

(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
2025 年 4 月 3 日 (03.04.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/065249 A1

(51) 国际专利分类号:
C01B 32/05 (2017.01) *H01M 10/054* (2010.01)
H01M 4/583 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/121592

(22) 国际申请日: 2023 年 9 月 26 日 (26.09.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(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 2 座、7 座、9 座 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 410600 (CN)。

(72) 发明人: 郑爽 (ZHENG, Shuang); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座 528137 (CN)。阮丁山 (RUAN, Dingshan); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座 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 2 座、7 座、9 座 528137 (CN)。毛林林 (MAO, Linlin); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座 528137 (CN)。张苗 (ZHANG, Miao); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座 528137 (CN)。齐俊 (QI, Jun); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座 528137 (CN)。

(54) Title: BIOMASS-BASED HARD CARBON MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种生物质基硬碳材料及其制备方法与用途

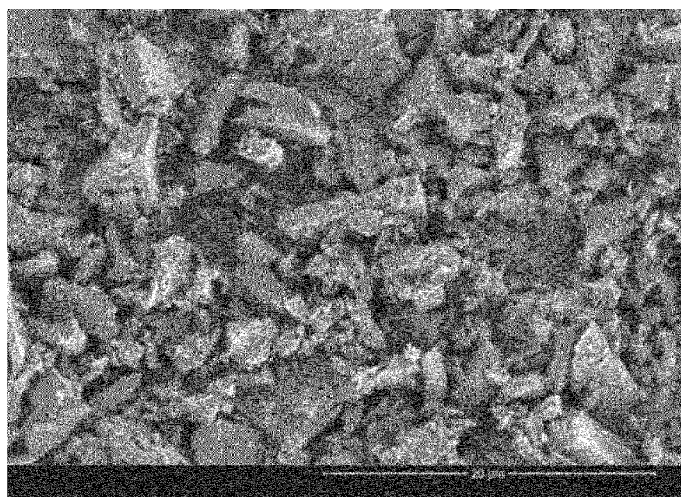


图 2

(57) Abstract: Provided in the present application are a biomass-based hard carbon material, and a preparation method therefor and the use thereof. The preparation method comprises: sequentially performing anaerobic baking, impurity removal, oxidative modification and high-temperature carbonization on a biomass raw material to obtain a biomass-based hard carbon material. In the present application, by means of first sequentially performing anaerobic baking and impurity removal, lignin, cellulose, etc., in the biomass raw material are destroyed, and pores and defects are left inside the biomass raw material, such that the material is in a metastable-state structure to expose impurities; thus, impurity removal can be selected at a normal temperature, and an impurity removal effect is good; and the impurity content of the obtained biomass-based hard carbon is low, the ash content thereof can be reduced to 0.5 wt% or below, and the obtained biomass-based hard carbon has a disordered interlayer structure, thereby facilitating the intercalation/deintercalation of sodium ions, such that the material can show relatively high reversible capacity and initial efficiency performance.



WO 2025/065249 A1



(74) 代理人: 北京远智汇知识产权代理有限公司
(BEIJING YZH IP FIRM); 中国北京市海淀区莲花
池东路39号6层608室 100036 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

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

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本申请提供了一种生物质基硬碳材料及其制备方法与用途, 该制备方法将生物质原料依次进行无氧烘焙、除杂、氧化改性及高温炭化, 得到生物质基硬碳材料。本申请通过先依次进行无氧烘焙与除杂, 使得生物质原料中的木质素及纤维素等破坏, 在内部留下孔隙及缺陷, 使材料处于亚稳态结构, 以暴露杂质, 进而可以选择在常温下实现除杂, 且除杂效果优异, 所得生物质基硬碳的杂质含量低, 灰分可降至0.5wt%以下, 且具有无序的层间结构, 有利于钠离子的嵌入/脱出, 可表现出较高的可逆容量和首效性能。

一种生物质基硬碳材料及其制备方法与用途

技术领域

本申请实施例涉及电池技术领域，例如一种生物质基硬碳材料及其制备方法与用途。

背景技术

钠离子电池作为二次电池，其电化学机理与锂电池类似，但是与锂离子电池相比，钠离子电池具有的优势有：原材料储量丰富，价格低廉；允许钠离子电池放电到 0V；电池能量密度大于 100Wh/kg，而可与磷酸铁锂电池相媲美，可见，其成本优势明显。

作为钠离子电池负极材料，相较于锂电池中常用的石墨而言，硬碳的容量及稳定性更为突出；因为钠离子的半径(0.103nm)远大于锂离子半径(0.071nm)，石墨层间距较小不利于钠离子的脱嵌，而硬碳结构长程无序，有许多的缺陷和微孔有助于钠离子的吸附和存储。

硬碳的原料主要分为生物质类、树脂类、煤基类。其中树脂基硬碳性能好，但成本较高；煤基硬碳容量难提升，原料依靠煤矿开采；相比而言，生物质基硬碳，因原料来源广，结构好调控，成本较低更具有开发和应用优势。

CN115259136A 公开了一种使用废弃生物质大批量制备生物质基硬碳材料的方法，通过使用特定的预处理溶液破坏生物质中提取木质素，将得到的木质素进行预碳化及高温碳化，经过 40~80℃的酸洗后，干燥得到目标硬碳材料。

CN113044827A 公开了一种纳米碳材复合生物质硬碳电极材料的制备方法，将生物质原料清洗破碎后，用碱溶液加热处理，清洗干燥后，先在 1~5mol/L 的碱溶液中于 90~120℃下加热搅拌，再投入到 1~5mol/L 的酸溶液中于 90~120℃下加热搅拌，再进行微波水热反应、预碳化及高温处理后，得到目标硬碳材料。

目前，因利用的生物质类原料制备硬碳的方法较为繁琐，且生物质类原料制备硬碳的劣势在于杂质过多，因而工业上常用的除杂方式也是如上述方案一样进行高温碱洗酸洗，但通过此方法除杂加工成本高，对设备的要求高。因此，尚需要开发一种新的生物质基硬碳材料的制造方案。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本申请实施例提供一种生物质基硬碳材料及其制备方法与用途，所述制备方法将生物质原料依次进行无氧烘焙、除杂、氧化改性及高温炭化，得到生物质基硬碳材料。本申请通过先依次进行无氧烘焙与除杂，使得生物质原料中的木质素及纤维素等破坏，在内部留下孔隙及缺陷，使材料处于亚稳态结构，以暴露杂质，进而可以选择在常温下实现除杂，且除杂效果优异，所得生物质基硬碳的杂质含量低，灰分可降至 0.5wt%以下，且具有无序的层间结构，有利于钠离子的嵌入/脱出，可表现出较高的可逆容量和首效性能。

第一方面，本申请实施例提供了一种生物质基硬碳材料的制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

将生物质原料依次进行无氧烘焙、除杂、氧化改性及高温炭化，得到生物质基硬碳材料。

本申请通过先依次进行无氧烘焙与除杂，使得生物质原料中的木质素及纤维素等破坏，在内部留下孔隙及缺陷，使材料处于亚稳态结构，以暴露杂质，进而可以选择在常温下实现除杂，且除杂效果优异，所得生物质基硬碳的杂质含量低，灰分可降至 0.5wt%以下，且具有无序的层间结构，有利于钠离子的嵌

