

(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
2024 年 9 月 12 日 (12.09.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/183545 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) **H01M 4/38** (2006.01)

国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道
209号, Guangdong 519180 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/078274

(74) 代理人: 北京布瑞知识产权代理有限公司
(**BEIJING BRIGHT IP AGENCY CO., LTD.**); 中国北
京市昌平区七北路42号院3号楼12层3单
元1202, Beijing 102200 (CN)。

(22) 国际申请日: 2024 年 2 月 23 日 (23.02.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310199614.6 2023年3月4日 (04.03.2023) CN

(71) 申请人: 珠海冠宇电池股份有限公司 (**ZHUHAI
COSMX BATTERY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东
省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209
号, Guangdong 519180 (CN)。

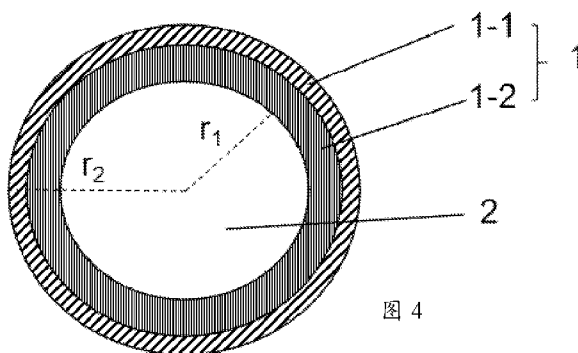
(72) 发明人: 李瑞年 (**LI, Ruinian**); 中国广东省珠海
市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong
519180 (CN)。薛佳宸 (**XUE, Jiachen**); 中国广东
省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号,
Guangdong 519180 (CN)。汪辉 (**WANG, Hui**); 中

(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,

(54) **Title:** NEGATIVE ELECTRODE MATERIAL, NEGATIVE ELECTRODE SHEET, AND BATTERY

(54) 发明名称: 负极材料、负极片和电池



$$\omega \leq \frac{a^3}{1.05 \times (1 - a^3)} \quad (1)$$

(57) **Abstract:** The present disclosure relates to the field of batteries, and in particular, to a negative electrode material, a negative electrode sheet comprising the negative electrode material, and a battery comprising the negative electrode material. The negative electrode material comprises silicon-carbon particles; the silicon-carbon particles each have a hollow structure; the hollow structure comprises a cavity and a housing surrounding the cavity; the housing comprises a silicon-carbon layer; and the mass content ω of silicon in the silicon-carbon particles and the ratio a of the radius of the cavity to the radius of the silicon-carbon particles satisfy equation (1). The negative electrode material of the present disclosure comprises silicon-carbon particles having a hollow structure, and the mass content of silicon in the silicon-carbon particles and the ratio of the radius of the cavity to the radius of the silicon-carbon particles meet a specific relationship, such that the negative electrode material can effectively relieve the expansion of a silicon material in a battery cycle process, the cycle performance of the battery is improved, and the conductivity of the negative electrode material can be effectively improved.

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))。

(57) 摘要: 本公开涉及电池领域，具体涉及负极材料、包括该负极材料的负极片以及包括该负极材料的电池。所述负极材料包括硅碳颗粒，所述硅碳颗粒具有中空结构，所述中空结构包括空腔和围绕所述空腔的外壳，所述外壳包括硅碳层；所述硅碳颗粒中硅的质量含量 ω 与所述空腔的半径占所述硅碳颗粒的半径的比值 a 满足式(1)。本公开的负极材料包括具有中空结构的硅碳颗粒，所述硅碳颗粒中硅的质量含量与所述空腔的半径占所述硅碳颗粒的半径的比值具有特定的关系，使得所述负极材料可以有效缓解硅材料在电池循环过程中的膨胀，提升电池的循环性能，并且可以有效提高负极材料的导电性。

负极材料、负极片和电池

技术领域

本公开涉及电池领域，具体涉及负极材料、包括该负极材料的负极片以及包括该负极材料的电池。

背景技术

随着锂离子电池技术的迅速发展，锂离子电池在笔记本电脑、智能手机等便携式移动电子设备上的应用越来越广泛，人们对电池能量密度的要求也越来越高。

目前，石墨掺混硅负极作为电池能量密度提升的主要措施，但是，硅材料导电性差，且循环过程中的体积膨胀较大。通常，将其与碳复合形成硅碳材料，来缓解体积膨胀，提高导电性，提高电池的循环性能，但未有明显改善。

因此，发现一种兼顾能量密度和循环性能的电池是十分重要的。

发明内容

本公开的目的在于克服现有技术存在的上述问题，提供一种负极材料、包括该负极材料的负极片以及包括该负极材料的电池。本公开的负极材料包括具有中空结构的硅碳颗粒，该硅碳颗粒中硅的质量含量与中空结构的空腔半径占所述硅碳颗粒的半径的比值具有特定的关系，使得所述负极材料可以有效缓解硅材料在电池循环过程中的膨胀，提升电池的循环性能，并且可以有效提高负极材料的导电性。

本公开第一方面提供了一种负极材料，所述负极材料包括硅碳颗粒，所述硅碳颗粒具有中空结构，所述中空结构包括空腔和围绕所述空腔的外壳，所述外壳包括硅碳层；所述硅碳颗粒中硅的质量含量 ω （单位：%）与所述空腔的半径占所述硅碳颗粒的半径的比值 a （单位：%）满足

$$\omega \leq \frac{a^3}{1.05 \times (1 - a^3)}。$$

本公开第二方面提供了一种负极片，所述负极片包括本公开第一方面所述的

负极材料。

本公开第三方面提供了一种电池，所述电池包括本公开第一方面所述的负极材料和/或本公开第二方面所述的负极片。

通过上述技术方案，本公开与现有技术相比至少具有以下优势：

(1) 本公开的负极材料包括具有中空结构的硅碳颗粒，该中空结构可以缓解硅的膨胀；

(2) 本公开的负极材料包括硅碳颗粒，该硅碳颗粒包括外壳以及由该外壳围绕形成的空腔，所述硅碳颗粒中硅的质量含量与所述空腔的半径占所述硅碳颗粒的半径的比值具有特定的关系，能够进一步缓解硅的体积膨胀。

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

附图说明

图 1 所示为本公开中所述中空结构的示意图。

图 2 所示为本公开一实例中所述硅碳颗粒的能谱元素分布图。

图 3 所示为本公开一实例中所述硅碳颗粒的 XRD 图谱与一对比例中硅碳材料的 XRD 图谱的对比图。

图 4 所示为本公开中所述中空结构的示意图。

图 5 所示为本公开实施例 1 制备得到的硅碳颗粒的 SEM 镜图。

图 6 所示为本公开对比例 1 制备得到的硅碳材料的 SEM 镜图。

图 7 所示为本公开实施例 1 中制备得到的硅碳颗粒的能谱元素分布图的点扫结果。

图 8 所示为本公开实施例 5 中制备得到的硅碳颗粒的能谱元素分布图的点扫结果。

具体实施方式

以下对本公开的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是，此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本公开，并不用于限制本公开。

本公开第一方面提供了一种负极材料，所述负极材料可以包括硅碳颗粒，所述硅碳颗粒具有中空结构，所述中空结构可以包括空腔和围绕所述空腔的外壳。如图1所示为本公开中所述中空结构的示意图，在图1中，所述中空结构包括空腔2和围绕所述空腔2的外壳1（其中，图1中虚线标出的 r_1 和 r_2 分别表示空腔的半径和硅碳颗粒的半径）。

