

(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 1 月 27 日 (27.01.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/016374 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01)

广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道
1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/103283

(22) 国际申请日: 2020 年 7 月 21 日 (21.07.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 深圳先进技术研究院 (SHENZHEN INSTITUTE OF ADVANCED TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道1068号, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 唐永炳 (TANG, Yongbing); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 蒋春磊 (JIANG, Chunlei); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 张晓明 (ZHANG, Xiaoming); 中国广东省深圳市南山区西丽大学城学苑大道 1068 号, Guangdong 518055 (CN)。 石磊 (SHI, Lei); 中国

(74) 代理人: 深圳中一联合知识产权代理有限公司 (SHENZHEN ZHONGYI UNION INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO.,LTD.); 中国广东省深圳市福田区园岭街道深南中路 1014 号报春大厦 9 楼 (5 号信箱), Guangdong 518028 (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,

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND NEGATIVE ELECTRODE

(54) 发明名称: 复合材料及其制备方法和负极

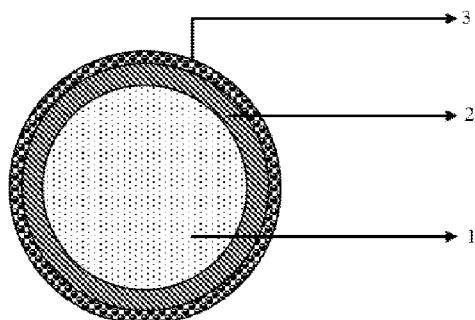


图 1

(57) Abstract: Disclosed are a composite material, a preparation method therefor, and a negative electrode. The composite material comprises a carbon active substance core, and an alloyed active substance layer and a shell layer, which coat the surface of the carbon active substance core, wherein the alloyed active substance layer is located between the carbon active substance core and the shell layer. The composite material can achieve the highly uniform dispersion of different active substance phases, such that the stress concentration can be effectively alleviated, and an electrolyte solution can be isolated so as to reduce side reactions. Therefore, the use of the composite material with such a specific structure in a negative electrode active material for a lithium ion battery can significantly improve the cycle stability performance of the lithium ion battery.

(57) 摘要: 本申请公开一种复合材料及其制备方法和负极。该复合材料包括碳类活性物质核和包覆在所述碳类活性物质核表面的合金化类活性物质层和外壳层, 所述合金化类活性物质层位于所述碳类活性物质核和所述外壳层之间。该复合材料可以实现不同活性物质相的高度均匀分散, 从而有效缓解应力集中, 而且可以隔绝电解液, 减少副反应, 因此这样特有结构的复合材料用于锂离子电池的负极活性材料可以显著提高其循环稳定性性能。

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, 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))。

发明名称：复合材料及其制备方法和负极

技术领域

[0001] 本申请涉及电池材料技术领域，具体涉及一种复合材料及其制备方法和负极。

背景技术

[0002] 锂离子电池由于良好的电化学性能，已广泛应用于各种消费类电子器件、电动工具、电动汽车、储能等领域。然而，当前商用锂离子电池多采用石墨作为负极材料，石墨理论容量有限（ 372 mAh g^{-1} ），难以满足高能量密度、长续航时间的性能要求。因此，开发具有高容量的新型负极材料成为锂离子电池的重要研究方向。合金化类负极材料，如硅、锗、铝、锡、锑、锌等具有高理论容量，作为高容量柔性负极材料具有良好的应用前景。然而，纯的合金化类负极在合金化反应时有大的体积膨胀（如硅负极 $\sim 300\%$ ），严重影响了电池的循环稳定性。通过在石墨负极材料中添加适量的合金化类负极材料制备出复合负极材料，一方面可以提高石墨负极的容量，同时可以一定程度减少合金化类负极的体积膨胀，具有良好发展前景。

[0003] 但是，具有微米及纳米尺度的合金化类负极材料颗粒在与石墨等碳类颗粒进行混合过程中容易发生团聚，难以实现均匀分散，从而使合金化类负极材料颗粒产生局部堆积，而在合金化反应过程中，合金化类颗粒局部堆积的区域体积膨胀严重，造成应力集中，从而使活性材料剥落、甚至造成集流体开裂，严重影响电池循环性能。

[0004] 因此，现有技术有待改进。

发明概述

技术问题

[0005] 本申请实施例的目的之一在于：提供一种复合材料及其制备方法，旨在解决现有碳类活性物质和合金化类活性物质混合分散性差的技术问题。

[0006] 本申请实施例的另一目的在于提供一种负极，旨在解决现有负极中的碳类活性物质和合金化类活性物质混合分散性差，从而影响循环性能的技术问题。

问题的解决方案

技术解决方案

- [0007] 为解决上述技术问题，本申请实施例采用的技术方案是：
- [0008] 第一方面，提供了一种复合材料，包括碳类活性物质核和包覆在所述碳类活性物质核表面的合金化类活性物质层和外壳层，所述合金化类活性物质层位于所述碳类活性物质核和所述外壳层之间。
- [0009] 第二方面，提供了一种复合材料的制备方法，包括以下步骤：
- [0010] 提供碳类活性物质核；
- [0011] 在所述碳类活性物质核表面制备合金化类活性物质层；
- [0012] 在所述合金化类活性物质层表面制备外壳层。
- [0013] 第三方面，提供一种负极，包括集流体及覆于所述集流体上的负极活性层，所述负极活性层包括负极活性材料、导电剂和粘结剂，所述负极活性材料为本申请所述的复合材料或本申请所述的复合材料的制备方法得到的复合材料。

发明的有益效果

有益效果

- [0014] 本申请实施例提供的复合材料的有益效果在于：复合材料包括三层材料，即位于核心的碳类活性物质核、位于中间的合金化类活性物质层和位于外表面的外壳层，这样特有结构的复合材料可以用于负极活性材料；碳类活性物质核和合金化类活性物质层的材料均属于活性物质，而将合金化类活性物质层包覆在碳类活性物质核表面，不仅可以利用两者的活性性能，同时还可以实现不同活性物质相的高度均匀分散，从而有效缓解应力集中，而外壳层不仅起到对合金化类活性物质层和碳类活性物质核的机械保护作用，还可以使其可以隔绝电解液，减少副反应，因此这样特有结构的复合材料用于锂离子电池的负极活性材料可以显著提高其循环稳定性能。
- [0015] 本申请实施例提供的负极的有益效果在于：负极中的负极活性材料为本申请特有的复合材料或本申请复合材料的制备方法得到的特有复合材料，该复合材料可以实现不同活性物质相的高度均匀分散，从而有效缓解应力集中，而且可以隔绝电解液，减少副反应，因此这样特有结构的复合材料制备成电极可以显著

