

(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
2025 年 1 月 2 日 (02.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/001491 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/38 (2006.01) **H01M 4/134** (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) **H01M 10/0525** (2010.01)
H01M 4/587 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/090910

(22) 国际申请日: 2024 年 4 月 30 日 (30.04.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310786717.2 2023年6月29日 (29.06.2023) CN

(71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 易政 (YI, Zheng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。邵文龙 (SHAO, Wenlong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。苏义松 (SU, Yisong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。谢远森 (XIE, Yuansen); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京柏杉松知识产权代理事务所 (普通合伙) (PATENTSINO IP FIRM); 中国北京市朝阳区小营北路 53 号院中源科技大厦 3 号楼 4 层, Beijing 100101 (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,

CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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))。

(54) Title: SILICON-CARBON NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 硅碳负极材料及其制备方法和应用

(57) Abstract: A silicon-carbon negative electrode material, which comprises a core and a shell, wherein the core comprises a porous carbon skeleton and silicon, which is dispersed in pores of the porous carbon skeleton. Carbon nanotubes are wrapped in and dispersed in the porous carbon skeleton; the content of silicon element in the silicon-carbon negative electrode material is 25 to 55 wt%; and the shell comprises a carbon material. In a linear scanning electron microscope energy spectrum of a cross section of the silicon-carbon negative electrode material, the standard deviation of the content change of silicon element does not exceed 200 in the direction from the center to the edge of the cross section. Provided are an electrochemical device and a preparation method for the silicon-carbon negative electrode material.

(57) 摘要: 一种硅碳负极材料, 包括核体和壳体, 所述核体包括多孔碳骨架以及分散于所述多孔碳骨架的孔洞内的硅。所述多孔碳骨架内包裹并分散有碳纳米管, 在所述硅碳负极材料中, 所述硅碳负极材料中硅元素的含量为 25wt% 至 55wt%, 所述壳体包括碳材料。在所述硅碳负极材料的截面的线性扫描电镜能谱中, 沿所述截面的中心至边缘的方向, 所述硅元素的含量变化标准差不超过 200。提供一种电化学装置以及一种硅碳负极材料的制备方法。

WO 2025/001491 A1

硅碳负极材料及其制备方法和应用

本申请要求于 2023 年 6 月 29 日提交中国专利局、申请号为 202310786717.2、发明名称为“硅碳负极材料及其制备方法和应用”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。

5 技术领域

本申请涉及电化学储能领域，尤其是涉及一种硅碳负极材料及其制备方法、一种应用所述硅碳负极材料的负极极片、一种应用所述负极极片的电化学装置。

背景技术

10 锂离子电池具有体积和质量能量密度大、环境友好、工作电压高、体积小、重量轻、循环寿命长等优点，在便携式消费电子领域具有广泛的应用。随着近年来电动汽车和可移动电子设备的高速发展，人们对电池的能量密度、安全性、循环性能等相关需求越来越高，期待着综合性能全面提升的新型锂离子电池的出现；其中，能量密度、循环性能已成为亟待解决的关键技术问题，改进电极中的活性材料是解决上述问题的研究方向之一。

15 目前，石墨是应用最广泛的负极材料，它具有效率高，充放电平台稳定等优势。然而，目前的商业石墨的性能几乎开发到了极致，较低的容量以及锂枝晶安全隐患阻碍了其进一步应用。而和石墨作为负极材料相比，单质硅由于超高的理论比容量和合适的工作电压等特点，被认为是可以替代石墨的最有前途的锂电负极材料。然而，低导电性以及合金化/去合金化过程中巨大的体积膨胀，严重制约了单质硅在锂离子电池中的大规模应用。

发明内容

20 本申请提供一种能够提升导电性和降低膨胀的硅碳负极材料。

另，本申请还提供一种应用所述硅碳负极材料的负极极片以及一种应用所述负极极片的电化学装置，本申请还提供一种上述硅碳负极材料的制备方法。

25 本申请第一方面提供一种硅碳负极材料，包括核体和壳体，所述核体包括多孔碳骨架以及分散于所述多孔碳骨架的孔洞内的硅。所述多孔碳骨架内包裹并分散有碳纳米管，所述硅碳负极材料中硅元素的含量为 25wt%至 55wt%，所述壳体包括碳材料。在所述碳硅负极材料的截面的线性扫描电镜能谱中，沿所述截面的中心至边缘的方向，所述硅元素的含量变化标准差不超过 200。

30 本申请的硅碳负极材料，由于其内的碳纳米管具有良好的导电性和力学性能，因此分散于所述多孔碳骨架中的特定含量的碳纳米管一方面能够提升所述硅碳负极材料的导电性，另一方面还能够改善所述硅碳负极材料的力学性能，并束缚所述硅碳负极材料的膨胀，有利于提升结构的稳定性。而根据碳硅负极材料的截面的线性扫描电镜能谱可知在所述硅

碳负极材料中硅元素均匀分布，从而有利于进一步地提升所述硅碳负极材料的导电性和力学性能。在上述硅碳负极材料应用于电化学装置中的负极极片中时，上述硅碳负极材料导电性的提升能够改善锂在硅碳负极材料内部被捕获的概率，从而改善电化学装置的脱锂容量并提升首次充放电性能，同时碳纳米管还能够在嵌锂过程中缓解硅碳的体积膨胀，改善硅碳在充放电中的膨胀粉化和结构稳定性，从而提升其循环性能。

基于第一方面，在一些可能的实施方式中，所述硅碳负极材料的电导率为 9S/cm 至 30S/cm。在上述可能的实施方式中，特定范围内的电导率有利于保障硅碳负极材料的导电性，进一步改善应用所述硅碳负极材料的电化学装置的循环性能。

基于第一方面，在一些可能的实施方式中，所述硅碳负极材料的颗粒弹性模量为 4GPa 至 10GPa，特定范围内的颗粒弹性模量则有利于提升硅碳负极材料结构的稳定性，有利于进一步改善应用所述硅碳负极材料的电化学装置的膨胀和循环性能。

基于第一方面，在所述碳硅负极材料中，所述碳纳米管的含量为 0.2wt%至 7.0wt%，在该范围内的碳纳米管含量，能够进一步缓解嵌锂过程中硅碳的体积膨胀，且可以控制多孔碳骨架制备时形成孔的形成，降低大孔的比例，改善硅的沉积均匀性，进一步改善电化学装置的循环性能和降低电化学装置的循环膨胀率。

