

(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 12 月 26 日 (26.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/259580 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/101345

(22) 国际申请日: 2023 年 6 月 20 日 (20.06.2023)

(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, 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)。

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2座、7座、9座, Guangdong 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, Guangdong 528137 (CN)。刘伟健(LIU, Weijian); 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, Guangdong 528137 (CN)。缪建麟(MIAO, Jianlin); 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, Guangdong 528137 (CN)。

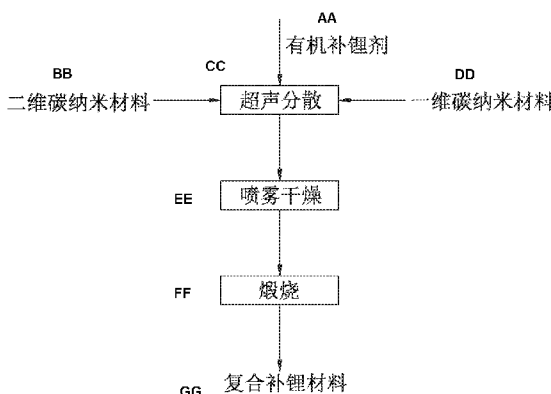
(74) 代理人: 北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙) (CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY); 中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社12层1215-1218室, Beijing 100080 (CN)。

(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,

(72) 发明人: 赵舒琰(ZHAO, Shuyan); 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,

(54) Title: COMPOSITE LITHIUM-SUPPLEMENTING MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种复合补锂材料、其制备方法和应用



AA Organic lithium-supplementing agent
BB Two-dimensional carbon nanomaterial
CC Ultrasonic dispersion
DD One-dimensional carbon nanomaterial
EE Spray drying
FF Calcining
GG Composite lithium-supplementing material

图 1

(57) Abstract: The present disclosure belongs to the technical field of lithium-ion battery materials, and particularly relates to a composite lithium-supplementing material, and a preparation method therefor and the use thereof. An organic lithium-supplementing agent is dispersed in a carbon nano skeleton having a three-dimensional conductive network structure, and is more uniformly dispersed by means of the three-dimensional conductive network structure, thereby improving the utilization rate of active sites of the organic lithium-supplementing agent which participate in an electrochemical reaction; in addition, the carbon nano skeleton can further improve the conductivity of the composite lithium-supplementing material, thereby reducing the decomposition voltage plateau.

(57) 摘要: 本公开属于锂离子电池材料技术领域, 具体涉及一种复合补锂材料、其制备方法和应用。将有机补锂剂分散在具有的三维导电网络结构的碳纳米骨架上, 利用该三维导电网络结构使有机补锂剂得到更均匀地分散, 提高有机补锂剂参与电化学反应活性位点的利用率, 同时碳纳米骨架还可以提高复合补锂材料的导电性, 从而降低分解电压平台。

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))。

一种复合补锂材料、其制备方法和应用

技术领域

本公开属于锂离子电池材料技术领域，具体而言，涉及一种复合补锂材料、其制备方法和应用。

背景技术

锂离子电池具有较高的能量密度和较长的循环寿命，在便携式电子产品和电动汽车等领域都得到非常广泛的应用。在锂离子电池的首周充电过程，会在负极表面形成SEI，这会消耗正极中的活性锂，导致不可逆容量损失。

正极补锂技术是通过补锂的方法补偿锂离子电池的不可逆容量损失，使正极的容量得到恢复，其工艺简单，与现有电池工艺完美兼容，有效提升全电池能密度，还能精准控制预锂化锂离子的容量，非常有利于大规模的商业应用。其中，有机预锂化试剂 $\text{Li}_2\text{C}_x\text{O}_y$ （如： $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_3\text{O}_5$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_6$ ），也被称为牺牲式锂盐，不仅脱锂后产物为气体，易从电池体系中移除，无任何残留，而且 $\text{Li}_2\text{C}_x\text{O}_y$ 比容量都较高（ $> 300 \text{ mAh g}^{-1}$ ），合成工艺简单，价格适宜，能在空气中稳定存在。然而，有机预锂化试剂为绝缘体，导电性差，分解电压较高（ $> 4.7\text{V}$ ），无法应用于目前的正极材料中。

因此，亟需开发一种导电性好且分解电压低的有机预锂化试剂。

鉴于此，特提出本公开。

发明内容

本公开的目的包括提供一种复合补锂材料、其制备方法和应用，旨在提供一种导电性好且分解电压低的有机预锂化试剂，以提高电池的电化学性能。

为了实现本公开的上述目的，可采用以下技术方案：

第一方面，本公开的提供的方案包括一种复合补锂材料，包括：具有三维导电网络的碳纳米骨架和分散于碳纳米骨架上的有机补锂剂。

在本公开的一些实施方式中，碳纳米骨架包括一维碳纳米材料和二维碳纳米材料。

在本公开的一些实施方式中，碳纳米骨架和有机补锂剂的质量比为(3-30):100。

在本公开的一些实施方式中，碳纳米骨架和有机补锂剂的质量比为(5-15):100。

在本公开的一些实施方式中，在碳纳米骨架中，一维碳纳米材料和二维碳纳米材料的质量比为(0.1-10):1。

在本公开的一些实施方式中，在碳纳米骨架中，一维碳纳米材料和二维碳纳米材料的质量比为(0.3-3.0):1。

在本公开的一些实施方式中，一维碳纳米材料选自碳纳米管和碳纳米纤维中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，二维碳纳米材料选自石墨烯、氧化石墨烯和氧化还原石墨烯中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，碳纳米骨架是由一维碳纳米材料和二维碳纳米材料混合后再依次经过超声分散和喷雾干燥形成。

在本公开的一些实施方式中，有机补锂剂选自 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_3\text{O}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_6$ 中的至少一种。

在本公开的一些实施方式中，复合补锂材料的粒径为 $1\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ 。

在本公开的一些实施方式中，复合补锂材料的粒径为 $2\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 。

在本公开的一些实施方式中，一维碳纳米材料的直径为 $0.01\mu\text{m}$ - $8\mu\text{m}$ ，二维碳纳米材料的粒径为 $5\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ 。

在本公开的一些实施方式中，有机补锂剂的粒径为 $2\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 。

第二方面，本公开的提供的方案包括一种复合补锂材料的制备方法，包括：将有机补锂剂负载于具有三维导电网络的碳纳米骨架上。

在本公开的一些实施方式中，将一维碳纳米材料、二维碳纳米材料和有机补锂剂在溶剂体系中混合，经超声处理后得到分散体系，对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒。

