

(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
2019 年 3 月 14 日 (14.03.2019)



(10) 国际公布号
WO 2019/047713 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/38 (2006.01) *H01M 4/133* (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/134 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/101673

(22) 国际申请日: 2018 年 8 月 22 日 (22.08.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710790114.4 2017 年 9 月 5 日 (05.09.2017) CN

(71) 申请人: 比亚迪股份有限公司 (BYD COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。

(72) 发明人: 江正福 (JIANG, Zhengfu); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路 3009 号, Guangdong 518118 (CN)。

(74) 代理人: 北京清亦华知识产权代理事务所 (普通合伙) (TSINGYIHUA INTELLECTUAL

PROPERTY LLC); 中国北京市海淀区清华园清华大学照澜院商业楼 301 室, Beijing 100084 (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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:** COMPOSITE NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR AND LITHIUM BATTERY

(54) 发明名称: 复合负极活性材料及其制备方法和锂电池

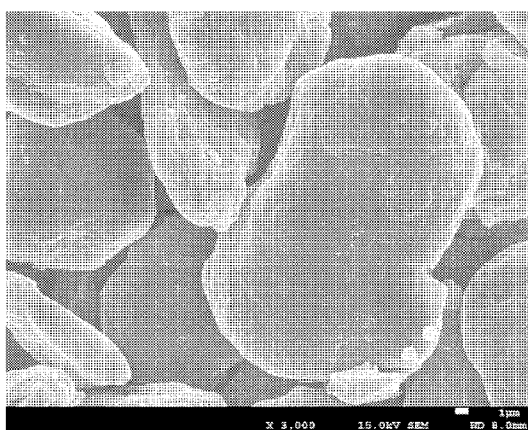


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed are a composite negative electrode active material, a preparation method therefor and a lithium battery. The composite negative electrode active material comprises a graphite core, a first coating layer coated on the surface of the graphite core and a second coating layer coated on the first coating layer, the first coating layer comprising carbon and a mixture of a nano-silicon oxide and nano-silicon, and the second coating layer comprising nano-silicon and carbon.

(57) **摘要:** 公开了复合负极活性材料及其制备方法和锂电池。其中, 该复合负极活性材料包括石墨核、包覆在石墨核表面上的第一包覆层和包覆在第一包覆层表面上的第二包覆层, 第一包覆层包括纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物以及碳, 第二包覆层包括纳米硅和碳。

[见续页]



WO 2019/047713 A1

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

复合负极活性材料及其制备方法和锂电池

技术领域

本公开涉及电池材料技术领域，具体涉及一种复合负极活性材料及其制备方法和锂电池。

背景技术

石墨质软，是一种非金属矿物质，具有耐高温、耐氧化、抗腐蚀等特性，其还具有良好的导热和导电性能，因而在电化学领域内备受瞩目，并已广泛应用。石墨导电性好，结晶程度高，具有良好的层状结构，因此十分适合锂离子的反复嵌入-脱嵌，是目前应用最为广泛的负极材料。含硅物质也是一种负极原料，其具有提高理论容量的作用，常与石墨进行复合联用。

CN106532017A 公开了一种 SiO_x/C 表面包覆石墨负极材料的制备方法，其具体步骤是首先以 SiO_x 、沥青、有机酸溶液为原料制备了 SiO_x/C 材料前驱体。然后再加入石墨，通过添加剂、树脂和固化剂，利用喷雾造粒和高温热解的方法制备出了样品。该公开可以有效的缓解充放电过程中，硅材料的体积效应，从而提高循环稳定性；在 0.1C 的倍率下，其首次充放电效率 82.42%，可逆比容量为 488.2mAh/g，同时利用树脂的固化后形成的骨架可以有效避免添加剂碳化过程中，颗粒之间的粘连现象、结块的现象，使得制备的材料具有分散性、均匀性好的特点，易于批量生产、成本低廉的优势。

然而，通过上述的方法制备的产品存在以下几个缺点：首先由于采用的是硅的氧化物，在嵌锂的过程中，氧必定消耗一部分的锂源生成不具备可逆嵌锂的锂的氧化物，表现在电化学性能上就是影响首次充放电效率，现在石墨的首次充放电效率都在 93%-95% 之间，而根据上述申请文件，其最好的首次充放电效率在 82% 左右；其次， SiO_x 的材料比容量相比 Si 而言太低，因此为了得到相同的比容量，必须加入更多的 SiO_x ，这也导致首次充放电效率难以更进一步提高，同时加入更多的 SiO_x ，一方面提高成本，另一方面在包覆难度上也进一步提高，包覆在石墨表面的均匀性上更是无法保证，表现在电化学性能上就是循环性能差。

公开内容

本公开的目的是为了克服现有技术中碳和氧化硅复合负极活性材料存在的比容量低、首次充放电效率低以及循环性能差的问题，提供一种复合负极活性材料及其制备方法和锂电池，该复合负极活性材料具有较高的比容量和首次充放电效率以及良好的循环性能；另

外，本公开的制备方法采用二次包覆的方法，能够避免一次包覆方法中的难以完全包覆，以及加大沥青的量进行完全包覆的缺陷，本公开的制备方法更为合理先进，并且能够进一步减小了材料表面和电解液的副反应。

5 为了实现上述目的，在本公开的第一方面，本公开提供了一种复合负极活性材料，所述复合负极活性材料包括石墨核、包覆在所述石墨核表面上的第一包覆层和包覆在第一包覆层表面上的第二包覆层，其中，所述第一包覆层包括纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物以及碳，所述第二包覆层包括纳米硅和碳。

在本公开的第二方面，本公开还提供了一种制备复合负极活性材料的方法，所述方法包括以下步骤：

- 10 (1) 将纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物和第一碳源混合研磨，得到第一包覆材料；
(2) 将所述第一包覆材料与石墨捏合，使得所述第一包覆材料包覆所述石墨，然后进行第一次煅烧，得到一次颗粒；
(3) 将纳米硅与第二碳源混合研磨，得到第二包覆材料；
(4) 将所述第二包覆材料与所述一次颗粒捏合，使得所述第二包覆材料包覆所述一次
15 颗粒，然后进行第二次煅烧，得到复合负极活性材料。

在本公开的第三方面，本公开还提供了由上述所述的制备方法制备的复合负极活性材料。

在本公开的第四方面，本公开还提供了一种锂电池，所述锂电池含有本公开上述所述的复合负极活性材料。

20 根据上述技术方案，本公开主要具有以下有益效果：

- (1) 本公开中，第一层包覆的 SiO 由于进行过高温煅烧然后球磨再包覆的技术，使得第一层包覆的材料都是纳米 SiO 的歧化产物：纳米硅和纳米 SiO₂ 的混合物，这使得后续的包覆能够使用很少量的碳前躯体就能将纳米硅和纳米 SiO₂ 完全包覆在石墨核的表面，使得材料的首次充放电效率大幅提升。同时，进行第二层包覆纳米硅的过程时，也能进一步改
25 善包覆效果，使得材料的整体首次充放电效率比单独采用一层包覆有较大的提升，彻底解决了将 SiO_x 单独包覆在石墨表面的首次充放电效率低下的问题，实验条件下，该复合材料的首次充放电效率能够达到 95% 以上，接近石墨水平。

