后制备成负极极片。以三元正极材料镍钴铝酸锂 NCA 为对电极，在手套箱中组装成纽扣电池，进行充放电测试，电池测试结果列于表 1。

## 10 实施例 7

本实施例提供了一种具有 Al 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下：

(1) 首先配置 1mol/L 的硫酸铝  $Al_2(SO_4)_3$  溶液、1mol/L 的氨水。

(2) 将氧化亚硅颗粒与去离子水按照 1: 10 的比例经过充分搅拌后混合均匀，制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入  $Al_2(SO_4)_3$  溶液，其中引入的 Al 元素质量与氧化亚硅的质量比为 1: 3，待混合均匀后，将氨水加入到反应容器中，调节 pH 至 8，并持续搅拌 10 小时。整个过程中的反应温度为 60℃。

(3) 将沉淀的浆料多次洗涤离心，于 80℃ 烘箱中烘干 12 小时。

(4) 将烘干的前驱体至于高温炉中，在氮气气氛下 1200℃ 烧结 3 小时，经自然冷却、粉碎、筛分，得到 Al 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料；

(5) 将筛分后的样品与石油沥青按照 20:1 的质量比例混合均匀，至于高温炉中，在氮气氛围下经 900℃ 热处理 2 小时，即制备出具有碳层包覆的 Al 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

(6) 将制备的氧化亚硅复合材料与碳黑 (SP)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照 7: 2: 1 的比例制备负极浆料，涂覆、烘干后制备成负极极片。以正

极材料磷酸铁锂（LFP）为对电极，在手套箱中组装成纽扣电池，进行充放电测试，电池测试结果列于表 1。

### 实施例 8

本实施例提供了一种具有 Na 梯度掺杂的负极材料。

5 制备过程和测试过程如下：

(1) 首先配置 1mol/L 的柠檬酸钠  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液。

(2) 将氧化亚硅颗粒与去离子水按照 1: 10 的比例经过充分搅拌后混合均匀，制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶液，其中引入的 Na 元素质量与氧化亚硅的质量比为 1: 4，持续搅拌 10 小时，之后置于 80°C 烘箱中烘干 12 小时。

(3) 将烘干的前驱体至于高温炉中，在氮气气氛下 1200°C 烧结 3 小时，经自然冷却、粉碎、筛分，得到 Na 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料；

(4) 将筛分后的样品与葡萄糖按照 20:1 的质量比例混合均匀，至于高温炉中，在氮气氛围下经 900°C 热处理 2 小时，即制备出具有碳层包覆的 Na 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

(4) 将制备的氧化亚硅复合材料与碳黑（SP）、羧甲基纤维素钠（CMC）按照 7: 2: 1 的比例制备负极浆料，涂覆、烘干后制备成负极极片。以正极材料锰酸锂（LMO）为对电极，在手套箱中组装成纽扣电池，进行充放电测试，电池测试结果列于表 1。

### 20 实施例 9

本实施例提供了一种具有 Al 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下：

(1) 首先配置 1mol/L 异丙醇铝的乙醇溶液。

(2) 将氧化亚硅颗粒与乙醇按照 1: 10 的比例经过充分搅拌后混合均匀，制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加异丙醇铝的乙醇溶液，其中引入的 Al 元素质量与氧化亚硅的质量比为 1: 5，持续搅拌 10 小时，之

后置于 80℃烘箱中烘干 12 小时。

(3) 将烘干的前驱体至于高温炉中，在氮气气氛下 1200℃烧结 3 小时，经自然冷却、粉碎、筛分，得到 Al 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料；

(4) 将筛分后的样品与石油沥青按照 20:1 的质量比例混合均匀，至于高温炉中，在氮气氛围下经 900℃热处理 2 小时，即制备出具有碳层包覆的 Al 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

(5) 将制备的氧化亚硅复合材料与碳黑 (SP)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照 7: 2: 1 的比例制备负极浆料，涂覆、烘干后制备成负极极片。以金属 Li 作为对电极，在手套箱中组装成纽扣电池，进行充放电测试，电池测试结果列于表 1。

