

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, 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))。

disordered Si-C keys; in a focused ion beam-transmission electron microscope (FIB-TEM) test of the silicon-based composite material, energy spectrum scanning of the particle section shows that the elemental silicon, elemental carbon, elemental A and elemental oxygen are uniformly distributed in the particle; the microstructure of the silicon-based composite material is a multiphase dispersion structure; the average particle size D_{50} of the silicon-based composite material is 1 nm-100 μm , and the specific surface area of the silicon-based composite material is $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ - $40 \text{ m}^2/\text{g}$; the mass of the carbon atoms accounts for 0.1%-40% of the mass of the silicon-based composite material; the mass of the A atoms accounts for 3%-40% of the mass of the composite particle.

(57) 摘要: 一种均匀改性的硅基复合材料及其制备方法和应用, 硅基复合材料的通式为 $\text{SiC}_x\text{A}_y\text{O}_z$; $0 < x < 20$; $0 < y < 10$; $0 < z < 10$; 其中, A为B、Al、Mg、Ca、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Sn、Li中的一种或多种, C以原子尺度均匀弥散分布在硅基复合材料的颗粒内部, 且无20nm以上的碳原子团聚; 部分或所有碳原子与硅原子结合形成无序的Si-C键; 在硅基复合材料的聚焦离子束-透射电镜FIB-TEM测试中, 颗粒切面的能谱面扫显示颗粒内部硅元素、碳元素、A元素、氧元素均匀分布; 所述硅基复合材料的微观结构为多相弥散结构; 所述硅基复合材料颗粒的平均粒径 D_{50} 为1nm-100 μm , 比表面积为 $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$ - $40 \text{ m}^2/\text{g}$; 所述碳原子的质量占硅基复合材料质量的0.1%-40%; 所述A元素的质量占复合颗粒质量的3%-40%。

一种均匀改性的硅基复合材料及其制备方法和应用

5 本申请要求于 2021 年 06 月 16 日提交中国专利局、申请号为 202110668605.8、发明名称为“一种均匀改性的硅基复合材料及其制备方法和应用”的中国专利申请的优先权。

技术领域

10 本发明涉及材料技术领域，尤其涉及一种均匀改性的硅基复合材料及其制备方法和应用。

背景技术

 随着锂离子电池应用的快速发展，以及对高能量密度需求的不断增加，
15 开发具有高比容量的电极材料成为目前锂电池领域的研究重点。负极材料作为锂离子电池四大主材之一，其容量的高低在很大程度上影响着锂离子电池能量密度的高低。硅与锂在较低的电位下形成合金，反应生成 $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ ，此时比容量可达 3975 mAh/g。然而，硅在脱嵌锂过程中高达 300% 的巨大体积变化，严重限制了该材料的应用。

20 相比于硅的巨大体积变化，氧化亚硅 (SiO_x) 在嵌锂状态下的体积膨胀在 150% 左右，其比容量 (~1700 mAh/g) 虽然低于硅材料，但仍然远高于目前商业化的石墨 (372mAh/g)，因此成为负极材料的研究热点之一。然而氧化亚硅的首圈效率低 (~78%)，且 150% 的体积变化仍然面临材料粉化的问题。

 碳包覆是一种比较常见的改性方式，一方面可以避免电解液与 SiO_x 的
25 直接接触，减少固态电解质界面 (SEI) 膜的生成，提升材料的可逆容量；并且表面碳的力学作用还可缓冲 SiO_x 颗粒在脱嵌锂过程中的体积变化，从

而提升该材料的循环性能；还可以提高材料表面的电子电导率，从而提升材料的倍率性能。但是碳包覆只能改变表面导电性，为了实现快充性能，颗粒内部的导电性也需要改善。

5 发明内容

本发明实施例提供了一种均匀改性的硅基复合材料及其制备方法和应用。通过碳元素和 A 元素的体相掺杂分布，改善了材料的导电性和锂离子电池的循环稳定性。

第一方面，本发明实施例提供了一种均匀改性的硅基复合材料，硅基
10 复合材料的通式为 $\text{SiC}_x\text{A}_y\text{O}_z$ ； $0 < x < 20$ ； $0 < y < 10$ ； $0 < z < 10$ ；

其中，A 为 B、Al、Mg、Ca、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Sn、Li 中的一种或多种，C 以原子尺度均匀弥散分布在硅基复合材料的颗粒内部，且
15 无 20nm 以上的碳元素团聚；部分或所有碳原子与硅原子结合形成无序的 Si-C 键；在硅基复合材料的聚焦离子束-透射电镜 FIB-TEM 测试中，颗粒切面的能谱面扫显示颗粒内部硅元素、碳元素、A 元素、氧元素均匀分布；

所述硅基复合材料的微观结构为多相弥散结构；

所述硅基复合材料颗粒的平均粒径 D_{50} 为 1nm-100 μm ，比表面积为 0.5 m^2/g -40 m^2/g ；所述碳原子的质量占硅基复合材料质量的 0.1%-40%；
20 所述 A 元素的质量占复合颗粒质量的 3%-40%。

优选的，硅基复合材料的外部还具有碳包覆层；所述碳包覆层的质量占所述硅基复合材料质量的 0-20%。

进一步优选的，所述碳原子的质量占所述硅基复合材料质量的 0.5%-10%；所述碳包覆层的质量占所述硅基复合材料质量的 0-10%。

第二方面，本发明实施例提供了上述第一方面所述的均匀改性的硅基复
25 合材料的制备方法，制备方法包括一步气相沉积法或两步气相沉积法。

优选的，所述一步气相沉积法具体包括：

按所需用量将硅粉末、二氧化硅粉末、单质 A 粉末和/或 A 的氧化物粉末混合均匀，并置于真空炉中；

真空炉减压后，加热至 1200°C-1700°C，得到含硅元素、氧元素、A 元素的混合蒸气；

- 5 在保护气氛下，向真空炉中通入含碳气源，与上述混合蒸气进行气相混合反应 1-24 小时；

将上述气相混合反应得到的物料冷却至室温，并出料粉碎筛分，即得到碳元素以原子尺度均匀弥散分布的 $\text{SiC}_x\text{A}_y\text{O}_z$ 硅基复合材料。

