

(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 10 月 3 日 (03.10.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/197861 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01)

(ZHANG, Da); 中国云南省昆明市一二一大街文昌路68号, Yunnan 650093 (CN)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/085616

(22) 国际申请日: 2023 年 3 月 31 日 (31.03.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 昆明理工大学 (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国云南省昆明市一二一大街文昌路 68 号, Yunnan 650093 (CN)。

(72) 发明人: 梁风 (LIANG, Feng); 中国云南省昆明市一二一大街文昌路 68 号, Yunnan 650093 (CN)。东鹏 (DONG, Peng); 中国云南省昆明市一二一大街文昌路 68 号, Yunnan 650093 (CN)。张达

(74) 代理人: 深圳国新南方知识产权代理有限公司 (SHENZHEN CHINA INNOVATION SOUTH INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省深圳市南山区粤海街道高新区社区科技南路 16 号深圳湾科技生态园 11 栋 513C, 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,

(54) Title: BATTERY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND TREATMENT METHOD THEREFOR, AND BATTERY

(54) 发明名称: 一种电池正极材料及其处理方法和电池

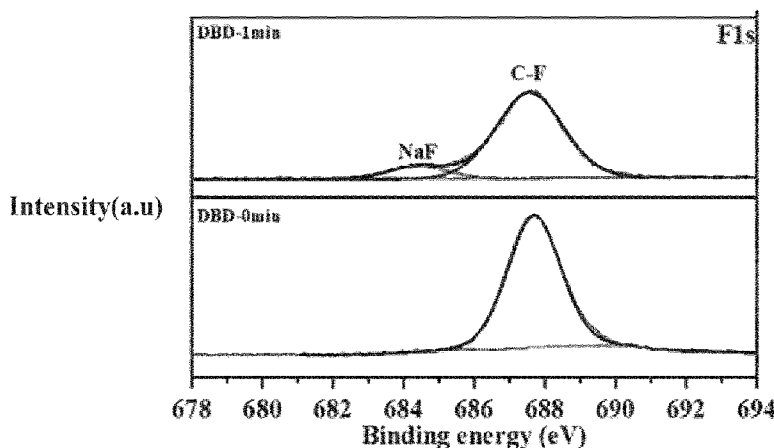


图 2

(57) Abstract: The present invention provides a battery positive electrode material and a treatment method therefor, and a battery. The treatment method for a battery positive electrode material comprises: performing a cold plasma treatment on at least part of the battery positive electrode material having a carbon layer on a surface to be treated, so as to dope the carbon layer, wherein the doping amount is not less than 50 ppm. At least part of the surface of the battery positive electrode material contains a carbon layer, and at least part of the surface has a rod-like shape, wherein the carbon layer is a carbon layer which has been subjected to a cold plasma treatment and is doped with active particles, and an NaF layer having high sodium ion conductivity is formed on the surface of the positive electrode material. The treatment method of the present invention can enhance the particle surface energy of the battery positive electrode material, improve interface affinity with an electrolyte, and can result in a positive electrode material having a uniform texture, low porosity, high ionic conductivity and high electronic conductivity.



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: 本发明提供了一种电池正极材料及其处理方法和电池。电池正极材料处理方法包括: 将待处理的表面至少一部分具有碳层的电池正极材料进行冷等离子体处理以对碳层进行掺杂, 其中, 掺杂量不小于 50ppm。电池正极材料其表面的至少一部分含有碳层且表面至少一部分具有棒状形态, 其中, 碳层为经冷等离子体处理后掺杂活性粒子的碳层, 且在正极材料的表面形成一层高钠离子电导的 NaF 层。该发明的处理方法可以增强电池正极材料颗粒表面能, 改善其与电解液的界面亲和性, 可以获得质地均匀、孔隙率低、高离子电导率和电子电导率的正极材料。

一种电池正极材料及其处理方法和电池

技术领域

本发明涉及电池材料领域，更具体地讲，涉及一种电池正极材料及其处理方法和电池。

背景技术

近年来，可移动消费电子与电动汽车等产业发展迅速，迫切需要发展高能量密度与高安全稳定性的新能源电池，以提高这些设备的长续航与长期稳定运行的能力。因此，锂离子或钠离子电池被普遍认为是大规模储能应用中最有前景的候选电池之一。但是，由于目前已知的正极材料都存在锂/钠离子扩散速率迟缓的瓶颈，造成锂离子或钠离子电池能量和功率密度较低，而高性能的正极材料能够提高锂离子或钠离子电池能量密度、循环寿命和倍率性等，因此，开发高性能的正极材料显得尤为重要。