入/脱出，可表现出较高的可逆容量和首效性能。

具体地说，从原料成分上讲，生物质原料中对硬碳作出贡献的主要成分是木质素以及部分纤维素，生物质原料，尤其是纤维类生物质原料是由半纤维素、纤维素、木质素以及各类杂质组成，杂质均存在于半纤维素、纤维素、木质素的结构之中，要去除这些杂质，需要破坏半纤维素、纤维素、木质素之间的稳定的连接，因此，本申请先进行无氧烘焙，使得半纤维素、纤维素、木质素在一定温度条件下，发生分解，杂质可以暴露出来；因此，后续除杂可以选择在常温室温条件下进行，进一步可以通过元素分析生物质内的主要杂质，使得后续的除杂具有针对性。

由于生物质原料主要是由半纤维素、纤维素、木质素这三大组分组成，通常以纤维素为骨架，木质素与半纤维素紧密缠绕在骨架上，故不进行无氧烘焙而直接通过除杂以及氧化改性很难破碎生物质原料的稳态结构；由于半纤维素、纤维素、木质素的分解温度依次增加，故可在相对较低温度下分解半纤维素和部分纤维素，故无氧烘焙一方面可以为有机碳源提供天然的孔隙位点，另一方面可以破坏生物质原本的稳态结构，利于后续的除杂和氧化改性；

当进行完无氧烘焙后，对于此时的除杂工序和氧化改性工序来说，由于材料处于亚稳态结构，部分杂质暴露，进而可以常温下实现除杂，经过除杂的硬碳前驱体，主要是由 C、H、O 的链段结构，还处于有机物的状态，此状态下经过氧化改性直接引入含氧官能团作为有机链段间的连接键，强度比氢键强度高，有利于后续的结构芳环化重排。

综上，使用本申请所述制备方法可以实现不同生物质原料的归一化硬碳材料的生产，归一化是指把本质上不同的材料，经过处理得到结构类似性能类似的材料的材料的过程。如上所述，生物质原料的组成成分是半纤维素、纤维素、木质

素以及杂质，不同的生物质原料的差异就是在杂质组成以及三大素的含量差异，经过本申请所述制备方法的处理而得到的生物质基硬碳的结构类似，性能相差不大。

以下作为本申请优选的技术方案，但不作为本申请提供的技术方案的限制，通过以下技术方案，可以更好地达到和实现本申请的技术目的和有益效果。

作为本申请优选的技术方案，所述生物质原料包括白杨木屑、松木屑、荔枝木屑、椰壳、竹屑、棉花或小麦秸秆中的任意一种或至少两种的组合。

作为本申请优选的技术方案，所述无氧烘焙在惰性气氛下进行，氧气浓度 $<1000\text{ppm}$ ，例如 990ppm 、 900ppm 、 800ppm 、 700ppm 、 600ppm 、 500ppm 、 400ppm 、 300ppm 、 200ppm 、 100ppm 、 50ppm 、 10ppm 或 0ppm ， 0ppm 即无氧气氛，但并不仅限于列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

优选地，所述惰性气氛包括氮气、氩气或氦气中的任意一种或至少两种的组合，所述组合典型但非限制性的实例包括氮气与氩气的组合、氮气与氦气的组合或氩气与氦气的组合。

优选地，所述无氧烘焙的温度为 $200\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，例如 200°C 、 300°C 、 400°C 、 500°C 、 600°C 、 700°C 、 800°C 、 900°C 或 1000°C 等，时间为 $15\sim 48\text{h}$ ，例如 15h 、 18h 、 21h 、 24h 、 27h 、 30h 、 33h 、 36h 、 39h 、 42h 、 45h 或 48h 等，但并不仅限于列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

优选地，所述无氧烘焙后，所述除杂前，冷却至 $<50^{\circ}\text{C}$ 时，出料并进行第一破碎，得到第一前驱体颗粒，对所述第一前驱体颗粒进行除杂。

优选地，所述第一前驱体颗粒的中位粒径为 $0.5\sim 1\text{mm}$ ，例如 0.5mm 、 0.55mm 、 0.6mm 、 0.65mm 、 0.7mm 、 0.75mm 、 0.8mm 、 0.85mm 、 0.9mm 、 0.95mm 或 1mm 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

作为本申请优选的技术方案，所述除杂为液相除杂，将无氧烘焙后的生物原料在含有除杂剂的溶液中处理。

优选地，所述除杂剂包括氢氧化钠、氢氧化钾、硫酸、盐酸、磷酸或氢氟酸中的任意一种或至少两种的组合，所述组合典型但非限制性的实例包括氢氧化钠与氢氧化钾的组合、硫酸与盐酸的组合、盐酸与磷酸的组合、盐酸与氢氟酸的组合、磷酸与氢氟酸的组合或硫酸与氢氟酸的组合。

优选地，所述含有除杂剂的溶液中还有添加剂。

优选地，所述添加剂包括硫脲、尿素、乙二胺四乙酸二钠、柠檬酸、氨水或葡萄糖酸钠中的任意一种或至少两种的组合，所述组合典型但非限制性的实例包括硫脲与尿素的组合、硫脲与乙二胺四乙酸二钠的组合、柠檬酸与乙二胺四乙酸二钠的组合、氨水与尿素的组合或葡萄糖酸钠与柠檬酸的组合。

本申请优选使用除杂剂和添加剂配合产生协同作用，使得预处理后的前驱体在室温条件进一步分解，进一步分解后在材料内部留下丰富的孔隙及缺陷，此时材料处于亚稳态的结构，杂质与除杂剂之间发生置换反应，杂质呈游离态溶于水溶液中，从而进一步提升常温除杂的效果。

需要说明的是，添加剂的作用是将硬炭前体的链段结构打开，促进除杂剂的除杂效果；除杂剂的是根据材料中杂质元素的类型确定适宜的除杂剂，杂质元素可以分为碱性金属/非金属元素和酸性金属/非金属元素，经过检测得出含量较高的杂质金属/非金属元素种类，从而针对性地使用除杂剂。

优选地，所述液相除杂在转速 100~500rpm 下进行，例如 100rpm、150rpm、200rpm、250rpm、300rpm、350rpm、400rpm、450rpm 或 500rpm 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

优选地，所述液相除杂的处理时间为 3~24h，例如 3h、6h、9h、12h、15h、

18h、21h 或 24h 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

优选地，所述除杂后，所述氧化改性前，先进行洗涤直至 pH=7，烘干后再进行第二破碎。

优选地，所述烘干的温度为 80~120°C，例如 80°C、90°C、100°C、110°C 或 120°C 等，时间为 8~12h，例如 8h、9h、10h、11h 或 12h 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

