

(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
2024 年 4 月 4 日 (04.04.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/067231 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/136 (2010.01) **H01M 4/62** (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01) **H01M 10/0525** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/119599

(22) 国际申请日: 2023 年 9 月 19 日 (19.09.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202211195629.7 2022年9月29日 (29.09.2022) CN

(71) 申请人: 比亚迪股份有限公司 (**BYD COMPANY LIMITED**) [CN/CN]; 中国广东省深圳市坪山区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。

(72) 发明人: 黄腾 (**HUANG, Teng**); 中国广东省深圳市坪山区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。胡瑜磊 (**HU, Yulei**); 中国广东省深圳市坪山区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。许占 (**XU, Zhan**); 中国广东省深圳市坪山区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。袁晓涛 (**YUAN, Xiaotao**); 中国广东省深圳市坪山区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。何科峰 (**HE, Kefeng**); 中国广东省深圳市坪山区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。

(74) 代理人: 深圳众鼎专利商标代理事务所 (普通合伙) (**SHENZHEN ZHONGDING INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY**); 中国广东省深圳市罗湖区笋岗东路3012号中民时代广场A座7楼705, Guangdong 518000 (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))。

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE PLATE AND LITHIUM-ION BATTERY

(54) 发明名称: 一种正极片及锂离子电池

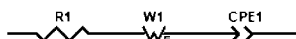


图 1

(57) Abstract: A positive electrode plate, comprising a positive electrode material layer. The positive electrode material layer comprises a positive electrode active material and a conductive agent, wherein the positive electrode active material is selected from lithium iron phosphate materials, and the conductive agent comprises carbon black. The positive electrode material layer satisfies the following condition: $3.2\% \leq 100 \times x \cdot a / (\tau \cdot \epsilon) \leq 30.0\%$. In addition, further disclosed is a lithium-ion battery comprising the positive electrode plate.

(57) 摘要: 一种正极片, 包括正极材料层, 所述正极材料层包括正极活性材料和导电剂, 所述正极活性材料选自磷酸铁锂类材料, 所述导电剂包括有炭黑, 所述正极材料层满足以下条件: $3.2\% \leq 100 \times x \cdot a / (\tau \cdot \epsilon) \leq 30.0\%$ 。同时, 还公开了包括上述正极片的锂离子电池。



WO 2024/067231 A1

一种正极片及锂离子电池

本申请要求于 2022 年 9 月 29 日提交中国专利局、申请号为 202211195629.7、申请名称为“一种正极片及锂离子电池”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

本申请属于二次电池技术领域，具体涉及一种正极片及锂离子电池。

背景技术

受结构限制，磷酸铁锂材料自身的电子导电率很低，限制了其在锂离子电池中的发挥。目前在磷酸铁锂电极中都会选择加入导电剂，导电剂的首要作用是提高电子电导率，导电剂在活性物质之间、活性物质与集流体之间起到收集微电流的作用以减小电极的接触电阻，提高锂电池中电子的迁移速率，降低电池极化。此外，导电剂也可以提高极片加工性，促进电解液对极片的浸润，对应电极液相扩散阻抗的变化。但是对于需要加入何种导电剂以及导电剂的加入量，并没有普适的规则。传统的电极，导电剂的使用过于单一，导电剂与导电剂之间搭配难以形成比较高效的导电网络。同一种导电剂配方往往会应用在不同的电极中，对于不同电极材料来说，采用同种导电剂配方往往得到不同的作用，因此，现有导电剂添加配比不能充分发挥电极性能。

发明内容

针对现有磷酸铁锂电池存在由导电剂构建的导电网络性能不足的问题，本申请提供了一种正极片及锂离子电池。

本申请解决上述技术问题所采用的技术方案如下：

一方面，本申请提供了一种正极片，包括：

正极材料层，所述正极材料层包括：

正极活性材料，选自磷酸铁锂类材料；和

导电剂，所述导电剂包括炭黑；

所述正极材料层满足以下条件：

$$3.2\% \leq 100 * x * a / (\tau / \varepsilon) \leq 30.0\%$$

其中， x 为所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比；

a 为以所述正极活性材料为 100% 计所述导电剂的重量百分比；

τ 为所述正极材料层的电极曲折度；

ε 为所述正极材料层的孔隙率。

可选的，所述正极材料层满足以下条件：

$$3.5\% \leq 100 * x * a / (\tau / \varepsilon) \leq 15\%。$$

可选的，所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为 30%~100%。

可选的，所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为 40%~70%。

可选的，以所述正极活性材料为 100% 计导电剂的重量百分比 a 为 0.5%~2.5%。

可选的，以所述正极活性材料为 100% 计导电剂的重量百分比 a 为 0.75%~1.5%。

可选的，所述正极材料层的电极曲折度 τ 为 1.5~3.5。

可选的，所述正极材料层的电极曲折度 τ 为 2.5~3.2。

可选的，所述正极材料层的孔隙率 ε 为 10%~40%。

可选的，所述正极材料层的孔隙率 ε 为 15%~30%。

可选的，所述炭黑的平均粒径为 20-100 nm。

可选的，所述导电剂还包括碳纳米管和石墨烯中的一种或多种。

可选的，所述碳纳米管的平均直径为 2-60nm，平均长度为 1-15 μm ；所述石墨烯的平均厚度为 1-100 nm，平均长度为 0.2-20 μm ，平均宽度为 0.2-20 μm 。

