

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 1 月 27 日 (27.01.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/016554 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/90 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/104636

(22) 国际申请日: 2020 年 7 月 24 日 (24.07.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 苏州大学(SOOCHOW UNIVERSITY) [CN/
CN]; 中国江苏省苏州市苏州工业园区仁
爱路199号, Jiangsu 215123 (CN)。

(72) 发明人: 杨瑞枝(YANG, Ruizhi); 中国江苏省苏州
市工业园区仁爱路199号, Jiangsu 215123 (CN)。
孙志辉(SUN, Zhihui); 中国江苏省苏州市工业
园区仁爱路199号, Jiangsu 215123 (CN)。 金超
(JIN, Chao); 中国江苏省苏州市工业园区仁
爱路199号, Jiangsu 215123 (CN)。

(74) 代理人: 苏州创元专利商标事务所有限公司
(SUZHOU CREATOR PATENT AND TRADEMARK

AGENCY, LTD); 中国江苏省苏州市姑苏区干将
西路93号5楼孙周强, Jiangsu 215002 (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,
ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,
CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

(54) Title: METAL CARBIDE CATALYST, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF IN LITHIUM OXY-
GEN BATTERY

(54) 发明名称: 金属碳化物催化剂及其制备方法与在锂氧气电池中的应用

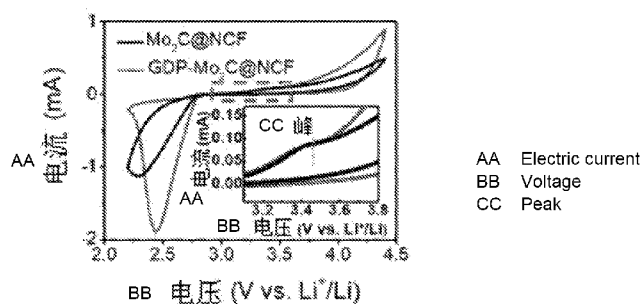


图2

(57) Abstract: The present invention belongs to the technical field of organic system lithium oxygen batteries. Specifically disclosed are a metal carbide catalyst, a preparation method therefor, and the use thereof in a lithium oxygen battery. Nitrogen-doped carbon nanofibers (Mo₂C@NCF) doped with molybdenum carbide quantum dots are prepared by means of electrostatic spinning, and then the surface of a catalyst is treated by means of a glow discharge plasma (GDP) technique, such that not only can a passivation layer (MoO_x) of the Mo₂C surface of the catalyst be damaged, but an Mo-N chemical bond can also be introduced. A lithium oxygen battery positive-electrode catalyst has the advantages of: a coating of a passivation layer of the catalyst surface being damaged, such that more active sites are exposed; interaction between ions being enhanced, so that the performance of the catalyst is improved; and the overpotential being significantly reduced, the rate performance being excellent, and the cycle stability being greatly improved. According to the invention, the surface chemical property of a lithium oxygen battery electrode material is mainly optimized by means of a simple and convenient glow discharge plasma process, and thus, a promising path for improving the electrochemical performance of electrode materials is opened up.

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：本发明属于有机体系锂氧气电池技术领域，具体公开了金属碳化物催化剂及其制备方法与在锂氧气电池中的应用。通过静电纺丝制备出掺有碳化钼量子点的氮掺杂的碳纳米纤维 ($\text{Mo}_2\text{C@NCF}$)，之后通过辉光放电等离子体技术 (GDP) 对催化剂的表面进行处理，不仅能破坏其 Mo_2C 表面钝化层 (MoO_x)，而且引入了 Mo-N 化合键。本发明公布的锂氧气电池正极催化剂的优点是：破坏了催化剂表面钝化层的包覆，更多的活性位点得以暴露；增强了离子间的相互作用，提高了催化剂的性能；过电势显著降低，倍率性能优异，循环稳定性大大提升。我们的发明主要通过简便的辉光放电等离子体工艺来优化锂氧气电池电极材料的表面化学性质，为改善电极材料的电化学性能开辟了一条有前景的途径。

金属碳化物催化剂及其制备方法与在锂氧气电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于有机体系锂氧气电池技术领域，具体公开了一种经等离子体表面重构的金属碳化物 Mo_2C 催化剂的制备及其在锂氧气电池的应用。