优选地，所述第二破碎得到第二前驱体颗粒，对所述第二前驱体颗粒进行氧化改性，所述第二前驱体颗粒的中位粒径为 4~10 μ m，例如 4 μ m、4.5 μ m、5 μ m、5.5 μ m、6 μ m、6.5 μ m、7 μ m、7.5 μ m、8 μ m、8.5 μ m、9 μ m、9.5 μ m 或 10 μ m 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

本申请优选在无氧烘焙之后进行粗破（第一破碎），在除杂之后进行细碎（第二破碎），通过减小粒径并配合结构固化（氧化改性）可以将孔隙以及缺陷最大程度的暴露出来，通过氧化改性往材料结构中引入含氧官能团作为链段间的连接键，强度比氢键强度高，有利于后续的结构芳环化重排；而在后续的高温炭化过程中，随着温度缓慢升高，由于材料本身张力应力存在，使得材料不断回缩，达到“自我修复”效果，“修复”表面的孔隙，从而形成闭孔的结构。

作为本申请优选的技术方案，所述氧化改性的方法包括含氧烧结和/或液相氧化。

本申请进行的氧化改性的目的之一在于引入含氧官能团，当充分反应时，一部分氧分子与碳反应形成含氧官能团作活性位点，同时另一部分氧与部分碳反应生成 CO 和/或 CO₂ 使得材料表面及内部进一步形成孔隙，该孔隙有助于钠离子的储存从而提升材料的电化学性能。

优选地,所述含氧烧结的氧浓度为 10%~15%,例如 10%、10.5%、11%、11.5%、12%、12.5%、13%、13.5%、14%、14.5%或 15%等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

优选地,所述含氧烧结的温度为 400~600°C,例如 400°C、420°C、440°C、460°C、480°C、500°C、520°C、540°C、560°C、580°C或 600°C,时间为 1~5h,例如 1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h 或 5h 等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

优选地,所述液相氧化将除杂后的生物质原料在含有氧化剂的溶液中进行处理;

优选地,所述液相氧化的处理时间为 6~12h,例如 6h、6.5h、7h、7.5h、8h、8.5h、9h、9.5h、10h、10.5h、11h、11.5h 或 12h 等,处理温度为-3~5°C,例如-3°C、-2°C、-1°C、0°C、1°C、2°C、3°C、4°C或 5°C等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

作为本申请优选的技术方案,所述高温炭化的温度为 1600~1800°C,例如 1600°C、1620°C、1640°C、1660°C、1680°C、1700°C、1720°C、1740°C、1760°C、1780°C或 1800°C等,时间为 3~20h,例如 3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h、13h、14h、15h、16h、17h、18h、19h 或 20h 等,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

优选地,所述高温炭化的升温速率为 0.5~3°C/min,例如 0.5°C/min、1°C/min、1.5°C/min、2°C/min、2.5°C/min 或 3°C/min,但并不仅限于所列举的数值,上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

优选地,所述高温炭化在惰性气氛下进行。

作为本申请优选的技术方案,所述制备方法包括如下步骤:

(1) 将生物质原料置于惰性气氛中,体系内无氧或氧气浓度<1000ppm,

在 200~1000°C 下进行无氧烘焙 15~48h, 冷却至 $<50^{\circ}\text{C}$ 时, 出料并进行第一破碎, 得到毫米级的第一前驱体颗粒, 中位粒径为 0.5~1mm;

(2) 将第一前驱体颗粒与含有除杂剂和添加剂的水溶液混合, 在 100~500rpm 下搅拌 3~24h 进行液相除杂, 水洗至 $\text{pH}=7$ 后, 在 80~120°C 烘干 8~12h, 进行第二破碎, 得到微米级的第二前驱体颗粒, 中位粒径为 4~10 μm ;

(3) 将第二前驱体颗粒置于惰性气氛中, 体系内氧气浓度 10%~15%, 在 400~600°C 下进行含氧烧结 15~48h, 降温至室温后, 得到第三前驱体颗粒;

或, 将第二前驱体颗粒与含有氧化剂的水溶液混合, 在 $-3\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下搅拌处理 6~12h, 干燥后得到第三前驱体颗粒;

(4) 在惰性气体保护下, 以 0.5~3°C/min 的速率升温, 将第三前驱体颗粒于 1600~1800°C 下进行高温炭化处理 3~20h, 降温至室温后, 得到生物质基硬碳材料。

第二方面, 本申请实施例提供了一种生物质基硬碳材料, 使用第一方面所述的制备方法得到。

优选地, 所述硬碳材料的灰分含量 $<0.5\text{wt}\%$, 例如 0.45wt%、0.40wt%、0.35wt%、0.30wt%、0.25wt%、0.20wt%、0.15wt%、0.10wt%、0.05wt% 或 0.01wt% 等, 但并不仅限于所列举的数值, 上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

优选地, 所述硬碳材料的孔径大小为 0.5~20nm, 例如 0.5nm、1nm、3nm、5nm、7nm、9nm、10nm、12nm、14nm、16nm、18nm 或 20nm 等, 但并不仅限于所列举的数值, 上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

优选地, 所述硬碳材料的真密度为 1.3~2.0g/cm³, 例如 1.3g/cm³、1.4g/cm³、1.5g/cm³、1.6g/cm³、1.7g/cm³、1.8g/cm³、1.9g/cm³ 或 2.0g/cm³ 等, 但并不仅限于所列举的数值, 上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

优选地，所述硬碳材料的比表面积 $<5\text{g/m}^2$ ，例如 4.8g/m^2 、 4.5g/m^2 、 4g/m^2 、 3.5g/m^2 、 3g/m^2 、 2.5g/m^2 、 2g/m^2 、 1.5g/m^2 、 1g/m^2 、 0.5g/m^2 或 0.1g/m^2 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

第三方面，本申请实施例提供了一种负极极片，含有第二方面所述的生物质基硬碳材料。

第四方面，本申请实施例提供了一种电池，含有第三方面所述的负极极片。

与相关技术方案相比，本申请实施例至少具有以下有益效果：

(1) 本申请实施例通过先依次进行无氧烘焙与除杂，使得生物质原料中的木质素及纤维素等破坏，在内部留下孔隙及缺陷，使材料处于亚稳态结构，以暴露杂质，进而可以选择在常温下实现除杂，且除杂效果优异，所得生物质基硬碳的杂质含量低，灰分可降至 $0.5\text{wt}\%$ 以下，且具有无序的层间结构，有利于钠离子的嵌入/脱出，可表现出较高的可逆容量和首效性能；

(2) 本申请实施例使用除杂剂和添加剂配合产生协同作用，使得预处理后的前驱体在室温条件进一步分解，进一步分解后在材料内部留下丰富的孔隙及缺陷，此时材料处于亚稳态的结构，杂质与除杂剂之间发生置换反应，杂质呈游离态溶于水溶液中，从而进一步提升常温除杂的效果；

(3) 本申请实施例在无氧烘焙之后进行粗破（第一破碎），在除杂之后进行细碎（第二破碎），通过减小粒径并进行结构固化可以将孔隙以及缺陷最大程度地暴露出来，在后续的高温炭化过程中，随着温度缓慢升高，由于材料本身张力应力存在，使得材料不断回缩，达到“自我修复”效果，“修复”表面的孔隙，从而形成闭孔的结构；