在本公开中，所述外壳可以包括硅碳层。

在一实例中，所述外壳为硅碳层。

在本公开中，所述硅碳颗粒中硅的质量含量 ω （单位：%）与所述空腔的半径占所述硅碳颗粒的半径的比值 a （单位：%）满足 $\omega \leq \frac{a^3}{1.05 \times (1 - a^3)}$ 。

以本公开实施例1为例对上述关系式进行说明，所述硅碳颗粒中硅的质量含量 ω 为13%， a 为49.26%，计算得到 $\frac{a^3}{1.05 \times (1 - a^3)}$ 为0.13，满足 $\omega \leq \frac{a^3}{1.05 \times (1 - a^3)}$ 。

在本公开中，所述空腔的半径占所述硅碳颗粒的半径的比值指的是，所述空腔的半径与所述硅碳颗粒的半径的比值。

常规的硅碳材料在作为负极材料使用时，会随着电池的充放电循环而膨胀和收缩，这导致了硅碳材料的逐渐失效；本公开的发明人发现，当该硅碳材料具有中空结构时，该中空结构能够缓解硅的膨胀；进一步地，当该中空结构的空腔的半径占该硅碳材料的半径的比值与该硅碳材料中硅的含量存在特定的关系时，能够进一步缓解硅的膨胀，从而显著提高电池的循环性能。

在本公开中，所述硅碳颗粒中硅的质量含量 ω 可以为0.01%-90%，例如0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%或90%。

在一实例中，所述硅碳颗粒中硅的质量含量 ω 为5%-20%。

本公开的发明人发现，当硅碳颗粒中硅的质量含量在特定范围内时，能够使电池兼顾能量密度和循环性能。

在本公开中，所述硅碳颗粒中硅的质量含量 ω 可以通过本领域常规的方法测试得到，例如采用碳硫分析仪。

在本公开中，所述空腔的半径可以为 $0.05\mu\text{m}$ - $14.5\mu\text{m}$ ，例如 $0.05\mu\text{m}$ 、 $0.1\mu\text{m}$ 、 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $11\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $13\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 或 $14.5\mu\text{m}$ 。

在本公开中，所述空腔的半径(r_1)占所述硅碳颗粒的半径(r_2)的比值 a 可以为 0.3% - 97% ，例如 0.3% 、 0.5% 、 1% 、 5% 、 10% 、 15% 、 20% 、 25% 、 30% 、 35% 、 40% 、 45% 、 50% 、 55% 、 60% 、 65% 、 70% 、 75% 、 80% 、 85% 、 90% 、 95% 或 97% 。

在一实例中，所述空腔的半径(r_1)为 $0.5\mu\text{m}$ - $4\mu\text{m}$ 。

在本公开中，所述硅碳颗粒的半径和所述空腔的半径可以通过本领域常规的方法测试得到，例如通过扫描电子显微镜 (SEM)。在所述硅碳颗粒的 SEM 镜图的视野中，随机选取 20 个硅碳颗粒，使用测量工具测量硅碳颗粒的半径以及空腔的半径，取平均值。当 SEM 镜图中，所述硅碳颗粒和所述空腔为标准的圆形时，则硅碳颗粒的半径以及空腔的半径为该圆形的半径；当 SEM 镜图中，所述硅碳颗粒和所述空腔为非标准的圆形（例如椭圆形）时，则硅碳颗粒的半径以及空腔的半径为与该非标准的圆形面积相等的标准圆形的半径的等效半径。

在本公开中，所述硅碳颗粒中的碳包括多孔碳。

在本公开中，所述多孔碳的孔径可以为 0.001nm - 50nm ，例如 0.001nm 、 0.005nm 、 0.01nm 、 0.05nm 、 0.1nm 、 0.2nm 、 0.3nm 、 0.4nm 、 0.5nm 、 0.6nm 、 0.7nm 、 0.8nm 、 0.9nm 、 1nm 、 5nm 、 10nm 、 15nm 、 20nm 、 25nm 、 30nm 、 35nm 、 40nm 、 45nm 或 50nm 。

在一实例中，所述多孔碳的孔径为 0.005nm - 20nm 。

在一实例中，所述多孔碳的孔径为 0.01nm - 10nm 。

本公开的发明人发现，当多孔碳的孔径在特定范围内时，对硅材料的体积膨

胀有较好的缓解作用。

在本公开中，所述多孔碳的孔径可以通过本领域常规的方法测试得到，例如参照国标 GB/T 19587-2017；又例如使用设备 Micromeritics Tristar II 3020。

在一实例中，所述多孔碳包括微孔和/或介孔。

本公开的发明人发现，所述多孔碳具有丰富的微孔和/或介孔，在所述多孔碳的微孔和/或介孔中负载硅材料，不仅可以形成互联互通的导电网络，增强硅材料之间的电子连通性，而且可以减少硅材料的团聚，还可以为硅材料的体积膨胀提供缓冲空间。

在本公开中，在所述硅碳颗粒的所述硅碳层上随机选择五个点位，每个点位上硅的质量和碳的质量的比值为 m_n ，对所述五个点位上硅的质量与碳的质量的比值取平均值为 m_0 ，满足 $\left| \frac{m_n}{m_0} - 1 \right| \times 100\% < 50\%$ ，其中， n 为 1、2、3、4 和 5；例如 $\left| \frac{m_n}{m_0} - 1 \right| \times 100\%$ 等于 1%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45% 或 50%。

在一实例中，在所述硅碳颗粒的所述硅碳层上随机选择五个点位，每个点位上硅的质量和碳的质量的比值为 m_n ，对所述五个点位上硅的质量与碳的质量的比值取平均值为 m_0 ，满足 $\left| \frac{m_n}{m_0} - 1 \right| \times 100\% < 35\%$ ，其中， n 为 1、2、3、4 和 5。

在一实例中，在所述硅碳颗粒的所述硅碳层上随机选择五个点位，每个点位上硅的质量和碳的质量的比值为 m_n ，对所述五个点位上硅的质量与碳的质量的比值取平均值为 m_0 ，满足 $\left| \frac{m_n}{m_0} - 1 \right| \times 100\% < 25\%$ ，其中， n 为 1、2、3、4 和 5。

在本公开中，所述硅碳颗粒的所述硅碳层上，随机点位上的硅的质量与碳的质量可以通过对所述硅碳颗粒进行能谱元素分布分析测试，并对测试得到的该硅碳颗粒的能谱元素分布图进行点扫测试得到，具体地：在所述硅碳颗粒的能谱元素分布图中，找到所述硅碳层所在的位置，从上述硅碳层所在的位置中随机选择 5 个点位，进行点扫测试，然后对各个点位进行元素分析，可以得到每个点位上硅的质量含量和碳的质量含量，其中，所述点位的点扫面积约为直径 300nm 的圆

形区域。

如图 7 所示为本公开一实例中所述硅碳颗粒的能谱元素分布图的点扫结果，从图中可以看出，五个点位上硅的质量与碳的质量的比值在一个较小的范围内，说明所述硅碳颗粒的所述硅碳层中，硅和碳的分布较均匀。

本公开的发明人发现，在所述硅碳颗粒的所述硅碳层上随机选择五个点位，并对上述五个点位上硅的质量和碳的质量的比值取平均值，得到上述随机的五个点位中每个点位的硅的质量和碳的质量的比值与所述平均值的差值，当上述随机的五个点的差值与所述平均值的比值在一定范围内时，所述硅和所述碳的分布更加均匀，可以增强所述硅之间以及所述硅和所述碳之间的导电网络，增强所述硅碳颗粒的导电性，进而增强电池的倍率性能。