在本公开的一些实施方式中，一维碳纳米材料、二维碳纳米材料和有机补锂剂的质量比为(1.5-15):(1.5-15):100。

在本公开的一些实施方式中，一维碳纳米材料、二维碳纳米材料和有机补锂剂的质量比为(4-7.5):(4-7.5):100。

在本公开的一些实施方式中，在分散体系中，一维碳纳米材料、二维碳纳米材料和有机补锂剂的总固含量为 0.2%-10%。

在本公开的一些实施方式中，在分散体系中，一维碳纳米材料、二维碳纳米材料和有机补锂剂的总固含量为 1%-8%。

在本公开的一些实施方式中，在喷雾干燥的过程中，控制进料口温度为 170°C - 240°C ，出料口温度为 90°C - 120°C 。

在本公开的一些实施方式中，在喷雾干燥的过程中，控制进料口温度为 200°C - 220°C ，出料口温度为 100°C - 120°C 。

在本公开的一些实施方式中，在喷雾干燥的过程中，控制进料速率为10mL/min-60mL/min。

在本公开的一些实施方式中，在喷雾干燥的过程中，控制进料速率为30mL/min-50mL/min。

在本公开的一些实施方式中，还包括：将粉末颗粒进行煅烧。

在本公开的一些实施方式中，将粉末颗粒进行煅烧的过程中，控制煅烧温度为200℃-350℃，煅烧时间为3h-8h。

在本公开的一些实施方式中，在煅烧的过程中，控制升温速率为3℃/min-5℃/min。

在本公开的一些实施方式中，在惰性气氛下进行煅烧。

在本公开的一些实施方式中，惰性气氛选自氩气和氮气中的至少一种。

第三方面，本公开的提供的方案包括一种正极极片浆料，包括正极活性材料和补锂添加剂，补锂添加剂为上述任一实施方式中的复合补锂材料或上述任一实施方式中的制备方法制备得到的复合补锂材料。

在本公开的一些实施方式中，正极活性材料和复合补锂材料的质量比为100:(1-10)。

在本公开的一些实施方式中，正极活性材料选自镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)、钴酸锂(LiCoO_2)、锰酸锂(LiMn_2O_4)、磷酸铁锂(LiFePO_4)、镍钴锰酸锂($\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$)和镍钴铝酸锂($\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$)中的至少一种。

第四方面，本公开的提供的方案包括一种正极极片，包括正极集流体和涂覆于正极集流体上的正极活性涂层，正极活性涂层是由上述任一实施方式中的正极极片浆料形成。

第五方面，本公开的提供的方案包括一种锂离子电池，包括上述实施方式中的正极极片。

通过将有机补锂剂分散在具有的三维导电网络结构的碳纳米骨架上，利用三维导电网络结构使有机补锂剂得到更均匀地分散，提高有机补锂剂参与电化学反应活性位点的利用率，同时碳纳米骨架加入还可以提高复合补锂材料的导电性，从而降低分解电压平台，使得在电池使用电压范围内可以实现脱锂，从而起到补锂效果。同时，本公开中所提供的复合补锂材料在电池中脱锂后不存在质量残留，可以提升能量密度和循环存储性能。

附图说明

为了更清楚地说明本公开实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附

图作简单地介绍，应当理解，以下附图仅示出了本公开的某些实施例，因此不应被看作是对范围的限定，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

图 1 为本公开提供复合补锂材料的制备方法的工艺流程图；

图 2 为实施例 1 制备得到的复合补锂材料的电镜图；

图 3 为实施例 1 的复合补锂材料烧结前后的 XRD 对比图。

具体实施方式

下面将结合实施例对本公开的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施例仅用于说明本公开，而不应视为限制本公开的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

在本公开中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本公开实施例提供一种复合补锂材料，包括碳纳米骨架和分散于碳纳米骨架上的有机补锂剂，该碳纳米骨架具有三维导电网络的结构。

在一些实施例中，碳纳米骨架包括一维碳纳米材料和二维碳纳米材料，由一维碳纳米材料和二维碳纳米材料构成三维导电网络。

需要说明的是，将有机补锂剂分散在三维导电网络中，能够提高有机补锂剂参与电化学反应活性位点的利用率；由一维碳纳米材料和二维碳纳米材料制备形成的碳纳米骨架可以提高复合补锂材料的导电性，从而降低分解电压平台，使得在电池使用电压范围内可以实现脱锂，从而起到补锂效果。此外，该复合补锂材料在电池中脱锂后不存在质量残留，可以提升能量密度和循环存储性能，具有广阔的应用前景。

在一些实施例中，碳纳米骨架和有机补锂剂的质量比为(3-30):100，优选为(5-15):100。在碳纳米骨架中一维碳纳米材料和二维碳纳米材料的质量比为(0.1-10):1，优选为(0.3-3.0):1。通过控制一维碳纳米材料、二维碳纳米材料、有机补锂剂的质量比，有利于进一步提高导电性同时降低分解电压，提高电池的电化学性能。

具体地，碳纳米骨架和有机补锂剂的质量比可以为 3:100、5:100、8:100、10:100、15:100、20:100、25:100、30:100 等，一维碳纳米材料和二维碳纳米材料的质量比可以为 0.1:1、0.3:1、0.5:1、1.0:1、2.0:1、3.0:1、4.0:1、5.0:1、6.0:1、7.0:1、8.0:1、9.0:1、

10.0:1 等。

在一些实施例中，一维碳纳米材料选自碳纳米管和碳纳米纤维中的至少一种，可以为以上任意一种或两种，碳纳米管可以为单壁碳纳米管、多壁碳纳米管等。二维碳纳米材料选自石墨烯、氧化石墨烯和氧化还原石墨烯中的至少一种，可以为以上任意一种、两种或三种。

在一些实施例中，有机补锂剂选自 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_3\text{O}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_6$ 中的至少一种，可以为以上任意一种或多种。

在一些实施例中，碳纳米骨架是由一维碳纳米材料和二维碳纳米材料混合后再依次经过超声分散和喷雾干燥形成，通过超声分散和喷雾干燥后得到混合均匀的三维导电网络结构。制备得到的复合补锂材料的粒径为 $1\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ ，优选为 $2\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ ，在较小的粒径下有机补锂剂的分布均匀性更高，有利于进一步提高有机补锂剂颗粒参与电化学反应活性位点的利用率。具体地，复合补锂材料的粒径可以为 $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 、 $25\mu\text{m}$ 、 $30\mu\text{m}$ 等。

进一步地，一维碳纳米材料的直径为 $0.01\mu\text{m}$ - $8\mu\text{m}$ ，二维碳纳米材料的粒径为 $5\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ ，有机补锂剂的平均粒径为 $2\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 。将粒径控制在上述范围内为宜，以进一步提高有机补锂剂颗粒参与电化学反应活性位点的利用率。

需要补充的是，本公开实施例提供的复合补锂材料，利用一维碳纳米材料和二维碳纳米材料形成具有三维导电网络的多功能导电剂，能够同时具有催化有机补锂剂分解和提高电导率的多功能特性，三维导电网络的催化效果优于传统的金属氧化物，且价格便宜，有利于降低成本。此外，以碳材料作为催化剂完全避免了金属催化加入导致的质量残留以及后续一些其他问题。

本公开实施例还提供一种复合补锂材料的制备方法，包括：将有机补锂剂负载于具有三维导电网络的碳纳米骨架上，具体的负载方式不限，可以采用喷雾干燥的方式进行负载，如图 1 所示，具体包括如下步骤：

