

(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 7 月 6 日 (06.07.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/124161 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/38 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/115293
- (22) 国际申请日: 2022 年 8 月 26 日 (26.08.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202111634305.4 2021年12月29日 (29.12.2021) CN
- (71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路508号, Hunan 410600 (CN)。湖南邦普汽车循环有限公司 (HUNAN BRUNP EV RECYCLING CO.,

LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市金洲新区金沙东路018号, Hunan 410600 (CN)。

- (72) 发明人: 钟应声 (ZHONG, Yingsheng); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。余海军 (YU, Haijun); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。谢英豪 (XIE, Yinghao); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。李爱霞 (LI, Aixia); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。李波 (LI, Bo); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。李长东 (LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号, Guangdong 528137 (CN)。

- (74) 代理人: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (JIAQUAN IP LAW); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910, Guangdong 510627 (CN)。

(54) Title: DOPED LITHIUM IRON PHOSPHATE ENCAPSULATED IN LIGAND, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 配体包覆的掺杂型磷酸铁锂及其制备方法和应用

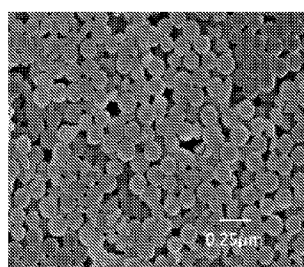


图 1

(57) Abstract: The present application belongs to the technical field of lithium ion batteries. Disclosed are doped lithium iron phosphate encapsulated in ligand, and a preparation method therefor and use thereof. The doped lithium iron phosphate encapsulated in ligand has a general formula of $\text{LiFePO}_4 @ \text{Mn-T-C/N}$; and T is at least one of zinc, nickel, copper, iron, cobalt, zirconium, aluminum, gallium, and chromium. The doped lithium iron phosphate encapsulated in ligand is in a doping type by doping with a composite-supported micro-carbon sphere conductor. The composite-supported micro-carbon sphere conductor has a particle size of 80-150 nm, and thus can withstand greater stress and reduce the probability of cracking. The structural integrity of the spherical lithium iron phosphate doped with the composite-supported micro-carbon sphere conductor is easier to control.

(57) 摘要: 本发明属于锂离子电池技术领域, 公开了配体包覆的掺杂型磷酸铁锂及其制备方法和应用, 该配体包覆的掺杂型磷酸铁锂的通式为 $\text{LiFePO}_4 @ \text{Mn-T-C/N}$; T为锌、镍、铜、铁、钴、锆、铝、镓、铬中的至少一种。本发明的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂中掺杂型是由复合负载型微碳球导体进行掺杂, 复合负载型微碳球导体的粒径达到80-150nm级别, 因此可以承受更大强度的应力, 降低破裂的概率, 复合负载型微碳球导体掺杂后的球形磷酸铁锂, 材料结构完整性更容易控制。

(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)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

配体包覆的掺杂型磷酸铁锂及其制备方法和应用

技术领域

本发明属于锂离子电池技术领域，具体涉及配体包覆的掺杂型磷酸铁锂及其制备方法和应用。

背景技术

目前，相对成熟的锂电池正极材料主要含有过渡金属氧化物（锂钴）氧化物、锰酸锂、橄榄石型结构等）、氟和氯化物。锂钴氧化物正极材料是最成功的商业模式，最初由索尼公司商业化。但其主要局限性是成本过高，同时热稳定性低，容易引起自燃，如某品牌手机和电动汽车的自燃和爆炸。锰酸锂毒性相对较低，价格低廉，但循环性能特别低，这也限制了锰酸锂的进一步商业化。由于较高的理论比容量和容量、金属氯化物和氟化物已被广泛研究。然而，金属氯化物和氟化物通常存在导电性差、体积膨胀和不必要的副反应等问题。

磷酸铁锂（LFP），该材料为橄榄石结构，价格低廉，极为稳定，无毒而且环境友好，特别适合在动力锂电池的应用。但它的充放电效率不令人满意。鉴于其优异的性能，改性并提高磷酸铁锂的充放电率这是值得研究的。一般来说，单一改性试验往往受到条件的限制，改性效果不好，尤其是对于磷酸铁锂正极材料。

发明内容

本发明旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此，本发明提出一种配体包覆的掺杂型磷酸铁锂及其制备方法和应用，该配体包覆的掺杂型磷酸铁锂具备优异的结构稳定性和电化学性能。

为实现上述目的，本发明采用以下技术方案：

一种配体包覆的掺杂型磷酸铁锂，其通式为 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-T-C/N}$ ，所述 T 为锌、镍、铜、铁、钴、锆、铝、镓、铬中的至少一种。

优选地，所述 T 为锌、镍、铜、钴、锆、镓中的至少一种。

优选地，所述 Mn-T-C/N 为 Mn-T 负载在 C/N 上。所述 C/N 为微碳球导体。

优选地，所述配体包覆的掺杂型磷酸铁锂为 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Ga-C/N}$ 、 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Cu/Co/Zr-C/N}$ 、 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Co-C/N}$ 、 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Co/Cu-C/N}$ 、 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zr/Cu-C/N}$ 、 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zr/Cu/Co-C/N}$ 、 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Cu/Co-C/N}$ 中的一种。