- (2) 本公开中，在包覆 SiO 的歧化产物的基础上进行了第二层包覆，主要是将纳米硅包覆在复合材料（即，石墨核表面包覆第一包覆层）的表面，进一步提升了复合材料的整体比容量；由于 SiO 的比容量有限，其最高发挥的比容量只有 1500mAh/g-1700mAh/g 左右，
30 远低于纳米硅的 3200mAh/g-3500mAh/g 左右的比容量，因此采用第二层包覆将纳米硅颗粒包覆在复合材料表面比单独采用包覆 SiO 的方案能够获得更高的比容量。

(3) 本公开中第一层包覆的 SiO 的歧化产物由于进行了球磨纳米化处理, 使得包覆的歧化产物中的纳米硅颗粒粒径要比单独包覆球磨纳米化 SiO 的颗粒更小, 使得材料的绝对膨胀体积减小, 同时 SiO 煅烧后的歧化产物中的 SiO₂ 能够起到对纳米硅在嵌锂后体积膨胀的缓冲作用, 使得整体复合材料在嵌锂过程中的体积膨胀很小, 这就保证了本公开中的复合材料具有良好的循环性能。

本公开的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出, 部分将从下面的描述中变得明显, 或通过本公开的实践了解到。

附图说明

附图是用来提供对本公开的进一步理解, 并且构成说明书的一部分, 与下面的具体实施方式一起用于解释本公开, 但并不构成对本公开的限制。在附图中:

图 1 是实施例 1 中制备的样品 S1 的 SEM 图, 放大倍数为 3000 倍;

图 2 是实施例 4 中制备的样品 S4 的 SEM 图, 放大倍数为 3000 倍;

图 3 为对比例 1 中制备的样品 DS1 的 SEM 图, 放大倍数为 1000 倍;

图 4 为对比例 2 中制备的样品 DS2 的 SEM 图, 放大倍数为 1000 倍;

图 5 为对比例 3 中制备的样品 DS3 的 SEM 图, 放大倍数为 1000 倍;

图 6 是采用实施例 1 中制备的复合负极活性材料制成的锂电池的充放电性能图;

图 7 是采用实施例 1 中制备的复合负极活性材料制成的锂电池的循环性能图;

图 8 是采用对比例 1 中制备的复合负极活性材料制成的锂电池的循环性能图。

公开详细描述

下面详细描述本公开的实施例, 所述实施例的示例在附图中示出, 其中自始至终相同或类似的标号表示相同或类似的元件或具有相同或类似功能的元件。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的, 旨在用于解释本公开, 而不能理解为对本公开的限制。

在本公开的描述中, 需要理解的是, 术语“中心”、“纵向”、“横向”、“长度”、“宽度”、“厚度”、“上”、“下”、“前”、“后”、“左”、“右”、“竖直”、“水平”、“顶”、“底”、“内”、“外”、“顺时针”、“逆时针”、“轴向”、“径向”、“周向”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系, 仅是为了便于描述本公开和简化描述, 而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作, 因此不能理解为对本公开的限制。

此外, 术语“第一”、“第二”仅用于描述目的, 而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此, 限定有“第一”、“第二”的特征可以明示

或者隐含地包括至少一个该特征。在本公开的描述中，“多个”的含义是至少两个，例如两个，三个等，除非另有明确具体的限定。

在本公开中，除非另有明确的规定和限定，第一特征在第二特征“上”或“下”可以是第一和第二特征直接接触，或第一和第二特征通过中间媒介间接接触。而且，第一特征在第二特征“之上”、“上方”和“上面”可是第一特征在第二特征正上方或斜上方，或仅仅表示第一特征水平高度高于第二特征。第一特征在第二特征“之下”、“下方”和“下面”可以是第一特征在第二特征正下方或斜下方，或仅仅表示第一特征水平高度小于第二特征。

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本公开的第一方面提供了一种复合负极活性材料，所述复合负极活性材料包括石墨核、包覆在所述石墨核表面上的第一包覆层和包覆在第一包覆层表面上的第二包覆层，其中，所述第一包覆层包括纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物以及碳，所述第二包覆层包括纳米硅和碳。

根据本公开的实施例，第一包覆层中包覆的纳米硅主要是为了提升材料的整体比容量，但是为了减小纳米硅在充放电过程中的体积膨胀作用，一方面要选择颗粒粒径小的纳米硅，这样能够保证在包覆相同量的纳米硅时，更多的纳米硅颗粒能够均匀分散在石墨表面；另一方面，选择带孔的多孔纳米硅颗粒，其自身孔的存在能进一步缓解其体积变化。具体纳米硅的尺寸要求为，粒径<200 纳米，进一步地，粒径为 30-100 纳米。根据本公开的一个实施例，第二包覆层中，纳米硅可以为多孔纳米硅和普通纳米硅中的至少一种，进一步地，纳米硅为多孔纳米硅。多孔纳米硅在具有普通纳米硅的高比容量特性的基础上，其嵌锂后的膨胀效应显著低于普通纳米硅，因此可以满足电池循环性能的要求，特别适宜于用作本公开的第二包覆层组分。

根据本公开的实施例，第一包覆层为 SiO 歧化产物，所述 SiO 歧化产物主要有两个作用：

一是能够提高材料的比容量，更主要的是 SiO 歧化产物中的 SiO₂ 能够缓冲材料在充放电过程中的体积变化，对材料的循环性能起到提升作用。第二包覆层含有纳米硅，其也有两个作用，一是弥补一次包覆难以获得光滑的表面（即一定程度上减小负极活性材料的比表面积），另一个作用是解决单独包覆 SiO 提升比容量有限的问题。因此，为了获得高比容量和好的循环性能，各包覆层的量在这两个电池材料最主要的性能之间进行平衡；如本公开的一个实施例，所述石墨核、所述第一包覆层和所述第二包覆层的含量的重量比为

(20-25): 1: (0.7-0.9)。所述石墨核、所述第一包覆层和所述第二包覆层的含量的重量比可以为上述比例中各范围端点值中的任意一种的组合, 例如, 可以为 (20: 1: 0.7)、(21: 1: 0.7)、(22: 1: 0.7)、(23: 1: 0.7)、(24: 1: 0.7)、(25: 1: 0.7)、(20: 1: 0.8)、(20: 1: 0.9)、(21: 1: 0.8)、(21: 1: 0.9)、(22: 1: 0.8)、(22: 1: 0.9)、(23: 1: 0.8)、(23: 1: 0.9)、(24: 1: 0.8)、(24: 1: 0.9)、(25: 1: 0.8) 以及 (25: 1: 0.9) 等。

根据本公开的实施例, 在所述第一包覆层中, 碳以及纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物的含量没有特别的限定。为了进一步提高复合负极活性材料的比容量和首次充放电效率, 并改善循环性能, 以所述第一包覆层的总量为基准, 所述碳的含量可以为 30-70 重量%, 进一步为 40-60 重量%, 更进一步为 45-55 重量%。所述纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物的含量可以为 30-70 重量%, 进一步为 40-60 重量%, 更进一步为 45-55 重量%。

根据本公开的实施例, 为了进一步提高复合负极活性材料的比容量和首次充放电效率, 并改善循环性能, 以所述第二包覆层的总量为基准, 所述碳的含量可以为 50-80 重量%, 进一步为 60-70 重量%, 更进一步为 62-68 重量%。所述纳米硅的含量可以为 20-50 重量%, 进一步为 30-40 重量%, 更进一步为 32-38 重量%。

根据本公开的实施例, 以所述复合负极活性材料的总重量为基准, 各组分的百分含量为: 所述纳米硅的含量为 1.5-4.5 重量%; 所述纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物的含量为 1-3 重量%; 所述碳的含量为 3-7 重量%; 所述石墨的含量为 88-93 重量%。