可选的，所述正极材料层为单层结构。

可选的，所述正极材料层包括多层正极涂层，所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为多层正极涂层中炭黑质量总和与导电剂质量总和的百分比。

可选的，所述正极片还包括有集流体，所述正极材料层设置于所述集流体上，沿远离所述集流体的方向，多层所述正极涂层的炭黑含量逐层增大，多层所述正极涂层的其他添加剂含量逐层降低。

另一方面，本申请提供了一种锂离子电池，包括如上所述的正极片。

根据本申请提供的正极片，发明人基于磷酸铁锂电池的正极体系，通过大量试验对导电剂的使用规则，即对导电剂的添加比例与电极结构之间的交互关系进行了试验，发现：控制所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 、以所述正

极活性材料为 100%计所述导电剂的重量百分比 a 、所述正极材料层的电极曲折度 τ 和所述正极材料层的孔隙率 ε 满足关系式 $3.2\% \leq 100 \times x \times a / (\tau / \varepsilon) \leq 30.0\%$ 的限定，能够使正极材料层本身的物理性质与导电网络的构建相关联，有效优化正极材料层的液相扩散阻抗以及电子传导性能，提升正极片的动力学性能。

附图说明

图 1 是本申请提供的等效电路图。

具体实施方式

为了使本申请所解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本申请进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

在本申请的描述中，“磷酸铁锂类材料”指代含有磷酸铁锂的正极活性材料，在一些情况下，所述磷酸铁锂的表面还包括有碳包覆层以形成所述正极活性材料。

在本申请的描述中，“所述炭黑的平均粒径”扫描电镜图片测量 300 个炭黑，由 300 个炭黑的粒径取平均值得出。

在本申请的描述中，“所述碳纳米管的平均长度”、“所述碳纳米管的平均直径”均由扫描电镜图片测量 300 个碳纳米管后取平均值得出。

“所述石墨烯的平均厚度”、“所述石墨烯的平均长度”和“所述石墨烯的平均厚度”由扫描电镜图片测量 300 个石墨烯，“所述石墨烯的平均厚度”由石墨烯的厚度取平均值得出，“所述石墨烯的平均长度”由石墨烯的最长径取平均值得出，所述石墨烯的最长径即所述石墨烯表面相距最远的两点之间的距离，“所述石墨烯的平均宽度”由石墨烯与最长径垂直的方向的最大宽度取平均值得出，所述石墨烯与最长径垂直的方向的最大宽度指的是所述石墨烯在与所述最长径垂直方向上的宽度的最大值。

本申请实施例提供了一种正极片，包括正极材料层，所述正极材料层包括正极活性材料和导电剂，所述正极活性材料选自磷酸铁锂类材料，所述导电剂包括有炭黑，所述正极材料层满足以下条件：

$$3.2\% \leq 100 \times x \times a / (\tau / \varepsilon) \leq 30.0\%$$

其中， x 为所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比；

a 为以所述正极活性材料为 100%计所述导电剂的重量百分比；

τ 为所述正极材料层的电极曲折度；

ε 为所述正极材料层的孔隙率。

发明人基于磷酸铁锂电池的正极体系，通过大量试验对混合导电剂的使用规则，即对导电剂的添加比例与电极结构之间的交互关系进行了试验，发现：控制所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 、以所述正极活性材料为 100%计所述导电剂的重量百分比 a 、所述正极材料层的电极曲折度 τ 和所述正极材料层的孔隙率 ε 满足关系式 $3.2\% \leq 100 * x * a / (\tau / \varepsilon) \leq 30.0\%$ 的限定，能够使正极材料层本身的物理性质与导电网络的构建相关联，有效优化正极材料层的液相扩散阻抗以及电子传导性能，提升正极片的动力学性能。

在一些实施例中，所述正极材料层满足以下条件：

$$3.5\% \leq 100 * x * a / (\tau / \varepsilon) \leq 15\%。$$

通过对上述关系式范围的进一步限制，定义了磷酸铁锂正极中的导电网络构建规则，并且这种规则是和材料电极结构选择有交互作用的，通过多元导电剂中炭黑的添加比例与正极材料的结构参数相匹配，在某一范围内能够实现液相扩散阻抗的最优值，即实现动力学的最优提升，保证在不同磷酸铁锂正极结构参数条件下也能通过导电剂的比例优选构建有效的导电网络。

在一些实施例中，所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为 30%~100%。

具体的，所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 可以为 30%、33%、36%、39%、40%、43%、46%、49%、50%、53%、56%、59%、60%、63%、66%、69%、70%、73%、76%、79%、80%、83%、86%、89%、90%、93%、96%、99%或 100%。

在一些实施例中，所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为 40%~70%。

炭黑具有高的保液能力，有利于锂离子在电极中的扩散过程，通过调节所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 处于上述范围时，有利于保证所述正极材料层的保液量，进而提高锂离子在正极材料层与电解液之间的扩散效率，进一步的，为提高正极材料层的电子传导性能，可在所述导电剂中加入除炭黑外的其他导电剂，通过复合导电剂的使用从点、线、面多维度构建了高效的导电网络，以提高其电子传导效率。

在一些实施例中，以所述正极活性材料为 100%计所述导电剂的重量百分比 a 为 0.5%~2.5%。

具体的，以所述正极活性材料为 100%计所述导电剂的重量百分比 a 可以为 0.5%、0.6%、0.8%、0.9%、1.0%、1.2%、1.4%、1.7%、1.9%、2%、2.1%、2.3%、2.4%或 2.5%。