S1、超声分散

将一维碳纳米材料、二维碳纳米材料和有机补锂剂在溶剂体系中混合，经超声处理后得到分散体系，通过超声处理使各原料之间混合均匀。

在一些实施例中，一维碳纳米材料、二维碳纳米材料和有机补锂剂的质量比为 $(1.5-15):(1.5-15):100$ ，优选为 $(4-7.5):(4-7.5):100$ ，通过控制一维碳纳米材料、二维碳纳米材料和有机补锂剂的质量比，以使制备得到的复合补锂材料具有良好导电性的同时还能够起到很好的补锂效果。

具体地，一维碳纳米材料、二维碳纳米材料和有机补锂剂的质量比可以为

1.5:1.5:100、2.5:2.5:100、4.0:4.0:100、5.5:5.5:100、7.5:7.5:100、9.0:10.0:100、12.0:13.0:100、15.0:15.0:100 等，一维碳纳米材料、二维碳纳米材料的用量可以相同也可以略有差别，在上述比例范围内即可。一维碳纳米材料、二维碳纳米材料和有机补锂剂的具有原料选择参照上述关于复合补锂材料的说明内容。

在一些实施例中，在分散体系中，一维碳纳米材料、二维碳纳米材料和有机补锂剂的总固含量为 0.2%-10%，优选为 1%-8%。通过控制分散体系的固含量保证原料混合均匀，并可以通过喷雾干燥的方式快速去除溶剂。溶剂的具体种类不限，可以为水。

具体地，在分散体系中，一维碳纳米材料、二维碳纳米材料和有机补锂剂的总固含量可以为 0.2%、0.5%、1.0%、3.0%、5.0%、8.0%、10.0%等。

S2、喷雾干燥

对分散体系（悬浮液）进行喷雾干燥得到粉末颗粒，在喷雾干燥的过程中能够形成三维导电网络，并均匀分散有机补锂剂形成复合补锂材料。

在一些实施例中，在喷雾干燥的过程中，控制进料口温度为 170℃-240℃，出料口温度为 90℃-120℃，进料速率为 10mL/min-60mL/min；优选地，在喷雾干燥的过程中，控制进料口温度为 200℃-220℃，出料口温度为 100℃-120℃，进料速率为 30mL/min-50mL/min。通过控制喷雾干燥的温度和进料速率，在干燥后得到均一的粉末。

需要说明的是，喷雾干燥方法是将配制的料浆喷洒为分散的、细小的液滴，再用热气体将液滴中水分排除，制成水分可控、易于成型的细颗粒。喷雾干燥粉料呈球形，喷雾料浆中的有机补锂剂和碳材料颗粒较细小，颗粒间聚集和雾滴在表面张力作用下形成球状，水分蒸发掉后，球形被保留下来。同时，由于喷雾形成的雾滴大小不一，水分蒸发速率不同，所以形成的球形颗粒大小不同。

具体地，喷雾干燥是在喷雾干燥造粒设备中进行，具体过程包括：将配制的悬浮液利用蠕动泵输送至喷雾干燥器中进行喷雾干燥，蠕动泵将悬浮液输送至喷嘴处和压缩空气一起喷出并干燥（进料和干燥同时进行），干燥时间控制约为 1s。其中喷雾干燥器的压缩空气压力为 0.1~0.8MPa，，可通过控制压缩空气的压力调整粉体的粒径尺寸大小。喷头的喷嘴尺寸一体化为 0.5~2mm，例如可以是 0.5mm、0.8mm、1.0mm、1.2mm、1.5mm、1.8mm 或 2.0mm 等。

具体地，在喷雾干燥的过程中，控制进料口温度可以为 170℃、180℃、190℃、200℃、210℃、220℃、230℃、240℃等，出料口温度可以为 90℃、100℃、110℃、120℃等，进料速率可以为 10mL/min、20mL/min、30mL/min、40mL/min、50mL/min、60mL/min 等。

S3、煅烧

将粉末颗粒进行煅烧，通过热处理初始颗粒间的固相烧结，极大地提高了复合补锂材料的结晶度和结构稳定性。本公开利用喷雾干燥-固相法相结合的方法进行制备，得到的颗粒具有窄的尺寸分布、良好的流动性，而且还具有形貌和成分可控等优点；球形颗粒减小了 Li^+ 的扩散阻力，缩短了 Li^+ 的扩散路径，有利于提高电池的容量。

在一些实施例中，将粉末颗粒进行煅烧的过程中，控制煅烧温度为 200°C - 350°C ，煅烧时间为 3h-8h，控制升温速率为 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ - $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。采用低温煅烧的方式，在该煅烧温度条件下使有机补锂剂不会分解（草酸锂 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 热重分析显示分解温度为 450°C 左右），方酸锂 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 热解温度高于 300°C 。

具体地，煅烧温度可以为 200°C 、 250°C 、 300°C 、 350°C 等，煅烧时间可以为 3h、4h、5h、6h、7h、8h 等，升温速率可以为 $3^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 等。

在一些实施例中，在惰性气氛下进行煅烧，以避免不可控的氧化，惰性气氛的种类不限，可以为氩气、氮气等，可以为单一种类的气体也可以为混合气体。

本公开实施例还提供一种正极极片浆料，包括正极活性材料和补锂添加剂，补锂添加剂为上述复合补锂材料。

在一些实施例中，正极活性材料和复合补锂材料的质量比为 100:(1-10)，复合补锂材料的用量控制在上述范围内为宜，以起到更理想的补锂效果。

在一些实施例中，正极活性材料选自镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)、钴酸锂(LiCoO_2)、锰酸锂(LiMn_2O_4)、磷酸铁锂(LiFePO_4)、镍钴锰酸锂 ($\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})\text{O}_2$)和镍钴铝酸锂 ($\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Al})\text{O}_2$)中的至少一种，可以为以上任意一种或几种。

在一些实施例中，还可以包括制备正极极片浆料的其他常规组分，如粘结剂、导电剂等，具体种类不限。粘结剂可以为 PVDF 等，导电剂可以为炭黑等。

本公开实施例还提供一种正极极片，包括正极集流体和涂覆于正极集流体上的正极活性涂层，正极活性涂层是由上述正极极片浆料形成。

需要说明的是，正极集流体的种类不限，可以为锂离子电池常用的正极集流体，如铝箔等。

本公开实施例还提供的一种锂离子电池，包括上述正极极片，还可以包括负极极片、电解液、隔膜等。通过在正极极片中引入复合补锂材料，利用一维碳纳米材料和二维碳纳米材料形成具有三维导电网络的多功能导电剂，能够同时具有催化有机补锂剂分解和提高电导率的多功能特性，所制备的复合补锂材料分解电压低于单一的导电碳复合补锂剂的分解电压，分解电位可以为 4.4V 以下。

以下结合实施例对本公开的特征和性能作进一步的详细描述。

实施例 1

本实施例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纳米管：石墨烯=100:5:5 称取上述原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%。其中碳纳米管为羟基化碳纳米管，长度为 0.5-2 μm ；石墨烯为氧化石墨烯，粒径在 10-30 μm 之间。