提高锂离子电池的循环稳定性能。

对附图的简要说明

附图说明

[0016] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例或示范性技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，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它的附图。

[0017] 图1是本申请实施例的复合材料的结构示意图；

[0018] 图2是本申请实施例的复合材料制成的负极与传统机械混合工艺将天然石墨与铝粉颗粒进行混合制备的负极的SEM对比图；

[0019] 图3是本申请实施例的复合材料制成的负极与传统机械混合工艺将天然石墨与铝粉颗粒进行混合制备的负极的循环性能对比图。

发明实施例

本发明的实施方式

[0020] 为了使本申请的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本申请进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

[0021] 本申请一些实施例提供了一种复合材料，如图1所示，该复合材料包括碳类活性物质核1和包覆在所述碳类活性物质核1表面的合金化类活性物质层2和外壳层3，所述合金化类活性物质层2位于所述碳类活性物质核1和所述外壳层3之间。

[0022] 本申请实施例提供的复合材料包括三层材料，即位于核心的碳类活性物质核、位于中间的合金化类活性物质层和位于外表面的外壳层，这样特有结构的复合材料可以用于负极活性材料；碳类活性物质核和合金化类活性物质层的材料均属于活性物质，而将合金化类活性物质层包覆在碳类活性物质核表面，不仅可以利用两者的活性性能，同时还可以实现不同活性物质相的高度均匀分散，从而有效缓解应力集中，而外壳层不仅起到对合金化类活性物质层和碳类活性物质核的机械保护作用，还可以使其可以隔绝电解液，减少副反应，因此这样特有结构的复合材料用于锂离子电池的负极活性材料可以显著提高其循环稳定性

能。

[0023] 在一个实施例中，所述碳类活性物质核的碳类活性物质材料包括石墨类活性物质和非石墨类活性物质中的至少一种。其中石墨类活性物质包括但不限于天然石墨和人造石墨等中的一种或多种组合，非石墨类活性物质包括但不限于软碳、硬碳、焦炭、中间相炭微珠（MCMB）、碳纳米管、石墨烯和活性碳等中的一种或多种组合。具体地，上述碳类活性物质材料组成的碳类活性物质核的粒径为微米级或纳米级，如10–100nm，或0.1–100 μm等。

[0024] 在一个实施例中，所述合金化类活性物质层的合金化类活性物质材料包括铝、硅、锆、锡、铅、铋、铟、锌、铝铜合金、铜锡合金、铝锡合金、铝硅合金、铝镁合金、锡镍合金和锡钴镍合金中的至少一种。具体地，上述合金化类活性物质材料组成的所述合金化类活性物质层的厚度为50nm–10 μm。

[0025] 本申请实施例所述的复合材料包括碳类活性物质材料和合金化类活性物质材料两种活性物质，其中核心为碳类活性物质材料、中间层合金化类活性物质层为合金化类活性物质材料，将上述合金化类活性物质材料包覆在碳类活性物质材料表面，一方面可以提高该复合材料用作负极时的容量，同时还可以减少合金化类负极的体积膨胀，更重要的是合金化类活性物质材料与碳类活性物质材料可以高度均匀分布，从而避免了因分散不均导致的应力集中缺陷，这样可有效提高复合材料用作负极材料的循环稳定性。

[0026] 在一个实施例中，所述外壳层的外壳材料包括碳、二氧化锆（ ZrO_2 ）、氮化钛（TiN）、氮化铝钛（TiAlN）、锂磷氧氮（LiPON）、钽掺杂锂镧锆氧（LLZTO）、锂铝锆磷（LAGP）、磷酸锂–五硫化二磷（ $Li_3PO_4-P_2S_5$ ）和硫化锂–五硫化二磷（ $Li_2S-P_2S_5$ ）中的至少一种；或者，所述外壳层为碳类材料包覆层、氧化物包覆层、氮化物包覆层和固态电解质包覆层中的至少一种。氧化物包覆层的材料可以是二氧化锆，氮化物包覆层的材料可以是氮化钛或氮化铝钛，而固态电解质包覆层的材料可以是锂磷氧氮、钽掺杂锂镧锆氧、锂铝锆磷、磷酸锂–五硫化二磷和硫化锂–五硫化二磷。外壳层作为一表面保护层，一方面对复合材料内部的活性物质起到机械保护作用，另一方面可以隔绝电解液，减少副反应。具体地，外壳层的厚度为10 nm–200nm。

[0027] 另一方面，本申请实施例还提供了一种复合材料的制备方法，包括如下步骤：

[0028] S01：提供碳类活性物质核；

[0029] S02：在所述碳类活性物质核表面制备合金化类活性物质层；

[0030] S03：在所述合金化类活性物质层表面制备外壳层。

[0031] 本申请实施例提供的复合材料的制备方法，制备成三层材料组成的复合材料，即位于核心的碳类活性物质核、位于中间的合金化类活性物质层和位于外表面的外壳层，这样特有结构的复合材料可以用于负极活性材料；该制备方法得到的复合材料不仅可以实现不同活性物质相的高度均匀分散，从而有效缓解应力集中，而且外壳层可以起到对合金化类活性物质层和碳类活性物质核的机械保护作用，使其可以隔绝电解液，减少副反应，因此这样特有结构的复合材料用于锂离子电池的负极活性材料可以显著提高其循环稳定性能。

[0032] 步骤S01中，碳类活性物质核可以是颗粒状的碳类活性物质材料，可以是纳米级或微米级，具体种类见上文阐述内容。

[0033] 步骤S02中，在所述碳类活性物质核表面制备所述合金化类活性物质层的步骤包括：采用包括但不限于气相沉积法、电镀法、化学镀法、水热合成法、微波合成法、电泳沉积法和球磨法中的任意一种，将合金化类活性物质材料包覆在所述碳类活性物质核表面得到所述合金化类活性物质层。其中气相沉积法可以是物理气相沉积、化学气相沉积等。而合金化类活性物质材料的种类见上文阐述内容。

[0034] 步骤S03中，在所述合金化类活性物质层表面制备所述外壳层的步骤包括：采用包括但不限于气相沉积法或烧结法在所述合金化类活性物质层表面形成所述外壳层。外壳层的外壳材料见上文阐述内容。

