

(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3月9日 (09.03.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/030403 A1

(51) 国际专利分类号:
C01G 53/00 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
C01B 33/18 (2006.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/116295

(22) 国际申请日: 2022年8月31日 (31.08.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111010628.6 2021年8月31日 (31.08.2021) CN

(71) 申请人: 蜂巢能源科技股份有限公司 (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中

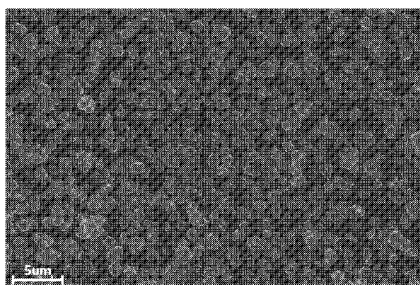
国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。

(72) 发明人: 王亚州 (WANG, Yazhou); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。张树涛 (ZHANG, Shutao); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。李子郟 (LI, Zitan); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。王壮 (WANG, Zhuang); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。马加力 (MA, Jiali); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。白艳 (BAI, Yan); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。

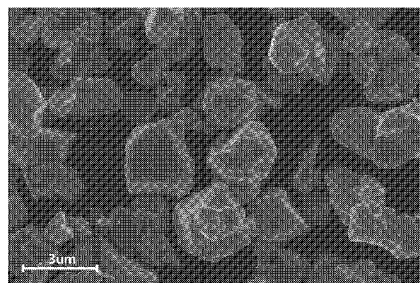
(74) 代理人: 北京超凡宏宇专利代理事务所 (特殊普通合伙) (CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY);

(54) Title: COMPOSITE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND LITHIUM-ION BATTERY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL

(54) 发明名称: 一种复合材料及其制备方法和锂离子电池正极材料



(a)



(b)

图1

(57) Abstract: A composite material and a preparation method therefor and a lithium-ion battery positive electrode material. The preparation method for the composite material comprises the following steps: performing first calcination treatment on a mixture of a manganese source, a nickel source, a lithium source and a cobalt source to obtain cobalt-doped lithium nickel manganese oxide; and performing second calcination treatment on a mixture of the cobalt-doped lithium nickel manganese oxide and silicon dioxide. In the preparation method for the composite material, combining CO doping increases material stability and electrical conductivity, and SiO₂ acts as a coating agent to improve the ionic conductivity of the composite material and to prevent HF corrosion, thus forming a stable interface; the method is conducive to the embedding of nickel oxide to form a lithium nickel manganese oxide composite material containing less impurity phase, which can effectively improve the capacity and rate performance of the lithium nickel manganese oxide composite material.

(57) 摘要: 一种复合材料及其制备方法和锂离子电池正极材料。该复合材料的制备方法, 包括以下步骤: 将锰源、镍源、锂源和钴源的混合物进行第一煅烧处理, 得到钴掺杂的镍锰酸锂; 将所述钴掺杂的镍锰酸锂与二氧化硅的混合物进行第二煅烧处理。该复合材料的制备方法, 通过结合Co掺杂来提高材料稳定性和电子导电性, SiO₂作为包覆剂以提高复合材料的离子导电性和防止HF腐蚀, 形成稳定界面; 该方法有助于镍氧化物的嵌入, 形成含有较少杂相的镍锰酸锂复合材料, 能够有效的提高镍锰酸锂复合材料的容量和倍率性能。



WO 2023/030403 A1

中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社
12层1215-1218室, Beijing 100080 (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, 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, 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))。

一种复合材料及其制备方法和锂离子电池正极材料

相关申请的交叉引用

本申请要求于 2021 年 08 月 31 日提交中国专利局的申请号为 2021110106286、名称为“一种复合材料及其制备方法和锂离子电池正极材料”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本公开涉及锂离子电池技术领域，具体而言，涉及一种复合材料及其制备方法和锂离子电池正极材料。

背景技术

近年来，随着车企对电池企业的要求日益增高，高比能量、长寿命、低成本的正极材料及其制备的电池被迫切需要。锂离子电池以其工作电压高、比能量大、循环寿命长、污染小等优势备受欢迎。

目前普遍使用的正极材料分别是钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂、磷酸铁锂以及高电压镍锰酸锂等。钴价格昂贵，且钴酸锂、镍钴锰酸锂用于动力电池的安全隐患较大。锰酸锂、镍锰酸锂以及磷酸铁锂是锂离子动力电池较为理想的正极材料。锰酸锂材料虽然成本低，安全性能好，但比容量相对偏低，由于 Mn 的溶解、Jahn-Teller 畸变效应以及晶格的不稳定，导致循环寿命尤其是高温循环性能不理想。研究表明，掺杂可有效改善其高温循环性能，尤其是 Ni 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ，使得锰的价位高于 3.5，能够有效抑制 Mn 溶解、Jahn-Teller 畸变效应以及晶格的不稳定性，并且放电电压平台高达 4.7V，成为一款理想的动力电池正极材料。

此外，为了进一步提高容量和改善循环性能，研究表明，通过控制颗粒大小，小粒径镍锰酸锂材料能够明显提高镍锰酸锂的容量，但其循环性能需要进行提高。目前制备镍锰酸锂的方法主要有两大类，第一类是用镍盐溶液和锰盐溶液按一定的比例混合，

然后加入氢氧化物或碳酸盐进行共沉淀形成前驱体再加入锂盐煅烧形成镍锰酸锂。第二类就是用镍的氧化物、锰的氧化物和锂盐进行混合煅烧制备镍锰酸锂。以上两种制备镍锰酸锂的方法中，用镍的氧化物、锰的氧化物和锂盐进行混合煅烧制备镍锰酸锂成本优势非常显著，但对于组成元素复杂的目标产物不适合，根据文献报道的结果，一般由简单的固相球磨法制备得到的镍锰酸锂颗粒较大（7 μm ~16 μm ），含有较多的杂相成分，比容量不高，材料的充放电曲线很难呈现单一的充放电平台，循环性能较差。究其原因，仍然是原料混合的均匀性不好。

因此，急需一种具有高容量和优异循环性能的复合材料。

申请内容

本公开提供一种复合材料的制备方法，包括以下步骤：

将锰源、镍源、锂源和钴源的混合物进行第一煅烧处理，得到钴掺杂的镍锰酸锂；将所述钴掺杂的镍锰酸锂与二氧化硅的混合物进行第二煅烧处理。

在一种实施方式中，所述锰源包括四氧化三锰。

在一种实施方式中，所述锰源的粒径 D50 为 2~4 μm 。

在一种实施方式中，所述镍源包括氧化镍。

在一种实施方式中，所述镍源的粒径 D50 为 8~10 μm 。

在一种实施方式中，所述锂源包括碳酸锂。

在一种实施方式中，所述锂源的粒径 D50 为 8~10 μm 。

在一种实施方式中，所述钴源包括氢氧化钴和/或氧化钴。

在一种实施方式中，所述锂源、镍源和锰源分别以 Li、Ni 和 Mn 计的原子摩尔比为 (1.01~1.05) : (0.4~0.475) : (1.525~1.6)。