根据本公开的实施例, 所述碳为无定形碳。

根据本公开的实施例, 纳米硅氧化物的尺寸要求为, 粒径<200 纳米, 进一步地, 粒径为 30-100 纳米。纳米硅氧化物可以选自任意氧化态的硅氧化物 SiO_x 中的一种或多种, 其中, $x \leq 2$; 例如, 硅氧化物 SiO_x 可以为 SiO 、 SiO_2 、 $\text{SiO}_{0.9}$ 、 $\text{SiO}_{1.3}$ 、 $\text{SiO}_{1.6}$ 、 $\text{SiO}_{0.3}$ 等等, 即, 其中的 x 可以为小于等于 2 的任意数, 包括整数和分数 (小数), 即, x 可以为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9 和 2 中的任意一个数值, $0 < x \leq 2$ 。

上述纳米硅氧化物可以通过购买, 也可以是 SiO 经歧化反应获得的歧化产物。

在本公开的第二方面提供了一种制备复合负极活性材料的方法, 所述方法包括以下步骤:

- (1) 将纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物和第一碳源混合研磨, 得到第一包覆材料;
- (2) 将所述第一包覆材料与石墨捏合, 使得所述第一包覆材料包覆所述石墨, 然后进行第一次煅烧, 得到一次颗粒;
- (3) 将纳米硅与第二碳源混合研磨, 得到第二包覆材料;
- (4) 将所述第二包覆材料与所述一次颗粒捏合, 使得所述第二包覆材料包覆所述一次

颗粒，然后进行第二次煅烧，得到复合负极活性材料。

根据本公开实施例的制备方法，纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物可以通过购买，也可以是制备获得，在本公开中，该纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物的制备方法可以如下：以氧化亚硅为原料在惰性气氛下高温煅烧，发生歧化反应，即可获得纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物。纳米硅和纳米 SiO_2 是 SiO 经歧化反应获得的歧化产物，纳米 SiO_2 和纳米硅均匀分散，采用捏合将纳米 SiO_2 和纳米硅均匀包覆在石墨表面，一方面，有益于负极活性材料在使用过程中膨胀均匀，改善循环性能；另一方面，纳米硅均匀分散在包覆层中可有效提高材料的比容量。

根据本公开实施例的制备方法，在本公开中，对于所述的研磨没有具体限定，例如，可以为球磨、平磨或圆磨；根据本公开的一个实施例所述研磨为球磨。

根据本公开实施例的制备方法，采用二次包覆的方法对石墨核进行包覆处理，一方面能够使得制备出的产品同时具有纳米硅氧化物和纳米硅颗粒复合带来的优越性，另一方面，从包覆本身来说，由于一次包覆存在要么难以完全包覆、要么需要通过加大碳源用量来保证完全包覆的尴尬，采用二次包覆能够避免这种情况的发生，这也会进一步减小材料表面和电解液的副反应。

根据本公开实施例的制备方法，本公开中的纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物可以是纳米级硅的各种氧化态的氧化物 SiO_x 和纳米级的硅以任意比例的混合物。

其中，纳米硅的尺寸要求为，粒径 <200 纳米，进一步地，粒径为 30-100 纳米。

其中，纳米硅氧化物的尺寸要求为，粒径 <200 纳米，进一步地，粒径为 30-100 纳米，纳米硅氧化物可以选自任意氧化态的硅氧化物 SiO_x 中的一种或多种，其中， $x \leq 2$ ；例如，在本公开的实施例中，硅氧化物 SiO_x 可以为 SiO 、 SiO_2 、 $\text{SiO}_{0.9}$ 、 $\text{SiO}_{1.3}$ 、 $\text{SiO}_{1.6}$ 、 $\text{SiO}_{0.3}$ 等等，即，其中的 x 可以为小于等于 2 的任意数，包括整数和分数（小数），即， x 可以为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9 和 2 中的任意一个数值，进一步地， $0 < x \leq 2$ ；进一步地，可以包括常见的纳米硅氧化物例如 SiO 和 SiO_2 中的至少；跟进一步地，所述纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物为纳米硅颗粒和纳米 SiO_2 的混合物。

根据本公开实施例的制备方法，所述纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物可以通过以下方法得到：将硅源球磨至纳米尺寸，然后进行煅烧。其中，所述纳米尺寸没有具体限定，例如，可以为 1-100nm。

根据本公开实施例的制备方法，所述硅源可以为本领域常规的大颗粒硅源，例如，在本公开中，所述硅源为 SiO 。

根据本公开实施例的制备方法，所述煅烧的条件可以包括：温度为 600-1200℃，时间

为 1-10 小时。

根据本公开实施例的制备方法，所述煅烧的过程在惰性气氛下进行，例如可以在氩气或氮气的气氛下进行。

5 根据本公开实施例的制备方法，在步骤（1）中，将纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物和第一碳源混合研磨的过程可以采用本领域常规的球磨方法实施。所述球磨的时间可以为 1-20 小时，进一步为 5-15 小时。

根据本公开实施例的制备方法，在步骤（1）中，所述第一碳源可以为本领域的常规选择。如本公开的一个实施例，所述第一碳源可以选自葡萄糖、蔗糖、酚醛树脂、沥青和柠檬酸中的一种或多种。

10 根据本公开实施例的制备方法，在步骤（1）中，所述纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物和所述第一碳源的用量的重量比可以为（0.5-1.5）：1，进一步为（0.8-1.2）：1，更优选为 1：1；

根据本公开实施例的制备方法，在步骤（2）中，所述第一包覆材料与石墨的用量的重量比可以为 1：（20-25），进一步为 1：（22-24）。

15 根据本公开实施例的制备方法，在步骤（2）中，所述捏合的过程可以在本领域常规的捏合机中实施。所述捏合的操作条件可以包括：温度为 50-300℃，时间为 1-10 小时。

根据本公开实施例的制备方法，在步骤（2）中，所述一次煅烧的条件可以包括：温度为 600-1200℃，时间为 1-10h。

20 根据本公开实施例的制备方法，在步骤（2）中，所述一次煅烧的过程在惰性气氛下进行。所述惰性气氛可以由氮气、氦气、氩气等提供。

根据本公开实施例的制备方法，在步骤（3）中，引入纳米硅颗粒可以减小因单独包覆硅氧化物而造成首次充放电效率的下降，并且由于纳米硅颗粒具有相对于硅氧化物更好的比容量，引入纳米硅颗粒还可以增加产品的比容量。进一步地，所述纳米硅可以是多孔纳米硅颗粒。相对于普通纳米硅颗粒，多孔纳米硅在嵌锂时发生的体积膨胀较小，因此引入 25 多孔纳米硅颗粒进行二次包覆，使得本公开制备的复合负极活性材料不仅可以获得较高的首次充放电效率和比容量，而且还可以明显改善的循环性能。

根据本公开实施例的制备方法，在步骤（3）中，所述多孔纳米硅颗粒的颗粒尺寸可以为 30-100 纳米。所述多孔纳米硅颗粒是指其孔隙度为 5%-30% 的纳米颗粒。

30 根据本公开实施例的制备方法，在步骤（3）中，纳米硅与第二碳源的用量的重量比可以为 1：（1.5-2.5），优选为 1：（1.8-2.2），更优选为 1:2。