在一些实施例中，以所述正极活性材料为 100%计所述导电剂的重量百分比 a 为 0.75%~1.5%。

随着导电剂的含量的提高，有利于提高正极片的电子导通能力，但是过高的导电剂添加对于正极片的电子导通能力提高的影响较小，同时会导致能量密度的下降，通过对于导电剂的添加量限制，综合上述关系式的限定，能够在保证较低的导电剂添加量的前提下提高导电剂之间的接触面积，降低正极片的阻抗，同时避免添加过多导电剂导致的电池能量密度减低的问题。

在一些实施例中，所述正极材料层的电极曲折度 τ 为 1.5~3.5。

在具体的实施例中，所述正极材料层的电极曲折度 τ 可以为 1.5、1.7、1.9、2、2.1、2.3、2.4、2.5、2.7、2.9、3.0、3.1、3.2、3.3、3.4 或 3.5。

在一些实施例中，所述正极材料层的电极曲折度 τ 为 2.5~3.2。

电极曲折度 τ 代表了多孔电极传输路径的弯曲程度。具体的，电极曲折度 τ 可通过极片 FIB-SEM 的三维重构仿真拟合测试得到，当所述正极材料层的电极曲折度 τ 处于上述范围时，有利于提高锂离子在正极材料层中的嵌入和脱出效率，以及所述正极材料层中电解液的浸润和扩散，同时保证正极活性材料之间具有合适的距离，提高电解液的扩散效率同时减少对于电子传导的影响。

在一些实施例中，所述正极材料层的孔隙率 ε 为 10%~40%。

在具体的实施例中，所述正极材料层的孔隙率 ε 可以为 10%、12%、13%、16%、19%、20%、23%、26%、29%、30%、33%、36%、39%或 40%。

在一些实施例中，所述正极材料层的孔隙率 ε 为 15%~30%。

当所述正极材料层的孔隙率 ε 处于上述范围中时，能够使所述正极材料层具有较高的保液量，保证电解液对于正极材料层的充分渗透，减小离子传导阻抗。

同时，通过试验可知，所述正极材料层的孔隙率 ε 与所述正极材料层的电极曲折度 τ 共同影响电解液在正极材料层中的扩散阻抗， τ/ε 是电解液扩散的主要影响因素， τ/ε 值越大代表液相扩散阻抗越大，需要添加更多的导电剂炭黑，以提高正极材料层中的保液量，以抵消液相扩散阻抗的影响； τ/ε 值越小，炭黑添加的比例可以相应减少。因此，可根据电极材料的结构对炭黑导电剂的

添加比例进行调控，从而能够优化正极材料层的液相扩散阻抗，提高电极的动力学性能。

在一些实施例中，所述炭黑的平均粒径为 20-100 nm。

在具体的实施例中，所述炭黑的平均粒径可以为 20nm、30nm、40nm、50nm、60nm、70nm、80nm、90nm 或 100 nm。

在一些实施例中，所述导电剂还包括碳纳米管和石墨烯中的一种或多种。

在一些实施例中，所述碳纳米管的平均直径为 2-60nm，平均长度为 1-15 μm ；所述石墨烯的平均厚度为 1-100 nm，平均长度为 0.2-20 μm ，平均宽度为 0.2-20 μm 。

具体的，所述碳纳米管的平均直径可以为 2nm、5nm、9nm、10nm、15nm、20nm、25nm、30nm、35nm、40nm、45nm、50nm、55nm 或 60nm。所述碳纳米管的平均长度可以为 1 μm 、2 μm 、2.5 μm 、3.5 μm 、4.5 μm 、5.0 μm 、6.5 μm 、7.0 μm 、8.5 μm 、9.0 μm 、10.5 μm 、12 μm 、14.5 μm 或 15 μm 。

所述石墨烯的平均厚度可以为 1nm、2nm、5nm、9nm、10nm、15nm、20nm、25nm、30nm、35nm、40nm、45nm、50nm、55nm、60nm、70nm、75nm、80nm、85nm、90nm 或 100 nm，所述石墨烯的平均长度可以为 0.2 μm 、1 μm 、2 μm 、2.5 μm 、3.5 μm 、4.5 μm 、5.0 μm 、6.5 μm 、7.0 μm 、8.5 μm 、9.0 μm 、10.5 μm 、12 μm 、14.5 μm 、15 μm 或 20 μm ，所述石墨烯的平均宽度可以为 0.2 μm 、1 μm 、2 μm 、2.5 μm 、3.5 μm 、4.5 μm 、5.0 μm 、6.5 μm 、7.0 μm 、8.5 μm 、9.0 μm 、10.5 μm 、12 μm 、14.5 μm 、15 μm 或 20 μm 。

所述导电剂的形态与其在正极材料层之间相互搭接的面积以及导电剂与正极活性材料之间的接触面积相关，通过限制所述碳纳米管、所述炭黑和所述导电石墨的形态参数，有利于在导电剂之间，以及导电剂和正极活性材料之间构建合理的导电网络，减少正极片的内部接触电阻。

在一些实施例中，所述正极材料层为单层结构。

在另一些实施例中，所述正极材料层包括多层正极涂层，所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为多层正极涂层中炭黑质量总和与导电剂质量总和的百分比。