在本公开中，所述硅碳颗粒中的硅均匀地分布在所述多孔碳的孔隙中，如图 2 所示为本公开一实例中所述硅碳颗粒的能谱元素分布图，从图 2 中可以看出，所述硅和所述碳分布均匀。

在本公开中，所述硅碳颗粒的中值粒径 $Dv50$ 可以为 $2\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ ，例如 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $11\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $13\mu\text{m}$ 、 $14\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $16\mu\text{m}$ 、 $17\mu\text{m}$ 、 $18\mu\text{m}$ 、 $19\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $21\mu\text{m}$ 、 $22\mu\text{m}$ 、 $23\mu\text{m}$ 、 $24\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $26\mu\text{m}$ 、 $27\mu\text{m}$ 、 $28\mu\text{m}$ 、 $29\mu\text{m}$ 或 $30\mu\text{m}$ 。

在一实例中，所述硅碳颗粒的中值粒径 $Dv50$ 为 $5\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 。

在本公开中，所述硅碳颗粒的中值粒径 $Dv50$ 可以通过本领域常规的方法测试得到，例如激光粒度仪。

本公开的发明人发现，当所述硅碳颗粒的中值粒径 $Dv50$ 在一定范围内时，所述硅碳颗粒的动力学性能较好，与电解液的副反应较小，并且在涂布过程中也更容易操作。

在本公开中，所述硅碳层的厚度可以为 $0.5\mu\text{m}$ - $5\mu\text{m}$ ，例如 $0.5\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 或 $5\mu\text{m}$ 。

在本公开中，所述硅碳层的厚度与所述硅碳颗粒的半径的比值可以为

3%-98%，例如 3%、5%、10%、15%、20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75%、80%、85%、90%、95%或 98%。

本公开的发明人发现，当硅碳层的厚度与硅碳颗粒的半径的比值在特定范围内时，能够有效缓解硅碳颗粒的膨胀。

在一实例中，所述硅碳层的厚度为 $1\mu\text{m}$ - $4.5\mu\text{m}$ 。

本公开的发明人发现，当硅碳层的厚度在特定范围内时，能够有效缓解硅碳颗粒的膨胀。

在本公开中，所述硅碳层的厚度指的是所述硅碳层单层的厚度。

在本公开中，所述硅碳层的厚度可以通过本领域常规的方法测试得到，例如 SEM，在所述硅碳颗粒的 SEM 镜图的视野中，随机选取 20 个硅碳颗粒，使用测量工具测量硅碳层的厚度（每个硅碳颗粒的硅碳层随机选取至少五个点位进行测量，取平均值），取平均值。

在本公开中，所述硅碳颗粒中的硅包括无定型硅。

本公开的发明人发现，当所述硅为无定型硅时，所述硅在电池循环过程中的体积应变更小，进而电池的循环性能更好。

在一实例中，所述硅碳颗粒中的硅为无定型硅。如图 3 所示为本公开一实例中所述硅碳颗粒的 XRD 图谱与一对比例中硅碳材料的 XRD 图谱的对比图，其中图 3（a）为本公开一实例中所述硅碳颗粒的 XRD 图谱，图 3（b）为本公开一对比例中硅碳材料的 XRD 图谱，从图中可以看出本公开所述的硅碳颗粒中的硅包括无定型硅。

在本公开中，所述硅的中值粒径 $Dv50$ 可以为 0.01nm - 150nm ，例如 0.01nm 、 0.05nm 、 0.1nm 、 0.5nm 、 1nm 、 2nm 、 5nm 、 10nm 、 15nm 、 20nm 、 25nm 、 30nm 、 35nm 、 40nm 、 45nm 、 50nm 、 55nm 、 60nm 、 65nm 、 70nm 、 75nm 、 80nm 、 85nm 、 90nm 、 95nm 、 100nm 、 110nm 、 120nm 、 130nm 、 140nm 或 150nm 。

在一实例中，所述硅的中值粒径 $Dv50$ 为 1nm - 40nm 。

在一实例中，所述硅的中值粒径 $Dv50$ 为 2nm - 10nm 。

本公开的发明人发现，当所述硅碳颗粒中的硅的中值粒径 D_{v50} 控制在一定范围内时，能够有效地降低所述硅的体积膨胀，进而有效改善电池的循环性能。

在本公开中，所述外壳还可以包括在所述硅碳层外表面的包覆层；如图4所示为本公开中所述中空结构示意图，在图4中，所述外壳1包括硅碳层1-2和在所述硅碳层1-2外表面的包覆层1-1（其中，图4中虚线标出的 r_1 和 r_2 分别表示空腔的半径和硅碳颗粒的半径）。

本公开的发明人发现，在所述硅碳层外表面设置包覆层，可以对所述硅碳层起到保护作用，进一步改善了电池的循环性能和倍率性能。

在本公开中，所述包覆层的厚度可以为20nm-300nm，例如20nm、25nm、30nm、35nm、40nm、45nm、50nm、55nm、60nm、65nm、70nm、75nm、80nm、85nm、90nm、95nm、100nm、150nm、200nm、250nm或300nm。

本公开的发明人发现，当包覆层的厚度在特定范围内时，能够提升电池的循环性能和倍率性能。

在本公开中，所述包覆层的厚度与所述硅碳颗粒的半径的比值可以为0.1%-30%，例如0.1%、0.3%、0.5%、1%、5%、10%、15%、20%、25%或30%。

本公开的发明人发现，当包覆层的厚度与硅碳颗粒的半径的比值在特定范围内时，能够提升电池的循环性能和倍率性能。

在一实例中，所述包覆层的厚度为50nm-70nm。

在本公开中，所述包覆层的厚度指的是所述包覆层单层的厚度。

在本公开中，所述包覆层的厚度可以通过本领域常规的方法测试得到，例如SEM，在所述硅碳颗粒的SEM镜图的视野中，随机选取20个硅碳颗粒，使用测量工具测量包覆层的厚度（每个硅碳颗粒的包覆层随机选取至少五个点位进行测量，取平均值），取平均值。

在本公开中，所述包覆层可以包括碳层。

在一实例中，所述包覆层为碳层。

在本公开中，所述硅碳颗粒的电导率可以为10S/cm-500S/cm，例如10S/cm、

20S/cm、30S/cm、40S/cm、50S/cm、60S/cm、70S/cm、80S/cm、90S/cm、100S/cm、150S/cm、200S/cm、250S/cm、300S/cm、350S/cm、400S/cm、450S/cm 或 500S/cm。

在一实例中，所述硅碳颗粒的电导率为 20S/cm-320S/cm。

在本公开中，所述硅碳颗粒的电导率可以根据 GB/T 24533-2019 的方法进行测试。

本公开的发明人发现，当所述硅碳颗粒的电导率在一定范围内时，能够进一步提高电池的倍率性能。

在本公开中，所述硅碳颗粒的比表面积可以为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ - $25\text{m}^2/\text{g}$ ，例如 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $2\text{m}^2/\text{g}$ 、 $3\text{m}^2/\text{g}$ 、 $4\text{m}^2/\text{g}$ 、 $5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $6\text{m}^2/\text{g}$ 、 $7\text{m}^2/\text{g}$ 、 $8\text{m}^2/\text{g}$ 、 $9\text{m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 、 $11\text{m}^2/\text{g}$ 、 $12\text{m}^2/\text{g}$ 、 $13\text{m}^2/\text{g}$ 、 $14\text{m}^2/\text{g}$ 、 $15\text{m}^2/\text{g}$ 、 $16\text{m}^2/\text{g}$ 、 $17\text{m}^2/\text{g}$ 、 $18\text{m}^2/\text{g}$ 、 $19\text{m}^2/\text{g}$ 、 $20\text{m}^2/\text{g}$ 、 $21\text{m}^2/\text{g}$ 、 $22\text{m}^2/\text{g}$ 、 $23\text{m}^2/\text{g}$ 、 $24\text{m}^2/\text{g}$ 或 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。