发明内容

针对现有技术中存在的不足，本发明的目的之一在于解决上述现有技术中存在的一个或多个问题。例如，本发明的目的之一在于提供一种可以增强电池正极颗粒表面能，改善其与电解液的界面亲和性的处理方法。

为了实现上述目的，本发明的一方面提供了一种处理电池正极材料的方法，可以包括以下步骤：将待处理的表面至少一部分具有碳层的电池正极材料进行冷等离子体处理以对碳层进行活性粒子掺杂，其中，活性粒子掺杂量不小于 50ppm（摩尔分数或体积分数，parts per billion, ppm）。

在本发明处理电池正极材料的方法的一个示例性实施例中，冷等离子体处理的功率可以为 100W~500W。

在本发明处理电池正极材料的方法的一个示例性实施例中，冷等离子体处理的电压可以为 50V~150V，处理电流可以为 0.4A~2A。

在本发明处理电池正极材料的方法的一个示例性实施例中，冷等离子体处理时间可以为 1min~60min。

在本发明处理电池正极材料的方法的一个示例性实施例中，生成冷等离子体的放电可以选自射频等离子体放电、电晕放电、介质阻挡放电和滑动电弧放电中的一种或组合。

在本发明处理电池正极材料的方法的一个示例性实施例中，掺杂可以为氧掺杂、氮掺杂中的一种或组合。

在本发明处理电池正极材料的方法的一个示例性实施例中，冷等离子体处理可以包括将氧气、氮气中的一种或组合的前驱气体输入冷等离子体发生器中生成活性粒子对碳层进行掺杂，其中，前驱气体流速可以为 1ml/s~15ml/s。

在本发明处理电池正极材料的方法的一个示例性实施例中，电池正极材料可以为聚阴离子型化合物、层状氧化物、尖晶石型化合物、普鲁士蓝或三元锂电池正极材料。例如，电池正极材料可以为磷酸钒钠、磷酸铁锂、磷酸钛钠、氟化磷酸钠、 LiMO_2 、 NaMO_2 、 LiN_2O_4 、镍钴锰酸锂或镍钴铝酸锂，其中，M 可以为 Co、Ni、Mn、V 或 Fe，N 可以为 Co、Ni、Mn 或 V。

在本发明处理电池正极材料的方法的一个示例性实施例中，掺杂后的电池正极材料表面至少一部分具有棒状形态。

在本发明处理电池正极材料的方法的一个示例性实施例中，棒状形态的平均长度可以为 1.5 μm ~3 μm 。

在本发明处理电池正极材料的方法的一个示例性实施例中，掺杂后的电池正极材料表面至少一部分形成 NaF 层，NaF 层平均厚度可以为 6nm~10nm。

在本发明处理电池正极材料的方法的一个示例性实施例中，NaF 层含量不小于 500ppm。

本发明的另一方面提供了一种电池正极材料，其表面的至少一部分含有碳层且表面至少一部分具有棒状形态，其中，碳层为经冷等离子体处理后掺杂活性粒子的碳层；掺杂量不小于 50ppm。

在本发明一种电池正极材料的一个示例性实施例中，活性粒子可以为氧、氮中的一种或组合。

在本发明一种电池正极材料的一个示例性实施例中，棒状形态的平均长度为 1.5 μm ~3 μm 。

本发明的再一方面提供了一种正极片，可以包含以上所述的处理电池正极材料的方法处理后的正极材料或者以上所述的电池正极材料。

本发明的再一方面提供了一种电池，可以包含以上所述的正极片。

与现有技术相比，本发明的有益效果包含如下中的至少一项：

(1) 本发明的处理方法可以增强电池正极材料颗粒表面能，改善其与电解液的界面亲和性，获得质地均匀、孔隙率低、高离子电导率和电子电导率的正极材料。

(2) 本发明的正极材料有高的电子电导率，与电解液界面相容性好，表面具有“棒状”形态，使电池正极材料与集流体界面接触有好的稳定性，可以提高钠离子传输的速率以及电子导电率。

(3) 本发明的处理方法可以在电池正极材料的表面产生 NaF 层，该层具有超高的钠离子电导率，限制正极材料与电解液副反应的发生，且提高钠离子在固液界面处的传输速率。