在一些实施例中，所述正极片还包括有集流体，所述正极材料层设置于所述集流体上，沿远离所述集流体的方向，多层所述正极涂层的炭黑含量逐层增大，多层所述正极涂层的其他添加剂含量逐层降低。

对于多次正极涂层的结构，各层中的导电剂选用炭黑与其他导电剂复合的导电剂体系，其中炭黑具有高的保液能力，有利于锂离子在电极中的扩散过程，通过在沿远离所述集流体的方向逐层增大炭黑的含量，可以提高电解液对于正极材料层的浸润效果，而作为其他导电剂的碳纳米管与石墨烯具有高的电子导电率，需要更多地设置于正极材料层靠近集流体侧，增强与集流体的结合，炭黑与其他导电剂的分层布置有利于在多层涂布体系中构建较好的导电网络。

在一些实施例中，所述集流体选自可传导电子的金属材料，在一些实施例中，所述集流体包括 Al、Ni、锡、铜、不锈钢的一种或多种；在一些实施例中，所述集流体选自铝箔、涂炭铝箔或打孔铝箔。

在一些实施例中，所述正极材料层还包括有正极粘结剂，所述正极活性材料、所述正极粘结剂和所述导电剂共混得到所述正极材料层。

在一些实施例中，所述正极粘结剂包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯的共聚物、聚四氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、四氟乙烯-全氟烷基乙烯基醚的共聚物、乙烯-四氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯-四氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯-三氟乙烯的共聚物、偏氟乙烯-三氯乙烯的共聚物、偏氟乙烯-氟代乙烯的共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯的共聚物、热塑性聚酰亚胺、聚乙烯及聚丙烯等热塑性树脂；丙烯酸类树脂；以及苯乙烯丁二烯橡胶中的一种或多种。

在一些实施例中，以所述正极材料层的总质量为 100% 计，所述正极活性材料的含量为 90%~99%，所述正极粘结剂的含量为 0.5%~5%。

本申请的另一实施例提供了一种锂离子电池，包括如上所述的正极片。

在一些实施例中，所述锂离子电池还包括负极片、隔膜和非水电解液。

在一些实施例中，所述隔膜包括单层 PP（聚丙烯）、单层 PE（聚乙烯）、双层 PP/PE、双层 PP/PP 和三层 PP/PE/PP 隔膜。

在一些实施例中，所述非水电解液包括溶剂和锂盐。

所述溶剂包括醚类溶剂、腈类溶剂、碳酸酯类溶剂和羧酸酯类溶剂中的一种或多种。

所述锂盐包括 LiPF_6 、 LiPO_2F_2 、 LiBF_4 、 LiSbF_6 、 LiAsF_6 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ 中的一种或多种。

以下通过实施例对本申请进行进一步的说明。

表 1

实施例/对 比例	导电剂中 炭黑的重 量百分比 x	以磷酸铁 锂为 100% 计 导电剂的 重量百分 比 a	正极材料 层的电极 曲折度 τ (实测)	正极材料 层的孔隙 率 ε (实 测)	$100 \times x \cdot a / (\tau / \varepsilon)$
实施例 1	43.0%	1.50%	2.8	22.1%	5.09%
实施例 2	62%	0.80%	2.86	19.6%	3.40%
实施例 3	70.0%	0.91%	2.75	23.1%	5.35%
实施例 4	63.0%	0.79%	2.88	20.4%	3.53%
实施例 5	70.0%	1.50%	2.5	30.0%	12.60%
实施例 6	91.5%	2.00%	1.71	27.9%	29.86%
实施例 7	91.5%	2.00%	2.05	29.9%	26.69%
实施例 8	40.0%	1.43%	2.64	22.7%	4.92%
实施例 9	69.0%	1.43%	2.71	21.6%	7.86%
实施例 10	28.0%	1.43%	2.7	22.1%	3.28%
实施例 11	35.0%	1.43%	2.62	21.5%	4.11%
实施例 12	75.3%	1.43%	2.94	21.1%	7.73%
实施例 13	67.2%	0.80%	2.63	29.1%	5.95%
实施例 14	67.2%	1.50%	2.74	29.7%	10.93%
实施例 15	67.2%	0.39%	2.25	29.4%	3.42%
实施例 16	67.2%	3.61%	2.81	24.3%	20.98%
实施例 17	67.2%	0.64%	2.31	23.9%	4.45%
实施例 18	67.2%	1.80%	2.05	25.1%	14.81%
实施例 19	64.3%	1.25%	2.52	26.2%	8.36%
实施例 20	64.3%	1.25%	3.14	25.9%	6.63%
实施例 21	64.3%	1.25%	1.44	26.4%	14.74%
实施例 22	64.3%	1.25%	3.77	28.7%	6.12%
实施例 23	64.3%	1.25%	1.93	27.5%	11.45%
实施例 24	64.3%	1.25%	3.48	28.1%	6.49%
实施例 25	52.1%	1.48%	2.95	15.8%	4.13%
实施例 26	52.1%	1.48%	2.89	29.7%	7.92%
实施例 27	52.1%	1.48%	1.85	8.0%	3.33%
实施例 28	52.1%	1.48%	3.05	45.0%	11.38%
实施例 29	52.1%	1.48%	3	13.4%	3.44%
实施例 30	52.1%	1.48%	2.97	35.1%	9.11%
对比例 1	25.0%	1.70%	3.1	19.8%	2.72%
对比例 2	19.0%	1.60%	2.98	21.0%	2.14%
对比例 3	70.0%	4.13%	2.5	26.7%	30.84%
对比例 4	100.0%	2.00%	1.7	28.4%	33.41%
对比例 5	42.0%	0.89%	2.9	23.0%	2.96%
对比例 6	80.0%	2.52%	1.7	34.3%	40.68%

