

(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 2024/182919 A1**

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

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/079521

(22) 国际申请日: 2023年3月3日 (03.03.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 吕子建 (LV, Zijian); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。王家政 (WANG, Jiazheng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。邓静娴 (DENG, Jingxian); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。刘良彬 (LIU, Liangbin); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 中国贸促会专利商标事务所有限公司 (CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市西城区复兴门内大街158号远洋大厦F10层, Beijing 100031 (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,

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-BASED NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, SECONDARY BATTERY, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 硅基负极活性材料、二次电池及用电装置

(57) Abstract: The present application provides a silicon-based negative electrode active material. The silicon-based negative electrode active material comprises a silicate containing an alkali metal element, and also contains an element Al and an element Mg.

(57) 摘要: 本申请提供一种硅基负极活性材料, 所述硅基负极活性材料包括含碱金属元素的硅酸盐, 且所述硅基负极活性材料中同时含有Al元素和Mg元素。

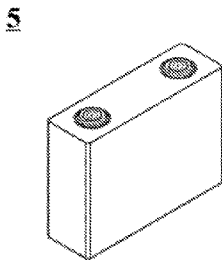


图 1



WO 2024/182919 A1

# 硅基负极活性材料、二次电池及用电装置

## 技术领域

本申请涉及电池技术领域，尤其涉及一种硅基负极活性材料、二次电池及用电装置。

5

## 背景技术

近年来，随着二次电池的应用范围越来越广泛，二次电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。

10 硅基材料被认为是具有前景的二次电池硅基负极活性材料。由于二次电池取得了极大的发展，因此对其首次库伦效率、循环性能等也提出了更高的要求。因此，本领域仍需要性能更好的硅基负极活性材料

## 发明内容

15 鉴于上述课题，本申请提供一种新型硅基负极活性材料、二次电池及用电装置，下面分别描述。

在第一方面，本申请提供一种硅基负极活性材料，所述硅基负极活性材料包括含碱金属元素的硅酸盐，且所述硅基负极活性材料中同时含有 Al 元素和 Mg 元素。

20 在以上方案中，硅基负极活性材料含有 Al 元素和 Mg 元素组合，该特定组合改善了硅基负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。Al 元素和 Mg 元素的组合取得了预料不到的协同作用，二者联合取得的技术效果显著优于二者分别使用的简单加和。不受以下理论的限制，Mg 元素和 Al 元素可以有效改善硅负极锂离子的脱嵌能力及电子的传导性能，还能减小极化现象，抑制循环过程中的负极阻抗增加；且镁元素可与含氧硅部分生成硅酸盐结构，有效减小锂耗。以上因素共同作用，显著改善了硅基负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。因此，采用本申请的硅基负极活性材料，使得二次电池能够同时兼顾较高的循环性能、首次库伦效率。

25 在一些实施方案中，所述 Al 元素的含量大于 Mg 元素的含量。在上述比例范围内，Al 元素和 Mg 元素表现出预料不到的协同作用，显著改善了硅基负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。

30 在一些实施方案中，所述 Al 元素和所述 Mg 元素的质量比大于等于 1.2:1；可选为 5:1 至 20:1。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的首次库伦效率和循环容量保持率。

在一些实施方案中，所述 Al 元素的含量为 400ppm 以上，可选为 800ppm-2000ppm。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的首次库伦效率和循环容量保持率。

35 在一些实施方案中，所述 Mg 元素的含量为 800ppm 以下，可选为 50ppm-500ppm。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的首次库伦效率和循环容量保持率。

在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料的体积平均粒径  $D_{v50}$  为  $4\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$ ，可选为  $5\mu\text{m} - 8\mu\text{m}$ 。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的首次库伦效率和循环容量保持率。

5 在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料的比表面积为  $3\text{m}^2/\text{g}$  以下，可选为  $0.5\text{m}^2/\text{g} - 2\text{m}^2/\text{g}$ 。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的首次库伦效率和循环容量保持率。

在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料在  $4\text{MPa}$  压力下的粉体体积电阻率为  $3\Omega\cdot\text{cm}$  以下，可选为  $0.5\Omega\cdot\text{cm} - 1.5\Omega\cdot\text{cm}$ 。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的首次库伦效率和循环容量保持率。

10 在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料在 5 吨压力下的压实密度为  $1.4 - 1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，可选为  $1.5 - 1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的能量密度。

在一些实施方案中，所述含碱金属元素的硅酸盐包括含锂的硅酸盐，且所述含锂的硅酸盐的 XRD 衍射峰的半峰宽小于等于  $1.50^\circ$ 。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的首次库伦效率和循环容量保持率。

15 在一些实施方案中，所述含碱金属元素的硅酸盐包括含锂的硅酸盐，且所述含锂的硅酸盐的晶粒尺寸小于等于  $20\text{nm}$ 。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的首次库伦效率和循环容量保持率。

在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料的至少部分表面具有包覆层。

在第二方面，本申请提供上述任一项所述的硅基负极活性材料的制备方法，包括提供含有 Si 元素、O 元素、Mg 元素和 Al 元素的原料；

20 采用气相沉积方法，加热所述原料形成蒸气，然后冷却所述蒸气形成沉积物；将沉积物粉碎，获得粉碎产物；

使上一步产物与碱金属源反应，获得碱金属化产物。

在一些实施方案中，硅基负极活性材料的制备方法还包括：

对碱金属化产物进行包覆处理，获得有包覆层的产物。

25 在一些实施方案中，在加热所述原料形成蒸气的操作中，加热的温度为  $1100 - 1550^\circ\text{C}$ 。

在一些实施方案中，在冷却所述蒸气形成沉积物的操作中，冷却的温度为  $700 - 900^\circ\text{C}$ 。

在第三方面，本申请提供一种二次电池，包括负极，所述负极包括上述任一项所述的硅基负极活性材料。

在第四方面，本申请提供一种用电装置，包括上述任一项所述的二次电池。

30

有益效果

本申请一个或多个实施方式具有以下一项或多项有益效果：

(1) Al 元素和 Mg 元素取得了预料不到的协同作用，二者联合取得的技术效果显著优于二者分别使用的简单加和。

35 (2) 硅基负极活性材料具有改善的首次库伦效率；

(3) 硅基负极活性材料具有改善的循环容量保持率；

(4) 硅基负极活性材料具有较高的能量密度。

#### 附图说明

图 1 是本申请一实施方式的二次电池的示意图。

5 图 2 是图 1 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。

图 3 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

图 4 是本申请一实施方式的电池包的示意图。

图 5 是图 4 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

图 6 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

10 附图标记说明：

1 电池包；2 上箱体；3 下箱体；4 电池模块；5 二次电池；51 壳体；52 电极组件；53 顶盖组件。

#### 具体实施方式

15 以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的硅基负极活性材料及其制造方法、正极极片、负极极片、二次电池、电池模块、电池包和装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为  
25 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 $\geq 2$ 的整数，则相当于公  
30 开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，  
35 也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步

骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

5 如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

10 在本文中，ppm（parts per million）是百万分比。但 ppm 用于描述 Al 元素或 Mg 元素的含量时，其是指硅基负极活性材料中 Al 元素或 Mg 元素的质量占硅基负极活性材料的质量的百万分比。

#### [二次电池]

15 二次电池又称为充电电池或蓄电池，是指在电池放电后可通过充电的方式使活性材料激活而继续使用的电池。

通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液。在电池充放电过程中，活性离子（例如钠离子）在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使活性离子通过。电解液在正极极片和负极极片之间，主要起到传导活性离子的作用。

20 二次电池例如是锂离子电池。锂离子电池的构成主要包括正极、负极、隔膜、电解液。正负极之间由隔膜隔开以防止短路，电解液浸润正负极以确保离子导通。充电时， $\text{Li}^+$ 从正极脱出，经电解液穿过隔膜嵌入负极，使正极处于高电势的贫钠态，负极处于低电势的富钠态。放电过程与之相反， $\text{Li}^+$ 从负极脱出，经由电解液穿过隔膜嵌入正极材料中，使正极恢复到富钠态。为保持电荷的平衡，充放电过程中有相同数量的电子经外电路传递，与  $\text{Li}^+$  一起在正负极间迁移，使正负极分别发生氧化和还原反应。锂离子在电解液中可以在正极与负极之间可逆地迁移，正极和负极均由允许锂离子可逆地插入和脱出的插入型材料构成。

30 二次电池例如是钠离子电池。钠离子电池的构成主要包括正极、负极、隔膜、电解液。正负极之间由隔膜隔开以防止短路，电解液浸润正负极以确保离子导通。充电时， $\text{Na}^+$ 从正极脱出，经电解液穿过隔膜嵌入负极，使正极处于高电势的贫钠态，负极处于低电势的富钠态。放电过程与之相反， $\text{Na}^+$ 从负极脱出，经由电解液穿过隔膜嵌入正极材料中，使正极恢复到富钠态。为保持电荷的平衡，充放电过程中有相同数量的电子经外电路传递，与  $\text{Na}^+$  一起在正负极间迁移，使正负极分别发生氧化和还原反应。钠离子在电解液中可以在正极与负极之间可逆地迁移，正极和负极均由允许钠离子可逆地插入和脱出的插入型材料构成。