(4) 使用本发明处理后的电池正极材料所制备得到的锂离子电池和钠离子电池具有高的能量密度、循环寿命和倍率性。

(5) 本发明的处理方法工艺流程简单，能耗低，设备投资少，没有“三废”的产生，环境友好，适用于大规模生产应用。

附图说明

通过下面结合附图进行的描述，本发明的上述和其他目的和特点将会变得更加清楚，其中：

图 1 示出了示例 1 中处理后与处理前的磷酸钒钠正极材料 XRD(X 射线衍射, Diffraction of x-rays, XRD)对比图。

图 2 示出了示例 1 中处理后与处理前的磷酸钒钠正极材料 XPS(X 射线光电子能谱, X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)对比图。

图 3 示出了示例 2 中未经处理的磷酸钒钠正极材料 SEM(扫描电子显微镜, scanning electron microscope, SEM)图。

图 4 示出了示例 2 中处理后的磷酸钒钠正极材料 SEM 图。

图 5 示出了示例 2 中电池的电压-容量图。

图 6 示出了示例 3 中未经处理的磷酸钒钠正极材料对电解液的接触角。

图 7 示出了示例 3 中处理后的磷酸钒钠正极材料对电解液的接触角。

图 8 示出了示例 3 中处理后的磷酸钒钠正极材料的 EIS(电化学阻抗谱, Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS)图。

图 9 示出了示例 4 中未经处理的磷酸钒钠正极材料的 XPS。

图 10 示出了示例 4 中处理后的磷酸钒钠正极材料的 XPS。

图 11 示出了示例 6 中电池的电压-容量图。

图 12 示出了示例 6 中处理后磷酸钒钠的长循环图。

图 13 示出了示例 8 中电池的电压-容量图。

图 14 示出了示例 8 中处理后磷酸铁锂的长循环图。

图 15 示出了示例 9 中处理前后磷酸铁锂的 EIS 图。

具体实施方式

在下文中，将结合附图和示例性实施例详细地描述根据本发明的一种电池正极材料及其处理方法和电池。

本发明的一方面提供了一种处理电池正极材料的方法，可以包括以下步骤：将待处理的表面至少一部分具有碳层的电池正极材料进行冷等离子体处理以对碳层进行掺杂，其中，掺杂量不小于 50ppm。

电池正极材料通过冷等离子体产生的高活性粒子对附着或包覆在正极材料表面的碳层进行掺杂，可以在碳层表面形成更多的缺陷，提高了正极材料与集流体界面接触的稳定性，进而提高了钠离子或锂离子传输的速率以及电子导电率，另外也会提高正极材料与电解液之间的亲和性，缓解了由于钠离子或锂离子半径较大带来的严重的体积效应，使得活性物质在长循环的过程中具有良好的结构稳定性。与未经处理的正极材料相比，使用处理后正极材料的电池具有更低的极化电压、更低的界面阻抗、更稳定的充放电平台以及更高的比容量。

在一些实施方案中，待处理的电池正极材料表明至少一部分具有碳层以实现对碳层进行掺杂。碳层可以全包覆或部分包覆在待处理正极材料表面。即本文所描述的碳层可形成正极材料表面的全部或仅一部分，并且在一些实施方案中，碳层可以为一层或多层，例如，碳层可以为 2 层、或 3 层、或 4 层、或大于 5 层、或大于 6 层。应当理解的是，正极材料表面可以不仅仅包含碳层，还可以在正极材料表面含有其他可以提高正极材料性能的包覆层或附着层。

在一些实施方案中，掺杂量会影响正极材料表面碳层的电子导电性能，若掺杂量小于 50ppm，对正极材料表面碳层的电子导电性能提升不明显，因此，掺杂量可以不小于 50ppm、不小于 70ppm、不小于 85ppm、不小于 105ppm、

不小于 123ppm、不小于 152ppm、或者 160ppm~246ppmm，或者 214ppm~318ppmm，或者 259ppm~413ppmm，或者 586ppm~793ppmm，或者 803ppm~1050ppm。另外，掺杂量大于 600ppm 可能会造成表面碳层的破坏，降低活性粒子的循环稳定性，因此，优选地，掺杂量在 50ppm~600ppm 之间。

在一些实施方案中，待处理的正极材料厚度是可以调整的，如本文所述，任何厚度的正极材料均可以用本文的处理方法进行处理。在某些实施方案中，待处理的正极材料的厚度可以为 30 μ m~100 μ m，例如，厚度可以为小于 28 μ m 或者大于 110 μ m，或者 15 μ m，或者 45 μ m，或者 84 μ m，或者 141 μ m。