(2) 喷雾干燥

对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒，相应干燥的进料口温度 220 $^{\circ}\text{C}$ ，出料口温度为 110 $^{\circ}\text{C}$ ，进料速率为 50mL/min，干燥时间为 1s，得到粉末颗粒。

(3) 煅烧

将粉末颗粒进行低温煅烧，控制以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 5h，最终制备出复合补锂材料。

本实施例制备得到的复合补锂材料的电镜图如图 2 所示，可以看出复合补锂材料形貌为球形，具有三维导电网络结构。复合补锂材料煅烧前后的 XRD 对比图如图 3 所示，可以看出，煅烧前后材料的峰强明显增强，晶体结构发育良好，说明该材料晶体化程度高，结晶度高，有利于离子扩散，提升电化学性能。

实施例 2

本实施例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

具体步骤同实施例 1 的步骤 (1)。

(2) 喷雾干燥

对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒，相应干燥的进料口温度为 180 $^{\circ}\text{C}$ ，出料口温度为 90 $^{\circ}\text{C}$ ，进料速率为 50mL/min，得到粉末颗粒。

(3) 煅烧

将粉末颗粒进行低温煅烧，控制以 4 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升温至 300 $^{\circ}\text{C}$ ，保温 5h，最终制备出复合补锂材料。

实施例 3

本实施例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纳米管：石墨烯=100:5:2.5 称取原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%，将所得浆料超声分散 30min 得到分散体系。

(2) 喷雾干燥

对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒，相应干燥的进料口温度为 220℃，出料口温度为 110℃，进料速率为 50mL/min，得到粉末颗粒。

(3) 煅烧

将粉末颗粒进行低温煅烧，控制以 4℃/min 的升温速率升温至 300℃，保温 5h，最终制备出复合补锂材料。

实施例 4

本实施例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纤维：石墨烯=100:2.5:5 称取原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%，将所得浆料超声分散 30min 得到分散体系。

(2) 喷雾干燥

对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒，相应干燥的进料口温度为 220℃，出料口温度为 110℃，进料速率为 50mL/min，得到粉末颗粒。

(3) 煅烧

将粉末颗粒进行低温煅烧，控制以 4℃/min 的升温速率升温至 300℃，保温 5h，最终制备出复合补锂材料。

实施例 5

本实施例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纤维：石墨烯=100:2.5:5 称取原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%，将所得浆料超声分散 30min 得到分散体系。

(2) 喷雾干燥

对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒，相应干燥的进料口温度为 220℃，出料口温度为 110℃，进料速率为 50mL/min，得到粉末颗粒。

(3) 煅烧

将粉末颗粒进行低温煅烧，控制以 4℃/min 的升温速率升温至 350℃，保温 5h，最终制备出复合补锂材料。

实施例 6

本实施例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合方酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比方酸锂 ($\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$)：碳纤维：石墨烯=100:5:5 称取原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%，将所得浆料超声分散 30min 得到分散体系。

(2) 喷雾干燥

对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒，相应干燥的进料口温度为 220℃，出料口温度为 110℃，进料速率为 50mL/min，得到粉末颗粒。

(3) 煅烧

将粉末颗粒进行低温煅烧，控制以 4℃/min 的升温速率升温至 250℃，保温 5h，最终制备出复合补锂材料。

实施例 7

本对比例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纳米管：石墨烯=100:2.5:2.5 称取原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%，将所得浆料超声分散 30min 得到分散体系。

(2) 喷雾干燥

对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒，相应干燥的进料口温度为 220℃，出料口温度为 110℃，进料速率为 50mL/min，得到粉末颗粒。

(3) 煅烧

将粉末颗粒进行低温煅烧，控制以 4℃/min 的升温速率升温至 300℃，保温 5h，最终制备出复合补锂材料。

实施例 8

本对比例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纳米管：石墨烯=100:10:10 称取原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%，将所得浆料超声分散 30min 得到分散体系。

(2) 喷雾干燥

对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒，相应干燥的进料口温度为 220℃，出料口

温度为 110℃，进料速率为 50mL/min，得到粉末颗粒。

(3) 煅烧

将粉末颗粒进行低温煅烧，控制以 4℃/min 的升温速率升温至 300℃，保温 5h，最终制备出复合补锂材料。

实施例 9

本对比例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纳米管：石墨烯=100:5:5 称取原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%，将所得浆料超声分散 30min 得到分散体系。

(2) 喷雾干燥

对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒，相应干燥的进料口温度为 180℃，出料口温度为 80℃，进料速率为 50mL/min，得到粉末颗粒。

(3) 煅烧

将粉末颗粒进行低温煅烧，控制以 4℃/min 的升温速率升温至 300℃，保温 5h，最终制备出复合补锂材料。

实施例 10

本对比例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纳米管：石墨烯=100:5:5 称取原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%，将所得浆料超声分散 30min 得到分散体系。

(2) 喷雾干燥

对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒，相应干燥的进料口温度为 240℃，出料口温度为 120℃，进料速率为 50mL/min，得到粉末颗粒。

(3) 煅烧

将粉末颗粒进行低温煅烧，控制以 4℃/min 的升温速率升温至 300℃，保温 5h，最终制备出复合补锂材料。

实施例 11

本对比例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纳米管：石墨烯=100:5:5 称取原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%，将所得浆料超声分散 30min 得到分散体系。

(2) 喷雾干燥

对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒，相应干燥的进料口温度为 220℃，出料口温度为 110℃，进料速率为 50mL/min，得到粉末颗粒。

注：实施例 11 无烧结工艺，在喷雾干燥过程中，三维骨架和有机补锂剂同时瞬时组合形成。

实施例 12

本实施例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纳米管：石墨烯=100:1.5:1.5 称取上述原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%。其中碳纳米管为羟基化碳纳米管，长度为 0.5-2 μ m；石墨烯为氧化石墨烯，粒径在 10-30 μ m 之间。

(2) 喷雾干燥

具体步骤同实施例 1 的步骤 (2)。

(3) 煅烧

具体步骤同实施例 1 的步骤 (3)。

实施例 13

本实施例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纳米管：石墨烯=100:4:4 称取上述原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%。其中碳纳米管为羟基化碳纳米管，长度为 0.5-2 μ m；石墨烯为氧化石墨烯，粒径在 10-30 μ m 之间。

(2) 喷雾干燥

具体步骤同实施例 1 的步骤 (2)。

(3) 煅烧

具体步骤同实施例 1 的步骤 (3)。

实施例 14

本实施例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纳米管：石墨烯=100:7.5:7.5 称取上述原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%。其中碳纳米管为羟基化碳纳米管，长度为 0.5-2 μ m；石墨烯为氧化石墨烯，粒径在 10-30 μ m 之间。

(2) 喷雾干燥

具体步骤同实施例 1 的步骤 (2)。

(3) 煅烧

具体步骤同实施例 1 的步骤 (3)。

实施例 15

本实施例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纳米管：石墨烯=100:15:15 称取上述原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%。其中碳纳米管为羟基化碳纳米管，长度为 0.5-2 μ m；石墨烯为氧化石墨烯，粒径在 10-30 μ m 之间。