[0035] 最后，本申请实施例还提供一种负极，包括集流体及覆于所述集流体上的负极活性层，所述负极活性层包括负极活性材料、导电剂和粘结剂，所述负极活性材料为本申请实施例所述的复合材料或本申请实施例所述的复合材料的制备方法得到的复合材料。

[0036] 本申请实施例提供的负极中的负极活性材料为本申请实施例特有的复合材料或本申请实施例复合材料的制备方法得到的特有复合材料，该复合材料可以实现

不同活性物质相的高度均匀分散，从而有效缓解应力集中，而且可以隔绝电解液，减少副反应，因此这样特有结构的复合材料制备成电极可以显著提高锂离子电池的循环稳定性能。

[0037] 所述负极包括集流体和设置在所述集流体表面的负极活性层，集流体可以是铜箔、铝箔、合金箔等。负极活性层包括负极活性物质、导电剂和粘结剂。可以通过配制含有上述负极活性物质、导电剂和粘结剂的负极活性浆料，然后均匀涂覆在上述集流体上，通过混料、打浆、涂布、辊压等工序在集流体表面进行均匀涂覆，并通过烘干得到负极片。其中，粘结剂可以是羧基丁苯乳胶（SBR）、羧甲基纤维素钠（CMC）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚丙烯酸（PAA），导电剂可以是炭黑、碳纳米管、SP，负极活性浆料的溶剂可以是去离子水或N-甲基吡咯烷酮。

[0038] 本申请先后进行过多次试验，现举一部分试验结果作为参考对申请进行进一步详细描述，下面结合具体实施例进行详细说明。

[0039] 实施例1

[0040] 本实施例提供一种复合材料：采用天然石墨作为碳类活性物质核，采用铝作为合金化类活性物质层，采用碳材料作为外壳层，其中天然石墨的D50为12 μm ，合金化类活性物质层厚度为1 μm ，外壳层厚度为100 nm，其中铝的质量百分比为40%；将该复合材料作为负极活性材料制备成负极，具体的制备过程如下：

[0041] （1）以天然石墨颗粒为基底材料，以纯铝为溅射靶材，采用磁控溅射技术在石墨颗粒表面沉积铝活性物质，得到合金化类活性物质层，且控制膜层厚度约为3 μm 。

[0042] （2）以蔗糖溶液为前驱体，采用高温碳化技术在上述制备的沉积有铝活性物质的合金化类活性物质层的石墨颗粒表面包覆碳层即为外壳层，通过控制前驱体溶液浓度及碳化处理时间，控制外壳层厚度为100 nm，得到天然石墨/硅/碳复合材料即为负极活性材料。

[0043] （3）在步骤（2）中获得的负极材料中加入导电剂和粘结剂，质量比为负极材料：导电剂：粘结剂=8:1:1，其中导电剂为导电炭黑、粘结剂为PVDF，混合均匀后加入N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶剂进行充分搅拌获得浆料，然后将所述浆料

均匀涂覆在铜箔表面，之后放入真空烘箱进行干燥处理，烘烤温度为80℃，烘烤时间为48 h，得到负极。

[0044] 采用传统机械混合工艺将天然石墨与铝粉颗粒进行混合制备复合电极，其中铝活性物质的质量百分比与上述实施例1三层结构设计的一致，控制为40%。将传统工艺复合负极与本实施例具有三层结构设计的负极的混合均匀性及电化学性能进行对比：两种负极的扫描电子显微形貌像如图2所示，其中传统工艺复合负极分散不均匀，出现了铝粉颗粒的团聚现象（图2a所示），而本实施例具有三层结构设计的负极，天然石墨和铝两种物相呈现出高度均匀分散的特性（图2b所示）。

[0045] 以锂金属片为对电极，以EC：DEC（体积比1:1）为电解液组装半电池，并进行电化学性能测试，测试结果如图3所示，本实施例具有三层结构设计的负极活性材料制成的负极在0.2 C的倍率条件下循环2000圈，容量保持率达到97%，而采用传统工艺的负极在相同倍率条件下循环500圈，容量保持率低于80%。

[0046] 基于不同碳类活性物质材料的负极

[0047] 实施例2-7

[0048] 实施例2-7与实施例1不同的是采用不同碳类活性物质，其他均相同，所采用的碳活类性物质，分别为：人造石墨、软碳、硬碳、MCMB、焦炭、石墨烯，对实施例2-7的负极在0.2 C倍率条件下进行半电池电化学性能测试，并与实施例1进行比较，测试结果如下表1所示。

[0049] 表1

[]

[表1]

实施例	碳活性物质	循环性能	容量保持率 (%)
1	天然石墨	2000	97
2	人造石墨	2000	96
3	软碳	2000	92
4	硬碳	2000	98
5	MCMB	2000	99
6	焦炭	2000	90
7	石墨烯	2000	98

[0050] 从表1可知：不同碳活性物质制备的负极，均具有很好的循环稳定性和容量保持率，而MCMB制备的负极容量保持率最高。

[0051] 基于不同厚度的合金化类活性物质层的负极

[0052] 实施例8-16与实施例1不同的是铝活性物质作为合金化类活性物质层厚度不同，其他均相同，铝活性物质作为合金化类活性物质层的厚度分别为：50 nm、200 nm、500 nm、700 nm、2 μm、3 μm、3 μm、5 μm、6 μm，对实施例8-16的负极进行半电池电化学性能测试，倍率条件为0.2 C，并与实施例1进行比较，测试结果如下表2所示。

[0053] 表2

[]

[表2]

实施例	合金化类活性物质层厚度	循环性能	容量保持率(%)
1	1 μm	2000	97
8	50 nm	2500	98
9	200 nm	2500	96
10	500 nm	2500	93
11	700 nm	2000	95
12	2 μm	2000	93
13	3 μm	1500	98
14	4 μm	1500	97
15	5 μm	1000	98
16	6 μm	1000	91

[0054] 从表2可知：合金化类活性物质层在50 nm-2 μm，循环稳定性更佳。

[0055] 基于不同合金化类活性物质的负极

[0056] 实施例17-30与实施例1不同的是合金化类活性物质材料不同，其他均相同。合金化类活性物质材料分别为硅、锆、锡、铅、铝、铋、铟、锌、铝-铜合金、铜-锡合金、铝-锡合金、铝-硅合金、铝-镁合金、锡-镍合金、锡-钴-镍合金、锡-镍-碳合金，对实施例17-30的负极进行半电池电化学性能测试，测试倍率条件为0.2 C，并与实施例1进行比较，测试结果如下表3所示。