(4) 本申请实施例通过氧化改性引入含氧官能团，当充分反应时，一部分氧分子与碳反应形成含氧官能团作活性位点，同时另一部分氧与部分碳反应生

成 CO 和/或 CO₂ 使得材料表面及内部进一步形成孔隙，该孔隙有助于钠离子的储存从而提升材料的电化学性能；

(5) 本申请实施例所述的制备方法对生物质原料的适用性十分广泛，成本低，对于硬碳负极材料在工业上的应用具有现实意义。

在阅读并理解了附图和详细描述后，可以明白其他方面。

附图说明

附图用来提供对本文技术方案的进一步理解，并且构成说明书的一部分，与本申请的实施例一起用于解释本文的技术方案，并不构成对本文技术方案的限制。

图 1 是实施例 1 所得第一前驱体颗粒的 SEM 图；

图 2 是实施例 1 所得生物质基硬碳材料的 SEM 图；

图 3 是实施例 1 所得生物质基硬碳材料的充放电曲线图；

图 4 是实施例 1 所得生物质基硬碳材料 XRD 图。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。

本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

实施例 1

本实施例提供了一种生物质基硬碳材料，通过如下方法制得：

(1) 将 1kg 的竹屑置于氮气气氛下，氧浓度低于 200ppm，升温至 400°C，处理 12h，冷却至 50°C 以下出料，利用颚式破碎机，破碎至中位粒度为 1mm，得到第一前驱体颗粒；

(2) 将步骤 (1) 得到的第一前驱体颗粒，置于搅拌釜中，以 22:4:74 的质

量配比依次加入氢氧化钠、葡萄糖酸钠及水，室温搅拌 3h，洗至中性，烘干，利用气流磨破碎至中位粒度为 5 μ m，得到第二前驱体颗粒；

(3) 将步骤(2)的第二前驱体颗粒置于氮气气氛中，氧浓度控制在 8%，5°C/min 内快速升温至 800°C，处理 6h，引入含氧官能团，得到第三前驱体颗粒

(4) 在氩气条件下，将步骤(3)得到的第三前驱体颗粒进行高温闭孔处理，2°C/min 升温至 1700°C，保温 8h，降温至室温，即可得到内部带有孔隙结构的生物质基硬炭材料。

图 1 及图 2 分别是实施例 1 所得第一前驱体颗粒和高温段烧结后所得生物质基硬碳材料的 SEM 图，由图中可以看出第一前驱体颗粒表面含有大量的颗粒杂质存在，经除杂炭化后得到的生物质基硬碳材料表面光滑，炭化后颗粒尺寸明显减小；图 3 是实施例 1 所得生物质基硬碳材料的充放电曲线图，由图中可以看出生物质基硬碳的电化学性能：首充 334.43mAh/g，首充 88.65%，图 4 是实施例 1 所得生物质基硬碳材料 XRD 图，由图中可以看出硬碳材料无杂质，且通过计算晶格间距在 3.8nm 左右。

实施例 2

本实施例提供了一种生物质基硬碳材料，通过如下方法制得：

(1) 将 1kg 的松木屑置于氮气气氛下，氧浓度低于 200ppm，升温至 250°C，处理 48h，冷却至 50°C 以下出料，利用颚式破碎机，破碎至中位粒度为 1mm，得到第一前驱体颗粒；

(2) 将步骤(1)得到的第一前驱体颗粒，置于搅拌釜中，以 12:7:81 的质量配比依次加入氢氧化钠、硫脲及水，室温搅拌 3h，洗至中性，烘干，利用气流磨破碎至中位粒度为 5 μ m，得到第二前驱体颗粒；

(3) 将步骤(2)的第二前驱体颗粒置于氮气气氛中，氧浓度控制在 8%，

5°C/min 内快速升温至 800°C，处理 6h，引入含氧官能团，得到第三前驱体颗粒

(4) 在氩气条件下，将步骤 (3) 得到的第三前驱体颗粒进行高温闭孔处理，2°C/min 升温至 1700°C，保温 8h，降温至室温，即可得到内部带有孔隙结构的生物质基硬炭材料。

实施例 3

本实施例提供了一种生物质基硬碳材料，通过如下方法制得：

(1) 将 1kg 的白杨木屑置于氮气气氛下，氧浓度低于 200ppm，升温至 600°C，处理 28h，冷却至 50°C 以下出料，利用颚式破碎机，破碎至中位粒度为 1mm，得到第一前驱体颗粒；

(2) 将步骤 (1) 得到的第一前驱体颗粒，置于含有 20%HF 的搅拌釜中，室温搅拌 3h，洗至中性，烘干，利用气流磨破碎至中位粒度为 5 μ m，得到第二前驱体颗粒；

(3) 将步骤 (2) 的第二前驱体颗粒置于 500mL 的磷酸:硫酸摩尔比为 3:1 的混合溶液中，在 0~3°C 温度下，用搅拌器搅拌，隔两分钟加入 3g 高锰酸钾，分批共加入 60g，搅拌处理 6h，最后加入 100mL 的过氧化氢，搅拌处理 12h，洗至中性，引入含氧官能团，干燥后，得到第三前驱体颗粒；

(4) 在氩气条件下，将步骤 (3) 得到的第三前驱体颗粒进行高温闭孔处理，2°C/min 升温至 1600°C，保温 8h，降温至室温，即可得到内部带有孔隙结构的生物质基硬炭材料。

实施例 4

本实施例提供了一种生物质基硬碳材料，所述生物质基硬碳材料的制备方法的步骤 (3) 为：

将步骤 (2) 的第二前驱体颗粒置于 500mL 的磷酸:硫酸摩尔比为 3:1 的混

合溶液中，在 0~3°C 温度下，用搅拌器搅拌，隔两分钟加入 3g 高锰酸钾，分批共加入 60g，搅拌处理 6h，最后加入 100mL 的过氧化氢，搅拌处理 12h，洗至中性，引入含氧官能团，干燥后，得到第三前驱体颗粒；

除此之外，其他条件与实施例 2 完全相同。

实施例 5

本实施例提供了一种生物质基硬碳材料，所述生物质基硬碳材料的制备方法步骤（2）中使用尿素替换硫脲，除此之外，其他条件与实施例 2 完全相同。

实施例 6

本实施例提供了一种生物质基硬碳材料，所述生物质基硬碳材料的制备方法步骤（2）中使用乙二胺四乙酸二钠替换硫脲，除此之外，其他条件与实施例 2 完全相同。

实施例 7

本实施例提供了一种生物质基硬碳材料，所述生物质基硬碳材料的制备方法步骤（2）中使用氨水替换硫脲，除此之外，其他条件与实施例 2 完全相同。

实施例 8

本实施例提供了一种生物质基硬碳材料，所述生物质基硬碳材料的制备方法步骤（2）中使用葡萄糖酸钠替换硫脲，除此之外，其他条件与实施例 2 完全相同。

对比例 1

本对比例提供了一种生物质基硬碳材料，通过如下方法制得：

（1）将 1kg 的竹屑置于氩气气氛下，氧浓度低于 200ppm，5°C/min 升温至 1600°C，保温 10h，降温至室温，冷却需冷却至 50°C 以下出料；