在本公开中，所述硅碳颗粒的比表面积可以根据 GB/T 24533-2019 的方法进行测试。

本公开的发明人发现，当所述硅碳颗粒的比表面积在特定范围内时，所述电池具有较好的循环性能和倍率性能。

在本公开中，所述硅碳颗粒的真密度可以为 $1\text{g}/\text{cm}^3$ - $3\text{g}/\text{cm}^3$ ，例如 $1\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $2.5\text{g}/\text{cm}^3$ 或 $3\text{g}/\text{cm}^3$ 。

在一实例中，所述硅碳颗粒的真密度为 $1.1\text{g}/\text{cm}^3$ - $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 。

在本公开中，所述硅碳颗粒的真密度可以根据 GB/T 24533-2019 的方法进行测试。

本公开的发明人发现，当所述硅碳颗粒的真密度在特定范围内时，所述电池具有较优的能量密度与循环性能。

本公开的负极活性材料包括具有中空结构的硅碳颗粒，可以有效缓解硅在电池循环过程中的膨胀，提高所述硅碳颗粒的导电性，进而提高电池的循环性能和倍率性能。

本公开还提供一种所述硅碳颗粒的制备方法，所述制备方法至少包括：在具

有中空结构的多孔碳中，气相沉积硅材料。

在本公开中，所述具有中空结构的多孔碳可以通过商购得到，也可以通过制备得到。

在一实例中，所述具有中空结构的多孔碳通过制备得到，所述制备方法至少包括：将具有中空结构的生物质多孔碳材料在惰性气氛下进行第一烧结。

在本公开中，所述具有中空结构的生物质多孔碳材料可以选用本领域常规使用的具有中空结构的生物质多孔碳材料，例如，选自花粉或淀粉。

本公开的发明人发现，生物质多孔碳材料的组成包括碳元素、氢元素和氧元素，其中，碳元素作为骨架，在生物质多孔碳材料中的质量占比较大，将所述生物质多孔碳材料在惰性气氛中烧结，可以得到高收率的导电碳材料；这种生物质多孔碳材料为中空壳状结构，并且存在丰富的微孔和介孔，将所述生物质多孔碳材料经过高温碳化后，生成的多孔碳具有负载硅粒子的较合适的比表面积。

在本公开中，所述惰性气氛可以选用本领域常规使用的惰性气氛，例如选自氮气、氩气、氦气、氟气和氙气中的至少一种。

在本公开中，所述第一烧结的温度可以为 400°C-1300°C，例如 400°C、500°C、600°C、700°C、800°C、900°C、1000°C、1100°C、1200°C 或 1300°C。所述第一烧结的时间可以为 1h-24h，例如 1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h、13h、14h、15h、16h、17h、18h、19h、20h、21h、22h、23h 或 24h。

在本公开中，所述气相沉积可以在气相沉积炉中进行，即，将所述具有中空结构的多孔碳置于第一气相沉积炉中。

在本公开中，所述气相沉积的条件可以包括：通入硅源和保护气体。

在一实例中，所述硅源包括甲硅烷、乙硅烷、二氯二氢硅、三氯氢硅和四氯化硅中的至少一种。

在本公开中，所述硅源的流量可以为 0.5L/min-5L/min。

在一实例中，所述保护气体包括氮气、氩气、氦气、氟气和氙气中的至少一种。

在本公开中，所述气相沉积的温度可以为 300°C-1000°C，例如 300°C、400°C、500°C、600°C、700°C、800°C、900°C 或 1000°C。所述气相沉积的时间可以为 0.25h-12h，例如 0.25h、0.5h、1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h 或 12h。

在本公开中，所述硅碳颗粒的制备方法还可以包括：在气相沉积硅材料后，进行导电性碳包覆。

在本公开中，所述导电性碳包覆可以包括气相沉积包覆。

所述气相沉积包覆，至少包括以下方法：将上述气相沉积硅材料后的材料置于第二气相沉积炉中，通入碳源和氮气，进行碳包覆。

在本公开中，所述碳源可以包括甲烷或乙炔。

在本公开中，所述碳包覆的温度可以为 350°C-1000°C，例如 350°C、400°C、500°C、600°C、700°C、800°C、900°C 或 1000°C。所述碳包覆的时间可以为 0.5h-12h，例如 0.5h、1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h 或 12h。

本公开提供的所述硅碳颗粒的制备方法，工艺路线易于控制，通过气相沉积的方式，可以使得硅材料在多孔碳材料中均匀分布，通过控制气相沉积过程中硅源流量的大小以及气相沉积的时间和温度，可以进一步使得硅材料在多孔碳材料中均匀分布，并且使用生物质碳材料，处理方式简单，环境友好。

本公开第二方面提供了一种负极片，所述负极片包括本公开第一方面所述的负极材料。

所述负极片包括负极集流体和设置于所述负极集流体至少一侧表面的涂层，所述涂层包括本公开第一方面所述的负极材料。

所述涂层还可以包括常规用于涂层的添加剂，例如导电剂和粘结剂。

在一实例中，所述涂层包括所述负极材料、所述导电剂和所述粘结剂。

所述导电剂可以包括本领域常规使用的导电剂，例如所述导电剂选自 Super P、乙炔黑和科琴黑中的至少一种。

所述粘结剂可以包括本领域常规使用的粘结剂，例如所述粘结剂选自羧甲基

纤维素钠、羧甲基纤维素、聚偏氟乙烯和丁苯橡胶中的至少一种。

以所述涂层的总重量为基准，所述负极材料的含量可以为 80-99 重量%（例如 80、81、82、83、84、85、86、87、88、89、90、91、92、93、94、95、96、97、98 或 99 重量%），所述导电剂的含量可以为 0.5-10 重量%（例如 10、9、8、7、6、5、4、3、2、1 或 0.5 重量%），所述粘结剂的含量可以为 0.5-10 重量%（例如 10、9、8、7、6、5、4、3、2、1 或 0.5 重量%）。

在一实例中，以所述涂层的总重量为基准，所述负极材料的含量为 95-99 重量%，所述导电剂的含量为 0.5-2.5 重量%，所述粘结剂的含量为 0.5-2.5 重量%。

在一实例中，以所述涂层的总重量为基准，所述负极材料的含量为 96-98 重量%，所述导电剂的含量为 1-2 重量%，所述粘结剂的含量为 1-2 重量%。

本公开第三方面提供了一种电池，所述电池包括本公开第一方面所述的负极材料或本公开第二方面所述的负极片。

所述电池除负极片以外的组件（例如正极片、隔膜、电解液等）均可以为本领域常规的选择。

在一实例中，所述正极片包括正极集流体和涂覆于所述正极集流体至少一侧表面的正极活性物质层，所述正极活性物质层包括正极活性物质。

所述正极活性物质可以为本领域常规选择，例如，所述正极活性物质选自钴酸锂(LCO)、镍钴锰三元材料(NCM)、镍钴铝三元材料(NCA)、镍钴锰铝四元材料(NCMA)、磷酸铁锂(LFP)、磷酸锰锂(LMP)、磷酸钒锂(LVP)、锰酸锂(LMO)、镍酸锂、镍锰酸锂二元材料、富锂锰基和磷酸锰铁锂中的至少一种。