一种配体包覆的掺杂型磷酸铁锂的制备方法，所述的制备方法用于制备上述包覆型磷酸

铁锂。

具体的，一种配体包覆的掺杂型磷酸铁锂的制备方法，包括以下步骤：

将磷肥、铁源、调控剂混合，加热反应、固液分离、取固相进行第一次煅烧，得到磷酸铁；

将所述磷酸铁、锂源、碳源、微碳球导体混合搅拌，进行第二次煅烧，得到微碳球导体掺杂磷酸铁锂；

将所述微碳球导体掺杂磷酸铁锂、亚硫酸盐、液相配体混合搅拌，老化，交联，进行第三次煅烧、得到所述配体包覆的掺杂型磷酸铁锂；所述微碳球导体包括纳米碳球、1,6-双(二甲氨基)己烷、锰源、T源、甲基丙烯酰胺、分散剂；所述T源包括锌、镍、铜、铁、钴、锆、铝、镓、铬的可溶性氯化盐、硝酸盐、硫酸盐中的至少一种。

优选地，所述磷肥中的P、铁源中的Fe、锂源中的Li、碳源中的C的摩尔比为1：(0.95-1.10)：(0.95-1.15)：(0.05-0.30)。

优选地，所述磷肥为磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸钾或亚磷酸钾中的至少一种。

进一步优选地，所述磷肥纯度达到电池级。

更优选地，所述磷肥中 $\text{Ca} \leq 50\text{ppm}$ ， $\text{Mg} \leq 50\text{ppm}$ ， $\text{Zn} \leq 50\text{ppm}$ ， $\text{K} \leq 100\text{ppm}$ ， $\text{Na} \leq 100\text{ppm}$ ， $\text{F} \leq 10\text{ppm}$ ， $\text{S} \leq 30\text{ppm}$ ， $\text{Cl} \leq 30\text{ppm}$ 。

优选地，所述铁源为氯化铁、乙酸铁、硝酸铁、硫酸铁、氢氧化铁或草酸铁中的至少一种。

优选地，所述加热反应中还包括将反应体系的pH控制 ≤ 3.0 。

优选地，所述调控剂为十八烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵或十二烷基三甲基溴化铵中的至少一种。

优选地，所述调控剂加入量为磷肥、铁源总质量的0.001-0.010。

优选地，所述锂源为氢氧化锂、碳酸锂、氯化锂、甲酸锂、磷酸锂、草酸锂、硫酸锂、硝酸锂或溴化锂中的至少一种。

优选地，所述碳源为麦芽糖粉、玉米糖浆、蜂蜜、葡萄糖粉或淀粉中的至少一种。

优选地，所述第一次煅烧的气氛为 N_2 、Ne、Ar或Kr中的一种。

优选地，所述第一次煅烧的温度为 $380-950^\circ\text{C}$ ，第一次煅烧的时间为4-20h。

优选地，所述微碳球导体加入量为磷酸铁和锂源总质量的0.001-0.05。

优选地，所述微碳球导体的制备方法，包括以下具体步骤：(1)将纳米碳球、锰源、T源、甲基丙烯酰胺、分散剂均匀混合、搅拌、离心、过滤，干燥，得到复合负载型微碳球导

体前体；(2) 将复合负载型微碳球导体前体、1,6-双(二甲氨基)己烷、分散剂均匀混合，热处理，得到微碳球导体。

进一步优选地，所述纳米碳球、锰源、T 源、甲基丙烯酰胺、分散剂按固液比为 (0.5-5) g: (0.1-1) g: (0.1-1) g: (1-5) ml: (5-20) ml 混合。

进一步优选地，所述热处理的温度为 300-800°C，时间为 30-120min。

优选地，所述锰源为氯化锰、硝酸锰、硫酸锰中的至少一种。

优选地，所述分散剂为甲醇、乙醇、乙二醇、甘油、聚乙烯醇、聚乙二醇、正丁醇、异丁醇、水中的至少一种。

优选地，所述老化的温度为 95-150°C，老化的时间为 4-12h。

优选地，所述第二次煅烧的气氛为 N₂、Ne、Ar 或 Kr 中的一种。

优选地，所述第二次煅烧的温度为 380-950°C，第二次煅烧的时间为 4-20h。

优选地，所述亚硫酸盐为亚硫酸铁、亚硫酸钠、亚硫酸钾、亚硫酸锂、亚硫酸铵中的至少一种。

优选地，所述亚硫酸盐加入量为磷酸铁锂质量的 0.001-0.1，进一步优选地，所述亚硫酸盐加入量为磷酸铁锂质量的 0.003-0.01。

优选地，所述液相配体由配体和分散剂按固液比为 (0.1-0.5) : (2-10) g/ml 混合而成。

进一步优选地，所述配体的加入量为磷酸铁锂质量的 0.0001-0.03。

更优选地，所述配体的加入量为磷酸铁锂质量的 0.005-0.01。

进一步优选地，所述配体为 1,6-双(1H-咪唑-4-羧酰基)己基、1,2-双(1H-咪唑-4-甲酰胺)乙基、4-羟基-(1,1'-联苯)-3,5-二甲酸二甲酯、1,1',1''-(氮三(苯-4,1-二酰基))三乙酮中的至少一种。

优选地，所述第三次煅烧的气氛为 N₂、Ne、Ar 或 Kr 中的一种。

优选地，所述第三次煅烧的温度为 380-950°C，第三次煅烧的时间为 4-18h。

本发明还提供一种电池，包括所述的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂。

相对于现有技术，本发明的有益效果如下：

1、本发明的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂中掺杂型是由复合负载型微碳球导体进行掺杂，复合负载型微碳球导体的粒径达到 80-150nm 级别，因此可以承受更大强度的应力，降低破裂的概率，复合负载型微碳球导体掺杂后的球形磷酸铁锂，材料结构完整性更容易控制；此外，可以贡献可观的比表面积，微碳球导体负载的多种金属离子协同作用，能缩短电子在材料内部的迁移路径，提高材料电导率，因此复合负载型微碳球导体掺杂能稳定球形磷酸铁锂材料整体结构的稳定性，提高电化学性能。通过 50 次的放电循环，相对于对比例 1-3 制备得到的而言，实施例 1-6 制备的磷酸铁锂的放电比容量更高，结构更优，也相应提高了和改善了球