（2）将步骤（1）得到的样品利用气流磨将的中位粒度将至 5 μ m，即可得

到生物质基硬碳材料。

对比例 2

本对比例提供了一种生物质基硬碳材料，所述生物质基硬碳材料的制备方法不进行步骤（2），直接使步骤（1）中得到的第一前驱体颗粒进行步骤（3），除此之外，其他条件与实施例 2 完全相同。

对比例 3

本对比例提供了一种生物质基硬碳材料，所述生物质基硬碳材料的制备方法不进行步骤（3），直接使步骤（2）中得到的第二前驱体颗粒进行步骤（4），除此之外，其他条件与实施例 2 完全相同。

对比例 4

本对比例提供了一种生物质基硬碳材料，所述生物质硬碳材料的制备方法
与实施例 2 的区别为，依次进行无氧烘焙、氧化改性、除杂及高温碳化，所述
制备方法如下：

（1）将 1kg 的椰壳置于氮气气氛下，氧浓度低于 200ppm，升温至 250℃，
处理 48h，冷却至 50℃以下出料，利用颚式破碎机，破碎至中位粒度为 1mm，
得到第一前驱体颗粒；

（2）将步骤（1）得到的第一前驱体颗粒置于氮气气氛中，氧浓度控制在
8%，5℃/min 内快速升温至 800℃，处理 6h，引入含氧官能团，利用气流磨破
碎至中位粒度为 5μm，得到第二前驱体颗粒；

（3）将步骤（2）的第二前驱体颗粒置于搅拌釜中，以 12:7:81 的质量配比
依次加入氢氧化钠、硫脲及水，室温搅拌 3h，洗至中性，烘干，得到第三前驱
体颗粒；

（4）在氩气条件下，将步骤（3）得到的第三前驱体颗粒进行高温闭孔处

理，2°C/min 升温至 1700°C，保温 8h，降温至室温，即可得到生物质基硬炭材料。

对比例 5

本对比例提供了一种生物质基硬碳材料，所述生物质硬碳材料的制备方法
与实施例 2 的区别为，依次进行无氧烘焙、氧化改性、高温碳化及除杂，所述
制备方法如下：

(1) 将 1kg 的椰壳置于氮气气氛下，氧浓度低于 200ppm，升温至 250°C，
处理 48h，冷却至 50°C 以下出料，利用颚式破碎机，破碎至中位粒度为 1mm，
得到第一前驱体颗粒；

(2) 将步骤 (1) 得到的第一前驱体颗粒置于氮气气氛中，氧浓度控制在
8%，5°C/min 内快速升温至 800°C，处理 6h，引入含氧官能团，利用气流磨破
碎至中位粒度为 5 μ m，得到第二前驱体颗粒；

(3) 在氩气条件下，将步骤 (2) 的第二前驱体颗粒进行高温闭孔处理，
2°C/min 升温至 1700°C，保温 8h，降温至室温，得到第三前驱体颗粒；

(4) 将步骤 (3) 得到的第三前驱体颗粒置于搅拌釜中，以 12:7:81 的质量
配比依次加入氢氧化钠、硫脲及水，室温搅拌 3h，洗至中性，烘干，即可得到
生物质基硬炭材料。

通过国标方法 GB/T 17664-1999 测试实施例与对比例所得硬碳材料的灰分
含量，结果记录于表 1；

将实施例与对比例所得硬碳材料，与羧甲基纤维素钠、super P 导电剂、聚
合物粘接剂以 95:2:1:2 的配比溶于去离子水中配成浆料，然后涂布在铜箔上，极
片放于干燥箱中在 80°C 下干燥 4~10h 得到硬碳负极极片。最后在充满氩气气氛

的手套箱中组装扣式电池，所用电解液为 NaClO₄ 溶于体积比为 1:1 的碳酸乙烯酯和碳酸丙烯酯制成；钠金属箔作为对电极和参比电极；通过电化学工作站等设备测试电化学性能，结果记录于表 1。

表 1

组别	灰分 含量 (wt%)	炭化前 比表面积 (m ² /g)	炭化后 比表面积 (m ² /g)	首次充电 比容量 (mAh/g)	首次充放电 效率 (%)
实施例 1	0.21	198	2.34	334.43	88.65
实施例 2	0.18	174	3.56	328	89.93
实施例 3	0.16	235	3.19	324	89.9
实施例 4	0.89	264	8.71	317.26	86.7
实施例 5	0.68	256	3.14	326	88.6
实施例 6	0.58	265	3.67	325	88.4
实施例 7	0.64	248	3.13	326	88.9
实施例 8	0.88	258	3.68	324	87.8
对比例 1	22.3	333	97	185.6	56.9
对比例 2	11.56	318	33	255	66.8
对比例 3	0.53	154	2.84	292	88.7
对比例 4	10.56	123	68	265	67.8
对比例 5	18.7	208	104	228	43.4

由表 1 可知：

实施例中制备的生物质基硬碳样品的比表面积较对比例 1 要小，实施例的中温处理后样品的比表面积比高温炭化后的比表面积要大，只是因为将温度迅速提高至中温阶段，使材料中的结构快速重排，由于温度变化较快，分子量运动越来越快，使得结构间的连接逐渐凌乱，大量的孔隙和缺陷暴露出来；随着进一步温度缓慢升高，以及催化气体的存在，杂质元素会被去除，由于温度的变化，材料本身张力应力存在，使得材料不断回缩，达到“自我修复”效果，“修复”表面的孔隙，而不影响内部孔隙结构的形成，缩小了比表面积。

实施例中制备得到硬炭产品的电化学性能比对比例 1 要好，这是由于高温催化炭化过程中一方面使材料内部含有的杂质被催化挥发，另一方面材料进行

了结构重排，可自行修复了表面的缺陷，使材料形成闭孔，比表面积缩小，形成 SEI 的钠离子减少，从而提升了材料的容量和首效。

实施例 2 的电化学性能优于实施例 4 的电化学性能，这是实施例 4 因为液相氧化是在溶液中进行的，除了氧化剂对材料的作用以外，在强氧化剂的作用下，水溶液对材料的结构也有影响，导致物料比表面积过大，内部孔隙丰富，导致材料无法通过自身张力回缩闭孔，导致性能与实施例 2 有差异。

实施例 2 的电化学性能优于对比例 2、3，由于对比例 2 物料没有除杂对物料的容量以及首效的影响很大，杂质的存在导致材料的含碳率低，未处理的 Si 等杂质与碳发生反应生成 SiC，使材料结构发生异变，很难实现优异的储能性能；对比例 3 的物料经过除杂，性能相对优异，由于对比例 3 的孔隙均为天然孔隙，储能有限，相对于实施例 2 容量存在较大差异。