(2) 喷雾干燥

具体步骤同实施例 1 的步骤 (2)。

(3) 煅烧

具体步骤同实施例 1 的步骤 (3)。

对比例 1

本对比例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纳米管：石墨烯=100:0:0 称取原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%，将所得浆料超声分散 30min 得到分散体系。

(2) 喷雾干燥

对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒，相应干燥的进料口温度为 220℃，出料口温度为 100℃，进料速率为 50mL/min，得到粉末颗粒。

(3) 煅烧

将粉末颗粒进行低温煅烧，控制以 4℃/min 的升温速率升温至 300℃，保温 5h，最终制备出复合补锂材料。

对比例 2

本对比例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纳米管：石墨烯=100:0:5 称取原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%，将所得浆料超声分散 30min 得到分散体系。

(2) 喷雾干燥

对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒，相应干燥的进料口温度为 220℃，出料口温度为 110℃，进料速率为 50mL/min，得到粉末颗粒。

(3) 煅烧

将粉末颗粒进行低温煅烧，控制以 4℃/min 的升温速率升温至 300℃，保温 5h，最终制备出复合补锂材料。

对比例 3

本对比例提供了一种复合补锂材料的制备方法，采用喷雾干燥的方式制备碳复合草酸锂材料，包括以下步骤：

(1) 超声分散

按质量比草酸锂：碳纳米管：石墨烯=100:5:0 称取原料，将其溶解并分散与去离子水中，浆料固含量为 5%，将所得浆料超声分散 30min 得到分散体系。

(2) 喷雾干燥

对分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒，相应干燥的进料口温度为 200℃，出料口温度为 100℃，进料速率为 50mL/min，得到粉末颗粒。

(3) 煅烧

将粉末颗粒进行低温煅烧，控制以 4℃/min 的升温速率升温至 300℃，保温 5h，最终制备出复合补锂材料。

试验例 1

实施例 1-5 和对比例 1-6 合成的复合补锂材料分别制成扣式电池，并进行性能测试，结果如表 1 所示。

测试方法包括搅浆，涂布，干燥，压片，组装，上柜测试等步骤，具体如下：将复合补锂材料、导电剂 SP、粘结剂 PVDF 按质量比 90:5:5 进行混合，加入 NMP 在搅拌机作用下搅拌至体系均匀，获得均一浆料。将该浆料均匀涂覆在正极集流体铝箔的

表面上，放入真空烘箱 120℃干燥，后续经过压片得到正极极片。最后将正极极片、隔离膜（2500）、金属锂、电解液（为 1mol/L 的六氟磷酸锂溶液）组装成扣式电池。

性能测试条件：在充电电压 4.5V，充电倍率 0.1C 的条件下测试比容量。

表 1 复合补锂材料电化学性能

序号	补锂剂: 碳源 1: 碳源 2	喷雾温度/℃	进料速率/mL min-1	烧结温度/℃	分解电压/V	首周充电比容 量/mAh g ⁻¹
实施 例 1	100:5:5	220	50	300	4.30	500
实施 例 2	100:5:5	200	30	250	4.35	486
实施 例 3	100:5:2.5	220	50	300	4.38	480
实施 例 4	100:2.5:5	220	50	300	4.40	470
实施 例 5	100:5:5	220	50	350	4.33	428
实施 例 6	100:5:5	220	50	250	3.85	430
实施 例 7	100:2.5:2.5	220	50	300	4.45	426
实施 例 8	100:10:10	220	50	300	4.55	515
实施 例 9	100:5:5	180	50	300	4.60	402
实施 例 10	100:5:5	240	50	300	4.55	395
实施 例 11	100:5:5	220	50	0	4.45	426
实施 例 12	100:1.5:1.5	220	50	300	4.47	400
实施 例 13	100:4:4	220	50	300	4.33	480
实施 例 14	100:7.5:7.5	220	50	300	4.35	506
实施 例 15	100:15:15	220	50	300	4.60	520
对比 例 1	100:0:0	220	50	300	4.75	50
对比	100:0:5	220	50	300	4.60	324

例 2						
对比 例 3	100:5:0	220	50	300	4.63	316

注：表 1 中碳源 1 表示一维碳纳米材料，碳源 2 表示二维碳纳米材料。

由表 1 可知，实施例 1 中制备得到的复合补锂材料性能明显优于对比例 1-3。

对比实施例 1-4 和对比例 1-3，由于对比例 1 未同时使用碳源 1 和碳源 2，对比例 2 未使用碳源 1，对比例 3 未使用碳源 2，导致喷雾干燥后的样品未能形成三维导电网络，补锂材料和碳材料接触位点少，活性位点利用率低，使得复合补锂材料导电性差，脱锂电压平台高，在使用电压范围内无法脱锂，未能起到补锂效果。

对比实施例 1-6，可以看出通过控制有机补锂剂和导电剂（即碳源 1 和碳源 2）的配比、喷雾干燥制备过程、低温烧结过程的参数，可以降低复合补锂材料分解电压平台在 4.4V 以下，和正极材料混合能达到理想的补锂效果。其中实施例 1 分解电压平台最低，主要是由于有机补锂剂和导电剂的配比合适，适当的烧结温度，提高结晶度，补锂效果最佳。

实施例 7 中减少碳源 1 和碳源 2 的比例后，出现电压平台升高，电池容量降低的现象，说明碳源 1 和碳源 2 用量比过小，所形成的导电网络无法完全和补锂材料复合，导致部分补锂材料活性较低，复合补锂材料的性能低。实施例 8 中提高碳源 1 和碳源 2 用量比，可一定程度上提高导电性，电压平台降低，但由于碳源本身不参加放电反应，无活性物质的碳源用量比过多会不可避免促进副反应，影响材料强度，削弱补锂效果，故添加量要适当。

实施例 9 和对实施例 10 中改变喷雾干燥温度为 180℃ 和 240℃，电压平台升高，性能降低，由于温度过低导致喷雾过程中水分挥发变慢，溶剂增多，导致已经干燥或半干的产品溶解，产率降低；温度过高，会达到物料的融化点或活性物质的变性温度，影响粉末颗粒的干燥强度，导致复合补锂材料性能降低。

实施例 11 不采用低温烧结步骤，将喷雾干燥后得到的粉末颗粒直接用于扣电测试，电压平台升高，性能下降，由于未增加低温烧结工艺，材料结晶度低，碳材料和有机补锂剂复合效果差，导致补锂效果差。

实施例 12-15 改变了碳纳米管和石墨烯用量，实施例 13 和实施例 14 电压平台低，综合性能更好，实施例 15 制备的材料由于电压平台高应用于正极材料时会有局限性。

以上详细描述了本公开的优选实施方式，但是，本公开并不限于此。在本公开的技术构思范围内，可以对本公开的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本公开所公开的内

容，均属于本公开的保护范围。

工业实用性

本公开将有机补锂剂分散在具有的三维导电网络结构的碳纳米骨架上，使有机补锂剂得到更均匀地分散，提高有机补锂剂参与电化学反应活性位点的利用率，同时碳纳米骨架还可以提高复合补锂材料的导电性，从而降低分解电压平台，使得在电池使用电压范围内可以实现脱锂，从而起到补锂效果。本公开所提供的制备方法主要步骤是超声分散、喷雾干燥和煅烧，工艺简便易行，可实施性强，且可规模化连续生产，具有非常好的工业应用前景。