在一种实施方式中，所述钴源和镍源分别以 Co 和 Ni 计的原子摩尔比为 (0.03~0.06) : 1。

在一种实施方式中，所述氧化镍的制备方法包括以下步骤：

将氧化镍的悬浊液研磨至粒径 D50 为 300~800nm 后进行冷冻干燥。

在一种实施方式中，所述氧化镍的悬浊液中，氧化镍的固含量为 25%~35%；

在一种实施方式中，所述冷冻干燥的温度为-20~-40℃，所述冷冻干燥的真空度为 3~10Pa。

在一种实施方式中，所述钴掺杂的镍锰酸锂和所述二氧化硅的质量比为 1：(0.005~0.02)；

在一种实施方式中，所述二氧化硅的粒径为 10~20nm。

在一种实施方式中，所述第一煅烧处理包括以下步骤：

所述锰源、镍源、锂源和钴源的混合物加热至温度为 800~950℃，并于 800~950℃ 条件下进行保温。

在一种实施方式中，所述保温的时间为 10~12h。

在一种实施方式中，所述第一煅烧处理于空气的气氛下进行，所述空气的流量为 18~22L/min。

在一种实施方式中，所述加热至温度为 800~950℃ 过程中的升温速率为 2~4℃ /min。

在一种实施方式中，所述锰源、镍源、锂源和钴源的混合物先进行搅拌处理，再进行所述第一煅烧处理。

在一种实施方式中，所述搅拌处理的转速为 1800~2200rpm，所述搅拌处理的时间为 15~25min。

在一种实施方式中，所述第二煅烧处理包括以下步骤：

所述钴掺杂的镍锰酸锂与二氧化硅的混合物加热升温至 500~700℃，并与 500~700℃ 条件下进行保温处理。

在一种实施方式中，所述保温处理的时间为 10~12h。

在一种实施方式中，所述第二煅烧处理于空气的气氛下进行，所述空气的流量为 18~22L/min。

在一种实施方式中，所述加热至温度为 500~700℃过程中的升温速率为 2~4℃/min。

在一种实施方式中，所述钴掺杂的镍锰酸锂与二氧化硅的混合物先进行搅拌处理，再进行所述第二煅烧处理。

在一种实施方式中，所述搅拌处理的转速为 1800~2200rpm，所述搅拌处理的时间为 15~25min。

所述的复合材料的制备方法制备得到的复合材料。

一种锂离子电池正极材料，主要由所述的复合材料制备得到。

附图说明

为了更清楚地说明本公开实施方式的技术方案，下面将对实施方式中所需要使用的附图作简单地介绍，应当理解，以下附图仅示例地表征本公开的实施方式，图中尺寸比例与实施方式的真实比例并不能直接对应，同时以下附图仅示出了本公开的某些实施方式，因此不应被看作是对范围的限定。

图 1 为实施例 1 中得到复合材料的扫描电镜图；

图 2 为复合材料制备得到的电池的循环性能测试结果图；

图 3 为复合材料制备得到的电池的恒电流充入比例与放电电流的关系图；

图 4 为复合材料制备得到的电池的放电容量保持率与放电电流的关系图。

具体实施方式

申请内容中实施方式的优点将会在下面的说明书实施方式部分阐明，一部分根据

说明书是显而易见的，或者可以通过本公开实施例的部分实施例而获得。

下面结合附图并通过一些实施方式来进一步说明本公开的技术方案。

为了使本公开的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本公开进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的实施例仅仅用以解释本公开，并不用于限定本公开。此外，下面所描述的本公开各个实施方式中所涉及的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。在不脱离本公开实施例原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本公开实施例的保护范围。

本公开涉及一种复合材料的制备方法，包括以下步骤：

将锰源、镍源、锂源和钴源的混合物进行第一煅烧处理，得到钴掺杂的镍锰酸锂；将钴掺杂的镍锰酸锂与二氧化硅的混合物进行第二煅烧处理。

氧化物固相煅烧合成镍锰酸锂的机理是以锰氧化物为基底，锂盐先嵌入进行反应形成锰酸锂，然后镍氧化物逐步嵌入到锰酸锂内部，形成镍锰酸锂。因此本公开从氧化物煅烧制备镍锰酸锂的反应机理出发，通过一种新的制备方法，制备了一种小粒径的尖晶石镍锰酸锂复合材料。上述制备方法不仅能够有助于镍氧化物的嵌入，而且有助于形成杂相较少的镍锰酸锂复合材料，能够有效地提高镍锰酸锂复合材料的容量和倍率性能。小粒径的镍锰酸锂比表面积较大，与电解液接触产生的副反应较多，因此本公开采用纳米 SiO_2 进行包覆，保护了镍锰酸锂的循环性能。

在一种实施方式中，锰源包括四氧化三锰 (Mn_3O_4)。

在一种实施方式中，锰源的粒径 D_{50} 为 $2\sim 4\mu\text{m}$ 。

在这一种实施方式中，锰源的粒径 D_{50} 还可以选择 $2.2\mu\text{m}$ 、 $2.5\mu\text{m}$ 、 $2.7\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $3.2\mu\text{m}$ 、 $3.5\mu\text{m}$ 、 $3.7\mu\text{m}$ 或 $3.9\mu\text{m}$ 。

以 $3\mu\text{m}$ 的 Mn_3O_4 为基底反应制备的镍锰酸锂颗粒也较小，因此得到了粒径范围在 $1\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ 的 Co 掺杂 SiO_2 包覆的镍锰酸锂。无论是循环性能或倍率性能都有一个很大的提高，特别是倍率性能，该材料能够在 40C 的电流下充放电拥有 96.24% 的容量保持

率, 80C 的电流下充放电拥有 82.58% 的容量保持率, 这将意味着电动汽车将在不到 1min 的时间内充电到 80%, 具有非常大的竞争优势。

在一种实施方式中, 镍源包括氧化镍 (NiO)。

在一种实施方式中, 镍源的粒径 D50 为 8~10 μm 。

在一种实施方式中, 锂源包括碳酸锂 (Li_2CO_3)。

在一种实施方式中, 锂源的粒径 D50 为 8~10 μm 。

在一种实施方式中, 锂源的粒径 D50 还可以选择 8.2 μm 、8.5 μm 、8.7 μm 、9 μm 、9.2 μm 、9.5 μm 、9.7 μm 或 9.9 μm 。

在一种实施方式中, 钴源包括氢氧化钴和/或氧化钴。

在一种实施方式中, 锂源、镍源和锰源分别以 Li、Ni 和 Mn 计的原子摩尔比为 (1.01~1.05) : (0.4~0.475) : (1.525~1.6)。

在一种实施方式中, 锂源、镍源和锰源分别以 Li、Ni 和 Mn 计的原子摩尔比为 (1.01~1.05) : (0.4~0.475) : (1.525~1.6), 还可以选择 1.01:0.4:1.525、1.02:0.42:1.53、1.04:0.45:1.55、1.04:0.46:1.57 或 1.05:0.475:1.6。

在一种实施方式中, 钴源和镍源分别以 Co 和 Ni 计的原子摩尔比为 (0.03~0.06) : 1。

在一种实施方式中, 钴源和镍源分别以 Co 和 Ni 计的原子摩尔比还可以选择 0.035:1、0.036:1、0.035:1、0.038:1、0.04:1、0.042:1、0.045:1、0.0475:1、0.05:1、0.052:1 或 0.055:1。

在一种实施方式中, 氧化镍的制备方法包括以下步骤:

将氧化镍的悬浊液研磨至粒径 D50 为 300~800nm 后进行冷冻干燥。

通过采用研磨技术结合冷冻干燥技术得到的氧化镍, 有助于形成杂相比较少的镍锰酸锂。

在一种实施方式中, 氧化镍的悬浊液研磨至粒径 D50 为 300~800nm, 还可以选择

350nm、400nm、450nm、500nm、550nm、600nm、650nm、700nm、750nm。

在一种实施方式中，氧化镍的悬浊液中，氧化镍的固含量为 25%~35%。

在一种实施方式中，氧化镍的固含量为 25%~35%，还可以选择 26%、27%、28%、29%、30%、31%、32%、33%或 34%。

在一种实施方式中，冷冻干燥的温度为-20~-40℃，冷冻干燥的真空度为 3~10Pa。

采用冷冻干燥技术有助于防止 NiO 在干燥过程中的二次团聚。

在一种实施方式中，冷冻干燥的温度为-20~-40℃，还可以选择-21℃、-22℃、-23℃、-24℃、-25℃、-26℃、-27℃、-28℃、-29℃、-30℃、-31℃、-32℃、-33℃、-34℃、-35℃、-36℃、-37℃、-38℃、-39℃或-40℃。

本公开限定研磨至粒径 D50 为 300~800nm、氧化镍的固含量为 25%~35%、冷冻干燥的温度为-20~-40℃，通过上述条件的配合可使得到的纳米氧化镍具有优异的分散性，使用制得的纳米 NiO 煅烧制备镍锰酸锂有助于减少氧化物煅烧制备镍锰酸锂的杂相，且能够得到粒径在 1~3 μm 小粒径的镍锰酸锂。杂相少有助于提高材料的循环稳定性，1~3 μm 的小粒径有利于镍锰酸锂容量的充分发挥。

在一种实施方式中，钴掺杂的镍锰酸锂和二氧化硅的质量比为 1: (0.005~0.02)。

使用 SiO₂ 对镍锰酸锂进行包覆，有两大优点：(1) SiO₂ 作为包覆剂会在镍锰酸锂表面形成离子导电性非常好的 Li₂SiO₃，Li₂SiO₃ 与 Co 元素掺杂产生协同效应，能够同时提高镍锰酸锂复合材料的离子导电和电子导电性，大大提高镍锰酸锂材料的倍率性能；(2) 形成的 Li₂SiO₃ 能够与高压电解液中产生的 HF 进行反应，防止 HF 对正极材料的腐蚀，提高了镍锰酸锂的结构稳定性，提高材料的循环性能。

在一种实施方式中，钴掺杂的镍锰酸锂和二氧化硅的质量比为 1: (0.005~0.02)，还可以选择 1:0.006、1:0.007、1:0.008、1:0.009、1:0.01、1:0.011、1:0.012、1:0.013、1:0.014、1:0.015、1:0.016、1:0.017、1:0.018 或 1:0.019。

在一种实施方式中，二氧化硅的粒径为 10~20nm。

在一种实施方式中，二氧化硅的粒径还可以选择 11nm、11.5nm、12nm、12.5nm、13nm、13.5nm、14nm、14.5nm、15nm、15.5nm、16nm、16.5nm、17nm、17.5nm、18nm、18.5nm、19nm 或 19.5nm。

在一种实施方式中，第一煅烧处理包括以下步骤：

锰源、镍源、锂源和钴源的混合物加热至温度为 800~950℃，并于 800~950℃ 条件下进行保温。

在一种实施方式中，锰源、镍源、锂源和钴源的混合物加热至温度为 800~950℃，还可以选择 810℃、820℃、830℃、840℃、850℃、860℃、870℃、880℃、890℃、900℃、910℃、920℃、930℃ 或 940℃；于 800~950℃ 条件下进行保温，还可以选择 810℃、820℃、830℃、840℃、850℃、860℃、870℃、880℃、890℃、900℃、910℃、920℃、930℃ 或 940℃。

在一种实施方式中，保温的时间为 10~12h。

在一种实施方式中，保温的时间还可以选择 10.5h、11h 或 12h。

在一种实施方式中，第一煅烧处理于空气的气氛下进行，空气的流量为 18~22L/min。

在一种实施方式中，空气的流量为 18~22L/min，还可以选择 18.5 L/min、19L/min、19.5L/min、20L/min、20.5L/min 或 21L/min。

在一种实施方式中，加热至温度为 800~950℃ 过程中的升温速率为 2~4℃/min。

在一种实施方式中，升温速率为 2~4℃/min，还可以选择 2.2℃/min、2.5℃/min、2.7℃/min、3℃/min、3.2℃/min、3.5℃/min 或 3.7℃/min。

本公开采用适宜的第一煅烧温度、升温速率、保温的时间和空气流量相配合，进而使得到的镍锰酸锂杂相含量少，有利于提高电池材料的循环性能。

在一种实施方式中，锰源、镍源、锂源和钴源的混合物先进行搅拌处理，再进行第一煅烧处理。

本公开将锰源、镍源、锂源先进行混匀，再与钴源混匀。

在一种实施方式中，搅拌处理的转速为 1800~2200rpm，搅拌处理的时间为 15~25min。在一种实施方式中，搅拌处理的转速为 1800~2200rpm，还可以选择 1850rpm、1870rpm、1900rpm、1920rpm、1950rpm 或 1970rpm；搅拌处理的时间还可以选择 16min、17min、18min、19min、20min、21min、22min、23min 或 24min。

在一种实施方式中，第二煅烧处理包括以下步骤：

钴掺杂的镍锰酸锂与二氧化硅的混合物加热升温至 500~700℃，并与 500~700℃条件下进行保温处理。

在一种实施方式中，钴掺杂的镍锰酸锂与二氧化硅的混合物加热升温至 500~700℃，还可以选择 510℃、520℃、530℃、540℃、550℃、560℃、570℃、580℃、590℃、600℃、610℃、620℃、630℃、640℃、650℃、660℃、670℃、680℃或 690℃。

在一种实施方式中，保温处理的时间为 10~12h。

在一种实施方式中，保温时间还可以选择 10.5h、11h 或 11.5h。

在一种实施方式中，第二煅烧处理于空气的气氛下进行，空气的流量为 18~22L/min。

在一种实施方式中，空气的流量还可以选择 18.2L/min、18.5L/min、18.7L/min、19L/min、19.2L/min、19.5L/min 或 19.7 L/min。

在一种实施方式中，加热至温度为 500~700℃过程中的升温速率为 2~4℃/min。

在一种实施方式中，升温速率为 2~4℃/min，还可以选择 2.2℃/min、2.5℃/min、2.7℃/min、3℃/min、3.2℃/min、3.5℃/min 或 3.7℃/min。

在一种实施方式中，钴掺杂的镍锰酸锂与二氧化硅的混合物先进行搅拌处理，再进行第二煅烧处理。

在一种实施方式中，搅拌处理的转速为 1800~2200rpm，搅拌处理的时间为

15~25min。在一种实施方式中，搅拌处理的转速为 1800~2200rpm，还可以选择 1850rpm、1870rpm、1900rpm、1920rpm、1950rpm 或 1970rpm；搅拌处理的时间还可以选择 16min、17min、18min、19min、20min、21min、22min、23min 或 24min。

本公开还涉及如上的复合材料的制备方法得到的复合材料。

本公开的镍锰酸锂复合材料不仅具有超强的循环稳定性，而且能够进行超大倍率下充放电。

本公开还涉及一种锂离子电池正极材料，主要由如上的复合材料制备得到。

本公开的锂离子电池正极材料可更好地改善锂离子电池的循环稳定性和导电性。

以下为本公开典型但非限制性实施例：

图 1 中的 (a) 和图 1 中的 (b) 均为实施例 1 中得到复合材料的扫描电镜图。

图 2 为复合材料制备得到的电池的循环性能测试结果图；其中，图 2 中的 (c) 为容量保持率和循环圈数的关系图；图 2 中的 (d) 为放电比容量与循环圈数的关系图。