形磷酸铁锂正极材料循环性能。配体包覆的掺杂型磷酸铁锂中的配体包覆，由部分液相配体与 Mn 和 T 形成的 Mn-T-C/N 框架结构将强化球形磷酸铁锂。

2、本发明的制备方法中将磷酸铁锂、亚硫酸盐、液相配体混合搅拌，老化，交联，进行第三次煅烧，一方面，通过加入亚硫酸盐，防止球形磷酸铁锂中铁被氧化，有利于进行异位液相配体包覆，另一方面，将球形磷酸铁锂在液相配体中老化后，能与掺杂的复合负载型微碳球导体负载的金属进行交联，而球形磷酸铁锂掺杂的微碳球导体负载金属 Mn 和 T，部分液相配体将与 Mn 和 T 形成 Mn-T-C/N 框架结构，Mn-T-C/N 框架结构将强化球形磷酸铁锂；配体液相包覆球形磷酸铁锂正极材料的包覆策略为正极材料改性提供一种新思路。

3、本发明的复合负载型微碳球导体不仅具有较高的导电率和高化学稳定性，而且制造低成本、合成简单，因此对于球形磷酸铁锂正极材料的改进具有积极影响，利于磷酸铁锂正极材料进一步商业化应用。

附图说明

图 1 为本发明实施例 4 制得的微碳球导体的 SEM 图；

图 2 为本发明实施例 4 制得的微碳球导体的 TEM 图；

图 3 为本发明实施例 4 制得的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂的 SEM 图；

图 4 为本发明实施例 4、对比例 3 制得的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂第 1-50 次放电比容量图。

具体实施方式

以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述，以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然，所描述的实施例只是本发明的一部分实施例，而不是全部实施例，基于本发明的实施例，本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例，均属于本发明保护的范围。

实施例 1

本实施例的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂，其化学式为 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Ga-C/N}$ 。

本实施例的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂的制备方法，具体步骤如下：

(1) 将 100mL 0.74mol/L 磷酸二氢铵以及 70mL 0.50mol/L 硫酸铁滴加于容量为 500mL 的反应釜中搅拌，期间滴加 20mL 含 0.20g 十八烷基三甲基氯化铵溶液，并加适量磷酸控制溶液 pH 为 2.3，反应釜送至加热箱，充 Ar 下 585℃加热 6h，静置过夜、过滤、洗涤、干燥，得到 11.7g 球形磷酸铁；

(2) 将 2.5g 纳米碳球、0.05g 硫酸锰、0.05g 氯化锌、0.05g 硫酸镓、1.2g 甲基丙烯酰、5mL 去离子水均匀混合、搅拌、离心、过滤，送至干燥箱中 150℃干燥 5h 得到 3.3g 锰锌镓复

合负载型微碳球导体前体；

(3) 将 3.3g 锰锌镓复合负载型微碳球导体前体、0.5g 1,6-双(二甲氨基)己烷、7mL 乙醇、均匀混合，送至加热箱中充 Ar 下，420°C 处理 35min，得到 3.7g 微碳球导体；

(4) 将步骤 (1) 的 11.7g 球形磷酸铁、0.1g 微碳球导体、1.8g 氢氧化锂、0.3g 玉米糖浆、20mL 聚乙二醇混合搅拌，再送至加热箱中干燥、充 Ar 下 650°C 加热 8h、得到 12.3g 微碳球导体掺杂球形磷酸铁锂；

(5) 将 0.15g 亚硫酸铵、12.3g 微碳球导体掺杂球形磷酸铁锂、15mL 聚乙二醇（含 0.35g 1,6-双(1H-咪唑-4-羧酰基)己基）加入反应釜中搅拌，在 95°C 老化 10h、再在充 Ar 和 450°C 下加热 7.5h、粉碎、洗涤、干燥、除磁，得到配体包覆的微碳球导体掺杂磷酸铁锂 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Ga-C/N}$ 。

实施例 2

本实施例的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂，其化学式为 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Co-C/N}$ 。

本实施例的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂的制备方法，具体步骤如下：

(1) 将 110mL 0.74mol/L 磷酸二氢铵以及 73mL 0.50mol/L 硫酸铁滴加于容量为 500mL 耐高温反应釜中、搅拌，期间滴加 20mL 含 0.20g 十八烷基三甲基氯化铵溶液，加适量磷酸控制溶液 pH=2.3，反应釜送至加热箱，充 Ar 下 585°C 加热 6h，静置过夜、过滤、洗涤、干燥、得到 11.7g 球形磷酸铁；

(2) 将 2.5g 纳米碳球、0.05g 硫酸锰、0.05g 氯化锌、0.05g 硫酸钴、1.0g 甲基丙烯酰、5mL 去离子水均匀混合、搅拌、离心、过滤，送至干燥箱中 150°C 干燥 5h 得到 3.3g 锰锌钴复合负载型微碳球导体前体；

(3) 将 3.3g 锰锌钴复合负载型微碳球导体前体、0.5g 1,6-双(二甲氨基)己烷、7mL 乙醇、均匀混合，送至加热箱中充 Ar 下，420°C 处理 35min，得到 3.7g 微碳球导体；

(4) 将步骤 (1) 的 11.7g 球形磷酸铁、0.15g 微碳球导体、1.8g 氢氧化锂、0.3g 玉米糖浆、20mL 聚乙二醇混合搅拌，再送至加热箱中干燥、充 Ar 下 650°C 加热 8h、得到 12.4g 微碳球导体掺杂球形磷酸铁锂；