35

#### [负极极片]

负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层，所述负极膜层包括负极活性材料。

本申请的负极活性材料如下：硅基负极活性材料，包括含碱金属元素的硅酸盐，且所述硅基负极活性材料中同时含有 Al 元素和 Mg 元素。

5 在以上方案中，硅基负极活性材料含有 Al 元素和 Mg 元素组合，该特定组合改善了硅基负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。Al 元素和 Mg 元素的组合取得了预料不到的协同作用，二者联合取得的技术效果显著优于二者分别使用的简单加和。不受以下理论的限制，Mg 元素和 Al 元素可以有效改善硅负极锂离子的脱嵌能力及电子的传导性能，还能减小极化现象，抑制循环过程中的负极阻抗增加；且镁元素可与含氧硅部分生成  
10 硅酸盐结构，有效减小锂耗。以上因素共同作用，显著改善了硅基负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。因此，采用本申请的硅基负极活性材料，使得二次电池能够同时兼顾较高的循环性能、首次库伦效率。

15 在一些实施方案中，硅基负极活性材料中的硅可以以包括结晶硅在内的多个硅相的形式存在。具体地，硅相可以均匀地分布并且嵌入/埋入包括硅基负极活性材料的基质中。换句话说，硅相可以分散并且均匀地分布在基质中。

在一些实施方案中，所述含碱金属元素的硅酸盐包括含锂的硅酸盐，且所述含锂的硅酸盐的 XRD 衍射峰的半峰宽小于等于  $1.50^\circ$ 。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的首次库伦效率和循环容量保持率。

在一些实施方案中，含锂的硅酸盐包括  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  中的至少一种。

20 在一些实施方案中，所述含碱金属元素的硅酸盐包括含锂的硅酸盐，且所述含锂的硅酸盐的晶粒尺寸小于等于 20nm。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的首次库伦效率和循环容量保持率。

在一些实施方案中，所述碱金属元素包括 Li 元素、Na 元素、K 元素中的一种或多种。在以上实施方案中，硅基负极活性材料均表现出改善的首次循环效率和循环容量保持率。

25 在一些实施方案中，所述碱金属元素包括 Li 元素。在以上实施方案中，硅基负极活性材料均表现出改善的首次循环效率和循环容量保持率。

在一些实施方案中，硅基负极活性材料还含有硅晶粒、硅氧材料晶粒中的至少一种。

30 在一些实施方案中，Al 元素和 Mg 元素生长在硅基负极活性材料中，例如在气相沉积硅基负极活性材料的过程中生长在其中。在一些实施方案中，Al 元素和 Mg 元素在与硅基负极活性材料共同气相沉积时生长在硅基负极活性材料中。

在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料中 Al 元素的含量大于 Mg 元素的含量。在上述比例范围内，Al 元素和 Mg 元素表现出预料不到的协同作用，显著改善了硅基负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。

35 在一些实施方案中，硅基负极活性材料具有 1.2:1 以上的 Al 和 Mg 的质量比。在上述比例范围内，Al 元素和 Mg 元素表现出预料不到的协同作用，进一步显著改善了负极活性

材料的首次库伦效率和循环容量保持率。

在一些实施方案中，硅基负极活性材料具有 1.2:1 至 18:1 的 Al 和 Mg 的质量比。在上述比例范围内，Al 元素和 Mg 元素表现出预料不到的协同作用，进一步显著改善了负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。

5 一些实施方案中，硅基负极活性材料具有 2.2:1 至 6:1 的 Al 和 Mg 的质量比。在上述比例范围内，Al 元素和 Mg 元素表现出预料不到的协同作用，进一步显著改善了负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。

10 在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料具有 5:1 至 20:1 的 Al 和 Mg 的质量比。在上述比例范围内，Al 元素和 Mg 元素表现出预料不到的协同作用，进一步显著改善了负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。

15 在一些实施方案中，硅基负极活性材料中的 Al 元素与所述 Mg 元素的质量比可以为 40:1 以下、30:1 以下、20:1 以下、15:1 以下、14:1 以下、13:1 以下、12:1 以下。在一些实施方案中，硅基负极活性材料中的 Al 元素与所述 Mg 元素的质量比可以为 1.2:1 以上、2:1 以上、3:1 以上、4:1 以上、5:1 以上。Al 元素与所述 Mg 元素的质量比可以是由前述任意上、下限数值组成。在上述比例范围内，Al 元素和 Mg 元素表现出预料不到的协同作用，进一步显著改善了负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。

20 在一些实施方案中，硅基负极活性材料中的 Al 元素与所述 Mg 元素的质量比可以为 3-6:1，还可选为 2-6:1，还可选为 2-7:1，还可选为 2-8:1，还可选为 2-10:1，还可选为 2-12:1，还可选为 2-14:1，还可选为 2-16:1，还可选为 2-18:1，还可选为 1-18:1，还可选为 1-20:1，还可选为 1-30:1，还可选为 1-40:1。

在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料中 Al 元素的含量为 400ppm 以上。在上述含量范围内，Al 元素和 Mg 元素表现出预料不到的协同作用，显著改善了负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。

25 在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料中 Al 元素的含量为 500ppm-2000ppm。基于此，负极活性材料具有进一步改善的首次循环效率和循环容量保持率。在上述含量范围内，Al 元素和 Mg 元素表现出预料不到的协同作用，显著改善了负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。

30 在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料中 Al 元素的含量为 800ppm-2000ppm。基于此，负极活性材料具有进一步改善的首次循环效率和循环容量保持率。在上述含量范围内，Al 元素和 Mg 元素表现出预料不到的协同作用，显著改善了负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。

35 在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料中 Al 元素的含量为 800ppm-1800ppm。基于此，负极活性材料具有进一步改善的首次循环效率和循环容量保持率。在上述含量范围内，Al 元素和 Mg 元素表现出预料不到的协同作用，显著改善了负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。

在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料中 Al 元素的含量为 1100ppm-1500ppm。基于此，负极活性材料具有进一步改善的首次循环效率和循环容量保持率。在上述含量范围内，Al 元素和 Mg 元素表现出预料不到的协同作用，显著改善了负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。

5 在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料中 Al 元素的含量上限值可以选自 2300ppm、2000ppm、1900ppm、1800ppm、1700ppm、1600ppm、1500ppm、1400ppm、1300ppm、1200ppm、1100ppm 中的任意一个数值；所述 Al 元素的含量下限值可以选自 500ppm、550ppm、600ppm、650ppm、700ppm、750ppm、800ppm、900ppm、1000ppm 中的任意一个数值。即 Al 元素的含量的范围可以是由前述任意上、下限数值组成。在上述含量范围  
10 内，Al 元素和 Mg 元素表现出预料不到的协同作用，显著改善了负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。

在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料中 Al 元素的含量可选为 1100-1500ppm，可选为 1100-1800ppm，可选为 800-1500ppm，可选为 800-1800ppm，可选为 800-2000ppm，可选为 500-2000ppm。

15 在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料中 Mg 元素的含量为 800ppm 以下。基于此，负极活性材料具有进一步改善的首次循环效率和循环容量保持率。

在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料中 Mg 元素的含量为 50ppm-500ppm。基于此，负极活性材料具有进一步改善的首次循环效率和循环容量保持率。

20 在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料中 Mg 元素的含量为 100ppm-650ppm。基于此，负极活性材料具有进一步改善的首次循环效率和循环容量保持率。

在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料中 Mg 元素的含量为 250ppm-500ppm。基于此，负极活性材料具有进一步改善的首次循环效率和循环容量保持率。

25 在一些实施方案中，硅基负极活性材料中 Mg 元素的含量上限值可以选自 1000ppm、900ppm、800ppm、700ppm、600ppm、500ppm、400ppm、300ppm、200ppm、100ppm 中的任意一个数值；所述锰元素的含量下限值可以选自 50ppm、60ppm、70ppm、80ppm、90ppm 中的任意一个数值；即所述锰元素的含量的范围可以是由前述任意上下限数值组成。在上述含量范围内，Al 元素和 Mg 元素表现出预料不到的协同作用，显著改善了负极活性材料的首次库伦效率和循环容量保持率。

30 在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料中 Mg 元素的含量可选为 250-500ppm，250-650ppm，100-650ppm，100-800ppm，50-800ppm，50-600ppm，50-400ppm，50-300ppm，50-200ppm。

在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料的体积平均粒径  $D_{v50}$  为  $4\mu\text{m}$  -  $10\mu\text{m}$ ，可选为  $5\mu\text{m}$  -  $8\mu\text{m}$ 。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的首次库伦效率和循环容量保持率。

35 在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料的体积平均粒径  $D_{v50}$  可选为  $4\mu\text{m}$  以上，

