

(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10月6日 (06.10.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/205904 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/128547

(22) 国际申请日: 2021年11月4日 (04.11.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202110335383.8 2021年3月29日 (29.03.2021) CN

(71) 申请人: 贝特瑞新材料集团股份有限公司(BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。

(72) 发明人: 庞春雷(PANG, Chunlei); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处西田社区高新技术工业园第1、2、3、4、5、6栋、7栋A、7栋B、8栋, Guangdong 518106 (CN)。 梁腾宇(LIANG, Tengyu); 中国广东省深圳市光明新区公明办事处

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

(74) 代理人: 北京汇思诚业知识产权代理有限公司(UNI-INTEL PATENT AND TRADEMARK LAW FIRM); 中国北京市朝阳区建国门外大街永安东里甲3号通用国际中心A座3层, Beijing 100022 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, 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,

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

(54) 发明名称: 复合负极材料及其制备方法、锂离子电池

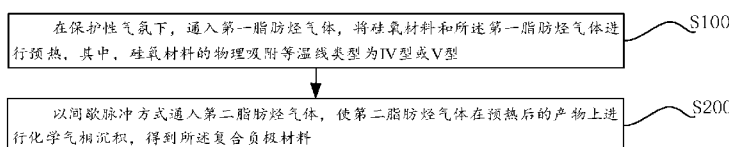


图 1

S100 Introduce a first aliphatic hydrocarbon gas under a protective atmosphere, and preheat a silicon oxygen material and the first aliphatic hydrocarbon gas, wherein the type of a physical adsorption isotherm of the silicon oxygen material is type IV or type V
S200 Introduce a second aliphatic hydrocarbon gas by means of an intermittent pulse, such that the second aliphatic hydrocarbon gas performs chemical vapor deposition on a preheated product, so as to obtain a composite negative electrode material

(57) Abstract: The present application relates to the field of negative electrode materials, and provided are a composite negative electrode material and a preparation method therefor, and a lithium ion battery. The composite negative electrode material comprises a silicon oxide material and a carbon coating layer, which is located on the surface of the silicon oxide material, wherein the type of a physical adsorption and desorption isotherm of the composite negative electrode material is type II or type III, and the type of a physical adsorption and desorption isotherm of the silicon oxide material is type IV or type V. By means of the composite negative electrode material and the preparation method therefor, and the lithium ion battery provided in the present application, the rate performance and the cycle stability of a lithium battery can be effectively improved.

(57) 摘要: 本申请涉及负极材料领域, 提供一种复合负极材料及其制备方法、锂离子电池, 所述复合负极材料包括硅氧材料和位于所述硅氧材料表面的碳包覆层; 所述复合负极材料的物理吸脱附等温线类型为II型或III型, 所述硅氧材料的物理吸脱附等温线类型为IV型或V型。本申请的复合负极材料及其制备方法、锂离子电池, 能够有效提高锂电池的倍率性能及循环稳定性。

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))。

复合负极材料及其制备方法、锂离子电池

本申请要求于2021年03月29日提交中国专利局，申请号为2021103353838、申请名称为“复合负极材料及其制备方法、锂离子电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及负极材料技术领域，具体地讲，涉及复合负极材料及其制备方法、锂离子电池。

背景技术

硅碳复合负极材料为高容量长循环新型锂电池负极材料，具有远高于石墨的容量及优于金属硅的循环，为当今重要的下一代锂电池负极材料。硅碳复合负极材料中的碳可以为硅氧材料体系增强导电性及稳定材料的结构，使其具有更优异的循环膨胀性能。但是现有的硅碳复合材料中碳包覆层结构不够密实，硅碳复合材料内部存在一定的孔隙，导致碳包覆层对硅活性材料的电导率提升有限，不利于提高材料的容量和首效，而且活性硅脱嵌锂过程中材料颗粒会发生粉化，稳定性差，进而导致循环性能差。

申请内容

鉴于此，本申请提出复合负极材料及其制备方法、锂离子电池，能够提高材料循环稳定性。

第一方面，本申请提供一种复合负极材料，所述复合负极材料包括硅氧材料和位于所述硅氧材料表面的碳包覆层；所述复合负极材料的物理吸脱附等温线类型为 II 型或 III 型，所述硅氧材料的物理吸脱附等温线类型为 IV 型或 V 型。

本申请提供的复合负极材料中，硅氧材料的物理吸脱附等温线类型为 IV 型或 V 型，硅氧材料与碳包覆层能更紧密地结合，有利于嵌脱锂过程中电子传导和离子传导，有利于提高材料的首效、容量和循环稳定性；复合负极材料的物理吸脱附等温线类型为 II 型或 III 型，复合负极材料具有密实结构，碳包覆层具有一定的机械强度，结构稳定，能够保证在活性硅脱嵌锂过程中保持颗粒的完整性，抑制颗粒粉化，提升硅氧材料稳定性，进一步从整体上改善材料的循环性能。

本申请中，物理吸脱附等温线类型的分类依据是国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 提出的物理吸脱附等温线分类方法。

在一种可行的实施方式中，在拉曼光谱中，所述复合负极材料具有碳特征峰 D、碳特征峰 G 及硅特征峰 A，所述碳特征峰 D 的峰强度 I_D 与所述碳特征峰 G 的峰强度 I_G 的比值 I_D/I_G 为 0.5~2，且所述硅特征峰 A 的峰强度 I_A 与 (I_D+I_G) 的比值为 0.1~10。

在一种可行的实施方式中，所述复合负极材料满足以下条件 a~e 的至少一者：

a. 所述硅氧材料包括 SiO_x ，其中， $0 < x < 2$ ；

b. 所述硅氧材料还包括 SiO_x 的复合材料，所述 SiO_x 的复合材料包括 SiO_x 复合 SiO_y 、

SiO_x 复合 SiO₂、SiO_x 复合 Li_mSiO_n、SiO_x 复合 Na_mSiO_n、SiO_x 复合 K_mSiO_n、SiO_x 复合 Mg_mSiO_n、SiO_x 复合 Ca_mSiO_n、SiO_x 复合 Al_mSiO_n、SiO_x 复合无定型碳、SiO_x 复合石墨、SiO_x 复合石墨烯、SiO_x 复合碳纳米管和 SiO_x 复合高分子材料中的至少一种，其中， $0 < y < 2$ 且 $x \neq y$ ， $m \geq 1$ ， $n \geq 1$ ；

- c. 所述硅氧材料中氧的质量百分含量为 0.1%~50%；
- d. 所述硅氧材料中硅晶粒尺寸为 1nm~100nm；
- e. 所述硅氧材料的比表面积小于 100m²/g；
- f. 所述硅氧材料的孔隙率 $\phi_a < 10\%$ 。

在一种可行的实施方式中，所述复合负极材料满足以下条件 a~e 的至少一者：

- a. 所述复合负极材料颗粒呈球形或类球形，其沃德尔球形度系数大于 0.01；
- b. 所述复合负极材料的平均粒径为 1.0 μ m~50 μ m；
- c. 所述复合负极材料的孔隙率小于 10%；
- d. 所述复合负极材料的比表面积为 1m²/g~50m²/g；
- e. 所述复合负极材料中碳的质量百分含量为 0.1%~50%。

第二方面，本申请提供一种复合负极材料的制备方法，所述方法包括以下步骤：

在保护性气氛下，通入第一脂肪烃气体，将硅氧材料和所述第一脂肪烃气体进行预热，其中，所述硅氧材料的物理吸脱附等温线类型为 IV 型或 V 型；

以间歇脉冲方式通入第二脂肪烃气体，使所述第二脂肪烃气体在所述预热后的产物上进行化学气相沉积，得到所述复合负极材料。

在上述方案中，先通过预热，使得脂肪烃气体能够吸附在物理吸脱附等温线类型为 IV 型或 V 型的硅氧材料颗粒的孔隙内，从而填充硅氧材料的孔隙，间歇式脉冲通入脂肪烃气体，不会导致局部碳源过多沉积，脂肪烃气体在裂解时分解成零维的单个碳原子自由基或一维的较短碳链，互相堆叠会更紧密，更有利于形成密实结构且球形或类球形的复合负极材料颗粒，有利于负极材料导电网络的完整及结构的稳定性，有利于提高复合负极材料的循环稳定性。

在一种可行的实施方式中，所述制备方法满足以下条件 a~f 的至少一者：

- a. 所述硅氧材料包括 SiO_x，其中， $0 < x < 2$ ；
- b. 所述硅氧材料还包括 SiO_x 的复合材料，所述 SiO_x 的复合材料包括 SiO_x 复合 SiO_y、SiO_x 复合 SiO₂、SiO_x 复合 Li_mSiO_n、SiO_x 复合 Na_mSiO_n、SiO_x 复合 K_mSiO_n、SiO_x 复合 Mg_mSiO_n、SiO_x 复合 Ca_mSiO_n、SiO_x 复合 Al_mSiO_n、SiO_x 复合无定型碳、SiO_x 复合石墨、SiO_x 复合石墨烯、SiO_x 复合碳纳米管和 SiO_x 复合高分子材料中的至少一种，其中， $0 < y < 2$ 且 $x \neq y$ ， $m \geq 1$ ， $n \geq 1$ ；