根据本公开实施例的制备方法，在步骤（3）中，所述第二碳源可以为本领域的常规选择。根据本公开的一个实施例，所述第二碳源为沥青、葡萄糖和蔗糖中的一种或多种。在

本公开中，所述第一碳源与所述第二碳源不同，其主要是因为在在本公开中，所述第一碳源主要作用为导电性，所述第二碳源主要作用为其流延性比较好，形成产品的表面光滑，比表面积小，具体小于 $3\text{m}^2/\text{g}$ 。在本公开中，所述第一碳源与所述第二碳源选自上述所具体限定的组分时，能够获得较好的效果。

5 根据本公开实施例的制备方法，在步骤（3）中，所述球磨的过程可以采用本领域常规的球磨方法实施。所述球磨的时间可以为 10-40 小时，进一步为 15-30 小时。

根据本公开实施例的制备方法，在步骤（4）中，所述第二包覆材料与所述一次颗粒的用量的重量比可以为 1:（25-35），进一步为 1:（28-32）。

10 根据本公开实施例的制备方法，在步骤（4）中，所述捏合的过程可以在本领域常规的捏合机中实施。所述捏合的时间可以为 12-36 小时。

根据本公开实施例的制备方法，在步骤（4）中，所述二次煅烧的条件可以包括：温度为 $600-1200^\circ\text{C}$ ，时间为 1-10h。

根据本公开实施例的制备方法，在步骤（4）中，所述二次煅烧的过程在惰性气氛下进行。所述惰性气氛可以由氮气、氦气、氩气等提供。

15 根据本公开实施例的制备方法，所述第一包覆材料、所述第二包覆材料和所述石墨的用量使得制备的复合负极活性材料中石墨核、包覆在石墨核表面上的第一包覆层和包覆在第一包覆层表面上的第二包覆层的重量比为（20-25）：1：（0.7-0.9）。石墨核、所述第一包覆层和所述第二包覆层的重量比可以为上述比例中各范围端点值中的任意一种的组合，例如，可以为（20：1：0.7）、（21：1：0.7）、（22：1：0.7）、（23：1：0.7）、（24：1：0.7）、
20 （25：1：0.7）、（20：1：0.8）、（20：1：0.9）、（21：1：0.8）、（21：1：0.9）、（22：1：0.8）、（22：1：0.9）、（23：1：0.8）、（23：1：0.9）、（24：1：0.8）、（24：1：0.9）、（25：1：0.8）以及（25：1：0.9）等。可以根据实际需要调整包覆层和石墨核的重量比，通过这种调整，一方面可以调整纳米硅颗粒和纳米硅氧化物的用量，来实现首次效应、循环性能和容量上的平衡，另一方面还能够调整无定形碳与纳米硅和硅氧化物之间的用量比，来实现均匀包
25 覆。

在本公开第三方面，本公开还提供了由上述所述的制备方法制备的复合负极活性材料。该复合负极活性材料具有两个包覆层，使得该复合负极活性材料具有较高的首次充放电效率和比容量，且具有良好的循环性能。

30 在本公开第四方面，本公开的还提供了一种锂电池，所述锂电池含有本公开所述的复合负极活性材料。

本公开的复合负极活性材料，其结构相比现有技术中的核-壳式材料，多加了一个包覆层，通过二次包覆将纳米硅包覆在复合材料（即，石墨核表面包覆第一包覆层复合材料）

的表面。因此，通过调节纳米硅的氧化物和纳米硅的比例，一方面可以减小因单独包覆 SiO_x 而对首次充放电效率产生的不利影响；另一方面由于采用了两层包覆的结构，材料表面和电解液的副反应减少，所以其首次充放电效率能够接近采用石墨的水平。此外，普通的纳米硅氧化物在现有水平下发挥的比容量在 1600mAh/g 左右，而纳米硅颗粒发挥的比容量通常达到 $2700\text{--}3200\text{mAh/g}$ 左右，接近硅氧化物的一倍，因此本公开的负极材料由于在第二包覆层上引入了纳米硅，其比容量相对于现有技术大幅提高；再者，由于纳米硅嵌锂后所需的膨胀空间大，而硅氧化物嵌锂后所需膨胀空间小，因此二者共用则解决了因单独包覆纳米硅导致嵌锂后体积膨胀过大出现的材料破裂问题，因此在电池的循环过程中能够获得更好的循环性能。

10

下面通过实施例对本公开做进一步说明，但并不因此而限制本公开的内容。

SiO 、 $\text{SiO}_{0.3}$ 、 $\text{SiO}_{0.9}$ 、 $\text{SiO}_{1.3}$ 、 $\text{SiO}_{1.6}$ 、多孔纳米硅和纳米硅均购自特变电工股份有限公司。

沥青购自江西正拓新能源有限公司。

15

蔗糖购自广东光华化学厂有限公司。

柠檬酸购自广东光华化学厂有限公司。

实施例 1

本实施例在于说明采用本公开的制备方法制备的复合负极活性材料。

(1) 将 50g 大颗粒的 SiO 进行球磨 5 小时获得纳米规格的 SiO ，然后在 800°C 氩气气氛下煅烧 2 小时获得纳米硅的氧化物 SiO_2 和纳米硅的混合物；将煅烧后的产物与蔗糖按重量比 $1:1.2$ 进行混合并球磨 10 小时，得到第一包覆材料；

(2) 将该第一包覆材料与石墨按重量比 $1:23$ 的比例混合，并在 200°C 的条件下于捏合机中捏合 24 小时，然后将捏合后的产物在 800°C 氩气气氛下煅烧 3 小时得到一次颗粒；

(3) 将 35g 多孔纳米硅（粒径为 100 纳米）与沥青按重量比 $1:1.5$ 的比例球磨 24 小时，得到第二包覆材料；

(4) 将该第二包覆材料与一次颗粒按重量比 $1:30$ 的比例混合，并在 150°C 条件下捏合 30 小时，然后将捏合后的产物在 1000°C 氩气气氛下进行煅烧 5 小时，得到复合负极活性材料 S1。

30

实施例 2

本实施例在于说明采用本公开的制备方法制备的复合负极活性材料。

(1) 将 50g 大颗粒的 SiO 进行球磨 5 小时获得纳米规格的 SiO ，然后在 700°C 氩气气

氮下煅烧 3 小时获得纳米硅的氧化物 SiO_2 和纳米硅的混合物，将煅烧后的产物与葡萄糖按重量比 1: 1 进行混合并球磨 10 小时，得到第一包覆材料；

(2) 将该第一包覆材料与石墨按重量比 1: 25 的比例混合，并在 150℃ 的条件下于捏合机中捏合 30 小时，然后将捏合后的产物在 1200℃ 氩气气氛下煅烧 1 小时得到一次颗粒；

5 (3) 将 45g 纳米硅（粒径为 100 纳米）与沥青按重量比 1: 2 的比例球磨 24 小时，得到第二包覆材料；

(4) 将该第二包覆材料与一次颗粒按重量比 1: 32 的比例混合，并在 150℃ 条件下捏合 24 小时，然后将捏合后的产物在 1000℃ 氩气气氛下进行煅烧 5 小时，得到复合负极活性材料 S2。

10

实施例 3

本实施例在于说明采用本公开的制备方法制备的复合负极活性材料。

(1) 将 50g 大颗粒的 SiO 进行球磨 5 小时获得纳米规格的 SiO ，然后在 800℃ 氩气气氛下煅烧 2 小时获得纳米硅的氧化物 SiO_2 和纳米硅的混合物，将煅烧后的产物与柠檬酸按重量比 1: 0.8 进行混合并球磨 10 小时，得到第一包覆材料；