权利要求书

- 1.一种复合补锂材料，其特征在于，包括：具有三维导电网络的碳纳米骨架和分散于所述碳纳米骨架上的有机补锂剂。
- 2.根据权利要求1所述的复合补锂材料，其特征在于，所述碳纳米骨架中包括一维碳纳米材料和二维碳纳米材料。
- 3.根据权利要求1或2所述的复合补锂材料，其特征在于，所述碳纳米骨架和所述有机补锂剂的质量比为(3-30):100。
- 4.根据权利要求3所述的复合补锂材料，其特征在于，所述碳纳米骨架和所述有机补锂剂的质量比为(5-15):100。
- 5.根据权利要求2-4中任一项所述的复合补锂材料，其特征在于，在所述碳纳米骨架中，所述一维碳纳米材料和所述二维碳纳米材料的质量比为(0.1-10):1。
- 6.根据权利要求5所述的复合补锂材料，其特征在于，在所述碳纳米骨架中，所述一维碳纳米材料和所述二维碳纳米材料的质量比为(0.3-3.0):1。
- 7.根据权利要求2-6中任一项所述的复合补锂材料，其特征在于，所述一维碳纳米材料选自碳纳米管和碳纳米纤维中的至少一种。
- 8.根据权利要求2-7中任一项所述的复合补锂材料，其特征在于，所述二维碳纳米材料选自石墨烯、氧化石墨烯和氧化还原石墨烯中的至少一种。
- 9.根据权利要求1-8中任一项所述的复合补锂材料，其特征在于，所述有机补锂剂选自 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_2\text{C}_3\text{O}_5$ 和 $\text{Li}_2\text{C}_4\text{O}_6$ 中的至少一种。
- 10.根据权利要求2-9中任一项所述的复合补锂材料，其特征在于，所述复合补锂材料的粒径为 $1\mu\text{m}$ - $30\mu\text{m}$ 。
- 11.根据权利要求10所述的复合补锂材料，其特征在于，所述复合补锂材料的粒径为 $2\mu\text{m}$ - $10\mu\text{m}$ 。
- 12.根据权利要求10或11所述的复合补锂材料，其特征在于，所述一维碳纳米材料的直径为 $0.01\mu\text{m}$ - $8\mu\text{m}$ ，所述二维碳纳米材料的粒径为 $5\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ 。
- 13.根据权利要求10-12中任一项所述的复合补锂材料，其特征在于，所述有机补锂剂的粒径为 $2\mu\text{m}$ - $20\mu\text{m}$ 。
- 14.一种权利要求1-13中任一项所述复合补锂材料的制备方法，其特征在于，包括：将所述有机补锂剂负载于具有三维导电网络的所述碳纳米骨架上。
- 15.根据权利要求14所述的制备方法，其特征在于，将所述一维碳纳米材料、所述二维碳纳米材料和所述有机补锂剂在溶剂体系中混合，经超声处理后得到分散体系，对所述分散体系进行喷雾干燥得到粉末颗粒。

16.根据权利要求 15 所述的制备方法,其特征在于,所述一维碳纳米材料、所述二维碳纳米材料和所述有机补锂剂的质量比为(1.5-15):(1.5-15):100。

17.根据权利要求 16 所述的制备方法,其特征在于,所述一维碳纳米材料、所述二维碳纳米材料和所述有机补锂剂的质量比为(4-7.5):(4-7.5):100。

18.根据权利要求 15-17 中任一项所述的制备方法,其特征在于,在所述分散体系中,所述一维碳纳米材料、所述二维碳纳米材料和所述有机补锂剂的总固含量为 0.2%-10%。

19.根据权利要求 18 所述的制备方法,其特征在于,在所述分散体系中,所述一维碳纳米材料、所述二维碳纳米材料和所述有机补锂剂的总固含量为 1%-8%。

20.根据权利要求 15-19 中任一项所述的制备方法,其特征在于,在所述喷雾干燥的过程中,控制进料口温度为 170℃-240℃,出料口温度为 90℃-120℃。

21.根据权利要求 20 所述的制备方法,其特征在于,在所述喷雾干燥的过程中,控制进料口温度为 200℃-220℃,出料口温度为 100℃-120℃。

22.根据权利要求 15-21 中任一项所述的制备方法,其特征在于,在所述喷雾干燥的过程中,控制进料速率为 10mL/min-60mL/min。

23.根据权利要求 22 所述的制备方法,其特征在于,在所述喷雾干燥的过程中,控制进料速率为 30mL/min-50mL/min。

24.根据权利要求 15-23 中任一项所述的制备方法,其特征在于,还包括:将所述粉末颗粒进行煅烧。

25.根据权利要求 24 所述的制备方法,其特征在于,将所述粉末颗粒进行煅烧的过程中,控制煅烧温度为 200℃-350℃,煅烧时间为 3h-8h。

26.根据权利要求 25 所述的制备方法,其特征在于,在煅烧的过程中,控制升温速率为 3℃/min-5℃/min。

27.根据权利要求 24-26 中任一项所述的制备方法,其特征在于,在惰性气氛下进行煅烧。

28.根据权利要求 27 所述的制备方法,其特征在于,所述惰性气氛选自氩气和氮气中的至少一种。

29.一种正极极片浆料,其特征在于,包括正极活性材料和补锂添加剂,所述补锂添加剂为权利要求 1-13 中任一项所述复合补锂材料或权利要求 14-28 中任一项所述制备方法制备得到的复合补锂材料。

30.根据权利要求 29 所述的正极极片浆料,其特征在于,所述正极活性材料和所述复合补锂材料的质量比为 100:(1-10)。

31.根据权利要求 29 或 30 所述的正极极片浆料，其特征在于，所述正极活性材料选自镍锰酸锂($\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$)、钴酸锂(LiCoO_2)、锰酸锂(LiMn_2O_4)、磷酸铁锂(LiFePO_4)、镍钴锰酸锂($\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})\text{O}_2$)和镍钴铝酸锂($\text{Li}(\text{Ni},\text{Co},\text{Al})\text{O}_2$)中的至少一种。