图 3 为复合材料制备得到的电池的恒电流充入比例与放电电流的关系图。

图 4 为复合材料制备得到的电池的放电容量保持率与放电电流的关系图。图 4 中，对比例 1 和实施例 1 在不同放电电流下的放电容量保持率的具体数值参见表 2 的倍率性能。

实施例 1

一种复合材料的制备方法，包括以下步骤：

(a) 将 NiO 配成固含量为 30% 的悬浊液，使用砂磨机进行砂磨，砂磨至 D50=500nm 为止，收集 NiO 进行 -30℃ 冷冻干燥，真空度 8 帕，直至完全干燥，收集纳米 NiO 粉料；

(b) 对 Li₂CO₃、NiO、Mn₃O₄ 按照 Li: Ni: Mn 原子摩尔比为 1.05:0.4:1.6 进行混合，其中，Mn₃O₄ 的粒径 D50=3μm，Li₂CO₃ 的粒径 D50=9μm；另外按照 Ni: Co 原子摩尔比为 1: 0.06 添加 Co(OH)₂，使用混合搅拌器 2000 转/min 搅拌 20min；将上述

混合搅拌好的料进行煅烧，煅烧方法包括：在空气气氛下 20L/min 气流量，4°C/min 升温速率，升温至 950°C，保温 12h，自然降温，进行收料；

(c) 将收集的镍锰酸锂与纳米 SiO₂ 按照质量比为 1:2% 进行混合，SiO₂ 的粒度为 20nm，使用混合搅拌器 2000 转搅拌 20min，将混合好的物料，在空气气氛下 20L/min 气流量，4°C/min 升温速率，升温至 700°C，保温 10h，自然降温，进行收料。

实施例 2

一种复合材料的制备方法，包括以下步骤：

(a) 将 NiO 配成固含量为 30% 的悬浊液，使用砂磨机进行砂磨，砂磨至 D50=300nm 为止，收集 NiO 进行 -20°C 冷冻干燥，真空度 3 帕，直至完全干燥，收集纳米 NiO 粉料；

(b) 对 Li₂CO₃、NiO、Mn₃O₄ 按照 Li: Ni: Mn 原子摩尔比为 1.05:0.4:1.6 进行混合，其中，Mn₃O₄ 的粒径 D50=3μm，Li₂CO₃ 的粒径 D50=9μm；另外按照 Ni: Co 原子摩尔比为 1: 0.04 添加 Co(OH)₂，使用混合搅拌器 2000 转/min 搅拌 20min；将上述混合搅拌好的料进行煅烧，煅烧方法包括：在空气气氛下 20L/min 气流量，2°C/min 升温速率，升温至 800°C，保温 10h，自然降温，进行收料；

(c) 将收集的镍锰酸锂与纳米 SiO₂ 按照质量比为 1:0.5% 进行混合，SiO₂ 的粒度为 10nm，使用混合搅拌器 2000 转搅拌 20min，将混合好的物料，在空气气氛下 20L/min 气流量，2°C/min 升温速率，升温至 500°C，保温 10h，自然降温，进行收料。

实施例 3

一种复合材料的制备方法，包括以下步骤：

(a) 将 NiO 配成固含量为 30% 的悬浊液，使用砂磨机进行砂磨，砂磨至 D50=800nm 为止，收集 NiO 进行 -40°C 冷冻干燥，真空度 10 帕，直至完全干燥，收集纳米 NiO 粉料；

(b) 对 Li₂CO₃、NiO、Mn₃O₄ 按照 Li: Ni: Mn 原子摩尔比为 1.05:0.4:1.6 进行混合，其中，Mn₃O₄ 的粒径 D50=3μm，Li₂CO₃ 的粒径 D50=9μm；另外按照 Ni: Co 原子摩尔比为 1: 0.05 添加 Co(OH)₂，使用混合搅拌器 2000 转/min 搅拌 20min；将上述

混合搅拌好的料进行煅烧，煅烧方法包括：在空气气氛下 20L/min 气流量，3°C/min 升温速率，升温至 900°C，保温 11h，自然降温，进行收料；

(c) 将收集的镍锰酸锂与纳米 SiO₂ 按照质量比为 1:2%进行混合，SiO₂ 的粒度为 20nm，使用混合搅拌器 2000 转搅拌 20min，将混合好的物料，在空气气氛下 20L/min 气流量，3°C/min 升温速率，升温至 600°C，保温 11h，自然降温，进行收料。

对比例 1

(a) 将 NiO 配成固含量为 30%的悬浊液，使用砂磨机进行砂磨，砂磨至 D50=500nm 为止，收集 NiO 进行-30°C冷冻干燥，真空度 8 帕，直至完全干燥，收集纳米 NiO 粉料；

(b) 对 Li₂CO₃、NiO、Mn₃O₄ 按照 Li: Ni: Mn 原子摩尔比为 1.05:0.4:1.6 进行混合，其中，Mn₃O₄ 的粒径 D50=3μm，Li₂CO₃ 的粒径 D50=9μm；另外按照 Ni: Co 原子摩尔比为 1: 0.06 添加 Co (OH)₂，使用混合搅拌器 2000 转/min 搅拌 20min；将上述混合搅拌好的料进行煅烧，煅烧方法包括：在空气气氛下 20L/min 气流量，4°C/min 升温速率，升温至 950°C，保温 12h，自然降温，进行收料。

对比例 2

(a) 将 NiO 配成固含量为 30%的悬浊液，使用砂磨机进行砂磨，砂磨至 D50=500nm 为止，收集 NiO 进行-30°C冷冻干燥，真空度 8 帕，直至完全干燥，收集纳米 NiO 粉料；

(b) 对 Li₂CO₃、NiO、Mn₃O₄ 按照 Li: Ni: Mn 原子摩尔比为 1.05:0.4:1.6 进行混合，其中，Mn₃O₄ 的粒径 D50=3μm，Li₂CO₃ 的粒径 D50=9μm；使用混合搅拌器 2000 转/min 搅拌 20min；将上述混合搅拌好的料进行煅烧，煅烧方法包括：在空气气氛下 20L/min 气流量，4°C/min 升温速率，升温至 950°C，保温 12h，自然降温，进行收料；

(c) 将收集的镍锰酸锂与纳米 SiO₂ 按照质量比为 1:2%进行混合，SiO₂ 的粒度为 20nm，使用混合搅拌器 2000 转搅拌 20min，将混合好的物料，在空气气氛下 20L/min 气流量，4°C/min 升温速率，升温至 700°C，保温 10h，自然降温，进行收料。

实验例

将上述实施例和对比例中制备得到的正极复合材料与导电炭黑 SP 和聚偏氟乙烯 (PVDF) 按照 90:5:5 的比例进行匀浆制备电极极片, 最后制备成纽扣 CR2032 型电池, 分别进行循环性能测试和倍率性能测试, 循环性能测试的步骤和倍率性能测试的步骤包括:

(1) 1C 循环性能

使用蓝电测试仪对实施例 1、对比例 1、对比例 2 中材料所制备的纽扣电池进行测试, 电压范围为 3.5V-5V, 0.1C 充放电活化一圈, 然后以 0.5C 恒流恒压充电, 截止电流为 0.05C, 以 1C 电流进行恒流放电, 循环 50 圈, 得到首次放电容量、首次库伦效率、第 100 圈放电容量和第 100 圈容量保持率等参数的相关数据。