(2) 将该第一包覆材料与石墨按重量比 1: 20 的比例混合，并在 200℃ 的条件下于捏合机中捏合 24 小时，然后将捏合后的产物在 1200℃ 氩气气氛下煅烧 1 小时得到一次颗粒；

(3) 将 40g 纳米硅（粒径为 100 纳米）与沥青按重量比 1: 2 的比例球磨 24 小时，得到第二包覆材料；

20 (4) 将该第二包覆材料与一次颗粒按重量比 1: 28 的比例混合，并在 250℃ 条件下捏合 20 小时，然后将捏合后的产物在 1000℃ 氩气气氛下进行煅烧 5 小时，得到复合负极活性材料 S3。

实施例 4

25 本实施例在于说明采用本公开的制备方法制备的复合负极活性材料。

按照实施例 1 中的制备方法制备复合负极活性材料，所不同之处在于，在制备第一包覆原料的过程中，所述煅烧后的产物与所述蔗糖的用量的重量比为 2: 1，得到复合负极活性材料 S4。

30 实施例 5

本实施例在于说明采用本公开的制备方法制备的复合负极活性材料。

按照实施例 1 中的制备方法制备复合负极活性材料，所不同之处在于，一次颗粒与第

二包覆材料的重量比为 35: 1, 得到复合负极活性材料 S5。

实施例 6

5 本实施例在于说明采用本公开的制备方法制备的复合负极活性材料。按照实施例 1 中的制备方法制备复合负极活性材料, 所不同之处在于, 在步骤 (1) 中, 采用的是纳米硅的氧化物 SiO 和纳米硅的混合物, 得到复合负极活性材料 S6。

实施例 7

本实施例在于说明采用本公开的制备方法制备的复合负极活性材料。

10 按照实施例 1 中的制备方法制备复合负极活性材料, 所不同之处在于, 在步骤 (1) 中, 采用的是纳米硅的氧化物 $\text{SiO}_{0.9}$ 和纳米硅的混合物, 得到复合负极活性材料 S7。

实施例 8

本实施例在于说明采用本公开的制备方法制备的复合负极活性材料。

15 按照实施例 1 中的制备方法制备复合负极活性材料, 所不同之处在于, 在步骤 (1) 中, 采用的是纳米硅的氧化物 $\text{SiO}_{1.3}$ 和纳米硅的混合物, 得到复合负极活性材料 S8。

实施例 9

本实施例在于说明采用本公开的制备方法制备的复合负极活性材料。

20 按照实施例 1 中的制备方法制备复合负极活性材料, 所不同之处在于, 在步骤 (1) 中, 采用的是纳米硅的氧化物 $\text{SiO}_{1.6}$ 和纳米硅的混合物, 得到复合负极活性材料 S9。

对比例 1

25 按照实施例 1 中的制备方法制备复合负极活性材料, 所不同之处在于, 不进行第二次包覆, 得到复合负极活性材料 DS1。

对比例 2

按照实施例 1 中的制备方法制备复合负极活性材料, 所不同之处在于, 直接使用第二包覆材料对石墨进行包覆, 得到复合负极活性材料 DS2。

30

对比例 3

将 50g SiO 颗粒、50g 沥青和 450g 石墨混合均匀, 并在 200℃ 的条件下进行捏合 24 小

时,然后将捏合产物在 1000℃氩气气氛下煅烧 5 小时,得到复合负极活性材料 DS3。

实验例 1

SEM 扫描测试

5 测试仪器:(JSM-5610LV 型号、JEOL 厂家等)扫描电子显微镜;

测试方法:采用扫描电子显微镜观察样品微观形貌。

图 1 为实施例 1 中制备的样品 S1 的 SEM 图,放大倍数为 3000 倍,由图中可以看出样品表面光滑均匀,说明本公开中的二次包覆效果显著;

10 图 2 为实施例 4 中制备的样品 S4 的 SEM 图,放大倍数为 3000 倍,由图中可以看出样品表面虽相比图 1 略显粗糙,但整体包覆效果仍然很好;

图 3 为对比例 1 中制备的样品 DS1 的 SEM 图,放大倍数为 1000 倍,由图中可以看出,样品表面粗糙,包覆不完整;

图 4 为对比例 2 中制备的样品 DS2 的 SEM 图,放大倍数为 1000 倍,由图中可以看出,样品表面粗糙,有很多碎屑,包覆不完整;

15 图 5 为对比例 3 中制备的样品 DS3 的 SEM 图,放大倍数为 1000 倍,由图中可以看出,样品表面粗糙,有很多碎屑,包覆不完整。

通过以上对比可以看出,采用本公开的方法制备的复合负极活性材料包覆效果好,表面均匀光滑,而采用其他现有技术中的方法的包覆效果较差,表面粗糙。

20 实验例 2

充放电性能测试

实验方法:

将各实施例和对比例中制备的复合负极活性材料制成扣式锂电池;

采用新宙邦股份有限公司的 LB30 电解液;

25 对电极为锂片(上海森灏精细化工有限公司);

采用广州蓝奇电子实业有限公司 BK-6016 电池检测系统测试材料的首次充放电效率和比容量;

30 具体充放电制度为:三段嵌锂一段脱锂,用 0.2C 恒流嵌锂至 5mV,然后再用 0.1C 恒流嵌锂至 5mV,再用 0.05C 恒流嵌锂至 5mV,搁置 5min,0.2C 恒流脱锂至 1.5V,首次充放电效率为脱锂比容量和嵌锂比容量比值;

比容量采用脱锂比容量(mAh/g);

循环 100 次后电池的容量保持率为电池第 100 次的脱锂比容量与首次脱锂比容量的比

值。

图 6 是实施例 1 中的样品 S1 制成的扣式电池的充放电性能图；
表 1 中给出了充放电性能实验得到的数据。

表 1

样品\项目	比容量(mAh/g)	首次充放电效率	循环 100 次后电池的容量保持率
S1	421	94.5%	95.01%
S2	414	93.8%	95.90%
S3	428	95.0%	94.61%
S4	421	92.1%	93.27%
S5	416	92.7%	93.83%
S6	436	94.9%	90.08%
S7	425	94.5%	94.27%
S8	417	93.2%	95.62%
S9	395	88.4%	95.37%
DS1	384	85.4%	47.88%
DS2	415	83.1%	36.29%
DS3	498	76.5%	25.31%

5 实验例 3

循环性能测试实验

实验方法：

将实施例 1 和对比例 1 中制备的复合负极活性材料制成扣式锂电池；

采用新宙邦股份有限公司的 LB30 电解液；

10 对电极为锂片（上海森灝精细化工有限公司）；

采用广州蓝奇电子实业有限公司 BK-6016 电池检测系统测试半电池的循环性能；

具体测试制度为：采用 0.1C 恒流嵌锂至 5mV，搁置 5min，0.1C 恒流脱锂至 1.5V，测试结果分别见图 7、图 8，其中，对于图 7 需要说明的是，由于循环性能好导致重放电数据重叠，这属于正常现象。

15 从图中可以看出，实施例 1 中的材料 100 次循环后比容量保持率为 94%；而对比例 1 中的材料 27 次循环后比容量保持率为 58%。

以上详细描述了本公开的优选实施方式，但是，本公开并不限于上述实施方式中的具体细节，在本公开的技术构思范围内，可以对本公开的技术方案进行多种简单变型，这些

简单变型均属于本公开的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本公开对各种可能的组合方式不再另行说明。