优选的，所述两步气相沉积法具体包括：

- 10 按所需用量将硅粉末、二氧化硅粉末混合均匀，并置于真空炉中；

真空炉减压后，加热至 1200°C-1700°C，得到含硅元素、氧元素的混合蒸气；

在保护气氛下，向真空炉中通入含碳气源，与上述混合蒸气进行气相混合反应 1-24 小时；

- 15 将上述气相混合反应得到的物料冷却至室温，并出料粉碎筛分，即得到碳元素以原子尺度均匀弥散分布的 SiC_xO_z 复合材料；

将 SiC_xO_z 与单质 A 粉末和/或 A 的氧化物粉末混合均匀，置于高温炉中，在 600°C-1500°C 热处理 2-24 小时，即得到碳元素以原子尺度均匀弥散分布的 $\text{SiC}_x\text{A}_y\text{O}_z$ 硅基复合材料。

- 20 进一步优选的，含碳气源包括：甲烷、丙烷、丁烷、乙炔、乙烯、丙烯、丁二烯或一氧化碳中的一种或多种。

优选的，在将上述物料冷却至室温并出料粉碎筛分之后，所述制备方法还包括：对上述筛分后的物料进行碳包覆，分级后即得所述负极材料。

- 25 进一步优选的，在将上述物料冷却至室温，并出料粉碎筛分之后，所述制备方法还包括：对上述筛分后的物料进行碳包覆；其中，所述碳包覆包括：气相包覆、液相包覆、固相包覆中的至少一种。

第三方面，本发明实施例提供了一种包括上述第一方面所述的均匀改性的硅基复合材料的负极片。

第四方面，本发明实施例提供了一种包括上述第三方面所述的负极片的锂电池。

5 本发明提供的均匀改性的硅基复合材料 $\text{SiC}_x\text{A}_y\text{O}_z$ ，通过 C 元素与 A 元素的体相掺杂分布，改善了硅基材料的体相导电性，为硅基材料的体积膨胀提供了体相均匀分布的缓冲空间，提高了材料的快充性能、首次库伦效率和循环稳定性。

10 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一种硅基复合材料的制备方法的流程图；

图 2 为本发明实施例的硅基复合材料的制备方法的流程图；

图 3 为本发明实施例 1 提供的内部碳原子以原子级均匀弥散分布的硅基负极材料的 FIB-TEM 能谱面扫图。

具体实施方式

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，而不应当理解为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。

本发明提出的均匀改性的硅基复合材料，通式为 $\text{SiC}_x\text{A}_y\text{O}_z$ ，其中 $0 < x < 20$ ； $0 < y < 10$ ； $0 < z < 10$ ；

A 为 B、Al、Mg、Ca、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Sn、Li 中的一种或多种，C 以原子尺度均匀弥散分布在硅基复合材料的颗粒内部，且无 20nm 以上的碳元素团聚；部分或所有碳原子与硅原子结合形成无序的 Si-C 键；在硅基复合材料的聚焦离子束-透射电镜 (FIB-TEM) 测试中，颗粒切面的

能谱面扫显示颗粒内部硅元素、碳元素、A元素、氧元素均匀分布；

硅基复合材料的微观结构为多相弥散结构；

硅基复合材料颗粒的平均粒径 D_{50} 为 $1\text{nm}-100\ \mu\text{m}$ ，比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}-40\text{m}^2/\text{g}$ ；所述碳原子的质量占硅基复合材料质量的 $0.1\%-40\%$ ，优选为 $0.5\%-10\%$ ；A元素的质量占复合颗粒质量的 $3\%-40\%$ 。

在以上材料的外层还可以包覆有碳包覆层，碳包覆层的质量占硅基复合材料质量的 $0-20\%$ ，优选的，碳包覆层的质量占硅基复合材料质量的 $0-10\%$ 。

本发明上述均匀改性的硅基复合材料，可以通过一步气相沉积法或两步气相沉积法获得。

一步气相沉积法的步骤如图 1 所示，包括：

步骤 110，按所需用量将硅粉末、二氧化硅粉末、单质 A 粉末和/或 A 的氧化物粉末混合均匀，并置于真空炉中；

步骤 120，真空炉减压后，加热至 $1200^\circ\text{C}-1700^\circ\text{C}$ ，得到含硅元素、氧元素、A 元素的混合蒸气；

其中，真空炉减压至 300Pa 以下。

步骤 130，在保护气氛下，向真空炉中通入含碳气源，与上述混合蒸气进行气相混合反应 $1-24$ 小时；

其中，保护气氛可以为 N_2 或 Ar 气氛。含碳气源包括：甲烷、丙烷、丁烷、乙炔、乙烯、丙烯、丁二烯或一氧化碳中的一种或多种。

步骤 140，将气相混合反应得到的物料冷却至室温，并出料粉碎筛分，即得到碳元素以原子尺度均匀弥散分布的 $\text{SiC}_x\text{A}_y\text{O}_z$ 硅基复合材料。

两步气相沉积法的步骤如图 2 所示，包括：

步骤 210，按所需用量将硅粉末、二氧化硅粉末混合均匀，并置于真空炉中；

步骤 220，真空炉减压后，加热至 $1200^\circ\text{C}-1700^\circ\text{C}$ ，得到含硅元素、氧元

素的混合蒸气；

其中，真空炉减压至 300Pa 以下。

步骤 230，在保护气氛下，向真空炉中通入含碳气源，与上述混合蒸气进行气相混合反应 1-24 小时；

5 其中，保护气氛可以为 N_2 或 Ar 气氛。含碳气源包括：甲烷、丙烷、丁烷、乙炔、乙烯、丙烯、丁二烯或一氧化碳中的一种或多种。

步骤 240，将气相混合反应得到的物料冷却至室温，并出料粉碎筛分，即得到碳元素以原子尺度均匀弥散分布的 SiC_xO_z 复合材料；

10 步骤 250，将 SiC_xO_z 与单质 A 粉末和/或 A 的氧化物粉末混合均匀，置于高温炉中，在 $600^\circ C-1500^\circ C$ 热处理 2-24 小时，即得到碳元素以原子尺度均匀弥散分布的 $SiC_xA_yO_z$ 硅基复合材料。