基于第一方面，在一些可能的实施方式中，所述硅碳负极材料满足以下条件中的至少一者：(1)所述硅碳负极材料的 X 射线衍射图谱在 20° 至 30° 的范围内具有一个特征峰，且所述特征峰的半峰宽大于 2° ；(2)所述硅碳负极材料的拉曼光谱中在 450cm^{-1} 至 500cm^{-1} 的范围内具有一个特征峰；(3)所述硅碳负极材料的粒径 $Dv50$ 为 $3\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ ，且所述硅碳负极材料的粒径 $Dv99$ 为 $3\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。

在上述可能的实施方式中，通过硅碳负极材料的 X 射线衍射图谱的特征可知所述多孔碳骨架中的孔为微孔，即所述多孔碳骨架中 90%的孔的孔径小于 2 纳米，也就是说，有利于使得在所述硅碳负极材料中嵌入所述多孔碳骨架的硅的尺寸大部分小于 2 纳米，从而有利于进一步降低所述硅碳负极材料的膨胀。通过所述硅碳负极材料的拉曼光谱的特征可知所述硅碳负极材料中硅的尺寸小且为非晶态，有利于进一步降低所述硅碳负极材料的膨胀。而特定粒径范围的所述硅碳负极材料在后续搅拌涂布等制备负极极片的加工过程更加顺畅，且便于与石墨进行搭配。

基于第一方面，在一些可能的实施方式中，所述硅碳负极材料中孔径超过 2nm 的孔的孔容大于孔径不超过 2nm 的孔的孔容。在一些可能的实施方式中，孔径超过 2nm 的孔的孔容范围为 0.04 至 0.20。在上述可能的实施方式中，由于微孔的吸附效果更好，所以硅优先在微孔中吸附并沉积，结合所述多孔碳骨架中 90%的孔的孔径小于 2 纳米的前提可知，

所述硅碳负极材料中的硅的尺寸大部分小于 2 纳米，从而有利于进一步降低所述硅碳负极材料的膨胀。

本申请的第二方面提供一种负极极片，包括集流体以及负极活性层。所述负极活性层包括负极活性材料，所述负极活性材料包括如上所述的硅碳负极材料。

5 本申请的负极极片，通过碳纳米管以及硅元素的均匀分布提高所述硅碳负极材料的导电性，能够改善锂在硅碳负极材料内部被捕获的概率，从而改善电化学装置的脱锂容量并提升首次充放电性能，同时碳纳米管还能够在嵌锂过程中缓解硅碳的体积膨胀，结合硅元素的均匀分布以改善硅碳在充放电中的膨胀粉化和结构稳定性，从而提升其循环性能。

10 基于第二方面，在一些可能的实施方式中，所述负极活性材料还包括石墨，在所述负极活性材料中，所述硅碳负极材料的含量为 5wt%至 40wt%，所述石墨的含量为 95wt%至 60wt%。

15 在上述可能的实施方式中，上述特定含量的所述硅碳负极材料能够在充分利用硅超高的理论比容量和合适的工作电压等特点的同时有效地降低硅膨胀对负极极片的影响，有利于提升负极极片的首次库伦效率、能量密度和循环性能。具体的，硅碳负极材料过高负极活性层体积膨胀明显，循环性能变差；硅碳负极材料过低则不利于提升首次库伦效率。由于石墨具有一定的柔韧性，其与硅碳负极材料配合能够缓解负极活性层体积膨胀的情况。另外，负极极片还能够充分利用硅碳负极材料和石墨两者的优势以达到较好的电化学性能。

本申请的第三方面提供一种电化学装置，包括如上所述的负极极片。

20 本申请的电化学装置，其负极极片中通过碳纳米管以及硅元素的均匀分布提高所述硅碳负极材料的导电性，能够改善锂在硅碳负极材料内部被捕获的概率，从而改善电化学装置的脱锂容量并提升首次充放电性能，同时碳纳米管还能够在嵌锂过程中缓解硅碳的体积膨胀，结合硅元素的均匀分布以改善硅碳在充放电中的膨胀粉化和结构稳定性，从而提升其循环性能。

25 本申请的第五方面提供一种如上所述的硅碳负极材料的制备方法，包括：将树脂和碳纳米管混合形成混合物并固化；将上述固化后的所述混合物碳化后并活化获得多孔碳骨架；以及对所述多孔碳骨架进行硅烷沉积形成核体后再通过烷烃形成壳体。

30 本申请的上述硅碳负极材料的制备方法，先将树脂和碳纳米管混合形成混合物固化后再碳化形成多孔骨架，便于所述碳纳米管在所述多孔骨架中的分散，从而有利于提升碳纳米管对制得的硅碳负极材料的束缚，进而缓解硅碳负极材料的体积膨胀以改善硅碳在充放电中的膨胀粉化和结构稳定性，提升其循环性能；同时，还有利于提升硅碳负极材料整体的导电性，进而改善锂在硅碳负极材料内部被捕获的概率以改善电化学装置的脱锂容量并

提升首次充放电性能。

基于第二方面，在一些可能的实施方式中，所述碳化的条件为升温至 700℃至 1100℃并保温 1 小时至 5 小时，所述活化具体为在碳化降温后通过二氧化碳、水蒸气、氢氧化钠、氢氧化钾或者磷酸进行活化。

- 5 基于第二方面，在一些可能的实施方式中，步骤“对所述多孔碳骨架进行硅烷沉积形成核体后再通过烷烃形成壳体”具体为：将所述多孔碳骨架在惰性气氛下缓慢升温至 400℃至 600℃后保温，而后将气氛切换为硅烷混合气沉积 1 小时至 20 小时，所述硅烷混合气包含质量百分含量为 2%至 20%的硅烷和 80%至 98%的惰性气体；在 500℃至 1000℃的温度下再将气氛切换为烷烃混合气保持 10 小时以形成壳体后将气氛切换为惰性气氛并降温至室温，所述烷烃混合气包含质量百分含量为 5%至 100%的烷烃和 95%至 0%的惰性气体。

具体实施方式

- 下面对本申请实施例中的技术方案进行清楚、详细地描述，显然，所描述的实施例是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。在本申请的说明书中
15 所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本申请。

下文，将详细地描述本申请的实施方式。但是，本申请可体现为许多不同的形式，并且不应解释为限于本文阐释的示例性实施方式。而是，提供这些示例性实施方式，从而使本申请透彻的和详细的向本领域技术人员传达。