更可选为  $5\mu\text{m}$  以上，能够减少活性离子在负极的成膜消耗，以及减少电解液在负极的副反应，从而降低二次电池的不可逆容量，提高二次电池的循环性能；还能够减少负极极片中粘结剂的添加量，有利于提高二次电池的能量密度。平均粒径  $D_{50}$  可选为  $10\mu\text{m}$  以下，更可选为  $8\mu\text{m}$  以下，使得活性离子和电子在材料颗粒中的迁移路径较短，提高离子和电子的迁移速率，从而提高二次电池的动力学性能；还有利于防止硅基负极活性材料在充放电过程中发生破裂，进而提高二次电池的循环性能。

在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料的比表面积为  $3\text{m}^2/\text{g}$  以下，可选为  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  -  $2\text{m}^2/\text{g}$ 。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的首次库伦效率和循环容量保持率。

10 在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料的比表面积为  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  -  $2\text{m}^2/\text{g}$ 。比表面积可选为  $0.5\text{m}^2/\text{g}$  以上可以使材料颗粒的表面具有较多的活性位点，能够有效提高硅基负极活性材料的电化学性能，满足二次电池对动力学性能的要求。比表面积可选为  $2\text{m}^2/\text{g}$  以下，有利于减少电解液在负极的副反应，还能够减少活性离子在负极的成膜消耗，从而降低二次电池的不可逆容量，提高二次电池的循环性能。

15 在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料在  $4\text{MPa}$  压力下的粉体体积电阻率为  $3\Omega\cdot\text{cm}$  以下，可选为  $0.5\Omega\cdot\text{cm}$  -  $1.5\Omega\cdot\text{cm}$ 。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的首次库伦效率和循环容量保持率。

20 在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料在  $4\text{MPa}$  压力下的粉体体积电阻率为  $3\Omega\cdot\text{cm}$  以下，更可选为  $1.5\Omega\cdot\text{cm}$  以下。所述硅基负极活性材料的粉体体积电阻率在上述范围内，能够降低电子在颗粒内部的迁移阻碍，有利于改善硅基负极活性材料的动力学性能，并有利于降低负极极化现象，从而提升二次电池的循环寿命。可以通过对硅基负极活性材料进行表面处理降低粉体体积电阻率。

在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料在 5 吨压力下的压实密度为  $1.4$  -  $1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，可选为  $1.5$  -  $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。在上述方案中，硅基负极活性材料具有改善的能量密度。

25 在一些实施方案中，所述硅基负极材料含有 Si 元素和 O 元素，O 元素和 Si 元素的摩尔比大于 0 且小于 2，可选为  $0.2$  -  $1.8:1$ ，还可选为  $0.3$  -  $1.7:1$ ，还可选为  $0.4$  -  $1.6:1$ ，还可选为  $0.6$  -  $1.5:1$ ，还可选为  $0.7$  -  $1.4:1$ ，还可选为  $0.8$  -  $1.3:1$ ，还可选为  $0.9$  -  $1.2:1$ ，还可选为  $1.0$  -  $1.1:1$ 。

在一些实施方案中，所述硅基负极活性材料的至少部分表面具有包覆层。

30 在一些实施方案中，包覆层的材料包括聚合物、碳材料、金属材料及金属化合物中的一种或几种。例如，包覆层包括聚合物包覆层、碳包覆层及金属化合物包覆层中的一种或几种。可选地，所述聚合物可以选自聚苯胺、聚乙炔、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚氯乙烯及聚乙烯中的一种或几种。可选地，所述碳材料可以包括石墨、中间相微碳球 (MCMB)、炔类化合物热解碳、硬碳及软碳中的一种或几种，其中石墨可以是天然石墨及人造石墨中的一种或几种。可选地，所述金属化合物可以包括  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$  及  $\text{TiO}_2$  中的一种或几种。所述包覆层能够使得所述硅基负极活性材料的体积膨胀效应进一步得到缓解，提高材料的循环寿命。同时，包覆层还对硅基负极活性材料起到保护作用，抑制电解液在材料表面的副

反应，保护材料表面不被电解液侵蚀，从而使硅基负极活性材料具有较高的容量发挥，使电池的循环寿命得到进一步提高。

在第二方面，本申请提供上述任一项所述的硅基负极活性材料的制备方法，包括提供含有 Si 元素、O 元素、Mg 元素和 Al 元素的原料；

- 5 采用气相沉积方法，加热所述原料形成蒸气，然后冷却所述蒸气形成沉积物；  
将沉积物粉碎，获得粉碎产物；  
使上一步产物与碱金属源反应，获得碱金属化产物。

在一些实施方案中，硅基负极活性材料的制备方法还包括：

对碱金属化产物进行包覆处理，获得有包覆层的产物。

- 10 在一些实施方案中，所述原料中的 Si 元素可以来源于硅单质和硅氧化物，所述原料中的 O 元素可以来源于硅氧化物。其中，硅单质例如包括金属硅。硅氧化物例如包括氧化亚硅 (SiO)、二氧化硅 (SiO<sub>2</sub>) 中的一种或几种。金属硅例如是标准 GB/T 2881-2014 中规定的任一种金属硅或工业硅，例如是 GB/T 12963-2014 中规定的任一种电子级多晶硅，例如是 GB/T 25074-2010 中规定的任一项太阳能级多晶硅。硅单质的纯度例如为 3N 以上、4N  
15 以上、5N 以上或 6N 以上。

在一些实施方案中，原料中的 Al 元素可以来自于硅单质或硅氧化物中本身含有的 Al 元素，也可以来自于原料添加的铝源。

在一些实施方案中，原料中的 Mg 元素可以来自于硅单质或硅氧化物中本身含有的 Mg 元素，也可以来自于原料中添加的镁源。

- 20 在一些实施方案中，原料中的碱金属元素可以来自于硅单质或硅氧化物中本身含有的碱金属元素，也可以来自于原料中添加的碱金属源。

在一些实施方案中，原料中含有铝源。原料中的铝元素至少部分地来自铝源。铝源可以选自金属铝、铝合金、铝化合物，铝化合物可以选自铝的氧化物、铝的硫化物、铝的氢氧化物中的一种或几种。可选地，铝源可以选自金属铝、硝酸铝、氯化铝、氢氧化铝以及  
25 硅酸铝中的一种或几种。

在一些实施方案中，原料含有镁源。原料中的 Mg 元素至少部分地来自镁源。镁源可以选自金属镁及镁化合物中的一种或几种；其中，镁化合物可以选自镁的氧化物、镁的碳酸盐、镁的氢氧化物、镁的硝酸盐及镁的硫酸盐中的一种或几种。

- 30 在一些实施方案中，碱金属源可以选自碱金属单质、碱金属合金及碱金属化合物中的一种或几种；其中，碱金属化合物可以选自碱金属的氧化物、碱金属的硫化物、碱金属的碳酸盐、碱金属的氢氧化物、碱金属的醋酸盐、碱金属的草酸盐、碱金属的硝酸盐及碱金属的硫酸盐中的一种或几种。

在一些实施方案中，含有 Si 元素、O 元素、Al 元素和 Mg 元素的原料包括硅单质、二氧化硅、铝源和镁源。

- 35 在一些实施方案中，通过调整原料中铝源的种类和加入量来调整负极活性材料中 Al 元

素的含量。

在一些实施方案中，通过调整原料中镁源的种类和加入量来调整负极活性材料中 Mg 元素的含量。

5 在一些实施方案中，通过混合多种 Al 元素含量的硅氧化物粉末或金属硅粉末、以及调整铝源的种类及加入量等一种或几种手段，来调整负极活性材料中 Al 元素的含量。

在一些实施方案中，通过混合多种 Mg 元素含量的硅氧化物粉末或金属硅粉末、以及调整镁源的种类及加入量等一种或几种手段，来调整负极活性材料中 Mg 元素的含量。

在一些实施方案中，加热原料形成蒸气的操作在常压或减压下的惰性气氛中实施。

10 在一些实施方案中，冷却所述蒸气形成沉积物的操作在常压或减压下的惰性气氛中实施。

在上述制备方法中，所述惰性气氛可以是氮气气氛、氩气气氛、氦气气氛等。可选地，惰性气氛的绝对压力为常压（1 个标准大气压）或减压（小于 1 个标准大气压）。可选地，所述惰性气氛的绝对压力为 10Pa - 950Pa，更可选为 20Pa - 100Pa。

15 在一些实施方案中，在上述惰性气氛压力的范围内，通过降低压力（即提高真空度），能够使最终得到的硅基负极活性材料中 Al 元素和 Mg 元素的含量相应地增加。

在一些实施方案中，在加热所述原料形成蒸气的操作中，加热的温度为 1100-1550℃。

在一些实施方案中，在冷却所述蒸气形成沉积物的操作中，冷却的温度为 700-900℃。

20 在一些实施方案中，在冷却所述蒸气形成沉积物的操作中，可以通过调整冷却的温度来使沉积物获得适当的晶体结构。可选地，所述冷却的温度为 850℃ - 1050℃，这有利于使硅基负极活性材料获得较好的微晶尺寸及适宜的结晶性，从而使硅基负极活性材料具有较高的首次库伦效率及循环性能。当冷却的温度低于 800℃，可能会导致材料的结晶性过低，影响材料的首次库伦效率；当冷却的温度高于 1050℃时，可能会导致材料的微晶尺寸过大，影响材料的循环性能。