- 5 此外，本公开的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本公开的思想，其同样应当视为本公开所公开的内容。

- 10 在本说明书的描述中，参考术语“一个实施例”、“一些实施例”、“示例”、“具体示例”、或“一些示例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本公开的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不必须针对的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外，在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

- 15 尽管上面已经示出和描述了本公开的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本公开的限制，本领域的普通技术人员在本公开的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

权利要求书

- 1、一种复合负极活性材料，其中，所述复合负极活性材料包括石墨核、包覆在所述石墨核表面上的第一包覆层和包覆在所述第一包覆层表面上的第二包覆层，其中，所述第一
5 包覆层包括纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物以及碳，所述第二包覆层包括纳米硅和碳。
- 2、根据权利要求1所述的复合负极活性材料，其中，所述石墨核、所述第一包覆层和
所述第二包覆层的含量的重量比为（20-25）：1：（0.7-0.9）。
- 10 3、根据权利要求1或2所述的复合负极活性材料，其中，以所述第一包覆层的总量为
基准，所述碳的含量为30-70重量%，所述纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物的含量为30-70
重量%。
- 4、根据权利要求1-3中任一项所述的复合负极活性材料，其中，以所述第二包覆层的
15 总量为基准，所述碳的含量为50-80重量%，所述纳米硅的含量为20-50重量%。
- 5、根据权利要求1-4中任一项所述的复合负极活性材料，其中，所述硅的氧化物为 SiO_x ，
其中， $x \leq 2$ 。
- 20 6、根据权利要求1-5中任一项所述的复合负极活性材料，其中，所述纳米硅为多孔纳
米硅颗粒。
- 7、根据权利要求1-6中任一项所述的复合负极活性材料，其中，所述碳为无定形碳。
- 25 8、一种制备复合负极活性材料的方法，其中，所述方法包括以下步骤：
- （1）将纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物和第一碳源混合研磨，得到第一包覆材料；
- （2）将所述第一包覆材料与石墨捏合，使得所述第一包覆材料包覆所述石墨，然后进
行第一次煅烧，得到一次颗粒；
- （3）将纳米硅与第二碳源混合研磨，得到第二包覆材料；
- 30 （4）将所述第二包覆材料与所述一次颗粒捏合，使得所述第二包覆材料包覆所述一次
颗粒，然后进行第二次煅烧，得到复合负极活性材料。

9、根据权利要求 8 所述的方法，其中，所述纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物通过以下方法得到：将硅源研磨至纳米尺寸，然后进行煅烧。

10、根据权利要求 8 或 9 所述的方法，其中，所述煅烧在惰性气氛下进行，且所述煅烧
5 的条件包括：温度为 600-1200℃，时间为 1-10h。

11、根据权利要求 8-10 中任一项所述的方法，其中，所述硅的氧化物为 SiO_x ，其中， $x \leq 2$ 。

10 12、根据权利要求 8-11 中任一项所述的方法，其中，所述纳米硅为多孔纳米硅颗粒。

13、根据权利要求 8-12 中任一项所述的方法，其中，所述第一次煅烧和所述第二次煅烧均在惰性气氛下进行，且各自的煅烧条件包括：煅烧温度为 600-1200℃，煅烧时间为 1-10h。

15 14、根据权利要求 8-13 中任一项所述的方法，其中，所述第一碳源选自葡萄糖、蔗糖、酚醛树脂、沥青和柠檬酸中的一种或多种，所述第二碳源选自沥青、葡萄糖和蔗糖中的一种或多种。

15 15、根据权利要求 8-14 中任一项所述的方法，其中，在步骤（1）中，所述纳米硅的氧化物和纳米硅的混合物和所述第一碳源的用量的重量比为（0.8-1.2）：1。

16、根据权利要求 8-15 中任一项所述的方法，其中，在步骤（3）中，所述纳米硅和所述第二碳源的用量的重量比为 1：（1.8-2.2）。

25 17、根据权利要求 8-16 中任一项所述的方法，其中，所述第一包覆材料、所述第二包覆材料和所述石墨的用量使得制备的所述复合负极活性材料中石墨核、包覆在石墨核表面上的第一包覆层和包覆在第一包覆层表面上的第二包覆层的用量的重量比为（20-25）：1：（0.7-0.9）。