15 在以上两种方法的基础上，进一步的，如果是制备外部还具有碳包覆层的硅基复合材料，则还可通过对粉碎后的物料进行碳包覆、分级，得到硅基复合材料。碳包覆的具体方法可以包括气相包覆、液相包覆、固相包覆中的至少一种。以上方法为制备电池材料过程中常用的包覆方法，在此不再展开说明。

20 本发明提供的具有碳元素以原子尺度均匀弥散分布在颗粒内部的硅基复合材料，通过 C 元素与 A 元素的体相掺杂分布，改善了硅基材料的体相导电性，为硅基材料的体积膨胀提供了体相均匀分布的缓冲空间，提高了材料的快充性能、首次库伦效率和循环稳定性。

本发明提出的硅基复合材料可用于制备负极片应用在锂电池中。

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应用本发明上述实施例提供的方法制备硅基复合材料的具体过程，以及将其应用于锂二次电池的方法和特性。

25 实施例 1

将 1kg 硅粉、1kg 二氧化硅和 0.3kg 氧化铜的混合粉末置于高温反应

炉内，抽真空至 50Pa，加热升温至 1500°C 变为蒸气。在氩气气流下同时缓慢通入 1.6L 甲烷进行反应 3 小时，冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素、铜元素以原子级均匀弥散分布的硅基复合材料。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 1.5%。

5 将得到的硅基复合材料进行 FIB-TEM 测试，通过能谱检测观察颗粒内部元素分布情况。图 3 为 FIB-TEM 能谱面扫图。从图 2 能谱元素面扫可知，Si、C、Cu、O 四种元素在颗粒中均匀分布。

之后对硅基复合材料进行碳包覆，将 2kg 物料置于回转炉在保护气氩围下升温至 1000°C，按体积比 1:1 通入氩气和丙烯进行气相包覆，保温 2
10 小时关闭有机气源，降温出料分级后，即得到含碳包覆层的硅基复合材料，其中总含碳量为 4.5%。

将上述的含碳包覆层的硅基复合材料作为负极材料，与导电添加剂导电炭黑（SP），粘接剂聚偏氟乙烯（PVDF）按照比例 95%:2%:3% 称量好，在室温下，打浆机中进行浆料制备。将制备好的浆料均匀涂布于铜箔上。
15 50°C 下在鼓风干燥箱中烘干 2 小时后，裁剪为 8×8mm 的极片，在真空干燥箱中 100°C 下抽真空烘干 10 个小时。将烘干后的极片，随即转移入手套箱中备用用以组装电池。

模拟电池的装配是在含有高纯 Ar 气氛的手套箱内进行，用金属锂作为对电极，1 摩尔的 LiPF₆ 在碳酸乙烯酯/碳酸二甲酯（EC/DMC v:v=1:1）
20 中的溶液作为电解液，装配成电池。使用充放电仪进行恒流充放电模式测试，放电截至电压为 0.005V，充电截至电压为 1.5 V，第一周充放电测试 C/10 电流密度下进行，第二周放电测试在 C/10 电流密度下进行。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

实施例 2

25 将 1kg 硅粉和 1kg 二氧化硅混合粉末置于真空炉中，抽真空至 50Pa，加热升温至 1500°C 变为蒸气。随后在氩气气流下同时缓慢通入 1.6L 甲烷

进行反应 3 小时，冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素以原子级均匀弥散分布的硅基材料粉末。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 1.8%。

将得到的内部碳元素以原子级均匀弥散分布的硅基材料粉末和氧化铜按照摩尔比 1: 0.4 混合均匀，之后在 1000°C 下热处理 4 小时，得到内部含碳元素、铜元素的硅基复合材料。

之后对上述材料进行碳包覆。将 2kg 硅基复合材料置于回转炉在保护气氛围下升温至 1000°C，按体积比 1: 1 通入氩气和丙烯进行气相包覆，保温 2 小时关闭有机气源。降温出料分级后，即得到含碳包覆层的硅基复合材料，其中总含碳量为 4.6%。

10 负极极片的制备过程，电池装配以及电池测试同实施例 1。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

实施例 3

15 将 3kg 硅粉、3kg 二氧化硅、1kg 氧化硼的混合粉末置于真空炉中，抽真空至 100Pa，加热升温至 1350°C 变为蒸气，在氩气流下同时缓慢通入 23.4L 丙烷进行反应 8 小时，冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素、硼元素以原子级均匀弥散分布的硅基复合材料。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 2.0%。

20 之后对其进行碳包覆，将 2kg 物料置于回转炉中，在保护气氛围下升温至 900°C，按体积比 1: 1 通入氩气和与氩气等量的丙烯和甲烷混合气体进行气相包覆，其中丙烯和甲烷体积比为 2: 3。保温 3 小时关闭有机气源，降温出料分级后，即得到含碳包覆层的硅基复合材料，其中总含碳量为 4.7%。

负极极片的制备过程，电池装配以及电池测试同实施例 1。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

25 实施例 4

将 2kg 硅粉和 2kg 二氧化硅混合粉末置于真空炉内，抽真空至 150Pa，

加热升温至 1400°C 变为蒸气。在氩气流下同时缓慢通入 1L 丙烯进行反应 5 小时，冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素以原子级均匀弥散分布的硅基复合材料。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 2.0%。

5 将得到的内部碳元素以原子级均匀弥散分布的硅基复合材料和金属铝按照摩尔比 2: 1 混合均匀，之后在 1200°C 下热处理 4 小时，得到内部含碳元素、铜元素的硅基复合材料。

负极极片的制备过程，电池装配以及电池测试同实施例 1。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

实施例 5

10 将 3kg 硅、3kg 二氧化硅、1kg 金属镁的混合粉末置于真空炉中，抽真空至 150Pa，加热升温至 1400°C 变为蒸气，在氩气流下同时缓慢 11.7L 乙炔和 5L 甲烷的混合气进行反应 4 小时，冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素、镁元素以原子级均匀弥散分布的硅基复合材料。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 1.8%。