在一些实施方案中，冷等离子体处理的功率可以为 100W~500W。在 100W~500W 的范围内能够实现掺杂的同时确保正极材料表面碳层的稳定性。若功率低于 100W，会达不到打断碳碳键的能量，从而使得活性粒子掺杂不进去；若能量高于 500W，会破坏正极材料表面的碳层结构导致其电化学性能下降。并且在该功率范围内可以使正极材料获得高表面能以及提高与电解液界面的亲和性。例如，冷等离子体的产生可以是将氧气、氮气或混合气体等气源输送到冷等离子体发生器内生成的活性粒子。而对于上述施加的功率，需要说明的是，该功率为直接作用在前驱气体上的功率，即气源直接所受到的功率。在某些实施方案中，冷等离子体处理的功率可以为不小于 150W，或者不小于 245W，或者不小于 289W，或者不小于 423W。

在一些实施方案中，冷等离子体处理的电压可以为 50V~150V，处理电流可以为 0.4A~2A。施加上述范围内的电压和电流，能够使冷等离子体处理的功率达到 100W~500W，能够打断碳碳键的同时，确保正极材料表面碳层的稳定性。本领域应当理解，此处的电压和电流是施加在冷等离子体发生器上的电压和电流。在某些实施方案中，冷等离子体处理的电压可以为不小于 60V，或者不小于 72V，或者不小于 83V，或者不小于 114V，或者不小于 127V，或者不小于 142V 或者以上范围的组合。冷等离子体处理的电流可以为 0.5A~1.8A、0.7A~1.6A、0.9A~1.4A、1.1A~1.3A 或者以上范围的组合。在上述施加的电压、电流以及功率下，能够使正极材料的表面具有棒状形态（棒状结构），使正极材料具有本文所描述的性能。

在一些实施方案中，冷等离子体处理的时间可以为 1min~60min。在上述冷等离子体处理时间内，协同施加的处理电压和处理电流，可以确保对正极材料表面的碳层进行掺杂，使其掺杂量达到 50ppm 以上。例如，处理的时间

可以为不小于 2min、不小于 15min、不小于 23min、不小于 38min、不小于 47min、不小于 52min。在某些情况下，冷等离子体的处理时间可以大于约 30s、或者大于约 45s。然而，应当理解的是，在能够达到本文所描述的掺杂量下，处理时间可以任意调整。

在一些实施方案中，产生 NaF 的含量会影响电极表面的电化学性能，若 NaF 的含量小于 50ppm，对正极材料表面的离子电导率提高不明显，因此，NaF 的含量不小于 50ppm、不小于 70ppm、不小于 85ppm、不小于 105ppm、不小于 123ppm、不小于 152ppm、或者 160ppm~246ppm，或者 214ppm~318ppm，或者 259ppm~413ppm，或者 586ppm~793ppm，或者 803ppm~1050ppm。另外，掺杂量大于 50ppm 可能会造成电极表面粘结剂的破坏，降低活性物质之间的粘结力，因此，优选地，掺杂量在 50ppm~500ppm 之间。

在一些实施方案中，生成冷等离子体的放电选自射频等离子体放电（Radio Frequency, RF）、电晕放电（corona discharge, CD）、介质阻挡放电（Dielectric Barrier Discharge, DBD）和滑动电弧放电（Glide Arc Discharge, GAD）中一种或组合。采用上述冷等离子体设备能在高压下稳定的放电，操作简单且能够形成较大面积的等离子体放电区域，从而使得放电区域活性粒子的作用范围较大，为高效的掺杂处理提供了基础。当然，应当理解的是，任何其他适用于生成冷等离子体的放电也适用于本文所描述的处理方法。

在一些实施方案中，掺杂的活性粒子或者掺杂的活性物质可以为氧掺杂、氮掺杂中的一种或组合。例如，在某些实施方案中，可以是独立的氧掺杂、氮掺杂或者氧氮掺杂。通过冷等离子体产生的高活性粒子对碳层进行掺杂可以使正极材料获得更好的电化学性能。当然，对于本领域应当理解，实现上述活性粒子的掺杂可以是包括将氧气、氮气中的一种或组合的前驱气体输入冷等离子体发生器中生成活性粒子后对正极材料表面的碳层进行掺杂。然而，在特定的实施方案中，活性粒子的掺杂还可以通过冷等离子体发生器的其他形式实现。