- c. 所述硅氧材料中氧的质量百分含量为 0.1%~50%；
- d. 所述硅氧材料中硅晶粒尺寸为 1nm~100nm；
- e. 所述硅氧材料的比表面积小于 100m²/g；
- f. 所述硅氧材料的孔隙率 $\phi_a < 10\%$ 。

在一种可行的实施方式中，所述制备方法满足以下条件 a~d 的至少一者：

- a. 所述保护性气氛包括氮气、氦气、氩气、氙气、氪气和氡气中的至少一种；

b.所述第一脂肪烃气体和所述第二脂肪烃气体各自独立的包括乙炔、乙烯、丙炔、乙烷和丙烯中的至少一种；

c.所述第二脂肪烃气体与所述硅氧材料的重量比 A 满足以下关系： $1.5\phi_a/(1-\phi_a) \leq A \leq 15\phi_a/(1-\phi_a)$ ，其中， ϕ_a 为所述硅氧材料的孔隙率；

d.所述第一脂肪烃气体和所述第二脂肪烃气体的气体流量各自独立的为 $0.1\text{L}/\text{min} \sim 5\text{L}/\text{min}$ 。

在一种可行的实施方式中，所述制备方法满足以下条件 a~e 的至少一者：

a.所述预热温度为 $100^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ ；

b.所述预热时间为 $0.5\text{h} \sim 24\text{h}$ ；

c.所述化学气相沉积的反应温度为 $600^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ ；

d.所述间歇脉冲的间隔时间为 $8\text{s} \sim 12\text{s}$ 。

e.所述间歇脉冲的脉冲时长为 $8\text{s} \sim 1\text{min}$ 。

在一种可行的实施方式中，所述方法还包括：

对沉积得到的所述复合负极材料进行冷却及筛分使得所述复合负极材料的平均粒径为 $1.0\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

第三方面，本申请提供一种锂离子电池，所述锂离子电池包含如上述第一方面所述的复合负极材料或根据上述第二方面所述的制备方法制得的复合负极材料。

本申请的技术方案至少具有以下有益的效果：

1) 本申请提供的复合负极材料，硅氧材料的物理吸脱附等温线类型为 IV 型或 V 型，使得其与碳的结合点更多，与碳包覆层能更紧密地结合，有利于嵌脱锂过程中电子传导和离子传导；复合负极材料的物理吸脱附等温线类型为 II 型或 III 型，说明复合负极材料比较密实，结构稳定，能够保证在活性硅脱嵌锂过程中保持颗粒的完整性，抑制颗粒粉化，提升硅氧材料稳定性，有利于长循环，从整体上改善成品电池的循环稳定性。

2) 本申请提供的复合负极材料的制备方法，先通过预热，使得第一脂肪烃气体能够吸附在物理吸脱附等温线类型为 IV 型或 V 型的硅氧材料颗粒的孔隙内，从而填充硅氧材料的孔隙，间歇式脉冲通入第二脂肪烃气体，不会导致局部碳源过多沉积，第二脂肪烃气体在裂解时分解成零维的单个碳原子自由基或一维的较短碳链，互相堆叠会更紧密，更有利于形成密实结构且呈球形或类球形的复合负极材料颗粒，有利于负极材料导电网络的完整及结构的稳定性，有利于提高复合负极材料的循环稳定性。并且，制备方法简单易操作，制备过程安全、高效；制造成本有效降低，适于量化生产；制得的产物用作电池极片使用，有利于嵌脱锂过程中电子传导和离子传导，有利于提高电池循环稳定性。

附图说明

图 1 为本申请实施例提供的复合负极材料的制备方法流程图；

图 2 为本申请实施例 1 提供的复合负极材料的物理吸脱附等温线示意图；

图 3 为本申请实施例 1 提供的硅氧材料的物理吸脱附等温线示意图；

图4为本申请对比例1提供的复合负极材料的物理吸脱附等温线示意图。

具体实施方式

以下所述是本申请实施例的优选实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请实施例原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本申请实施例的保护范围。

第一方面，本申请提供一种复合负极材料，复合负极材料包括硅氧材料和位于硅氧材料表面的碳包覆层；复合负极材料的物理吸脱附等温线类型为 II 型或 III 型，硅氧材料的物理吸脱附等温线类型为 IV 型或 V 型。

本申请中，物理吸脱附等温线类型的分类依据是国际纯粹与应用化学联合会 (IUPAC) 提出的物理吸脱附等温线分类方法。

在上述方案中，本申请提供的复合负极材料，硅氧材料的物理吸脱附等温线类型为 IV 型或 V 型，与碳包覆层能更紧密地结合，有利于嵌脱锂过程中电子传导和离子传导，有利于提高材料的首效、容量和循环稳定性；复合负极材料的物理吸脱附等温线类型为 II 型或 III 型，说明复合负极材料具有密实结构，碳包覆层具有一定的机械强度，结构稳定，能够保证在活性硅脱嵌锂过程中保持颗粒的完整性，抑制颗粒粉化，提升硅氧材料稳定性，进一步从整体上改善材料的循环性能。

以下作为本申请优选的技术方案，但不作为对本申请提供的技术方案的限制，通过以下优选的技术方案，可以更好的达到和实现本申请的技术目的和有益效果。

在一些实施方式中，硅氧材料包括 SiO_x ，其中， $0 < x < 2$ ； SiO_x 具体可以为 $\text{SiO}_{0.5}$ 、 $\text{SiO}_{0.8}$ 、 $\text{SiO}_{0.9}$ 、 SiO 、 $\text{SiO}_{1.1}$ 、 $\text{SiO}_{1.2}$ 或 $\text{SiO}_{1.5}$ 等。优选地，硅氧材料为 SiO 。可以理解地， SiO_x 的组成比较复杂，可以理解为由纳米硅均匀分散在 SiO_2 中形成。

在一些实施方式中，硅氧材料还包括 SiO_x 的复合材料，所述 SiO_x 的复合材料包括 SiO_x 复合 SiO_y 、 SiO_x 复合 SiO_2 、 SiO_x 复合 Li_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Na_mSiO_n 、 SiO_x 复合 K_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Mg_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Ca_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Al_mSiO_n 、 SiO_x 复合无定型碳、 SiO_x 复合石墨、 SiO_x 复合石墨烯、 SiO_x 复合碳纳米管和 SiO_x 复合高分子材料中的至少一种，其中， $0 < y < 2$ 且 $x \neq y$ ， $m \geq 1$ ， $n \geq 1$ 。

在一些实施方式中，硅氧材料中硅晶粒尺寸为 1nm~100nm；具体可以是 1nm、10nm、20nm、40nm、45nm、50nm、55nm、60nm、65nm、70nm、75nm、80nm 或 100nm 等等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。可以理解地，硅氧材料的硅晶粒尺寸控制在上述范围内，有利于提高负极材料的结构稳定性、热稳定性和长循环稳定性。需要说明的是，硅氧材料中的硅晶粒尺寸是通 XRD 图谱测得 28.6° Si(111)峰的半峰宽，并利用谢乐公式计算得到。

在一些实施方式中，硅氧材料中氧的质量百分含量为 0.1%~50%，具体可以是 0.1%、1%、10%、20%、25%、30%、35%、40%或 50%等等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。当硅氧材料中的氧含量过高时，会导致材料容量下降，首次库伦效率下降；当硅氧材料中的氧含量过低时，即硅含量增高，容易导致材料在循环过程中容易膨胀，导致材料粉化严重。

在一些实施方式中，硅氧材料的比表面积小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ ；具体可以是 $1.50\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2.50\text{m}^2/\text{g}$ 、 $3.50\text{m}^2/\text{g}$ 、 $5.00\text{m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 或 $90\text{m}^2/\text{g}$ 等等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。复合负极材料的比表面积在上述范围内，保证了材料的加工性能，有利于提高由该负极材料制成的锂电池的首次效率，有利于提高负极材料的循环性能。

在一些实施方式中，硅氧材料的孔隙率 $\phi_a < 10\%$ ，具体可以是 1% 、 2% 、 3% 、 5% 、 6% 、 8% 或 9% 等等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。当硅氧材料孔隙率过高时，不利于形成密实结构的复合材料，不利于提高材料循环稳定性，优选地，硅氧材料的孔隙率 $1\% < \phi_a < 10\%$ 。

在一些实施方式中，复合负极材料呈球形或类球形，其沃德尔球形度系数大于 0.01 ，具体可以是 0.02 、 0.04 、 0.08 、 0.1 、 0.15 、 0.2 、 0.25 、 0.3 、 0.5 、 0.6 、 0.8 、 0.9 、 0.95 或 0.99 ，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。可选地，复合负极材料的沃德尔球形度系数为 $0.1\sim 0.3$ 。当复合负极材料沃德尔球形度系数过低时，颗粒稳定性差，在循环过程中容易粉化，循环膨胀率增大。