背景技术

[0002] 由于其具有极高的理论能量密度（约 3500 Wh kg^{-1} ），锂氧气电池（LOB）作为下一代最有前景的能量存储体系正受到越来越多的关注。然而，较差的充放电循环耐久性和较高的极化电势严重阻碍了它们的实际应用，这主要是由于阴极的动力学比较缓慢，其中包括放电过程中的氧还原反应（ORR）和充电过程中的氧析出反应（OER），氧电极中不溶性放电产物（例如，不导电的 Li_2O_2 ）的过多堆积等。适当的氧电极体系结构设计和有效的双功能电催化剂的开发是解决上述挑战的两种主要策略。其中， Mo_2C 被誉为用于析氢反应（HER），烃类转化和LOBs的ORR/OER中具有竞争性的双功能催化剂，但在充放电过程中 Mo_2C 的长期不稳定性仍然是一个很大的挑战。

发明概述

技术问题

[0003] 本发明公开了金属碳化物催化剂及其制备方法与在锂氧气电池中的应用，由此制备的氧电极体系结构包括足够的ORR/OER活性位点，用于电子/离子传输和 O_2 扩散的良好互连的通道以及用于存储不溶性 Li_2O_2 的较大空隙；本发明催化剂应对ORR和OER均具备有效的催化活性，以降低放电过电势并提供稳定的输出性能。

问题的解决方案

技术解决方案

[0004] 本发明采用如下技术方案。

- [0005] 金属碳化物催化剂，其制备方法包括以下步骤，将聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯腈、溶剂、钼酸铵组成的电纺丝前体溶液进行静电纺丝，得到织物；再将织物依次进行烘干、煅烧，得到包含碳化钼量子点的氮掺杂碳纳米纤维；最后将包含碳化钼量子点的氮掺杂碳纳米纤维进行等离子体表面处理，得到金属碳化物催化剂。本发明通过一个全新的表面化学处理方法，来提高 Mo_2C 量子点的电催化行为，并在锂氧气电池应用中表现出高效的催化性能和优异的稳定性，该制备工艺简单，原材料成本低廉，展现出了广阔的应用前景。
- [0006] 本发明中，聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯腈、溶剂、钼酸铵的用量比为 $0.5\text{g} : 0.5\text{g} : (5 \sim 15\text{mL}) : 1\text{mmol}$ ，优选 $0.5\text{g} : 0.5\text{g} : 10\text{mL} : 1\text{mmol}$ ；煅烧为空气中煅烧后氮气中煅烧，优选的，空气中煅烧的温度为 200°C ，时间为1小时，氮气中煅烧的温度为 800°C ，时间为2小时。
- [0007] 本发明中，等离子体表面处理的电压为 $25 \sim 35\text{KV}$ ，时间为 $50 \sim 80$ 秒。
- [0008] 本发明公开了上述金属碳化物催化剂在制备锂氧气电池工作电极中的应用。
- [0009] 本发明公开了一种锂氧气电池工作电极，由导电基底、活性材料组成；活性材料由金属碳化物催化剂、碳材料、粘接剂组成；金属碳化物催化剂在导电基底上的负载量为 $0.6 \sim 0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ ；活性材料中，金属碳化物催化剂的质量百分数为 $65 \sim 75\%$ 。
- [0010] 进一步的，导电基底为碳纸；碳材料为炭黑；粘接剂为聚偏氟乙烯。
- [0011] 本发明利用简单的静电纺丝技术，在氮掺杂的碳纳米粒子中制备了 Mo_2C 量子点(5nm)得到含碳化钼量子点的氮掺杂碳纳米纤维($\text{Mo}_2\text{C}@\text{NCF}$)，采用辉光放电等离子体(GDP)技术来改变 $\text{Mo}_2\text{C}@\text{NCF}$ 的表面，等离子体中的高能粒子可以打破 Mo_2C 表面钝化层，得到金属碳化物催化剂。当用作氧电极时，可获得低过电位、优异的速率容量和优异的稳定性；本发明为催化剂表面化学的工程化提供了一个有效的方案，这是传统合成方法所不能提供的。