实施例 1

本实施例用于说明本申请公开的正极片、锂离子电池及其制备方法，包括

以下操作步骤：

将磷酸铁锂，粘结剂，氮甲基吡咯烷酮和导电剂混合制备成浆料，将上述浆料涂覆在铝箔上，涂布方式为单层涂布，其中磷酸铁锂添加量为 100 份，导电剂的总添加量为 1.5 份，其中炭黑添加量为 0.65 份，除炭黑以外还添加有碳纳米管，添加量为 0.85 份，其中粗管 CNT5%含量为 0.65 份，细管 CNT4.3%含量为 0.2 份，炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为 43%，以所述正极活性材料为 100%计所述导电剂的重量百分比 a 为 1.5%，经过烘烤、辊压制备得到正极片，将正极片与对应的负极片组装成电池，电池设计容量为 1.8 Ah。压汞法实测孔隙率为 22.1%，通过 FIB-SEM 仿真拟合实测电极曲折度为 2.8。

压汞法的测试条件为：压力范围：0.10~61000psia；接触角：130°；测试温度：14~15℃；

FIB-SEM 仿真拟合的测试过程包括原始图片优化、材料分割、重构（输入分割参数：孔隙 0-100；其他固体材料：100-140；磷酸铁锂：140-254）、软件模拟结果。切割范围：10 μm $\times$ 10 μm $\times$ 10 μm ；切割厚度：10 nm。

实施例 2

实施例 2 用于说明本申请公开的正极片、锂离子电池及其制备方法，包括实施例 1 中大部分操作步骤，其不同之处在于：

正极涂布方式为双层涂布，上层为小颗粒磷酸铁锂层，其中磷酸铁锂添加量为 100 份，上层导电剂的添加量为 0.8 份，其中炭黑添加量为 0.5 份，除炭黑以外还添加有碳纳米管，其添加量为 0.3 份，该碳纳米管为细管 CNT4.3%；下层为大、小颗粒搭配的磷酸铁锂混合电极层，其中磷酸铁锂的添加量为 100 份，下层导电剂的添加量为 0.8 份，炭黑添加量为 0.5 份，除炭黑以外还添加有碳纳米管，其添加量为 0.3 份，该碳纳米管为细管 CNT4.3%，炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为 62%，以所述正极活性材料为 100%计所述导电剂的重量百分比 a 为 0.8%，通过压汞法实测孔隙率为 19.6%，FIB-SEM 仿真拟合实测电极曲折度为 2.86。

实施例 3

实施例 3 用于说明本申请公开的正极片、锂离子电池及其制备方法，包括实施例 1 中大部分操作步骤，其不同之处在于：

正极涂布方式为双层涂布，上层为大颗粒磷酸铁锂层，其中磷酸铁锂添加量为 100 份，上层导电剂的添加量为 0.95 份，炭黑添加量为 0.7 份，除炭黑以外还添加有碳纳米管，其添加量为 0.25 份，该碳纳米管为细管 CNT4.3%；下层为大、小颗粒搭配的磷酸铁锂混合电极层，其中磷酸铁锂的添加量为 100 份，下层导电剂的添加量为 0.87 份，炭黑添加量为 0.57 份，除炭黑以外还添加有碳纳米管，其添加量为 0.3 份，该碳纳米管为细管 CNT4.3%，炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为 70%，以所述正极活性材料为 100% 计所述导电剂的重量百分比 a 为 0.91%，通过压汞法实测孔隙率为 23.1%，FIB-SEM 仿真拟合实测电极曲折度为 2.75。

实施例 4

实施例 4 用于说明本申请公开的正极片、锂离子电池及其制备方法，包括实施例 1 中大部分操作步骤，其不同之处在于：

正极涂布方式为双层涂布，上层为大、小颗粒搭配的磷酸铁锂混合电极层，其中磷酸铁锂添加量为 100 份，上层导电剂的添加量为 0.77 份，炭黑添加量为 0.5 份，除炭黑以外还添加有碳纳米管，其添加量 0.27 份，该碳纳米管为粗管 CNT5% 与细管 CNT4.3% 混合搭配，粗管 CNT5% 添加量为 0.1 份，细管 CNT4.3% 添加量为 0.17 份；下层为大、小颗粒搭配的磷酸铁锂混合电极层，其中磷酸铁锂的添加量为 100 份，下层导电剂的添加量为 0.81 份，炭黑添加量为 0.5 份，除炭黑以外还添加有碳纳米管，其添加量为 6.98 份，该碳纳米管为粗管 CNT5% 与细管 CNT4.3% 混合搭配，粗管 CNT5% 添加量为 0.1 份，细管 CNT4.3% 添加量为 0.21 份，炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为 63%，以所述正极活性材料为 100% 计所述导电剂的重量百分比 a 为 0.79%，通过压汞法实测孔隙率为 20.4%，FIB-SEM 仿真拟合实测电极曲折度为 2.88。

实施例 5~30

实施例 5~30 用于说明本申请公开的正极片、锂离子电池及其制备方法，包括实施例 1 中大部分操作步骤，其不同之处在于：

导电剂中炭黑的重量百分比 x 、以磷酸铁锂为 100% 计导电剂的重量百分比 a 、正极材料层的电极曲折度 τ 和正极材料层的孔隙率 ε 如表 1 中实施例 5~30 所示。