进一步，当描述本申请的实施方式时使用“可”指“本申请的一个或多个实施方式”。

- 20 本文使用的专业术语是为了描述具体实施方式的目的并且不旨在限制本申请。如本文所使用，单数形式旨在也包括复数形式，除非上下文另外明确指出。应进一步理解，术语“包括”，当在本说明书中使用，指存在叙述的特征、数值、步骤、操作、要素和/或组分，但是不排除存在或增加一个或多个其他特征、数值、步骤、操作、要素、组分和/或其组合。术语“中的至少一者”、“中的至少一个”、“中的至少一种”或其他相似术语所连接的项目
25 的列表可意味着所列项目的任何组合。例如，如果列出项目 A 及 B，那么短语“A 及 B 中的至少一者”意味着仅 A；仅 B；或 A 及 B。在另一实例中，如果列出项目 A、B 及 C，那么短语“A、B 及 C 中的至少一者”意味着仅 A；或仅 B；仅 C；A 及 B(排除 C)；A 及 C(排除 B)；B 及 C(排除 A)；或 A、B 及 C 的全部。

- 30 在本申请中，参数数值之间的大于、小于或不等于设计关系，需要排除测量设备的合理误差。

本申请一实施方式提供一电化学装置，所述电化学装置包括正极极片、负极极片和隔

离膜。所述隔离膜设于所述正积极片和所述负极极片之间。所述正积极片、所述隔离膜和所述负极极片可依次交替层叠形成叠片式电极组件，或者所述正积极片、所述隔离膜和所述负极极片依次层叠后卷绕以形成卷绕式电极组件。

5 所述电化学装置还包括壳体和电解液，所述正积极片、所述负极极片、所述隔离膜和所述电解液收容于所述壳体内。所述壳体可为采用封装膜例如但不限于铝塑膜封装得到的包装袋，即所述电化学装置可为软包电池。所述壳体也可为但不限于钢壳电池、铝壳电池等现有技术中公开的壳体。

10 所述正积极片包括正极集流体和设于所述正极集流体上的正极活性层。所述正极集流体可以使用铝箔或镍箔等，也可任何现有技术中公开的复合集流体，例如但不限于前述导电箔和聚合物基底结合形成的集流体。所述正极活性层包含正极活性材料，所述正极活性材料包括可逆地嵌入和脱嵌锂离子的化合物（即，锂化插层化合物）。在一些实施例中，正极活性材料可以包括锂过渡金属复合氧化物。该锂过渡金属复合氧化物含有锂以及从钴、锰和镍中选择的至少一种元素。在一些实施例中，正极活性材料可包括但不限于钴酸锂(LiCoO_2)、锂镍锰钴三元材料(NCM)、锰酸锂(LiMn_2O_4)、镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)
15 或磷酸铁锂(LiFePO_4)中的至少一种。

所述正极活性层还包含粘合剂，用以粘结正极活性材料颗粒从而便于形成膜层，同时还能够提高正极活性层与正极集流体之间的结合力。

20 在一些实施例中，所述粘合剂可包括但不限于聚乙烯醇、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏 1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙等中的至少一种。

25 所述正极活性层还可包含导电材料，所述导电材料包括但不限于基于碳的材料、基于金属的材料、导电聚合物或其任意组合。在一些实施例中，所述基于碳的材料可包括但不限于自天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维或其任意组合。在一些实施例中，所述基于金属的材料可包括但不限于金属粉或金属纤维，例如铜、镍、铝或银。在一些实施例中，所述导电聚合物可为聚亚苯基衍生物。

30 所述负极极片包括负极集流体和设于所述负极集流体上的负极活性层。所述负极集流体可以使用铜箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔或碳基集流体等中的至少一种，也可任何现有技术中公开的复合集流体，例如但不限于前述导电箔和聚合物基底结合形成的集流体。所述负极活性层包含负极活性材料，所述负极活性材料包括硅碳负极材料。

所述硅碳负极材料包括核体和壳体，所述核体包括多孔碳骨架以及分散于所述多孔碳

骨架的孔洞内的硅。所述多孔碳骨架内包裹并分散有碳纳米管，在所述碳硅负极材料中，所述硅碳负极材料中硅元素的含量为 25wt%至 55wt%，所述壳体包括碳材料。在所述碳硅负极材料的截面的线性扫描电镜能谱中，沿所述截面的中心至边缘的方向，所述硅元素的含量变化标准差不超过 200。具体的，将硅碳负极材料颗粒用离子抛光的方法切出截面作为测试面。将切割后的硅碳负极材料转入场发射扫描电镜中并对测试面从中心向外进行线扫，记录各元素的含量分布。例如，将线扫获得的硅元素的含量数据等距离地取 100 个数据点，并对所取的 100 个数据点进行数理统计标准差分析，获得硅元素的含量变化标准差。

上述硅碳负极材料，由于其内的碳纳米管具有良好的导电性和力学性能，因此分散于所述多孔碳骨架中的特定含量的碳纳米管一方面能够提升所述硅碳负极材料的导电性，另一方面还能够改善所述硅碳负极材料的力学性能，并束缚所述硅碳负极材料的膨胀，有利于提升结构的稳定性。而根据碳硅负极材料的截面的线性扫描电镜能谱可知在所述硅碳负极材料中硅元素均匀分布。通过碳纳米管的分散以及硅元素的均匀分布能够提升所述硅碳负极材料的导电性和强度，减少锂在硅碳负极材料中的捕获，缓解硅碳负极材料的膨胀并提高应用所述负极极片的电化学装置的首次库伦效率，进而提升所述电化学装置的能量密度和循环性能。

在一些实施例中，所述硅元素的含量为 20%至 45%，可进一步降低硅碳负极材料的膨胀和改善电化学装置的循环性能。

在一些实施例中，所述硅碳负极材料的电导率为 9S/cm 至 30S/cm。在一些实施例中，所述硅碳负极材料的电导率为 11S/cm 至 25S/cm。在一些实施例中，所述硅碳负极材料的电导率为 9S/cm、11S/cm、14S/cm、20S/cm、25S/cm、30S/cm 或在上述任意两个数值所组成的范围内的值。当硅碳负极材料的电导率在上述范围内时，可保障硅碳负极材料的导电性，进一步改善电化学装置的循环性能。

