



(10) 申请公布号 CN 117242598 A

(43) 申请公布日 2023.12.15

(21) 申请号 202180097618.2

(22) 申请日 2021.12.17

(85) PCT国际申请进入国家阶段日
2023.10.30

(86) PCT国际申请的申请数据
PCT/CN2021/139283 2021.12.17

(87) PCT国际申请的公布数据
W02023/108639 ZH 2023.06.22

(71) 申请人 宁德时代新能源科技股份有限公司
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路2号

(72) 发明人 董苗苗 欧阳少聪 付成华
别常峰

(74) 专利代理机构 北京维飞联创知识产权代理
有限公司 11857

专利代理师 樊阳阳

(51) Int.Cl.
H01M 4/36 (2006.01)

(54) 发明名称

锂离子二次电池用正极复合材料及锂离子
二次电池

(57) 摘要

本申请提供一种锂离子二次电池用正极复合材料及锂离子二次电池,所述锂离子二次电池用正极复合材料包括:正极活性物质,其选自磷酸铁锂材料和镍钴锰酸锂材料中的至少一种;和由 $A_a M_b (PO_4)_c X_d$ 表示的化合物中的至少一种,其中,A选自Li、Na、K和Ca中的至少一种,M选自V和Mn中的至少一种,X选自卤族元素中的任一种,并且a、b、c各自独立地选自1~6的整数,d为选自0~3的整数。

(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
2023年6月22日 (22.06.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/108639 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01)

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/139283

(22) 国际申请日: 2021年12月17日 (17.12.2021)

(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)。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(72) 发明人: 董苗苗 (DONG, Miaomiao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 欧阳少聪 (OUYANG, Shaocong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 付成华 (FU, Chenghua); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 别常峰 (BIE, Changfeng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条 (3))。

(74) 代理人: 北京尚诚知识产权代理有限公司 (SHANGCHENG & PARTNERS); 中国北京市西城区平安里西大街28号光大国际中心18层1801, Beijing 100034 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, 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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE COMPOSITE MATERIAL FOR LITHIUM ION SECONDARY BATTERY, AND LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(54) 发明名称: 锂离子二次电池用正极复合材料及锂离子二次电池

(57) Abstract: The present application provides a positive electrode composite material for a lithium ion secondary battery, and the lithium ion secondary battery. The positive electrode composite material for the lithium ion secondary battery comprises: a positive electrode active substance selected from at least one of a lithium iron phosphate material and a lithium nickel cobalt manganese oxide material; and at least one of compounds represented by $A_aM_b(PO_4)_cX_d$, wherein A is selected from at least one of Li, Na, L, and Ca, M is selected from at least one of V and Mn, X is selected from any one of halogen elements, a, b, and c are each independently an integer selected from 1 to 6, and d is an integer selected from 0 to 3.

(57) 摘要: 本申请提供一种锂离子二次电池用正极复合材料及锂离子二次电池, 所述锂离子二次电池用正极复合材料包括: 正极活性物质, 其选自磷酸铁锂材料和镍钴锰酸锂材料中的至少一种; 和由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物中的至少一种, 其中, A选自Li、Na、K和Ca中的至少一种, M选自V和Mn中的至少一种, X选自卤族元素中的任一种, 并且a、b、c各自独立地选自1~6的整数, d为选自0~3的整数。



WO 2023/108639 A1

锂离子二次电池用正极复合材料及锂离子二次电池

技术领域

本申请涉及锂电池技术领域，尤其涉及一种锂离子二次电池用正极复合材料、锂离子二次电池的正极、锂离子二次电池、电池模块、电池包和用电装置。

背景技术

锂离子二次电池由于具备较高的充放电性能，且无记忆效应、环境友好，被广泛地应用于电动汽车。

由于锂离子二次电池通常低温性能较差，因此尚不能满足在低温环境中的应用需求。例如，在将磷酸铁锂二次电池应用于电动汽车的情况下，在低温环境中，磷酸铁锂电池的放电曲线在放电末期电压平台急剧降低，而且由于锂离子在正极的扩散阻抗增大导致功率性能变差；当在 CLTC 工况流程下（CLTC：中国轻型汽车行驶工况 China light-duty vehicle test cycle, 单次测试时间 1800s）对电池进行测试时，在电池放电末期达到放电功率峰值时，由于电压的急剧降低，使电池无法越过功率峰值以继续运行 CLTC 工况，从而导致放电截止、电池的整体放电容量降低。

因此，锂离子二次电池的低温性能有待改进。

发明内容

本申请是鉴于上述课题进行的，本申请的目的旨在改善锂离子二次电池的低温性能。

为了达到上述目的，本申请的第一方面提供一种锂离子二次电池用正极复合材料，其包括：正极活性物质，其选自磷酸铁锂材料和镍钴锰酸锂材料中的至少一种；和由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物中的至少一种，其中，A 选自 Li、Na、K 和 Ca 中的至少一种，M 选自 V 和 Mn 中的至少一种，X 选自卤族元素中的任一种，并且 a、b、c 各自独立地选自 1~6 的整数，d 为选自 0~3 的整数。

