

(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
2017 年 4 月 20 日 (20.04.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/063233 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2015/093105
- (22) 国际申请日: 2015 年 10 月 28 日 (28.10.2015)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510661762.0 2015 年 10 月 14 日 (14.10.2015) CN
- (71) 申请人: 天津大学 (TIANJIN UNIVERSITY)
[CN/CN]; 中国天津市南开区卫津路 92 号, Tianjin 300072 (CN)。
- (72) 发明人: 赵乃勤 (ZHAO, Naiqin); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。郭立超 (GUO, Lichao); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。师春生 (SHI, Chunsheng); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。刘恩佐 (LIU, Enzuo); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。何春年 (HE, Chunnian); 中国天津市南开区卫津路 92 号天津大学, Tianjin 300072 (CN)。

- (74) 代理人: 天津市北洋有限责任专利代理事务所 (BEI & OCEAN); 中国天津市南开区鞍山西道时代公寓 A 座 603 室, Tianjin 300193 (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, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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)。

[见续页]

(54) Title: IONIC GROUP INDUCED COMPOUND PHASE MODIFIED LITHIUM-RICH LAYERED CATHODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD

(54) 发明名称: 离子基团诱导复合相修饰的富锂层状正极材料及制备方法

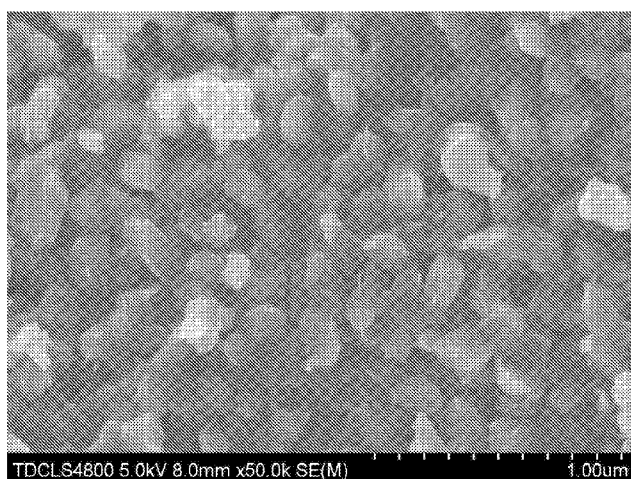


图 1

(57) Abstract: The present invention relates to an ionic group induced compound phase modified lithium-rich layered cathode material. The lithium-rich layered cathode material is composed of an inner layer, which is a lithium-rich layered cathode material of which the particle diameter is 50-200 nm; an outer thin layer, which is molybdenum oxide partially replaced with sulfate radicals; and an intermediate layer, arranged between the inner layer and the outer thin film, formed by an in-situ reaction between sulfo-molybdate radicals and lithium-rich phase Li_2MnO_3 on the surface of the lithium-rich layered cathode material, and formed by a spinel phase zone and a compound phase zone. The thickness of the outer thin layer is less than 5 nm, and the thickness of the intermediate layer is 10-30 nm. The present invention further provides a preparation method for the cathode material. The present invention is less in using amount of modification materials, simple in technological operation, and strong in structure controllability, and the prepared lithium-rich layered cathode material in compound modification has better electrochemical performance.

(57) 摘要:

[见续页]

WO 2017/063233 A1



本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

本发明涉及一种离子基团诱导复合相修饰的富锂层状正极材料，该富锂层状正极材料的组成是，内层为粒径 50~200nm 的富锂层状正极材料，外薄层为硫酸根部分取代的氧化钼，在内层与外薄层之间为硫代钼酸根和富锂层状正极材料表面的富锂相 Li_2MnO_3 原位反应生成的尖晶石相区和复合相区组成的中间层；外薄层厚度小于 5nm，中间层厚度为 10~30nm。本发明同时提供了该种正极材料的制备方法。本发明修饰材料使用量少，工艺操作简单，结构可控性强，并且制得的复合修饰的富锂层状正极材料具有更好的电化学性能。

离子基团诱导复合相修饰的富锂层状正极材料及制备方法

技术领域

本发明涉及一种还原性离子基团诱导表面尖晶石转变的富锂层状正极材料
5 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 及制备方法，属于纳米复合材料的制备技术。