对比例 1

对比例 1 用于对比说明本申请公开的正极片、锂离子电池及其制备方法，包括实施例 1 中大部分操作步骤，其不同之处在于：

正极涂布方式为单层涂布，磷酸铁锂添加量为 100 份，导电剂总添加量为 1.7 份，除炭黑以外还添加有碳纳米管，其添加量为 1.275 份，其中粗管 CNT5% 含量为 0.2 份，细管 CNT4.3% 含量为 1.075 份，炭黑添加量为 0.425 份，炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为 25%，以所述正极活性材料为 100% 计所述导电剂的重量百分比 a 为 1.7%，压汞法实测孔隙率为 19.81%，通过 FIB-SEM 仿真拟合实测电极曲折度为 3.1。

对比例 2

对比例 2 用于对比说明本申请公开的正极片、锂离子电池及其制备方法，包括实施例 1 中大部分操作步骤，其不同之处在于：

正极涂布方式为双层涂布，上层为小颗粒磷酸铁锂层，其中磷酸铁锂添加量为 100 份，导电剂添加量为 1.6 份，除炭黑以外还添加有碳纳米管，其添加量 1.3 份，该碳纳米管为细管 CNT4.3%，炭黑添加量为 0.3 份；下层为大、小颗粒搭配的磷酸铁锂混合电极层，其中磷酸铁锂的添加量为 100 份，导电剂添加量为 1.6 份，除炭黑以外还添加有碳纳米管，碳纳米管添加量为 1.3 份，该碳管为细管 CNT4.3%，炭黑添加量为 0.3 份，炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为 19%，以所述正极活性材料为 100% 计所述导电剂的重量百分比 a 为 1.6%，通过压汞法实测孔隙率为 21.0%，FIB-SEM 仿真拟合实测电极曲折度为 2.98。

对比例 3

对比例 3 用于对比说明本申请公开的正极片、锂离子电池及其制备方法，包括实施例 1 中大部分操作步骤，其不同之处在于：

正极涂布方式为双层涂布，上层为大颗粒磷酸铁锂层，其中磷酸铁锂添加量为 100 份，导电剂添加量为 4.25 份，除炭黑以外还添加有碳纳米管，其添加量 1.5 份，该碳纳米管为细管 CNT4.3%，炭黑添加量为 2.75 份；下层为大、小颗粒搭配的磷酸铁锂混合电极层，其中磷酸铁锂的添加量为 100 份，导电剂添加量为 4.0 份，除炭黑以外还添加有碳纳米管，碳纳米管添加量为 0.95 份，该

碳管为细管 CNT4.3%，炭黑添加量为 3.05 份，炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为 70%，以所述正极活性材料为 100%计所述导电剂的重重量百分比 a 为 4.13%，通过压汞法实测孔隙率为 26.7%，FIB-SEM 仿真拟合实测电极曲折度为 2.5。

对比例 4~6

对比例 4~6 用于说明本申请公开的正极片、锂离子电池及其制备方法，包括实施例 1 中大部分操作步骤，其不同之处在于：

导电剂中炭黑的重量百分比 x 、以磷酸铁锂为 100%计导电剂的重重量百分比 a 、正极材料层的电极曲折度 τ 和正极材料层的孔隙率 ε 如表 1 中对比例 4~6 所示。

性能测试

对上述制备得到的正极片进行如下性能测试：

1、极片纵向电阻率测试：

采用 BER1300 极片电阻仪，实验面积：153.94mm²；采样数目：10；保压时间：30s；压强：25MPa

1) 测试前对极片进行 110℃真空干燥 1h

2) 擦探针，设备进行校准复位

3) 将极片置于载样台上，盖上上盖板，将载样台置于测试腔中，移动载样台使测试孔卡位至下端子，关上防护门

4) 每张待测极片取 10 个点，点击开始试验，输入箔材厚度，保存路径，开始测试。

2、直流内阻测试：

1) 先进行 RPTs 测试：

RPTs 测试方法（常温进行测试）

标准充电：常温 25±5℃下，0.33C 恒流恒压充到 3.8V，截止电流 0.05C；搁置 10min。

标准放电：常温 25±5℃下，0.33C 恒流放到 2.0V；搁置 10min。

循环 3 次，取第 3 次放电容量为电池放电容量 C0；

2) 将全电池按 C0 容量调 50%SOC

3) 室温下静置 2h, 取静置结束后电压 E1, 1.5C 恒流放电 30s, 取放电结束后电压 E2。其中, 直流内阻 $DCIR \cdot C = (E1 - E2) / 1.5$ 。

3、液相扩散阻抗测试:

主要包括以下步骤:

1) 组装对称电池

2) EIS 测试, 测试参数: 频率范围: 100000-0.05Hz; 振幅: 5mV; 温度: 25℃; 每 10 倍频率范围取点 10 个

3) 通过软件拟合出扩散部分的斜率和截距, 通过 Zview 软件拟合得到 Rs 值, 等效电路图如图 1 所示:

代入公式 (1) (2)

$$(1) \lim_{\omega \rightarrow \infty} R_e(Z_{el}) = R_{HFR} = \frac{R_e \cdot R_{ion}}{R_e + R_{ion}} = R_s$$

$$(2) \lim_{\omega \rightarrow 0} R_e(Z_{el}) = (R_e + R_{ion}) \div 3 = \frac{-intercept}{slope}$$