[0057] 表3

[]

[表3]

实施例	合金化类活性物质材料	循环性能	容量保持率(%)
1	铝	2000	97
17	硅	2000	95
18	锗	2000	89
19	锡	2000	87
20	铅	1500	95
21	铋	1500	90
22	铟	2000	96
23	锌	2000	98
24	铝-铜合金	2000	93
25	铜-锡合金	2000	95
26	铝-锡合金	2000	95
27	铝-硅合金	2000	98
28	铝-镁合金	1500	95
29	锡-镍合金	1500	90
30	锡-钴-镍合金	1500	94

[0058] 从表3可知：不同合金化类活性物质材料制备的负极，均具有很好的循环稳定性和容量保持率。

[0059] 基于不同外壳层的负极

[0060] 实施例31-36与实施例1不同的是采用不同外壳层，其他均相同，所采用的外壳层材料分别为： ZrO_2 、TiN、TiAlN、LiPON、LLZTO、LAGP、 Li_3PO_4 - P_2S_5 、 Li_2S - P_2S_5 ，外壳层的制备技术采用气相沉积技术进行制备，对实施例31-36的负极在0.2 C倍率条件下进行半电池电化学性能测试，并与实施例1进行比较，测

试结果如下表4所示。

[0061] 表4

[] [表4]

实施例	不同的外壳层	外壳层厚度（nm）	循环性能	容量保持率（%）
1	碳	100	2000	97
31	ZrO2	15	2000	95
32	TiN	10	2000	93
33	TiAlN	10	2000	95
34	LiPON	50	2000	99
35	LLZTO	50	2000	98
36	LAGP	60	2000	98
37	Li3PO4-P2S5	30	2000	99
38	Li2S-P2S5	45	2000	96

[0062] 从表4可知：不同外壳层制备的负极，均具有很好的循环稳定性和容量保持率。

[0063] 基于具有三层结构的负极活性材料的全电池

[0064] 采用本申请实施例制备的各类负极构筑全电池，其中正极活性材料分别为：磷酸铁锂、钴酸锂、三元正极（111、532、622、811）。具体制备步骤如下：

[0065] （1）具有三层结构复合材料制备负极：具体步骤参见上述实施例1-38。

[0066] （2）电解液配置：具体步骤同本申请实施例1。

[0067] （3）正极制备：将正极活性材料、导电炭黑和聚偏氟乙烯（PVDF）按照8:1:1的质量配比混合均匀，然后加入N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶剂进行充分搅拌获得浆料，然后将所述浆料均匀涂覆在涂碳铝箔表面，之后放入真空烘箱进行干燥处理，烘烤温度为80℃，烘烤时间为48 h。

[0068] （4）全电池组装。

[0069] 对本实施例制备的基于具有三层结构复合材料的负极的全电池进行循环及倍率性能测试，测试结果如表5所示。

[0070] 表5

[]

[表5]

实施例	负极活性材料	正极活性材料	循环性能（圈）	容量保持率（%）
39	天然石墨/铝/碳	磷酸铁锂	2000	99.9
40	天然石墨/铝/碳	钴酸锂	2000	98.2
41	天然石墨/铝/碳	三元正极（111）	2000	97.5
42	天然石墨/铝/碳	三元正极（532）	2000	96.2
43	天然石墨/铝/碳	三元正极（622）	2000	92.7
44	天然石墨/铝/碳	三元正极（811）	2000	91.9
45	人造石墨/铝/碳	磷酸铁锂	2000	99.8
46	人造石墨/铝/碳	钴酸锂	2000	99.1
47	人造石墨/铝/碳	三元正极（111）	2000	98.8
48	人造石墨/铝/碳	三元正极（532）	2000	97.9
49	人造石墨/铝/碳	三元正极（622）	2000	97.3
50	人造石墨/铝/碳	三元正极（811）	2000	90.1
51	软碳/铝/碳	磷酸铁锂	2000	98.4
52	软碳/铝/碳	钴酸锂	2000	97.9

53	软碳/铝/碳	三元正极（111 ）	2000	96.7
54	软碳/铝/碳	三元正极（532 ）	2000	95.2
55	软碳/铝/碳	三元正极（622 ）	2000	93.7
56	软碳/铝/碳	三元正极（811 ）	2000	93.3
57	硬碳/铝/碳	磷酸铁锂	2000	99.6
58	硬碳/铝/碳	钴酸锂	2000	95.5
59	硬碳/铝/碳	三元正极（111 ）	2000	95.4
60	硬碳/铝/碳	三元正极（532 ）	2000	93.7
61	硬碳/铝/碳	三元正极（622 ）	2000	93.3
62	硬碳/铝/碳	三元正极（811 ）	2000	90.7
63	MCMB/铝/碳	磷酸铁锂	2000	98.8
64	MCMB/铝/碳	钴酸锂	2000	96.6
65	MCMB/铝/碳	三元正极（111 ）	2000	94.6
66	MCMB/铝/碳	三元正极（532 ）	2000	92.5
67	MCMB/铝/碳	三元正极（622 ）	2000	92.2

68	MCMB/铝/碳	三元正极（811 ）	2000	90.4
69	焦炭/铝/碳	磷酸铁锂	2000	95.4
70	焦炭/铝/碳	钴酸锂	2000	95.1
71	焦炭/铝/碳	三元正极（111 ）	2000	94.9
72	焦炭/铝/碳	三元正极（532 ）	2000	94.4
73	焦炭/铝/碳	三元正极（622 ）	2000	94.2
74	焦炭/铝/碳	三元正极（811 ）	2000	91.6
75	石墨烯/铝/碳	磷酸铁锂	2000	99.8
76	石墨烯/铝/碳	钴酸锂	2000	94.7
77	石墨烯/铝/碳	三元正极（111 ）	2000	93.4
78	石墨烯/铝/碳	三元正极（532 ）	2000	93.0
79	石墨烯/铝/碳	三元正极（622 ）	2000	91.8
80	石墨烯/铝/碳	三元正极（811 ）	2000	90.8
81	天然石墨/硅/碳	磷酸铁锂	2000	99.2
82	天然石墨/硅/碳	钴酸锂	2000	99.0
83	天然石墨/硅/碳	三元正极（111 ）	2000	98.7