25 在一些实施方案中，在上述加热温度范围内，升高温度，能够使最终得到的硅基负极活性材料中 Al 元素和 Mg 元素的含量相应地增加。

在一些实施方案中，在上述惰性气氛压力的范围内，降低压力，即提高真空度，能够使最终得到的硅基负极活性材料中 Al 元素和 Mg 元素的含量相应地增加。

30 在一些实施方案中，将沉积物粉碎的操作包括：根据预设的产物的体积平均粒径（ $D_{v50}$ ）和比表面积参数，对沉积物进行粗破-细碎-分级的操作，得到符合预设参数的产物。在一些实施方案中，可以采用本领域已知的任意方法和设备对沉积物进行破碎分级处理，例如研磨机，气流粉碎-分级一体机。

在一些实施方案中，制备硅基负极活性材料的方法还包括：对碱金属化产物进行包覆处理，获得有包覆层的产物的操作。

35 在一些实施方案中，包覆层的材料包括聚合物、碳材料、金属材料及金属化合物中的一种或几种。例如，包覆层包括聚合物包覆层、碳包覆层及金属化合物包覆层中的一种或

几种。可选地，所述聚合物可以选自聚苯胺、聚乙炔、聚苯乙烯、聚丙烯腈、聚氯乙烯及聚乙烯中的一种或几种。可选地，所述碳材料可以包括石墨、中间相微碳球（MCMB）、烃类化合物热解碳、硬碳及软碳中的一种或几种，其中石墨可以是天然石墨及人造石墨中的一种或几种。可选地，所述金属化合物可以包括  $Ti_5Si_3$ 、 $Al_2O_3$  及  $TiO_2$  中的一种或几种。所述包覆层能够使得所述硅基负极活性材料的体积膨胀效应进一步得到缓解，提高材料的循环寿命。同时，包覆层还对硅基负极活性材料起到保护作用，抑制电解液在材料表面的副反应，保护材料表面不被电解液侵蚀，从而使硅基负极活性材料具有较高的容量发挥，使电池的循环寿命得到进一步提高。

5 在一些实施方案中，采用液相包覆法在硅基负极活性材料的表面进行包覆处理，形成包覆层。例如将聚合物溶解在一定的溶剂中，与硅基负极活性材料颗粒充分搅拌，混合均匀，随后将溶剂蒸发除去，使聚合物均匀包覆在硅基负极活性材料颗粒表面。

10 在一些实施方案中，采用化学气相沉积法在硅基负极活性材料表面进行包覆处理，形成包覆层。例如向装有硅基负极活性材料的反应炉内引入烃类化合物气体，在惰性气氛下进行热处理，使烃类化合物碳化，形成包覆于硅基负极活性材料表面的包覆层，得到表面覆有包覆层的硅基负极活性材料。

15 在一些实施方案中，所述包覆处理包括碳包覆处理。可选地，所述碳包覆处理包括以下操作：将粉碎产物置于含有碳源气体的腔室内，加热至  $700-1000^{\circ}C$ ，保温 1-6h。

20 在一些实施方案中，所述包覆处理包括碳包覆处理。可选地，所述碳包覆处理包括以下操作：将粉碎产物置于含有碳源气体的腔室内，加热至  $800-900^{\circ}C$ ，保温 2-5h。

25 在一些实施方案中，所述碱金属源可以是碱金属单质、碱金属氢氧化物、碱金属碳酸盐、碱金属硝酸盐、氨基化碱金属、氢化碱金属中的一种或几种。

30 在一些实施方案中，所述碱金属源可以是金属锂、氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂、氨基锂、氢化锂中的一种或几种。

35 作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

40 在一些实施方式中，负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

45 在一些实施方式中，负极膜层还可以包括除本申请以外的本领域已知的硅基负极活性材料，本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例，可以包括但不限于，人造石墨、天然石墨、硬碳、软碳、其它硅基材料和锡基材料中的一种或几种。所述其它硅基材料可包括单质硅、与本申请不同的硅氧复合物、硅碳复合物、硅氮复合物、硅合金中的一种或几种。所述锡基材料可包括单质锡、锡氧化物、锡合金中的一种或几种。这些材

料均可以通过商业途径获得。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可选自丁苯橡胶（SBR）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钠（PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）、聚甲基丙烯酸（PMAA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的至少一种。

5 在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括其他助剂，例如增稠剂（如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

10 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极极片的组分，例如硅基负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

#### [正极极片]

15 在一些实施方式中，正极极片通常包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，正极膜层包括正极活性材料。

作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

20 在一些实施方式中，正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

25 在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

30 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正极极片。

#### 35 [正极活性材料]

在一些实施方式中，正极活性材料可采用本领域公知的用于二次电池的正极活性材料。

作为示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物（如 LiCoO<sub>2</sub>）、锂镍氧化物（如 LiNiO<sub>2</sub>）、锂锰氧化物（如 LiMnO<sub>2</sub>、LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>）、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物（如 LiNi<sub>1/3</sub>Co<sub>1/3</sub>Mn<sub>1/3</sub>O<sub>2</sub>（也可以简称为 NCM<sub>333</sub>）、LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>（也可以简称为 NCM<sub>523</sub>）、LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.25</sub>Mn<sub>0.25</sub>O<sub>2</sub>（也可以简称为 NCM<sub>211</sub>）、LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>（也可以简称为 NCM<sub>622</sub>）、LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>（也可以简称为 NCM<sub>811</sub>）、锂镍钴铝氧化物（如 LiNi<sub>0.85</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub>）及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂（如 LiFePO<sub>4</sub>（也可以简称为 LFP））、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂（如 LiMnPO<sub>4</sub>）、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

#### [电解质]

15 电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

在一些实施方式中，电解质为液态的，且包括电解质盐和溶剂。

在一些实施方式中，电解质盐选自高氯酸钠，六氟磷酸钠，四氟硼酸钠及六氟砷酸钠。

20 在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

25 在一些实施方式中，电解液还可选地包括添加剂。作为示例，添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

#### [隔离膜]

在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

30 在一些实施方式中，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

35 在一些实施方式中，二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

在一些实施方式中，二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。

5 例如，图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

10 在一些实施方式中，参照图 2，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

在一些实施方式中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

15 图 3 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 3，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

20 在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

图 4 和图 5 是作为一个示例的电池包 1。参照图 4 和图 5，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

25 另外，本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请提供的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。所述二次电池、电池模块、或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

30 图 6 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而

不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

## 1. 硅基负极活性材料的制备方法

### 5 1.1 概述

在以下具体实施方式中，负极活性材料的制备方法概述如下：

1) 提供含有 Si 元素、O 元素、Mg 元素和 Al 元素的蒸气，对蒸气进行冷却以获得沉积物

2) 将沉积物粉碎，获得粉碎产物；

10 3) 对粉碎产物进行碳包覆处理，获得碳包覆的产物；

4) 使碳包覆的产物与锂源发生锂化反应，收集产物，即获得负极活性材料。

### 1.2 详述

在以下具体实施方式中，负极活性材料的制备方法详细描述如下：

15 1) 按照目标产物中 Al 元素和 Mg 元素的含量提供原料组合物，原料组合物包括硅单质、硅氧化物、铝源（硝酸铝）和镁源（金属镁）；

2) 在绝对压力为 30Pa 的氢气气氛中，用气相沉积的方法，将原料组合物加热至 1300℃ 形成蒸气，再将蒸气冷却至 900℃ 形成沉积物；

3) 收集沉积物，粉碎成粉末；

20 4) 将粉末置于气相沉积设备的反应腔中，在反应腔中通入有碳源气体（乙炔）和氮气的混合气，乙炔占比 20 体积%，加热至 750℃，保持 2h，获得碳包覆的产物；

5) 将碳包覆的产物与锂源（氨基化锂）按照 100: 30（质量比）混合，加热至 650℃，保温 2h，进行锂化反应，收集产物，即获得负极活性材料。

25 在以上制备方法中，根据目标产物的组成，通过适应性地调整原料混合物中铝源和镁源的含量，就能够获得各种 Mg 含量和 Al 含量的负极活性材料。应当理解的是，受硅单质和二氧化硅纯度的影响，一些硅单质和二氧化硅中预先含有一定量的 Al 元素和 Mg 元素，此时，应根据样品的目标产物的成分组成适应性地调整原料混合物中铝源和镁源的含量。

按照上述方法，制备获得了多个负极活性材料样品（以下简称样品），这些样品具有不同的 Mg 含量和 Al 含量，详细如表 1 所示。表 1 示出的例子中，包括实施例 1-11（E1-E12）和对比例 1-3（D1-D3）。