32.一种正极极片，其特征在于，包括正极集流体和涂覆于所述正极集流体上的正极活性涂层，所述正极活性涂层是由权利要求 29-31 中任一项所述正极极片浆料形成。

33.一种锂离子电池，其特征在于，包括权利要求 32 中所述正极极片。

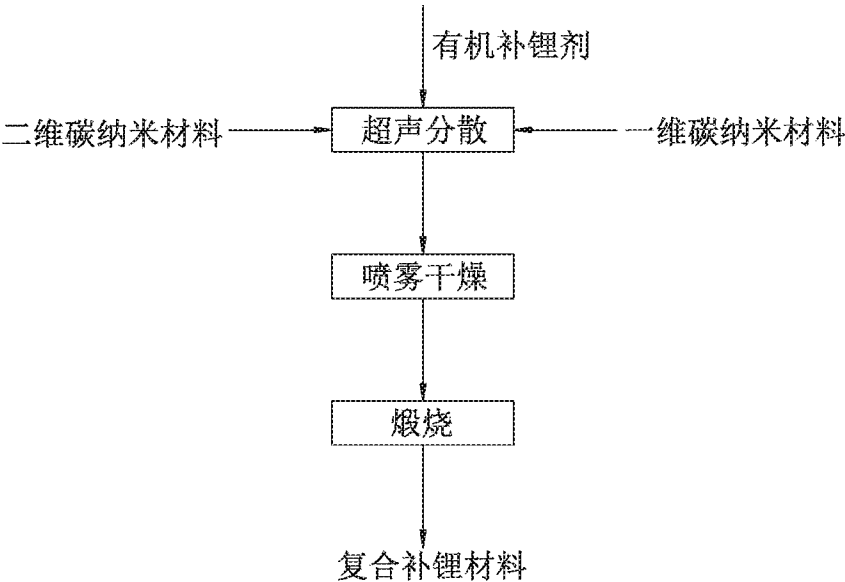


图 1

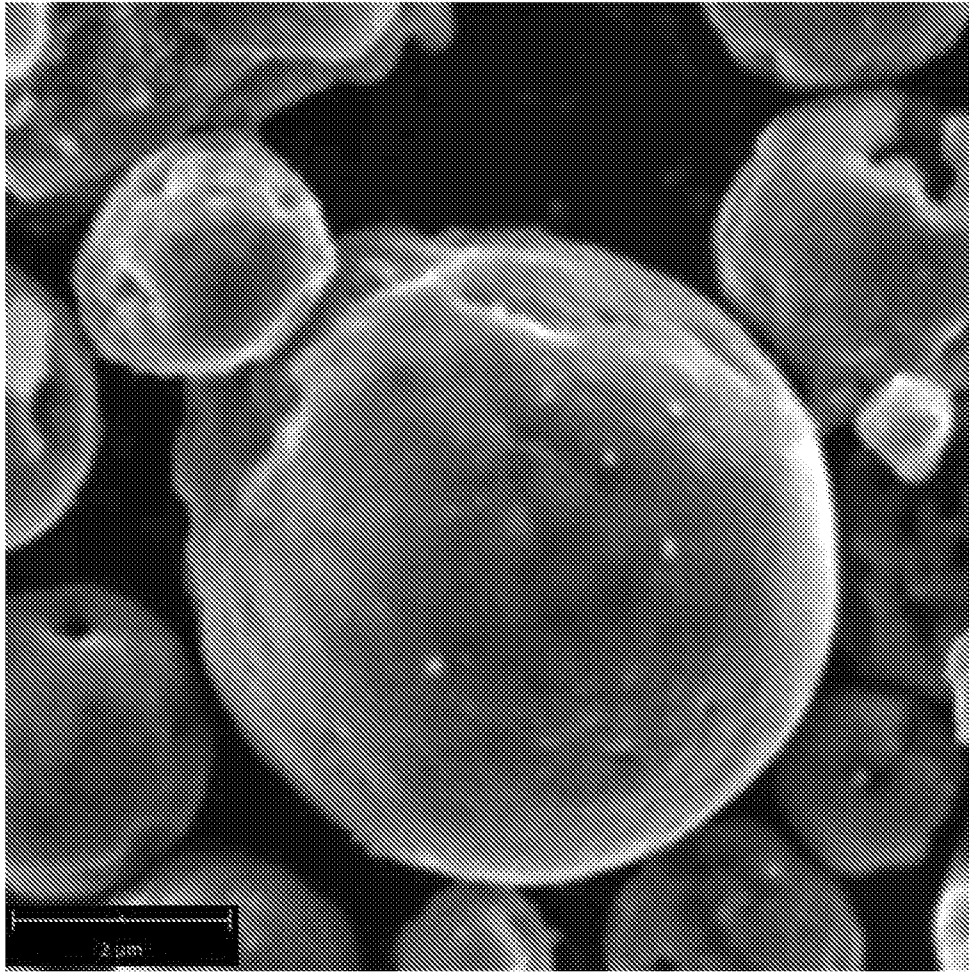


图 2

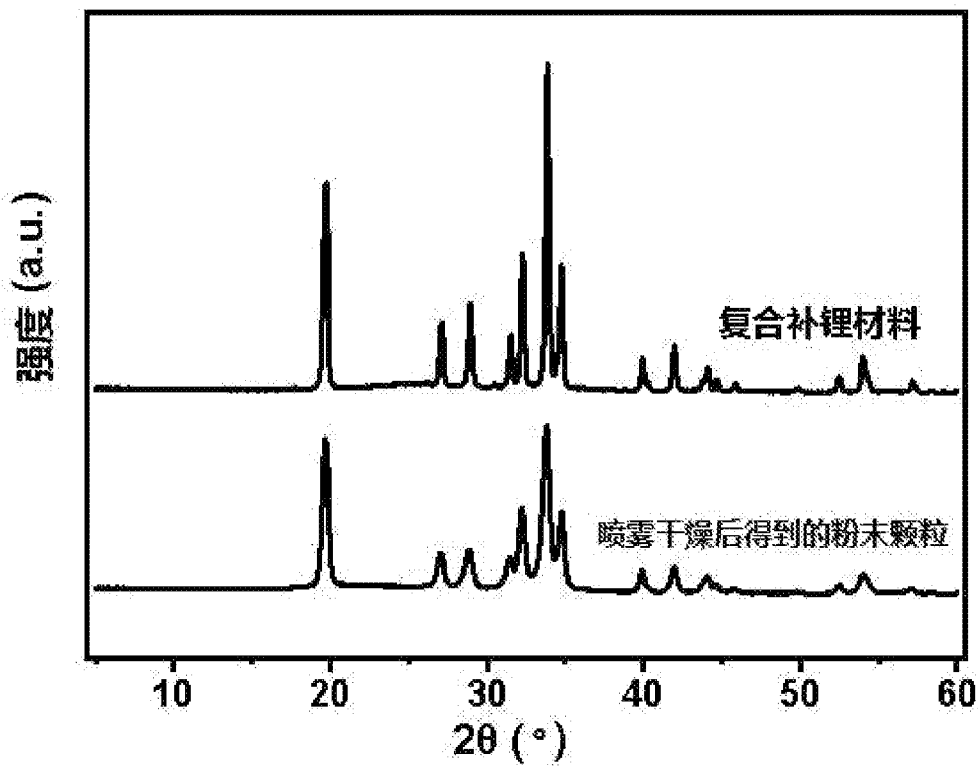


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/101345

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: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)

VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 补锂, 预锂, 富锂, 碳, 炭, 纳米, 一维, 二维, 三维, 点, 线, 面, 片, 碳纳米管, 石墨烯, 纤维, 氧化石墨, 骨架, 支撑, 3D, CNT, lithium supplement, pre, rich, carbon, nano, one, two, three, dimension+, dot, wire, face, sheet, nanotube, graphene, fiber, graphite oxide, scaffold, support