15 之后对其进行碳包覆，将 2kg 物料置于回转炉在保护气氛围下升温至 1100°C，按体积比 1: 1 通入氩气和与氩气等量的丙烯和甲烷混合气体进行气相包覆，其中丙烯和甲烷体积比为 2: 3。保温 3 小时关闭有机气源，降温出料分级后，即得到含碳包覆层的硅基复合材料，其中总含碳量为 6.5%。

20 负极极片的制备过程，电池装配以及电池测试同实施例 1。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

实施例 6

25 将 5kg 硅粉和 5kg 二氧化硅混合粉末置于真空炉内，抽真空至 150Pa，加热升温至 1400°C 变为蒸气。在氩气流下同时缓慢通入 1L 的乙炔气体进行反应 5 小时，冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素以原子级均匀弥散分布的硅基材料粉末。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 0.8%。

将得到的内部碳元素以原子级均匀弥散分布的硅基材料粉末和氧化

钙按照摩尔比 3: 1 混合均匀, 之后在 1200°C 下热处理 4 小时, 得到内部含碳元素、钙元素的硅基复合材料。

5 之后对其进行碳包覆, 将 1.5kg 物料置于回转炉在保护气氛围下升温至 850°C, 按体积比 1: 1 通入氩气和与氩气等量的丙烷进行气相包覆, 保温 1.5 小时关闭有机气源, 降温出料分级后, 即得到含碳包覆层的硅基复合材料, 其中总含碳量为 5.5%。

负极极片的制备过程, 电池装配以及电池测试同实施例 1。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

实施例 7

10 将 2kg 硅、3kg 二氧化硅、0.5kg 金属铁的混合粉末置于真空炉中, 抽真空至 100Pa, 加热升温至 1600°C 变为蒸气, 在氩气流下同时缓慢通入 1L 的丁烷气体进行反应 3 小时, 冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素、铁元素以原子级均匀弥散分布的硅基复合材料。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 2%。

15 之后对其进行碳包覆, 将 2kg 物料置于回转炉在保护气氛围下升温至 700°C, 按体积比 1: 2 通入氩气和乙炔进行气相包覆。保温 2 小时关闭有机气源, 降温出料分级后, 即得到含碳包覆层的硅基复合材料, 其中总含碳量为 4.5%。

20 负极极片的制备过程, 电池装配以及电池测试同实施例 1。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

实施例 8

25 将 3kg 硅粉和 5kg 二氧化硅混合粉末置于真空炉内, 抽真空至 150Pa, 加热升温至 1400°C 变为蒸气。在氩气流下同时缓慢通入 1.5L 的丁二烯气体进行反应 6 小时, 冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素以原子级均匀弥散分布的硅基材料粉末。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 1.3%。

将得到的内部碳元素以原子级均匀弥散分布的硅基材料粉末和金属钴

按照摩尔比 5: 1 混合均匀, 之后在 1200°C 下热处理 4 小时, 得到内部含碳元素、钴元素的硅基复合材料。

之后对其进行碳包覆, 将 1.5kg 物料置于回转炉在保护气氛围下升温至 850°C, 按体积比 1: 1 通入氩气和与氩气等量的乙炔丙烷进行气相包覆。

5 其中乙炔和丙烷体积比为 3: 1, 保温 3 小时关闭有机气源, 降温出料分级后, 即得到含碳包覆层的硅基复合材料, 其中总含碳量为 5.5%。

负极极片的制备过程, 电池装配以及电池测试同实施例 1。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

实施例 9

10 将 5kg 硅、4kg 二氧化硅、1kg 金属镍的混合粉末置于真空炉中, 抽真空至 100Pa, 加热升温至 1700°C 变为蒸气, 在氩气流下同时缓慢通入 1.4L 的一氧化碳气体进行反应 12 小时, 冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素、铁元素以原子级均匀弥散分布的硅基复合材料。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 0.6%。

15 之后对其进行碳包覆, 将 2kg 物料置于回转炉在保护气氛围下升温至 600°C, 按体积比 1: 3 通入氩气和乙炔进行气相包覆。保温 2 小时关闭有机气源, 降温出料分级后, 即得到含碳包覆层的硅基复合材料, 其中总含碳量为 3.5%。

20 负极极片的制备过程, 电池装配以及电池测试同实施例 1。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

实施例 10

25 将 5kg 硅粉和 5kg 二氧化硅混合粉末置于真空炉内, 抽真空至 150Pa, 加热升温至 1400°C 变为蒸气。在氩气流下同时缓慢通入 2.0L 的一氧化碳和 1.2L 的乙炔混合气体进行反应 10 小时, 冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素以原子级均匀弥散分布的硅基材料粉末。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 3%。

将得到的内部碳元素以原子级均匀弥散分布的硅基材料粉末和金属锌按照摩尔比 2:1 混合均匀, 之后在 1200°C 下热处理 4 小时, 得到内部含碳元素、锌元素的硅基负极材料。

5 之后对其进行碳包覆, 将 2kg 物料与石油沥青按照 10:1 的质量比进行混合, 置于高温炉中, 氮气氛围 900°C 热处理 2 小时, 降温出料分级后, 即得到含碳包覆层的硅基复合材料, 其中总含碳量为 4.2%。

将上述的含碳包覆层的硅基复合材料作为负极材料, 与导电添加剂导电炭黑 (SP), 粘接剂聚偏氟乙烯 (PVDF) 按照比例 95%: 2%: 3% 称量好。在室温下, 打浆机中进行浆料制备。将制备好的浆料均匀涂布于铜箔上。
10 50°C 下在鼓风干燥箱中烘干 2 小时后, 裁剪为 8×8mm 的极片, 在真空干燥箱中 100°C 下抽真空烘干 10 个小时。将烘干后的极片, 随即转移入手套箱中备用用以组装电池。

模拟电池的装配是在含有高纯 Ar 气氛的手套箱内进行, 以上述电极作为负极, 三元正极材料 NCM811 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, 对其进行充电, 评价电化学性能。使用充放电仪进行恒流充放电模式测试, 放电截至电压为 0.005V, 充电截至电压为 1.5 V, 第一周充放电测试 C/10 电流密度下进行, 第二周放电测试在 C/10 电流密度下进行。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