30 在以上制备方法中，根据目标产物的组成，通过适应性地调整原料混合物中碱金属源、铝源和镁源的含量，就能够获得各种 Al 元素含量和 Mg 元素含量的硅基负极活性材料。应当理解的是，受硅单质和二氧化硅纯度的影响，一些硅单质和二氧化硅中预先含有一定量的 Al 元素和 Mg 元素，此时，应根据样品的目标产物的成分组成适应性地调整原料混合物中铝源和镁源的含量。

35 按照上述方法，制备获得了多种硅基负极活性材料样品（以下简称样品），这些样品具

有不同的 Al 元素含量和 Mg 元素含量。这些样品具有以下性质：

- 1) 硅基负极活性材料为具有碳包覆层的硅基负极活性材料，其中，碳包覆层的含量占比为  $4.2\pm 1\%$ ，余量为硅基负极活性材料；
- 2) 硅基负极活性材料的 O 元素和 Si 元素的摩尔比为  $1\pm 0.1:1$ ；
- 5 3) 基于 100% 的硅基负极活性材料，Li 元素的含量为  $7.5\pm 0.5\%$ 。
- 4) 基于 100% 的硅基负极活性材料，Al 元素含量如表 1 所示。
- 5) 基于 100% 的硅基负极活性材料，Mg 元素含量如表 1 所示。
- 6) 硅基负极活性材料的体积平均粒径  $Dv50$  为  $6.5\pm 0.5\mu\text{m}$ 。
- 7) 硅基负极活性材料的比表面积为  $1.75\pm 0.25\text{m}^2/\text{g}$ 。
- 10 8) 硅基负极活性材料在 4MPa 压力下的粉体体积电阻率为  $1\pm 0.1\ \Omega\cdot\text{cm}$ 。
- 9) 硅基负极活性材料在 5 吨压力下的压实密度为  $1.6\pm 0.1\ \text{g}/\text{cm}^3$
- 10) 硅基负极活性材料含有  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ，且  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  的 XRD 衍射峰的半峰宽为  $0.6^\circ\pm 0.2^\circ$ ，晶粒尺寸为  $15\pm 2\text{nm}$ ； $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  的 XRD 衍射峰的半峰宽为  $1.0^\circ\pm 0.1^\circ$ ，晶粒尺寸为  $8\pm 2\text{nm}$ 。
- 15 表 1 示出了不同 Al 元素含量和 Mg 元素含量的硅基负极活性材料样品。

### 扣式电池的制备

(1) 负极极片的制备：将上述制备的硅基负极活性材料与导电剂 Super-P(导电炭黑)、粘结剂 PAA(聚丙烯酸)按 85:5:10 的质量比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；将负极浆料涂覆于负极集流体铜箔的表面上，经干燥、冷压后，得到负极极片。

(2) 对电极：金属锂片。

(3) 隔离膜：聚乙烯(PE)薄膜。

(4) 电解液的制备：将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二乙酯(DEC)体积比 1:1:1 混合，然后将  $\text{LiPF}_6$  均匀溶解在上述溶液中得到电解液，并加入氟代碳酸乙烯酯(FEC)，其中  $\text{LiPF}_6$  的浓度为  $1\text{mol}/\text{L}$ ，FEC 在电解液中的质量占比为 6%。

(5) 扣式电池的制备：将上述负极极片、隔离膜、金属锂片对电极按顺序叠片，加入上述电解液，得到扣式电池。

## 二、分析检测方法

### 2.1、元素分析(例如 K, P, Si 及碱金属元素等)

元素含量为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法测试。可以参考 EPA-3052-1996《硅酸盐的微波酸式消解法》将硅基负极活性材料消解，然后依据 EPA 6010D-2014《电感耦合等离子体原子发射光谱法》，采用美国赛默飞世尔科技(Thermo Fisher Scientific)公司的 ICAP-7000 型电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)测定目标元素的含量。具体测试方法如下：采用 10mL 硝酸和 10mL 氢氟酸将 0.5g 硅基负极活性材料样品进行微波消解，

消解后加入 50mL 容量瓶中定容，之后采用 ICAP-7000 型 ICP-OES 测定目标元素的含量。

## 2.2、元素分析（氧元素、碳元素）

元素含量为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法测试。硅基负极活性材料中碳元素含量可以参照 GB/T 20123-2006/ISO 15350:2000 进行测试，测试仪器可以为 HCS-5 140 型红外碳硫分析仪。

氧元素含量可以参照 JY/T 017-1996 元素分析仪方法通则，测试仪器可以采用 Elementar 公司的 rapid OXY cube 氧元素分析仪。

## 2.3、体积电阻率

材料的体积电阻率为本领域公知的含义，可以用本领域公知的仪器及方法进行测定，例如可以采用四探针法测试本申请硅基负极活性材料在 4MPa 压力下的粉体体积电阻率，测试方法包括：将本申请硅基负极活性材料粉体加入样品台中，通过压力机对粉体施加 4MPa 的压力，待压力稳定后，通过电阻率仪读取硅基负极活性材料在 4MPa 压力下的粉体体积电阻率。

## 2.4 压实密度

材料的压实密度为本领域公知的含义，可以用本领域公知的仪器及方法进行测定，例如可以参照 GB/T24533-2009 标准，通过电子压力试验机进行，如 UTM7305 型电子压力试验机。准确称取样品 1g 左右，加入底面积为 1.327cm<sup>2</sup> 的模具中，采用加压装置向样品施加 5 吨压力并在这一压力下保持 30 秒后再卸去压力，随后测量样品的高度即可通过公式  $\rho = m/(1.327 \times h)$  得到材料的压实密度。式中， $\rho$  表示材料的压实密度， $m$  表示样品的质量， $h$  表示样品在被施加 5 吨压力并在这一压力下保持 30 秒后再卸去压力后的高度。

## 2.4、粉末粒径分析

材料的 Dv10、Dv50、Dv90 为本领域公知的含义，可以采用本领域已知的方法测试。例如可以参照标准 GB/T 19077-2016，使用激光粒度分析仪（如 Malvern Master Size 3000）测定。

Dv10、Dv50、Dv90 的物理定义如下：硅基负极活性材料累计体积分布百分数分别达到 10%、50%、90% 时所对应的粒径。

## 2.5、比表面积分析

材料的比表面积为本领域公知的含义，可以用本领域公知的仪器及方法进行测定，例如参照 GB/T 19587-2017 气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积标准，采用氮气吸附比表面积分析测试方法测试，并用 BET（Brunauer Emmett Teller）法计算得出，其中氮气吸附比表面积分析测试可以通过美国 Micromeritics 公司的 Tri Star II 3020 型比表面与孔隙分析仪进行。

## 2.6、电池性能测试

### （1）首次库伦效率和循环容量保持率

在 25℃、常压环境下，将扣式电池以 0.1C 倍率恒流放电至 0.005V，然后再以 0.04C

恒流放电至 0.005V，之后静置 5min，记录此时的放电容量，即为第 1 圈嵌锂容量；再以 0.1C 倍率恒流充电至 1.5V，再静置 5min，此为一个循环充放电过程，记录此时的充电容量，即为第 1 圈脱锂容量。将扣式电池按照上述方法进行 30 次循环充放电测试，记录每次的脱锂容量。

- 5       首次库伦效率(%) = 第 1 圈脱锂容量/第 1 圈嵌锂容量×100%  
          循环容量保持率(%) = 第 30 圈脱锂容量/第 1 圈脱锂容量×100%

表 1

	原料						硅基负极活性材料				扣式电池性能		
	硅单质 /g	SiO <sub>2</sub> /g	硝酸铝 /g	金属镁 /g	Al 含量 /ppm	Mg 含量 /ppm	Al/Mg 重量比	IC	CR	IC+CR			
E1	35	65	10.5	0.32	1500	300	5.0	83.6%	92.3%	175.9%			
E2	35	65	10.5	0.21	1500	200	7.5	83.8%	90.5%	174.3%			
E3	35	65	7	0.4	1100	400	2.8	84.2%	89.8%	174.0%			
E4	35	65	13.5	0.55	1800	500	3.6	81.3%	90.8%	172.1%			
E5	35	65	13.5	0.21	1800	200	9.0	80.6%	90.1%	170.7%			
E6	35	65	13.5	0.1	1800	100	18.0	80.4%	89.4%	169.8%			
E7	35	65	10.5	0.9	1500	800	1.9	79.1%	86.2%	165.3%			
E8	35	65	4.2	0.32	800	300	2.7	81.6%	87.4%	169.0%			
E9	35	65	4.2	0.7	800	650	1.2	81.3%	85.9%	167.4%			
E10	35	65	10.5	0.05	1500	50	30.0	77.8%	88.3%	166.1%			
E11	35	65	17	0.05	2000	50	40.0	77.3%	87.2%	164.5%			
E12	35	65	2	0.7	500	650	0.8	78.7%	86.8%	162.5%			
D1	35	65	0	0	不含	不含	/	72.1%	80.1%	152.2%			