所述正极活性物质还可以包括掺杂和/或包覆的正极活性材料。

所述电池的组装方式均可以按照本领域常规的方式进行。

所述电池可以是液体电解液电池，半固态电池，也可以是全固态电池。

需要说明的是，本公开中“第一”、“第二”等数字表示方式仅用于区分不同的物质或使用方式，不代表顺序的区别。

以下将通过实施例对本公开进行详细描述。本公开所描述的实施例仅是本

公开一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本公开中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本公开保护的范围。

在以下实例中，在没有特别说明的情况下，所用的材料均为商购的分析纯。

以下实施例用于说明本公开的电池。

实施例 1

(1) 硅碳颗粒的制备：

S1.将玉米淀粉放入液氮中冷冻，然后放入真空冷冻干燥机中冷冻干燥，其中，冷冻干燥的温度为 -40°C ，冷冻干燥的时间为 12h，得到玉米淀粉粉末；

S2.将步骤 S1 得到的玉米淀粉粉末置于高温炉中，在氮气气氛下烧结 4h，烧结温度为 900°C ，升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，得到多孔碳；

S3.将步骤 S2 得到的多孔碳粉碎，取 0.5kg 过 200 目筛网后置于可旋转管式炉中进行硅材料的气相沉积，转速为 1r/min，通入高纯氮气，氮气的流量为 3L/min，升温至 550°C ，升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，保证氮气流量不变，通入纯度为 99.99%的甲硅烷，甲硅烷的流量为 2.0L/min，通入甲硅烷的时间为 1h；

S4.将步骤 S3 得到的材料经过喷雾造粒处理，过 500 目筛，然后置于 CVD 炉中进行碳包覆，通入高纯氮气，升温至 900°C ，升温速率为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，然后通入纯度为 99.99%的乙炔，乙炔与氮气的流量比为 1:1，通气时间为 3h，再将得到的物料过 500 目筛和除磁处理，得到所述硅碳颗粒，其中除磁处理在电磁粉体除铁器中进行；

(2) 制备负极片：

将步骤 (1) 所得的硅碳颗粒、导电炭黑和丁苯橡胶按照质量比为 95:2:3，加入去离子水搅拌，后过 200 目筛网，得到固含量为 45wt%的负极浆料，使用转移涂布机将上述负极浆料涂布于铜箔上， 120°C 烘干，辊压后得到负极片；

(3) 制备正极片：

将钴酸锂、碳纳米管、乙炔黑和聚偏氟乙烯按照质量比为 96:1.2:1.5:1.3 加入搅拌罐中，再加入 N-甲基吡咯烷酮搅拌，后过 200 目筛，得到固含量为 75wt%的正极浆料，使用涂布机将上述正极浆料涂布于铝箔上，120℃烘干，辊压后得到正极片；

(4) 制备电池：

将步骤 (2) 得到的负极片、步骤 (3) 得到的正极片和隔膜（聚乙烯膜）卷绕形成卷芯（宽度为 62mm），用铝塑膜包装，烘烤去除水分后注入电解液（1.0mol/L LiPF₆，有机溶剂为碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）和碳酸甲乙酯（EMC）按照质量比为 2:1:2 混合），热压化成后得到电池。

实施例 2-6 和对比例 2，参照实施例 1 进行，所不同的是，通过改变所述硅碳颗粒制备过程的参数，来改变所述硅碳颗粒，具体如表 1 所示，其中本公开实施例 1-6 中硅的中值粒径 Dv50 均在 2nm-10nm 范围内（包括两端点值），多孔碳的孔径均在 0.01nm-10nm（包括两端点值），硅碳颗粒中的硅为无定型硅。

表 1

	硅含量 ω %	空腔半径 r ₁ μm	硅碳颗粒 Dv50 μm	硅碳层厚度 μm	包覆层厚 度 nm	比表面积 m ² /g	真密度 g/cm ³	a %
实施例 1	13	2	8	2	60	10.30	1.57	49.26
实施例 2	0.7	0.5	5	2	50	18.41	1.20	19.61
实施例 3	80	4	10	1	70	2.20	2.12	78.90
实施例 4a	0.08	0.1	2	0.9	60	22.56	1.12	9.43
实施例 4b	30	8	25	4.5	60	9.50	1.61	63.69
实施例 4c	38	10	30	5	60	7.43	1.69	66.40
实施例 5	13	2	8	2	60	11.50	1.53	49.26
实施例 6	13	2.5	8	1.5	60	11.20	1.53	61.58
对比例 2	13	1.5	8	2.5	60	10.33	1.42	36.95

对比例 1

对比例 1 参照实施例 1 进行，所不同的是，所述硅碳材料的制备方法不同，

具体地：将硅与石墨微片按照质量比为 0.7:1 混合，球磨后得到混合粉末，球磨速率为 400r/min，球磨时间为 2h；将上述混合粉末、葡萄糖、2,4,6-三滤三嗪和 CTAB 混合，其中，混合粉末与葡萄糖的质量比为 1:11，混合粉末与 2,4,6-三滤三嗪的质量比为 20:1，混合粉末与 CTAB 的质量比为 1300:1；振荡摇匀，超声分散后进行水热反应，填充比为 60%，反应温度为 220℃，反应时间为 10h，得到混合悬浊液；将该混合悬浊液离心干燥后得到固体物料；将该固体物料在氩气气氛下煅烧 7h，煅烧温度为 750℃，得到硅碳材料，其中所述硅碳材料的 Dv50 为 7.8μm，比表面积为 3.5m²/g，真密度为 1.65g/cm³。

测试例

(1) 硅碳颗粒电导率测试：

将实施例制备得到的硅碳颗粒与对比例制备得到的硅碳材料进行电导率测试，将结果记于表 2。

(2) SEM 测试：

将实施例 1 制备得到的硅碳颗粒与对比例 1 制备得到的硅碳材料进行 SEM 测试，其中实施例 1 制备得到的硅碳颗粒的 SEM 镜图如图 5 所示，从图 5 中能够看出，所述硅碳颗粒具有中空结构，并且硅碳层中硅和碳的分布非常均匀；对比例 1 制备得到的硅碳材料的 SEM 镜图如图 6 所示，从图 6 中能够看出，硅和碳的分布不均匀。

(3) 能谱元素分布分析测试-点扫测试

将实施例 1 和实施例 5 制备得到的硅碳颗粒进行能谱元素分布分析测试-点扫测试，测试结果如图 7 和图 8 所示，其中图 7 为实施例 1 的能谱元素分布分析测试-点扫测试结果，图 8 为实施例 5 的能谱元素分布分析测试-点扫测试结果；从图中能够看出，实施例 1 中， $\left| \frac{m_n}{m_0} \right| \times 100\%$ 约为 24.7%，实施例 5 中，

$$\left| \frac{m_n - m_0}{m_0} \right| \times 100\% \text{ 约为 } 47\%。$$

(4) 比容量测试

将实施例制备得到的硅碳颗粒与对比例制备得到的硅碳材料加入导电炭黑和丁苯橡胶，其中，硅碳颗粒/硅碳材料、导电炭黑和丁苯橡胶的质量比为 97:1:2，加入去离子水搅拌，后过 200 目筛网，得到固含量为 45wt% 的负极浆料，使用转移涂布机将上述负极浆料涂布于铜箔上，120℃ 烘干，辊压后得到负极片，进行锂半电池测试，具体测试方法如下：0.05C 恒流放电至 5mV，静置 10min，0.025C 恒流放电至 5mV；0.05C 恒流充电至 1.5V，将测试结果记于表 2。