在本申请提供的锂离子二次电池用正极复合材料中，优选地，在锂离子二次电池的的放电倍率为 0.33C 时，正极复合材料可在 3.0V 以下的电压范围内具有可逆充放电平台。

在本申请提供的锂离子二次电池用正极复合材料中，以正极活性物质和由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物总计 100 重量%计，由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物的含量优选为 3 重量%~10 重量%。

在本申请提供的锂离子二次电池用正极复合材料中，由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物选

自 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{K}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Li}_3\text{V}(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{Na}_3\text{V}(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{K}_3\text{V}(\text{PO}_4)_2$ 、 LiMnPO_4 、 NaMnPO_4 、 KMnPO_4 、 $\text{Li}_2\text{VMn}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{Na}_2\text{VMn}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{K}_2\text{VMn}_2(\text{PO}_4)_3$ 、 $\text{LiVMn}(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{NaVMn}(\text{PO}_4)_2$ 、 $\text{KVMn}(\text{PO}_4)_2$ 、 LiVPO_4F 、 $\text{CaV}_4(\text{PO}_4)_6$ 、 NaVPO_4F 、 KVPO_4F 中的至少一种。

在本申请提供的锂离子二次电池用正极复合材料中，磷酸铁锂材料选自 LiFePO_4 、掺杂的 LiFePO_4 、碳包覆的 LiFePO_4 或碳包覆的掺杂的 LiFePO_4 中的至少一种；镍钴锰酸锂材料为 $\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ ，其中 $0.3 \leq m \leq 0.9$ ， $0 \leq n \leq 0.3$ 。

本申请的第二方面提供一种锂离子二次电池的正极，其包括：正极集流体和设置于所述正极集流体的至少一个表面上的包含正极复合材料的正极膜片，所述正极复合材料为根据本申请第一方面的正极复合材料。

本申请的第三方面提供一种锂离子二次电池，包括本申请第二方面的锂离子二次电池的正极。

本申请的第四方面提供一种电池模块，包括本申请的第三方面的锂离子二次电池。

本申请的第五方面提供一种电池包，包括本申请的第四方面的电池模块。

本申请的第六方面提供一种用电装置，包括本申请的第三方面的锂离子二次电池、本申请的第四方面的电池模块和本申请的第五方面的电池包中的至少一种。

由此，本申请的正极复合材料能够提高锂离子二次电池在低温条件下低荷电状态时的最大功率，提高低温条件下的放电容量以及放电容量保持率。

具体实施方式

为了使本申请的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰，以下结合具体实施例对本申请进行详细说明。应当理解的是，本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本申请，并非为了限定本申请。

为了简便，本文仅明确地公开了一些数值范围。然而，任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围；以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围，同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外，尽管未明确记载，但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而，每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

在本文的描述中，需要说明的是，除非另有说明，“以上”、“以下”为包含本数，“一种或几种”中“几种”的含义是两种及两种以上。

本申请的上述发明内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处，通过一系列实施例提供了指导，这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中，列举仅作为代表性组，不应解释为穷举。

本申请的第一方面涉及锂离子二次电池用正极复合材料。正极复合材料包括正极活性物质。在本申请中，正极活性物质可采用本领域公知的用于电池的正极活性物质。作为示例，正极活性物质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。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。优选的，正极活性物质选自磷酸铁锂材料和镍钴锰酸锂材料中的至少一种。其中，磷酸铁锂材料可以选自磷酸铁锂（如 LiFePO_4 ，可简称为 LFP）、掺杂的 LiFePO_4 、碳包覆的 LiFePO_4 或碳包覆的掺杂的 LiFePO_4 。镍钴锰酸锂材料可以为 $\text{LiNi}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{1-m-n}\text{O}_2$ ，其中 $0.3 \leq m \leq 0.9$ ， $0 \leq n \leq 0.3$ ，例如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 等。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物质的传统材料。

在本申请的一种实施方式中，锂离子二次电池用正极复合材料包括：选自磷酸铁锂材料和镍钴锰酸锂材料中的至少一种的正极活性物质；和由 $\text{A}_a\text{M}_b(\text{PO}_4)_c\text{X}_d$ 表示的化合物中的至少一种，其中，A 选自 Li、Na、K 和 Ca 中的至少一种，M 选自 V 和 Mn 中的至少一种，X 选自卤族元素中的任一种，并且，a、b、c 各自独立地选自 1~6 的整数，d 为选自 0~3 的整数。