D2	35	65	10.5	0	1500	不含	/	72.3%	85.7%	160.0%
D3	35	65	0	0.55	不含	300	/	73.4%	81.9%	155.3%

\* IC 表示首次库伦效率，CR 表示循环容量保持率，IC+CR 表示二者的加和。IC+CR 的值越高，说明电池兼具改善的首次库伦效率和循环容量保持率。

### 三、结果与讨论

表 1 示出了本申请一些实施例的硅基负极活性材料的原料的成分和组成、硅基负极活性材料产物中 Al 元素和 Mg 元素的含量和重量比，以及基于上述硅基负极活性材料作为负极活性材料的电池性能。下面分别讨论：

#### 5 (1) 关于原料的组成

样品(E1-E12)采用的原料硅单质为金属硅 1 ( $\text{Si} \geq 99.9\text{wt}\%$ ,  $\text{Al}=300\text{ppm}$ ,  $\text{Mg}=20\text{ppm}$ )。

样品(D1-D3)采用的原料硅单质为金属硅 2 ( $\text{Si} \geq 99.9\text{wt}\%$ , 不含 Al 和 Mg)。

从表 2 中可以看出，硅基负极活性材料中的 Al 元素和 Mg 元素可以来自于多种来源：

- 10 a) 硅基负极活性材料中的 Al 元素可以来自于原料金属硅；
- b) 硅基负极活性材料中的 Mg 元素可以来自于原料金属硅；
- c) 硅基负极活性材料中的 Al 元素可以来自于额外添加的铝源；
- d) 硅基负极活性材料中的 Mg 元素可以来自于额外添加的镁源。

本领域技术人员可以根据硅基负极活性材料的目标化学成分，适应性地调整原料中 Mg 元素和 Al 元素的含量，最终获得具有目标化学成分的硅基负极活性材料。如果需要增加/降低目标硅基负极活性材料中的 Al 元素含量，可以采用 Al 元素含量更高/更低的金属硅（或氧化硅），也可以增加/降低原料中额外添加的铝源。如果需要增加/降低目标硅基负极活性材料中的 Mg 元素含量，可以采用 Mg 元素含量更高/更低的金属硅（或氧化硅），也可以增加/降低原料中额外添加的镁源。

#### 20 (2) 关于 Mg 和 Al 的协同作用

表 2 的实验数据证实了本申请的负极活性材料中 Al 和 Mg 的组合取得了预料不到的协同作用。

下面结合实施例 E1，对比例 D1、D2 和 D3 详细分析：

对比例 D1 的硅基负极活性材料不含 Mg 元素和 Al 元素，其 IC+CR 值为 152.2%。

对比例 D2 的硅基负极活性材料中含有 1500ppm 的 Al 元素，但不含 Mg 元素，其 IC+CR 值为 160.0%，与 D1 相比仅增加了 7.8%。

实施例 D3 的硅基负极活性材料中含有 500ppm 的 Mg 元素，但不含 Al 元素，其 IC+CR 值为 155.3%，与 D1 相比仅增加了 3.1%。

实施例 E1 的硅基负极活性材料中同时含有 1500ppm 的 Al 元素和 300ppm 的 Mg 元素，其 IC+CR 值为 175.9%，与 D1 相比增加了 23.7%，增加幅度远远大于单独添加 Al 或 Mg 带来性能提升之简单加和（即  $7.8\%+3.1\%=10.9\%$ ）。因此，上述实验证据证实了 Al 和 Mg 的结合确实带来的预料不到的协同作用。

#### 30 (3) 关于硅基负极活性材料中 Al/Mg 的重量比

表 2 的实验数据还证实了 Al/Mg 的重量比大于 1 时，负极活性材料性能有显著提升。

实施例 E12 中 Al/Mg 的重量比的重量比为 0.8:1（小于 1），负极活性材料的 IC+CR 值仅为 162.5%。

实施例 E1-E11 中 Al/Mg 的重量比为 1.2:1 至 40:1 (大于 1), 负极活性材料的 IC+CR 值为 164.5%-175.9%, 优于实施例 E12

以上实验数据说明, 硅基负极活性材料中的 Al 含量大于 Mg 含量时, 硅基负极活性材料表现出更为显著的首次库伦效率和循环容量保持率性能改善

5 (4) 关于硅基负极活性材料中 Al/Mg 的比值

如实施例 E1-E9 所示, 当 Al/Mg 的重量比为 1.2:1 至 18:1 时, 负极活性材料的 IC+CR 值为 167.4%-175.9%, 表现出进一步改善的首次库伦效率和循环容量保持率性能改善。

如实施例 E1-E6 所示, 当 Al/Mg 的重量比为 2.8:1 至 18:1 时, 负极活性材料的 IC+CR 值为 169.8%-175.9%, 表现出进一步改善的首次库伦效率和循环容量保持率性能改善。

10 (5) 关于硅基负极活性材料中的 Al 元素含量和 Mg 元素含量

如实施例 E1 至 E12 所示, 硅基负极活性材料中 Al 元素的含量为 500ppm 以上, 例如在 500ppm-2000ppm, 负极活性材料表现出改善的首次库伦效率和循环容量保持率性能改善。

如实施例 E1 至 E12 所示, 硅基负极活性材料中 Al 元素的含量为 500ppm 以上, 例如在 800ppm-2000ppm, 负极活性材料表现出改善的首次库伦效率和循环容量保持率性能改善。

如实施例 E1 至 E12 所示, 硅基负极活性材料中 Mg 元素的含量为 800ppm 以下, 例如在 50ppm-800ppm。负极活性材料表现出改善的首次库伦效率和循环容量保持率性能改善。

20 以上实验数据说明, 硅基负极活性材料中单独含有 Mg 元素或 Al 元素时, 首次库伦效率和循环容量保持率的性能通常仅有单方面的提升, 而且提升幅度并不显著。当硅基负极活性材料含有 Mg 元素和 Al 元素的组合时, 负极活性材料表现出首次库伦效率和循环容量保持率的双重提升, 而是提升幅度特别显著, 这说明 Mg 元素和 Al 元素取得了预料不到的协同作用。

25 需要说明的是, 本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例, 在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外, 在不脱离本申请主旨的范围内, 对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围內。

30

## 权利要求

- 1、一种硅基负极活性材料，所述硅基负极活性材料包括含碱金属元素的硅酸盐，且所述硅基负极活性材料中同时含有 Al 元素和 Mg 元素。
- 2、根据权利要求 1 所述的硅基负极活性材料，其中，所述 Al 元素的含量大于 Mg 元素的含量。
- 3、根据权利要求 1-2 任一项所述的硅基负极活性材料，其中，所述 Al 元素和所述 Mg 元素的质量比大于等于 1.2:1；可选为 5:1 至 20:1。
- 4、根据权利要求 1-3 任一项所述的硅基负极活性材料，其中，所述 Al 元素的含量为 400ppm 以上，可选为 800ppm-2000ppm。
- 5、根据权利要求 1-4 任一项所述的硅基负极活性材料，其中，所述 Mg 元素的含量为 800ppm 以下，可选为 50ppm-500ppm。
- 6、根据权利要求 1-5 任一项所述的硅基负极活性材料，其具有以下一项或多项特征：
  - (1) 所述硅基负极活性材料的体积平均粒径  $D_{v50}$  为  $4\mu\text{m} - 10\mu\text{m}$ ，可选为  $5\mu\text{m} - 8\mu\text{m}$ ；
  - (2) 所述硅基负极活性材料的比表面积为  $3\text{m}^2/\text{g}$  以下，可选为  $0.5\text{m}^2/\text{g} - 2\text{m}^2/\text{g}$ ；
  - (3) 所述硅基负极活性材料在 4MPa 压力下的粉体体积电阻率为  $3\Omega\cdot\text{cm}$  以下，可选为  $0.5\Omega\cdot\text{cm} - 1.5\Omega\cdot\text{cm}$ ；
  - (4) 所述硅基负极活性材料在 5 吨压力下的压实密度为  $1.4 - 1.8\text{g}/\text{cm}^3$ ，可选为  $1.5 - 1.7\text{g}/\text{cm}^3$ ；
  - (5) 所述含碱金属元素的硅酸盐包括含锂的硅酸盐，且所述含锂的硅酸盐的 XRD 衍射峰的半峰宽小于等于  $1.50^\circ$ ；
  - (6) 所述含碱金属元素的硅酸盐包括含锂的硅酸盐，且所述含锂的硅酸盐的晶粒尺寸小于等于 20nm。
- 7、根据权利要求 1-6 任一项所述的硅基负极活性材料，所述硅基负极活性材料的至少部分表面具有包覆层。
- 8、权利要求 1-7 任一项所述的硅基负极活性材料的制备方法，包括提供含有 Si 元素、O 元素、Mg 元素和 Al 元素的原料；采用气相沉积方法，加热所述原料形成蒸气，然后冷却所述蒸气形成沉积物；将沉积物粉碎，获得粉碎产物；使上一步产物与碱金属源反应，获得碱金属化产物。