(5) 容量保持率测试

对实施例和对比例制备得到的电池在 25℃ 测试温度下，进行 1C/1C 循环测试，将测试结果记于表 2。

(6) 能量密度测试

将实施例和对比例制备得到的电池在 25℃ 条件下进行 0.5C 恒流恒压充电 / 0.2C 放电测试电池放电容量，能量密度 = 放电容量 × 平均电压 / (厚度 × 宽度 × 高度)，将测试结果记于表 2。

(7) 倍率性能测试

将实施例和对比例制备得到的电池在 25±5℃ 条件下：

- 1、静置 10min；
- 2、0.2C 放电至下限电压；
- 3、静置 10min；
- 4、恒温房下 0.7C 充电至上限电压，截止电流 0.025C，
- 5、静置 10min，

6、恒温房或恒温箱环境，以一定的倍率（放电倍率：0.2C/1C/2C/3C/4C）放电至下限电压；

7、静置 10min；

步骤 4~7 循环直到所有倍率放电测试完成，将测试结果记于表 2。

(8) 膨胀率测试

将实施例与对比例制备得到的电池进行膨胀率测试，具体方法如下：

使用 PPG 厚度测试仪，测试首次充满电的厚度，以及在完成 100T 循环后充满电的厚度，膨胀率=(100T 循环后充满电的厚度-首次充满电的厚度)/首次充满电的厚度，并将结果记于表 2。

表 2

	电导率 S/cm	比容量 mAh/g	100T 容量 保持率 %	能量密度 Wh/L	倍率性能(4C 放 电容量保持) %	膨胀 率 %
实施例 1	104.7	703.20	87.1	753	85.4	6.1
实施例 2	243.4	378.48	89.4	689	87.4	5.7
实施例 3	24.9	2472.00	45.1	930	60.2	7.9
实施例 4a	312.5	362.11	91.6	670	90.1	5.3
实施例 4b	76.8	1152.00	74.5	820	67.5	7.2
实施例 4c	65.3	1363.20	70.3	884	65.7	7.5
实施例 5	97.1	692.10	75.1	737	75.2	7.4
实施例 6	101.2	698.30	86.6	748	84.7	6.2
对比例 1	1.03	1312.30	37.3	867	54.2	9.7
对比例 2	102.1	689.30	84.3	742	82.1	8.3

从表 2 可以看出，本公开的负极材料制备得到的电池与对比例 1 相比，电导率、100T 容量保持率和倍率性能均有显著提高，膨胀率显著减小，本公开的负极材料所具有的中空结构显著改善了电池的循环性能和倍率性能；本公开

的实施例 1 与对比例 2 相比，满足 $\omega \leq \frac{a^3}{1.05 \times (1 - a^3)}$ ，实施例 1 的容量保持率和

倍率性能明显提高，膨胀率明显降低。

以上详细描述了本公开的优选实施方式，但是，本公开并不限于此。在本公开的技术构思范围内，可以对本公开的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本公开所公开的内容，均属于本公开的保护范围。

权利要求书

1、一种负极材料，其特征在于，所述负极材料包括硅碳颗粒，所述硅碳颗粒具有中空结构，所述中空结构包括空腔和围绕所述空腔的外壳，所述外壳包括硅碳层；所述硅碳颗粒中硅的质量含量 ω 与所述空腔的半径占所述硅碳颗粒的半径的比值 a 满足 $\omega \leq \frac{a^3}{1.05 \times (1 - a^3)}$ 。

2、根据权利要求 1 所述的负极材料，其中，所述硅碳颗粒中硅的质量含量 ω 为 0.01%-90%；

优选地，所述硅碳颗粒中硅的质量含量 ω 为 5%-20%。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的负极材料，其中，所述空腔的半径为 0.05 μm -14.5 μm ；优选为 0.5 μm -4 μm ；

和/或，所述空腔的半径占所述硅碳颗粒的半径的比值 a 为 0.3%-97%。

4、根据权利要求 1-3 中任一项所述的负极材料，其中，在所述硅碳颗粒的所述硅碳层上随机选择五个点位，每个点位上硅的质量和碳的质量的比值为 m_n ，对所述五个点位上硅的质量与碳的质量的比值取平均值为 m_0 ，满足

$$\left| \frac{m_n}{m_0} - 1 \right| \times 100\% < 50\%$$

，其中， n 为 1、2、3、4 和 5；

优选地，满足 $\left| \frac{m_n}{m_0} - 1 \right| \times 100\% < 35\%$ ；

更优选地，满足 $\left| \frac{m_n}{m_0} - 1 \right| \times 100\% < 25\%$ 。

5、根据权利要求 1-4 中任一项所述的负极材料，其中，所述硅碳颗粒中的碳包括多孔碳；

优选地，所述多孔碳包括微孔和/或介孔。

6、根据权利要求5所述的负极材料,其中,所述多孔碳的孔径为0.001nm-50nm;

优选地,所述多孔碳的孔径为0.005nm-20nm;

更优选地,所述多孔碳的孔径为0.01nm-10nm。

7、根据权利要求1-6中任一项所述的负极材料,其中,所述硅碳颗粒的中值粒径Dv50为2 μ m-30 μ m;优选为5 μ m-10 μ m。

8、根据权利要求1-7中任一项所述的负极材料,其中,所述硅碳层的厚度为0.5 μ m-5 μ m;优选为1 μ m-4.5 μ m;

和/或,所述硅碳层的厚度与所述硅碳颗粒的半径的比值为3%-98%。

9、根据权利要求1-8中任一项所述的负极材料,其中,所述硅碳颗粒中的硅包括无定型硅;

和/或,所述硅的中值粒径Dv50为0.01nm-150nm;优选为2nm-10nm。

10、根据权利要求1-9中任一项所述的负极材料,其中,所述外壳还包括在所述硅碳层外表面的包覆层;

优选地,所述包覆层包括碳层。

11、根据权利要求10所述的负极材料,其中,所述包覆层的厚度为20nm-300nm;

优选地,所述包覆层的厚度与所述硅碳颗粒的半径的比值为0.1%-30%。

12、根据权利要求1-11中任一项所述的负极材料,其中,所述硅碳颗粒的电导率为10S/cm-500S/cm;优选为20S/cm-320S/cm。

13、根据权利要求1-12中任一项所述的负极材料,其中,所述硅碳颗粒的比表面积为0.5m²/g-25m²/g;