在一些实施例中，所述硅碳负极材料的颗粒弹性模量为 4GPa 至 10GPa，有利于保障硅碳负极材料的机械强度以缓解内部应力，进一步降低硅碳负极材料的膨胀和改善电化学装置的循环性能。

在一些实施例中，在所述碳硅负极材料中，所述碳纳米管的含量为 0.2wt%至 7.0wt%。在一些实施例中，所述碳纳米管的含量为 1.0wt%至 6.0wt%。在一些实施例中，所述碳纳米管的含量为 0.2 wt%、1.0wt%、1.5wt%、2.5wt%、4.5wt%、6.0wt%、6.5wt%、7.0wt%或在上述任意两个数值所组成的范围内的值。在上述范围内的碳纳米管含量，有助于进一步缓解嵌锂过程中硅碳的体积膨胀，且可以控制多孔碳骨架制备时形成孔的形成，降低大孔的比例，改善硅的沉积均匀性，保证电化学装置的首次效率（即首次库伦效率），进一步

改善电化学装置的循环性能和降低电化学装置的循环膨胀率。

在一些实施例中，所述硅碳负极材料的 X 射线衍射图谱在 20° 至 30° 的范围内具有一个特征峰，且所述特征峰的半峰宽大于 2° ，即所述多孔碳骨架中的孔为微孔，所述多孔碳骨架中 90% 的孔的孔径小于 2 纳米。也就是说，有利于使得在所述硅碳负极材料中嵌入所述多孔碳骨架的硅的尺寸大部分小于 2 纳米，从而有利于进一步地降低所述硅碳负极材料的膨胀。

进一步地，所述硅碳负极材料中孔径超过 2nm 的孔的孔容大于孔径不超过 2nm 的孔的孔容。由于微孔的吸附效果更好，所以硅优先在微孔中吸附并沉积。因此，所述硅碳负极材料中的硅的尺寸大部分小于 2 纳米，从而有利于进一步地降低所述硅碳负极材料的膨胀。在一些实施例中，孔径超过 2nm 的孔的孔容范围为 0.04 至 0.20。

在一些实施例中，所述硅碳负极材料的拉曼光谱在 450cm^{-1} 至 500cm^{-1} 的范围内具有一个特征峰，即所述硅碳负极材料中硅的尺寸小且为非晶态，从而有利于进一步地降低所述硅碳负极材料的膨胀。

所述硅碳负极材料的粒径 $Dv50$ 可为 $3\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ ，且所述硅碳负极材料的粒径 $Dv99$ 可为 $3\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ ，以便于在后续与其他材料（例如粘结剂）混合搅拌涂布形成负极活性层时更加的顺畅，且易于其他材料进行混合搭配。

所述负极活性材料还可进一步地包含石墨，由于石墨具有一定的柔韧性，其与硅碳负极材料配合能够缓解负极活性层体积膨胀的情况。同时，所述石墨与所述硅碳负极材料同时作为活性材料有利于降低所述负极活性层整体的膨胀，并且还能够充分利用硅碳负极材料和石墨两者的优势以达到较好的电化学性能。

在所述负极活性材料中，所述硅碳负极材料的含量可为 5wt% 至 40wt%。进一步地，所述石墨的含量可为 95wt% 至 60wt%。

所述负极活性层还包含粘结剂，用以粘结正极活性材料颗粒从而便于形成膜层，同时还能够提高负极活性层与负极集流体之间的结合力。

在一些实施例中，所述粘结剂可包括但不限于聚乙烯醇、羟丙基纤维素、二乙酰基纤维素、聚氯乙烯、羧化的聚氯乙烯、聚氟乙烯、含亚乙基氧的聚合物、聚乙烯吡咯烷酮、聚氨酯、聚四氟乙烯、聚偏 1,1-二氟乙烯、聚乙烯、聚丙烯、丁苯橡胶、丙烯酸(酯)化的丁苯橡胶、环氧树脂或尼龙等。

所述负极活性层还可包括导电材料，所述导电材料包括但不限于基于碳的材料、基于金属的材料、导电聚合物或其任意组合。在一些实施例中，所述基于碳的材料可包括但不限于自天然石墨、人造石墨、碳黑、乙炔黑、科琴黑、碳纤维或其任意组合。在一些实

施例中,所述基于金属的材料可包括但不限于金属粉或金属纤维,例如铜、镍、铝或银。
在一些实施例中,所述导电聚合物可为聚亚苯基衍生物。

所述隔离膜包括具有多孔结构的膜层,其材质包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰亚胺或芳纶中的至少一种。例如,所述隔离膜可为
5 聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜等。

所述电解液的状态可以是凝胶态、固态和液态中的一种或多种。在一些实施例中,所述液态电解液包括锂盐和有机溶剂。锂盐可选自但不限于六氟磷酸锂(LiPF₆)、四氟硼酸锂(LiBF₄)、六氟砷酸锂(LiAsF₆)、高氯酸锂(LiClO₄)、四苯硼酸锂(LiB(C₆H₅)₄)、甲磺酸锂
10 (LiCH₃SO₃)、双氟磺酰亚胺锂(LiFSI)、双三氟甲烷磺酰亚胺锂(LiTFSI)、三氟甲磺酸锂(LiCF₃SO₃)、双(三氟甲基磺酰)亚胺锂(LiN(SO₂CF₃)₂)、三(三氟甲基磺酰)甲基锂(LiC(SO₂CF₃)₃)、二草酸硼酸锂(LiBOB)和二氟磷酸锂(LiPO₂F₂)中的一种或多种。例如,锂盐选用 LiPF₆,因为它可以给出高的离子导电率并改善循环特性。有机溶剂可为碳酸酯化合物、羧酸酯化合物、醚化合物、腈化合物、其它有机溶剂或它们的组合。碳酸酯化合物的实例包括但不限于碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲
15 丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)、碳酸甲乙酯(MEC)、碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸乙烯基亚乙酯(VEC)、碳酸氟代亚乙酯(FEC)、碳酸 1,2-二氟亚乙酯、碳酸 1,1-二氟亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸 1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸 1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸 1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟-2-甲基亚
20 乙酯、碳酸三氟甲基亚乙酯或其组合。

将上述电化学装置应用于电子装置中,以为所述电子装置中其他电子元件进行供电。由于上述电化学装置中的硅碳负极材料有利于提升循环性能和能量密度,因此有利于所述电子装置提升使用寿命。所述电子装置可包括但不限于笔记本电脑、笔输入型计算机、
25 移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携 CD 机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