#### 实施例 10

本实施例提供了一种具有 Mg 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下：

(1) 首先配置 1mol/L 的醋酸镁溶液、2mol/L 的氢氧化钠溶液和 2mol/L 的氨水。

(2) 将氧化亚硅颗粒与去离子水按照 1: 10 的比例经过充分搅拌后混合均匀，制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入醋酸镁溶液，其中引入镁元素的质量与氧化亚硅的质量比为 1: 3，待混合均匀后，将氢氧化钠溶液与氨水一同加入到反应容器中，调节 pH 至 11，并持续搅拌 10 小时。整个过程中的反应温度为 60℃。

(3) 将沉淀的浆料多次洗涤离心，于 80℃烘箱中烘 12 小时。

(4) 将烘干的前驱体至于真空中，真空环境下 1200℃烧结 3 小时，经自然冷却、粉碎、筛分，得到 Mg 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料；

(5) 将筛分后的样品置于回转炉中，在 900℃下通体积比为 3:1 的氢气和乙炔混合气体，并保温 2 小时，即制备出具有碳层包覆的 Mg 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

(6) 将制备的氧化亚硅复合材料与碳黑 (SP)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照 7: 2: 1 的比例制备负极浆料, 经涂覆、烘干后制成负极极片。三元正极材料 NCM 811, 在手套箱中组装成纽扣电池, 进行充放电测试, 电池测试结果列于表 1。

## 5 实施例 11

本实施例提供了一种具有 Fe 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下:

(1) 首先配置 1mol/L 的醋酸铁溶液、2mol/L 的氢氧化钠溶液和 2mol/L 的氨水。

10 (2) 将氧化亚硅颗粒与去离子水按照 1: 10 的比例经过充分搅拌后混合均匀, 制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入醋酸铁溶液, 其中引入的铁元素质量与氧化亚硅的质量比为 1: 3, 待混合均匀后, 将氢氧化钠溶液与氨水一同加入到反应容器中, 调节 pH 至 11, 并持续搅拌 10 小时。整个过程中的反应温度为 60°C。

15 (3) 将沉淀的浆料多次洗涤离心, 于 80°C 烘箱中烘 12 小时。

(4) 将烘干的前驱体至于真空炉中, 真空环境下 1000°C 烧结 3 小时, 经自然冷却、粉碎、筛分, 得到 Fe 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料;

(5) 将筛分后的样品置于回转炉中, 在 1000°C 下通体积比为 3:1 的氩气和甲烷的混合气体, 并保温 2 小时, 即制备出具有碳层包覆的 Fe 浓度梯  
20 度掺杂的氧化亚硅复合负极。

(6) 将制备的氧化亚硅复合材料与碳黑 (SP)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照 7: 2: 1 的比例制备负极浆料, 经涂覆、烘干后制成负极极片。以金属 Li 作为对电极, 以石榴石型  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  (LLZO) 作为固态电解质, 在手套箱中组装成全固态纽扣电池, 进行充放电测试, 电池测试结果列于表 1。

## 25 实施例 12

本实施例提供了一种具有 Co 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下：

(1) 首先配置 1mol/L 的醋酸钴溶液、2mol/L 的氢氧化钠溶液和 2mol/L 的氨水。

5 (2) 将氧化亚硅颗粒与去离子水按照 1:10 的比例经过充分搅拌后混合均匀，制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入醋酸钴溶液，其中引入的钴元素质量与氧化亚硅的质量比为 1:3，待混合均匀后，将氢氧化钠溶液与氨水一同加入到反应容器中，调节 pH 至 11，并持续搅拌 10 小时。整个过程中的反应温度为 60℃。

(3) 将沉淀的浆料多次洗涤离心，于 80℃烘箱中烘 12 小时。

10 (4) 将烘干的前驱体至于高温炉中，氩气气氛下 1000℃烧结 3 小时，经自然冷却、粉碎、筛分，得到 Co 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料；

(5) 将筛分后的样品置于回转炉中，在 1000℃下通体积比为 3:1 的氩气和甲烷的混合气体，并保温 2 小时，即制备出具有碳层包覆的 Co 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

15 (6) 将制备的氧化亚硅复合材料与碳黑 (SP)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照 7:2:1 的比例制备负极浆料，经涂覆、烘干后制成负极极片。以金属 Li 作为对电极，以聚烯烃基凝胶聚合物电解质膜作为半固态电解质，在手套箱中组装成半固态纽扣电池，进行充放电测试，电池测试结果列于表 1。