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 115863561 A (HUBEI RONGTONG HI-TECH ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 28 March 2023 (2023-03-28) description, paragraphs 5-74, and figure 1	1, 3-4, 9-11, 13-14
Y	CN 115863561 A (HUBEI RONGTONG HI-TECH ADVANCED MATERIALS CO., LTD.) 28 March 2023 (2023-03-28) description, paragraphs 5-74, and figure 1	2, 5-8, 12, 15-33
Y	CN 104766645 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM, BEIJING) 08 July 2015 (2015-07-08) description, paragraphs 4-79	2, 5-8, 12, 15-28
Y	CN 115395018 A (ZHONGCHUANG XINHANG TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 November 2022 (2022-11-25) description, paragraphs 5-58	15-33
Y	CN 109873120 A (DALIAN INSTITUTE OF CHEMICAL PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 11 June 2019 (2019-06-11) description, paragraphs 5-22	2, 5-8, 12, 15-28



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

18 December 2023

Date of mailing of the international search report

26 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/CN2023/101345

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 113921815 A (ENVISION AESC TECHNOLOGY (JIANGSU) CO., LTD. et al.) 11 January 2022 (2022-01-11) description, paragraphs 5-39	2, 5-8, 12, 15-28
Y	US 2018097228 A1 (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 05 April 2018 (2018-04-05) description, paragraphs 18-80	2, 5-8, 12, 15-28
A	CN 112670460 A (NINGBO SHANSHAN NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 April 2021 (2021-04-16) entire document	1-33
A	CN 114665063 A (CHINA UNIVERSITY OF MINING AND TECHNOLOGY (BEIJING)) 24 June 2022 (2022-06-24) entire document	1-33
A	CN 114725620 A (SUNWODA ELECTRIC VEHICLE BATTERY CO., LTD.) 08 July 2022 (2022-07-08) entire document	1-33

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/101345

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115863561	A	28 March 2023	None			
CN	104766645	A	08 July 2015	WO	2016150174	A1	29 September 2016
CN	115395018	A	25 November 2022	None			
CN	109873120	A	11 June 2019	None			
CN	113921815	A	11 January 2022	None			
US	2018097228	A1	05 April 2018	WO	2016141706	A1	15 September 2016
				US	10243211	B2	26 March 2019
				CN	104716320	A	17 June 2015
CN	112670460	A	16 April 2021	None			
CN	114665063	A	24 June 2022	None			
CN	114725620	A	08 July 2022	None			

A. 主题的分类 H01M4/62(2006.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC: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)) VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 补锂, 预锂, 富锂, 碳, 炭, 纳米, 一维, 二维, 三维, 点, 线, 面, 片, 碳纳米管, 石墨烯, 纤维, 氧化石墨, 骨架, 支撑, 3D, CNT, lithium supplement, pre, rich, carbon, nano, one, two, three, dimension+, dot, wire, face, sheet, nanotube, graphene, fiber, graphite oxide, scaffold, support																							
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>X</td> <td>CN 115863561 A (湖北融通高科先进材料有限公司) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第5-74段、图1</td> <td>1、3-4、9-11、13-14</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115863561 A (湖北融通高科先进材料有限公司) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第5-74段、图1</td> <td>2、5-8、12、15-33</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104766645 A (中国石油大学(北京)) 2015年7月8日 (2015 - 07 - 08) 说明书第4-79段</td> <td>2、5-8、12、15-28</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 115395018 A (中创新航科技股份有限公司) 2022年11月25日 (2022 - 11 - 25) 说明书第5-58段</td> <td>15-33</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 109873120 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2019年6月11日 (2019 - 06 - 11) 说明书第5-22段</td> <td>2、5-8、12、15-28</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 113921815 A (远景动力技术(江苏)有限公司 等) 2022年1月11日 (2022 - 01 - 11) 说明书第5-39段</td> <td>2、5-8、12、15-28</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	X	CN 115863561 A (湖北融通高科先进材料有限公司) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第5-74段、图1	1、3-4、9-11、13-14	Y	CN 115863561 A (湖北融通高科先进材料有限公司) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第5-74段、图1	2、5-8、12、15-33	Y	CN 104766645 A (中国石油大学(北京)) 2015年7月8日 (2015 - 07 - 08) 说明书第4-79段	2、5-8、12、15-28	Y	CN 115395018 A (中创新航科技股份有限公司) 2022年11月25日 (2022 - 11 - 25) 说明书第5-58段	15-33	Y	CN 109873120 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2019年6月11日 (2019 - 06 - 11) 说明书第5-22段	2、5-8、12、15-28	Y	CN 113921815 A (远景动力技术(江苏)有限公司 等) 2022年1月11日 (2022 - 01 - 11) 说明书第5-39段	2、5-8、12、15-28
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	CN 115863561 A (湖北融通高科先进材料有限公司) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第5-74段、图1	1、3-4、9-11、13-14																					
Y	CN 115863561 A (湖北融通高科先进材料有限公司) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第5-74段、图1	2、5-8、12、15-33																					
Y	CN 104766645 A (中国石油大学(北京)) 2015年7月8日 (2015 - 07 - 08) 说明书第4-79段	2、5-8、12、15-28																					
Y	CN 115395018 A (中创新航科技股份有限公司) 2022年11月25日 (2022 - 11 - 25) 说明书第5-58段	15-33																					
Y	CN 109873120 A (中国科学院大连化学物理研究所) 2019年6月11日 (2019 - 06 - 11) 说明书第5-22段	2、5-8、12、15-28																					
Y	CN 113921815 A (远景动力技术(江苏)有限公司 等) 2022年1月11日 (2022 - 01 - 11) 说明书第5-39段	2、5-8、12、15-28																					
☒ 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12月18日		国际检索报告邮寄日期 2023年12月26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 许晟 电话号码 (+86) 010-53961477																					

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	US 2018097228 A1 (INSTITUTE OF PROCESS ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 2018年4月5日 (2018 - 04 - 05) 说明书第18-80段	2、5-8、12、15-28
A	CN 112670460 A (宁波杉杉新材料科技有限公司) 2021年4月16日 (2021 - 04 - 16) 全文	1-33
A	CN 114665063 A (中国矿业大学 (北京)) 2022年6月24日 (2022 - 06 - 24) 全文	1-33
A	CN 114725620 A (欣旺达电动汽车电池有限公司) 2022年7月8日 (2022 - 07 - 08) 全文	1-33

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/101345

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	115863561	A	2023年3月28日	无	
CN	104766645	A	2015年7月8日	WO	2016150174 A1 2016年9月29日
CN	115395018	A	2022年11月25日	无	
CN	109873120	A	2019年6月11日	无	
CN	113921815	A	2022年1月11日	无	
US	2018097228	A1	2018年4月5日	WO	2016141706 A1 2016年9月15日
				US	10243211 B2 2019年3月26日
				CN	104716320 A 2015年6月17日
CN	112670460	A	2021年4月16日	无	
CN	114665063	A	2022年6月24日	无	
CN	114725620	A	2022年7月8日	无	