本申请还提供一种硅碳负极材料的制备方法,其包括以下步骤:

30 步骤 S1,将树脂和碳纳米管混合形成混合物并固化。

形成混合物的方式包括但不限于球磨。混合时还可另外加入有机溶剂,从而便于将

碳纳米管进行分散。上述固化即将混合物干燥定型，应用现有技术中常用的固化条件即可，在此不进行赘述。

步骤 S2，将上述固化后的所述混合物碳化后并活化获得多孔碳骨架。

5 具体的，将固化后的所述混合物在惰性气氛（例如但不限于氮气气氛）下升温至 700℃ 至 1100℃ 碳化 1 小时至 5 小时，待降温至室温后活化形成多孔碳骨架。所述活化可通过二氧化碳、水蒸气对碳化后的结构进行活化，也可通过碱刻蚀或者酸刻蚀对活化后的结构进行活化。所述碱刻蚀通常可为利用氢氧化钠或者氢氧化钾进行刻蚀，所述酸刻蚀通常可为利用磷酸进行刻蚀。

10 步骤 S3，对所述多孔碳骨架进行硅烷沉积形成核体后再通过烷烃形成碳包覆层的壳体包覆所述核体。

具体的，将所述多孔碳骨架在惰性气氛（例如但不限于氩气气氛）下缓慢升温至 400℃ 至 600℃ 后，将气氛切换为硅烷混合气沉积 1 小时至 20 小时形成核体。其中，缓慢升温的升温速率可为但不限于 0.5℃/min 至 5℃/min，所述硅烷混合气包含质量百分含量为 2% 至 20% 的硅烷和 80% 至 98% 的惰性气体（例如但不限于氩气）。

15 而后在 500℃ 至 1000℃ 的温度下再将气氛切换为烷烃混合气保持 2 小时至 20 小时以形成包覆所述核体的碳包覆层的壳体后将气氛切换为惰性气氛（例如但不限于氮气气氛）并降温至室温，最终获得所述硅碳负极材料。其中，所述烷烃混合气包含质量百分含量为 5% 至 100% 的烷烃（例如但不限于乙炔）和 0% 至 95% 的惰性气体（例如但不限于氩气）。

20 实施例 1

负极极片的制备：

1) 硅碳负极材料的制备：将线性酚醛树脂 (RF)：乌洛托品 (HMT)：碳纳米管 (CNTs) 按重量比例（记载于表 1）混合形成混合物，混合方式为球磨，且球磨转速为 500r/min，球磨时间为 6h。将颜色为暗黑色的球磨后的混合物升温至 130℃ 并保温 10h 进行固化。将
25 固化后的混合物转移至箱式炉中，并在氮气气氛下升温至 900℃ 碳化 2h，而后降温后转入回转炉中在二氧化碳气氛下活化 9h 获得多孔碳骨架。多孔碳骨架继续在氩气气氛下以 2℃/min 的速度升温至 500℃ 后，将气氛切换为硅烷混合气（按质量百分含量计，20% 的硅烷和 80% 的氩气），在 500℃ 条件下沉积 10h 形成核体，再将气氛切换为乙炔混合气（按质量百分含量计，20% 的乙炔和 80% 的氩气）继续在 500℃ 沉积 10h 后切换为氮气，而后降
30 温至室温 25℃ 获得硅碳负极材料。

2) 以重量比为 80:20 的石墨和上述硅碳负极材料的混合物作为负极活性材料，将所述

负极活性材料、丁苯橡胶（SBP）和羧甲基纤维素钠（CMC）按重量比 97:2:1 在适量的去离子水中充分搅拌混合，使其形成均匀的负极浆料，其中负极浆料的固含量为 40wt%。将此浆料涂覆于负极集流体铜箔上，在 85℃下烘干，然后经过冷压、裁片、分切后，在 120℃的真空条件下干燥 12 小时，得到负极极片。

5 正积极片的制备：将正极活性材料钴酸锂（LiCoO₂）、导电炭黑 Super P 和聚偏二氟乙烯（PVDF）按重量比 97:1.4:1.6 在适量的 N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶剂中充分搅拌混合，使其形成均匀的正极浆料，其中正极浆料的固含量为 72wt%。将此浆料涂覆于正极集流体铝箔上，在 85℃下烘干，然后经过冷压、裁片、分切后，在 85℃的真空条件下干燥 4 小时，得到正积极片。

10 电解液的制备：在干燥的氩气气氛手套箱中，将碳酸乙烯酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）按照质量比为 EC:EMC:DEC=30:50:20 混合均匀，然后加入锂盐 LiPF₆，混合均匀后获得电解液，在所述电解液中，LiPF₆的质量百分含量为 12.5%。

隔离膜的制备：以 7 微米厚的聚乙烯（PE）多孔聚合物薄膜作为隔离膜。

15 锂离子电池的制备：将上述正积极片、上述隔离膜、上述负极极片依次层叠卷绕并焊接极耳后置于铝塑膜包装袋中。而后注入电解液，并经过真空封装、静置、化成、整形、容量测试等工序，获得软包锂离子电池。

实施例 2-12 以及对比例 1-3 的锂离子电池的制备具体步骤参照实施例 1，不同之处可从表 1 中获知。

表 1

组别	RF:HMT:CNT	碳化温度/℃	碳化时间/h	活化温度/℃	活化时间/h	硅烷沉积温度/℃	硅烷沉积时间/h	乙炔沉积温度/℃	乙炔沉积时间/h
实施例 1	94:6:0.25	900	2	900	9	500	10	500	10
实施例 2	94:6:0.5	900	2	900	9	500	10	500	10
实施例 3	94:6:1	900	2	900	9	500	10	500	10
实施例 4	94:6:2	900	2	900	9	500	10	500	10
实施例 5	92:8:1	900	2	900	9	500	10	500	10
实施例 6	90:10:1	900	2	900	9	500	10	500	10
实施例 7	94:6:2	900	2	900	9	500	3.5	500	10
实施例 8	94:6:2	900	2	900	9	500	5	500	10
实施例 9	94:6:2	900	2	900	9	500	6.5	500	10
实施例 10	94:6:2	900	2	900	9	500	8	500	10

实施例 11	94:6:2	900	2	900	9	500	12	500	10
实施例 12	94:6:4	900	2	900	9	500	10	500	10
对比例 1	94:6:0	900	2	900	9	500	10	500	10
对比例 2	94:6:2	900	2	900	9	500	2	500	10
对比例 3	94:6:2	900	2	900	9	500	15	500	10