(5) 将 0.18g 亚硫酸铵、12.4g 微碳球导体掺杂球形磷酸铁锂、18mL 聚乙二醇（含 0.4g 1,6-双(1H-咪唑-4-羧酰基)己基）加入反应釜中搅拌，在 95°C 老化 10h、再在充 Ar 和 540°C 下加热 6h、粉碎、洗涤、干燥、除磁，得到配体包覆的微碳球导体掺杂磷酸铁锂 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Co-C/N}$ 。

实施例 3

本实施例的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂，其化学式为 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Co/Cu-C/N}$ 。

本实施例的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂的制备方法，具体步骤如下：

(1) 将 115mL 0.74mol/L 磷酸二氢铵以及 75mL 0.50mol/L 硫酸铁滴加于容量为 500mL 耐高温反应釜中、搅拌，期间滴加 25mL 含 0.20g 十八烷基三甲基氯化铵溶液，加适量磷酸控制溶液 pH=2.4，反应釜送至加热箱，充 Ar 下 585℃加热 6h，静置过夜、过滤、洗涤、干燥，得到 11.9g 球形磷酸铁；

(2) 将 2.5g 纳米碳球、0.06g 硫酸锰、0.06g 氯化锌、0.04g 硫酸镓、1.5g 甲基丙烯酰、9mL 去离子水均匀混合、搅拌、离心、过滤，送至干燥箱中 150℃干燥 5h 得到 3.5g 锰钴铜复合负载型微碳球导体前体；

(3) 将 3.5g 锰钴铜复合负载型微碳球导体前体、0.65g 1,6-双(二甲氨基)己烷、7mL 乙醇、均匀混合，送至加热箱中充 Ar 下，420℃处理 35min，得到 3.9g 微碳球导体；

(4) 将步骤 (1) 的 11.9g 球形磷酸铁、0.2g 微碳球导体、1.9g 氢氧化锂、0.3g 玉米糖浆、22mL 聚乙二醇混合搅拌，再送至加热箱中干燥、充 Ar 下 650℃加热 8h、得到 12.3g 微碳球导体掺杂球形磷酸铁锂；

(5) 将 0.2g 亚硫酸铵、12.3g 微碳球导体掺杂球形磷酸铁锂、20mL 聚乙二醇(含 0.5g 1,2-双(1H-咪唑-4-甲酰胺)乙基)加入反应釜中搅拌，在 120℃老化 9h、再在充 Ar 和 590℃下加热 5h、粉碎、洗涤、干燥、除磁，得到配体包覆的微碳球导体掺杂磷酸铁锂 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Co/Cu-C/N}$ 。

实施例 4

本实施例的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂，其化学式为 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zr/Cu-C/N}$ 。

本实施例的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂的制备方法，具体步骤如下：

(1) 将 110mL 0.74mol/L 磷酸二氢钾以及 70mL 0.53mol/L 硝酸铁滴加于容量为 500mL 耐高温反应釜中、搅拌，期间滴加 20mL 含 0.20g 十六烷基三甲基溴化铵溶液，加适量磷酸控制溶液 pH=2.6，反应釜送至加热箱，充 Ar 下 585℃加热 6h，静置过夜、过滤、洗涤、干燥，得到 11.8g 球形磷酸铁；

(2) 将 2.5g 纳米碳球、0.10g 硫酸锰、0.05g 硫酸锆、0.08g 氯化铜、1.0g 甲基丙烯酰、6mL 去离子水均匀混合、搅拌、离心、过滤，送至干燥箱中 150℃干燥 5h 得到 2.9g 锰钴铜复合负载型微碳球导体前体；

(3) 将 2.9g 锰钴铜复合负载型微碳球导体前体、0.5g 1,6-双(二甲氨基)己烷、7mL 乙醇均匀混合，送至加热箱中充 Ar 下，460℃处理 42min，得到 3.3g 微碳球导体；

(4) 将步骤 (1) 的 11.8g 球形磷酸铁、1.85g 氢氧化锂、0.3g 葡萄糖、0.2g 微碳球导体、20mL 聚乙二醇混合搅拌，再送至加热箱中干燥、充 Ar 下 650℃加热 8h、得到 12.3g 微碳球

导体掺杂球形磷酸铁锂；

(5) 将 0.12g 亚硫酸锂、12.3g 微碳球导体掺杂球形磷酸铁锂、12mL 聚乙二醇（含 0.3g 的 4-羟基-(1,1'-联苯)-3,5-二甲酸二甲酯）加入反应釜中搅拌，130℃老化 7h、充 Ar 下 650℃加热 4h、粉碎、洗涤、干燥、除磁，得到配体包覆的微碳球导体掺杂磷酸铁锂 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zr/Cu-C/N}$ 。

图 1 为本发明实施例 4 微碳球导体的 SEM 图；图 2 为本发明实施例 4 微碳球导体的 TEM 图；结合图 1、2，微碳球导体大小在 100-200nm 之间，以球形居多，颗粒较均匀，小部分破碎不完整。

图 3 为本发明实施例 4 的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂的 SEM 图；从图 3 可得配体包覆后的掺杂型磷酸铁锂颗粒状不明显，较多磷酸铁锂颗粒粘结在一起，大小在 100-300nm，颗粒直径增加。

实施例 5

本实施例的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂，其化学式为 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zr/Cu/Co-C/N}$ 。

本实施例的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂的制备方法，具体步骤如下：

(1) 将 100mL 0.74mol/L 磷酸二氢钾以及 76mL 0.53mol/L 硝酸铁滴加于容量为 500mL 耐高温反应釜中、搅拌，期间滴加 20mL 含 0.20g 十六烷基三甲基溴化铵溶液，加适量磷酸控制溶液 pH=2.3，反应釜送至加热箱，充 Ar 下 585℃加热 6h，静置过夜、过滤、洗涤、干燥、得到 11.7g 球形磷酸铁；