在一些实施方式中，复合负极材料的比表面积为 $1\text{m}^2/\text{g}\sim 50\text{m}^2/\text{g}$ ；具体可以是 $1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、 $25\text{m}^2/\text{g}$ 、 $30\text{m}^2/\text{g}$ 、 $35\text{m}^2/\text{g}$ 、 $40\text{m}^2/\text{g}$ 、 $45\text{m}^2/\text{g}$ 或 $50\text{m}^2/\text{g}$ 等等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。复合负极材料的比表面积在上述范围内，保证了材料的加工性能，有利于提高由该负极材料制成的锂电池的首次效率，有利于提高负极材料的循环性能。

在一些实施方式中，复合负极材料的平均粒径 $1.0\mu\text{m}\sim 50\mu\text{m}$ ，具体可以是 $1.0\mu\text{m}$ 、 $2.0\mu\text{m}$ 、 $3.0\mu\text{m}$ 、 $4.0\mu\text{m}$ 、 $5.0\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 或 $50\mu\text{m}$ 等。复合负极材料的平均粒径控制在上述范围内，有利于负极材料循环性能的提升。优选地，复合负极材料的平均粒径为 $1.0\mu\text{m}\sim 10\mu\text{m}$ 。复合负极材料的平均粒径过大导致材料循环性能下降，倍率性能下降，电池首次效率下降。

在一些实施方式中，复合负极材料的孔隙率小于 10% ；具体可以是 0.5% 、 1.0% 、 2.0% 、 3% 、 4% 、 5% 、 6% 、 7% 、 8% 、 9% 或 9.9% 等等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。将复合负极材料的孔隙率控制在上述范围内，会使材料具有良好的倍率性能。

在一些实施方式中，复合负极材料中碳的质量百分含量为 $0.1\%\sim 50\%$ ；具体可以是 0.1% 、 3.0% 、 5.0% 、 10.0% 、 15.5% 、 20% 、 30% 或 50% 等等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。碳含量过高，锂离子传输效率降低，不利于材料大倍率充放电，降低负极材料的综合性能，碳含量过低，不利于增加负极材料的导电性且对材料的体积膨胀抑制性能较弱，导致长循环性能价差。优选地，复合负极材料中的碳的质量百分比含量为 $1\%\sim 10\%$ 。

在一些实施方式中，在拉曼光谱中，复合负极材料具有碳特征峰 D、碳特征峰 G 及硅特征峰 A，碳特征峰 D 的峰强度 I_D 与碳特征峰 G 的峰强度 I_G 的比值 I_D/I_G 为 $0.5\sim 2$ ，具体可以是 0.5 、 0.8 、 1.0 、 1.2 、 1.5 、 1.8 或 2.0 等等，当 I_D/I_G 比值过大时，复合负极材料首次效率下降；当 I_D/I_G 比值过小时，复合负极材料的倍率性能下降。 I_D/I_G 值在此

范围时，表明碳层由链状碳链裂解而成，不易生成石墨片层。

在一些实施方式中，硅特征峰 A 的峰强度 I_A 与 (I_D+I_G) 的比值为 0.1~10，具体可以是 0.1、0.2、0.3、0.5、0.6、0.8 或 1.0 等等，当 $I_A/(I_D+I_G)$ 比值过大时，复合负极材料的循环性能下降；当 $I_A/(I_D+I_G)$ 比值过小时，复合负极材料的放电比容量下降，不利于提高电池的能量密度。 $I_A/(I_D+I_G)$ 值在此范围内是，碳包覆层紧密，硅不容易裸露在碳层之外。

第二方面，如图 1 所示，本申请提供一种复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

步骤 S100，在保护性气氛下，通入第一脂肪烃气体，将硅氧材料和所述第一脂肪烃气体进行预热，其中，所述硅氧材料的物理吸脱附等温线类型为 IV 型或 V 型；

步骤 S200，以间歇脉冲方式通入第二脂肪烃气体，使所述第二脂肪烃气体在所述预热后的产物上进行化学气相沉积，得到复合负极材料。

在上述方案中，先通过预热，使得第一脂肪烃气体能够吸附在物理吸脱附等温线类型为 IV 型或 V 型的硅氧材料颗粒的孔隙内，从而填充硅氧材料的孔隙，硅氧材料的物理吸脱附等温线类型为 IV 型或 V 型，更有利于第一脂肪烃气体沉积在孔隙中，间歇式脉冲通入第二脂肪烃气体，不会导致局部碳源过多沉积，第二脂肪烃气体在裂解时分解成零维的单个碳原子自由基或一维的较短碳链，互相堆叠会更紧密，更有利于形成密实结构且球形或类球形的复合负极材料颗粒，有利于负极材料导电网络的完整及结构的稳定性，有利于提高复合负极材料的循环稳定性。

以下详细介绍本方案提供的制备方法：

步骤 S100，在保护性气氛下，通入第一脂肪烃气体，将硅氧材料和所述第一脂肪烃气体进行预热。

在一些实施方式中，硅氧材料包括 SiO_x ，其中， $0 < x < 2$ ；更具体地，可以是 SiO_x 具体可以为 $SiO_{0.5}$ 、 $SiO_{0.8}$ 、 $SiO_{0.9}$ 、 SiO 、 $SiO_{1.1}$ 、 $SiO_{1.2}$ 或 $SiO_{1.5}$ 等。优选地，硅氧材料为 SiO 。可以理解地， SiO_x 的组成比较复杂，可以理解为由纳米硅均匀分散在 SiO_2 中形成。

在一些实施方式中，所述硅氧材料还包括 SiO_x 的复合材料，所述 SiO_x 的复合材料包括 SiO_x 复合 SiO_y 、 SiO_x 复合 SiO_2 、 SiO_x 复合 Li_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Na_mSiO_n 、 SiO_x 复合 K_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Mg_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Ca_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Al_mSiO_n 、 SiO_x 复合无定型碳、 SiO_x 复合石墨、 SiO_x 复合石墨烯、 SiO_x 复合碳纳米管和 SiO_x 复合高分子材料中的至少一种，其中， $0 < y < 2$ 且 $x \neq y$ ， $m \geq 1$ ， $n \geq 1$ 。

在一些实施方式中，硅氧材料中硅晶粒尺寸为 1nm~100nm；具体可以是 1nm、10nm、20nm、40nm、45nm、50nm、55nm、60nm、65nm、70nm、75nm、80nm 或 100nm 等等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。可以理解地，硅氧材料的硅晶粒尺寸控制在上述范围内，有利于提高负极材料的结构稳定性、热稳定性和长循环稳定性。需要说明的是，硅氧材料中的硅晶粒尺寸是通过 XRD 图谱测得 28.6° Si(111)峰的半峰宽，并利用谢乐公式计算得到。

在一些实施方式中，硅氧材料中氧的质量百分含量为 0.1%~50%，具体可以是 0.1%、

1%、10%、20%、25%、30%、35%、40%或50%等等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。当硅氧材料中的氧含量过高时，会导致材料容量下降，首次库伦效率下降；当硅氧材料中的氧含量过低时，即硅含量增高，容易导致材料在循环过程中容易膨胀，导致材料粉化严重。

在一些实施方式中，硅氧材料的比表面积小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ ；具体可以是 $1.50\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2.50\text{m}^2/\text{g}$ 、 $3.50\text{m}^2/\text{g}$ 、 $5.00\text{m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、 $50\text{m}^2/\text{g}$ 或 $100\text{m}^2/\text{g}$ 等等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。复合负极材料的比表面积在上述范围内，保证了材料的加工性能，有利于提高由该负极材料制成的锂电池的首次效率，有利于提高负极材料的循环性能。

在一些实施方式中，硅氧材料的孔隙率 $\phi_a < 10\%$ ，具体可以是1%、2%、3%、5%、6%、8%或10%等等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。当硅氧材料孔隙率过高时，不利于形成密实结构的复合材料，不利于提高材料循环稳定性。

在一些实施方式中，保护性气氛包括氮气、氦气、氩气、氙气、氪气和氙气中的至少一种。在保护性气氛下进行热处理，可以提高反应安全性。

在一些实施方式中，第一脂肪烃气体包括乙炔、乙烯、丙炔、乙烷和丙烯中的至少一种。

在一些实施方式中，第一脂肪烃气体的气体流量为 $0.1\text{L}/\text{min}$ ~ $5\text{L}/\text{min}$ ，具体可以是 $0.1\text{L}/\text{min}$ 、 $0.5\text{L}/\text{min}$ 、 $1\text{L}/\text{min}$ 、 $1.5\text{L}/\text{min}$ 、 $2\text{L}/\text{min}$ 、 $2.5\text{L}/\text{min}$ 、 $3\text{L}/\text{min}$ 、 $3.5\text{L}/\text{min}$ 或 $5\text{L}/\text{min}$ 等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一些实施方式中，预热温度为 100°C ~ 600°C ，具体可以是 100°C 、 200°C 、 300°C 、 350°C 、 400°C 、 450°C 、 500°C 、 550°C 或 600°C 等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。预热时间为 0.5h ~ 24h ；具体可以是 0.5h 、 1.0h 、 1.5h 、 3h 、 5h 、 6h 、 8h 、 12h 、 15h 、 18h 或 24h 等，可以理解地，通过充分预热，使得第一脂肪烃气体能够吸附至硅氧材料内部的孔隙内及其表面，有利于形成致密的碳包覆层。优选地，预热温度为 400°C ~ 600°C ，预热时间为 1h ~ 5h 。