### 实施例 13

20 本实施例提供了一种具有 Co 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下：

(1) 首先配置 1mol/L 的硝酸钴溶液、2mol/L 的氢氧化钠溶液和 2mol/L 的氨水。

25 (2) 将氧化亚硅颗粒与去离子水按照 1:10 的比例经过充分搅拌后混合均匀，制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入硝酸钴溶液，其中引入的钴元素质量与氧化亚硅的质量比为 1:3，待混合均匀后，将氢氧化



钠溶液与氨水一同加入到反应容器中,调节 pH 至 11,并持续搅拌 10 小时。  
整个过程中的反应温度为 60°C。

(3) 将沉淀的浆料多次洗涤离心,于 80°C 烘箱中烘 12 小时。

(4) 将烘干的前驱体至于高温炉中,氩气气氛下 1000°C 烧结 3 小时,  
5 经自然冷却、粉碎、筛分,得到 Co 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料;

(5) 将筛分后的样品置于回转炉中,在 1000°C 下通体积比为 3:1 的氩气和甲烷的混合气体,并保温 2 小时,即制备出具有碳层包覆的 Co 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

(6) 将制备的氧化亚硅复合材料与商品石墨按比例复合为 450mAh/g  
10 的复合材料,与正极材料钴酸锂 (LCO) 为对电极,在手套箱中组装成纽扣电池,进行充放电测试,电池测试结果列于表 1。

#### 实施例 14

本实施例提供了一种具有 Li 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下:

15 (1) 首先配置 1mol/L 碳酸锂溶液,用稀盐酸调节 pH 至 3。

(2) 将氧化亚硅颗粒与去离子水按照 1:10 的比例经过充分搅拌后混合均匀,制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入碳酸锂溶液,其中引入的 Li 元素质量与氧化亚硅的质量比为 1:5,持续搅拌 10 小时,之后置于 80°C 烘箱中烘干 12 小时。

20 (3) 将烘干的前驱体至于高温炉中,在氩气气氛下 1200°C 烧结 3 小时,经自然冷却、粉碎、筛分,得到 Li 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料;

(4) 将筛分后的样品与石油沥青按照 20:1 的质量比例混合均匀,至于高温炉中,在氩气氛围下经 900°C 热处理 2 小时,即制备出具有碳层包覆的 Li 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

25 (6) 将制备的氧化亚硅复合材料与商品石墨按比例复合为 550mAh/g 的复合材料,以金属 Li 作为对电极,在手套箱中组装成纽扣电池,进行充

放电测试，电池测试结果列于表 1。

### 实施例 15

本实施例提供了一种具有 Cu 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下：

5 (1) 首先配置 1mol/L 的硫酸铜  $\text{CuSO}_4$  溶液、1mol/L 的氨水。

(2) 将氧化亚硅颗粒与去离子水按照 1:10 的比例经过充分搅拌后混合均匀，制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入  $\text{CuSO}_4$  溶液，其中引入的 Cu 元素质量与氧化亚硅的质量比为 1:5，待混合均匀后，将氨水加入到反应容器中，调节 pH 至 8，并持续搅拌 10 小时。整个过程中的反  
10 应温度为  $60^\circ\text{C}$ 。

(3) 将沉淀的浆料多次洗涤离心，于  $80^\circ\text{C}$  烘箱中烘干 12 小时。

(4) 将烘干的前驱体至于高温炉中，在氮气气氛下  $1200^\circ\text{C}$  烧结 3 小时，经自然冷却、粉碎、筛分，得到 Cu 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料；

(5) 将筛分后的样品与石油沥青按照 20:1 的质量比例混合均匀，至  
15 于高温炉中，在氮气氛围下经  $900^\circ\text{C}$  热处理 2 小时，即制备出具有碳层包覆的 Cu 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

(6) 将制备的氧化亚硅复合材料与商品石墨按比例复合为 550mAh/g 的复合材料，以金属 Li 作为对电极，在手套箱中组装成纽扣电池，进行充放电测试，电池测试结果列于表 1。

### 20 实施例 16

本实施例提供了一种具有 Mn 梯度掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下：

(1) 首先配置 1mol/L 的醋酸锰  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液、1mol/L 的氨水。

(2) 将氧化亚硅颗粒与去离子水按照 1:10 的比例经过充分搅拌后  
25 混合均匀，制备成氧化亚硅的浆料。之后边搅拌边加入  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  溶液，其中引入的 Mn 元素质量与氧化亚硅的质量比为 1:5，待混合均匀后，将