30 18、一种复合负极活性材料，其中，所述复合负极活性材料采用权利要求 8-17 中任一项所述的方法制备得到。

19、一种锂电池，其中，所述锂电池含有权利要求 1-7 中任一项所述的复合负极活性材料或权利要求 18 中所述的复合负极活性材料。

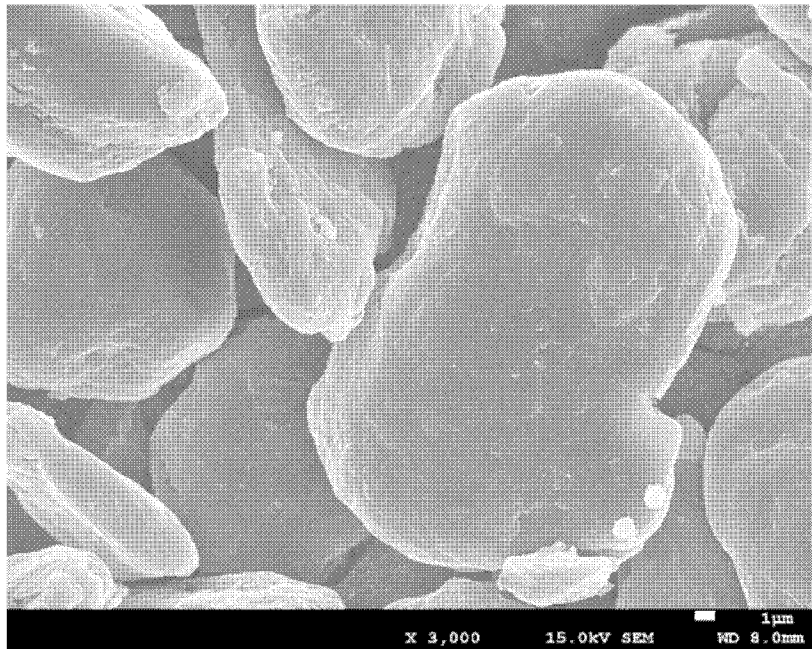


图 1

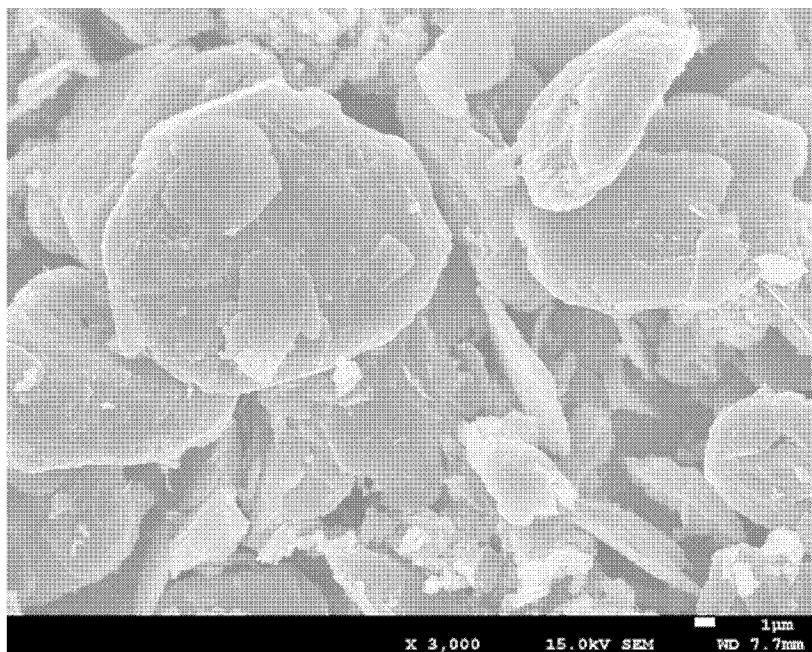


图 2

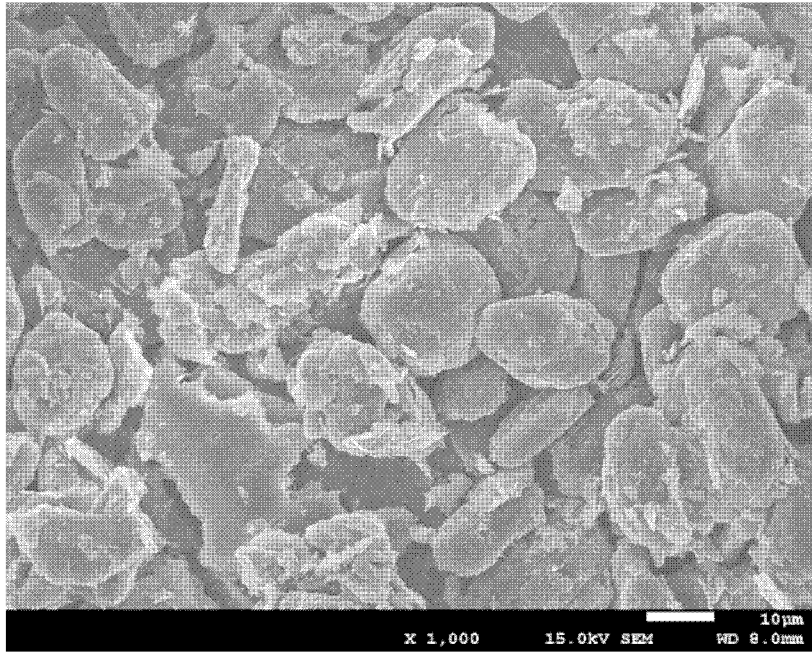


图 3

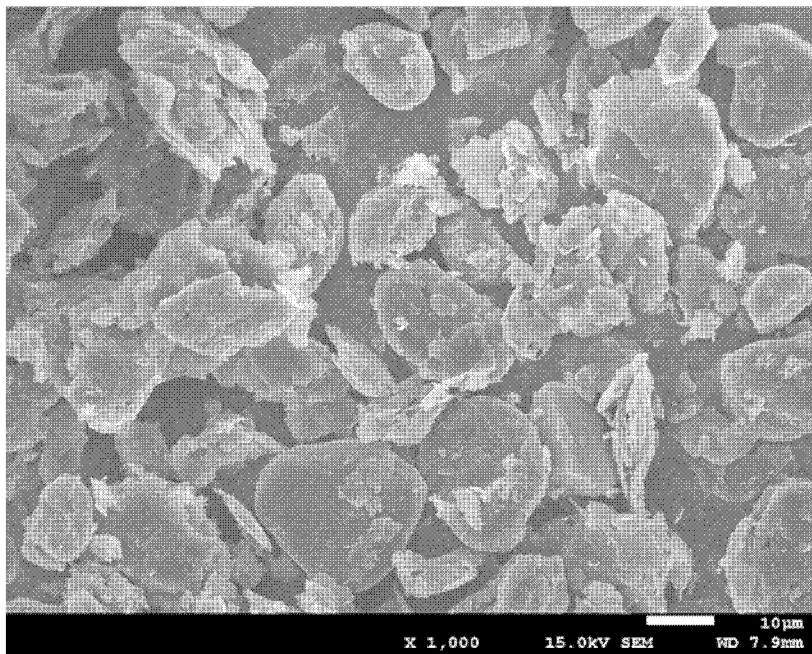


图 4

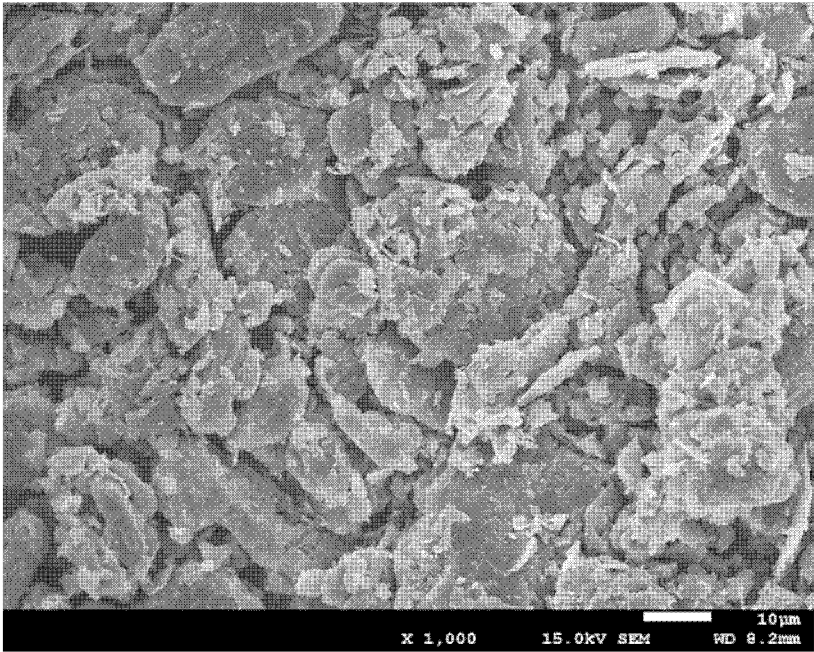


图 5

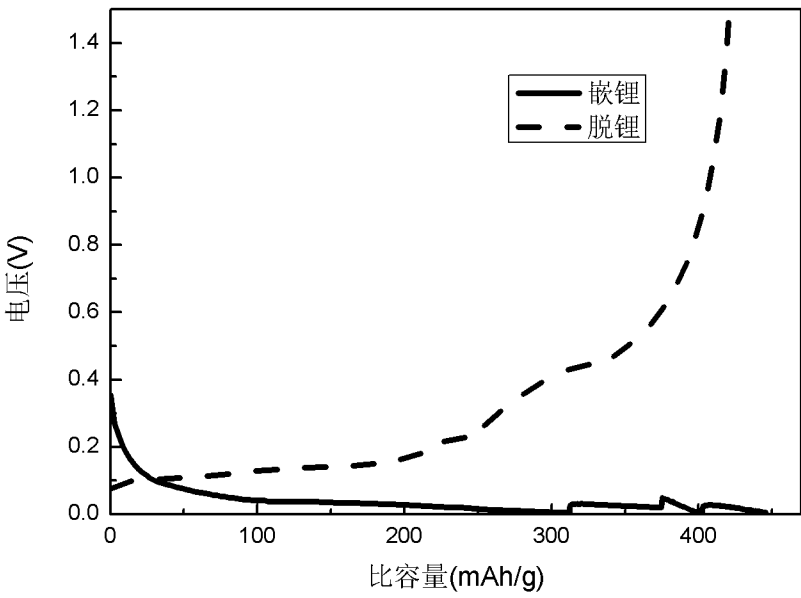


图 6

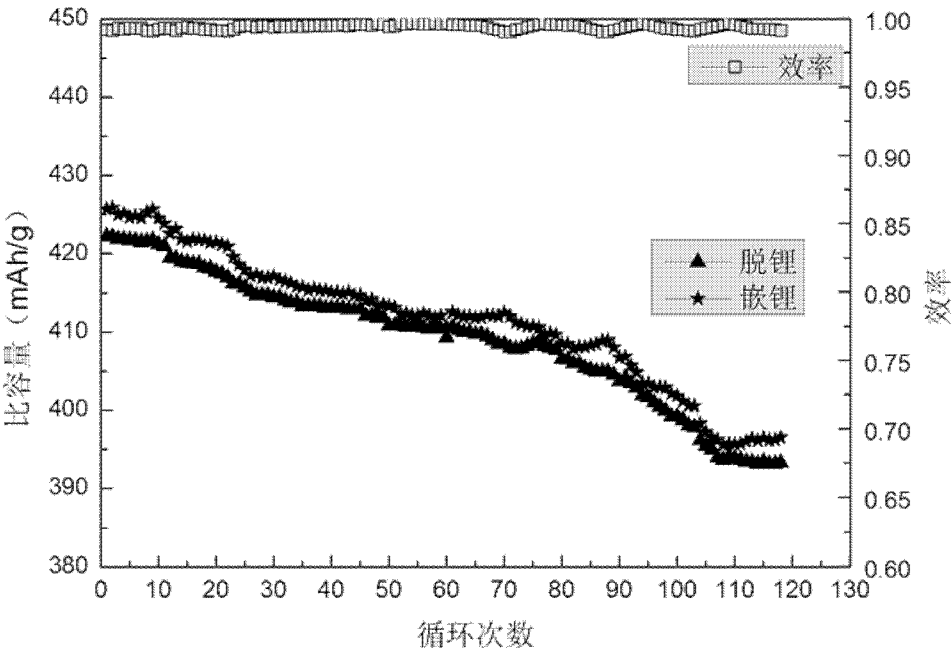


图 7

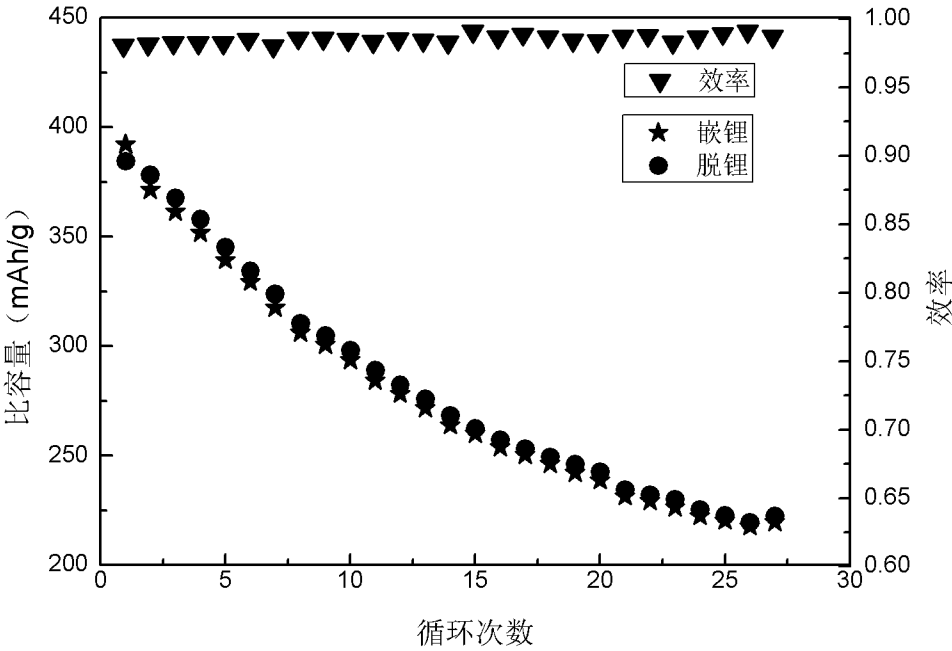


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/101673

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 10/0525(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)

DWPI; SIPOABS; CNABS; CNTXT; CNKI: 包覆, 壳, 芯, 核, 石墨, 硅, silicon, si, graphite, core, shell, coat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 106058228 A (ZHONGTIAN ENERGY STORAGE TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 October 2016 (2016-10-26) claims 1-6, and description, paragraphs [0017]-[0025]	1-7, 19
Y	CN 105244477 A (INSTITUTE OF NEW ENERGY, SHENZHEN) 13 January 2016 (2016-01-13) claims 1-14	1-7, 19
A	CN 103022446 A (BTR NEW ENERGY MATERIALS INC.) 03 April 2013 (2013-04-03) entire document	1-19
A	CN 103107336 A (FANGDA INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD. ET AL.) 15 May 2013 (2013-05-15) entire document	1-19
A	US 2012244428 A1 (PARK, S.H. ET AL.) 27 September 2012 (2012-09-27) entire document	1-19

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

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

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

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

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

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 November 2018

Date of mailing of the international search report

28 November 2018

Name and mailing address of the ISA/CN

State Intellectual Property Office of the P. R. China