		)		
84	天然石墨/硅/碳	三元正极 (532)	2000	93.3
85	天然石墨/硅/碳	三元正极 (622)	2000	92.5
86	天然石墨/硅/碳	三元正极 (811)	2000	91.8
87	天然石墨/锆/碳	磷酸铁锂	2000	99.1
88	天然石墨/锆/碳	钴酸锂	2000	97.6
89	天然石墨/锆/碳	三元正极 (111)	2000	96.3
90	天然石墨/锆/碳	三元正极 (532)	2000	95.9
91	天然石墨/锆/碳	三元正极 (622)	2000	95.1
92	天然石墨/锆/碳	三元正极 (811)	2000	94.0
93	天然石墨/锡/碳	磷酸铁锂	2000	99.6
94	天然石墨/锡/碳	钴酸锂	2000	97.0
95	天然石墨/锡/碳	三元正极 (111)	2000	92.7
96	天然石墨/锡/碳	三元正极 (532)	2000	92.3
97	天然石墨/锡/碳	三元正极 (622)	2000	91.0

98	天然石墨/锡/碳	三元正极（811 ）	2000	90.2
99	天然石墨/铅/碳	磷酸铁锂	2000	96.7
100	天然石墨/铅/碳	钴酸锂	2000	95.4
101	天然石墨/铅/碳	三元正极（111 ）	2000	94.3
102	天然石墨/铅/碳	三元正极（532 ）	2000	93.4
103	天然石墨/铅/碳	三元正极（622 ）	2000	92.1
104	天然石墨/铅/碳	三元正极（811 ）	2000	90.5
105	天然石墨/锑/碳	磷酸铁锂	2000	96.5
106	天然石墨/锑/碳	钴酸锂	2000	96.4
107	天然石墨/锑/碳	三元正极（111 ）	2000	94.6
108	天然石墨/锑/碳	三元正极（532 ）	2000	91.3
109	天然石墨/锑/碳	三元正极（622 ）	2000	90.3
110	天然石墨/锑/碳	三元正极（811 ）	2000	90.2
111	天然石墨/铋/碳	磷酸铁锂	2000	97.1
112	天然石墨/铋/碳	钴酸锂	2000	95.9
113	天然石墨/铋/碳	三元正极（111 ）	2000	94.2

		)		
114	天然石墨/铋/碳	三元正极 (532)	2000	93.5
115	天然石墨/铋/碳	三元正极 (622)	2000	90.6
116	天然石墨/铋/碳	三元正极 (811)	2000	90.2
117	天然石墨/锌/碳	磷酸铁锂	2000	99.2
118	天然石墨/锌/碳	钴酸锂	2000	98.0
119	天然石墨/锌/碳	三元正极 (111)	2000	97.9
120	天然石墨/锌/碳	三元正极 (532)	2000	96.7
121	天然石墨/锌/碳	三元正极 (622)	2000	94.8
122	天然石墨/锌/碳	三元正极 (811)	2000	90.7
123	天然石墨/铝-铜/碳	磷酸铁锂	2000	98.2
124	天然石墨/铝-铜/碳	钴酸锂	2000	94.3
125	天然石墨/铝-铜/碳	三元正极 (111)	2000	93.9
126	天然石墨/铝-铜/碳	三元正极 (532)	2000	93.5
127	天然石墨/铝-铜/碳	三元正极 (622	2000	93.1

		)		
128	天然石墨/铝-铜/碳	三元正极 (811)	2000	91.2
129	天然石墨/铜-锡/碳	磷酸铁锂	2000	98.4
130	天然石墨/铜-锡/碳	钴酸锂	2000	98.2
131	天然石墨/铜-锡/碳	三元正极 (111)	2000	95.6
132	天然石墨/铜-锡/碳	三元正极 (532)	2000	93.7
133	天然石墨/铜-锡/碳	三元正极 (622)	2000	93.6
134	天然石墨/铜-锡/碳	三元正极 (811)	2000	90.2
135	天然石墨/铝-锡/碳	磷酸铁锂	2000	99.7
136	天然石墨/铝-锡/碳	钴酸锂	2000	94.6
137	天然石墨/铝-锡/碳	三元正极 (111)	2000	92.3
138	天然石墨/铝-锡/碳	三元正极 (532)	2000	92.1
139	天然石墨/铝-锡/碳	三元正极 (622)	2000	91.5
140	天然石墨/铝-锡/碳	三元正极 (811	2000	90.1

		)		
141	天然石墨/铝-硅/碳	磷酸铁锂	2000	96.6
142	天然石墨/铝-硅/碳	钴酸锂	2000	95.6
143	天然石墨/铝-硅/碳	三元正极 (111)	2000	93.7
144	天然石墨/铝-硅/碳	三元正极 (532)	2000	93.0
145	天然石墨/铝-硅/碳	三元正极 (622)	2000	91.7
146	天然石墨/铝-硅/碳	三元正极 (811)	2000	91.1
147	天然石墨/铝-镁/碳	磷酸铁锂	2000	99.7
148	天然石墨/铝-镁/碳	钴酸锂	2000	98.3
149	天然石墨/铝-镁/碳	三元正极 (111)	2000	95.9
150	天然石墨/铝-镁/碳	三元正极 (532)	2000	95.4
151	天然石墨/铝-镁/碳	三元正极 (622)	2000	94.5
152	天然石墨/铝-镁/碳	三元正极 (811)	2000	92.5
153	天然石墨/锡-镍/碳	磷酸铁锂	2000	99.1

154	天然石墨/锡-镍/碳	钴酸锂	2000	96.0
155	天然石墨/锡-镍/碳	三元正极（111 ）	2000	95.8
156	天然石墨/锡-镍/碳	三元正极（532 ）	2000	94.3
157	天然石墨/锡-镍/碳	三元正极（622 ）	2000	93.7
158	天然石墨/锡-镍/碳	三元正极（811 ）	2000	93.1
159	天然石墨/锡-钴-镍/ 碳	磷酸铁锂	2000	98.4
160	天然石墨/锡-钴-镍/ 碳	钴酸锂	2000	97.4
161	天然石墨/锡-钴-镍/ 碳	三元正极（111 ）	2000	96.6
162	天然石墨/锡-钴-镍/ 碳	三元正极（532 ）	2000	94.1
163	天然石墨/锡-钴-镍/ 碳	三元正极（622 ）	2000	93.8
164	天然石墨/锡-钴-镍/ 碳	三元正极（811 ）	2000	91.0
165	天然石墨/铝/ ZrO ₂	磷酸铁锂	2000	98.3
166	天然石墨/铝/ ZrO ₂	钴酸锂	2000	98.0