背景技术

绿色清洁能源及其能量转换装置正在逐步取代不可再生能源及动力系统，在这场能源变革中，锂离子电池以其较高的能量密度和灵活的工艺设计，被应用于大型电网储能设备、动力汽车供能系统中。然而，锂离子电动汽车的续航能力，远远不能满足实际需要，主要制约因素之一是锂离子电池正极材料本身的比容量较低。因此，一种理论比容量较高的正极材料——富锂层状正极材料 $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Co}$ 、 Ni 、 Mn 、 Fe 、 $\text{Ru} \dots$)——受到研究者的高度重视。相对于传统的 LiCoO_2 和 LiFePO_4 ，富锂材料虽然比容量较高，然而其倍率性能较差，无法满足高功率密度的要求。为了解决这一问题，人们试图通过表面修饰来提高富锂材料
10 的电导率，其中，表面包覆是表面修饰的主要手段。目前，具有电化学活性的磷酸盐(FePO_4 、 AlPO_4 等)、尖晶石型锰酸锂、碳(石墨烯、碳管、乙炔黑等)成为提高倍率性能的主要包覆材料；上述材料若形成均匀包覆结构，往往需要精确地控制反应速率，操作的可控性较弱。所以，有必要寻找一种可控性强，操作简易且表面修饰相源于原位相转变的表面改性技术。

20 发明内容

本发明目的在于提供一种还原性离子基团诱导表面尖晶石转变的复合相表面修饰的富锂层状正极材料及制备方法，该方法优势在于修饰材料使用量少，工艺操作简单，结构可控性强，并且制得的复合修饰的富锂层状正极材料具有更好的电化学性能。

本发明是通过以下技术方案实现的。

25 一种离子基团诱导复合相修饰的富锂层状正极材料，其特征在于，该富锂层状正极材料的组成是，内层为粒径 50~200nm 的富锂层状正极材料，外薄层为硫酸根部分取代的氧化钼，在内层与外薄层之间为硫代钼酸根和富锂层状正极材料表面的富锂相 Li_2MnO_3 原位反应生成的尖晶石相区和复合相区组成的中间层；外薄层厚度小于 5nm，中间层厚度为 10~30nm。

30 上述复合相修饰的富锂层状正极材料的制备方法，包括以下步骤：

1) 溶胶凝胶法制备富锂层状正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$

在机械搅拌下，首先将 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 LiCH_3COO 按金属离子的摩尔比依次为 0.13:0.13:0.54:(1.21~1.25) 溶解于去离子水中，配成金属总离子浓度为 0.5~2.5mol/L 的溶液记作溶液 A；将柠檬酸溶解于去离子水中，配制成

浓度为 0.5~2.0mol/L 的溶液记作溶液 B，且柠檬酸与 A 溶液中镍离子的物质的量之比为 (0.8~1.2):0.13；将溶液 B 逐滴逐滴加入到溶液 A 中，并滴加氨水调节混合溶液 pH 值为 7.1~7.8，之后将混合溶液置于 80℃ 恒温水浴反应 4~7h，得到半凝胶，将半凝胶在 100~120℃ 干燥 12~24h，得到干凝胶，置于箱式炉中，以 5~10℃/min 的速率升温至 450~500℃，保温 3~5h，冷却至室温后得到的粉末再置于管式炉，在空气气氛中，以 5~10℃/min 的速率升温至 800℃，保温 16~20h，冷却至室温得到富锂层状正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ ；

2) 将四水合钼酸铵溶解在去离子水中，配制成 2~2.5 g·L⁻¹ 的钼酸铵水溶液，按照 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 与四水合钼酸铵的质量比为 (4~6):1，将步骤 1) 所得 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 加入到该钼酸铵水溶液中，充分超声 5~10min，钼酸铵与 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 一次颗粒表面充分接触；

3) 将质量分数为 40~48% 硫化铵水溶液滴加到步骤 2) 所得的悬浊液中，其中硫化铵溶液与悬浊液体积比为 (0.8~1.2):100，搅拌 12~24h；抽滤，烘干，所得粉末置于管式炉中，在 300~400℃ 保温 1h，冷却至室温得到复合相修饰的 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 。

本发明具有以下优点和效果：制备工艺步骤简单，诱导表面尖晶石相转变的硫代钼酸根是离子基团，在水溶液中与富锂材料一次颗粒表面充分接触，避免了异质还原剂无法自发均匀分散在富锂材料颗粒表面的问题。所制备的复合相修饰的富锂层状正极材料，硫酸根掺杂的氧化钼层均匀包覆在富锂层状正极材料的一次颗粒表面，作为物理保护层；由硫代钼酸根和一次颗粒表面反应生成尖晶石相区和过渡相区构成良好的离子传输层。双层（物理保护层和原位尖晶石相转变层）的复合相结构，使得材料在倍率性能提升的同时，较大电流密度充放电循环测试表现出优良的容量保持率。