本申请中正极复合材料中添加适量的由上述 $\text{A}_a\text{M}_b(\text{PO}_4)_c\text{X}_d$ 表示的化合物。在所添加的上述化合物的放电曲线中，在较低电压范围可以观察到可逆充放电平台。当在电池正极复合材料中适量混合此类化合物后，相应地将较低电压水平的电压平台引入到电池的整个放电电压分布曲线中。

例如，当化合物中的 M 为变价元素 V 时，在 0.33C 放电的放电曲线中，在 1.5~2.1V 电压范围内显示出可逆充放电平台。对于在正极复合材料中包含该化合物的电池，由于该化合物的存在，在电池的放电曲线中，在放电末期在 1.5~2.1V 电压区间引入较低的可逆充放电平台。同理，当 M 为变价元素 Mn 时，在电池放电曲线中可逆充放电平台范围为 2.3~3.0V。当 M 同时包括 V 和 Mn 时，相应地具有多个可逆充放电平台。

在低温条件下，在电池的放电末期（即电池低荷电状态下），当电池的放电电压分布曲线达到正极活性材料自身的较高电压平台的末端且然后迅速下降时，基于上述添加剂的

存在而引入的较低电压的平台，能够减缓放电末期的电压下降趋势，使电池电压不致于急剧降低至截止电压而导致放电截止，并且有利于在电池放电时在低荷电状态下越过功率峰值，从而在 CLTC 工况标准的 1800s 测试时间内，在电池放电末期可以越过功率峰值而多运行 1 个或更多个 CLTC 工况，从而能够提高电池在低温条件下的最大功率、放电容量以及放电容量保持率。

在一些实施方式中，优选地，在放电倍率为 0.33C 时，正极复合材料可在 3.0V 以下的电压范围内具有可逆的充放电平台。

在一些实施方式中，优选地，相对于总计 100 重量%的正极活性物质和由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物，由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物的含量为 3 重量%~10 重量%。如果由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物的含量少于 3 重量%，由于含量过低，在电池低荷电状态下可能不能观察到明显的可逆充放电平台，从而无法起到在放电末期缓解电压急剧下降趋势的作用。如果由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物的含量大于 10 重量%，则由于相应地减少了正极活性物质的含量而可能降低电池的整体容量。

在一些实施方式中，优选地，由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物选自 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 、 $K_3V_2(PO_4)_3$ 、 $Li_3V(PO_4)_2$ 、 $Na_3V(PO_4)_2$ 、 $K_3V(PO_4)_2$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $NaMnPO_4$ 、 $KMnPO_4$ 、 $Li_2VMn_2(PO_4)_3$ 、 $Na_2VMn_2(PO_4)_3$ 、 $K_2VMn_2(PO_4)_3$ 、 $LiVMn(PO_4)_2$ 、 $NaVMn(PO_4)_2$ 、 $KVMn(PO_4)_2$ 、 $LiVPO_4F$ 、 $CaV_4(PO_4)_6$ 、 $NaVPO_4F$ 、 $KVPO_4F$ 中的至少一种。

本申请的第二方面涉及锂离子二次电池正极，其包括：正极集流体和设置于正极集流体的至少一个表面上的包含上述正极复合材料的正极膜片。

本申请的第三方面涉及锂离子二次电池，其包括本申请第二方面的锂离子二次电池正极。

根据本申请的锂离子二次电池的构造和制备方法本身是公知的。通常，锂离子二次电池包括外包装袋以及设置在外包装袋内的电芯和电解液，所述电芯包括正极极片、负极极片和隔离膜。在根据本申请的锂离子二次电池中，隔离膜以及电解质的具体种类及组成均不受到具体的限制，可根据实际需求进行选择。具体地，所述隔离膜可选自聚乙烯膜、聚丙烯膜、聚偏氟乙烯膜以及它们的多层复合膜。

对于本申请的锂离子二次电池，非水电解液通常使用在有机溶剂中溶解的锂盐溶液。锂盐例如是 $LiClO_4$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiSbF_6$ 等无机锂盐、或者 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiCF_3CO_2$ 、 $Li_2C_2F_4(SO_3)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_2)_2$ 、 $LiC(CF_3SO_2)_3$ 、 $LiC_nF_{2n+1}SO_3(n \geq 2)$ 等有机锂盐。非水电解液中使用的有机溶剂例如是碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚乙烯酯等环状碳

酸酯，碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲基乙酯等链状碳酸酯，丙酸甲酯等链状酯， γ -丁内酯等环状酯，二甲氧基乙烷、二乙醚、二甘醇二甲醚、三甘醇二甲醚等链状醚，四氢呋喃、2-甲基四氢呋喃等环状醚，乙腈、丙腈等腈类，或者这些溶剂的混合物。