9、根据权利要求 8 所述的方法，还包括：

对碱金属化产物进行包覆处理，获得有包覆层的产物。

10、根据权利要求 8-9 任一项所述的方法，其具有以下一项或多项特征：

(1) 在加热所述原料形成蒸气的操作中，加热的温度为 1100-1550℃；

(2) 在冷却所述蒸气形成沉积物的操作中，冷却的温度为 700-900℃。

11、一种二次电池，包括负极，所述负极包括权利要求 1-7 任一项所述的硅基负极活性材料。

12、一种用电装置，包括根据权利要求 11 所述的二次电池。

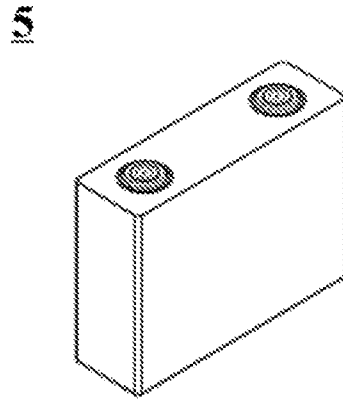


图 1

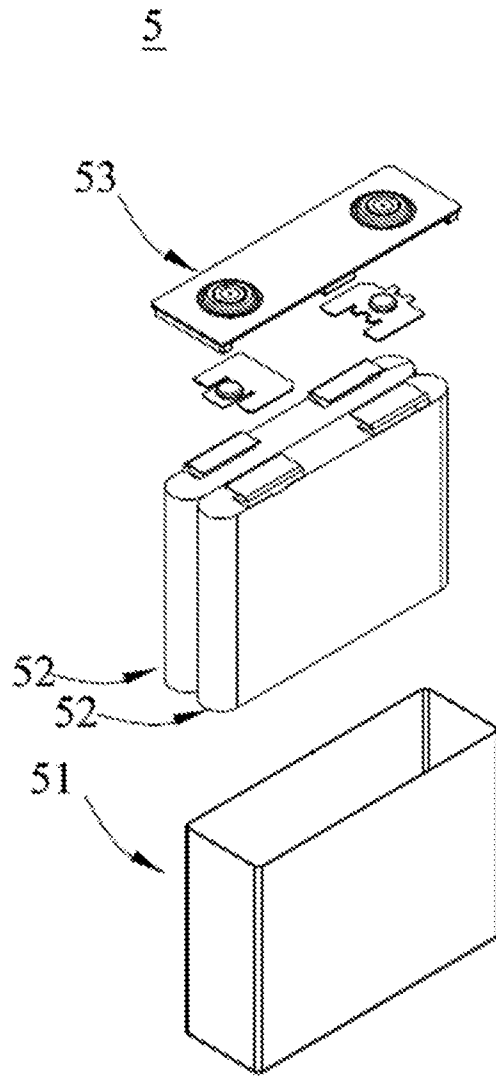


图 2

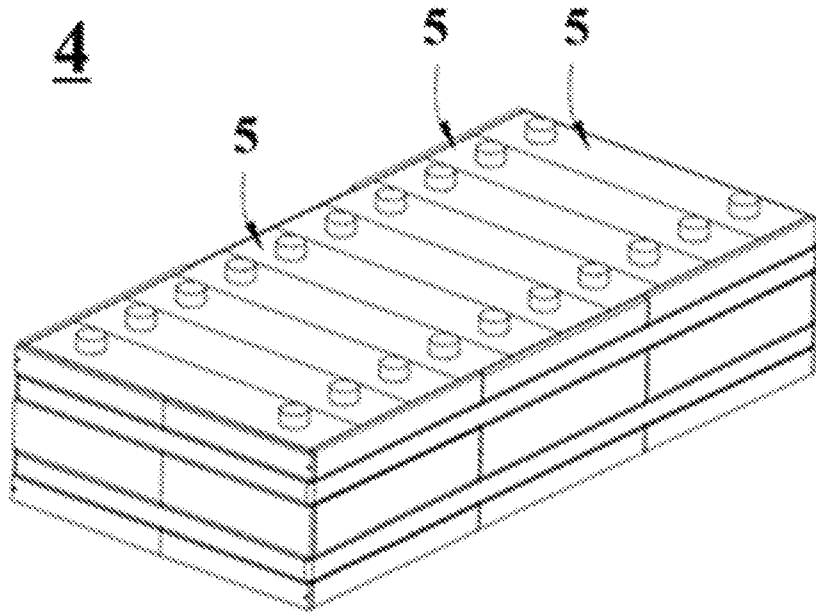


图 3

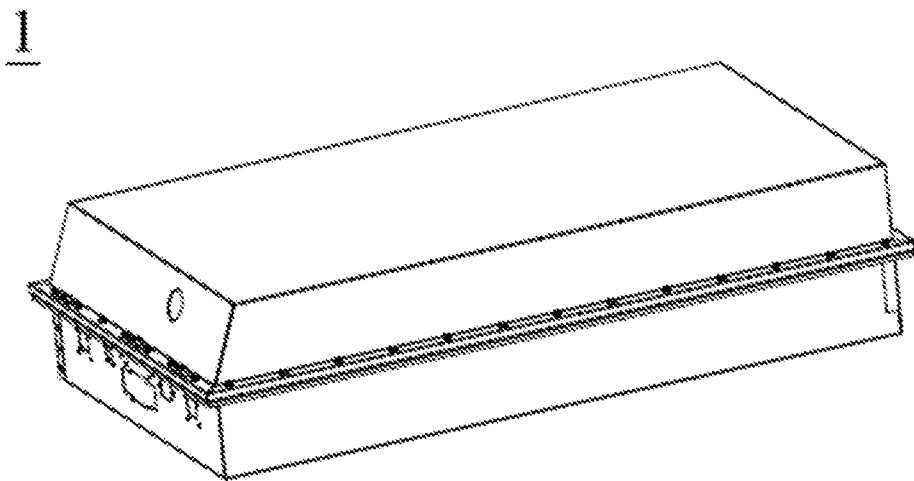


图 4

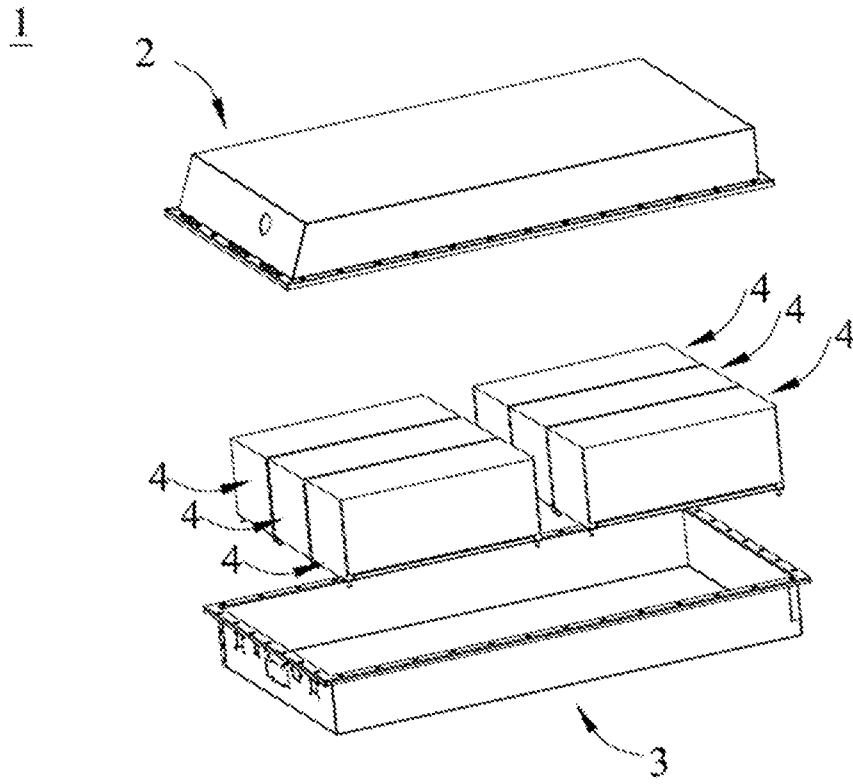


图 5

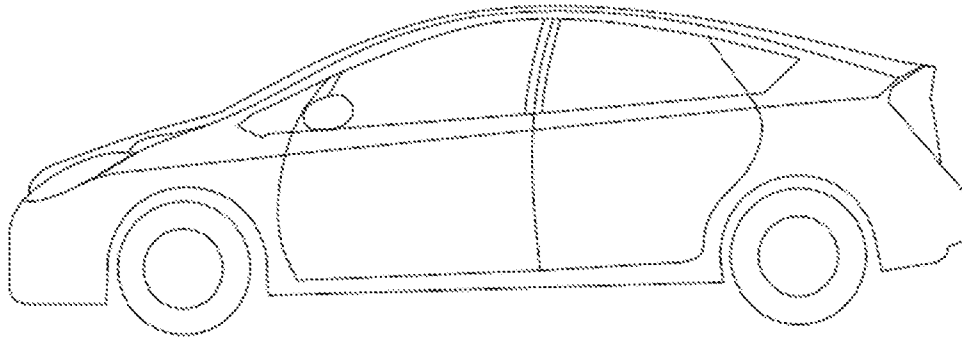


图 6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/079521

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M4/38(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
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)		
CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 电池, 电芯, 负极, 硅酸, 锂, 镁, 铝, batter+, cell?, anode?, silicate, lithium, magnesium, aluminum		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111656581 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 11 September 2020 (2020-09-11) description, paragraphs 16-72, and figure 1	1-7, 11-12
X	CN 111357140 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 30 June 2020 (2020-06-30) description, paragraphs 12-90	1-7, 11-12
X	CN 115172717 A (SHANGHAI SHANSHAN ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 11 October 2022 (2022-10-11) description, paragraphs 8-90	1, 4-7, 11-12
Y	CN 111656581 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 11 September 2020 (2020-09-11) description, paragraphs 16-72, and figure 1	8-10
Y	CN 111357140 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 30 June 2020 (2020-06-30) description, paragraphs 12-90	8-10
<input checked="" 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 "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		Date of mailing of the international search report
11 September 2023		15 September 2023
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2023/079521**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 115172717 A (SHANGHAI SHANSHAN ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 11 October 2022 (2022-10-11) description, paragraphs 8-90	8-10
Y	CN 110615423 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES et al.) 27 December 2019 (2019-12-27) description, paragraphs 8-34	8-10
Y	CN 111656580 A (LG CHEMICAL LTD.) 11 September 2020 (2020-09-11) description, paragraphs 55-60	8-10
A	CN 112151771 A (TIANMU ENERGY ANODE MATERIAL CO., LTD.) 29 December 2020 (2020-12-29) entire document	1-12
A	CN 115528237 A (BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD. et al.) 27 December 2022 (2022-12-27) entire document	1-12
A	JP 2011165642 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 25 August 2011 (2011-08-25) entire document	1-12

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2023/079521**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111656581	A	11 September 2020	WO	2019151016	A1	08 August 2019
				US	2021057727	A1	25 February 2021
				JPWO	2019151016	A1	07 January 2021
				JP	7182132	B2	02 December 2022
				EP	3748738	A1	09 December 2020
				EP	3748738	A4	07 April 2021
CN	111357140	A	30 June 2020	JPWO	2019130787	A1	21 January 2021
				JP	7209266	B2	20 January 2023
				EP	3734723	A1	04 November 2020
				EP	3734723	A4	03 March 2021
				WO	2019130787	A1	04 July 2019
				US	2020350563	A1	05 November 2020
CN	115172717	A	11 October 2022	None			
CN	110615423	A	27 December 2019	US	2022352492	A1	03 November 2022
				US	11637273	B2	25 April 2023
				WO	2021056981	A1	01 April 2021
CN	111656580	A	11 September 2020	WO	2019151778	A1	08 August 2019
				US	2020227731	A1	16 July 2020
				US	11569495	B2	31 January 2023
				KR	20190092179	A	07 August 2019
				KR	102250897	B1	10 May 2021
				EP	3675251	A1	01 July 2020
				EP	3675251	A4	06 January 2021
CN	112151771	A	29 December 2020	WO	2022062319	A1	12 April 2022
CN	115528237	A	27 December 2022	EP	4231379	A1	23 August 2023
				WO	2022268165	A1	29 December 2022
				KR	20230088413	A	19 June 2023
JP	2011165642	A	25 August 2011	JP	5327549	B2	30 October 2013

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/079521

<p><b>A. 主题的分类</b> H01M4/38(2006.01) 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>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC: 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)) CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 电池, 电芯, 负极, 硅酸, 锂, 镁, 铝, batter+, cell?, anode?, silicate, lithium, magnesium, aluminum</p>																										