在一些实施方案中，通入冷等离子体发生器的前驱气体的流速可以为 1ml/s~15ml/s。在上述前驱气体流速下，协同施加的电压和电流可以确保碳层掺杂的实现。在一组实施方案中，可以将待处理的正极材料放入冷等离子体发生器中，并按照本文所描述的速率通入前驱气体，将冷等离子体发生器调

至本文所描述的电压以及电流即可对待处理的正极材料进行处理。当然，应当理解的是，实现氧掺杂时，氧气气氛下需要在短时间内完成氧掺杂，确保引入含氧官能团的同时极少产生氧化作用，避免时间过长或功率过高产生氧化作用。对于含氧的混合气而言由于氧的含量较低，所以氧化作用时可以忽略的。

在一些实施方案中，本文所描述的处理后的正极材料相比于现有的正极材料具有不一样的形貌特征。通过对正极材料的处理，正极材料表面至少一部分具有棒状形态。例如，对于磷酸钒钠正极材料，经过本文所描述的处理方法处理后其表面会出现大量的棒状结构或者类棒状结构或者片状结构等。在某些实施方案中，正极材料表面全部具有棒状形态、或者至少 0.01% 表面积覆盖率具有棒状形态、或者至少 0.1% 表面积具有棒状形态、或者至少 5% 表面积具有棒状形态、或者至少 9.8% 表面积具有棒状形态、或者至少 15.3% 表面积具有棒状形态、或者至少 21.5% 表面积具有棒状形态、或者至少 35.4% 表面积具有棒状形态、或者至少 41.2% 表面积具有棒状形态、或者至少 49.8% 表面积具有棒状形态、或者至少 55.1% 表面积具有棒状形态、或者至少 61.5% 表面积具有棒状形态、或者至少 73.5% 表面积具有棒状形态、或者至少 84.5% 表面积具有棒状形态。通过使在正极材料的表面具有棒状形态，可以提高正极材料与集流体界面接触的稳定性，进而可以提高钠离子传输的速率以及电子导电率。然而，应当理解的是，本文所描述的棒状是指一种细长的形态或者呈现的是一种细长的结构，也可以描述为柱状等。

在一些实施方案中，棒状形态是可以具有特定的长度的，即棒状形态的平均长度可以为不小于 1.6 μm 、不小于 2.1 μm 、不小于 2.4 μm 、不小于 2.6 μm 、不小于 2.8 μm 、不小于 2.9 μm 。在某些实施方案中，棒状形态是可以具有特定直径（即棒的径向直径）的，即棒状形态的平均直径可以为不小于 154nm、不小于 167nm、不小于 179nm、不小于 189nm、不小于 208nm、不小于 238nm、不小于 268nm、不小于 294nm、不小于 283nm。

在一些实施方案中，呈棒状形态物质质量占正极材料的质量比可以是特定的。例如，呈棒状形态物质所占正极材料的质量比可以为 2%~10%。在一些实施方案中，呈棒状形态物质所占正极材料的质量比可以为不小于 0.5%、或者不小于 0.8%、或者不小于 1.5%、或者不小于 2.7%、或者不小于 3.4%、或者不小于 4.7%、或者不小于 5.9%、或者不小于 6.7%、或者不小于 9.4%。

在一些特定实施方案中，质量占比或者为不小于 15.8%、或者为不小于 20.1%、或者为不小于 30.5%、或者为不小于 36.8%。

在一些实施方案中，电池正极材料可以为聚阴离子型化合物、层状氧化物、尖晶石型化合物、普鲁士蓝或三元锂电池正极材料。聚阴离子型化合物可以包括磷酸钒钠、磷酸铁锂、磷酸钛钠和氟化磷酸钠。层状氧化物可以包括 LiMO_2 和 NaMO_2 ，其中，M 可以为 Co、Ni、Mn、V 或 Fe。尖晶石型化合物可以包括 LiN_2O_4 ，其中，N 可以为 Co、Ni、Mn 或 V。三元锂电池正极材料可以为镍钴锰酸锂和镍钴铝酸锂。应当理解的是，本文所描述的处理方法还可以处理其他一些正极材料。

在一些实施方案中，应当理解的是，其他一些可以增强本文所描述正极材料电化学性能的物质也可以引入。

本发明的另一方面提供了一种正极材料。在本发明的正极材料的一个示例性实施例中，正极材料可以由本文所描述的处理电池正极材料的方法处理后得到。在一些实施方案中，正极材料表面的至少一部分含有碳层且表面至少一部分具有棒状形态，其中，碳层为经冷等离子体处理后掺杂活性粒子的碳层。