步骤 S200，以间歇脉冲方式通入第二脂肪烃气体，使所述第二脂肪烃气体在所述预热后的产物上进行化学气相沉积，得到复合负极材料。

第二脂肪烃气体裂解时分解成为零维的单个碳原子自由基或一维的较短碳链，互相堆叠会更紧密，更有利于形成密实结构的复合负极材料，有利于材料导电网络的完整及结构的稳定性，有利于提高复合负极材料的循环稳定性。若采用常规的固相碳源，如成份为含芳香环或高级脂肪烃的有机物，其沸点一般高于分解点，裂解时分解成为二维的碳环或长碳链，互相堆叠的紧密度不如零维的单个碳原子自由基或一维的较短碳链，孔径分析得到的物理吸附脱附等温线存在迟滞环。而采用芳香烃气体，如苯蒸气，裂解后成为二维的碳环，其堆叠的紧密度也不如一维短碳链或零维的碳原子，孔径分析得到的物理吸附脱附等温线存在迟滞环，不利于保持负极材料的循环稳定性。

在一些实施方式中，第二脂肪烃气体与硅氧材料的重量比 A 满足以下关系： $1.5\phi_a / (1 - \phi_a) \leq A \leq 15\phi_a / (1 - \phi_a)$ ，其中， ϕ_a 为硅氧材料的孔隙率。通过通入适量的第

二脂肪烃气体，有利于在硅氧材料表面沉积形成均匀的碳包覆层，且使得碳包覆层包裹的硅氧材料能够形成密实结构，降低硅氧材料的孔隙率。

在一些实施方式中，第二脂肪烃气体包括乙炔、乙烯、丙炔、乙烷和丙烯中的至少一种。

在一些实施方式中，第二脂肪烃气体的气体流量为 0.1L/min~5L/min，具体可以是 0.1L/min、0.5L/min、1L/min、1.5L/min、2L/min、2.5L/min、3L/min、3.5L/min 或 5L/min 等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一些实施方式中，化学气相沉积的反应温度为 600°C~1050°C，具体可以是 600°C、700°C、800°C、850°C、900°C、950°C、1000°C 或 1050°C 等，但并不仅限于所列举的数值，该数值范围内其他未列举的数值同样适用。可以理解地，通过化学气相沉积，第二脂肪烃气体裂解时分解成为零维的单个碳原子自由基或一维的较短碳链，互相堆叠会更紧密，更有利于形成密实结构的复合负极材料，有利于材料导电网络的完整及结构的稳定性，有利于提高复合负极材料的循环稳定性。优选地，化学气相沉积的反应温度为 800°C~1000°C。

在一些实施方式中，在化学气相沉积过程中，以间歇脉冲方式继续通过脂肪烃气体，间歇脉冲的间隔时间为 8s~12s。

在一些实施方式中，间歇脉冲的脉冲时长为 8s~1min。脉冲时长具体可以是每隔 10s 通入 10s 的脂肪烃气体。通过间歇式脉冲方式通入碳源气体（第二脂肪烃气体），不容易导致硅氧材料表面的碳源局部过多沉积，有利于提高硅氧材料表面的碳包覆层的均匀性，有利于形成均匀致密的碳包覆层。若采用连续通入第二脂肪烃气体的方式，不利于生成复合负极材料的物理吸脱附等温线类型为 II 型或 III 型结构，不利于提高负极材料的循环稳定性。

在一些实施方式中，在步骤 S200 之后，方法还包括：

对沉积得到的复合负极材料进行冷却及筛分使得复合负极材料的平均粒径为 1.0 μ m~50 μ m，具体可以是 1 μ m、5 μ m、10 μ m、15 μ m、20 μ m、30 μ m、40 μ m 或 50 μ m 等。复合负极材料的平均粒径控制在上述范围内，有利于负极材料循环性能的提升。优选地，复合负极材料的平均粒径为 1 μ m~10 μ m。

在一些实施方式中，筛分包括破碎、球磨、筛选或分级中的至少一种。

第三方面，本申请提供一种锂离子电池，锂离子电池包含上述第一方面的复合负极材料或上述第二方面的制备方法制得的复合负极材料。

下面分多个实施例对本申请实施例进行进一步的说明。其中，本申请实施例不限于以下的具体实施例。在保护范围内，可以适当的进行变更实施。

实施例 1

一种复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 Si 与 SiO₂ 进行真空沉积反应, 得到的 SiO 材料, 然后挑选 950 g 孔隙率 5%, 物理吸脱附等温线类型为 IV 型的 SiO 材料;

(2) 取上述 SiO 材料置于回转炉 A 中, 往回转炉 A 通入 Ar 保护气后, 升温至 500° C, 通入 C₂H₂ 处理 2 h;

(3) 再将回转炉升温至 800° C 后, 每隔 10s 通入 10s C₂H₂。通过流量计读数和时间, 控制 C₂H₂ 通入总量为 100g;

(4) 反应结束后将样品冷却取出, 使用破碎机打散, 得到复合负极材料。

本实施例制得的复合负极材料 S1 包括硅氧材料和位于硅氧材料表面的碳包覆层。复合负极材料的物理吸脱附等温线如图 2 所示, 可以看出其物理吸脱附等温线类型为 II 型; 将复合负极材料中的碳元素灼烧去除后, 测得硅氧材料的物理吸脱附等温线如图 3 所示, 其物理吸脱附等温线类型为 IV 型。

实施例 2

一种复合负极材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将 Si 与 SiO₂ 进行真空沉积反应, 得到的 SiO 材料, 然后挑选 950 g 孔隙率 5%, 物理吸脱附等温线类型为 IV 型的 SiO 材料;

(2) 取上述 SiO 材料置于回转炉 A 中, 往回转炉 A 通入 Ar 保护气后, 升温至 500° C, 通入 C₃H₆ 处理 2 h;

(3) 再将回转炉升温至 800° C 后, 每隔 10s 通入 10s C₃H₆。通过流量计读数和时间, 控制 C₃H₆ 通入总量为 100g;

(4) 反应结束后将样品冷却取出, 使用破碎机打散, 得到复合负极材料。

本实施例制得的复合负极材料 S2 包括硅氧材料和位于硅氧材料表面的碳包覆层。

实施例 3

一种复合负极材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将 Si 与 SiO₂ 进行真空沉积反应, 得到的 SiO 材料, 然后挑选 950 g 孔隙率 5%, 物理吸脱附等温线类型为 V 型的 SiO 材料;

(2) 取上述 SiO 材料置于回转炉 A 中, 往回转炉 A 通入 Ar 保护气后, 升温至 300° C, 通入 C₃H₄ 处理 2 h;

(3) 再将回转炉升温至 800° C 后, 每隔 10s 通入 10s C₃H₄。通过流量计读数和时间, 控制 C₃H₄ 通入总量为 100g;

(4) 反应结束后将样品冷却取出, 使用破碎机打散, 得到复合负极材料。

本实施例制得的复合负极材料 S3 包括硅氧材料和位于硅氧材料表面的碳包覆层。

实施例 4

一种复合负极材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将 Si 与 SiO₂ 进行真空沉积反应, 得到的 SiO 材料, 然后挑选 950 g 孔隙率 5%, 物理吸脱附等温线类型为 IV 型的 SiO 材料;

(2) 取上述 SiO 材料置于回转炉 A 中, 往回转炉 A 通入 Ar 保护气后, 升温至 300° C, 通入 C₂H₂ 处理 12 h;

(3) 再将回转炉升温至 800° C 后, 每隔 10s 通入 10s C₂H₂。通过流量计读数和 时间, 控制 C₂H₂ 通入总量为 100g;

(4) 反应结束后将样品冷却取出, 使用破碎机打散, 得到复合负极材料。

本实施例制得的复合负极材料 S4 包括硅氧材料和位于硅氧材料表面的碳包覆层。

实施例 5

一种复合负极材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将 Si 与 SiO₂ 进行真空沉积反应, 得到的 SiO 材料, 然后挑选 950 g 孔隙率 5%, 物理吸脱附等温线类型为 IV 型的 SiO 材料;

(2) 取上述 SiO 材料置于回转炉 A 中, 往回转炉 A 通入 Ar 保护气后, 升温至 500° C, 通入 C₂H₂ 处理 2 h;

(3) 再将回转炉升温至 800° C 后, 每隔 10s 通入 10s C₂H₂。通过流量计读数和 时间, 控制 C₂H₂ 通入总量为 200g;