氨水加入到反应容器中，调节 pH 至 8，并持续搅拌 10 小时。整个过程中的反应温度为 60°C。

(3) 将沉淀的浆料多次洗涤离心，于 80°C 烘箱中烘干 12 小时。

(4) 将烘干的前驱体至于高温炉中，在氮气气氛下 1200°C 烧结 3 小时，经自然冷却、粉碎、筛分，得到 Mn 梯度掺杂的氧化亚硅复合材料；

(5) 将筛分后的样品与石油沥青按照 20:1 的质量比例混合均匀，至于高温炉中，在氮气氛围下经 900°C 热处理 2 小时，即制备出具有碳层包覆的 Mn 浓度梯度掺杂的氧化亚硅复合负极。

(6) 将制备的氧化亚硅复合材料与商品石墨按比例复合为 550mAh/g 的复合材料，以金属 Li 作为对电极，在手套箱中组装成纽扣电池，进行充放电测试，电池测试结果列于表 1。

对比例 1

本对比例提供了一种具有 Zn 均匀掺杂的负极材料。

制备过程和测试过程如下：

(1) 将金属 Zn 与氧化亚硅按照 1:3 的比例混合均匀，至于真空反应炉的坩埚中。抽真空至 10Pa 后，逐步升温至 1200°C，并保温 3 小时。真空高温环境下金属 Zn 与氧化亚硅先后挥发为锌蒸汽与氧化亚硅蒸汽，两种蒸汽在真空反应炉内的冷却板相遇并沉积。出料后经过粉碎、筛分，得到 Zn 均匀掺杂的氧化亚硅复合材料。

(2) 将筛分后的样品与石油沥青按照 20:1 的质量比混合均匀，至于高温炉中，在氮气氛围下经 900°C 热处理 2 小时，即制备出具有碳层包覆的 Zn 均匀掺杂的氧化亚硅复合负极。

(3) 将制备的氧化亚硅复合材料与碳黑 (SP)、羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照 7: 2: 1 的比例制备负极浆料，涂覆、烘干后制备成负极极片。以金属 Li 作为对电极，在手套箱中组装成纽扣电池，进行充放电测试，电池测试结果列于表 1。

| 序号    | 首周克容量<br>(mAh/g) | 首周效率  | 50 周容量保持率 |
|-------|------------------|-------|-----------|
| 1     | 1404             | 80.5% | 68%       |
| 2     | 1350             | 81.7% | 72%       |
| 3     | 1292             | 83.1% | 75%       |
| 4     | 1390             | 79.3% | 68%       |
| 5     | 1309             | 79.9% | 75%       |
| 6     | 1277             | 81.5% | 76%       |
| 7     | 1403             | 78.9% | 70%       |
| 8     | 1364             | 81.4% | 72%       |
| 9     | 1307             | 82.5% | 74%       |
| 10    | 1398             | 80.7% | 69%       |
| 11    | 1275             | 79.6% | 68%       |
| 12    | 1306             | 80.3% | 70%       |
| 13    | 451              | 90.7% | 87%       |
| 14    | 549              | 89.2% | 82%       |
| 15    | 552              | 88.3% | 81%       |
| 16    | 551              | 87.5% | 81%       |
| 对比例 1 | 1387             | 80.9% | 58%       |

表 1

如表 1 所示，本发明上述各实施例中浓度梯度掺杂的颗粒，随着掺杂量的增加，氧化亚硅的克容量有所减小，但是首圈效率尤其是循环性能有明显的提高。对比实施例 1 和对比例 1，同样总掺杂量下，二者首周克容量和首周效率差别不大，但是实施例 1 具有浓度梯度掺杂方式的材料循环性能（50 周容量保持率）明显更好。氧化亚硅嵌锂时，整个颗粒发生膨胀，颗粒外壳处除了承受自身膨胀应力外，还要承受来自内部颗粒膨胀带来的挤压，比内部位置承受更大的应力。外高内低的梯度掺杂方式更能适应这种颗粒由内到外逐渐累积增大的应力，对于减缓体积膨胀有明显作用，以达到提高循环性能的优势。