167	天然石墨/铝/ ZrO ₂	三元正极 (111)	2000	97.5
168	天然石墨/铝/ ZrO ₂	三元正极 (532)	2000	97.1
169	天然石墨/铝/ ZrO ₂	三元正极 (622)	2000	94.7
170	天然石墨/铝/ ZrO ₂	三元正极 (811)	2000	91.7
171	天然石墨/铝/ TiN	磷酸铁锂	2000	99.5
172	天然石墨/铝/ TiN	钴酸锂	2000	98.9
173	天然石墨/铝/ TiN	三元正极 (111)	2000	98.1
174	天然石墨/铝/ TiN	三元正极 (532)	2000	97.7
175	天然石墨/铝/ TiN	三元正极 (622)	2000	93.6
176	天然石墨/铝/ TiN	三元正极 (811)	2000	92.9
177	天然石墨/铝/ TiAlN	磷酸铁锂	2000	99.4
178	天然石墨/铝/ TiAlN	钴酸锂	2000	94.3
179	天然石墨/铝/ TiAlN	三元正极 (111)	2000	93.6

		)		
180	天然石墨/铝/ TiAlN	三元正极 (532)	2000	93.5
181	天然石墨/铝/ TiAlN	三元正极 (622)	2000	93.3
182	天然石墨/铝/ TiAlN	三元正极 (811)	2000	91.4
183	天然石墨/铝/ LiPON	磷酸铁锂	2000	97.4
184	天然石墨/铝/ LiPON	钴酸锂	2000	96.5
185	天然石墨/铝/ LiPON	三元正极 (111)	2000	94.4
186	天然石墨/铝/ LiPON	三元正极 (532)	2000	93.8
187	天然石墨/铝/ LiPON	三元正极 (622)	2000	93.0
188	天然石墨/铝/ LiPON	三元正极 (811)	2000	92.1
189	天然石墨/铝/ LLZTO	磷酸铁锂	2000	99.9
190	天然石墨/铝/ LLZTO	钴酸锂	2000	99.7
191	天然石墨/铝/ LLZTO	三元正极 (111)	2000	99.3
192	天然石墨/铝/ LLZTO	三元正极 (532	2000	94.1

		)		
193	天然石墨/铝/ LLZTO	三元正极 (622)	2000	93.7
194	天然石墨/铝/ LLZTO	三元正极 (811)	2000	90.6
195	天然石墨/铝/ LAGP	磷酸铁锂	2000	98.0
196	天然石墨/铝/ LAGP	钴酸锂	2000	97.6
197	天然石墨/铝/ LAGP	三元正极 (111)	2000	96.0
198	天然石墨/铝/ LAGP	三元正极 (532)	2000	94.4
199	天然石墨/铝/ LAGP	三元正极 (622)	2000	93.3
200	天然石墨/铝/ LAGP	三元正极 (811)	2000	90.2
201	天然石墨/铝/ Li ₃ P04-P2S ₅	磷酸铁锂	2000	98.1
202	天然石墨/铝/ Li ₃ P04-P2S ₅	钴酸锂	2000	95.9
203	天然石墨/铝/ Li ₃ P04-P2S ₅	三元正极 (111)	2000	95.0
204	天然石墨/铝/ Li ₃ P04-P2S ₅	三元正极 (532)	2000	94.0
205	天然石墨/铝/	三元正极 (622	2000	93.6

	Li3PO4-P2S5	)		
206	天然石墨/铝/ Li3PO4-P2S5	三元正极 (811)	2000	91.5
207	天然石墨/铝/ Li2S-P2S5	磷酸铁锂	2000	98.0
208	天然石墨/铝/ Li2S-P2S5	钴酸锂	2000	97.5
209	天然石墨/铝/ Li2S-P2S5	三元正极 (111)	2000	95.9
210	天然石墨/铝/ Li2S-P2S5	三元正极 (532)	2000	95.1
211	天然石墨/铝/ Li2S-P2S5	三元正极 (622)	2000	93.7
212	天然石墨/铝/ Li2S-P2S5	三元正极 (811)	2000	93.0

[0071] 由上表5可知：本申请实施例基于具有三层结构的负极活性材料的全电池具有很好的循环稳定性和容量保持率。

[0072] 以上仅为本申请的可选实施例而已，并不用于限制本申请。对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的权利要求范围之内。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种复合材料，其特征在于，包括碳类活性物质核和包覆在所述碳类活性物质核表面的合金化类活性物质层和外壳层，所述合金化类活性物质层位于所述碳类活性物质核和所述外壳层之间。
- [权利要求 2] 如权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述碳类活性物质核的碳类活性物质材料包括石墨类活性物质和非石墨类活性物质中的至少一种。
- [权利要求 3] 如权利要求2所述的复合材料，其特征在于，所述石墨类活性物质包括天然石墨和人造石墨中的至少一种。
- [权利要求 4] 如权利要求2所述的复合材料，其特征在于，所述非石墨类活性物质包括软碳、硬碳、焦炭、中间相炭微珠、碳纳米管、石墨烯和活性碳中的至少一种。
- [权利要求 5] 如权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述合金化类活性物质层的合金化类活性物质材料包括铝、硅、锗、锡、铅、铋、铟、锌、铝铜合金、铜锡合金、铝锡合金、铝硅合金、铝镁合金、锡镍合金和锡钴镍合金中的至少一种。
- [权利要求 6] 如权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述外壳层的外壳材料包括碳、二氧化锆、氮化钛、氮化铝钛、锂磷氧氮、钽掺杂锂镧锆氧、锂铝锆磷、磷酸锂-五硫化二磷和硫化锂-五硫化二磷中的至少一种。
- [权利要求 7] 如权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述外壳层为碳类材料包覆层、氧化物包覆层、氮化物包覆层和固态电解质包覆层中的至少一种。
- [权利要求 8] 如权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述碳类活性物质核的粒径为微米级或纳米级。
- [权利要求 9] 如权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述合金化类活性物质层的厚度为50nm-10 μm；和/或，
- [权利要求 10] 如权利要求1所述的复合材料，其特征在于，所述外壳层的厚度为10