发明的有益效果

对附图的简要说明

附图说明

- [0012] 图1 为(a) $\text{Mo}_2\text{C}@\text{NCF}$ 和GDP- $\text{Mo}_2\text{C}@\text{NCF}$ 的XRD图谱，(b) $\text{Mo}_2\text{C}@\text{NCF}$ 的SEM图像，

(c-e) HRTEM图像, (f) GDP-Mo₂

C@NCF的SEM图像, (g-i) HRTEM图像和 (j) EDX图像。

[0013] 图2为在扫描速率为0.1 mV s⁻¹时, 2.2-4.4 V的电势范围内的CV曲线。

[0014] 图3为分别基于GDP-Mo₂C@NCF和Mo₂C@NCF的LOB在100 mA g⁻¹时的全充放电曲线。

[0015] 图4为在100 mA g⁻¹的电流密度下截止容量为1000 mAh g⁻¹的的放电/充电循环稳定性。

[0016] 图5为在不同的放电/充电电流密度下的速率性能。

[0017] 图6为基于GDP-Mo₂C@NCF和现有电催化剂的性能对比。

发明实施例

本发明的实施方式

[0018] 本发明涉及的原料都是电池领域常规市售原料, 涉及的具体制备以及测试过程都是常规方法。

[0019] 实施例一: 将0.5 g 聚乙烯吡咯烷酮 (PVP) 和0.5 g

聚丙烯腈 (PAN, MW=150000) 溶解在10 ml N,N-二甲基甲酰胺 (DMF) 中, 然后加入1.0 mmol 钼酸铵 (H₈MoN₂O₄), 搅拌获得电纺丝前体溶液; 将制备的前驱体溶液吸入带有不锈钢喷嘴 (内径为0.4 mm) 的塑料注射器中 (10ml) 进行静电纺丝, 在静电纺丝制备过程中, 在针头的尖端与铝箔收集器之间施加12-15 kV的高压, 同时控制尖端与接收器之间的距离为10

cm, 注射器的注射速度为0.05 mm • min⁻¹, 纺丝完成后, 将获得的织物从收集器中取出, 并转移到保持在60 °C的真空烘箱中放置12 h, 接着将干燥的纺丝织物先在200 °C的空气中稳定煅烧1h, 然后在高纯度N₂

作为保护气的的管式炉中在800 °C的高温下煅烧2h, 其升温速率为5 °C min⁻¹

; 煅烧后, 最终获得了包含碳化钼量子点的氮掺杂碳纳米纤维 (Mo₂C@NCF);

再使用辉光放电等离子体处理设备来对Mo₂

C@NCF进行表面处理, 其中包括CTP-2000K电源和20 kHz频率调制器, 在空气中

以30 kV的施加电压对Mo₂C@NCF进行辉光放电等离子辐射1min; 等离子体处理后

即可得到表面重构的碳化钼量子点的氮掺杂碳纳米纤维电催化剂 (GDP-Mo₂

C@NCF)，为本发明金属碳化物催化剂。

[0020] 图1a 可以看出辉光等离子体处理后，由于等离子体的高能量，GDP-Mo₂C@NCF所有特征峰都变得更强。如图1b和c所示，SEM和TEM图像显示Mo₂C@NCF的原纤维结构，表面光滑，平均直径约为100 nm。HRTEM图像显示，即使没有晶格条纹，碳纤维中平均粒径为3~4 nm的Mo₂C量子点的分布（图1d和e）。图1f和g表明GDP-Mo₂C@NCF具有相似的原纤维特征，但是，除了Mo₂C@NCF以外，在辉光等离子体处理过程中，纤维的表面还受到高能粒子的侵蚀和刻蚀，Mo₂C量子点变得粗糙同时也暴露了更多内部的Mo₂C量子点。这种结构的变化有助于提供较大的电极-电解液接触面积，以确保催化活性位的高可用性。HRTEM图像清楚地显示了Mo₂C量子点的存在，并且观察到的晶格条纹间距为0.24nm，对应于Mo₂C的（101）平面（图1h和i）；EDX还确认了碳纤维上Mo、C、N元素，表明Mo₂C量子点是均匀分布在碳纤维上（图1j）。