附图说明

图 1 为本发明实施例 1 制得复合相修饰的富锂层状正极材料的扫描电镜照片。

图 2 为本发明实施例 1 制得复合相修饰的富锂层状正极材料的表界面的高分辨透射电镜照片。

图 3 为本发明实施例 1 制得复合相修饰的富锂层状正极材料的表界面的元素分布图。

图 4 为本发明实施例 1 和空白样品的 X 射线衍射对比图谱。

图 5 为本发明实施例 1 制得复合相修饰的富锂层状正极材料的倍率性能曲线。

图 6 为本发明实施例 1 制得复合相修饰的富锂层状正极材料与空白样品在不同电流密度下的循环性能对比图。

具体实施方式

下面结合实施例对本发明作进一步描述，这些实施例只是用于说明本发明，并不限制本发明。

实施例 1:

- 1) 称取 1.6887 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1.6647 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 6.6100 g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 6.3067 g LiCH_3COO 溶解在 100mL 去离子水中, 记作溶液 A; 将 10.5598g 柠檬酸溶解在 60mL 去离子水中, 记作溶液 B。溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中, 持续搅拌 15min, 滴加氨水调节体系 pH 值为 7.5, 继续搅拌 15min 后, 80℃ 恒温水浴 4~5h, 得到深紫色粘稠液, 该液体转移至坩埚中, 在 120℃ 干燥 24h, 置于箱式炉中, 以 10℃/min 的速率升温至 480℃, 保温 2h, 预烧结所得粉末置于在管式炉, 空气气氛, 以 10℃/min 的速率升温至 800℃, 保温 20h, 保温阶段结束后立即取出在室温空气中快速冷却, 得到富锂层状正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 。
- 2) 将 0.11g 四水合钼酸铵溶解在 60mL 去离子水中, 步骤 1) 所得 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 称取 0.5g 加入到该钼酸铵水溶液中, 超声 10min, 搅拌;
- 3) 将 0.05mL 硫化铵溶液滴加到步骤 2) 所得的悬浊液中, 搅拌 12h; 抽滤, 烘干, 所得粉末置于管式炉中, 空气气氛下, 以 10℃/min 的速率升温至 400℃, 在 400℃ 保温 1h, 冷却至室温得到复合相修饰的 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 。
- 将上述过程制得的复合相表面修饰的富锂层状正极材料、乙炔黑、聚偏四氟乙烯, 按照质量比为 8:1:1 的质量比溶解在 N-甲基吡咯烷酮中, 机械搅拌 3~5h 制成浆料, 用工字刮刀涂敷于铝箔上, 80℃ 真空干燥 24h。将极片冲切成直径为 12mm 的圆片, 以其为工作电极, 以金属埋箔为对电极, 隔膜采用 Celgard 2325 隔膜纸, 电解液采用 1mol/L 的 LiPF_6 的 EC:EMC:DEC=1:1:1 (体积比) 溶液, 在手套箱组装电池。在 LANDt 电池测试系统进行循环和倍率性能测试, 性能曲线见图 5 和图 6。

实施例 2:

- 1) 至 2) 步骤与实施例 1 相同。
- 3) 将 0.04mL 硫化铵溶液滴加到步骤 2) 所得的悬浊液中, 搅拌 12h; 抽滤, 烘干, 所得粉末置于管式炉中, 空气气氛下, 以 10℃/min 的速率升温至 350℃, 在 350℃ 保温 1h, 冷却至室温得到复合相修饰的 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 。

实施例 3:

- 1) 至 2) 步骤与实施例 1 相同。
- 3) 将 0.05mL 硫化铵溶液滴加到步骤 2) 所得的悬浊液中, 搅拌 12h; 抽滤, 烘干, 所得粉末置于管式炉中, 空气气氛下, 以 10℃/min 的速率升温至 350℃, 在 350℃ 保温 1h, 冷却至室温得到复合相修饰的 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 。

空白样品:

称取 1.6887 g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1.6647 g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 6.6100 g

- $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 6.3067 g LiCH_3COO 溶解在 100mL 去离子水中，记作溶液 A；将 10.5598g 柠檬酸溶解在 60mL 去离子水中，记作溶液 B。溶液 B 逐滴加入到溶液 A 中，持续搅拌 15min，滴加氨水调节体系 pH 值为 7.5，继续搅拌 15min 后，80℃ 恒温水浴 4~5h，得到深紫色粘稠液，该液体转移至坩埚中，在 120℃ 干燥 24h，置于箱式炉中，以 10℃/min 的速率升温至 480℃，保温 2h，预烧结所得粉末置于在管式炉，空气气氛，以 10℃/min 的速率升温至 800℃，保温 20h，保温阶段结束后立即取出在室温空气中快速冷却，得到富锂层状正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ ，即为空白样品。
- 5