20 实施例 11

将 4kg 硅、4kg 二氧化硅、2kg 氧化铜的混合粉末置于真空炉中, 抽真空至 100Pa, 加热升温至 1700°C 变为蒸气, 在氩气流下同时缓慢通入 0.9L 的甲烷、1.2L 的丙烯、1.7L 的丙烷混合气体进行反应 6 小时, 冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素、铜元素以原子级均匀弥散分布的硅基复合
25 材料。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 3.6%。

之后对其进行碳包覆, 将粉碎后的 3kg 样品与酚醛树脂按照 20:1 的比

例溶于酒精溶剂，搅拌 6 小时形成均匀浆料。之后将浆料直接烘干，并置于高温炉中，在 900°C，氩气保护气氛下将混合料烧结 2 小时，冷却后，进行分级、筛分，即得到含碳包覆层的硅基复合材料，其中总含碳量为 6.5%。

- 5 将上述的含碳包覆层的硅基复合材料作为负极材料，与导电添加剂导电炭黑（SP），粘接剂聚偏氟乙烯（PVDF）按照比例 95%：2%：3%称量好。在室温下，打浆机中进行浆料制备。将制备好的浆料均匀涂布于铜箔上。50 摄氏度温度下在鼓风干燥箱中烘干 2 小时后，裁剪为 8×8mm 的极片，在真空干燥箱中 100 摄氏度温度下抽真空烘干 10 个小时。将烘干后的极片，
- 10 随即转移入手套箱中备用用以组装电池。

模拟电池的装配是在含有高纯 Ar 气氛的手套箱内进行，以上述电极作为负极，三元正极材料 NCM811 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，对其进行充电，评价电化学性能。使用充放电仪进行恒流充放电模式测试，放电截至电压

15 为 0.005V，充电截至电压为 1.5 V，第一周充放电测试 C/10 电流密度下进行，第二周放电测试在 C/10 电流密度下进行。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

实施例 12

将 3kg 硅粉和 5kg 二氧化硅混合粉末置于真空炉内，抽真空至 150Pa，

20 加热升温至 1500°C 变为蒸气。在氩气流下同时缓慢通入 1.7L 的甲烷、1.5L 的丙烯混合气体进行反应 3 小时，冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素以原子级均匀弥散分布的硅基材料粉末。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 1.5%。

将得到的内部碳元素以原子级均匀弥散分布的硅基材料粉末和金属

25 锆按照摩尔比 5：1 混合均匀，之后在 1200°C 下热处理 4 小时，得到内部含碳元素、锌元素的硅基复合材料。

负极极片的制备过程，电池装配以及电池测试同实施例 1。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

实施例 13

将 4kg 硅、4kg 二氧化硅、2kg 氧化锡的混合粉末置于真空炉中，抽真空至 100Pa，加热升温至 1700°C 变为蒸气，在氩气流下缓慢通入 5L 乙炔和 5L 乙烯的混合气，混合反应 6 小时后冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素、锡元素以原子级均匀弥散分布的硅基复合材料。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 3%。

负极极片的制备过程，电池装配以及电池测试同实施例 1。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

实施例 14

将 5kg 硅粉和 5kg 二氧化硅混合粉末置于真空炉内，抽真空至 150Pa，加热升温至 1500°C 变为蒸气。在氩气流下同时缓慢通入 2L 丁二烯气体进行反应 4 小时，冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素以原子级均匀弥散分布的硅基材料粉末。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 0.5%。

将得到的内部碳元素以原子级均匀弥散分布的硅基材料粉末和氧化锂按照摩尔比 5:1 混合均匀，之后在 1000°C 下热处理 2 小时，得到内部含碳元素、锂元素的硅基复合材料。

负极极片的制备过程，电池装配以及电池测试同实施例 1。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

对比例 1

将 1kg 硅粉和 1kg 二氧化硅混合粉末置于真空炉中，抽真空至 50Pa，加热升温至 1500°C 变为蒸气。出料粉碎后即得氧化亚硅负极材料。之后对其进行碳包覆。将 2kg 物料置于回转炉在保护气氩围下升温至 1000°C，按体积比 1:1 通入氩气和丙烯进行气相包覆，保温 2 小时关闭有机气源。降温出料分级后，即得到含碳包覆层的硅基负极材料，其中碳含量为 3%。

负极极片的制备过程，电池装配以及电池测试同实施例 1。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

对比例 2

将 1kg 硅粉、1kg 二氧化硅和 0.3kg 氧化铜的混合粉末置于真空炉中，抽真空至 50Pa，加热升温至 1500°C 变为蒸气，反应 3 小时后，冷却至室温。出料粉碎后即得到内部铜元素以原子级均匀弥散分布的氧化亚硅负极材料。之后对其进行碳包覆。将 2kg 物料置于回转炉在保护气氛围下升温至 1000°C，按体积比 1:1 通入氩气和丙烯进行气相包覆，保温 2 小时关闭有机气源。降温出料分级后，即得到含碳包覆层的氧化亚硅负极材料，其中总含碳量为 3%。

负极极片的制备过程，电池装配以及电池测试同实施例 1。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

对比例 3

将 1kg 硅粉和 1kg 二氧化硅的混合粉末置于真空炉中，抽真空至 50Pa，加热升温至 1500°C 变为蒸气。随后在氩气气流下同时缓慢通入 1.6L 甲烷进行反应 3 小时，冷却至室温。出料粉碎后即得到内部碳元素以原子级均匀弥散分布的氧化亚硅负极材料。用碳硫分析仪测试其中碳含量为 1.7%。之后对其进行碳包覆。将 2kg 物料置于回转炉在保护气氛围下升温至 1000°C，按体积比 1:1 通入氩气和丙烯进行气相包覆，保温 2 小时关闭有机气源。降温出料分级后，即得到含碳包覆层的氧化亚硅负极材料，其中总含碳量为 4.7%。

负极极片的制备过程，电池装配以及电池测试同实施例 1。初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能测试结果列于表 1 中。