(2) 将 4.0g 纳米碳球、0.12g 硫酸锰、0.07g 硫酸钴、0.12g 氯化铜、0.04g 硫酸钻、1.2g 甲基丙烯酰、12mL 去离子水均匀混合、搅拌、离心、过滤，送至干燥箱中 150℃干燥 5h 得到 4.4g 锰钴铜钴复合负载型微碳球导体前体；

(3) 将 3.4g 锰钴铜钴复合负载型微碳球导体前体、0.6g 1,6-双(二甲氨基)己烷、7mL 乙醇均匀混合，送至加热箱中充 Ar 下，460℃处理 42min，得到 3.6g 微碳球导体；

(4) 将步骤 (1) 的 11.7g 球形磷酸铁、1.8g 氢氧化锂、0.35g 葡萄糖、0.25g 微碳球导体、20mL 聚乙二醇混合搅拌，再送至加热箱中干燥、充 Ar 下 650℃加热 8h、得到 12.8g 微碳球导体掺杂球形磷酸铁锂；

(5) 将 0.15g 亚硫酸锂、12.8g 微碳球导体掺杂球形磷酸铁锂、18mL 聚乙二醇（含 0.35g 的 4-羟基-(1,1'-联苯)-3,5-二甲酸二甲酯）加入反应釜中搅拌，140℃老化 6h、充 Ar 下 750℃加热 3.5h、粉碎、洗涤、干燥、除磁，得到配体包覆的微碳球导体掺杂磷酸铁锂 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zr/Cu/Co-C/N}$ 。

实施例 6

本实施例的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂，其化学式为 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Cu/Co-C/N}$ 。

本实施例的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂的制备方法，具体步骤如下：

(1) 将 120mL 0.74mol/L 磷酸二氢钾以及 73mL 0.53mol/L 硝酸铁滴加于容量为 500mL 耐高温反应釜中、搅拌，期间滴加 20mL 含 0.20g 十六烷基三甲基溴化铵溶液，加适量磷酸控制溶液 pH=2.3，反应釜送至加热箱，充 Ar 下 585℃加热 6h，静置过夜、过滤、洗涤、干燥，得到 11.7g 球形磷酸铁；

(2) 将 4.2g 纳米碳球 0.10g 硫酸锰、0.05g 硫酸锌、0.10g 氯化铜、0.08g 硫酸钴、1.5g 甲基丙烯酰、15mL 去离子水均匀混合、搅拌、离心、过滤，送至干燥箱中 150℃干燥 5h 得到 4.6g 锰锌铜钴复合负载型微碳球导体前体；

(3) 将 2.9g 锰锌铜钴复合负载型微碳球导体前体、0.5g 1,6-双(二甲氨基)己烷、7mL 乙醇均匀混合，送至加热箱中充 Ar 下，460℃处理 42min，得到 3.3g 微碳球导体；

(4) 将步骤 (1) 的 11.7g 球形磷酸铁、1.8g 氢氧化锂、0.3g 葡萄糖、0.2g 微碳球导体、20mL 聚乙二醇混合搅拌，再送至加热箱中干燥、充 Ar 下 650℃加热 8h、得到 12.3g 微碳球导体掺杂球形磷酸铁锂；

(5) 将 0.18g 亚硫酸锂、12.1g 微碳球导体掺杂球形磷酸铁锂、20mL 聚乙二醇（含 0.45g 的 4-羟基-(1,1'-联苯)-3,5-二甲酸二甲酯）加入反应釜中搅拌，150℃老化 4h、充 Ar 下 950℃加热 3h、粉碎、洗涤、干燥、除磁，得到配体包覆的微碳球导体掺杂磷酸铁锂 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Cu/Co-C/N}$ 。

对比例 1（未掺杂微碳球导体）

本对比例的配体包覆的磷酸铁锂，其化学式为 $\text{LiFePO}_4@-\text{C/N}$ 。

本对比例的配体包覆的磷酸铁锂的制备方法，具体步骤如下：

(1) 将 100mL 0.74mol/L 磷酸二氢铵以及 73mL 0.50mol/L 硫酸铁滴加于容量为 500mL 的反应釜中搅拌，期间滴加 20mL 含 0.20g 十八烷基三甲基氯化铵溶液，并加适量磷酸控制溶液 pH 为 2.3，反应釜送至加热箱，充 Ar 下 585℃加热 6h，静置过夜、过滤、洗涤、干燥，得到 11.7g 球形磷酸铁；

(2) 将步骤 (1) 的 11.7g 球形磷酸铁、1.8g 氢氧化锂、0.5g 玉米糖浆、20mL 聚乙二醇混合搅拌，再送至加热箱中干燥、充 Ar 下 650℃加热 8h、得到 12.3g 球形磷酸铁锂；

(3) 将 0.15g 亚硫酸铵、12.3g 球形磷酸铁锂、20mL 聚乙二醇（含 0.5g 1,6-双(1H-咪唑-4-羧酰基)己基）加入反应釜中搅拌，在 120℃老化 8h、再在充 Ar 和 450℃下加热 4.5h、粉碎、洗涤、干燥、除磁，得到配体包覆的磷酸铁锂 $\text{LiFePO}_4@-\text{C/N}$ 。

对比例 2（未配体包覆）

本对比例的掺杂型磷酸铁锂，其化学式为 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Ga}$ 。

本对比例的掺杂型磷酸铁锂的制备方法，具体步骤如下：

(1) 将 100mL 0.74mol/L 磷酸二氢钾以及 76mL 0.53mol/L 硝酸铁滴加于容量为 500mL 的反应釜中搅拌，期间滴加 20mL 含 0.20g 十八烷基三甲基氯化铵溶液，并加适量磷酸控制溶液 pH 为 2.3，反应釜送至加热箱，充 Ar 下 585℃加热 6h，静置过夜、过滤、洗涤、干燥，得到 11.7g 球形磷酸铁；