(4) 反应结束后将样品冷却取出, 使用破碎机打散, 得到复合负极材料。

本实施例制得的复合负极材料 S5 包括硅氧材料和位于硅氧材料表面的碳包覆层。

实施例 6

一种复合负极材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将 Si 与 SiO₂ 进行真空沉积反应, 得到的 SiO 材料, 然后挑选 950 g 孔隙率 5%, 物理吸脱附等温线类型为 IV 型的 SiO 材料;

(2) 取上述 SiO 材料置于回转炉 A 中, 往回转炉 A 通入 Ar 保护气后, 升温至 500° C, 通入 C₂H₂ 处理 2 h;

(3) 再将回转炉升温至 800° C 后, 每隔 10s 通入 10s C₂H₂。通过流量计读数和 时间, 控制 C₂H₂ 通入总量为 1000g;

(4) 反应结束后将样品冷却取出, 使用破碎机打散, 得到复合负极材料。

本实施例制得的复合负极材料 S6 包括硅氧材料和位于硅氧材料表面的碳包覆层。

实施例 7

一种复合负极材料的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 将 Si 与 SiO₂ 进行真空沉积反应, 得到的 SiO_{0.8} 材料, 然后挑选 950 g 孔隙率 5%, 物理吸脱附等温线类型为 IV 型的 SiO_{0.8} 材料;

(2) 取上述 SiO 材料置于回转炉 A 中, 往回转炉 A 通入 Ar 保护气后, 升温至 500° C, 通入 C₂H₂ 处理 2 h;

(3) 再将回转炉升温至 800° C 后, 每隔 10s 通入 10s C₂H₂。通过流量计读数和 时间, 控制 C₂H₂ 通入总量为 100g;

(4) 反应结束后将样品冷却取出, 使用破碎机打散, 得到复合负极材料。

本实施例制得的复合负极材料 S7 包括硅氧材料和位于硅氧材料表面的碳包覆层。

实施例 8

一种复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 Si 与 SiO₂ 进行真空沉积反应，得到的 SiO_{1.5} 材料，然后挑选 950 g 孔隙率 5%，物理吸脱附等温线类型为 IV 型的 SiO_{1.5} 材料；

(2) 取上述 SiO 材料置于回转炉 A 中，往回转炉 A 通入 Ar 保护气后，升温至 500° C，通入 C₂H₂ 处理 2 h；

(3) 再将回转炉升温至 800° C 后，每隔 10s 通入 10s C₂H₂。通过流量计读数和 时间，控制 C₂H₂ 通入总量为 100g；

(4) 反应结束后将样品冷却取出，使用破碎机打散，得到复合负极材料。

本实施例制得的复合负极材料 S8 包括硅氧材料和位于硅氧材料表面的碳包覆层。

实施例 9

一种复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 Si 与 SiO₂ 进行真空沉积反应，得到的 SiO 材料，然后挑选 950 g 孔隙率 5%，物理吸脱附等温线类型为 IV 型的 SiO 材料；

(2) 取上述 SiO 材料置于回转炉 A 中，往回转炉 A 通入 Ar 保护气后，升温至 500° C，通入 C₂H₂ 处理 2 h；

(3) 再将回转炉升温至 800° C 后，每隔 10s 通入 10s C₂H₂。通过流量计读数和 时间，控制 C₂H₂ 通入总量为 75g；

(4) 反应结束后将样品冷却取出，使用破碎机打散，得到复合负极材料。

本实施例制得的复合负极材料 S9 包括硅氧材料和位于硅氧材料表面的碳包覆层。

实施例 10

一种复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 Si 与 SiO₂ 进行真空沉积反应，得到的 SiO 材料，然后挑选 950 g 孔隙率 5%，物理吸脱附等温线类型为 IV 型的 SiO 材料；

(2) 取上述 SiO 材料置于回转炉 A 中，往回转炉 A 通入 Ar 保护气后，升温至 500° C，通入 C₃H₄ 处理 2 h；

(3) 再将回转炉升温至 800° C 后，每隔 10s 通入 10s C₂H₂。通过流量计读数和 时间，控制 C₂H₂ 通入总量为 100g；

(4) 反应结束后将样品冷却取出，使用破碎机打散，得到复合负极材料。

本实施例制得的复合负极材料 S10 包括硅氧材料和位于硅氧材料表面的碳包覆层。

对比例 1

一种复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 Si 与 SiO₂ 进行真空沉积反应，得到的 SiO 材料，然后挑选 950 g 孔隙率

5%，物理吸脱附等温线类型为 II 型的 SiO 材料；

(2) 取上述 SiO 材料置于回转炉 A 中，往回转炉 A 通入 Ar 保护气后，升温至 500° C，通入苯蒸气 C₆H₆ 处理 2 h；

(3) 再将回转炉升温至 800° C 后，每隔 10s 通入 10s C₆H₆。通过流量计读数和时

间，控制 C₆H₆ 通入总量为 100g；

(4) 反应结束后将样品冷却取出，使用破碎机打散，得到复合负极材料。

本对比例制得的复合负极材料 D1 包括硅氧材料和位于硅氧材料表面的碳包覆层。复合负极材料的物理吸脱附等温线如图 4 所示，其物理吸脱附等温线类型为 IV 型。

对比例 2

一种复合负极材料的制备方法，包括以下步骤：

(1) 将 Si 与 SiO₂ 进行真空沉积反应，得到的 SiO 材料，然后挑选 950 g 孔隙率 5%，物理吸脱附等温线类型为 IV 型的 SiO 材料；

(2) 取上述 SiO 材料置于回转炉 A 中，往回转炉 A 通入 Ar 保护气后，升温至 500° C，通入 C₂H₂ 处理 2 h；

(3) 再将回转炉升温至 800° C 后，连续通入 C₂H₂。通过流量计读数和时

间，控制 C₂H₂ 通入总量为 100g；

(4) 反应结束后将样品冷却取出，使用破碎机打散，得到复合负极材料。

本对比例制得的复合负极材料 D2 包括硅氧材料和位于硅氧材料表面的碳包覆层。复合负极材料 D2 的物理吸脱附等温线类型为 IV 型。

性能参数测试

1. 将上述实施例以及对比例制得的复合负极材料分别使用氧氮氢分析仪，测得除碳后的硅氧材料氧含量如表 1 所示；

2. 将上述实施例以及对比例制得的复合负极材料分别使用激光粒度仪测得复合负极材料的平均粒径如表 1 所示；

3. 将上述实施例以及对比例制得的复合负极材料分别使用 BET 法氮吸附比表面积仪测得材料的比表面积如表 1 所示；

4. 将上述实施例以及对比例制得的复合负极材料分别使用测得的比表面积以及平均粒径计算得到材料颗粒的 wadell (沃德尔) 球形度，具体数值如表 1 所示；

5. 将上述实施例以及对比例制得的复合负极材料分别使用氮吸附孔径分析仪在 1.7 nm ~ 300 nm 孔径范围测试复合负极材料的孔径分布，得到物理吸脱附等温线及孔隙率，其物理吸脱附等温线在 p/p₀ 在 0~1 区间内是否存在迟滞环以及其物理吸脱附等温线类型，结果如表 1 所示；

6. 将上述实施例以及对比例制得的复合负极材料分别使用拉曼光谱仪测得拉曼光谱，在拉曼光谱中，所述复合负极材料具有碳特征峰 D、碳特征峰 G 及硅特征峰 A，所述碳特征峰 D 的峰强度 I_D 与所述碳特征峰 G 的峰强度 I_G 的比值 I_D/I_G，以及所述硅

特征峰 A 的峰强度 I_A 与 (I_D+I_G) 的比值, 如表 1 所示;

7.将上述实施例以及对比例制得的复合负极材料使用 X 射线衍射分析仪进行分析, 能观察到 Si 特征峰, 对 $28\sim 30^\circ$ 的 Si(111)峰进行拟合, 再使用谢勒公式计算硅氧材料的粒径尺寸, 如表 1 所示;

8.将上述实施例以及对比例制得的复合负极材料使用微量碳分析仪进行分析, 得到复合负极材料的碳的质量百分比含量如表 1 所示;

9.上述实施例以及对比例制得的复合负极材料分别置于 300 度空气氛电炉下进入处理, 直至恒重, 且使用微量碳分析仪测得其碳含量 $< 0.1\%$ 时, 得到的除碳处理后的硅氧材料。使用氮吸附孔径分析仪在 1.7 nm~300 nm 孔径范围测试硅氧材料的孔径分布, 得到物理吸脱附等温线及孔隙率, 其物理吸脱附等温线在 p/p0 在 0~1 区间内是否存在迟滞环以及其物理吸脱附等温线类型, 结果如表 1 所示;

10.将除碳处理后的硅氧材料分别使用 BET 法氮吸附比表面积仪测得材料的比表面积如表 1 所示;

11.将除碳处理后的硅氧材料分别使用氧氮氢分析仪, 测得硅氧材料的氧含量如表 1 所示;