将实施例 1-14 以及对比例 1-3 中的负极材料分别进行初始效率、0.1C 可逆容量、0.1C 倍率下循环性能等测试结果如下：

	初始效率	0.1C 可逆容量 (mAh/g)	0.1C 倍率下 100 圈保持率%	0.1C 倍率下 500 圈保持率%
实施例 1	84.17	1445	91	78
实施例 2	84.91	1438	93	80
实施例 3	84.93	1406	91	76
实施例 4	84.92	1435	88	75
实施例 5	85.09	1463	87	73
实施例 6	84.98	1326	89	76
实施例 7	85.13	1378	86	78
实施例 8	84.75	1493	90	77
实施例 9	83.96	1471	89	75
实施例 10	83.15	1465	87	73
实施例 11	84.46	1434	88	74
实施例 12	82.29	1467	92	79
实施例 13	82.16	1492	85	72
实施例 14	82.03	1450	87	75
对比例 1	79.74	1749	76	41
对比例 2	85.31	1420	72	35
对比例 3	76.21	1540	88	76

表 1

由表中对比例 1-3 的数据可以看出，对比例 2 对氧化亚硅进行了铜元素掺杂，相较于对比例 1 明显提升了首次效率，但是循环性能出现了劣势。对比例 3 对氧化亚硅进行了碳元素的掺杂，相较于对比例 1 明显提升了循环容量保持率，但是首次效率出现了略微的劣势。实施例 1-14 通过对材料进行碳元素、A 元素的体相掺杂，增加了颗粒内部的导电性，为材料的膨胀提供了缓冲空间，同时提升了材料的首次效率和循环寿命。

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、一种均匀改性的硅基复合材料，其特征在于，所述硅基复合材料的通式为 $\text{SiC}_x\text{A}_y\text{O}_z$ ； $0 < x < 20$ ； $0 < y < 10$ ； $0 < z < 10$ ；

5 其中，A 为 B、Al、Mg、Ca、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ge、Sn、Li 中的一种或多种，C 以原子尺度均匀弥散分布在硅基复合材料的颗粒内部，且无 20nm 以上的碳元素团聚；部分或所有碳原子与硅原子结合形成无序的 Si-C 键；在硅基复合材料的聚焦离子束-透射电镜 FIB-TEM 测试中，颗粒切面的能谱面扫显示颗粒内部硅元素、碳元素、A 元素、氧元素均匀分布；

10 所述硅基复合材料的微观结构为多相弥散结构；

所述硅基复合材料颗粒的平均粒径 D_{50} 为 1nm-100 μm ，比表面积为 0.5 m^2/g -40 m^2/g ；所述碳原子的质量占硅基复合材料质量的 0.1%-40%；所述 A 元素的质量占复合颗粒质量的 3%-40%。

15 2、根据权利要求 1 所述的硅基复合材料，其特征在于，所述硅基复合材料的外部还具有碳包覆层；所述碳包覆层的质量占所述硅基复合材料质量的 0-20%。

3、根据权利要求 2 所述的硅基复合材料，其特征在于，所述碳原子的质量占所述硅基复合材料质量的 0.5%-10%；所述碳包覆层的质量占所述硅基复合材料质量的 0-10%。

20 4、一种上述权利要求 1-3 任一所述的均匀改性的硅基复合材料的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括一步气相沉积法或两步气相沉积法。

5、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，所述一步气相沉积法具体包括：

25 按所需用量将硅粉末、二氧化硅粉末、单质 A 粉末和/或 A 的氧化物粉末混合均匀，并置于真空炉中；

真空炉减压后，加热至 1200 $^{\circ}\text{C}$ -1700 $^{\circ}\text{C}$ ，得到含硅元素、氧元素、A 元素的混合蒸气；

在保护气氛下，向真空炉中通入含碳气源，与所述混合蒸气进行气相混合反应 1-24 小时；

将所述气相混合反应得到的物料冷却至室温，并出料粉碎筛分，即得到碳元素以原子尺度均匀弥散分布的 $\text{SiC}_x\text{A}_y\text{O}_z$ 硅基复合材料。

5 6、根据权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，所述两步气相沉积法具体包括：

按所需用量将硅粉末、二氧化硅粉末混合均匀，并置于真空炉中；

真空炉减压后，加热至 1200°C - 1700°C ，得到含硅元素、氧元素的混合蒸气；

10 在保护气氛下，向真空炉中通入含碳气源，与所述混合蒸气进行气相混合反应 1-24 小时；

将所述气相混合反应得到的物料冷却至室温，并出料粉碎筛分，即得到碳元素以原子尺度均匀弥散分布的 SiC_xO_z 复合材料；

15 将 SiC_xO_z 与单质 A 粉末和/或 A 的氧化物粉末混合均匀，置于高温炉中，在 600°C - 1500°C 热处理 2-24 小时，即得到碳元素以原子尺度均匀弥散分布的 $\text{SiC}_x\text{A}_y\text{O}_z$ 硅基复合材料。

7、根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法，其特征在于，所述含碳气源包括：甲烷、丙烷、丁烷、乙炔、乙烯、丙烯、丁二烯或一氧化碳中的一种或多种。

20 8、根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法，其特征在于，在将所述物料冷却至室温，并出料粉碎筛分之后，所述制备方法还包括：对所述筛分后的物料进行碳包覆；其中，所述碳包覆包括：气相包覆、液相包覆、固相包覆中的至少一种。