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/CN2018/101673

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106058228	A	26 October 2016	None			
CN	105244477	A	13 January 2016	None			
CN	103022446	A	03 April 2013	CN	103022446	B	07 October 2015
CN	103107336	A	15 May 2013	CN	103107336	B	19 April 2017
US	2012244428	A1	27 September 2012	KR	101256067	B1	18 April 2013
				US	9853291	B2	26 December 2017
				KR	20120109080	A	08 October 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/101673

A. 主题的分类

H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/134(2010.01)i; H01M 4/133(2010.01)i; H01M 10/0525(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))

DWPI;SIPOABS;CNABS;CNTXT;CNKI:包覆, 壳, 芯, 核, 石墨, 硅, silicon, si, graphite, core, shell, coat+

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 106058228 A (中天储能科技有限公司) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 权利要求1-6和说明书第[0017]-[0025]段	1-7, 19
Y	CN 105244477 A (深圳市国创新能源研究院) 2016年 1月 13日 (2016 - 01 - 13) 权利要求1-14	1-7, 19
A	CN 103022446 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2013年 4月 3日 (2013 - 04 - 03) 全文	1-19
A	CN 103107336 A (方大工业技术研究院有限公司等) 2013年 5月 15日 (2013 - 05 - 15) 全文	1-19
A	US 2012244428 A1 (PARK SE-HO等) 2012年 9月 27日 (2012 - 09 - 27) 全文	1-19

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2018年 11月 16日

国际检索报告邮寄日期

2018年 11月 28日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN)
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

受权官员

伍俊霞

传真号 (86-10)62019451

电话号码 (86-10)62412324

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/101673

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	106058228	A	2016年 10月 26日	无			
CN	105244477	A	2016年 1月 13日	无			
CN	103022446	A	2013年 4月 3日	CN	103022446	B	2015年 10月 7日
CN	103107336	A	2013年 5月 15日	CN	103107336	B	2017年 4月 19日
US	2012244428	A1	2012年 9月 27日	KR	101256067	B1	2013年 4月 18日
				US	9853291	B2	2017年 12月 26日
				KR	20120109080	A	2012年 10月 8日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)