计算得出液相扩散阻抗 R_{ion} 。

得到的测试结果填入表 2。

表 2

实施例/对比例	极片纵向电阻率	直流内阻 DCIR·C	液相扩散阻抗 Rion
实施例 1	24	101.58	0.70
实施例 2	32	102.63	0.63
实施例 3	22	97.55	0.74
实施例 4	25	89.33	0.59
实施例 5	22	85.98	0.58
实施例 6	45	121.60	0.81
实施例 7	40	120.34	0.78
实施例 8	20	87.44	0.54
实施例 9	21	89.21	0.55
实施例 10	35	110.65	0.77
实施例 11	32	108.34	0.74
实施例 12	31	109.10	0.74
实施例 13	20	85.15	0.55
实施例 14	21	85.78	0.55
实施例 15	42	111.30	0.65
实施例 16	40	115.30	0.81
实施例 17	31	107.50	0.69
实施例 18	32	108.90	0.70
实施例 19	20	86.55	0.52
实施例 20	21	86.67	0.53

实施例 21	32	108.25	0.66
实施例 22	31	107.59	0.64
实施例 23	20	90.34	0.60
实施例 24	28	106.30	0.68
实施例 25	24	97.60	0.53
实施例 26	24	95.30	0.50
实施例 27	31	120.08	0.73
实施例 28	29	106.80	0.78
实施例 29	30	120.20	0.65
实施例 30	28	98.25	0.65
对比例 1	50	131.46	0.81
对比例 2	45	145.29	0.85
对比例 3	120	147.60	0.99
对比例 4	80	155.3	1.2
对比例 5	65	149.98	1.23
对比例 6	50	159	1.01

表 2 中对制备的正极片进行了纵向电阻率、50%SOC 下直流内阻以及液相扩散阻抗的测试，从测试结果可以看出，根据本申请提供的导电网络设计规则制备出来的正极片都具有相对较低的电阻率、直流内阻以及液相扩散阻抗，说明通过多元导电剂中炭黑的添加比例与正极材料层的结构参数相匹配，能够同时兼顾正极片的电子传导性能和离子传导性能，实现液相扩散阻抗的最优值，有利于在不同磷酸铁锂正极结构参数条件下构建有效的导电网络。

以上所述仅为本申请的较佳实施例而已，并不用以限制本申请，凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

权 利 要 求 书

1、一种正极片，其特征在于，包括：

正极材料层，所述正极材料层包括：

正极活性材料，选自磷酸铁锂类材料；和

导电剂，所述导电剂包括炭黑；

所述正极材料层满足以下条件：

$$3.2\% \leq 100 * x * a / (\tau / \varepsilon) \leq 30.0\%$$

其中， x 为所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比；

a 为以所述正极活性材料为 100% 计所述导电剂的重量百分比；

τ 为所述正极材料层的电极曲折度；

ε 为所述正极材料层的孔隙率。

2、根据权利要求 1 所述的正极片，其特征在于，所述正极材料层满足以下条件：

$$3.5\% \leq 100 * x * a / (\tau / \varepsilon) \leq 15\%。$$

3、根据权利要求 1 或 2 所述的正极片，其特征在于，所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为 30%~100%。

4、根据权利要求 3 所述的正极片，其特征在于，所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为 40%~70%。

5、根据权利要求 1~4 任意一项所述的正极片，其特征在于，以所述正极活性材料为 100% 计导电剂的重量百分比 a 为 0.5%~2.5%。

6、根据权利要求 5 所述的正极片，其特征在于，以所述正极活性材料为 100% 计导电剂的重量百分比 a 为 0.75%~1.5%。

7、根据权利要求 1~6 任意一项所述的正极片，其特征在于，所述正极材料层的电极曲折度 τ 为 1.5~3.5。

8、根据权利要求7所述的正极片，其特征在于，所述正极材料层的电极曲折度 τ 为 2.5~3.2。

9、根据权利要求1~8任意一项所述的正极片，其特征在于，所述正极材料层的孔隙率 ε 为 10%~40%。

10、根据权利要求1~9任意一项所述的正极片，其特征在于，所述正极材料层的孔隙率 ε 为 15%~30%。

11、根据权利要求1~10任意一项所述的正极片，其特征在于，所述炭黑的平均粒径为 20-100 nm。

12、根据权利要求1~11任意一项所述的正极片，其特征在于，所述导电剂还包括碳纳米管和石墨烯中的一种或多种。

13、根据权利要求12所述的正极片，其特征在于，所述碳纳米管的平均直径为 2-60nm，平均长度为 1-15 μm ；所述石墨烯的平均厚度为 1-100 nm，平均长度为 0.2-20 μm ，平均宽度为 0.2-20 μm 。

14、根据权利要求1~13任意一项所述的正极片，其特征在于，所述正极材料层为单层结构。

15、根据权利要求1~13任意一项所述的正极片，其特征在于，所述正极材料层包括多层正极涂层，所述炭黑在所述导电剂中的重量百分比 x 为多层正极涂层中炭黑质量总和与导电剂质量总和的百分比。

16、根据权利要求15所述的正极片，其特征在于，所述正极片还包括有集流体，所述正极材料层设置于所述集流体上，沿远离所述集流体的方向，多层所述正极涂层的炭黑含量逐层增大，多层所述正极涂层的其他添加剂含量逐层降低。