和/或，所述硅碳颗粒的真密度为 1g/cm^3 - 3g/cm^3 ；优选为 1.1g/cm^3 - 2.2g/cm^3 。

14、一种负极片，其特征在于，所述负极片包括权利要求 1-13 中任一项所述的负极材料。

15、一种电池，其特征在于，所述电池包括权利要求 1-13 中任一项所述的负极材料和/或权利要求 14 所述的负极片。

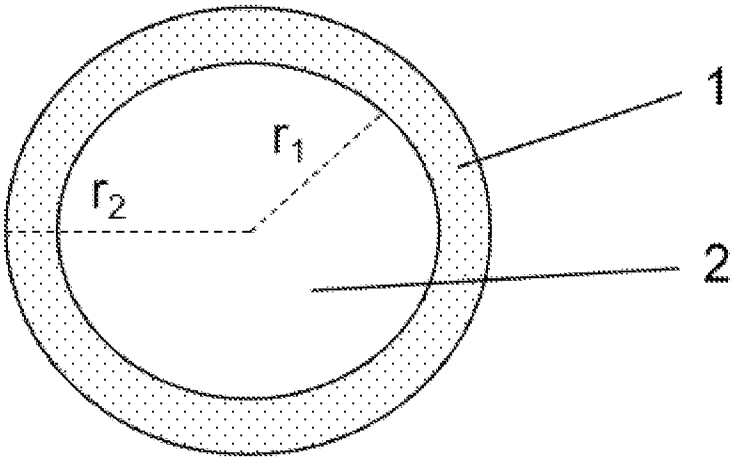


图 1

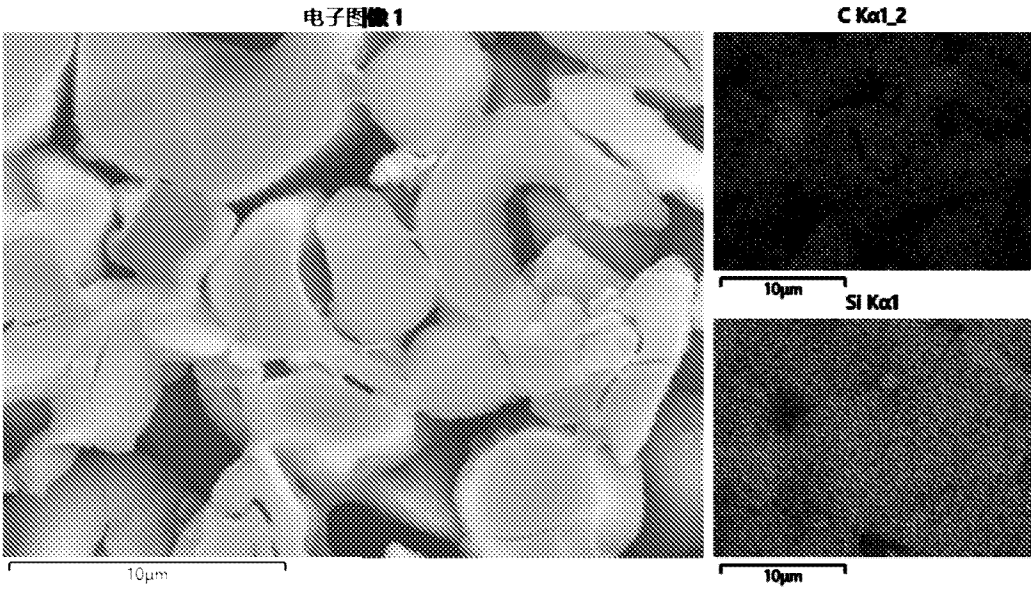


图 2

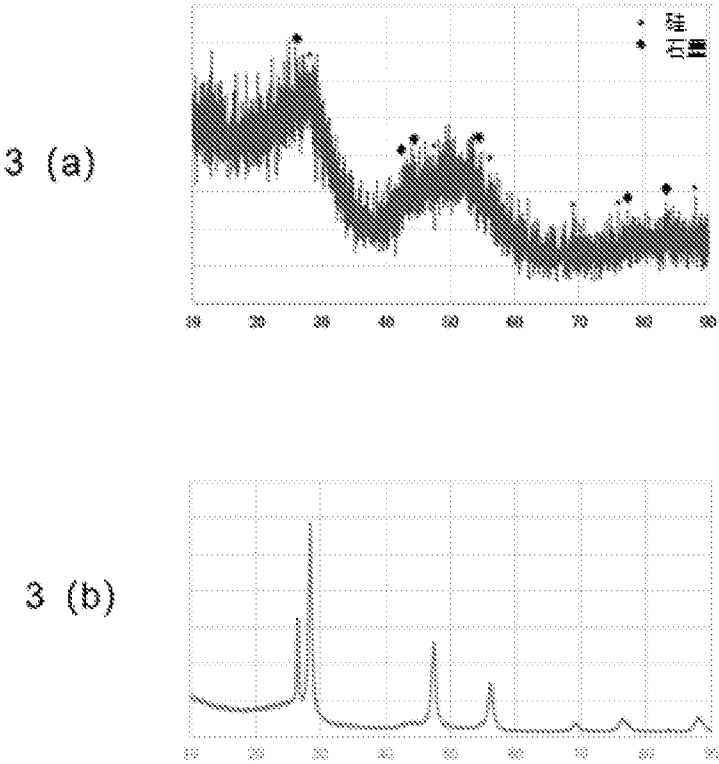


图 3

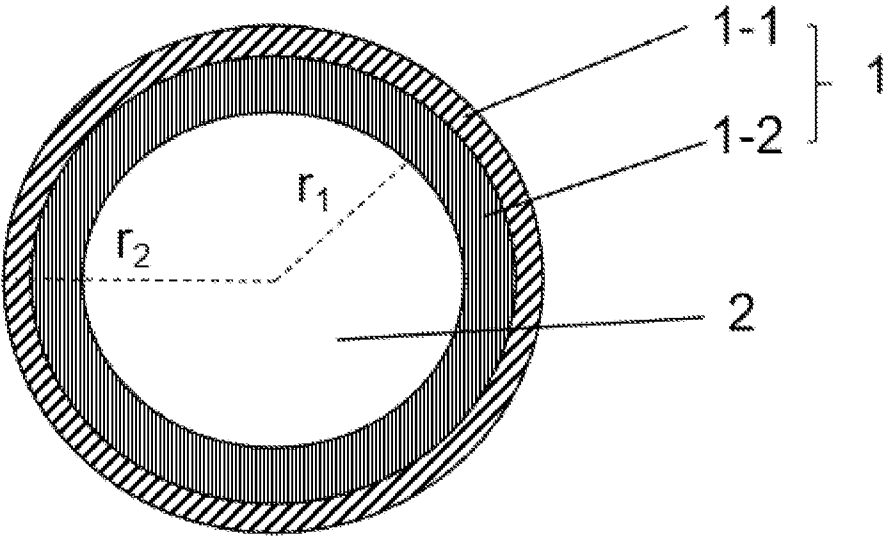


图 4

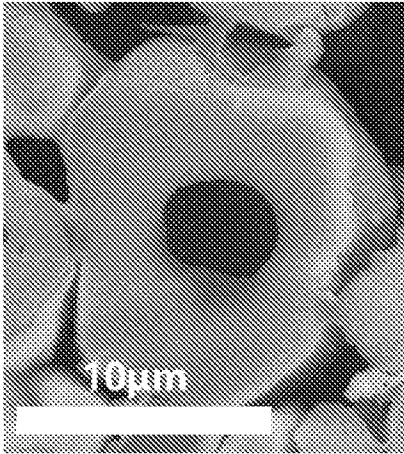


图 5

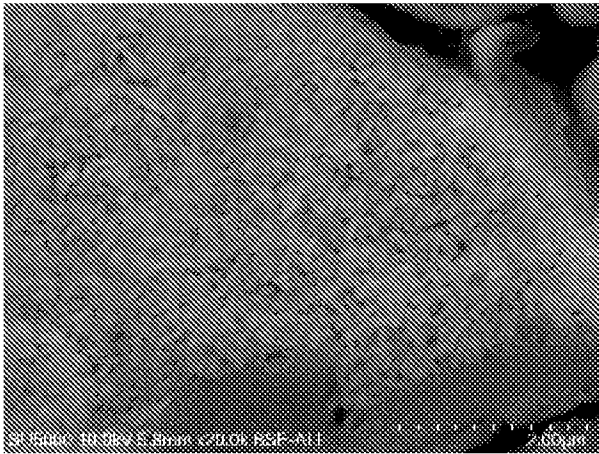


图 6

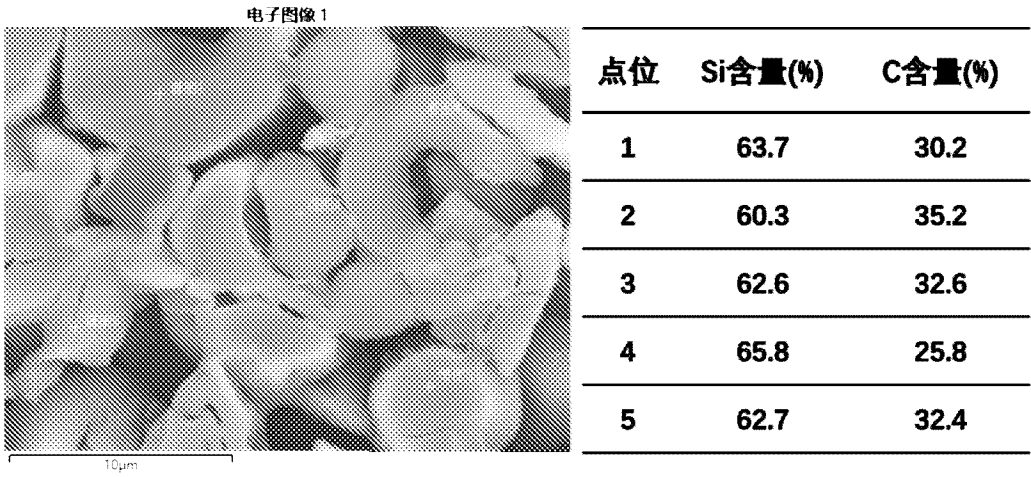


图 7

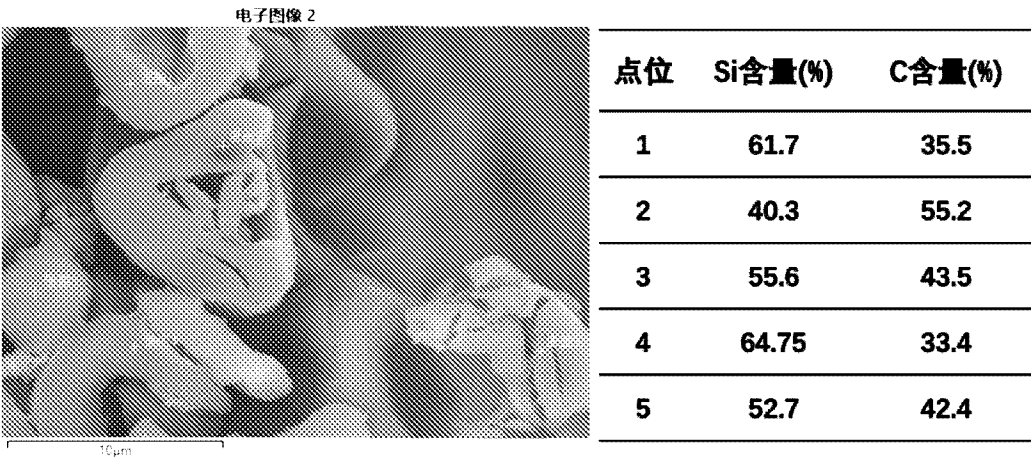


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/078274

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M 4/36(2006.01)i; H01M4/38(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) IPC: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) CNTXT, WPABSC, ENTXTC, WPABS, ENTXT, CNKI, IEEE: 珠海冠宇电池, 负极, 电极, 硅碳, 碳硅, 中空, 空心, 空腔, 质量, 含量, 半径, 内径, 外径, 膨胀, 胀大; negative electr+, silicon D carbon, Si D C, hollow+, cavity, shell, radius+, semidiameter +, spell+, expans+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116314674 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 23 June 2023 (2023-06-23) claims 1-15	1-15
A	CN 108767220 A (SOUND GROUP CO., LTD. et al.) 06 November 2018 (2018-11-06) entire document	1-15
A	CN 108258230 A (SHENZHEN PURUI ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 July 2018 (2018-07-06) entire document	1-15
A	CN 106129411 A (SHENZHEN BTR NEW ENERGY MATERIALS INC.) 16 November 2016 (2016-11-16) entire document	1-15
A	CN 104334496 A (LG CHEMICAL LTD.) 04 February 2015 (2015-02-04) entire document	1-15
☐ 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 19 April 2024		Date of mailing of the international search report 29 April 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
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/078274

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	116314674	A	23 June 2023	None		
CN	108767220	A	06 November 2018	None		
CN	108258230	A	06 July 2018	None		
CN	106129411	A	16 November 2016	None		
CN	104334496	A	04 February 2015	IN	102842014A	07 August 2015