对上述各个实施例和各个对比例的负极极片形成的纽扣电池进行锂离子电池的首次效率测试，具体的测试方法如下：取相应实施例或对比例制得的单面涂覆的负极极片，将其裁切成面积大小为 1.54cm² 后作为工作电极，之后以锂片作为对电极，以多孔聚乙烯膜作为隔膜，注入电解液后组装得到纽扣电池；将纽扣电池先分别以 0.05C/50μA/20μA 三阶段小电流放电至 0V 后，记录纽扣电池的首次放电容量；再以 0.1C 恒流充电至 2.0V，记录纽扣电池的首次充电容量。首次效率=首次充电容量/首次放电容量×100%；所述负极活性材料在 0V 至 2.0V 的首次可逆克容量=纽扣电池的首次充电容量/负极活性材料的质量。所述电解液包含质量百分含量为 12.5%的锂盐 LiPF₆，溶剂由碳酸乙烯酯（EC）和碳酸二乙酯（DEC）按照质量比 1:1 混合得到。其中，经测试所得的各实施例和对比例对应的纽扣电池的首次效率记载于表 2 中。

—12—

PP242068PCT

表 2

	硅元素的含量	碳纳米管的含量	颗粒弹性模量 Gpa	电导率 S cm	Dx50 μm	球形度	硅元素的含量变化 标准差	Raman特征 峰位置	XRD特征 峰位置	XRD特征 峰的半峰 宽	孔径超过 2nm的孔的 孔容	孔径不超过 2nm的孔 的孔容	首次效率	25℃循环圈 数（90%容量保持率）	-15℃循环圈 数（80%容量保持率）	满充电池 膨胀率
实施例1	45%	0.59%	4.9	9.1	15	0.4	170	490	27	9.6	0.05	0.015	89.0%	740	600	9.5%
实施例2	45%	1.20%	5.3	11.8	13	0.5	162	490	26.8	9.5	0.06	0.02	90.0%	780	620	8.5%
实施例3	45%	2.34%	5.5	19.1	9	0.5	159	490	26.5	9.2	0.062	0.022	91.5%	810	630	8.1%
实施例4	45%	4.68%	6.8	23.4	12	0.5	170	490	26.3	9.1	0.06	0.03	93.0%	820	700	7.6%
实施例5	45%	2.34%	5.9	16.9	12	0.5	141	490	26.1	8.3	0.065	0.039	92.0%	790	660	
实施例6	45%	2.34%	5.1	15.7	11	0.5	159	490	26.6	7.9	0.07	0.023	91.0%	783	650	
实施例7	25%	6.58%	5	16.1	12	0.5	200	490	24.9	7.2	0.09	0.08	88.0%	910	612	
实施例8	30%	5.96%	5.5	18.5	12	0.5	199	490	25.6	7.6	0.07	0.05	88.5%	899	641	
实施例9	35%	5.53%	5.8	19.9	12	0.5	185	490	26.3	7.9	0.062	0.033	89.3%	888	618	
实施例10	40%	5.11%	6.3	22.8	12	0.5	178	490	26.5	8	0.07	0.029	91.1%	850	609	
实施例11	50%	4.26%	6.9	24.1	12	0.5	154	490	26.8	8.2	0.06	0.03	93.4%	760	550	
实施例12	45%	9.36%	6.9	23.9	11	0.5	149	490	25.8	8.2	0.05	0.06	87.0%	820	700	
对比例1	45%	0.00%	3.8	6	18	0.4	198	490	27.1	10	0.06	0.03	88.0%	700	500	1
对比例2	20%	6.81%	4.1	9	12	0.5	259	490	24	7.1	0.1	0.15	85.0%	612	489	1
对比例3	60%	3.40%	6.1	15	12	0.5	132	500	27.8	8	0.04	0.04	94.0%	520	390	2

对上述各个实施例和对比比例的硅碳负极材料进行扫描电镜线扫元素分析，具体方法如下：将相应实施例或对比比例制得的负极极片用离子抛光的方法切出截面，然后将切出的碳硅负极材料的截面作为待测样品的测试面，转入场发射扫描电镜中并在聚焦后进行测试。测试时从颗粒的中心向外进行线扫，测试碳硅负极材料中的硅元素，并记录硅元素的含量分布，而后将扫描的值进行方差分析，获得标准差，并记载于表 2 中。

对上述各个实施例和对比比例的硅碳负极材料进行硅元素的含量测试和碳纳米管的含量测试。

其中，通过 ICP（电感耦合等离子光谱发生仪）表征测试硅碳负极材料中的硅含量。

碳纳米管含量测试的具体方法如下：首先根据对比比例 1 所加入的 RF 和 HMT 的总量和得到的多孔碳骨架的重量，计算出 RF+HMT 在混料/固化/碳化/和活化过程的收率，记为 d%；然后记录其他实施例中 RF+HMT+CNTs 在混料/固化/碳化/和活化过程的收率，记为 e%；那么 CNTs 在实施例多孔碳骨架中的比例为 $f\% = (e-d)/e \times 100\%$ ，其余多孔碳骨架组分为 $g\% = 1-f\%$ ；则在实施例硅碳负极材料中的 CNTs 含量为 $h\% = f/(f+g+b) \times 100\%$ ，并记载于表 2 中，其余多孔碳骨架的组分的含量为 $i\% = 1-h\%-b\%$ 。

对各实施例和对比比例的硅碳负极材料进行电导测试，具体的测试方法如下：采用粉末电导率仪（型号为 FT-8100）测试硅碳负极材料粉末的电导率，基于四探针测试原理，参照标准 GB/T1552-1995。使用已知量的硅碳负极材料粉体，在液压动力下压缩体积至设定压力值或压强，在线测量硅碳负极材料粉体的电导率，并记录数据于表 2 中。

对各实施例和对比比例的硅碳负极材料进行颗粒强度测试，具体测试方法如下：采用纳米压痕仪（型号为 Hysitron TI 950）测试硅碳负极材料单个颗粒的硬度与弹性模量，测试标准为 JB/T 12721-2016。在测试前，将硅碳负极材料粉末分散于环氧树脂中固化，通过离子抛光法将固化后的树脂切开，使用纳米探针对单个颗粒施压，监控颗粒表面压痕深度，换算出颗粒的弹性模量。同一个样品平行测试五个颗粒弹性模量后取平均值，从而获得硅碳负极材料的颗粒弹性模量记载于表 2 中。