权利要求

1. 一种离子基团诱导复合相修饰的富锂层状正极材料，其特征在于，该富锂层状正极材料的组成是，内层为粒径 50~200nm 的富锂层状正极材料，外薄层为硫酸根部分取代的氧化钼，在内层与外薄层之间为硫代钼酸根和富锂层状正极材料表面的富锂相 Li_2MnO_3 原位反应生成的尖晶石相区和复合相区组成的中间层；外薄层厚度小于 5nm，中间层厚度为 10~30nm。

2. 一种离子基团诱导复合相修饰的富锂层状正极材料的制备方法，包括以下步骤：

1) 溶胶凝胶法制备富锂层状正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$

在机械搅拌下，首先将 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 LiCH_3COO 按金属离子的摩尔比依次为 0.13:0.13:0.54:(1.21~1.25) 溶解于去离子水中，配成金属总离子浓度为 0.5~2.5mol/L 的溶液记作溶液 A；将柠檬酸溶解于去离子水中，配制成浓度为 0.5~2.0mol/L 的溶液记作溶液 B，且柠檬酸与 A 溶液中镍离子的物质的量之比为(0.8~1.2):0.13；将溶液 B 逐滴逐滴加入到溶液 A 中，并滴加氨水调节混合溶液 pH 值为 7.1~7.8，之后将混合溶液置于 80℃ 恒温水浴反应 4~7h，得到半凝胶，将半凝胶在 100~120℃ 干燥 12~24h，得到干凝胶，置于箱式炉中，以 5~10℃/min 的速率升温至 450~500℃，保温 3~5h，冷却至室温后得到的粉末再置于管式炉，在空气气氛中，以 5~10℃/min 的速率升温至 800℃，保温 16~20h，冷却至室温得到富锂层状正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ ；

2) 将四水合钼酸铵溶解在去离子水中，配制成 2~2.5 g·L⁻¹ 的钼酸铵水溶液，按照 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 与四水合钼酸铵的质量比为(4~6):1，将步骤 1) 所得 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 加入到该钼酸铵水溶液中，充分超声 5~10min，钼酸铵与 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 一次颗粒表面充分接触；

3) 将质量分数为 40~48% 硫化铵水溶液滴加到步骤 2) 所得的悬浊液中，其中硫化铵溶液与悬浊液体积比为(0.8~1.2):100，搅拌 12~24h；抽滤，烘干，所得粉末置于管式炉中，在 300~400℃ 保温 1h，冷却至室温得到复合相修饰的 $\text{Li}_{1.2}\text{Co}_{0.13}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$ 。