(2) 倍率放电性能

使用蓝电测试仪对实施例 1、对比例 1、对比例 2 中的无钴厚电极所制备的纽扣电池进行测试, 电压范围为 3.5V-5V, 以 0.5C 的电流进行恒流恒压充电, 充电截止电流为 0.05C; 分别以 0.5C、1C、2C、5C、10C、20C、40C、80C、0.5C 电流进行恒流放电, 放电截止电压为 3.5V。

测试结果如表 1 和表 2 所示:

表 1 循环性能

1C 循环性能	首次放电容量	首次库伦效率	第 100 圈放电容量	第 100 圈容量保持率
对比例 1	125.5mAh/g	88.7%	73.7mAh/g	58.73%
对比例 2	120.9mAh/g	89.2%	100.6mAh/g	83.21%
实施例 1	133.8mAh/g	94.8%	131.3mAh/g	98.13%

表 2 倍率性能

不同放电 电流条件	对比例 1		对比例 2		实施例 1	
	容量 mAh/g	容量保持率 /%	容量 mAh/g	容量保持率 /%	容量 mAh/g	容量保持率 /%
0.5C	124.1	100.0	121.2	100.0	133.6	100.0
1C	125.2	100.9	121.1	99.9	134.2	100.4
2C	120.6	97.2	119	98.2	134.5	100.7
5C	115.2	92.8	115	94.9	134.1	100.4
10C	109.1	87.9	107	88.3	133.4	99.9

20C	105.3	84.9	104	85.8	133.1	99.6
40C	85.6	69.0	79	65.2	128.7	96.3
80C	79.6	64.1	56	46.2	109.3	81.8
0.5C	124.3	100.2	120.6	99.5	134.5	100.7

由表 1 可知, 对比例 1 的首次放电容量为 125.5mAh/g, 对比例 2 的首次放电容量为 120.9mAh/g, 而实施例 1 的方法制备得到的小粒径镍锰酸锂复合材料的比容量能够提升到 133.8mAh/g; 首效提高到 94.8%, 同时本公开的小粒径镍锰酸锂复合材料能够将 100 圈循环之后容量保持率提升到 98.13%。

由表 2 可知, 在倍率性能测试中, 对比例 1 中的复合材料在 80C 倍率放电性能的容量保持率为 64.1%, 对比例 2 中的复合材料在 80C 倍率放电性能的容量保持率为 46.2%, 实施例 1 的复合材料在 80C 倍率放电性能的容量保持率提升到 81.8%, 且 80C 的恒流充电比例提升到 79.2%。由此可见, 本公开的方法制备的镍锰酸锂复合材料, 不仅能够提高电池的循环性能, 而且为锂离子和电子提供更多的传输通道, 大大改善电池的倍率性能, 80C 电流密度下能够电充电约 80%, 意味着电动汽车将在不到 1min 的时间内充电到 80%, 非常具有竞争优势。

工业实用性

综上所述, 本公开提供了一种复合材料及其制备方法和锂离子电池正极材料。本公开的方法通过结合 Co 掺杂来提高材料稳定性和电子导电性, 纳米 NiO 制备的小粒径镍锰酸锂保证容量的充分发挥, SiO₂ 作为包覆剂以提高材料的离子导电性和防止 HF 腐蚀, 形成稳定界面; 该方法有助于镍氧化物的嵌入, 形成杂相较少的镍锰酸锂复合材料, 能够有效地提高镍锰酸锂复合材料的容量和倍率性能; 本公开的复合材料不仅具有超强的循环稳定性, 而且能够进行超大倍率下充放电。

权利要求书

1. 一种复合材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：
将锰源、镍源、锂源和钴源的混合物进行第一煅烧处理，得到钴掺杂的镍锰酸锂；
将所述钴掺杂的镍锰酸锂与二氧化硅的混合物进行第二煅烧处理。
2. 根据权利要求 1 所述的复合材料的制备方法，其特征在于，包含以下特征（1）至（2）中的至少一种：
 - （1）所述锰源包括四氧化三锰；
 - （2）所述锰源的粒径 D50 为 2~4 μm 。
3. 根据权利要求 1 所述的复合材料的制备方法，其特征在于，包含以下特征（1）至（2）中的至少一种：
 - （1）所述镍源包括氧化镍；
 - （2）所述镍源的粒径 D50 为 8~10 μm 。
4. 根据权利要求 1 所述的复合材料的制备方法，其特征在于，包含以下特征（1）至（2）中的至少一种：
 - （1）所述锂源包括碳酸锂；
 - （2）所述锂源的粒径 D50 为 8~10 μm 。
5. 根据权利要求 1 所述的复合材料的制备方法，其特征在于，所述钴源包括氢氧化钴和/或氧化钴。
6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的复合材料的制备方法，其特征在于，包含以下特征（1）至（2）中的至少一种：
 - （1）所述锂源、镍源和锰源分别以 Li、Ni 和 Mn 计的原子摩尔比为（1.01~1.05）：（0.4~0.475）：（1.525~1.6）；
 - （2）所述钴源和镍源分别以 Co 和 Ni 计的原子摩尔比为（0.03~0.06）：1。

7. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的复合材料的制备方法，其特征在于，包含以下特征（1）至（3）中的至少一种：