(2) 将 2.5g 纳米碳球、0.06g 硫酸锰、0.06g 氯化锌、0.04g 硫酸镓、1.5g 甲基丙烯酰、9mL 去离子水均匀混合、搅拌、离心、过滤，送至干燥箱中 150℃干燥 5h 得到 3.5g 锰锌镓复合负载型微碳球导体前体；

(3) 将 3.3g 锰锌镓复合负载型微碳球导体前体、0.5g 1,6-双(二甲氨基)己烷、7mL 乙醇、均匀混合，送至加热箱中充 Ar 下，420℃处理 35min 得到 3.7g 微碳球导体；

(4) 将步骤 (1) 的 11.7g 球形磷酸铁、0.1g 微碳球导体、1.8g 氢氧化锂、0.3g 玉米糖浆、20mL 聚乙二醇混合搅拌，再送至加热箱中干燥、充 Ar 下 650℃加热 8h、得到 12.3g 微碳球导体掺杂球形磷酸铁锂 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Ga}$ 。

对比例 3

本对比例的磷酸铁锂，其化学通式为 LiFePO_4 。

本对比例的磷酸铁锂的制备方法，具体步骤如下：

(1) 将 100mL 0.74mol/L 磷酸二氢铵以及 73mL 0.50mol/L 硫酸铁滴加于容量为 500mL 的反应釜中搅拌，期间滴加 20mL 含 0.20g 十八烷基三甲基氯化铵溶液，并加适量磷酸控制溶液 pH 为 2.3，反应釜送至加热箱，充 Ar 下 585℃加热 6h，静置过夜、过滤、洗涤、干燥，得到 11.7g 球形磷酸铁；

(2) 将步骤 (1) 的 11.7g 球形磷酸铁、1.8g 氢氧化锂、0.5g 玉米糖浆、20mL 聚乙二醇混合搅拌，再送至加热箱中干燥、充 Ar 下 650℃加热 8h、得到 12.3g 磷酸铁锂。

实施例 1-6 与对比例 1-3 分析：

实施例 1-6 与对比例 1-3 中的球形磷酸铁锂正极材料、碳黑导电剂、PVDF 以 80: 15: 5 的质量比配成浆料，然后涂布在铜箔上制备成极片，极片放于烘箱中在 80℃下干燥。将钠薄片作为对电极。电解液为碳酸丙烯酯的 1.5mol/L 的六氟磷酸钠，Celgard2400 为隔膜，在氩气氛围下的真空手套箱中进行电池组装。循环性能用电化学工作站进行测试，测试的电流密度为 $15\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ ，充放电区间为 2.5~4.2V，1-50 次循环。

表 1 实施例与对比例制备的正极材料得到的放电比容量

组别	放电比容量 (mAh/g)
----	---------------

	首次	第 10 次	第 50 次
实施例 1	165	164	161
实施例 2	166	163	159
实施例 3	165	164	160
实施例 4	164	163	159
实施例 5	165	163	160
实施例 6	165	163	157
对比例 1	158	152	142
对比例 2	159	149	142
对比例 3	158	148	143

表 2 实施例与对比例制备的正极材料的比表面积、电导率、 D_{50}

组别	BET (m^2/g)	EC (S/cm)	D_{50} (μm)
实施例 1	20.6	0.327	0.135
实施例 2	21.4	0.316	0.137
实施例 3	22.6	0.332	0.135
实施例 4	21.3	0.326	0.141
实施例 5	21.7	0.338	0.128
实施例 6	21.8	0.314	0.133
对比例 1	17.6	0.278	0.148
对比例 2	16.0	0.269	0.146
对比例 3	14.9	0.247	0.138

结合表 1-2 以及图 4, 实施例 1-6 第 1 次放电比容量达到 164-166 mAh/g, 对比例 1-3 第 1 次放电比容量为 158-159 mAh/g, 循环次数达到 50 次时, 实施例 1-6 放电比容量达到 157-161 mAh/g, 对比例 1-3 第 1 次放电比容量为 142-143 mAh/g, 实施例 1-6 表现出优异的倍率及循环性能。实施例 1-6 制备得到的球形磷酸铁锂比表面积、电导率均高于对比例 1-3 制备得到的球形磷酸铁锂比表面积、电导率, 尤其是对比例 1、2 制备得到的球形磷酸铁锂比表面积、电导率高于比例 1-3 制备得到的球形磷酸铁锂比表面积、电导率, 说明经过复合负载型微碳球导体、液相配体包覆处理的球形磷酸铁锂的结构更优。

上面结合附图对本发明实施例作了详细说明, 但是本发明不限于上述实施例, 在所属技

术领域普通技术人员所具备的知识范围内，还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。此外，在不冲突的情况下，本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

权利要求书

1. 一种配体包覆的掺杂型磷酸铁锂，其特征在于，所述配体包覆的掺杂型磷酸铁锂的通式为 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-T-C/N}$ ，所述 T 为锌、镍、铜、铁、钴、锆、铝、镓、铬中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 所述的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂，其特征在于，所述 T 为锌、镍、铜、钴、锆、镓中的至少一种。

3. 根据权利要求 1 所述的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂，其特征在于，所述 Mn-T-C/N 为 Mn-T 负载在 C/N 上。

4. 根据权利要求 1 所述的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂，其特征在于，所述配体包覆的掺杂型磷酸铁锂为 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Ga-C/N}$ 、 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Cu/Co/Zr-C/N}$ 、 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Co-C/N}$ 、 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Co/Cu-C/N}$ 、 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zr/Cu-C/N}$ 、 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zr/Cu/Co-C/N}$ 、 $\text{LiFePO}_4@\text{Mn-Zn/Cu/Co-C/N}$ 中的一种。