在一些实施方案中，如本文所描述的，掺杂量可以不小于 50ppm。

在一些实施方案中，如本文所描述的，活性粒子为氧、氮中的一种或组合。

在一些实施方案中，如本文所描述的，棒状形态的平均长度可以为 $1.5\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ ，平均直径可以为 $150\text{nm}\sim 300\text{nm}$ 。

在一些实施方案中，如本文所描述的，呈棒状形态物质所占质量比可以是特定的。例如，呈棒状形态物质所占正极材料的质量比可以为 2%~10%。

本发明的再一方面提供了一种正极片，包含集流体和设置在集流体上的正极材料层，正极材料包含本文如上所述的处理电池正极材料的方法处理后的正极材料或者包含本文如上所述的正极材料。所述正极材料层除包括上述正极材料外，还可以包括导电剂和粘结剂。正极材料层可以通过本领域已知的方法引入正极片。

本发明的再一方面提供了一种电池，尤其是一种钠离子电池，包含如上所述的正极片。应当理解的是，电池还包含一些其他组成电池的必不可少的构件，电池的装配方法是本领域已知的。

在一些实施方案中，电池可以为纽扣电池。对于纽扣电池的装配可以是本领域已知的。例如，可以将正极片放入手套箱中，进行纽扣电池的装配。

为了更好地理解本发明的上述示例性实施例，下面结合具体示例对其进行进一步说明。

示例 1

处理电池正极材料的方法，包括以下步骤：

步骤 1，磷酸钒钠正极材料的制备：利用传统涂布工艺，使用铝箔进行涂布裁片，得到厚度为 80 μ m 的磷酸钒钠正极材料。

步骤 2，氮气 DBD 冷等离子体活化处理：先把步骤（1）中的磷酸钒钠正极材料涂覆有活性物质的一面，在氮气 DBD 冷等离子体下气体流速为 10ml/s，工作电流为 1A，电压为 150V，进行氮气 DBD 冷等离子体活化处理 1min，冷却至室温，得到活化处理后的磷酸钒钠正极材料。

步骤 3，纽扣电池的装配：将步骤（2）中的活化处理后的磷酸钒钠正极材料放入手套箱备中，进行纽扣电池的装配，静置 12h 后进行电池测试。

对氮气 DBD 冷等离子体活化处理后得到的磷酸钒钠正极材料进行物理表征，通过图 1 的磷酸钒钠正极材料 XRD 图可以看出，氮气 DBD 冷等离子体活化处理后的磷酸钒钠正极材料物理性质（图中的 DBD-1min）与未经处理（图中的 DBD-0min）相比未发生改变，表明氮气 DBD 冷等离子体处理不会对磷酸钒钠的晶体结构产生破坏，且通过图 2 的磷酸钒钠正极材料的 XPS 图可以看出，相比较于未经过氮气 DBD-0min 的电极片，经过氮气 DBD-1min 处理后会产生 NaF 层。

示例 2

处理电池正极材料的方法，包括以下步骤：

步骤 1，磷酸钒钠正极材料的制备：利用传统涂布工艺，使用铝箔进行涂布裁片，得到厚度为 80 μ m 的磷酸钒钠正极材料。

步骤 2，氮气 DBD 冷等离子体活化处理：先把步骤（1）中的磷酸钒钠正极材料涂覆有活性物质的一面，在氮气 DBD 冷等离子体下气体流速为 10ml/s，工作电流为 1A，电压为 150V，进行氮气 DBD 冷等离子体活化处理 2min，冷却至室温，得到活化处理后的磷酸钒钠正极材料。

步骤 3，纽扣电池的装配：将步骤（2）所述活化处理后的磷酸钒钠正极材料放入手套箱中，进行纽扣电池的装配，静置 12h 后进行电池测试。

对氮气 DBD 冷等离子体活化处理得到的磷酸钒钠的正极材料进行形貌表征和物理及电化学测试，氮掺杂在碳层中的含量为 159ppm。通过图 3 和 4 中的 SEM 图可知，与未进行氮气 DBD 冷等离子体处理的磷酸钒钠正极材料相比（如图 2），处理后的磷酸钒钠正极材料（如图 3）表面产生棒状形态（棒状结构、细长结构），可以提高磷酸钒钠正极材料与电解液的界面接触。如图 5 的电压-容量图所示，电池的极化从 0.04V 降到 0.03V 以内，且充放电平台更加稳定且具有较高的比容量。