以下对本申请的锂离子二次电池进行简要说明。

首先，按照本领域常规方法制备正极极片。通常，在上述正极活性物质中，需要添加导电剂（例如 Super P 等）、粘结剂（例如 PVDF）等。视需要，也可以添加其他添加剂。通常将这些材料混合在一起分散于溶剂（例如 NMP）中，搅拌均匀后均匀涂覆在正极集流体上，烘干后即得到正极极片。可以使用铝箔等金属箔或多孔金属板等材料作为正极集流体。优选使用铝箔。

本申请的负极极片可以采用本领域的公知方法进行制备。通常，将负极活性材料以及可选的导电剂（例如 Super P 等）、粘结剂（例如 SBR 等）、其他可选添加剂等材料混合在一起分散于溶剂（例如去离子水）中，搅拌均匀后均匀涂覆在负极集流体上，烘干后即得到含有负极膜层的负极极片。可以使用铜箔等金属箔或多孔金属板等材料作为负极集流体。优选使用铜箔。

在上述正负极极片中，正负极膜层中活性物质的占比不宜过低，否则会导致容量过低；活性物质的占比也不宜过高，否则会导致导电剂和粘结剂减少，极片导电性和与集流体的粘合程度降低，进而导致电芯电性能下降。

在制备正负极极片时，集流体可以双面涂布也可以单面涂布。

最后，将正极膜层、隔离膜、负极膜层按顺序叠好，使隔离膜处于正负极膜层之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯；将裸电芯置于外包装中，干燥后注入电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，获得锂离子二次电池。

本申请的其他方面涉及电池模块、电池包和用电装置。本申请的锂离子二次电池可以组成电池模块，电池模块可以组成电池包。用电装置包括本申请提供的锂离子二次电池、电池模块、电池包中的至少一种。锂离子二次电池、电池模块或电池包可以用作用电装置的电源，也可以用作用电装置的能量存储单元。用电装置可以包括移动设备（例如手机、平板电脑、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。

【实施例】

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。本说明书中涉及的各种参数具有本领域公知的通用含义，可以按本领域公知的方法进行测量。例如，可以按照在本申请的实施例中给出的方法进行测试。

在本申请的实施例中，按照常规方式制备正极极片，正极极片包括正极复合材料、导电碳和粘结剂。正极复合材料包括正极活性物质和添加剂，正极活性物质为磷酸铁锂材料和镍钴锰酸锂材料中的至少一种，添加剂为由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物中的一种或多种，相对于总计 100 重量%的正极活性物质和由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物，该添加剂的含量为 3~10 重量%。正极活性物质占正极涂布总质量的 85%，压实密度为 2.4g/cm^3 。采用常规石墨负极极片作为负极，采用常规电解液（将 1mol/L LiPF_6 溶解于有机溶剂（EC/DMC/EMC=1/1/1(质量比)）中）和隔离膜（厚度为 $14\mu\text{m}$ 的聚乙烯膜），按照常规的方法制备和组装卷绕结构的锂离子二次电池。

实施例 1:

正极活性物质为 LiFePO_4 、添加剂为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。相对于两者的总重量， LiFePO_4 的含量为 97%， $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的含量为 3%。

实施例 2:

正极活性物质为 LiFePO_4 、添加剂为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。相对于两者的总重量， LiFePO_4 的含量为 95%， $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的含量为 5%。

实施例 3:

正极活性物质为 LiFePO_4 、添加剂为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。相对于两者的总重量， LiFePO_4 的含量为 90%， $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的含量为 10%。

实施例 4:

正极活性物质为 LiFePO_4 、添加剂为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。相对于两者的总重量， LiFePO_4 的含量为 98%， $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的含量为 2%。

实施例 5:

正极活性物质为 LiFePO_4 、添加剂为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。相对于两者的总重量， LiFePO_4 的含量为 88%， $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的含量为 12%。

实施例 6:

正极活性物质为 LiFePO_4 、添加剂为 LiMnPO_4 。相对于两者的总重量， LiFePO_4 的含量为 95%， LiMnPO_4 的含量为 5%。

实施例 7:

正极活性物质为 LiFePO_4 、添加剂为 $\text{KVMn}(\text{PO}_4)_2$ 。相对于两者的总重量， LiFePO_4 的含量为 95%， $\text{KVMn}(\text{PO}_4)_2$ 的含量为 5%。

实施例 8:

正极活性物质为 LiFePO_4 、添加剂为 NaVPO_4F 。相对于两者的总重量， LiFePO_4 的含量为 95%， NaVPO_4F 的含量为 5%。

实施例 9:

正极活性物质为 LiFePO_4 、添加剂为 $\text{CaV}_4(\text{PO}_4)_6$ 。相对于两者的总重量， LiFePO_4 的含量为 95%， $\text{CaV}_4(\text{PO}_4)_6$ 的含量为 5%。

实施例 10:

正极活性物质为 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 、添加剂为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。相对于两者的总重量， $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 的含量为 95%， $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的含量为 5%。

实施例 11:

正极活性物质为 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 、添加剂为 NaMnPO_4 。相对于两者的总重量， $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 的含量为 95%， NaMnPO_4 的含量为 5%。