5. 权利要求 1-4 任一项所述的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂的制备方法，其特征在于，所述的制备方法用于制备上述包覆型磷酸铁锂。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

将磷肥、铁源、调控剂混合，加热反应、固液分离、取固相进行第一次煅烧，得到磷酸铁；

将所述磷酸铁、锂源、碳源、微碳球导体混合搅拌，进行第二次煅烧，得到微碳球导体掺杂磷酸铁锂；

将所述微碳球导体掺杂磷酸铁锂、亚硫酸盐、液相配体混合搅拌，老化，交联，进行第三次煅烧、得到所述配体包覆的掺杂型磷酸铁锂；所述微碳球导体包括纳米碳球、1,6-双(二甲氨基)己烷、锰源、T 源、甲基丙烯酰胺、分散剂；所述 T 源包括锌、镍、铜、铁、钴、锆、铝、镓、铬的可溶性氯化盐、硝酸盐、硫酸盐中的至少一种。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述磷肥为磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、磷酸铵、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、磷酸钾或亚磷酸钾中的至少一种；所述铁源为氯化铁、乙酸铁、硝酸铁、硫酸铁、氢氧化铁或草酸铁中的至少一种。

8. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述调控剂为十八烷基三甲基溴化铵、十六烷基三甲基溴化铵、十四烷基三甲基溴化铵或十二烷基三甲基溴化铵中的至少一种；所述碳源为麦芽糖粉、玉米糖浆、蜂蜜、葡萄糖粉或淀粉中的至少一种。

9. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其特征在于，所述液相配体由配体和分散剂按固液比为 (0.1-0.5) : (2-10) g/ml 混合而成；所述配体为 1,6-双(1H-咪唑-4-羧酰基)己基、1,2-双(1H-咪唑-4-甲酰胺)乙基、4-羟基-(1,1'-联苯)-3,5-二甲酸二甲酯、1,1',1''-(氮三(苯-4,1-二酰

基))三乙酮中的至少一种。

10. 一种电池,其特征在于,包括权利要求 1-4 任一项所述的配体包覆的掺杂型磷酸铁锂。

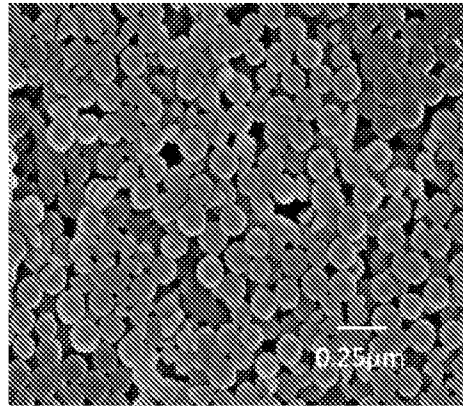


图 1

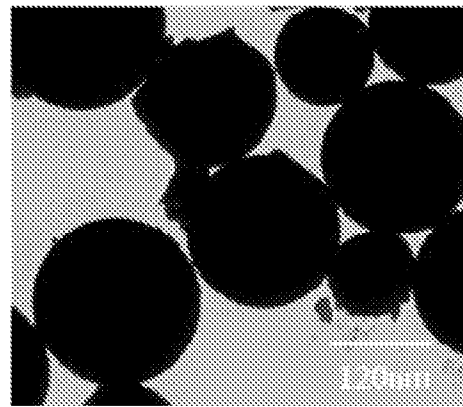


图 2

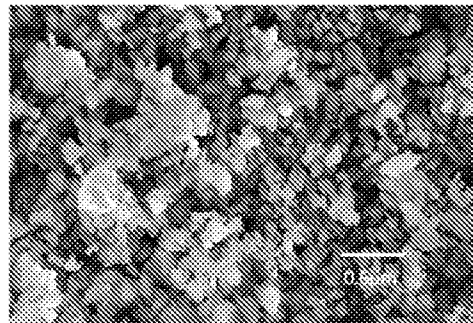


图 3

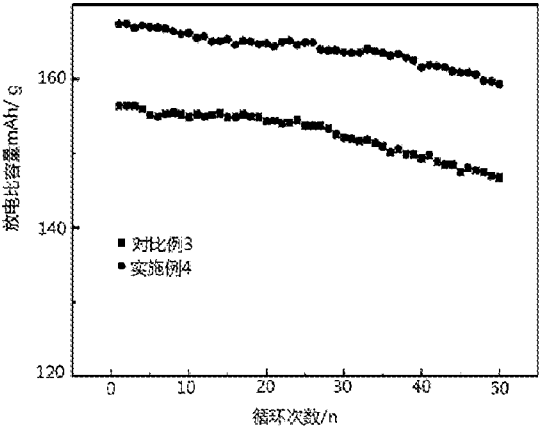


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/115293

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/58(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)

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; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI; ISI Web of Science: 磷酸铁锂, 包覆, 掺杂, 碳, 炭, 氮, 锰, 配体, LiFePO₄, LFP, coat, dope, carbon, C, nitrogen, N, manganese, Mn, ligand, MOF, ZIF**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 114373911 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 19 April 2022 (2022-04-19) description, paragraphs 4-123, and figures 1-4	1-10
Y	CN 108199041 A (SOUND GROUP CO., LTD. et al.) 22 June 2018 (2018-06-22) description, paragraphs 5-87, and figures 1-2	1-5, 10
Y	CN 111613786 A (DONGGUAN DONGYANG GUANGKE RESEARCH & DEVELOPMENT CO., LTD.) 01 September 2020 (2020-09-01) description, paragraphs 7-87, and figures 1-2	1-5, 10
Y	CN 109524658 A (SHENZHEN DYNANONIC CO., LTD.) 26 March 2019 (2019-03-26) description, paragraphs 4-93, and figure 1	1-5, 10
Y	CN 111430687 A (DONGGUAN CHAM BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 July 2020 (2020-07-17) description, paragraphs 4-99, and figures 1-3	1-5, 10
A	CN 111224103 A (BTR (TIANJIN) NANO MATERIAL MANUFACTURING CO., LTD.) 02 June 2020 (2020-06-02) 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