以上所述的具体实施方式，对本发明的目的、技术方案和有益效果进行了进一步详细说明，所应理解的是，以上所述仅为本发明的具体实施方式而

已，并不用于限定本发明的保护范围，凡在本发明的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

# 权 利 要 求 书

1、一种含有金属元素梯度掺杂的负极材料，其特征在于，所述负极材料包括具有金属元素 M 梯度掺杂的颗粒状氧化亚硅/M 复合材料；

5 所述氧化亚硅的通式为  $\text{SiO}_x$ ，其中  $0 < x < 2$ ；

所述金属元素 M 包括 Na、Mg、Al、Li、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 或 Zn 中的一种或几种；所述负极材料中，金属元素 M 的含量从表面到核心逐渐减少，呈连续浓度梯度的掺杂分布；

所述氧化亚硅/M 复合材料的化学通式为  $\text{SiM}_y\text{O}_z$ ，其中  $0 < y < 10$ ， $0 < z < 10$ 。

10 2、根据权利要求 1 所述的含有金属元素梯度掺杂的负极材料，其特征在于，所述金属元素 M 在负极材料中的平均掺杂质量占所述负极材料总质量的 5%-40%；

其中，所述金属元素 M 的含量从表面的 30%-50%到核心的 0-20%呈连续浓度梯度递减。

15 3、根据权利要求 2 所述的含有金属元素梯度掺杂的负极材料，其特征在于，所述金属元素 M 的掺杂区域为由内向外占据负极材料颗粒半径 [0-20%]至 100%的区域。

4、根据权利要求 1 所述的含有金属元素梯度掺杂的负极材料，其特征在于，所述负极材料的颗粒平均粒径( $D_{50}$ )为 0.1-40  $\mu\text{m}$ ；所述负极材料的颗粒比表面积为  $1\text{m}^2/\text{g}$ -40 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