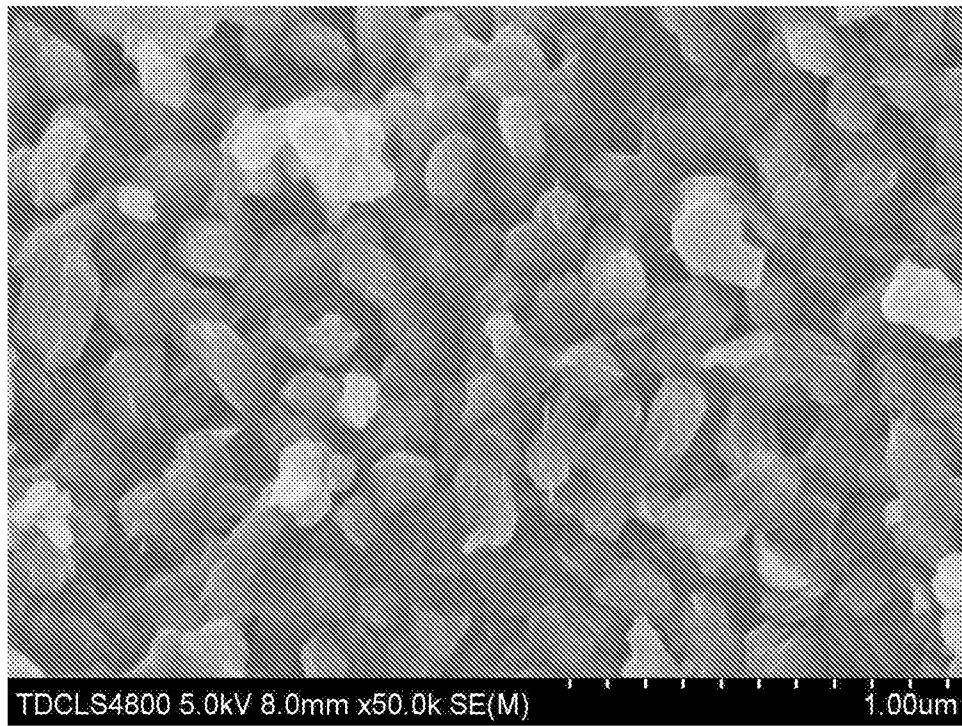
附图

图 1

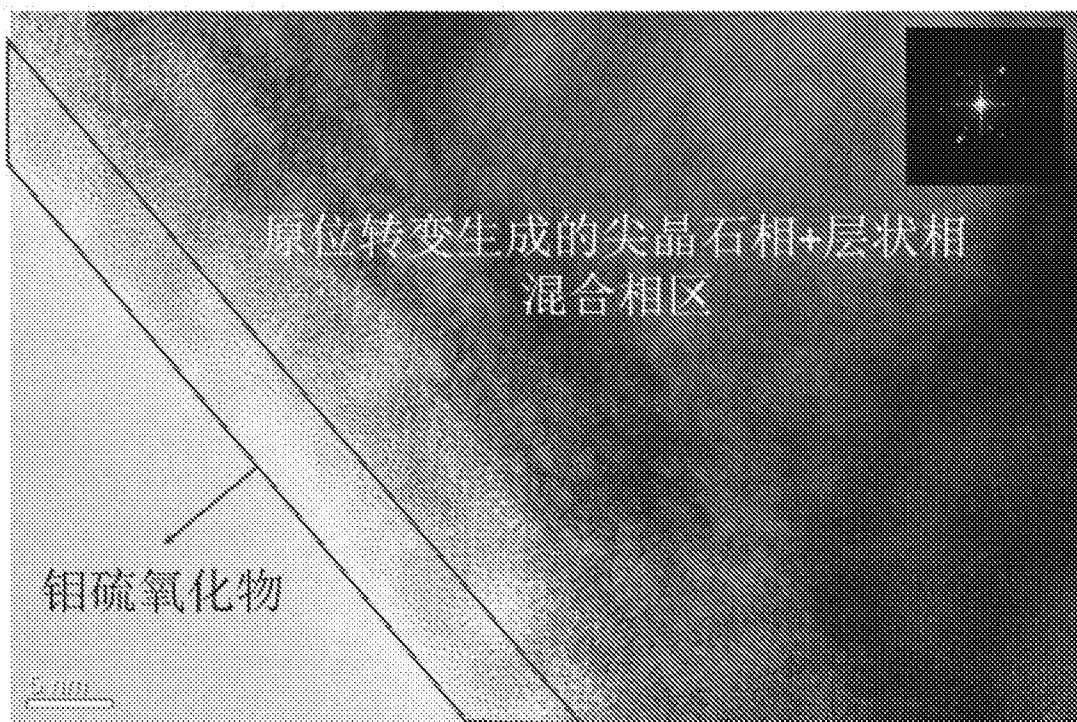


图 2

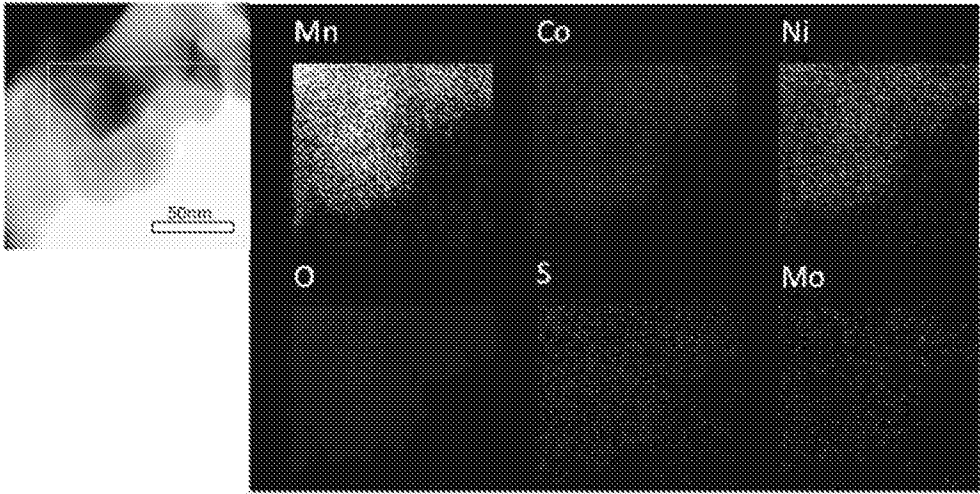


图 3

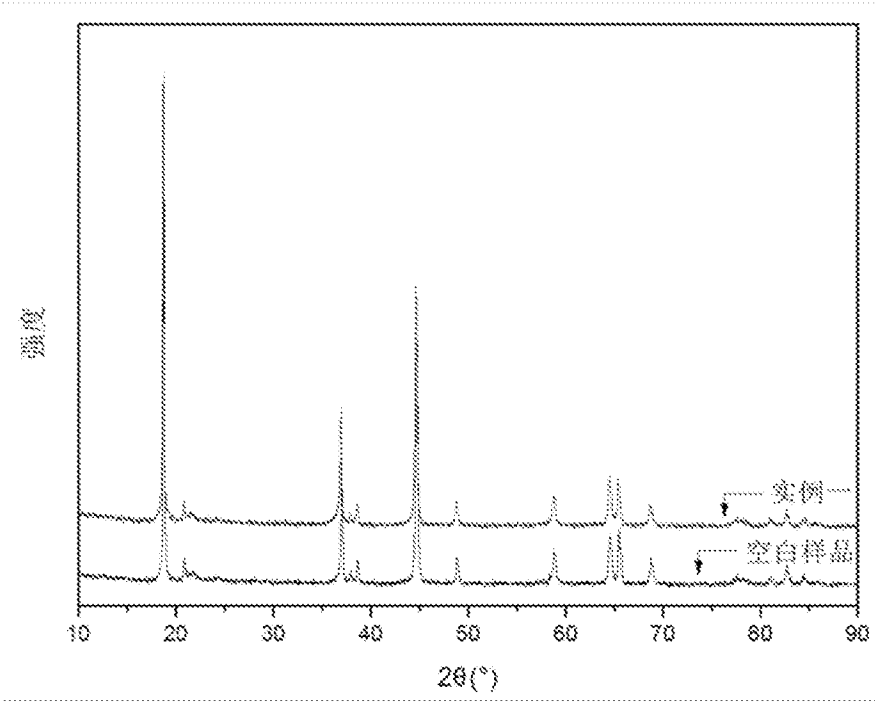


图 4

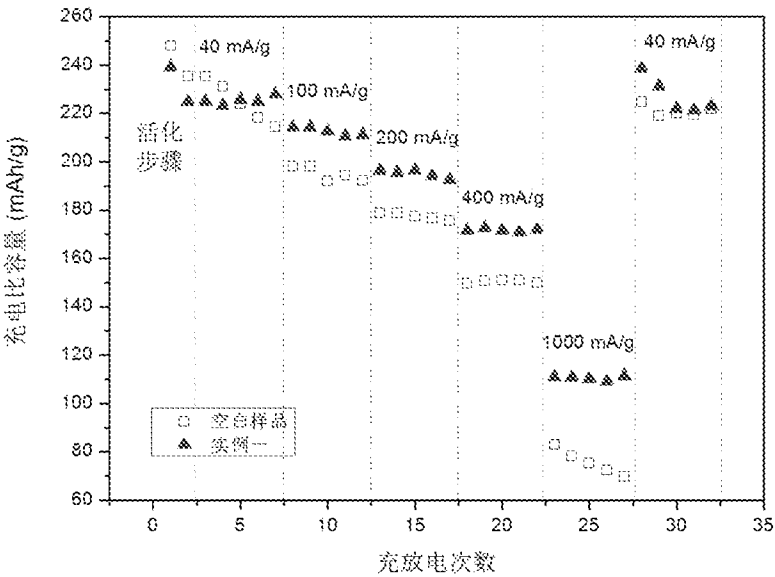