<p><b>C. 相关文件</b></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>X</td> <td>CN 111656581 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年9月11日 (2020 - 09 - 11) 说明书第16-72段, 图1</td> <td>1-7、11-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 111357140 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年6月30日 (2020 - 06 - 30) 说明书第12-90段</td> <td>1-7、11-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 115172717 A (上海杉杉新材料有限公司) 2022年10月11日 (2022 - 10 - 11) 说明书第8-90段</td> <td>1、4-7、11-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111656581 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年9月11日 (2020 - 09 - 11) 说明书第16-72段, 图1</td> <td>8-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111357140 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年6月30日 (2020 - 06 - 30) 说明书第12-90段</td> <td>8-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115172717 A (上海杉杉新材料有限公司) 2022年10月11日 (2022 - 10 - 11) 说明书第8-90段</td> <td>8-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110615423 A (中国科学院化学研究所 等) 2019年12月27日 (2019 - 12 - 27) 说明书第8-34段</td> <td>8-10</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	X	CN 111656581 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年9月11日 (2020 - 09 - 11) 说明书第16-72段, 图1	1-7、11-12	X	CN 111357140 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年6月30日 (2020 - 06 - 30) 说明书第12-90段	1-7、11-12	X	CN 115172717 A (上海杉杉新材料有限公司) 2022年10月11日 (2022 - 10 - 11) 说明书第8-90段	1、4-7、11-12	Y	CN 111656581 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年9月11日 (2020 - 09 - 11) 说明书第16-72段, 图1	8-10	Y	CN 111357140 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年6月30日 (2020 - 06 - 30) 说明书第12-90段	8-10	Y	CN 115172717 A (上海杉杉新材料有限公司) 2022年10月11日 (2022 - 10 - 11) 说明书第8-90段	8-10	Y	CN 110615423 A (中国科学院化学研究所 等) 2019年12月27日 (2019 - 12 - 27) 说明书第8-34段	8-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 111656581 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年9月11日 (2020 - 09 - 11) 说明书第16-72段, 图1	1-7、11-12																								
X	CN 111357140 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年6月30日 (2020 - 06 - 30) 说明书第12-90段	1-7、11-12																								
X	CN 115172717 A (上海杉杉新材料有限公司) 2022年10月11日 (2022 - 10 - 11) 说明书第8-90段	1、4-7、11-12																								
Y	CN 111656581 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年9月11日 (2020 - 09 - 11) 说明书第16-72段, 图1	8-10																								
Y	CN 111357140 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年6月30日 (2020 - 06 - 30) 说明书第12-90段	8-10																								
Y	CN 115172717 A (上海杉杉新材料有限公司) 2022年10月11日 (2022 - 10 - 11) 说明书第8-90段	8-10																								
Y	CN 110615423 A (中国科学院化学研究所 等) 2019年12月27日 (2019 - 12 - 27) 说明书第8-34段	8-10																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。      <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 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                      “&amp;” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期 2023年9月11日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期 2023年9月15日</p>																								
<p>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</p>		<p>授权官员 郭翠霞 电话号码 (+86) 010-53961288</p>																								

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 111656580 A (株式会社LG化学) 2020年9月11日 (2020 - 09 - 11) 说明书第55-60段	8-10
A	CN 112151771 A (溧阳天目先导电池材料科技有限公司) 2020年12月29日 (2020 - 12 - 29) 全文	1-12
A	CN 115528237 A (贝特瑞新材料集团股份有限公司 等) 2022年12月27日 (2022 - 12 - 27) 全文	1-12
A	JP 2011165642 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 2011年8月25日 (2011 - 08 - 25) 全文	1-12

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/079521

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	111656581	A	2020年9月11日	WO	2019151016	A1	2019年8月8日
				US	2021057727	A1	2021年2月25日
				JPWO	2019151016	A1	2021年1月7日
				JP	7182132	B2	2022年12月2日
				EP	3748738	A1	2020年12月9日
				EP	3748738	A4	2021年4月7日
CN	111357140	A	2020年6月30日	JPWO	2019130787	A1	2021年1月21日
				JP	7209266	B2	2023年1月20日
				EP	3734723	A1	2020年11月4日
				EP	3734723	A4	2021年3月3日
				WO	2019130787	A1	2019年7月4日
				US	2020350563	A1	2020年11月5日
CN	115172717	A	2022年10月11日	无			
CN	110615423	A	2019年12月27日	US	2022352492	A1	2022年11月3日
				US	11637273	B2	2023年4月25日
				WO	2021056981	A1	2021年4月1日
CN	111656580	A	2020年9月11日	WO	2019151778	A1	2019年8月8日
				US	2020227731	A1	2020年7月16日
				US	11569495	B2	2023年1月31日
				KR	20190092179	A	2019年8月7日
				KR	102250897	B1	2021年5月10日
				EP	3675251	A1	2020年7月1日
				EP	3675251	A4	2021年1月6日
CN	112151771	A	2020年12月29日	WO	2022062319	A1	2022年4月12日
CN	115528237	A	2022年12月27日	EP	4231379	A1	2023年8月23日
				WO	2022268165	A1	2022年12月29日
				KR	20230088413	A	2023年6月19日
JP	2011165642	A	2011年8月25日	JP	5327549	B2	2013年10月30日