14 October 2022

Date of mailing of the international search report

31 October 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/CN2022/115293

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	KR 20130030102 A (SAMSUNG SDI CO., LTD. et al.) 26 March 2013 (2013-03-26) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/115293

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114373911	A	19 April 2022	None			
CN	108199041	A	22 June 2018	CN	108199041	B	14 September 2021
CN	111613786	A	01 September 2020	None			
CN	109524658	A	26 March 2019	None			
CN	111430687	A	17 July 2020	CN	111430687	B	14 September 2021
CN	111224103	A	02 June 2020	None			
KR	20130030102	A	26 March 2013	US	2013071753	A1	21 March 2013
				US	10305100	B2	28 May 2019
				KR	101863094	B1	05 July 2018

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/115293

A. 主题的分类 H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/38(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)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;DWPI;VEN;ENTXT;CNKI;ISI Web of Science:磷酸铁锂, 包覆, 掺杂, 碳, 炭, 氮, 锰, 配体, LiFe-P04, LFP, coat, dope, carbon, C, nitrogen, N, manganese, Mn, ligand, MOF, ZIF																										
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>PX</td> <td>CN 114373911 A (广东邦普循环科技有限公司 等) 2022年4月19日 (2022 - 04 - 19) 说明书第4-123段及附图1-4</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108199041 A (桑德集团有限公司 等) 2018年6月22日 (2018 - 06 - 22) 说明书第5-87段及附图1-2</td> <td>1-5, 10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111613786 A (东莞东阳光科研开发有限公司) 2020年9月1日 (2020 - 09 - 01) 说明书第7-87段及附图1-2</td> <td>1-5, 10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109524658 A (深圳市德方纳米科技股份有限公司) 2019年3月26日 (2019 - 03 - 26) 说明书第4-93段及附图1</td> <td>1-5, 10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111430687 A (东莞市创明电池技术有限公司) 2020年7月17日 (2020 - 07 - 17) 说明书第4-99段及附图1-3</td> <td>1-5, 10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111224103 A (贝特瑞天津纳米材料制造有限公司) 2020年6月2日 (2020 - 06 - 02) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20130030102 A (SAMSUNG SDI CO LTD 等) 2013年3月26日 (2013 - 03 - 26) 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	PX	CN 114373911 A (广东邦普循环科技有限公司 等) 2022年4月19日 (2022 - 04 - 19) 说明书第4-123段及附图1-4	1-10	Y	CN 108199041 A (桑德集团有限公司 等) 2018年6月22日 (2018 - 06 - 22) 说明书第5-87段及附图1-2	1-5, 10	Y	CN 111613786 A (东莞东阳光科研开发有限公司) 2020年9月1日 (2020 - 09 - 01) 说明书第7-87段及附图1-2	1-5, 10	Y	CN 109524658 A (深圳市德方纳米科技股份有限公司) 2019年3月26日 (2019 - 03 - 26) 说明书第4-93段及附图1	1-5, 10	Y	CN 111430687 A (东莞市创明电池技术有限公司) 2020年7月17日 (2020 - 07 - 17) 说明书第4-99段及附图1-3	1-5, 10	A	CN 111224103 A (贝特瑞天津纳米材料制造有限公司) 2020年6月2日 (2020 - 06 - 02) 全文	1-10	A	KR 20130030102 A (SAMSUNG SDI CO LTD 等) 2013年3月26日 (2013 - 03 - 26) 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																								
PX	CN 114373911 A (广东邦普循环科技有限公司 等) 2022年4月19日 (2022 - 04 - 19) 说明书第4-123段及附图1-4	1-10																								
Y	CN 108199041 A (桑德集团有限公司 等) 2018年6月22日 (2018 - 06 - 22) 说明书第5-87段及附图1-2	1-5, 10																								
Y	CN 111613786 A (东莞东阳光科研开发有限公司) 2020年9月1日 (2020 - 09 - 01) 说明书第7-87段及附图1-2	1-5, 10																								
Y	CN 109524658 A (深圳市德方纳米科技股份有限公司) 2019年3月26日 (2019 - 03 - 26) 说明书第4-93段及附图1	1-5, 10																								
Y	CN 111430687 A (东莞市创明电池技术有限公司) 2020年7月17日 (2020 - 07 - 17) 说明书第4-99段及附图1-3	1-5, 10																								
A	CN 111224103 A (贝特瑞天津纳米材料制造有限公司) 2020年6月2日 (2020 - 06 - 02) 全文	1-10																								
A	KR 20130030102 A (SAMSUNG SDI CO LTD 等) 2013年3月26日 (2013 - 03 - 26) 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 2022年10月14日		国际检索报告邮寄日期 2022年10月31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 胡艳 电话号码 86-(20)-28958930																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/115293

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	114373911	A	2022年4月19日	无	
CN	108199041	A	2018年6月22日	CN 108199041	B 2021年9月14日
CN	111613786	A	2020年9月1日	无	
CN	109524658	A	2019年3月26日	无	
CN	111430687	A	2020年7月17日	CN 111430687	B 2021年9月14日
CN	111224103	A	2020年6月2日	无	
KR	20130030102	A	2013年3月26日	US 2013071753	A1 2013年3月21日
				US 10305100	B2 2019年5月28日
				KR 101863094	B1 2018年7月5日