图 5

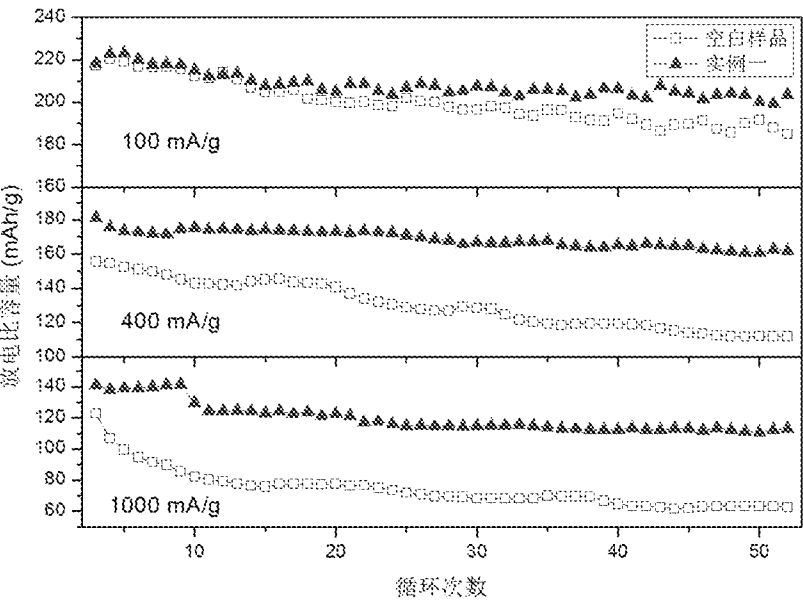


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/093105

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36 (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)