对各实施例和对比比例的软包锂离子电池进行循环性能测试和电池满充膨胀率测试。

其中，循环性能测试的具体方法如下：以 0.7C 恒流充电到 4.4V，恒压充电到 0.025C，静置 5 分钟后以 0.5C 放电到 3.0V。以此步骤得到的容量为初始容量，进行 0.7C 充电/0.5C 放电进行循环测试，以每一步的容量与初始容量做比值，得到容量衰减曲线。以 25℃ 循环截至到容量保持率为 90% 的圈数（记载于表 2 中）记为电池的室温循环性能，以 45℃ 循环截至到容量保持率为 80% 的圈数（记载于表 2 中）记为电池的高温循环性能，通过比较上述两种情况下的循环圈数比较材料的循环性能。

电池满充膨胀率测试的具体方法如下：用螺旋千分尺测试半充(50%充电状态(SOC))时新鲜软包锂离子电池的厚度，循环至 400 圈时，电池处于满充(100%SOC)状态下，再用螺旋千分尺测试此时电池的厚度，与初始半充(50%SOC)时新鲜电池的厚度对比，即可得此时满充(100%SOC)电池膨胀率并记载于表 2 中。

5 颗粒尺寸测试：

在 50ml 洁净烧杯中加入约 0.02g 硅碳负极材料粉末样品，加入约 20ml 去离子水，再滴加 3 滴 1%的表面活性剂，使硅碳负极材料粉末完全分散于水中，使用 120W 超声清洗机中超声 5 分钟，利用 MasterSizer 2000 测试其颗粒尺寸。

Raman 测试

10 将硅碳负极材料装载于平整的载玻片上进行 Raman 测试，测试范围为 100cm^{-1} 至 1200cm^{-1} ；测试完成后，关注 450cm^{-1} 至 550cm^{-1} 范围内的特征峰，取峰值最大点为该峰的峰位置，取一半峰值处横坐标的差值的 1/2 为该峰的半峰宽。

XRD 测试

15 将硅碳负极材料装载于载样台上进行粉末 XRD 测试，测试范围为 10° 至 90° ，扫描速度为 $5^\circ/\text{min}$ ；测试完成后，关注 15° 至 35° 范围内的特征峰，取峰值最大点为该峰的峰位置，取一半峰值处横坐标的差值的 1/2 为该峰的半峰宽。

孔容的确定/测试方法

硅碳负极材料的孔容的测试采用 N_2 气体吸附方法测定，获得吸附/脱附数据后用 NRDFIT 模型进行孔结构拟合，分别获得 $<2\text{nm}$ 和 $>2\text{nm}$ 的孔容数据。

20 由表 1 和表 2 记载的数据可知，尤其是对比例 1 和其他实施例对比而言，加入碳纳米管后所述硅碳负极材料的强度得以提升，因此缓冲电池体积膨胀的能力得以提升，进而有利于提升电池的循环性能。此外，加入碳纳米管后所述硅碳负极材料的电导率也得以提升，使得硅碳负极材料的电子扩散能力得以改善，锂离子在硅碳内部被捕获 (trapping) 的几率得以降低，从而使得其首次效率得以提升，能量密度得以提升。当碳纳米管含量过高容易
25 影响首充效率，具体的，碳纳米管含量过高，在形成多孔碳骨架时形成孔的形成，容易使得大孔的比例过高，使得后续硅不易沉积，导致最终产品的比表面积增加，从而使得电化学装置中 SEI 成膜增加，进而影响首充效率。同样的，对比例 2 中硅含量过低，使得多孔碳骨架中的孔的填充不足，导致最终产品的比表面积增加，从而使得电化学装置中 SEI 成膜增加，进而影响首充效率。而由对比例 3 和其他实施例对比而言可知，硅碳负极材料中
30 硅含量过高，碳纳米管的束缚能力有限，电池膨胀严重，导致循环性能变差。

以上所揭露的仅为本申请较佳实施方式而已，当然不能以此来限定本申请，因此依本

申请所作的等同变化，仍属本申请所涵盖的范围。

权 利 要 求

1. 一种硅碳负极材料，其中，包括核体和壳体，所述核体包括多孔碳骨架以及分散于所述多孔碳骨架的孔洞内的硅，所述多孔碳骨架内包裹并分散有碳纳米管，在所述碳硅负极材料中，所述硅碳负极材料中硅元素的含量为 25wt% 至 55wt%，所述壳体包括碳材料；

5 在所述碳硅负极材料的截面的线性扫描电镜能谱中，沿所述截面的中心至边缘的方向，所述硅元素的含量变化标准差不超过 200。

2. 如权利要求 1 所述的硅碳负极材料，其中，所述硅碳负极材料的电导率为 9S/cm 至 30S/cm，和/或所述硅碳负极材料的颗粒弹性模量为 4GPa 至 10GPa。

10 3. 如权利要求 1 或 2 所述的硅碳负极材料，其中，所述碳纳米管的含量为 0.2wt% 至 7wt%。

4. 如权利要求 1 至 3 中任一项所述的硅碳负极材料，其中，所述硅碳负极材料满足以下条件中的至少一者：

(1) 所述硅碳负极材料的 X 射线衍射图谱在 20° 至 30° 的范围内具有一个特征峰，且所述特征峰的半峰宽大于 2° ；

15 (2) 所述硅碳负极材料的拉曼光谱中在 450cm^{-1} 至 500cm^{-1} 的范围内具有一个特征峰；

(3) 所述硅碳负极材料的粒径 D_{v50} 为 $3\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ ，且所述硅碳负极材料的粒径 D_{v99} 为 $3\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。

5. 如权利要求 1 至 4 中任一项所述的硅碳负极材料，其中，所述硅碳负极材料中孔径超过 2nm 的孔的孔容大于孔径不超过 2nm 的孔的孔容。

20 6. 一种电化学装置，包括正极极片、负极极片和隔离膜，所述负极极片包括负极集流体和负极活性层，所述负极活性层包括负极活性材料，其中，所述负极活性材料包括如权利要求 1 至 5 中任一项所述的硅碳负极材料。

7. 如权利要求 6 所述的电化学装置，其中，所述负极活性材料还包括石墨，在所述负极活性材料中，所述硅碳负极材料的含量为 5wt% 至 40wt%，所述石墨的含量为 95wt% 至 25 60wt%。