12.将上述制得的复合负极材料分别使用过量的氢氟酸和浓硝酸组成的混酸进行处理, 直至继续添加混酸并放置 30min 后也不放出红棕色气体时, 将材料抽滤并烘干, 得到的处理后的材料即为碳包覆层。使用氮吸附孔径分析仪在 1.7 nm~300 nm 孔径范围测试碳包覆层的孔径分布, 得到物理吸脱附等温线及孔隙率, 其物理吸脱附等温线在 p/p0 在 0~1 区间内是否存在迟滞环以及其物理吸脱附等温线类型, 结果如表 1 所示;

13.将上述制得的碳包覆层进行充放电测试, 得到碳包覆层的充放电容量, 结果如表 1 所示。

14.将上述制得的碳包覆层分别使用拉曼光谱仪测得拉曼光谱, 在拉曼光谱中, 所述碳包覆层具有碳特征峰 D、碳特征峰 G, 所述碳特征峰 D 的峰强度 I_D 与所述碳特征峰 G 的峰强度 I_G 的比值 I_D/I_G , 如表 1 所示。

表 1.复合负极材料性能参数结果表

性能参数 \ 样本	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	S8	S9	S10	D1	D2
负极材料是否存在迟滞环	无	无	无	无	无	无	无	无	无	无	有	有
负极材料物理吸脱附等温线类型	II 型	II 型	II 型	II 型	II 型	II 型	II 型	III 型	II 型	II 型	IV 型	IV 型
负极材料的孔隙率 (%)	2.2	2.4	2.2	2.0	3.7	9.6	2.3	1.9	3.4	2.1	3.5	3.2
负极材料平均粒径 (μm)	6.2	4.9	5.5	12.0	5.7	5.0	5.6	6.6	7.8	6.4	6.1	5.8

负极材料比表面积 (m ² /g)	1.6	2.6	2.2	1.2	3.3	7.2	2.0	1.9	2.1	1.5	1.9	1.6
沃德尔球形度系数	0.3	0.2	0.2	0.3	0.1	0.0	0.2	0.2	0.3	0.3	0.2	0.2
第二脂肪烃气体与 硅氧材料的重量比	0.1	0.1	0.1	0.1	0.2	1.0	0.1	0.1	0.0	0.1	0.1	0.1
I _D /I _G	1.2	1.5	1.3	1.6	1.1	1.4	1.2	1.0	1.1	1.3	0.9	1.4
I _A /(I _D +I _G)	0.4	0.3	0.3	0.2	0.3	0.6	0.4	0.2	0.3	0.3	0.9	0.7
负极材料碳含量 (%)	4.9	5.1	4.8	4.9	10.3	4.8	4.7	6.1	3.8	4.8	4.8	4.9
硅氧材料是否存在 迟滞环	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
硅氧材料物理吸脱 附等温线类型	IV 型	IV 型	V 型	IV 型	IV 型	IV 型	IV 型	IV 型	IV 型	IV 型	IV 型	IV 型
硅氧材料中的硅晶 粒尺寸(nm)	4.4	4.2	4.2	4.3	4.1	3.8	4.1	3.5	3.9	4.4	4.2	4.3
硅氧材料比表面积 (m ² /g)	4.0	5.2	4.6	2.0	9.9	27.5	5.1	2.7	4.8	3.0	5.1	4.4
硅氧材料的氧含量 (%)	36	36.5	36.1	36.3	36.1	36.4	31.0	46.3	36.2	36.2	36.2	35.9
碳包覆层是否存在 迟滞环	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有	有
碳包覆层物理吸脱 附等温线类型	IV 型	IV 型	V 型	IV 型	IV 型	IV 型	IV 型	IV 型	IV 型	IV 型	IV 型	IV 型
碳包覆层的充放电 容量 (mAh/g)	273	270	267	272	270	274	271	266	272	272	272	273
碳包覆层的 I _D /I _G	1.1	1.4	1.3	1.5	1.1	1.3	1.3	1.1	1.2	1.2	0.9	1.4
	4	8	5	9	8	9	1	4	2	7	9	7

进一步地, 将本实施例 1~10 以及对比例 1~2 制得的负极材料和导电炭黑和 PAA 胶按质量比 75:15:10 调制成负极浆料, 在铜箔上涂布, 干燥后制成负极极片。以金属锂片作为对电极, 在充满氩气的手套箱中组装成扣式电池完成。在 0.1C 的电流密度下, 按充放电区间为 0.01-1.5V 进行充放电测试。测试得到电池的首次可逆比容量, 首次效率以及循环 50 圈后容量保持率。

锂离子电池性能测试

1.对上述 12 组电池在蓝电 CT2001A 电池测试系统上进行放电比容量测试,1 小时放电的电量与电池容量的比为首次放电比容量,结果如表 2 所示。

2.对上述 12 组电池在蓝电 CT2001A 电池测试系统上进行首次库伦效率测试,充放电电流为 0.05C,测得首次库伦效率,结果如表 2 所示。

3.对上述 12 组电池在蓝电 CT2001A 电池测试系统上进行循环 50 周测试,充放电电流为 0.2C,循环 50 圈后测试计算圈后电池容量及圈后容量保持率。

其中,0.2C 循环 50 圈后容量保持率=第 50 圈循环放电容量/第一周放电容量*100%,结果如表 2 所示。

表 2.锂离子电池性能比对结果表

样本	首次放电比容量 (mAh/g)	首次库伦效率 (%)	循环 50 圈容量保持率 (%)
S1	1592	76.3	93.3
S2	1571	75.9	93.5
S3	1588	76.3	93.2
S4	1600	76.2	93.0
S5	1501	75.5	93.5
S6	1025	70.5	94.6
S7	1453	81.9	91.8
S8	998	71.4	96.1
S9	1508	75.3	92.3
S10	1599	76.4	93.4
D1	1563	76.0	89.0
D2	1579	76.0	90.3

由上表 1~2 可知,实施例 1 至 8 采用先预热,使得第一脂肪烃气体能够吸附在硅氧材料颗粒的孔隙内,从而填充硅氧材料的孔隙,间歇式脉冲通入第二脂肪烃气体,不会导致局部碳源过多沉积,第二脂肪烃气体在裂解时分解成零维的单个碳原子自由基或一维的较短碳链,互相堆叠会更紧密。如图 2 至图 3 所示,实施例 1 的复合负极材料的物理吸脱附等温线为 II 型,实施例 1 的硅氧材料物理吸脱附等温线为 IV 型。并且,实施例 2 至 8 制得的复合负极材料的物理吸脱附等温线类型为 II 型或 III 型,说明复合负极材料比较密实,结构稳定,能够保证在活性硅脱嵌锂过程中保持颗粒的完整性,抑制颗粒粉化,由其制成的电池循环稳定性有效提高。

实施例 6 中的第二脂肪烃气体通入过量,第二脂肪烃气体与硅氧材料的重量比 A 大于 0.79,即 $15\phi_a/(1-\phi_a)=0.79$,说明过量的第二脂肪烃气体会导致硅氧材料的局部碳源过多沉积,负极活性物质(硅氧材料)的质量占比减少,负极材料的首次放电比容量以及首次库伦效率明显下降。

实施例 9 中的第二脂肪烃气体通入偏少，第二脂肪烃气体与硅氧材料的重量比 A 等于 0.079，即 $1.5\phi_a/(1-\phi_a)=0.079$ ，导致硅氧材料表面沉积的碳源过少，负极材料导电性下降，首次放电比容量以及首次库伦效率、循环保持率均相比于实施例 1 有所下降。

对比例 1 与实施例 1 的主要区别在于，化学气相沉积时通入的第二脂肪烃气体为苯蒸气，苯蒸气 (C_6H_6) 裂解后成为二维的碳环，其堆叠的紧密度不及乙烯裂解形成的一维短碳链或零维的碳原子，包覆后的复合负极材料经过孔径分析的物理吸脱附等温线存在迟滞环，如图 4 所示，其物理吸脱附等温线为 IV 型，对比例 1 的循环容量保持率低于实施例 1 的循环容量保持率。

对比例 2 与实施例 1 的主要区别在于，化学气相沉积时连续通入第二脂肪烃气体，没有采用间歇式脉冲形式通入，导致硅氧材料表面的碳源局部过多沉积，不利于提高硅氧材料表面的碳包覆层的均匀性，制成的复合负极材料的物理吸脱附等温线类型为 IV 型，对比例 2 的循环容量保持率低于实施例 1 的循环容量保持率，不利于提高负极材料的循环稳定性。

综上所述，本申请提供复合负极材料的制备方法，简单易操作，制备过程安全、高效；制造成本有效降低，适于量化生产；制得的产物用作电池极片使用，有利于嵌脱锂过程中电子传导和离子传导，有利于提高电池循环稳定性。

本申请虽然以较佳实施例公开如上，但并不是用来限定权利要求，任何本领域技术人员在不脱离本申请构思的前提下，都可以做出若干可能的变动和修改，因此本申请的保护范围应当以本申请权利要求所界定的范围为准。