实施例 12:

正极活性物质为 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 、添加剂为 $\text{Li}_2\text{VMn}_2(\text{PO}_4)_3$ 。相对于两者的总重量， $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 的含量为 95%， $\text{Li}_2\text{VMn}_2(\text{PO}_4)_3$ 的含量为 5%。

实施例 13:

正极活性物质为 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 、添加剂为 KVPO_4F 。相对于两者的总重量， $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 的含量为 95%， KVPO_4F 的含量为 5%。

实施例 14:

正极活性物质为 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 、添加剂为 $\text{CaV}_4(\text{PO}_4)_6$ 。相对于两者的总重量， $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 的含量为 95%， $\text{CaV}_4(\text{PO}_4)_6$ 的含量为 5%。

实施例 15:

正极活性物质为重量配比 1:1 的 LiFePO_4 与 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 的混合物，添加剂为 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 。相对于两者的总重量， LiFePO_4 与 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 的混合物的含量为 95%，

$\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 的含量为 5%。

对比例 1:

正极活性物质为 LiFePO_4 ，正极材料中不含添加剂。

对比例 2:

正极活性物质为 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ ，正极材料中不含添加剂。

【锂离子二次电池电芯性能测试和低温性能测试】

对实施例 1-15 和对比例 1-2 的电池电芯进行测试，并测试相应的低温性能，测试方法如下。

(1) 电芯性能测试:

25℃ 下电池容量测试如下：将电池置于 25℃ 环境下静置至电池温度为 25℃ 恒定；以 1/3C 的电流充电到充电终止电压（正极活性物质为 LiFePO_4 时为 3.65V；正极活性物质为 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 或 LiFePO_4 和 $\text{LiNi}_{0.65}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.37}\text{O}_2$ 的混合物时为 4.35V）；静置 10 分钟；以 0.05C 的电流充电到充电终止电压；静置 10 分钟；以 1/3C 的电流放电到放电终止电压，记录此步放电容量作为 25℃ @ 0.33C 的电池放电容量 C_n 。

确定平台电压如下：根据放电数据得到放电曲线，从曲线观察判定添加剂在对应实施例/对比例中的磷酸铁锂或镍钴锰酸锂体系中显示的平台电压。

(2) 低温性能测试:

20%SOC 30s 最大功率 @ -7℃ 测试如下：① 将电池置于 25℃ 环境下静置至电池温度为 25℃ 恒定；② 以 1/3C 的电流充电到充电终止电压；③ 静置 10 分钟；④ 以 0.05C 的电流充电到充电终止电压；⑤ 静置 10 分钟；⑥ 以 1/3C 的电流放电 0.8 C_n ，调节电池在 20%SOC 荷电状态；⑦ 将电池置于 -7℃ 环境下静置至电池温度为 -7℃ 恒定；⑧ 以特定功率放电 30s 至放电终止电压，记录此步放电容量为 C_1 ；⑨ 静置 5 分钟；⑩ 若第⑧步电压已达放电终止电压，则记录此功率为最大功率；若未达放电终止电压，或者达到放电终止电压时间小于 30s，则以 0.05C 的电流充电与放电容量 C_1 相同的容量，即重新调节电池在 20%SOC 荷电状态；相应增大/减小功率后重复第⑧步放电，至电池在 30s 时放电至放电截止电压，记录此时功率为最大功率。

-7℃ 电芯 CLTC 实际放电容量测试如下：将电池置于 25℃ 环境下静置至电池温度为 25℃ 恒定；以 1/3C 的电流充电到充电终止电压；静置 10 分钟；以 0.05C 的电流充电到充电终止电压；静置 10 分钟；电池置于 -7℃ 环境下静置至电池温度为 -7℃ 恒定；以电芯 CLTC 工

况流程放电到放电终止电压，记录此步放电容量作为电池的-7℃实际放电容量。

-7℃电芯 CLTC 放电容量保持率计算： $(-7℃ \text{ CLTC 实际放电容量/Ah})$ 除以 $(25℃ \text{ 放电容量/Ah @ 0.33C})$ 得到电芯在-7℃CLTC 放电容量保持率。

【测试结果分析】

实施例 1~15 和对比例 1~2 的测试结果如表 1 所示。

参见表 1，从实施例 1-15 和对比例 1-2 的性能测试结果可以看出，在放电曲线上可以观察到包含变价元素(V 和/或 Mn)的添加剂所显示的电压平台，它们的电压平台包括 3.0V 以下的电压平台，即较低电压的平台。

从磷酸铁锂体系电池的实施例 1~3、5-9 与对比例 1 的对比可以看出，与不包含添加剂的对比例 1 相比，实施例 1~3、5-9 虽然由于添加剂取代了对应含量的正极活性物质 LiFePO_4 ，而相应地减少了常温（25℃）下的放电容量，但是由于添加剂的存在，明显地提高了电池在低温环境下（-7℃），低荷电状态（20%SOC）下的最大功率、CLTC 工况下的实际放电容量以及放电容量保持率。