实施例 2 的电化学性能优于对比例 4、5，对比例调整工序顺序，使材料达不到除杂的效果，杂质的存在导致材料的含碳率低，未处理的 Si 等杂质与碳发生反应生成 SiC，使材料结构发生异变，很难实现优异的储能性能。

本申请通过上述实施例来说明本申请的详细结构特征，但本申请并不局限于上述详细结构特征，即不意味着本申请必须依赖上述详细结构特征才能实施。所属技术领域的技术人员应该明了，对本申请的任何改进，对本申请所选用部件的等效替换以及辅助部件的增加、具体方式的选择等，均落在本申请的保护范围和公开范围之内。

以上详细描述了本申请的优选实施方式，但是，本申请并不限于上述实施方式中的具体细节，在本申请的技术构思范围内，可以对本申请的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本申请的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，

在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本申请对各种可能的组合方式不再另行说明。

此外，本申请的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本申请的思想，其同样应当视为本申请所公开的内容。

权 利 要 求 书

1. 一种生物质基硬碳材料的制备方法，其包括如下步骤：

将生物质原料依次进行无氧烘焙、除杂、氧化改性及高温炭化，得到生物质基硬碳材料。

2. 根据权利要求 1 所述的制备方法，其中，所述生物质原料包括白杨木屑、松木屑、荔枝木屑、椰壳、竹屑、棉花或小麦秸秆中的任意一种或至少两种的组合。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的制备方法，其中，所述无氧烘焙在惰性气氛下进行，氧气浓度 $<1000\text{ppm}$ 。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的制备方法，其中，所述惰性气氛包括氮气、氩气或氦气中的任意一种或至少两种的组合。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的制备方法，其中，所述无氧烘焙的温度为 $200\sim 1000^{\circ}\text{C}$ ，时间为 $15\sim 48\text{h}$ ；

优选地，所述无氧烘焙后，所述除杂前，冷却至 $<50^{\circ}\text{C}$ 时，出料并进行第一破碎，得到第一前驱体颗粒，对所述第一前驱体颗粒进行除杂；

优选地，所述第一前驱体颗粒的中位粒径为 $0.5\sim 1\text{mm}$ 。

6. 根据权利要求 1-5 任意一项所述的制备方法，其中，所述除杂为液相除杂，将无氧烘焙后的生物质原料在含有除杂剂的溶液中进行处理。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其中，所述除杂剂包括氢氧化钠、氢氧化钾、硫酸、盐酸、磷酸或氢氟酸中的任意一种或至少两种的组合；

优选地，所述含有除杂剂的溶液中还有添加剂；

优选地，所述添加剂包括硫脲、尿素、乙二胺四乙酸二钠、柠檬酸、氨水或葡萄糖酸钠中的任意一种或至少两种的组合。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的制备方法，其中，所述液相除杂在转速

100~500rpm 下进行；

优选地，所述液相除杂的处理时间为 3~24h。

9. 根据权利要求 1-8 任意一项所述的制备方法，其中，所述除杂后，所述氧化改性前，先进行洗涤直至 pH=7，烘干后再进行第二破碎；

优选地，所述烘干的温度为 80~120°C，时间为 8~12h；

优选地，所述第二破碎得到第二前驱体颗粒，对所述第二前驱体颗粒进行氧化改性，所述第二前驱体颗粒的中位粒径为 4~10 μ m。

10. 根据权利要求 1-9 任意一项所述的制备方法，其中，所述氧化改性的方法包括含氧烧结和/或液相氧化；

优选地，所述含氧烧结的氧浓度为 10%~15%；

优选地，所述含氧烧结的温度为 400~600°C，时间为 1~5h；

优选地，所述液相氧化将除杂后的生物质原料在含有氧化剂的溶液中处理；

优选地，所述液相氧化的处理时间为 6~12h，处理温度为-3~5°C。

11. 根据权利要求 1-10 任意一项所述的制备方法，其中，所述高温炭化的温度为 1600~1800°C，时间为 3~20h；

优选地，所述高温炭化的升温速率为 0.5~3°C/min；

优选地，所述高温炭化在惰性气氛下进行。

12. 根据权利要求 1-11 任意一项所述的制备方法，其包括如下步骤：

(1) 将生物质原料置于惰性气氛中，体系内无氧或氧气浓度<1000ppm，在 200~1000°C下进行无氧烘焙 15~48h，冷却至<50°C时，出料并进行第一破碎，得到毫米级的第一前驱体颗粒，中位粒径为 0.5~1mm；

(2) 将第一前驱体颗粒与含有除杂剂和添加剂的水溶液混合，在 100~500rpm 下搅拌 3~24h 进行液相除杂，水洗至 pH=7 后，在 80~120°C烘干

8~12h, 进行第二破碎, 得到微米级的第二前驱体颗粒, 中位粒径为 4~10 μm ;

(3) 将第二前驱体颗粒置于惰性气氛中, 体系内氧气浓度 10%~15%, 在 400~600 $^{\circ}\text{C}$ 下进行含氧烧结 15~48h, 降温至室温后, 得到第三前驱体颗粒;

或, 将第二前驱体颗粒与含有氧化剂的水溶液混合, 在 -3~5 $^{\circ}\text{C}$ 下搅拌处理 6~12h, 干燥后得到第三前驱体颗粒;

(4) 在惰性气体保护下, 以 0.5~3 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的速率升温, 将第三前驱体颗粒于 1600~1800 $^{\circ}\text{C}$ 下进行高温炭化处理 3~20h, 降温至室温后, 得到生物质基硬碳材料。

13. 一种生物质基硬碳材料, 其使用权利要求 1-12 任意一项所述的制备方法得到;

优选地, 所述硬碳材料的灰分含量 $\leq 0.5\text{wt}\%$;

优选地, 所述硬碳材料的孔径大小为 0.5~20nm;

优选地, 所述硬碳材料的真密度为 1.3~2.0 g/cm^3 ;