示例 3

处理电池正极材料的方法，包括以下步骤：

步骤 1，磷酸钒钠正极材料的制备：利用传统涂布工艺，使用铝箔进行涂布裁片，得到厚度为 80 μ m 的磷酸钒钠正极材料。

步骤 2，氮气 DBD 冷等离子体活化处理：先把步骤（1）中的磷酸钒钠正极材料涂覆有活性物质的一面，在氮气 DBD 冷等离子体下气体流速为 10ml/s，工作电流为 1A，电压为 150V，进行氮气 DBD 冷等离子体活化处理 4min，冷却至室温，得到活化处理后的磷酸钒钠正极材料。

步骤 3，纽扣电池的装配：将所述活化的磷酸钒钠正极材料放入手套箱中，进行纽扣电池的装配，静置 12h 后进行电池测试。

对氮气 DBD 冷等离子体活化处理后得到的磷酸钒钠正极材料进行物理及电化学测试，氮掺杂在碳层中的含量为 87ppm，未进行处理的磷酸钒钠正极材料对电解液的接触角如图 6，处理过后的磷酸钒钠正极材料对电解液的接触角如图 7，其对电解液的接触角从 14.15°减小到 12.4°，证明经处理过后磷酸钒钠正极材料对电解液的浸润性变好。同时，如图 8 中的 EIS（电化学阻抗谱）所示，与未处理相比，且界面阻抗从 3200 Ω 降低到 2500 Ω 。

示例 4

处理电池正极材料的方法，包括以下步骤：

步骤 1，磷酸钒钠正极材料的制备：利用传统涂布工艺，使用铝箔进行涂布裁片，得到厚度为 80 μ m 的磷酸钒钠正极材料。

步骤 2，氮气 DBD 冷等离子体活化处理：先把步骤（1）中的磷酸钒钠正极材料涂覆有活性物质的一面，在氮气 DBD 冷等离子体下气体流速为 10ml/s，工作电流为 1A，电压为 150V，进行氮气 DBD 冷等离子体活化处理 6min，冷却至室温，得到活化处理后的磷酸钒钠正极材料。

步骤 3，纽扣电池的装配：将步骤（2）所述活化处理后的磷酸钒钠正极材料放入手套箱中，进行纽扣电池的装配，静置 12h 后进行电池测试。

对氮气 DBD 冷等离子体活化处理得到的磷酸钒钠正极材料进行物理及电化学测试，氮掺杂在碳层中的含量为 308ppm，未进行处理的磷酸钒钠正极材料的 XPS 如图 9 所示，处理过后的磷酸钒钠正极材料的 XPS 如图 10 所示，其中吡啶氮、吡咯氮、石墨化氮的含量提高（这里的吡啶氮、吡咯氮、石墨化氮是氮粒子掺杂进碳层的三种不同的存在形式），从而使得碳层的缺陷增多，这有助于提高磷酸钒钠的电子电导率和离子电导率。

示例 5

处理电池正极材料的方法，包括以下步骤：

步骤 1，磷酸钒钠正极材料的制备：利用传统涂布工艺，使用铝箔进行涂布裁片，得到厚度为 80 μ m 的磷酸钒钠正极材料。

步骤 2，氧气 RF 冷等离子体活化处理：先把步骤（1）中的磷酸钒钠正极材料涂覆有活性物质的一面，在氧气 RF 冷等离子体下气体流速为 10ml/s，工作电流为 1A，电压为 100V，进行氧气 RF 冷等离子体活化处理 6min，冷却至室温，得到活化处理后的磷酸钒钠正极材料。

步骤 3，纽扣电池的装配：将步骤（2）所述活化的磷酸钒钠正极材料放入手套箱中，进行纽扣电池的装配，静置 12h 后进行电池测试。

对氧气 RF 冷等离子体活化处理得到的磷酸钒钠的正极材料进行物理及电化学测试，氩掺杂在碳层中的含量为 287ppm。与未处理的极片相比，具有较低的极化和阻抗，其中极化降低了 43%，阻抗降低了 18%。

示例 6

处理电池正极材料的方法，包括以下步骤：

步骤 1，磷酸钒钠正极材料的制备：利用传统涂布工艺，使用铝箔进行涂布裁片，得到厚度为 80 μ m 的磷酸钒钠正极材料。

步骤 2，氮氧混合气 CD 冷等离子体活化处理：先把步骤（1）中的磷酸钒钠正极材料涂覆有活性物质的一面，在氮氧混合气 CD 冷等离子体下气体流速为 10ml/s，工作电流为 2 A，电压为 100V，进行氮氧混合气 CD 冷等离子体活化处理 4min，冷却至室温，得到活化磷酸钒钠的正极材料。