同样的，从镍钴锰酸锂体系电池的实施例 10~14 与对比例 2 的对比也可以看出，添加剂的使用明显地提高了电池在低温环境下（-7℃），低荷电状态（20%SOC）下的最大功率、CLTC 工况下的实际放电容量和放电容量保持率。

另外，从实施例 15 可以看出，正极活性材料可以为磷酸铁锂和镍钴锰酸锂混合体系，相对于不包含添加剂的对比例 1 和对比例 2，基于添加剂的存在，同样提高了电池的低温性能。

进一步比较实施例 1~5 可以看出，当正极复合材料中添加剂的含量为 2 重量%时（实施例 4），虽然由于含有相对较多的正极活性材料（98 重量%），使得常温（25℃）下的放电容量相对较高；但是，由于添加剂含量较低，在低温环境下（-7℃），低荷电状态（20%SOC）下的最大功率、CLTC 工况下的实际放电容量和放电容量保持率，相比于添加剂含量为 3~10 重量%的实施例 1~3 的性能差一些，因此，2 重量%的添加剂含量是不优选的。

当正极复合材料中添加剂的含量为 12 重量%时（实施例 5），可以看出添加剂的存在起到了提高低温环境下（-7℃），低荷电状态（20%SOC）下最大功率、CLTC 工况下实际放电容量和放电容量保持率的效果；然而，由于添加剂含量较高，相对而言，正极活性材料的含量减少（88 重量%），使得常温（25℃）下的放电容量降低，因此，12 重量%的添加剂含量也是不优选的。

本申请中添加剂的优选的含量范围是 3~10 重量%。参见实施例 1~3，其中既能改善低

温环境下低荷电状态下的功率特性,提高 CLTC 工况下的实际放电容量和放电容量保持率,又不会降低电池常温下的放电容量。

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。

表 1

编号	正极活性物质		由 $A_nM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物		电芯性能		低温性能		
	组成	含量 (质量百分比)	组成	含量 (质量百分比)	25°C 放电容量 /Ah @ 0.33C	添加剂显示平台	20%SOC, 30s 最大功率 @-7°C	-7°C CLTC 实际放电容量/Ah	-7°C CLTC 放电容量保持率 @-7°C
实施例 1	LiFePO ₄	97%	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	3%	189.6	1.9V,3.6V	1129	151.7	80.8%
实施例 2	LiFePO ₄	95%	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	5%	187.3	1.9V,3.6V	1203	154.1	82.3%
实施例 3	LiFePO ₄	90%	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	10%	182.1	1.9V,3.6V	1354	153.7	84.4%
实施例 4	LiFePO ₄	98%	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	2%	190.2	1.9V,3.6V	1110	145.3	76.4%
实施例 5	LiFePO ₄	88%	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	12%	179.8	1.9V,3.6V	1480	151.0	84.0%
实施例 6	LiFePO ₄	95%	LiMnPO ₄	5%	187.8	2.7V	1387	157.0	83.6%
实施例 7	LiFePO ₄	95%	KVMn(PO ₄) ₃	5%	187.4	1.6V,2.4V,3.3V	1567	158.9	84.8%
实施例 8	LiFePO ₄	95%	NaVPO ₄ F	5%	188.4	1.6V,3.3V	1213	156.4	83.0%
实施例 9	LiFePO ₄	95%	CaV ₄ (PO ₄) ₆	5%	187	1.6V,3.3V	1243	156.3	83.6%
实施例 10	LiNi _{0.65} Co _{0.07} Mn _{0.28} O ₂	95%	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	5%	230.5	1.9V,3.6V	1235	203.8	88.4%
实施例 11	LiNi _{0.65} Co _{0.07} Mn _{0.28} O ₂	95%	NaMnPO ₄	5%	232	2.4V	1392	206.5	89.8%
实施例 12	LiNi _{0.65} Co _{0.07} Mn _{0.28} O ₂	95%	Li ₃ V ₂ Mn ₃ (PO ₄) ₃	5%	231.4	1.9V,2.7V,3.6V	1582	206.4	89.2%
实施例 13	LiNi _{0.65} Co _{0.07} Mn _{0.28} O ₂	95%	KVPO ₄ F	5%	231.9	1.6V,3.3V	1238	205.7	88.7%
实施例 14	LiNi _{0.65} Co _{0.07} Mn _{0.28} O ₂	95%	CaV ₄ (PO ₄) ₆	5%	230.5	1.6V,3.3V	1263	203.3	88.2%
实施例 15	LiFePO ₄ +LiNi _{0.65} Co _{0.07} Mn _{0.28} O ₂	95%	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	5%	202.1	1.9V,3.6V	1210	171.4	84.8%
对比例 1	LiFePO ₄	100%	无	/	192.5	/	1108	146.7	76.2%
对比例 2	LiNi _{0.65} Co _{0.07} Mn _{0.28} O ₂	100%	无	/	237.1	/	1148	189.9	80.1%