权利要求书

1、一种复合负极材料，其特征在于，所述复合负极材料包括硅氧材料和位于所述硅氧材料表面的碳包覆层；所述复合负极材料的物理吸脱附等温线类型为 II 型或 III 型，所述硅氧材料的物理吸脱附等温线类型为 IV 型或 V 型。

2、根据权利要求 1 所述的复合负极材料，其特征在于，在拉曼光谱中，所述复合负极材料具有碳特征峰 D、碳特征峰 G 及硅特征峰 A，所述碳特征峰 D 的峰强度 I_D 与所述碳特征峰 G 的峰强度 I_G 的比值 I_D/I_G 为 0.5~2，且所述硅特征峰 A 的峰强度 I_A 与 (I_D+I_G) 的比值为 0.1~10。

3、根据权利要求 1 所述的复合负极材料，其特征在于，其满足以下条件 a~f 的至少一者：

a. 所述硅氧材料包括 SiO_x ，其中， $0 < x < 2$ ；

b. 所述硅氧材料还包括 SiO_x 的复合材料，所述 SiO_x 的复合材料包括 SiO_x 复合 SiO_y 、 SiO_x 复合 SiO_2 、 SiO_x 复合 Li_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Na_mSiO_n 、 SiO_x 复合 K_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Mg_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Ca_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Al_mSiO_n 、 SiO_x 复合无定型碳、 SiO_x 复合石墨、 SiO_x 复合石墨烯、 SiO_x 复合碳纳米管和 SiO_x 复合高分子材料中的至少一种，其中， $0 < y < 2$ 且 $x \neq y$ ， $m \geq 1$ ， $n \geq 1$ ；c. 所述硅氧材料中氧的质量百分含量为 0.1%~50%；

d. 所述硅氧材料中硅晶粒尺寸为 1nm~100nm；

e. 所述硅氧材料的比表面积小于 $100m^2/g$ ；

f. 所述硅氧材料的孔隙率 $\phi_a < 10\%$ 。

4、根据权利要求 1~3 任一项所述的复合负极材料，其特征在于，其满足以下条件 a~e 的至少一者：

a. 所述复合负极材料颗粒呈球形或类球形，其沃德尔球形度系数大于 0.01；

b. 所述复合负极材料的平均粒径为 $1.0\mu m \sim 50\mu m$ ；

c. 所述复合负极材料的孔隙率小于 10%；

d. 所述复合负极材料的比表面积为 $1m^2/g \sim 50m^2/g$ ；

e. 所述复合负极材料中碳的质量百分含量为 0.1%~50%。

5、一种复合负极材料的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

在保护性气氛下，通入第一脂肪烃气体，将硅氧材料和所述第一脂肪烃气体进行预热，其中，所述硅氧材料的物理吸脱附等温线类型为 IV 型或 V 型；

以间歇脉冲方式通入第二脂肪烃气体，使所述第二脂肪烃气体在所述预热后的产物上进行化学气相沉积，得到所述复合负极材料。

6、根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，其满足以下条件 a~f 的至少一者：

a. 所述硅氧材料包括 SiO_x ，其中， $0 < x < 2$ ；

b. 所述硅氧材料还包括 SiO_x 的复合材料，所述 SiO_x 的复合材料包括 SiO_x 复合 SiO_y 、 SiO_x 复合 SiO_2 、 SiO_x 复合 Li_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Na_mSiO_n 、 SiO_x 复合 K_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Mg_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Ca_mSiO_n 、 SiO_x 复合 Al_mSiO_n 、 SiO_x 复合无定型碳、 SiO_x 复合石墨、 SiO_x 复合石墨烯、 SiO_x 复合碳纳米管和 SiO_x 复合高分子材料中的至

少一种，其中， $0 < y < 2$ 且 $x \neq y$ ， $m \geq 1$ ， $n \geq 1$ ；

c.所述硅氧材料中氧的质量百分含量为 0.1%~50%；

d.所述硅氧材料中硅晶粒尺寸为 1nm~100nm；

e.所述硅氧材料的比表面积小于 $100\text{m}^2/\text{g}$ ；

f.所述硅氧材料的孔隙率 $\phi_a < 10\%$ 。

7、根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，其满足以下条件 a~d 的至少一者：

a.所述保护性气氛包括氮气、氦气、氩气、氙气、氪气和氡气中的至少一种；

b.所述第一脂肪烃气体和所述第二脂肪烃气体各自独立的包括乙炔、乙烯、丙炔、乙烷和丙烯中的至少一种；

c.所述第二脂肪烃气体的通入总质量与所述硅氧材料的重量比 A 满足以下关系： $1.5\phi_a / (1 - \phi_a) \leq A \leq 15\phi_a / (1 - \phi_a)$ ，其中， ϕ_a 为所述硅氧材料的孔隙率；

d.所述第一脂肪烃气体和所述第二脂肪烃气体的气体流量各自独立的为 $0.1\text{L}/\text{min} \sim 5\text{L}/\text{min}$ 。

8、根据权利要求 5 或 7 所述的制备方法，其特征在于，其满足以下条件 a~e 的至少一者：

a.所述预热温度为 $100^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$ ；

b.所述预热时间为 $0.5\text{h} \sim 24\text{h}$ ；

c.所述化学气相沉积的反应温度为 $600^\circ\text{C} \sim 1050^\circ\text{C}$ ；

d.所述间歇脉冲的间隔时间为 $8\text{s} \sim 12\text{s}$ ；

e.所述间歇脉冲的脉冲时长为 $8\text{s} \sim 1\text{min}$ 。

9、根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，所述方法还包括：

对沉积得到的所述复合负极材料进行冷却及筛分使得所述复合负极材料的平均粒径为 $1.0\mu\text{m} \sim 50\mu\text{m}$ 。

10、一种锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池包含如权利要求 1~4 任一项所述的复合负极材料或根据权利要求 5~9 任一项所述的制备方法制得的复合负极材料。