优选地, 所述硬碳材料的比表面积 $\leq 5\text{g}/\text{m}^2$ 。

14. 一种负极极片, 其含有权利要求 13 所述的生物质基硬碳材料。

15. 一种电池, 其含有权利要求 14 所述的负极极片。

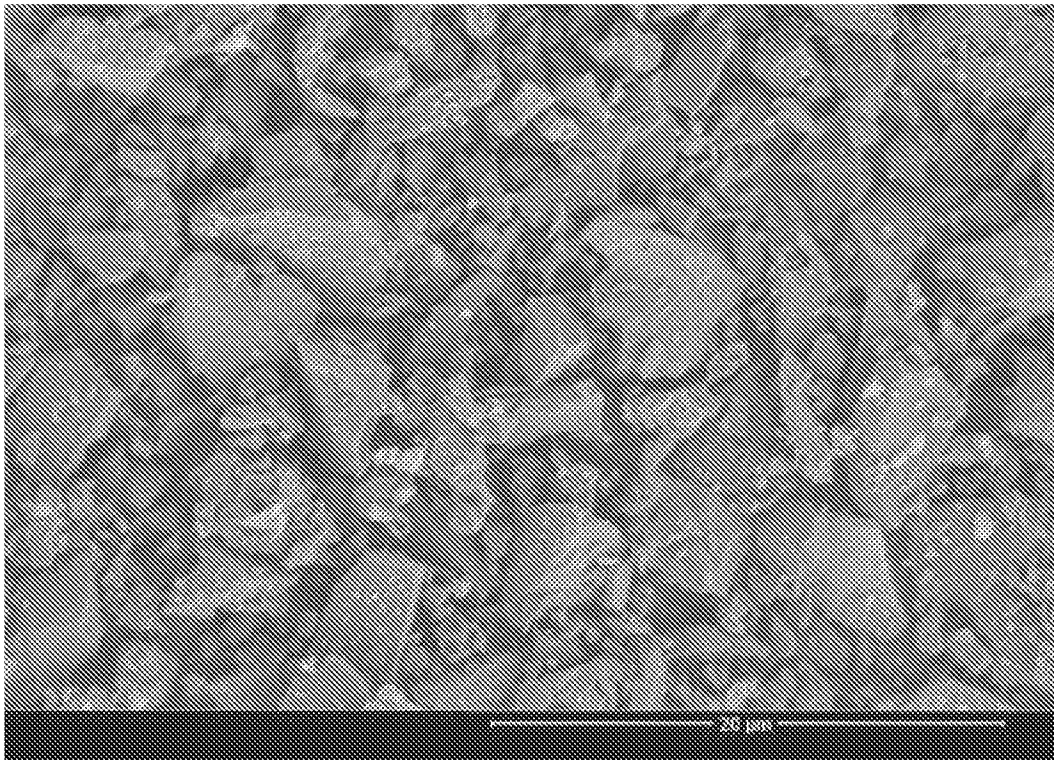


图 1

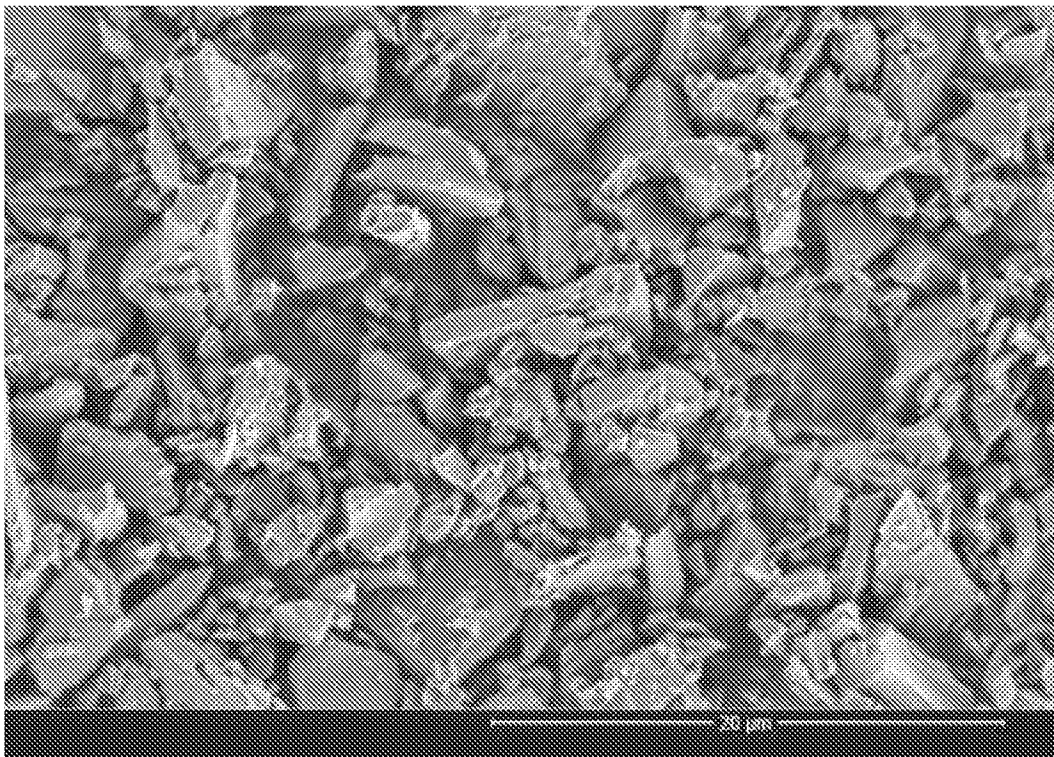


图 2

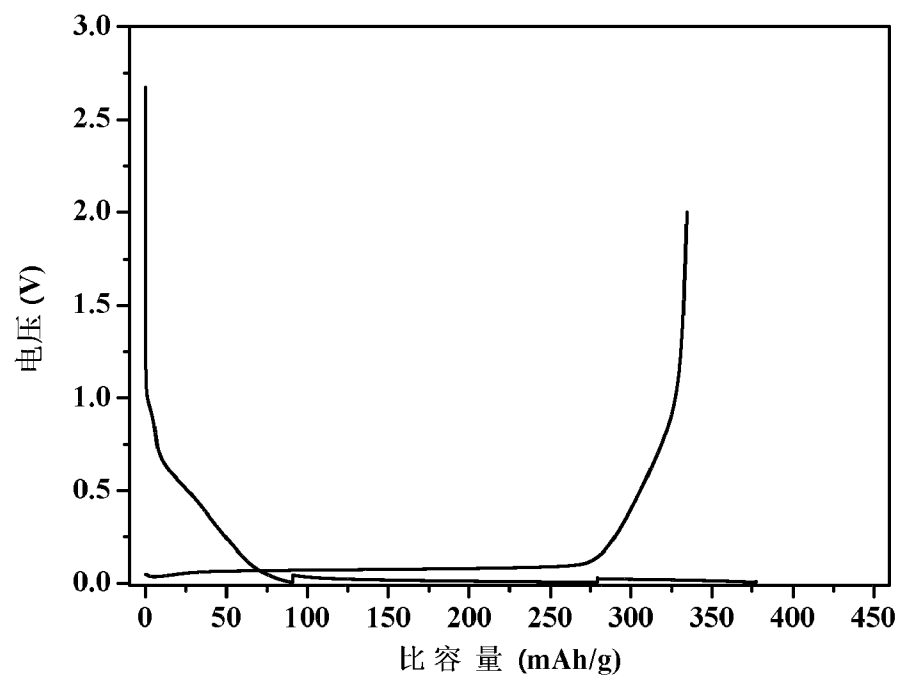


图 3

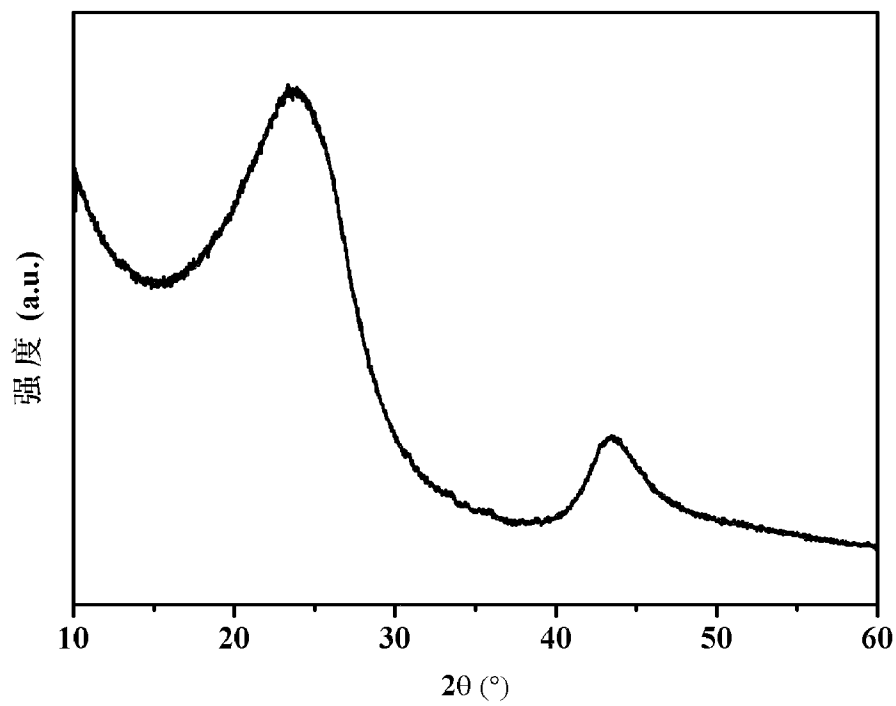


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/121592

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C01B32/05(2017.01)i; H01M4/583(2010.01)i; H01M10/054(2010.01)i; H01M4/58(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)

IPC: 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, DWPI: 掺氧, 含氧, 氧含量, 氧化, 有氧, 无氧, 惰性, 烘焙, 焙烧, 破碎, 粉碎, 颗粒, 除杂, 炭化, 碳化, 硬碳, 生物质, Oxygen-doped, Oxygen-containing, Oxygen content, Oxidation, Aerobic, Oxygen-free, Inert, Baking, Firing, Crushing, Particle, Declutter, Carbonization, Hard carbon, Biomass

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 115417397 A (JINGHE NEW CITY SHAANXI COAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE NEW ENERGY MATERIALS CO., LTD.) 02 December 2022 (2022-12-02) description, paragraph [0036]	1-15
Y	CN 116265392 A (TAIYUAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 20 June 2023 (2023-06-20) claim 1, and description, paragraph 110	1-15
Y	CN 116253306 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 13 June 2023 (2023-06-13) description, paragraphs 11-13	10
A	CN 116514105 A (JIANGSU YAONING NEW ENERGY INNOVATION TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 August 2023 (2023-08-01) entire document	1-15
A	CN 116724411 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 08 September 2023 (2023-09-08) entire document	1-15



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

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 November 2023

Date of mailing of the international search report

15 December 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/121592

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 114702022 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 05 July 2022 (2022-07-05) entire document	1-15
A	CN 116692858 A (HUBEI WANRUN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 September 2023 (2023-09-05) entire document	1-15
A	CN 116553514 A (UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA) 08 August 2023 (2023-08-08) entire document	1-15
A	CN 113666356 A (FUDAN UNIVERSITY) 19 November 2021 (2021-11-19) entire document	1-15
A	WO 2023123300 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 July 2023 (2023-07-06) entire document	1-15
A	CN 116761776 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 15 September 2023 (2023-09-15) entire document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/121592