				KR	20140135512 A	26 November 2014
				KR	101687055 B1	15 December 2016
				US	2014356726 A1	04 December 2014
				US	9722242 B2	01 August 2017
				TW	201509800 A	16 March 2015
				TWI	546255 B	21 August 2016
				WO	2014185730 A1	20 November 2014
				EP	2835350 A1	11 February 2015
				EP	2835350 A4	01 July 2015
				EP	2835350 B1	21 February 2018
				JP	2015530342 A	15 October 2015
				JP	6024073 B2	09 November 2016

A. 主题的分类

H01M 4/36(2006.01)i; H01M4/38(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)

IPC:H01M4/-

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))

CNTEXT,WPABSC,ENTXTC,WPABS,ENTXT,CNKI,IEEE,珠海冠宇电池, 负极, 电极, 硅碳, 碳硅, 中空, 空心, 空腔, 质量, 含量, 半径, 内径, 外径, 膨胀, 胀大; negative electr+,silicon D carbon,Si D C,hollow+,cavity,shell,ra-
dius+,semidiameter+,spell+,expan+

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
PX	CN 116314674 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2023年6月23日 (2023 - 06 - 23) 权利要求1-15	1-15
A	CN 108767220 A (桑德集团有限公司等) 2018年11月6日 (2018 - 11 - 06) 全文	1-15
A	CN 108258230 A (深圳市普锐能源科技有限公司) 2018年7月6日 (2018 - 07 - 06) 全文	1-15
A	CN 106129411 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2016年11月16日 (2016 - 11 - 16) 全文	1-15
A	CN 104334496 A (株式会社LG化学) 2015年2月4日 (2015 - 02 - 04) 全文	1-15

☐ 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4月19日

国际检索报告邮寄日期

2024年4月29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

何亚璠

电话号码 (+86) 028-62967694

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/078274

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	116314674	A	2023年6月23日	无			
CN	108767220	A	2018年11月6日	无			
CN	108258230	A	2018年7月6日	无			
CN	106129411	A	2016年11月16日	无			
CN	104334496	A	2015年2月4日	IN	10284	DEN 201 4A	2015年8月7日
				KR	20140135512	A	2014年11月26日
				KR	101687055	B1	2016年12月15日
				US	2014356726	A1	2014年12月4日
				US	9722242	B2	2017年8月1日
				TW	201509800	A	2015年3月16日
				TWI	546255	B	2016年8月21日
				WO	2014185730	A1	2014年11月20日
				EP	2835350	A1	2015年2月11日
				EP	2835350	A4	2015年7月1日
				EP	2835350	B1	2018年2月21日
				JP	2015530342	A	2015年10月15日
				JP	6024073	B2	2016年11月9日