nm-200nm。

- [权利要求 11] 一种复合材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：
提供碳类活性物质核；
在所述碳类活性物质核表面制备合金化类活性物质层；
在所述合金化类活性物质层表面制备外壳层。
- [权利要求 12] 如权利要求11所述的复合材料的制备方法，其特征在于，在所述碳类活性物质核表面制备合金化类活性物质层的步骤包括：采用气相沉积法、电镀法、化学镀法、水热合成法、微波合成法、电泳沉积法和球磨法中的任意一种，将合金化类活性物质材料包覆在所述碳类活性物质核表面得到所述合金化类活性物质层。
- [权利要求 13] 如权利要求11所述的复合材料的制备方法，其特征在于，在所述合金化类活性物质层表面制备外壳层的步骤包括：采用气相沉积法或烧结法在所述合金化类活性物质层表面形成所述外壳层。
- [权利要求 14] 如权利要求11所述的复合材料的制备方法，其特征在于，所述碳类活性物质核的碳类活性物质材料包括石墨类活性物质和非石墨类活性物质中的至少一种。
- [权利要求 15] 如权利要求14所述的复合材料的制备方法，其特征在于，所述石墨类活性物质包括天然石墨和人造石墨中的至少一种。
- [权利要求 16] 如权利要求14所述的复合材料的制备方法，其特征在于，所述非石墨类活性物质包括软碳、硬碳、焦炭、中间相炭微珠、碳纳米管、石墨烯和活性碳中的至少一种。
- [权利要求 17] 如权利要求11所述的复合材料的制备方法，其特征在于，所述合金化类活性物质层的合金化类活性物质材料包括铝、硅、锆、锡、铅、铋、铟、锌、铝铜合金、铜锡合金、铝锡合金、铝硅合金、铝镁合金、锡镍合金和锡钴镍合金中的至少一种。
- [权利要求 18] 如权利要求11所述的复合材料的制备方法，其特征在于，所述外壳层的外壳材料包括碳、二氧化锆、氮化钛、氮化铝钛、锂磷氧氮、钽掺杂锂镧锆氧、锂铝锆磷、磷酸锂-五硫化二磷和硫化锂-五硫化二磷中

的至少一种。

- [权利要求 19] 如权利要求11所述的复合材料的制备方法，其特征在于，所述外壳层为碳类材料包覆层、氧化物包覆层、氮化物包覆层和固态电解质包覆层中的至少一种。
- [权利要求 20] 一种负极，包括集流体及覆于所述集流体上的负极活性层，所述负极活性层包括负极活性材料、导电剂和粘结剂，其特征在于，所述负极活性材料为权利要求1-10任一项所述的复合材料或权利要求11-19任一项所述的复合材料的制备方法得到的复合材料。

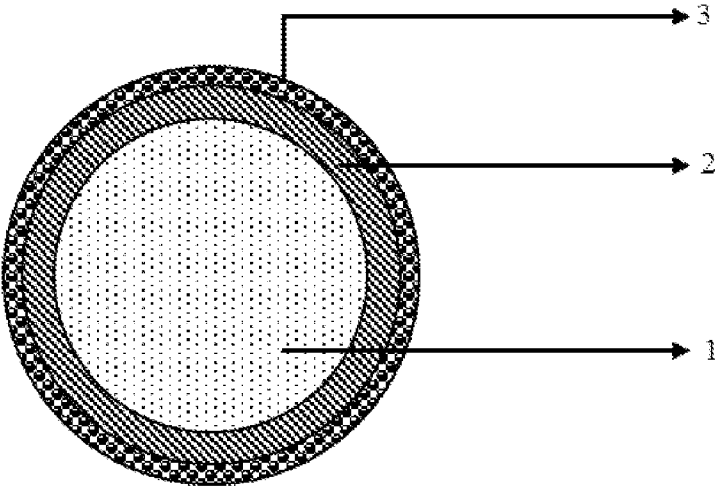


图 1

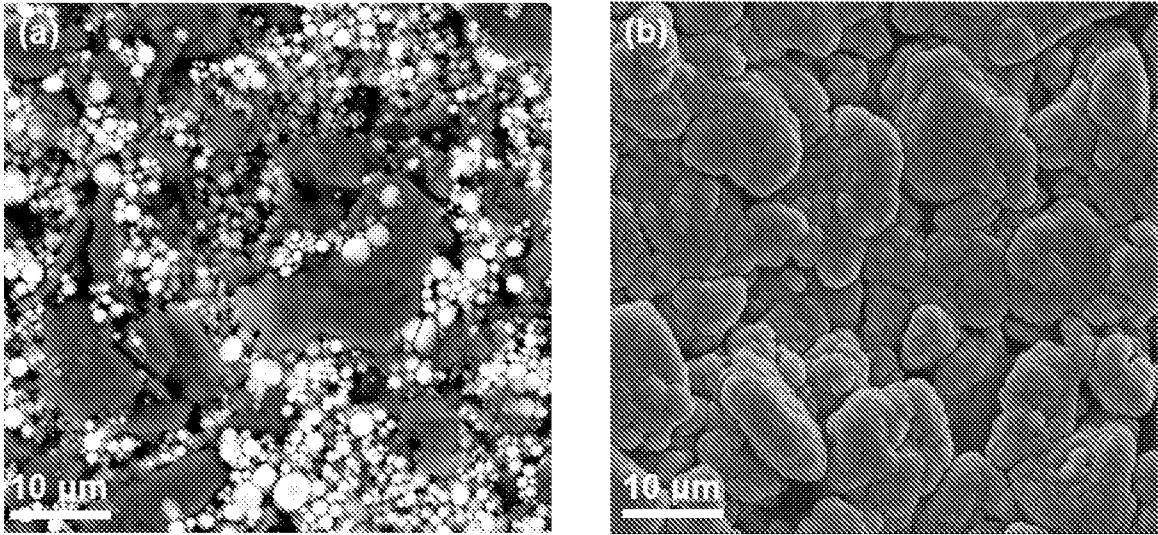


图 2

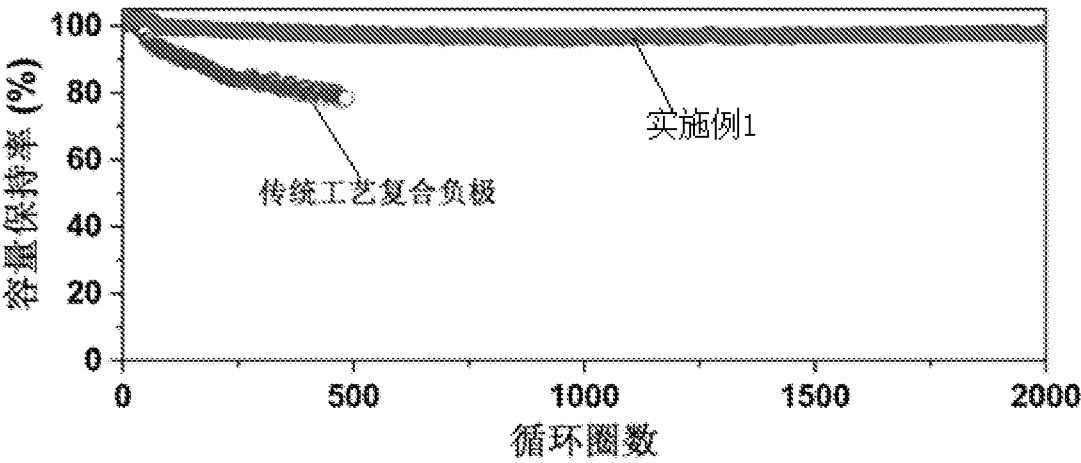


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/103283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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)