（1）所述氧化镍的制备方法包括以下步骤：

将氧化镍的悬浊液研磨至粒径 D50 为 300~800nm 后进行冷冻干燥；

（2）所述氧化镍的悬浊液中，氧化镍的固含量为 25%~35%；

（3）所述冷冻干燥的温度为-20~-40℃，所述冷冻干燥的真空度为 3~10Pa。

8. 根据权利要求 1 所述的复合材料的制备方法，其特征在于，包含以下特征（1）至（2）中的至少一种：

（1）所述钴掺杂的镍锰酸锂和所述二氧化硅的质量比为 1：（0.005~0.02）；

（2）所述二氧化硅的粒径为 10~20nm。

9. 根据权利要求 1~8 中任一项所述的复合材料的制备方法，其特征在于，包含以下特征（1）至（4）中的至少一种：

（1）所述第一煅烧处理包括以下步骤：

所述锰源、镍源、锂源和钴源的混合物加热至温度为 800~950℃，并于 800~950℃ 条件下进行保温；

（2）所述保温的时间为 10~12h；

（3）所述第一煅烧处理于空气的气氛下进行，所述空气的流量为 18~22L/min；

（4）所述加热至温度为 800~950℃ 过程中的升温速率为 2~4℃/min。

10. 根据权利要求 1~8 中任一项所述的复合材料的制备方法，其特征在于，包含以下特征（1）至（2）中的至少一种：

（1）所述锰源、镍源、锂源和钴源的混合物先进行搅拌处理，再进行所述第一煅烧处理；

（2）所述搅拌处理的转速为 1800~2200rpm，所述搅拌处理的时间为 15~25min。

11. 根据权利要求 1~8 中任一项所述的复合材料的制备方法，其特征在于，包含以下特征（1）至（6）中的至少一种：

（1）所述第二煅烧处理包括以下步骤：

所述钴掺杂的镍锰酸锂与二氧化硅的混合物加热升温至 500~700℃，并与 500~700℃条件下进行保温处理；

（2）所述保温处理的时间为 10~12h；

（3）所述第二煅烧处理于空气的气氛下进行，所述空气的流量为 18~22L/min；

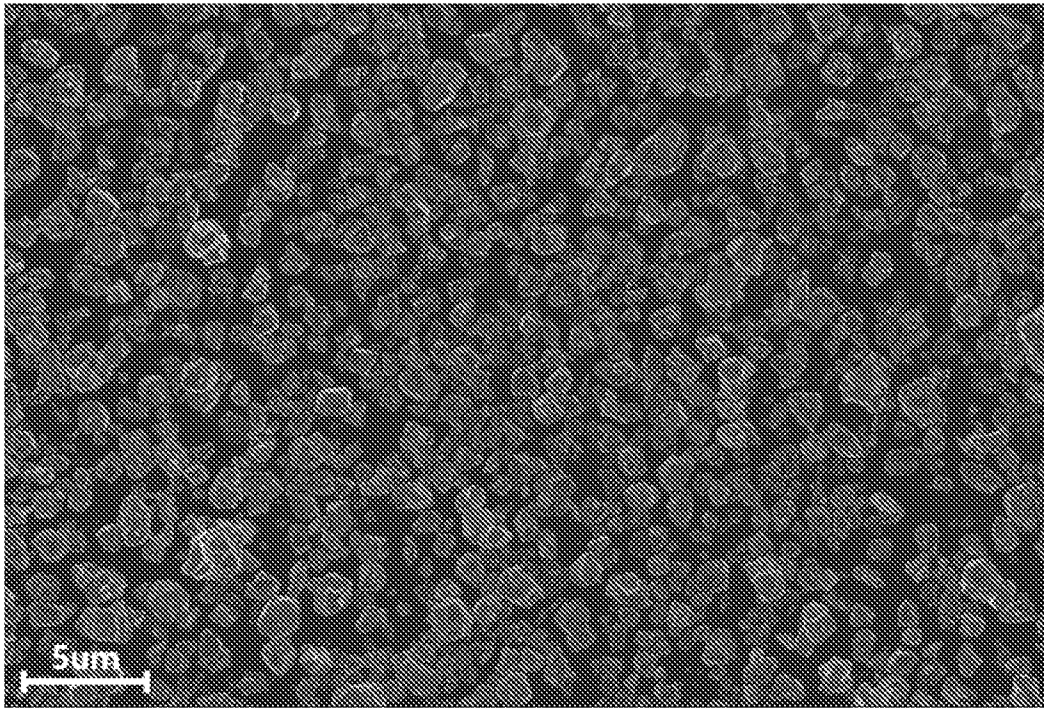
（4）所述加热至温度为 500~700℃过程中的升温速率为 2~4℃/min；

（5）所述钴掺杂的镍锰酸锂与二氧化硅的混合物先进行搅拌处理，再进行所述第二煅烧处理；

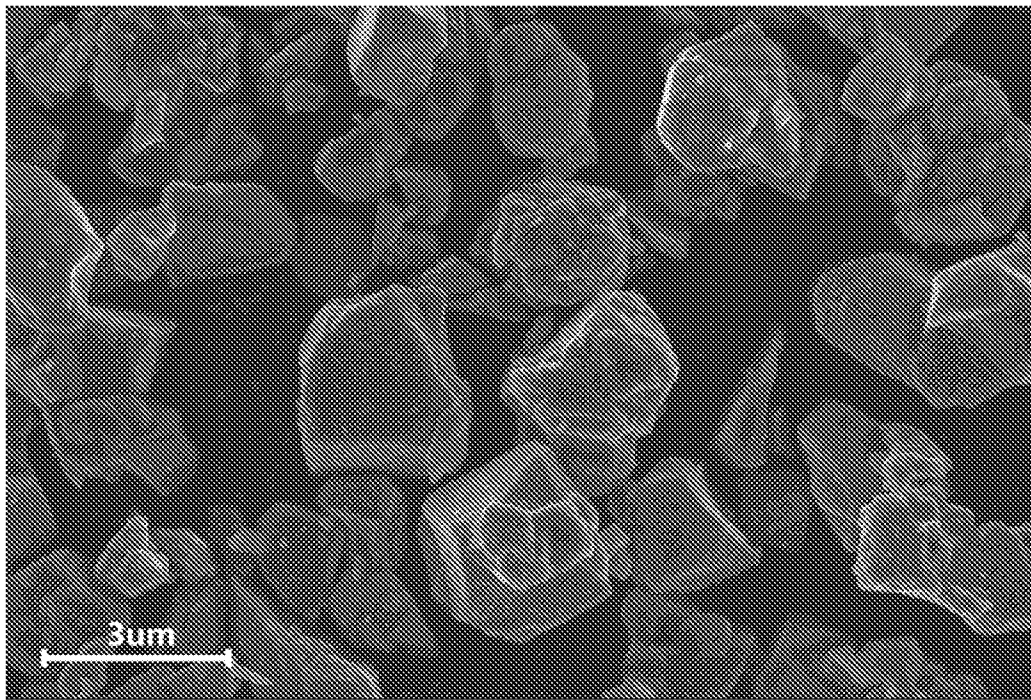
（6）所述搅拌处理的转速为 1800~2200rpm，所述搅拌处理的时间为 15~25min。

12. 权利要求 1~11 中任一项所述的复合材料的制备方法制备得到的复合材料。

13. 一种锂离子电池正极材料，其特征在于，主要由权利要求 12 所述的复合材料制备得到。

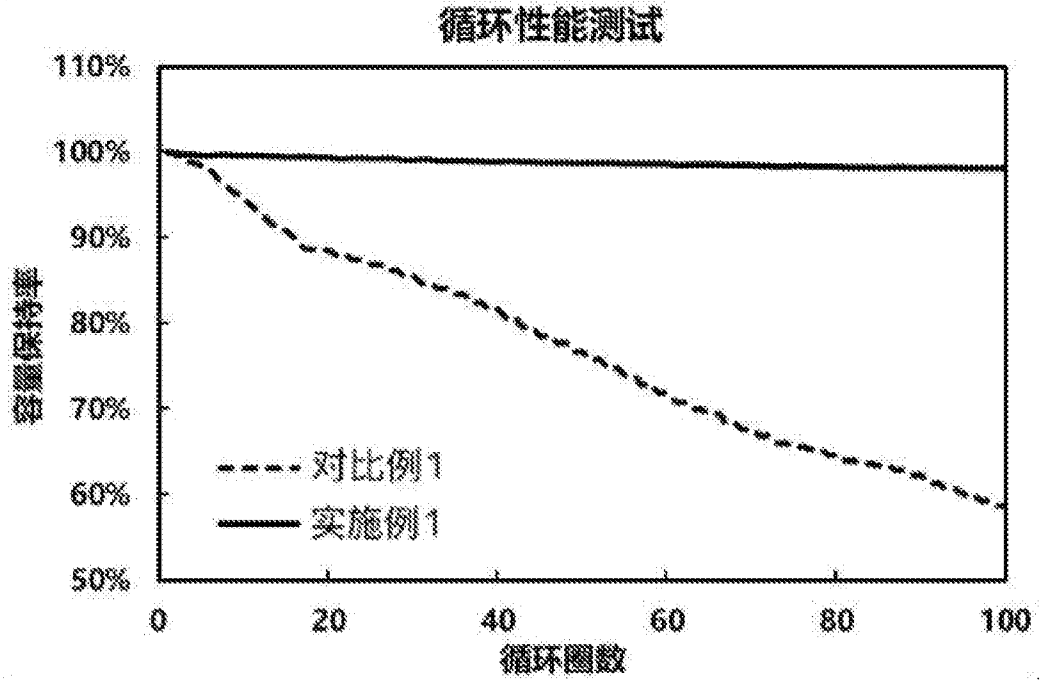


(a)