5、根据权利要求 1 所述的含有金属元素梯度掺杂的负极材料，其特征在于，所述负极材料还包括：包覆在氧化亚硅/M 复合材料颗粒外表面的碳质包覆层。

25 6、一种负极片，其特征在于，所述负极片包括上述权利要求 1-5 任一所述的负极材料。

7、一种锂电池，其特征在于，所述锂电池包括上述权利要求 1-5 任一所述的负极材料。

8、根据权利要求7所述的锂电池，其特征在于，所述锂电池具体包括液态锂离子电池、半固态锂离子电池、全固态离子电池或锂硫电池。

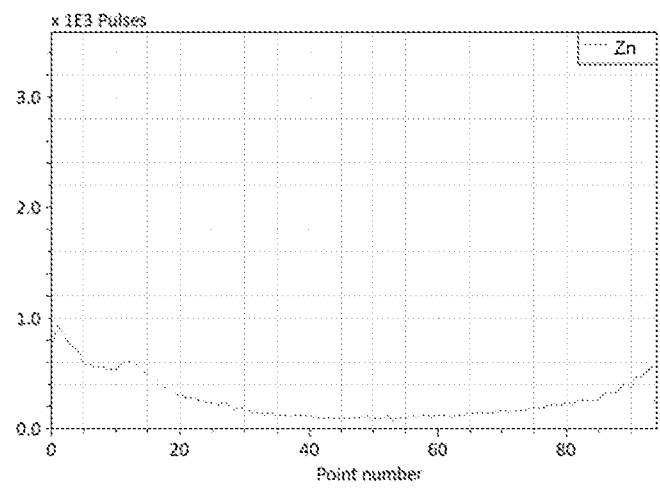


图 1

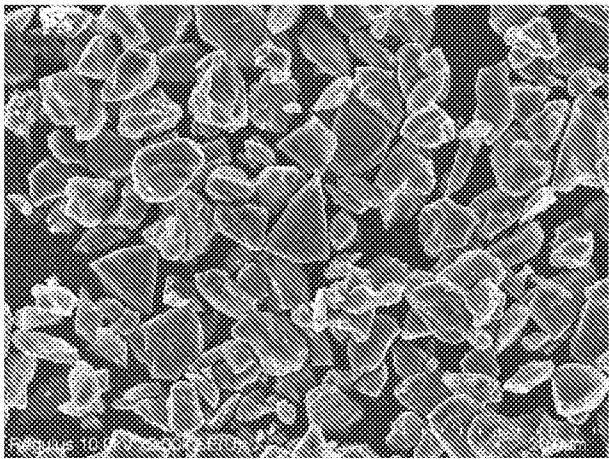


图 2



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/078604

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i

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

**B. FIELDS SEARCHED**

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 氧化亚硅, 硅氧化物, 氧化硅, SiO<sub>2</sub>, 梯度, 递减, 递增, 掺杂, 钠, 镁, 铝, 锂, 锰, 铁, 钴, 镍, 铜, 锌, 负极, 阳极, silicon, oxide, gradient, gradual+, reduc+, increas+, dop+, Na, Mg, Al, Li, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, anode**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                        | Relevant to claim No. |
|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| X         | CN 108461723 A (AMPRIUS NANJING CO., LTD.) 28 August 2018 (2018-08-28)<br>description paragraphs 10-67, figure 1          | 1-8                   |
| X         | CN 109755500 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) 14 May 2019 (2019-05-14)<br>description 6-17, 27-41, 49-61, figures 2-3, 5 | 1-8                   |
| X         | CN 111342031 A (LANXI ZHIDE NEW ENERGY MATERIALS CO., LTD.) 26 June 2020<br>(2020-06-26)<br>description, paragraphs 4-29  | 1-8                   |
| X         | CN 111180692 A (AMPRIUS NANJING CO., LTD.) 19 May 2020 (2020-05-19)<br>description paragraphs 8-72                        | 1-8                   |
| PX        | CN 112271277 A (TIANMU ENERGY ANODE MATERIAL CO., LTD.) 26 January 2021<br>(2021-01-26)<br>description, paragraphs 4-16   | 1-8                   |



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

13 April 2021

Date of mailing of the international search report

27 April 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

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

International application No.

**PCT/CN2021/078604**

| Patent document<br>cited in search report |           |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|-----------|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| CN                                        | 108461723 | A | 28 August 2018                       | CN 108461723 B          | 18 August 2020                       |
| CN                                        | 109755500 | A | 14 May 2019                          | None                    |                                      |
| CN                                        | 111342031 | A | 26 June 2020                         | None                    |                                      |
| CN                                        | 111180692 | A | 19 May 2020                          | None                    |                                      |
| CN                                        | 112271277 | A | 26 January 2021                      | None                    |                                      |

## 国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/078604

## A. 主题的分类

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

## B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI; 氧化亚硅, 硅氧化物, 氧化硅, SiO<sub>2</sub>, 梯度, 递减, 递增, 掺杂, 钠, 镁, 铝, 锂, 锰, 铁, 钴, 镍, 铜, 锌, 负极, 阳极, silicon, oxide, gradient, gradual+, reduc+, increas+, dop+, Na, Mg, Al, Li, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, anode

## C. 相关文件

| 类 型* | 引用文件, 必要时, 指明相关段落                                                                       | 相关的权利要求 |
|------|-----------------------------------------------------------------------------------------|---------|
| X    | CN 108461723 A (安普瑞斯南京有限公司) 2018年 8月 28日 (2018 - 08 - 28)<br>说明书第10-67段, 图1             | 1-8     |
| X    | CN 109755500 A (华为技术有限公司) 2019年 5月 14日 (2019 - 05 - 14)<br>说明书第6-17、27-41、49-61, 图2-3、5 | 1-8     |
| X    | CN 111342031 A (兰溪致德新能源材料有限公司) 2020年 6月 26日 (2020 - 06 - 26)<br>说明书第4-29段               | 1-8     |
| X    | CN 111180692 A (安普瑞斯南京有限公司) 2020年 5月 19日 (2020 - 05 - 19)<br>说明书第8-72段                  | 1-8     |
| PX   | CN 112271277 A (溧阳天目先导电池材料科技有限公司) 2021年 1月 26日 (2021 - 01 - 26)<br>说明书第4-16段            | 1-8     |

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

\* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&amp;” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2021年 4月 13日

国际检索报告邮寄日期

2021年 4月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

周小沫

电话号码 86-(10)-53961281

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/078604

| 检索报告引用的专利文件 |           |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利           | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|-----------|---|----------------|----------------|----------------|
| CN          | 108461723 | A | 2018年 8月 28日   | CN 108461723 B | 2020年 8月 18日   |
| CN          | 109755500 | A | 2019年 5月 14日   | 无              |                |
| CN          | 111342031 | A | 2020年 6月 26日   | 无              |                |
| CN          | 111180692 | A | 2020年 5月 19日   | 无              |                |
| CN          | 112271277 | A | 2021年 1月 26日   | 无              |                |