权利要求书

1. 一种锂离子二次电池用正极复合材料，其特征在于，所述正极复合材料包括：正极活性物质，其选自磷酸铁锂材料和镍钴锰酸锂材料中的至少一种；和由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物中的至少一种，其中，A 选自 Li、Na、K 和 Ca 中的至少一种，M 选自 V 和 Mn 中的至少一种，X 选自卤族元素中的任一种，并且 a、b、c 各自独立地选自 1~6 的整数，d 为选自 0~3 的整数。
2. 根据权利要求 1 所述的正极复合材料，其特征在于，在锂离子二次电池的放电倍率为 0.33C 时，所述正极复合材料在 3.0V 以下的电压范围内具有可逆充放电平台。
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的正极复合材料，其特征在于，以所述正极活性物质和所述由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物总计 100 重量%计，所述由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物的含量为 3 重量%~10 重量%。
4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的正极复合材料，其特征在于，所述由 $A_aM_b(PO_4)_cX_d$ 表示的化合物选自 $Li_3V_2(PO_4)_3$ 、 $Na_3V_2(PO_4)_3$ 、 $K_3V_2(PO_4)_3$ 、 $Li_3V(PO_4)_2$ 、 $Na_3V(PO_4)_2$ 、 $K_3V(PO_4)_2$ 、 $LiMnPO_4$ 、 $NaMnPO_4$ 、 $KMnPO_4$ 、 $Li_2VMn_2(PO_4)_3$ 、 $Na_2VMn_2(PO_4)_3$ 、 $K_2VMn_2(PO_4)_3$ 、 $LiVMn(PO_4)_2$ 、 $NaVMn(PO_4)_2$ 、 $KVMn(PO_4)_2$ 、 $LiVPO_4F$ 、 $CaV_4(PO_4)_6$ 、 $NaVPO_4F$ 、 $KVPO_4F$ 中的至少一种。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的正极复合材料，其特征在于，所述磷酸铁锂材料选自 $LiFePO_4$ 、掺杂的 $LiFePO_4$ 、碳包覆的 $LiFePO_4$ 或碳包覆的掺杂的 $LiFePO_4$ 中的至少一种。
6. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的正极复合材料，其特征在于，所述镍钴锰酸锂材料为 $LiNi_mCo_nMn_{1-m-n}O_2$ ，其中 $0.3 \leq m \leq 0.9$ ， $0 \leq n \leq 0.3$ 。
7. 一种锂离子二次电池的正极，其特征在于，所述正极包括：正极集流体和设置于所述正极集流体的至少一个表面上的包含正极复合材料的正极膜片，所述正极复合材料为根据权利要求 1-6 中任一项所述的正极复合材料。

8. 一种锂离子二次电池，其特征在于，包括根据权利要求 7 所述的锂离子二次电池的正极。
9. 一种电池模块，其特征在于，包括根据权利要求 8 所述的锂离子二次电池。
10. 一种电池包，其特征在于，包括根据权利要求 9 所述的电池模块。
11. 一种用电装置，其特征在于，包括根据权利要求 8 所述的锂离子二次电池、根据权利要求 9 所述的电池模块和根据权利要求 10 所述的电池包中的至少一种。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/139283

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36(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)		
H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 正极, 锂离子电池, 磷酸铁锂, LiFePO+, 磷酸钒锂, Li+V+PO+, 镍钴锰酸锂, NCM, 低温, 放电平台, positive w electrode, lithium w ion w battery, lithium w iron w phosphate, lithium w vanadium w phosphate, lithium w nickel w cobalt w manganate, low w temperature, discharge w platform		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 107293727 A (GUANGZHOU WINTONIC BATTERY & MAGNET CO., LTD.) 24 October 2017 (2017-10-24) description, paragraphs 5-22	1-11
Y	CN 107293727 A (GUANGZHOU WINTONIC BATTERY & MAGNET CO., LTD.) 24 October 2017 (2017-10-24) description, paragraphs 5-22	1, 4
Y	CN 103515594 A (SUZHOU INSTITUTE OF NANO-TECH AND NANO-BIONICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 15 January 2014 (2014-01-15) description, paragraph 2	1, 4
X	CN 101752563 A (FULLYMAX BATTERY CO., LTD.) 23 June 2010 (2010-06-23) description, paragraphs 3-14, and figure 2	1-11
X	CN 102306769 A (XINJIANG TECHNICAL INSTITUTE OF PHYSICS & CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 04 January 2012 (2012-01-04) description, paragraphs 5-25	1-11
<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 "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
13 August 2022		25 August 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/139283