EPTXT; USTXT; VEN; WOTXT; CNABS; CNTXT; CNKI: 负极, 阳极, 核, 壳, 包覆, 第一, 第二, 中间层, 外, 碳, 炭, 石墨, 石墨烯, 金属, 合金, 固态电解质, negative electrode, anode, core, shell, coat, first, second, interlayer, out, carbon, graphite, graphene, metal, alloy, solid state electrolyte

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102479948 A (BYD COMPANY LTD.) 30 May 2012 (2012-05-30) description paragraphs 8-25, 37-47, figure 1	1-20
X	CN 105680026 A (SUZHOU GCL INTEGRATION TECHNOLOGY INDUSTRIAL APPLICATION RESEARCH INSTITUTE CO., LTD. et al.) 15 June 2016 (2016-06-15) description, paragraphs 29-51	1-20
X	CN 107946542 A (SUN, Binglian) 20 April 2018 (2018-04-20) description, paragraphs 4-19	1-20
X	CN 103107336 A (FANGDA INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD. et al.) 15 May 2013 (2013-05-15) description, paragraphs 5-17	1-20
X	KR 20160055758 A (POSCO CHEMTECH CO LTD) 18 May 2016 (2016-05-18) description paragraphs 12-104	1-20
X	CN 106058228 A (ZHONGTIAN ENERGY STORAGE TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 October 2016 (2016-10-26) description, paragraphs 7-14	1-20



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

12 April 2021

Date of mailing of the international search report

26 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/CN2020/103283

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102479948	A	30 May 2012	EP	2633577	B1	17 January 2018
				US	9029020	B2	12 May 2015
				WO	2012071914	A1	07 June 2012
				CN	102479948	B	02 December 2015
				EP	2633577	A1	04 September 2013
				US	2013244087	A1	19 September 2013
CN	105680026	A	15 June 2016	CN	105680026	B	09 July 2019
CN	107946542	A	20 April 2018	None			
CN	103107336	A	15 May 2013	CN	103107336	B	19 April 2017
KR	20160055758	A	18 May 2016	None			
CN	106058228	A	26 October 2016	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/103283

A. 主题的分类 H01M 4/36 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) 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)) EPTXT;USTXT;VEN;WOTXT;CNABS;CNTXT;CNKI: 负极, 阳极, 核, 壳, 包覆, 第一, 第二, 中间层, 外, 碳, 炭, 石墨, 石墨烯, 金属, 合金, 固态电解质, negative electrode, anode, core, shell, coat, first, second, interlayer, out, carbon, graphite, graphene, metal, alloy, solid state electrolyte																							
C. 相关文件 <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 102479948 A (比亚迪股份有限公司) 2012年 5月 30日 (2012 - 05 - 30) 说明书第8-25、37-47段, 图1</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 105680026 A (苏州协鑫集成科技工业应用研究院有限公司 等) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 说明书第29-51段</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 107946542 A (孙炳连) 2018年 4月 20日 (2018 - 04 - 20) 说明书第4-19段</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>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) 说明书第5-17段</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>KR 20160055758 A (POSCO CHEMTECH CO LTD) 2016年 5月 18日 (2016 - 05 - 18) 说明书第12-104段</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 106058228 A (中天储能科技有限公司) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 说明书第7-14段</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 102479948 A (比亚迪股份有限公司) 2012年 5月 30日 (2012 - 05 - 30) 说明书第8-25、37-47段, 图1	1-20	X	CN 105680026 A (苏州协鑫集成科技工业应用研究院有限公司 等) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 说明书第29-51段	1-20	X	CN 107946542 A (孙炳连) 2018年 4月 20日 (2018 - 04 - 20) 说明书第4-19段	1-20	X	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) 说明书第5-17段	1-20	X	KR 20160055758 A (POSCO CHEMTECH CO LTD) 2016年 5月 18日 (2016 - 05 - 18) 说明书第12-104段	1-20	X	CN 106058228 A (中天储能科技有限公司) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 说明书第7-14段	1-20
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 102479948 A (比亚迪股份有限公司) 2012年 5月 30日 (2012 - 05 - 30) 说明书第8-25、37-47段, 图1	1-20																					
X	CN 105680026 A (苏州协鑫集成科技工业应用研究院有限公司 等) 2016年 6月 15日 (2016 - 06 - 15) 说明书第29-51段	1-20																					
X	CN 107946542 A (孙炳连) 2018年 4月 20日 (2018 - 04 - 20) 说明书第4-19段	1-20																					
X	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) 说明书第5-17段	1-20																					
X	KR 20160055758 A (POSCO CHEMTECH CO LTD) 2016年 5月 18日 (2016 - 05 - 18) 说明书第12-104段	1-20																					
X	CN 106058228 A (中天储能科技有限公司) 2016年 10月 26日 (2016 - 10 - 26) 说明书第7-14段	1-20																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </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 “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 </td> </tr> </table>			* 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																			
* 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		国际检索报告邮寄日期																					
2021年 4月 12日		2021年 4月 26日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址		受权官员																					
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		王敏 电话号码 86-(20)-28950730																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/103283

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	102479948	A	2012年 5月 30日	EP	2633577	B1	2018年 1月 17日
				US	9029020	B2	2015年 5月 12日
				WO	2012071914	A1	2012年 6月 7日
				CN	102479948	B	2015年 12月 2日
				EP	2633577	A1	2013年 9月 4日
				US	2013244087	A1	2013年 9月 19日
CN	105680026	A	2016年 6月 15日	CN	105680026	B	2019年 7月 9日
CN	107946542	A	2018年 4月 20日	无			
CN	103107336	A	2013年 5月 15日	CN	103107336	B	2017年 4月 19日
KR	20160055758	A	2016年 5月 18日	无			
CN	106058228	A	2016年 10月 26日	无			