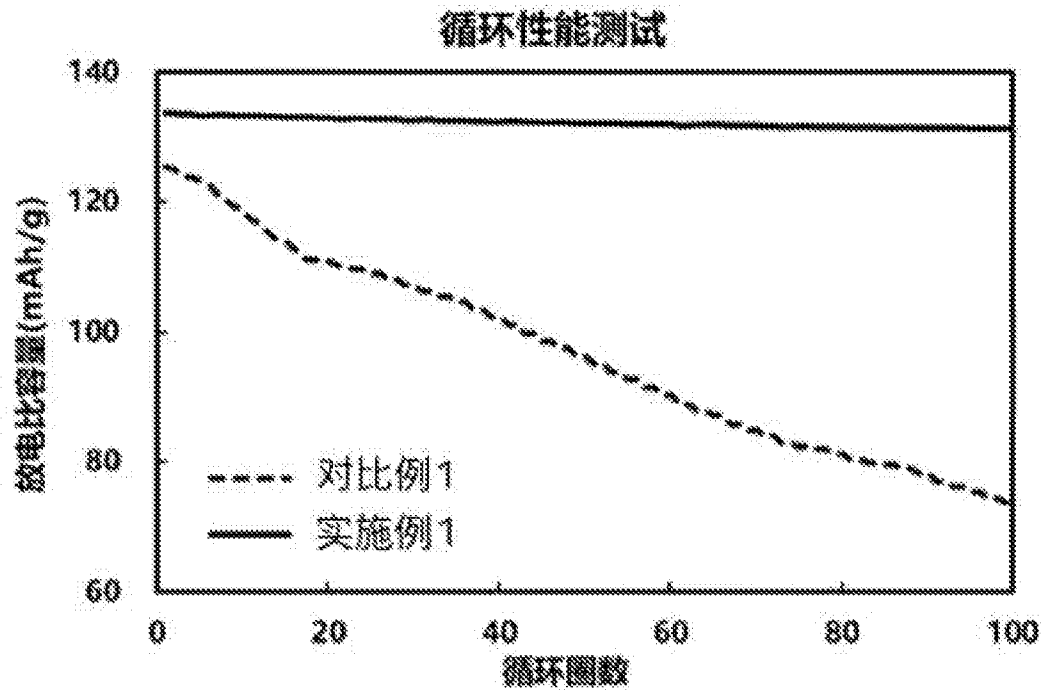


(b)

图 1



(c)



(d)