8. 一种制备如权利要求 1 所述的硅碳负极材料的制备方法，包括：
将树脂和碳纳米管混合形成混合物并固化；
将上述固化后的所述混合物碳化后并活化获得多孔碳骨架；以及
对所述多孔碳骨架进行硅烷沉积形成核体后再通过烷烃形成壳体。

30 9. 如权利要求 8 所述的硅碳负极材料的制备方法，其中，所述碳化的条件为升温至

700℃至 1100℃并保温 1 小时至 5 小时，所述活化具体为在碳化降温后通过二氧化碳、水蒸气、氢氧化钠、氢氧化钾或者磷酸进行活化。

10. 如权利要求 8 或 9 所述的硅碳负极材料的制备方法，其中，步骤“对所述多孔碳骨架进行硅烷沉积形成核体后再通过烷烃形成壳体”具体为：

- 5 将所述多孔碳骨架在惰性气氛下缓慢升温至 400℃至 600℃后保温，而后将气氛切换为硅烷混合气沉积 1 小时至 20 小时，所述硅烷混合气包含质量百分含量为 2%至 20%的硅烷和 80%至 98%的惰性气体；在 500℃至 1000℃的温度下再将气氛切换为烷烃混合气保持 10 小时以形成壳体后将气氛切换为惰性气氛并降温至室温，所述烷烃混合气包含质量百分含量为 5%至 100%的烷烃和 0%至 95%的惰性气体。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/090910

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/134(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) IPC: 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) CNKI, CJFD, CNTXT, ENTXT, ENTXTC, VEN, VCN: 沉积, 多孔, 多孔碳, 多孔炭, 酚醛, 负极, 硅, 硅烷, 核, 聚合物, 包裹, 包裹, 分布, 聚乙烯醇, 壳, 孔, 孔径, 模量, 纳米, 纳米管, 碳化, 碳纳米管, 碳源, 炭化, 炭纳米管, 乙炔, CNT, SiH4, deposition, silicon, porous carbon, phenolic resin, negative electrode, core, shell, polymer, pore size, pore volume, coat+, carbon nanotube, silane, modulus, carbon source, carbonization		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 115986085 A (SICHUAN WUKEJINGUI NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 April 2023 (2023-04-18) see embodiment 1	1-2, 8-10
Y	CN 115986085 A (SICHUAN WUKEJINGUI NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 April 2023 (2023-04-18) see embodiment 1	3-7
Y	CN 114447304 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 May 2022 (2022-05-06) see description, paragraphs [0012]-[0053]	3-7
Y	CN 113964307 A (JIANGSU E-ONTECH CO., LTD.) 21 January 2022 (2022-01-21) see claims 1-10	1-10
Y	CN 114420998 A (DONGGUAN AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) 29 April 2022 (2022-04-29) see claims 1-11	1-10
☒ 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 “D” document cited by the applicant in the international application “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 04 June 2024		Date of mailing of the international search report 02 July 2024
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/090910

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 114975945 A (LUOYANG LIANCHUANG LITHIUM ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 August 2022 (2022-08-30) see claims 1-10	1-10
Y	CN 115663131 A (YUNNAN LICHEN NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 31 January 2023 (2023-01-31) see claims 1-11	1-10
Y	CN 115911292 A (BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD. et al.) 04 April 2023 (2023-04-04) see claims 1-12	1-10
A	WO 2022193123 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) 22 September 2022 (2022-09-22) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/090910

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	115986085	A	18 April 2023	None	
CN	114447304	A	06 May 2022	None	
CN	113964307	A	21 January 2022	None	
CN	114420998	A	29 April 2022	None	
CN	114975945	A	30 August 2022	None	
CN	115663131	A	31 January 2023	None	
CN	115911292	A	04 April 2023	None	
WO	2022193123	A1	22 September 2022	None	

A. 主题的分类

H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/587(2010.01)i; H01M 4/134(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)

IPC: 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))

CNKI,CJFD,CNTEXT,ENTXT,ENTXTC,VEN,VCN:沉积,多孔,多孔碳,多孔炭,酚醛,负极,硅,硅烷,核,聚合物,包覆,包裹,分布,聚乙烯醇,壳,孔,孔径,模量,纳米,纳米管,碳化,碳纳米管,碳源,炭化,炭纳米管,乙炔,CNT,SiH4,deposition,silicon,porous carbon,phenolic resin,negative electrode,core,shell,polymer,pore size,pore volume,coat+,carbon nanotube,silane,modulus,carbon source,carbonization

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 115986085 A (四川物科金硅新材料科技有限责任公司) 2023年4月18日 (2023 - 04 - 18) 参见实施例1	1-2、8-10
Y	CN 115986085 A (四川物科金硅新材料科技有限责任公司) 2023年4月18日 (2023 - 04 - 18) 参见实施例1	3-7
Y	CN 114447304 A (蜂巢能源科技股份有限公司) 2022年5月6日 (2022 - 05 - 06) 参见说明书第[0012]-[0053]段	3-7
Y	CN 113964307 A (江苏载驰科技股份有限公司) 2022年1月21日 (2022 - 01 - 21) 参见权利要求1-10	1-10
Y	CN 114420998 A (东莞新能源科技有限公司) 2022年4月29日 (2022 - 04 - 29) 参见权利要求1-11	1-10
Y	CN 114975945 A (洛阳联创锂能科技有限公司) 2022年8月30日 (2022 - 08 - 30) 参见权利要求1-10	1-10

☒ 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

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“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

2024年6月4日

国际检索报告邮寄日期

2024年7月2日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

王海

电话号码 (+86) 010-53962202

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

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 115663131 A (云南锂宸新材料科技有限公司) 2023年1月31日 (2023 - 01 - 31) 参见权利要求1-11	1-10
Y	CN 115911292 A (贝特瑞新材料集团股份有限公司等) 2023年4月4日 (2023 - 04 - 04) 参见权利要求1-12	1-10
A	WO 2022193123 A1 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 2022年9月22日 (2022 - 09 - 22) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/090910

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	115986085	A	2023年4月18日	无	
CN	114447304	A	2022年5月6日	无	
CN	113964307	A	2022年1月21日	无	
CN	114420998	A	2022年4月29日	无	
CN	114975945	A	2022年8月30日	无	
CN	115663131	A	2023年1月31日	无	
CN	115911292	A	2023年4月4日	无	
WO	2022193123	A1	2022年9月22日	无	