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)

CNPAT, CNKI, CA, WPI, EPODOC, STN: sulfuric acid, modified, UNIV TIANJIN; ZHAO, Naiqin; SHI, Chunsheng; LIU, Enzo; HE, Chunnian; GUO, Lichao; modify, molybdenum oxide, MoO₃, layered, 908369-43-7, 12027-67-7, 12135-76-1, positive, spinel, ammonium molybdate, sulfate, lithium enriched, cathode, ammonium sulfide, Mn, O, Co, Ni, Li, Mo, 0.54, 0.13, 0.2, 1.2

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102034976 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.), 27 April 2011 (27.04.2011), description, paragraphs [0068]-[0071] and [0251], and figures 1 and 2	1-2
A	CN 102244259 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 16 November 2011 (16.11.2011), description, paragraphs [0004]-[0009] and [0015]-[0016], and embodiments 4 and 5	1-2
A	WANG, Chunlei et al., "Electrochemical Properties of a-MoO ₃ -coated Li[Li _{0.2} Mn _{0.54} Ni _{0.13} Co _{0.13}]O ₂ Cathode Material for Li-ion Batteries", ELECTROCHIMICA ACTA, vol.176, 01 August 2015 (01.08.2015), ISSN: 0013-4686, pages 1171-1181	1-2
A	DU, Jiangyong et al., "Improved Electrochemical Performance of Li[Li _{0.2} Mn _{0.54} Ni _{0.13} Co _{0.13}]O ₂ by Doping with Molybdenum for Lithium Battery", JOURNAL OF SOLID STATE ELECTROCHEMISTRY, vol.19, 23 December 2014 (23.12.2014), ISSN: 1432-8488, pages 1037-1044	1-2

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"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
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"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
"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)	"&" document member of the same patent family
"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	

Date of the actual completion of the international search 23 May 2016 (23.05.2016)	Date of mailing of the international search report 13 June 2016 (13.06.2016)
Name and mailing address of the ISA/CN: State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No.: (86-10) 62019451	Authorized officer LI, Jie Telephone No.: (86-10) 82246849

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2015/093105**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WU, Feng et al., "Li[Li _{0.2} Mn _{0.54} Ni _{0.13} Co _{0.13}]O ₂ MoO ₃ Composite Cathodes with Low Irreversible Capacity Loss for Lithium Ion Batteries", JOURNAL OF POWER SOURCES, vol.247, 19 August 2013 (19.08.2013), ISSN: 0378-7753, pages 20-25	1-2
A	CN 103280574 A (SHANGHAI UNIVERSITY OF ELECTRIC POWER), 04 September 2013 (04.09.2013), description, paragraphs [0010]-[0012]	1-2
A	CN 102916169 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CAS), 06 February 2013 (06.02.2013), description, paragraphs [0071]-[0075] and [0081]-[0084]	1-2
A	JP 2010232038 A (SANYO ELECTRIC CO.), 14 October 2010 (14.10.2010), claims 1-3	1-2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2015/093105

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102034976 A	27 April 2011	US 2011076564 A1	31 March 2011
		JP 5791877 B2	07 October 2015
		JP 2011096626 A	12 May 2011
		US 8557440 B2	15 October 2013
		CN 102034976 B	26 November 2014
CN 102244259 A	16 November 2011	None	
CN 103280574 A	04 September 2013	None	
CN 102916169 A	06 February 2013	CN 102916169 B	13 May 2015
JP 2010232038 A	14 October 2010	JP 5425505 B2	26 February 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2015/093105