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 103811727 A (SHANGHAI AEROSPACE POWER TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 May 2014 (2014-05-21) description, paragraphs [0010]-[0023]	1, 4, 6-11
A	CN 103840157 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 04 June 2014 (2014-06-04) entire document	1-11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/139283

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	107293727	A	24 October 2017	None			
CN	103515594	A	15 January 2014	CN	103515594	B	27 April 2016
CN	101752563	A	23 June 2010	CN	101752563	B	05 September 2012
CN	102306769	A	04 January 2012	CN	102306769	B	16 October 2013
CN	103811727	A	21 May 2014	CN	103811727	B	25 May 2016
CN	103840157	A	04 June 2014	CN	103840157	B	20 January 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/139283

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/36 (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. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI: 正极, 锂离子电池, 磷酸铁锂, LiFePO₄, 磷酸钒锂, Li+V+PO₄, 镍钴锰酸锂, NCM, 低温, 放电平台, positive w electrode, lithium w ion w battery, lithium w iron w phosphate, lithium w vanadium w phosphate, lithium w nickel w cobalt w manganate, low w temperature, discharge w platform</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 107293727 A (广州市云通磁电股份有限公司) 2017年10月24日 (2017 - 10 - 24) 说明书第5-22段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 107293727 A (广州市云通磁电股份有限公司) 2017年10月24日 (2017 - 10 - 24) 说明书第5-22段</td> <td>1, 4</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103515594 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2014年1月15日 (2014 - 01 - 15) 说明书第2段</td> <td>1, 4</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101752563 A (惠州市赛能电池有限公司) 2010年6月23日 (2010 - 06 - 23) 说明书第3-14段及附图2</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 102306769 A (中国科学院新疆理化技术研究所) 2012年1月4日 (2012 - 01 - 04) 说明书第5-25段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 103811727 A (上海航天电源技术有限责任公司) 2014年5月21日 (2014 - 05 - 21) 说明书第10-23段</td> <td>1, 4, 6-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103840157 A (中南大学) 2014年6月4日 (2014 - 06 - 04) 全文</td> <td>1-11</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 107293727 A (广州市云通磁电股份有限公司) 2017年10月24日 (2017 - 10 - 24) 说明书第5-22段	1-11	Y	CN 107293727 A (广州市云通磁电股份有限公司) 2017年10月24日 (2017 - 10 - 24) 说明书第5-22段	1, 4	Y	CN 103515594 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2014年1月15日 (2014 - 01 - 15) 说明书第2段	1, 4	X	CN 101752563 A (惠州市赛能电池有限公司) 2010年6月23日 (2010 - 06 - 23) 说明书第3-14段及附图2	1-11	X	CN 102306769 A (中国科学院新疆理化技术研究所) 2012年1月4日 (2012 - 01 - 04) 说明书第5-25段	1-11	X	CN 103811727 A (上海航天电源技术有限责任公司) 2014年5月21日 (2014 - 05 - 21) 说明书第10-23段	1, 4, 6-11	A	CN 103840157 A (中南大学) 2014年6月4日 (2014 - 06 - 04) 全文	1-11
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 107293727 A (广州市云通磁电股份有限公司) 2017年10月24日 (2017 - 10 - 24) 说明书第5-22段	1-11																								
Y	CN 107293727 A (广州市云通磁电股份有限公司) 2017年10月24日 (2017 - 10 - 24) 说明书第5-22段	1, 4																								
Y	CN 103515594 A (中国科学院苏州纳米技术与纳米仿生研究所) 2014年1月15日 (2014 - 01 - 15) 说明书第2段	1, 4																								
X	CN 101752563 A (惠州市赛能电池有限公司) 2010年6月23日 (2010 - 06 - 23) 说明书第3-14段及附图2	1-11																								
X	CN 102306769 A (中国科学院新疆理化技术研究所) 2012年1月4日 (2012 - 01 - 04) 说明书第5-25段	1-11																								
X	CN 103811727 A (上海航天电源技术有限责任公司) 2014年5月21日 (2014 - 05 - 21) 说明书第10-23段	1, 4, 6-11																								
A	CN 103840157 A (中南大学) 2014年6月4日 (2014 - 06 - 04) 全文	1-11																								
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年8月13日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年8月25日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>焦永涵</p> <p>电话号码 86-(10)-53961463</p>																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/139283

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	107293727	A	2017年10月24日	无			
CN	103515594	A	2014年1月15日	CN	103515594	B	2016年4月27日
CN	101752563	A	2010年6月23日	CN	101752563	B	2012年9月5日
CN	102306769	A	2012年1月4日	CN	102306769	B	2013年10月16日
CN	103811727	A	2014年5月21日	CN	103811727	B	2016年5月25日
CN	103840157	A	2014年6月4日	CN	103840157	B	2016年1月20日