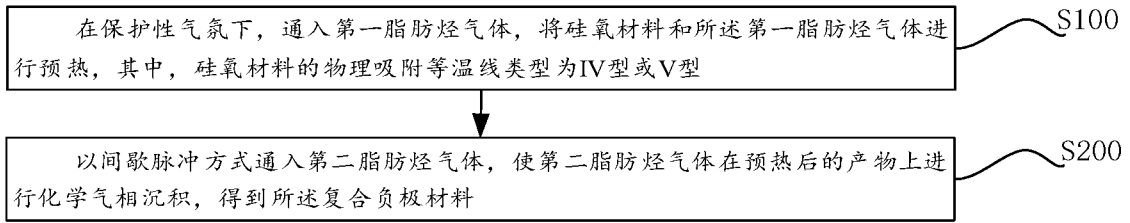


图 1

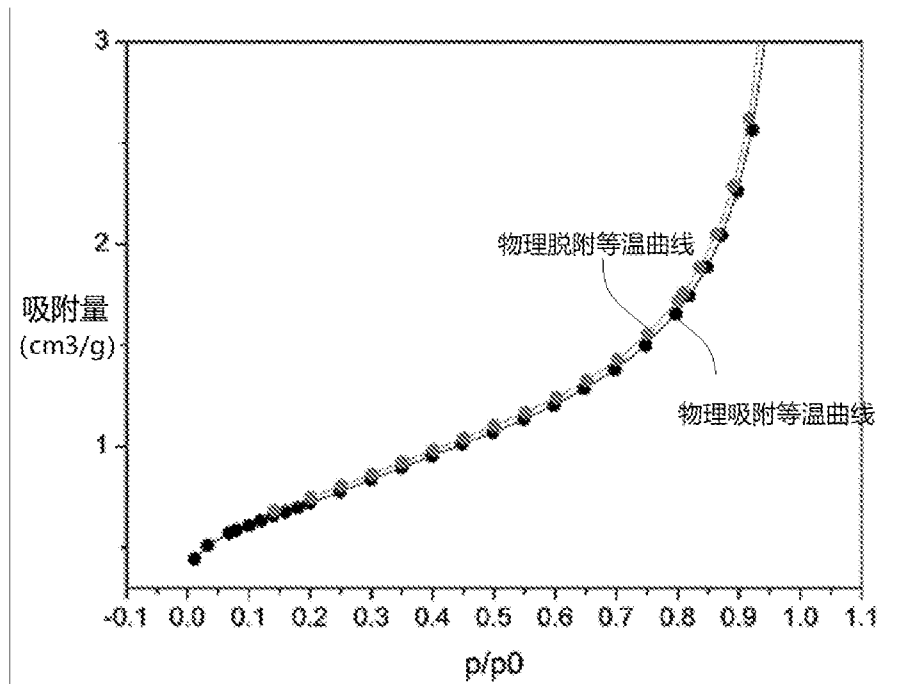


图 2

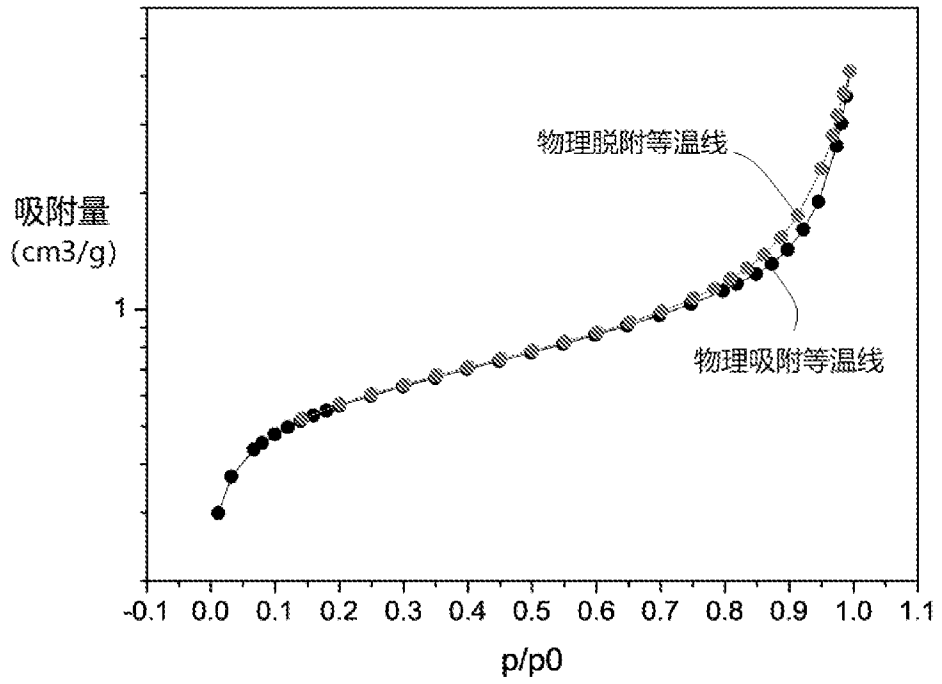


图 3

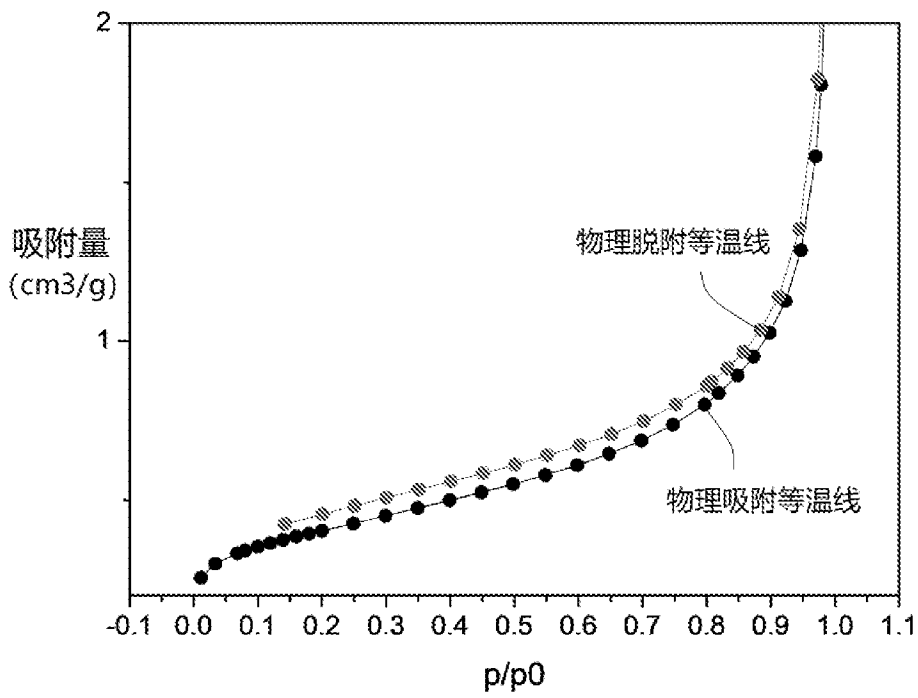


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/128547

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/48(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)		
WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 负极, 复合, 锂离子, 电池, 硅, 氧, SiO, 碳, 包覆, 物理, 吸附, 脱附, 等温线, negative w electrode, composite, lithium w ion, battery, silic+, oxygen, carbon, coat+, physical, adsorption, desorption, isotherm		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 113066985 A (BTR NEW MATERIALS GROUP CO., LTD.) 02 July 2021 (2021-07-02) claims 1-10, and description, paragraphs 3-191	1-10
Y	CN 106797026 A (SHIN-ETSU CHEMICAL CO., LTD.) 31 May 2017 (2017-05-31) description, paragraphs 30-176	1-10
Y	CN 104993102 A (CHANG'AN UNIVERSITY) 21 October 2015 (2015-10-21) description, paragraphs 8-21	1-10
Y	CN 103280560 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY BEIJING) 04 September 2013 (2013-09-04) description, paragraphs 6-23	1-10
A	US 2020044239 A1 (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 06 February 2020 (2020-02-06) entire document	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		Date of mailing of the international search report
23 January 2022		09 February 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/128547

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	113066985	A	02 July 2021	None	
CN	106797026	A	31 May 2017	US 2017288216 A1	05 October 2017
				US 10396353 B2	27 August 2019
				WO 2016056155 A1	14 April 2016
				JP 2016076449 A	12 May 2016
				JP 6312211 B2	18 April 2018
				TW 201635621 A	01 October 2016
				TW I669848 B	21 August 2019
				EP 3206244 A1	16 August 2017
				EP 3206244 A4	02 May 2018
				KR 20170057309 A	24 May 2017
				CN 106797026 B	17 April 2020
CN	104993102	A	21 October 2015	CN 104993102 B	23 October 2018
CN	103280560	A	04 September 2013	CN 103280560 B	11 November 2015
US	2020044239	A1	06 February 2020	KR 20200009401 A	30 January 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/128547

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 10/0525(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>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 负极, 复合, 锂离子, 电池, 硅, 氧, SiO, 碳, 包覆, 物理, 吸附, 脱附, 等温线, negative w electrode, composite, lithium w ion, battery, silic+, oxygen, carbon, coat+, physical, adsorption, desorption, isotherm</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>PX</td> <td>CN 113066985 A (贝特瑞新材料集团股份有限公司) 2021年7月2日 (2021 - 07 - 02) 权利要求1-10, 说明书第3-191段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106797026 A (信越化学工业株式会社) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第30-176段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104993102 A (长安大学) 2015年10月21日 (2015 - 10 - 21) 说明书第8-21段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103280560 A (北京科技大学) 2013年9月4日 (2013 - 09 - 04) 说明书第6-23段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2020044239 A1 (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2020年2月6日 (2020 - 02 - 06) 全文</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	PX	CN 113066985 A (贝特瑞新材料集团股份有限公司) 2021年7月2日 (2021 - 07 - 02) 权利要求1-10, 说明书第3-191段	1-10	Y	CN 106797026 A (信越化学工业株式会社) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第30-176段	1-10	Y	CN 104993102 A (长安大学) 2015年10月21日 (2015 - 10 - 21) 说明书第8-21段	1-10	Y	CN 103280560 A (北京科技大学) 2013年9月4日 (2013 - 09 - 04) 说明书第6-23段	1-10	A	US 2020044239 A1 (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2020年2月6日 (2020 - 02 - 06) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 113066985 A (贝特瑞新材料集团股份有限公司) 2021年7月2日 (2021 - 07 - 02) 权利要求1-10, 说明书第3-191段	1-10																		
Y	CN 106797026 A (信越化学工业株式会社) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第30-176段	1-10																		
Y	CN 104993102 A (长安大学) 2015年10月21日 (2015 - 10 - 21) 说明书第8-21段	1-10																		
Y	CN 103280560 A (北京科技大学) 2013年9月4日 (2013 - 09 - 04) 说明书第6-23段	1-10																		
A	US 2020044239 A1 (DAEGU GYEONGBUK INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 2020年2月6日 (2020 - 02 - 06) 全文	1-10																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<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1月23日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年2月9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>授权官员</p> <p>成慧明</p> <p>电话号码 010-53961291</p>																		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/128547

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	113066985	A	2021年7月2日	无			
CN	106797026	A	2017年5月31日	US	2017288216	A1	2017年10月5日
				US	10396353	B2	2019年8月27日
				WO	2016056155	A1	2016年4月14日
				JP	2016076449	A	2016年5月12日
				JP	6312211	B2	2018年4月18日
				TW	201635621	A	2016年10月1日
				TW	1669848	B	2019年8月21日
				EP	3206244	A1	2017年8月16日
				EP	3206244	A4	2018年5月2日
				KR	20170057309	A	2017年5月24日
				CN	106797026	B	2020年4月17日
CN	104993102	A	2015年10月21日	CN	104993102	B	2018年10月23日
CN	103280560	A	2013年9月4日	CN	103280560	B	2015年11月11日
US	2020044239	A1	2020年2月6日	KR	20200009401	A	2020年1月30日