[0021] 实施例二：常规组装2032型LOB以评估辉光放电等离子体处理后催化剂的活性。将实施例一的电催化剂(GDP-Mo₂C@NCF)、炭黑(super P)和聚偏氟乙烯粘合剂按重量比70：20：10混合后涂覆在碳纸上常规制备工作电极，其中碳纸上的电催化剂负载量为0.6~0.8mg/cm²；电解质为1M锂双(三氧化磷)磺酰亚胺(LiTFSI)，在二甲基亚砜中；2032型电池LOBs，包括锂金属阳极(直径15毫米)、玻璃纤维隔膜(gfc，直径19毫米)浸过电解液，和阴极(工作电极，直径14毫米)，在一个带有高纯氩气的手套箱里组装。

[0022] 在高纯氧气密封容器中常规测试了组装电池的电化学性能，在LAND BT 2000型蓄电池测试系统上进行了恒流放电充电试验，在CHI 604B电化学工作站上进行了循环伏安法(cv)和电化学阻抗谱(eis)测试；以活性材料的实际负载量为标准，对电池的所有电流密度和特性容量进行了标准化。

[0023] 组装了2032型LOB以评估辉光放电等离子体处理后催化剂的活性。图2中可以看到 GDP-Mo₂C@NCF氧电极的ORR起始电位为2.83 V，峰值电压为2.44 V，高于Mo₂C@NCF氧电极（2.80 V和2.28 V），表明其ORR的电催化性能更高。此外，在3.2~3.6 V中有一个微小的阳极峰，代表放电产物Li₂O₂的分解。根据放大的CV图（图2中的插图），可以看到GDP-Mo₂C@NCF具有相对较低的OER起始电势和的更

大的阳极峰，表明其OER的电催化活性更好。图3显示了在 100 mA g^{-1} 的电流密度下所制备的LOB的全充放曲线。显然，与 $\text{Mo}_2\text{C@NCF}$ 的 6730 mAh g^{-1} 相比， $\text{GDP-Mo}_2\text{C@NCF}$ 氧电极放电容量更高，为 7437 mAh g^{-1} 。而且， $\text{GDP-Mo}_2\text{C@NCF}$ 氧电极也具有相对较低的充电电压平台。例如，在 2000 mAh g^{-1} 的特定充电容量下， $\text{GDP-Mo}_2\text{C@NCF}$ 的充电电压为 3.92 V ，比 $\text{Mo}_2\text{C@NCF}$ 氧电极的充电电压（ 4.04 V ）低约 120 mV ，这有利于改善循环效率并减轻电解液的分解。在 100 mA g^{-1} 的电流密度和 1000 mAh g^{-1} 的固定比容量下评估了所制备的LOB的充放电耐久性，如图4所示， $\text{GDP-Mo}_2\text{C@NCF}$ 氧电极成功运行了105个循环，而放电和充电容量没有任何衰减，并保持了约 0.95 V 的相对稳定的电压差；相比之下， $\text{Mo}_2\text{C@NCF}$ 氧电极仅能维持少于59个循环。图5显示了在不同的电流密度（ 100 、 200 、 500 和 1000 mA g^{-1} ）下制备的LOB的倍率性能（限容为 1000 mAh g^{-1} ）。 $\text{GDP-Mo}_2\text{C@NCF}$ 和 $\text{Mo}_2\text{C@NCF}$ 在循环后均显示出出色的恢复能力。同时还可以观察到，在所有工作电流密度下， $\text{GDP-Mo}_2\text{C@NCF}$ 都具有较低的充放电电压极化。为了全面了解基于 $\text{GDP-Mo}_2\text{C@NCF}$ 氧电极的LOB的性能，进一步与现有报道的TMCs电催化剂的LOB在一些关键参数上做了详细的对比（同样的测试），如图6所示， $\text{GDP-Mo}_2\text{C@NCF}$ 表现出相当优异的表现。以上所有结果充分表明， $\text{GDP-Mo}_2\text{C@NCF}$ 氧电极具有高效的电催化活性和优异的充放电可逆性。