A. 主题的分类 H01M 4/36 (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) 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)) CNPAT, CNKI, CA, WPI, EPDOC, STN: 天津大学, 赵乃勤, 郭立超, 师春生, 刘恩佐, 何春年, 富锂, 层状, 正极, 硫酸, 氧化钼, 尖晶石, 钼酸铵, 硫化铵, 修饰, 改性, UNIV TIANJIN, ZHAO NAIQIN, CHUNSHENG SHI, ENZUO LIU, CHUNNIAN HE, LICHAO GUO, modify, molybdenum oxide, MoO ₃ , layered, 908369-43-7, 12027-67-7, 12135-76-1, positive, spinel, ammonium molybdate, sulfate, lithium enriched, cathode, ammonium sulfide, Mn, O, Co, Ni, Li, Mo, 0.54, 0.13, 0.2, 1.2																	
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>A</td> <td>CN 102034976 A (三洋电机株式会社) 2011年 4月 27日 (2011 - 04 - 27) 说明书第[0068]-[0071]、[0251]段, 图1、2</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102244259 A (中国科学院化学研究所) 2011年 11月 16日 (2011 - 11 - 16) 说明书第[0004]-[0009]、[0015]-[0016]段, 实施例4、5</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WANG Chunlei et al. "Electrochemical properties of a-MoO₃-coated Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ cathode material for Li-ion batteries" Electrochimica Acta, 第176卷, 2015年 8月 1日 (2015 - 08 - 01), ISSN: 0013-4686, 第1171-1181页</td> <td>1-2</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>DU Jiangyong et al. "Improved electrochemical performance of Li[Li_{0.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}]O₂ by doping with molybdenum for Lithium battery" Journal of Solid State Electrochemistry, 第19卷, 2014年 12月 23日 (2014 - 12 - 23), ISSN: 1432-8488, 第1037-1044页</td> <td>1-2</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	A	CN 102034976 A (三洋电机株式会社) 2011年 4月 27日 (2011 - 04 - 27) 说明书第[0068]-[0071]、[0251]段, 图1、2	1-2	A	CN 102244259 A (中国科学院化学研究所) 2011年 11月 16日 (2011 - 11 - 16) 说明书第[0004]-[0009]、[0015]-[0016]段, 实施例4、5	1-2	A	WANG Chunlei et al. "Electrochemical properties of a-MoO ₃ -coated Li[Li _{0.2} Mn _{0.54} Ni _{0.13} Co _{0.13}]O ₂ cathode material for Li-ion batteries" Electrochimica Acta, 第176卷, 2015年 8月 1日 (2015 - 08 - 01), ISSN: 0013-4686, 第1171-1181页	1-2	A	DU Jiangyong et al. "Improved electrochemical performance of Li[Li _{0.2} Mn _{0.54} Ni _{0.13} Co _{0.13}]O ₂ by doping with molybdenum for Lithium battery" Journal of Solid State Electrochemistry, 第19卷, 2014年 12月 23日 (2014 - 12 - 23), ISSN: 1432-8488, 第1037-1044页	1-2
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
A	CN 102034976 A (三洋电机株式会社) 2011年 4月 27日 (2011 - 04 - 27) 说明书第[0068]-[0071]、[0251]段, 图1、2	1-2															
A	CN 102244259 A (中国科学院化学研究所) 2011年 11月 16日 (2011 - 11 - 16) 说明书第[0004]-[0009]、[0015]-[0016]段, 实施例4、5	1-2															
A	WANG Chunlei et al. "Electrochemical properties of a-MoO ₃ -coated Li[Li _{0.2} Mn _{0.54} Ni _{0.13} Co _{0.13}]O ₂ cathode material for Li-ion batteries" Electrochimica Acta, 第176卷, 2015年 8月 1日 (2015 - 08 - 01), ISSN: 0013-4686, 第1171-1181页	1-2															
A	DU Jiangyong et al. "Improved electrochemical performance of Li[Li _{0.2} Mn _{0.54} Ni _{0.13} Co _{0.13}]O ₂ by doping with molybdenum for Lithium battery" Journal of Solid State Electrochemistry, 第19卷, 2014年 12月 23日 (2014 - 12 - 23), ISSN: 1432-8488, 第1037-1044页	1-2															
☒ 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 2016年 5月 23日		国际检索报告邮寄日期 2016年 6月 13日															
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (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 李洁 电话号码 (86-10)82246849															

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	WU Feng et al. "Li[Li _{0.2} Mn _{0.54} Ni _{0.13} Co _{0.13}]O ₂ MoO ₃ composite cathodes with low irreversible capacity loss for lithium ion batteries" Journal of Power Sources, 第247卷, 2013年 8月 19日 (2013 - 08 - 19), ISSN: 0378-7753, 第20-25页	1-2
A	CN 103280574 A (上海电力学院) 2013年 9月 4日 (2013 - 09 - 04) 说明书第[0010]-[0012]段	1-2
A	CN 102916169 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2013年 2月 6日 (2013 - 02 - 06) 说明书第[0071]-[0075]、[0081]-[0084]段	1-2
A	JP 2010232038 A (SANYO ELECTRIC CO) 2010年 10月 14日 (2010 - 10 - 14) 权利要求1-3	1-2

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2015/093105

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	102034976	A	2011年 4月 27日	US	2011076564	A1	2011年 3月 31日
				JP	5791877	B2	2015年 10月 7日
				JP	2011096626	A	2011年 5月 12日
				US	8557440	B2	2013年 10月 15日
				CN	102034976	B	2014年 11月 26日
CN	102244259	A	2011年 11月 16日	无			
CN	103280574	A	2013年 9月 4日	无			
CN	102916169	A	2013年 2月 6日	CN	102916169	B	2015年 5月 13日
JP	2010232038	A	2010年 10月 14日	JP	5425505	B2	2014年 2月 26日