17、一种锂离子电池，其特征在于，包括如权利要求1~16任意一项所述的

正极片。



图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/119599

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/136(2010.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M4/62(2006.01)i; H01M10/0525(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)

H01M4/-、H01M10/-

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, ENTXTC, DWPI, CJFD, ISI Web of Science: 正极, 磷酸铁锂, 导电剂, 炭黑, 碳黑, 曲折度, 曲率度, 迂曲度, 孔隙率, 阻抗, anode, positive electrode, LiFePO₄, LFP, lithium iron phosphate, carbon black, curvature, porosity**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115295768 A (BYD CO., LTD.) 04 November 2022 (2022-11-04) claims 1-17	1-17
A	CN 115117297 A (TIANJIN LISHEN BATTERY JOINT-STOCK CO., LTD.) 27 September 2022 (2022-09-27) embodiment 1	1-17
A	CN 110333461 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.) 15 October 2019 (2019-10-15) embodiment 1, and table 1	1-17
A	CN 109301168 A (SHANDONG HUAYI BIKE NEW ENERGY CO., LTD.) 01 February 2019 (2019-02-01) embodiment 3, and table 1	1-17
A	CN 114665065 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 June 2022 (2022-06-24) embodiment 1	1-17
A	US 2021159501 A1 (MURATA MANUFACTURING CO., LTD.) 27 May 2021 (2021-05-27) embodiment 1	1-17



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 October 2023

Date of mailing of the international search report

07 November 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/119599

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115295768	A	04 November 2022	None			
CN	115117297	A	27 September 2022	None			
CN	110333461	A	15 October 2019	None			
CN	109301168	A	01 February 2019	None			
CN	114665065	A	24 June 2022	None			
US	2021159501	A1	27 May 2021	WO	2020026914	A1	06 February 2020
				JPWO	2020026914	A1	02 August 2021
				JP	7021702	B2	17 February 2022

A. 主题的分类 H01M4/136(2010.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M4/62(2006.01)i; H01M10/0525(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) H01M4/-、H01M10/- 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, ENTXTC, DWPI, CJFD, ISI Web of Science: 正极, 磷酸铁锂, 导电剂, 炭黑, 碳黑, 曲折度, 曲率度, 迂曲度, 孔隙率, 阻抗, anode, positive electrode, LiFePO ₄ , LFP, lithium iron phosphate, carbon black, curvature, porosity																							
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 115295768 A (比亚迪股份有限公司) 2022年11月4日 (2022 - 11 - 04) 权利要求1-17</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 115117297 A (天津力神电池股份有限公司) 2022年9月27日 (2022 - 09 - 27) 实施例1</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110333461 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2019年10月15日 (2019 - 10 - 15) 实施例1, 表1</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109301168 A (山东华亿比科新能源股份有限公司) 2019年2月1日 (2019 - 02 - 01) 实施例3, 表1</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 114665065 A (蜂巢能源科技股份有限公司) 2022年6月24日 (2022 - 06 - 24) 实施例1</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2021159501 A1 (MURATA MANUFACTURING CO. LTD.) 2021年5月27日 (2021 - 05 - 27) 实施例1</td> <td>1-17</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 115295768 A (比亚迪股份有限公司) 2022年11月4日 (2022 - 11 - 04) 权利要求1-17	1-17	A	CN 115117297 A (天津力神电池股份有限公司) 2022年9月27日 (2022 - 09 - 27) 实施例1	1-17	A	CN 110333461 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2019年10月15日 (2019 - 10 - 15) 实施例1, 表1	1-17	A	CN 109301168 A (山东华亿比科新能源股份有限公司) 2019年2月1日 (2019 - 02 - 01) 实施例3, 表1	1-17	A	CN 114665065 A (蜂巢能源科技股份有限公司) 2022年6月24日 (2022 - 06 - 24) 实施例1	1-17	A	US 2021159501 A1 (MURATA MANUFACTURING CO. LTD.) 2021年5月27日 (2021 - 05 - 27) 实施例1	1-17
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 115295768 A (比亚迪股份有限公司) 2022年11月4日 (2022 - 11 - 04) 权利要求1-17	1-17																					
A	CN 115117297 A (天津力神电池股份有限公司) 2022年9月27日 (2022 - 09 - 27) 实施例1	1-17																					
A	CN 110333461 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2019年10月15日 (2019 - 10 - 15) 实施例1, 表1	1-17																					
A	CN 109301168 A (山东华亿比科新能源股份有限公司) 2019年2月1日 (2019 - 02 - 01) 实施例3, 表1	1-17																					
A	CN 114665065 A (蜂巢能源科技股份有限公司) 2022年6月24日 (2022 - 06 - 24) 实施例1	1-17																					
A	US 2021159501 A1 (MURATA MANUFACTURING CO. LTD.) 2021年5月27日 (2021 - 05 - 27) 实施例1	1-17																					
☐ 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10月30日		国际检索报告邮寄日期 2023年11月7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 王连成 电话号码 (+86) 010-53962225																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/119599

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	115295768	A	2022年11月4日	无			
CN	115117297	A	2022年9月27日	无			
CN	110333461	A	2019年10月15日	无			
CN	109301168	A	2019年2月1日	无			
CN	114665065	A	2022年6月24日	无			
US	2021159501	A1	2021年5月27日	WO	2020026914	A1	2020年2月6日
				JPWO	2020026914	A1	2021年8月2日
				JP	7021702	B2	2022年2月17日