[0024] 总体来说，本发明公开了一个全新的表面化学处理方法，不仅能够破坏材料的表面钝化层，而且可以显著提高材料内的离子相互作用，来优化锂氧气电池电极材料的表面化学性质，为改善电极材料的电化学性能开辟了一条有前景的途径。

权利要求书

- [权利要求 1] 金属碳化物催化剂，其特征在于，所述金属碳化物催化剂的制备方法包括以下步骤，将聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯腈、溶剂、钼酸铵组成的电纺丝前体溶液进行静电纺丝，得到织物；再将织物依次进行烘干、煅烧，得到包含碳化钼量子点的氮掺杂碳纳米纤维；最后将包含碳化钼量子点的氮掺杂碳纳米纤维进行等离子体表面处理，得到金属碳化物催化剂。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述金属碳化物催化剂，其特征在于，聚乙烯吡咯烷酮、聚丙烯腈、溶剂、钼酸铵的用量比为0.5g：0.5g：（5～15mL）：1mmol。
- [权利要求 3] 根据权利要求1所述金属碳化物催化剂，其特征在于，煅烧为空气中煅烧后氮气中煅烧。
- [权利要求 4] 根据权利要求3所述金属碳化物催化剂，其特征在于，空气中煅烧的温度低于氮气中煅烧的温度。
- [权利要求 5] 根据权利要求1所述金属碳化物催化剂，其特征在于，等离子体表面处理的电压为25～35KV，时间为50～80秒。
- [权利要求 6] 权利要求1所述金属碳化物催化剂在制备锂氧气电池工作电极中的应用。
- [权利要求 7] 一种锂氧气电池工作电极，其特征在于，所述锂氧气电池工作电极由导电基底、活性材料组成；活性材料由权利要求1所述金属碳化物催化剂、碳材料、粘接剂组成。
- [权利要求 8] 根据权利要求7所述锂氧气电池工作电极，其特征在于，金属碳化物催化剂在导电基底上的负载量为0.6～0.8mg/cm²；活性材料中，金属碳化物催化剂的质量百分数为65～75%。
- [权利要求 9] 根据权利要求7所述锂氧气电池工作电极，其特征在于，导电基底为碳纸；碳材料为炭黑；粘接剂为聚偏氟乙烯。
- [权利要求 10] 一种锂氧气电池，其特征在于，所述锂氧气电池的工作电极包括权利要求1所述金属碳化物催化剂。