25 9、一种包括上述权利要求 1-3 任一所述的均匀改性的硅基复合材料的负极片。

10、一种包括上述权利要求 9 所述的负极片的锂电池。

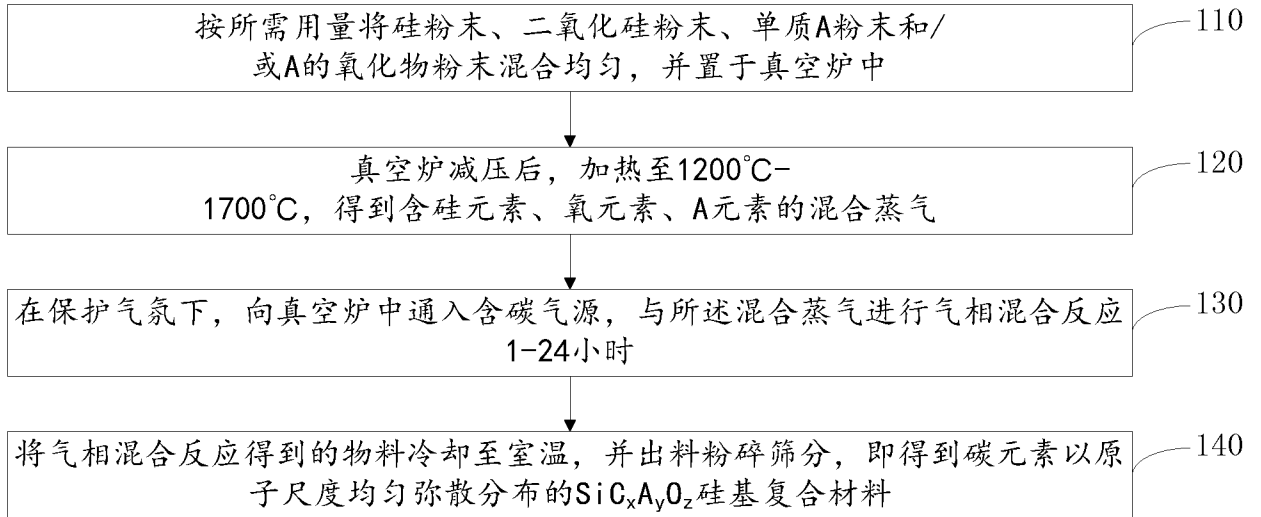


图 1

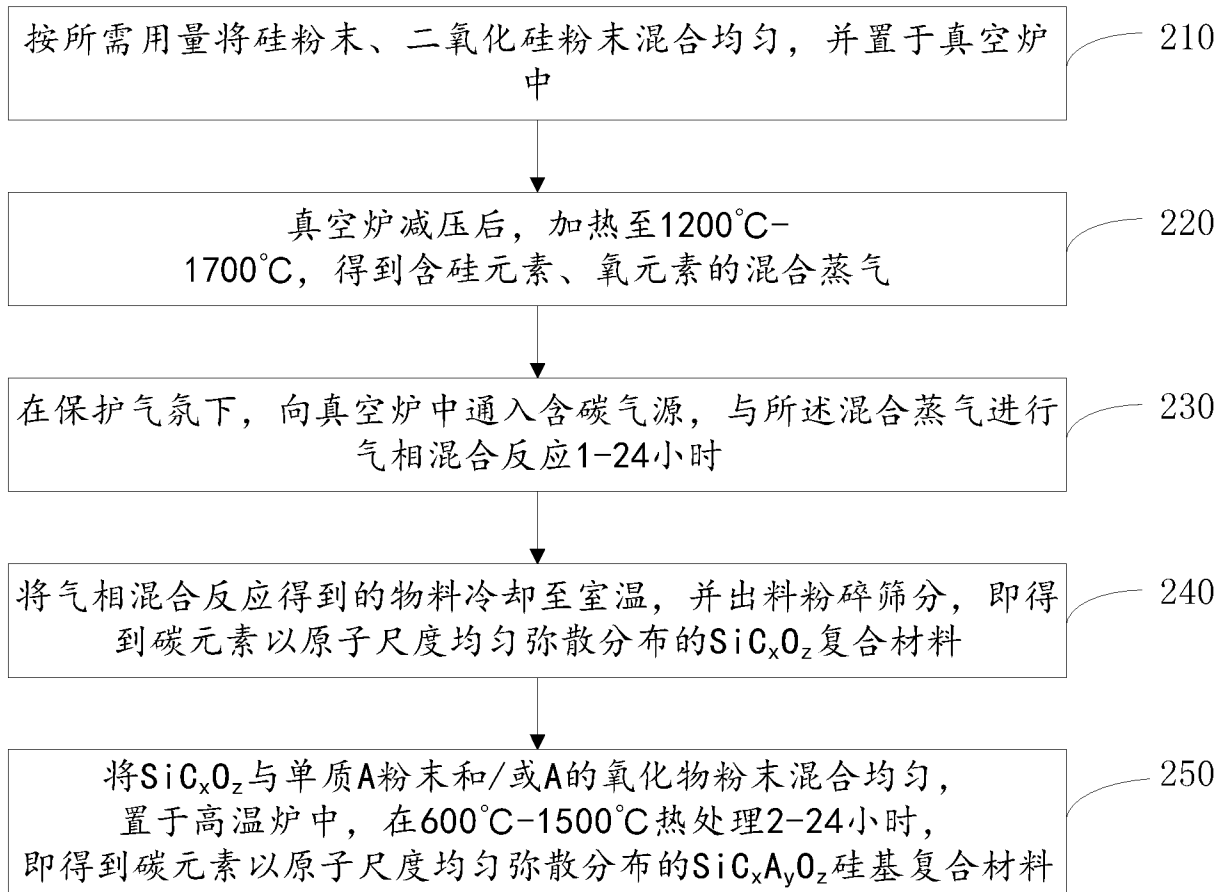


图 2

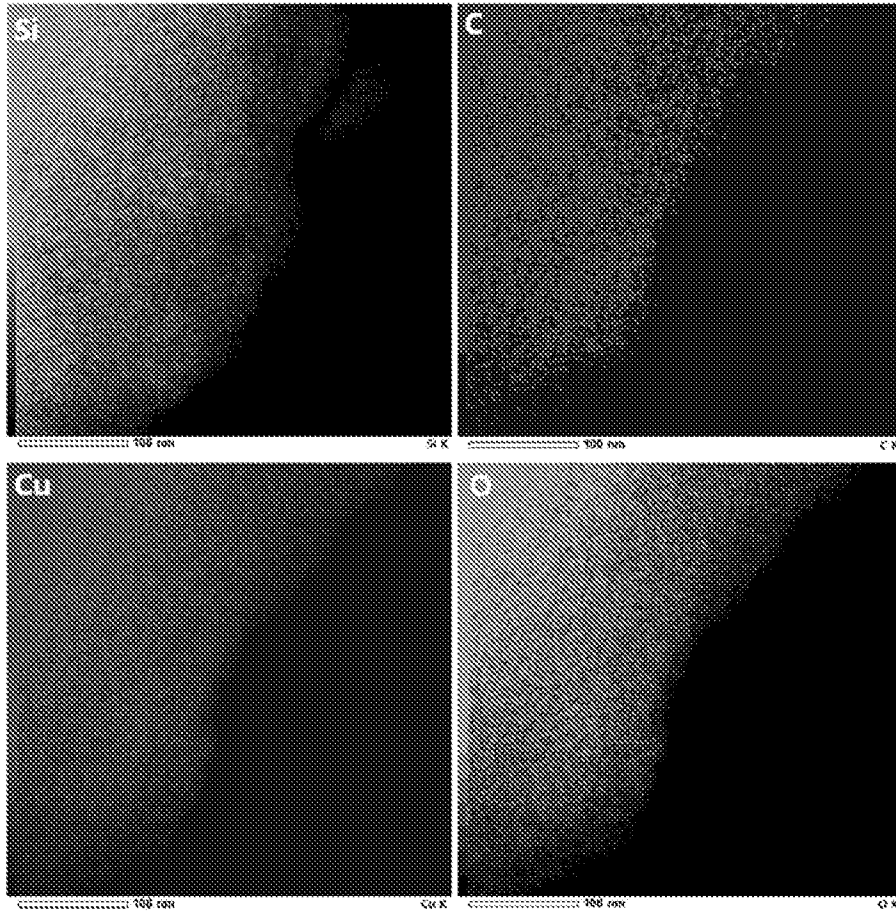


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/111677

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(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) H01M4/-		
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) CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC, STN, ISI: 金属, 硅基, 碳硅, 硅碳, 碳, 甲烷, 乙烷, 炔, 乙烯, 乙炔, 碳源气, 电极, 锂离子, 气相, metal, silicon, Carbon, electrode, carbon source gas, lithium-ion		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2020256395 A2 (DAEJOO ELECTRONIC MATERIALS CO., LTD.) 24 December 2020 (2020-12-24) description, embodiment 1, table 1	1-10
Y	CN 109802120 A (GUANGDONG KAIJIN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 May 2019 (2019-05-24) description, embodiment 1, paragraphs 0005-0007	1-10
A	CN 112151760 A (TIANMULAKE EXCELLENT ENERGY ANODE MATERIAL CO., LTD.) 29 December 2020 (2020-12-29) claims 1-7	1-10
A	WO 2021057929 A1 (BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD. et al.) 01 April 2021 (2021-04-01) description, and abstract	1-10
<input 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 "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 24 February 2022		Date of mailing of the international search report 15 March 2022
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/CN2021/111677

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2020256395	A2	24 December 2020	KR	20200144855	A	30 December 2020
				WO	2020256395	A3	04 March 2021
				KR	20210146874	A	06 December 2021

CN	109802120	A	24 May 2019	KR	20200132976	A	25 November 2020
				JP	2021519744	A	12 August 2021
				WO	2020151093	A1	30 July 2020

CN	112151760	A	29 December 2020	None			

WO	2021057929	A1	01 April 2021	KR	20210107115	A	31 August 2021
				EP	3907792	A1	10 November 2021

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/111677