图 2

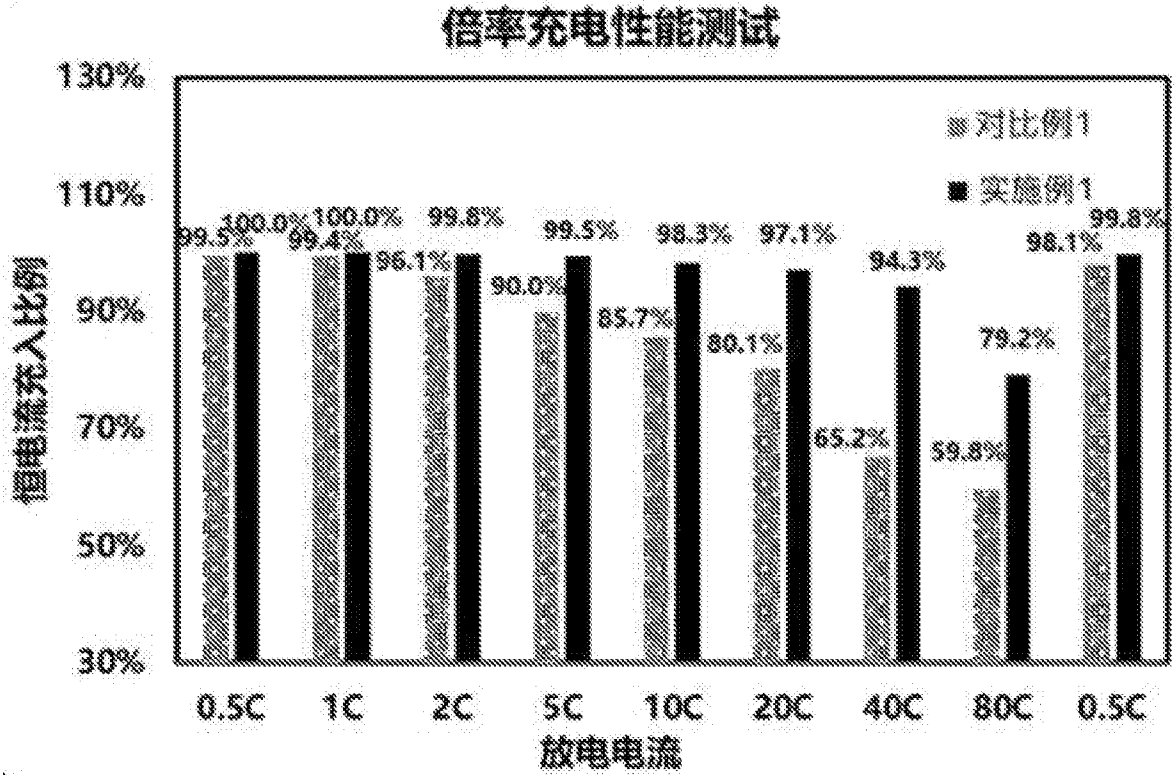


图 3

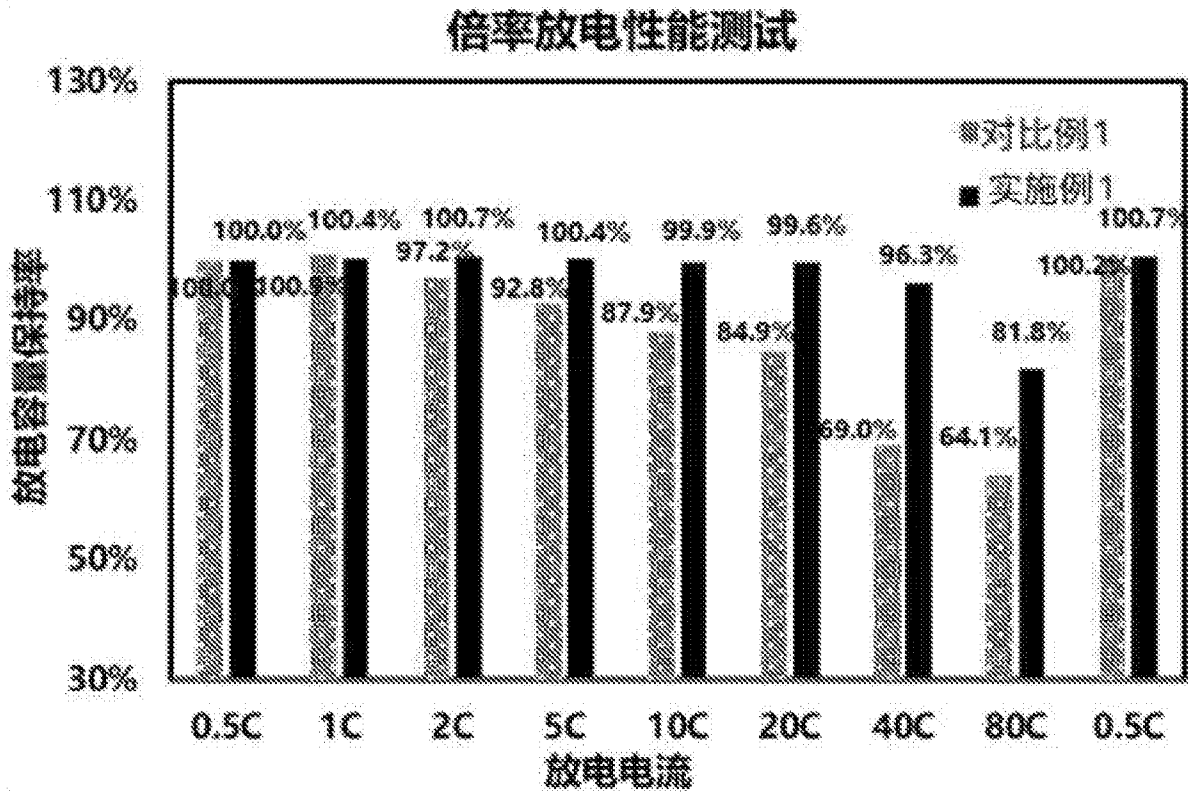


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/116295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
C01G 53/00(2006.01)i; C01B 33/18(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G; C01B; 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, ENTXTC, ENTXT, VEN, CNKI, ISI Web of Science: 电池, 正极材料, 镍, 钴, 锰, 二氧化硅, SiO ₂ , 涂覆, +battery, positive electrode, Ni, Co, Mn, nickel, cobalt, manganese, silica, coat+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105990563 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 October 2016 (2016-10-05) description, paragraphs 41-44	1-13
X	ABRAHAM, J. J. et.al. "Improved electrochemical performance of SiO ₂ -coated Li-rich layered oxides-Li _{1.2} Ni _{0.13} Mn _{0.54} Co _{0.13} O ₂ " <i>Journal of Materials Science: Materials in Electronics</i> , Vol. 31, No. 21, 29 September 2020 (2020-09-29), page 19477, section 2.1	1-13
X	CHO, W. et.al. "Improved electrochemical and thermal properties of nickel rich LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.2} O ₂ cathode materials by SiO ₂ coating" <i>Journal of Power Sources</i> , Vol. 282, 26 December 2014 (2014-12-26), page 46, section 2	1-13
PX	CN 113716624 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 30 November 2021 (2021-11-30) claims 1-10	1-13
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"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)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"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</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search 24 October 2022		Date of mailing of the international search report 23 November 2022
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

International application No.

PCT/CN2022/116295

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 108777295 A (CHINA AVIATION LITHIUM BATTERY CO., LTD. et al.) 09 November 2018 (2018-11-09) entire document	1-13
A	JP 2016072179 A (TEIJIN LTD.) 09 May 2016 (2016-05-09) entire document	1-13

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2022/116295

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	105990563	A	05 October 2016	US 2016240842 A1 US 10164249 B2 CN 105990563 B	18 August 2016 25 December 2018 28 June 2019
<hr/>					
CN	113716624	A	30 November 2021	None	
<hr/>					
CN	108777295	A	09 November 2018	None	
<hr/>					
JP	2016072179	A	09 May 2016	None	
<hr/>					

<p>A. 主题的分类</p> <p>C01G 53/00(2006.01)i; C01B 33/18(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)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>C01G; C01B; 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>CNXT, ENTXT, ENXT, VEN, CNKI, ISI Web of Science: 电池, 正极材料, 镍, 钴, 锰, 二氧化硅, SiO₂, 涂覆, +battery, positive electrode, Ni, Co, Mn, nickel, cobalt, manganese, silica, coat+.</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 105990563 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2016年10月5日 (2016 - 10 - 05) 说明书第41-44段</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Jeffin James ABRAHAM. et. al. "Improved electrochemical performance of SiO₂-coated Li-rich layered oxides-Li_{1.2}Ni_{0.13}Mn_{0.54}Co_{0.1302}" 《Journal of Materials Science: Materials in Electronics》, 第31卷, 第21期, 2020年9月29日 (2020 - 09 - 29), 第19477页第2.1节</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>Woosuk CH0. et. al. "Improved electrochemical and thermal properties of nickel rich LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.202} cathode materials by SiO₂ coating" 《Journal of Power Sources》, 第282卷, 2014年12月26日 (2014 - 12 - 26), 第46页第2节</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 113716624 A (蜂巢能源科技有限公司) 2021年11月30日 (2021 - 11 - 30) 权利要求1-10</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108777295 A (中航锂电洛阳有限公司等) 2018年11月9日 (2018 - 11 - 09) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2016072179 A (TEIJIN LTD) 2016年5月9日 (2016 - 05 - 09) 全文</td> <td>1-13</td> </tr> </tbody> </table> <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: "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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 105990563 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2016年10月5日 (2016 - 10 - 05) 说明书第41-44段	1-13	X	Jeffin James ABRAHAM. et. al. "Improved electrochemical performance of SiO ₂ -coated Li-rich layered oxides-Li _{1.2} Ni _{0.13} Mn _{0.54} Co _{0.1302} " 《Journal of Materials Science: Materials in Electronics》, 第31卷, 第21期, 2020年9月29日 (2020 - 09 - 29), 第19477页第2.1节	1-13	X	Woosuk CH0. et. al. "Improved electrochemical and thermal properties of nickel rich LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.202} cathode materials by SiO ₂ coating" 《Journal of Power Sources》, 第282卷, 2014年12月26日 (2014 - 12 - 26), 第46页第2节	1-13	PX	CN 113716624 A (蜂巢能源科技有限公司) 2021年11月30日 (2021 - 11 - 30) 权利要求1-10	1-13	A	CN 108777295 A (中航锂电洛阳有限公司等) 2018年11月9日 (2018 - 11 - 09) 全文	1-13	A	JP 2016072179 A (TEIJIN LTD) 2016年5月9日 (2016 - 05 - 09) 全文	1-13
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 105990563 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2016年10月5日 (2016 - 10 - 05) 说明书第41-44段	1-13																					
X	Jeffin James ABRAHAM. et. al. "Improved electrochemical performance of SiO ₂ -coated Li-rich layered oxides-Li _{1.2} Ni _{0.13} Mn _{0.54} Co _{0.1302} " 《Journal of Materials Science: Materials in Electronics》, 第31卷, 第21期, 2020年9月29日 (2020 - 09 - 29), 第19477页第2.1节	1-13																					
X	Woosuk CH0. et. al. "Improved electrochemical and thermal properties of nickel rich LiNi _{0.6} Co _{0.2} Mn _{0.202} cathode materials by SiO ₂ coating" 《Journal of Power Sources》, 第282卷, 2014年12月26日 (2014 - 12 - 26), 第46页第2节	1-13																					
PX	CN 113716624 A (蜂巢能源科技有限公司) 2021年11月30日 (2021 - 11 - 30) 权利要求1-10	1-13																					
A	CN 108777295 A (中航锂电洛阳有限公司等) 2018年11月9日 (2018 - 11 - 09) 全文	1-13																					
A	JP 2016072179 A (TEIJIN LTD) 2016年5月9日 (2016 - 05 - 09) 全文	1-13																					
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																						
2022年10月24日	2022年11月23日																						
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员																						
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	陈杰 电话号码 (86-27)59371524																						

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/116295

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	105990563	A	2016年10月5日	US	2016240842	A1	2016年8月18日
				US	10164249	B2	2018年12月25日
				CN	105990563	B	2019年6月28日

CN	113716624	A	2021年11月30日	无			

CN	108777295	A	2018年11月9日	无			

JP	2016072179	A	2016年5月9日	无			