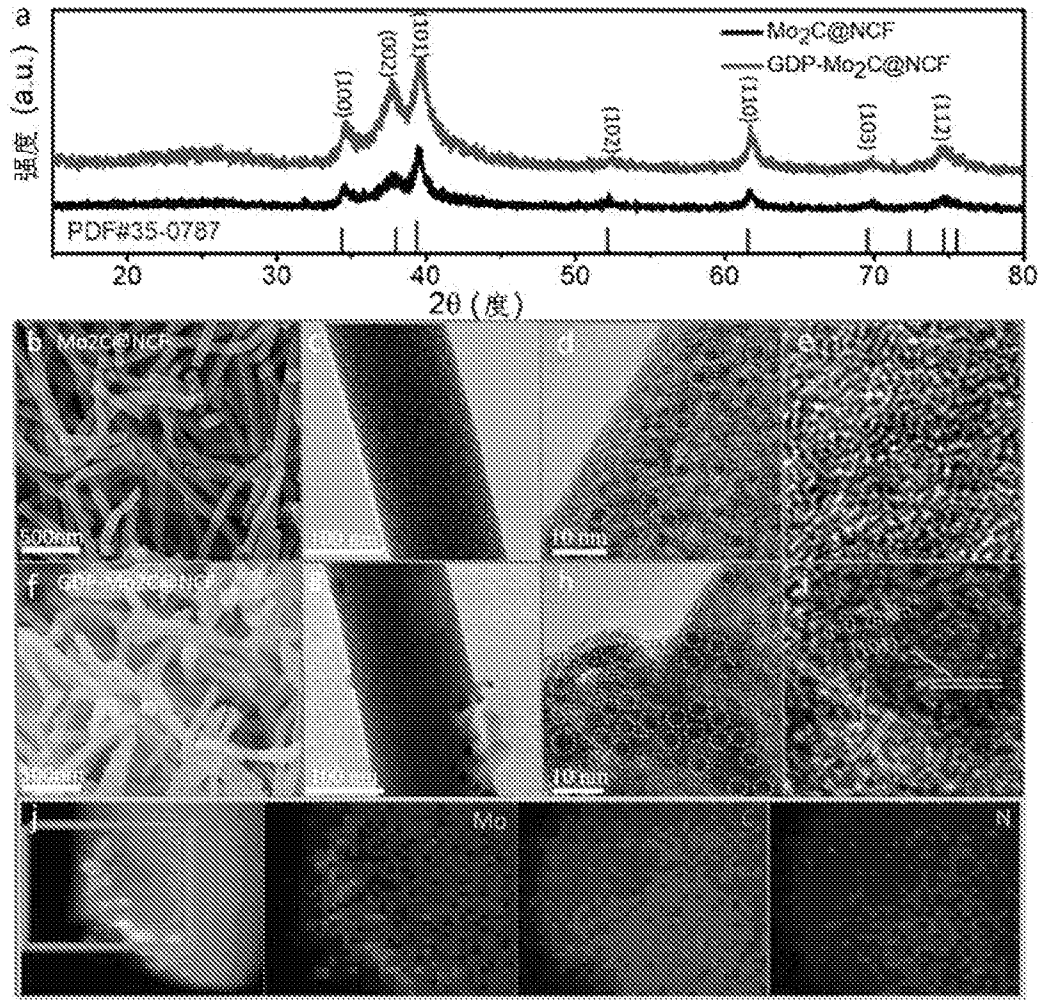


图 1

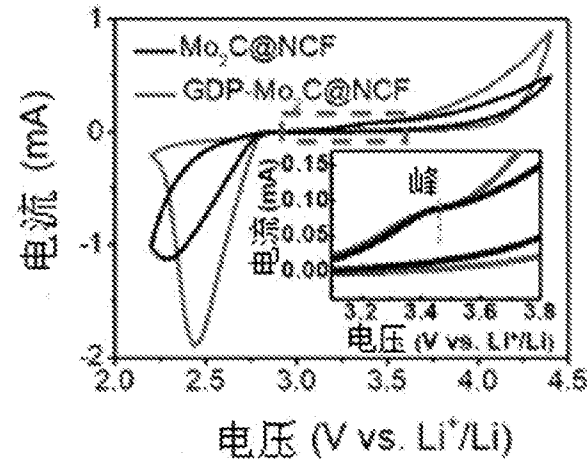


图 2

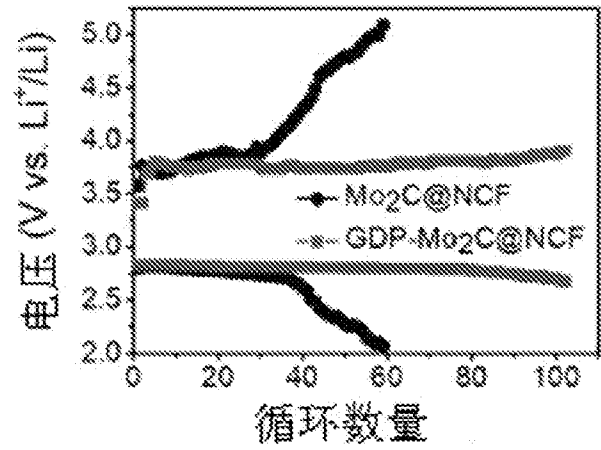


图 3

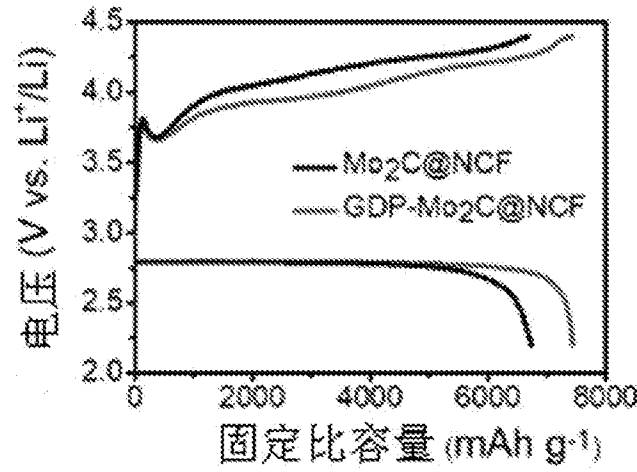


图 4

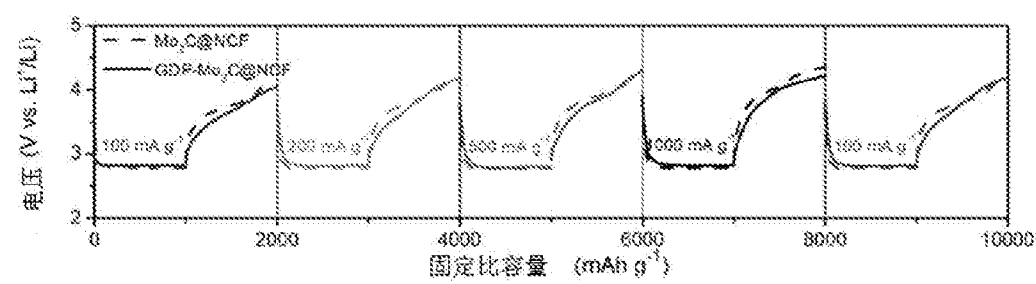


图 5

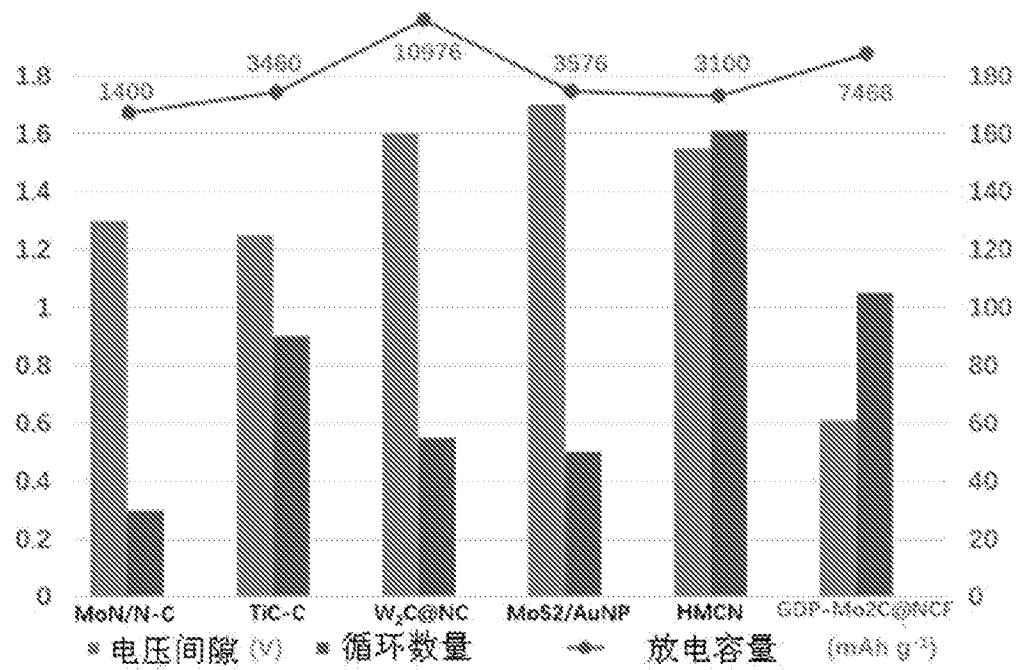


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/104636

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/90(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)

CNABS; CNTXT; VEN; EPTXT; USTXT; WOTXT; CNKI; WEB OF SCIENCE: 锂氧气电池, 催化剂, 碳化钼, 静电纺丝, 等离子, lithium-oxygen battery, catalyst, molybdenum carbide, electrospinning, plasma