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/587(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>H01M4/-</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>CNPAT, CNKI, WPI, EPDOC, STN, ISI: 金属, 硅基, 碳硅, 硅碳, 碳, 甲烷, 乙烷, 炔, 乙烯, 乙炔, 碳源气, 电极, 锂离子, 气相, metal, silicon, Carbon, electrode, carbon source gas, lithium-ion</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>Y</td> <td>WO 2020256395 A2 (DAEJ00 ELECTRONIC MAT. CO. LTD.) 2020年12月24日 (2020 - 12 - 24) 说明书实施例1, 表1</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109802120 A (广东凯金新能源科技股份有限公司) 2019年5月24日 (2019 - 05 - 24) 说明书实施例1, 第0005-0007段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112151760 A (溧阳天目先导电池材料科技有限公司) 2020年12月29日 (2020 - 12 - 29) 权利要求1-7</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2021057929 A1 (BTR NEW MAT. GROUP CO. LTD. 等) 2021年4月1日 (2021 - 04 - 01) 说明书摘要</td> <td>1-10</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	Y	WO 2020256395 A2 (DAEJ00 ELECTRONIC MAT. CO. LTD.) 2020年12月24日 (2020 - 12 - 24) 说明书实施例1, 表1	1-10	Y	CN 109802120 A (广东凯金新能源科技股份有限公司) 2019年5月24日 (2019 - 05 - 24) 说明书实施例1, 第0005-0007段	1-10	A	CN 112151760 A (溧阳天目先导电池材料科技有限公司) 2020年12月29日 (2020 - 12 - 29) 权利要求1-7	1-10	A	WO 2021057929 A1 (BTR NEW MAT. GROUP CO. LTD. 等) 2021年4月1日 (2021 - 04 - 01) 说明书摘要	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	WO 2020256395 A2 (DAEJ00 ELECTRONIC MAT. CO. LTD.) 2020年12月24日 (2020 - 12 - 24) 说明书实施例1, 表1	1-10															
Y	CN 109802120 A (广东凯金新能源科技股份有限公司) 2019年5月24日 (2019 - 05 - 24) 说明书实施例1, 第0005-0007段	1-10															
A	CN 112151760 A (溧阳天目先导电池材料科技有限公司) 2020年12月29日 (2020 - 12 - 29) 权利要求1-7	1-10															
A	WO 2021057929 A1 (BTR NEW MAT. GROUP CO. LTD. 等) 2021年4月1日 (2021 - 04 - 01) 说明书摘要	1-10															
<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>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p>		<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>															
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年2月24日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年3月15日</p>															
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>史巍</p> <p>电话号码 86-(10)-53962196</p>															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/111677

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)
WO	2020256395	A2	2020年12月24日	KR	20200144855	A	2020年12月30日
				WO	2020256395	A3	2021年3月4日
				KR	20210146874	A	2021年12月6日
CN	109802120	A	2019年5月24日	KR	20200132976	A	2020年11月25日
				JP	2021519744	A	2021年8月12日
				WO	2020151093	A1	2020年7月30日
CN	112151760	A	2020年12月29日	无			
WO	2021057929	A1	2021年4月1日	KR	20210107115	A	2021年8月31日
				EP	3907792	A1	2021年11月10日