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115417397	A	02 December 2022	None			
CN	116265392	A	20 June 2023	None			
CN	116253306	A	13 June 2023	None			
CN	116514105	A	01 August 2023	None			
CN	116724411	A	08 September 2023	None			
CN	114702022	A	05 July 2022	CN	114702022	B	12 September 2023
CN	116692858	A	05 September 2023	None			
CN	116553514	A	08 August 2023	None			
CN	113666356	A	19 November 2021	None			
WO	2023123300	A1	06 July 2023	KR	20230106158	A	12 July 2023
				EP	4276954	A1	15 November 2023
CN	116761776	A	15 September 2023	None			

A. 主题的分类 C01B32/05(2017.01)i; H01M4/583(2010.01)i; H01M10/054(2010.01)i; H01M4/58(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) IPC: C01B 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)) CNTXT,ENTXTC,ENTXT,VEN,DWPI: 掺氧,含氧,氧含量,氧化,有氧,无氧,惰性,烘焙,焙烧,破碎,粉碎,颗粒,除杂,炭化,碳化,硬碳,生物质,Oxygen-doped,Oxygen-containing,Oxygen content,Oxidation,Aerobic,Oxygen-free,Inert,Baking,Firing,Crushing,Particle,Declutter,Carbonization,Hard carbon,Biomass		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 115417397 A (泾河新城陕煤技术研究院新能源材料有限公司) 2022年12月2日 (2022 - 12 - 02) 说明书第36段	1-15
Y	CN 116265392 A (太原理工大学) 2023年6月20日 (2023 - 06 - 20) 权利要求1, 说明书第110段	1-15
Y	CN 116253306 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2023年6月13日 (2023 - 06 - 13) 说明书第11-13段	10
A	CN 116514105 A (江苏耀宁新能源创新科技有限公司) 2023年8月1日 (2023 - 08 - 01) 全文	1-15
A	CN 116724411 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2023年9月8日 (2023 - 09 - 08) 全文	1-15
A	CN 114702022 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2022年7月5日 (2022 - 07 - 05) 全文	1-15
☒ 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2023年11月30日		国际检索报告邮寄日期 2023年12月15日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 蒋一征 电话号码 (+86) 027-59371515

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 116692858 A (湖北万润新能源科技股份有限公司) 2023年9月5日 (2023 - 09 - 05) 全文	1-15
A	CN 116553514 A (中国科学技术大学) 2023年8月8日 (2023 - 08 - 08) 全文	1-15
A	CN 113666356 A (复旦大学) 2021年11月19日 (2021 - 11 - 19) 全文	1-15
A	WO 2023123300 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO LTD) 2023年7月6日 (2023 - 07 - 06) 全文	1-15
A	CN 116761776 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2023年9月15日 (2023 - 09 - 15) 全文	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/121592

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	115417397	A	2022年12月2日	无	
CN	116265392	A	2023年6月20日	无	
CN	116253306	A	2023年6月13日	无	
CN	116514105	A	2023年8月1日	无	
CN	116724411	A	2023年9月8日	无	
CN	114702022	A	2022年7月5日	CN 114702022	B 2023年9月12日
CN	116692858	A	2023年9月5日	无	
CN	116553514	A	2023年8月8日	无	
CN	113666356	A	2021年11月19日	无	
WO	2023123300	A1	2023年7月6日	KR 20230106158	A 2023年7月12日
				EP 4276954	A1 2023年11月15日
CN	116761776	A	2023年9月15日	无	