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
E	CN 111916767 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 10 November 2020 (2020-11-10) claims 1-10, description paragraphs 3-18, figures 1-6	1-10
X	SUN, Zhihui et al. "Plasma-enhanced cycling durability of a Mo ₂ C decorated N-doped carbon nanofiber electrocatalyst for Li-O ₂ battery cathodes" <i>Journal of Materials Chemistry A</i> , Vol. 8, No. 29, 06 July 2020 (2020-07-06), ISSN: 2050-7488, text, page 14816, left-hand column paragraph 2 to right-hand column paragraph 2	1-10
A	CN 104357937 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 18 February 2015 (2015-02-18) entire document	1-10
A	JP 2018032573 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE et al.) 01 March 2018 (2018-03-01) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"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

22 March 2021

Date of mailing of the international search report

25 April 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/104636

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)		Publication date (day/month/year)
CN	111916767	A	10 November 2020	None		
CN	104357937	A	18 February 2015	CN	104357937	B 09 November 2016
JP	2018032573	A	01 March 2018	JP	6682102	B2 15 April 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/104636

A. 主题的分类 H01M 4/90 (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) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNABS; CNTXT; VEN; EPTXT; USTXT; WOTXT; CNKI; WEB OF SCIENCE: 锂氧气电池, 催化剂, 碳化钼, 静电纺丝, 等离子, lithium-oxygen battery, catalyst, molybdenum carbide, electrospinning, plasma																	
C. 相关文件 <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>E</td> <td>CN 111916767 A (苏州大学) 2020年 11月 10日 (2020 - 11 - 10) 权利要求1-10, 说明书第3-18段, 图1-6</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>SUN, Zhihui 等. "Plasma-enhanced cycling durability of a Mo₂C decorated N-doped carbon nanofiber electrocatalyst for Li-O₂ battery cathodes" Journal of Materials Chemistry A, 第8卷, 第29期, 2020年 7月 6日 (2020 - 07 - 06), ISSN: 2050-7488, 文章第14816页左栏第2段至右栏第2段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104357937 A (上海交通大学) 2015年 2月 18日 (2015 - 02 - 18) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018032573 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE等) 2018年 3月 1日 (2018 - 03 - 01) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	E	CN 111916767 A (苏州大学) 2020年 11月 10日 (2020 - 11 - 10) 权利要求1-10, 说明书第3-18段, 图1-6	1-10	X	SUN, Zhihui 等. "Plasma-enhanced cycling durability of a Mo ₂ C decorated N-doped carbon nanofiber electrocatalyst for Li-O ₂ battery cathodes" Journal of Materials Chemistry A, 第8卷, 第29期, 2020年 7月 6日 (2020 - 07 - 06), ISSN: 2050-7488, 文章第14816页左栏第2段至右栏第2段	1-10	A	CN 104357937 A (上海交通大学) 2015年 2月 18日 (2015 - 02 - 18) 全文	1-10	A	JP 2018032573 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE等) 2018年 3月 1日 (2018 - 03 - 01) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
E	CN 111916767 A (苏州大学) 2020年 11月 10日 (2020 - 11 - 10) 权利要求1-10, 说明书第3-18段, 图1-6	1-10															
X	SUN, Zhihui 等. "Plasma-enhanced cycling durability of a Mo ₂ C decorated N-doped carbon nanofiber electrocatalyst for Li-O ₂ battery cathodes" Journal of Materials Chemistry A, 第8卷, 第29期, 2020年 7月 6日 (2020 - 07 - 06), ISSN: 2050-7488, 文章第14816页左栏第2段至右栏第2段	1-10															
A	CN 104357937 A (上海交通大学) 2015年 2月 18日 (2015 - 02 - 18) 全文	1-10															
A	JP 2018032573 A (NIPPON TELEGRAPH & TELEPHONE等) 2018年 3月 1日 (2018 - 03 - 01) 全文	1-10															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "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 2021年 3月 22日		国际检索报告邮寄日期 2021年 4月 25日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 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 传真号 (86-10)62019451		授权官员 马文静 电话号码 86-(20)-28958924															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/104636

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	111916767	A	2020年 11月 10日	无	
CN	104357937	A	2015年 2月 18日	CN	104357937 B 2016年 11月 9日
JP	2018032573	A	2018年 3月 1日	JP	6682102 B2 2020年 4月 15日