步骤 3，纽扣电池的装配：将步骤（2）所述活化的磷酸钒钠正极材料放入手套箱中，进行纽扣电池的装配，所有电池测试前需静置 12 h。

对氮氧混合气 CD 冷等离子体活化处理得到的磷酸钒钠的正极材料进行物理及电化学测试，氮氧掺杂在碳层中的含量为 378ppm，与未处理的极片相比，具有较低的极化和阻抗。5C 条件下磷酸钒钠的电压容量如图 11 所示，处理过后电池的容量在原来的基础上提高了 13.6%，电池的极化降低了大约 45%。5C 条件下磷酸钒钠的长循环图如图 12 所示，处理过后电池的容量保持率在原来的基础上提高了 14%。

示例 7

处理电池正极材料的方法，包括以下步骤：

步骤 1，磷酸钒钠正极材料的制备：利用传统涂布工艺，使用铝箔进行涂布裁片，得到厚度为 80 μ m 的磷酸钒钠正极材料。

步骤 2，氧气 CD 冷等离子体活化处理：先把步骤（1）中的磷酸钒钠正极材料涂覆有活性物质的一面，在氧气 CD 冷等离子体下气体流速为 10ml/s，工作电流为 2A，电压为 100V，进行氧气 CD 冷等离子体活化处理 4min，冷却至室温，得到活化磷酸钒钠的正极材料。

步骤 3，纽扣电池的装配：将步骤（2）所述活化的磷酸钒钠正极材料放入手套箱中，进行纽扣电池的装配，所有电池测试前需静置 12 h。

对氧气 CD 冷等离子体活化处理得到的磷酸钒钠的正极材料进行物理及电化学测试，氧掺杂在碳层中的含量为 587ppm，与未处理的极片相比，具有较低的极化和阻抗，其中极化降低了 45%，阻抗降低了 20%。

示例 8

处理正极材料的方法，包括以下步骤：

步骤 1，磷酸铁锂正极材料的制备：利用传统涂布工艺，使用铝箔进行涂布裁片，得到厚度为 80 μ m 的磷酸铁锂正极材料。

步骤 2，氮气 DBD 冷等离子体活化处理：先把步骤（1）中的磷酸铁锂正极材料涂覆有活性物质的一面，在氮气 DBD 冷等离子体下气体流速为 10ml/s，工作电流为 4A，电压为 100V，进行氮气 DBD 冷等离子体活化处理 4min，冷却至室温，得到活化磷酸铁锂的正极材料。

步骤 3，纽扣电池的装配：将步骤（2）所述活化的磷酸铁锂正极材料放入手套箱中，进行纽扣电池的装配，所有电池测试前需静置 12 h。

对氮气 DBD 冷等离子体活化处理得到的磷酸铁锂的正极材料进行物理及电化学测试，氮掺杂在碳层中的含量为 600ppm，与未处理的极片相比，具

有较低的极化、较高的容量以及较高的容量保持率。5C 条件下处理后的磷酸铁锂的电压容量如图 13 所示，在处理过后的电池极化降低了大约 86%，容量在原来的基础上提高了 42.7%。5C 条件下处理后的磷酸铁锂的长循环图如图 14 所示，容量保持率在原来的基础上提高了 69.7%。

示例 9

处理磷酸铁锂正极材料的方法，包括以下步骤：

步骤 1，磷酸铁锂正极材料的制备：利用传统涂布工艺，使用铝箔进行涂布裁片，得到厚度为 80 μm 的磷酸铁锂正极材料。

步骤 2，氮气 DBD 冷等离子体活化处理：先把步骤（1）中的磷酸铁锂正极材料涂覆有活性物质的一面，在氮气 DBD 冷等离子体下气体流速为 10ml/s，工作电流为 4A，电压为 100V，进行氮气 DBD 冷等离子体活化处理 10 min，冷却至室温，得到活化磷酸铁锂的正极材料。

步骤 3，纽扣电池的装配：将步骤（2）所述活化的磷酸铁锂正极材料放入手套箱中，进行纽扣电池的装配，所有电池测试前需静置 12 h。

对氮气 DBD 冷等离子体活化处理得到的磷酸铁锂的正极材料进行物理及电化学测试，氮掺杂在碳层中的含量为 700ppm，与未处理的极片相比，具有较低的阻抗。处理前后磷酸铁锂的 EIS 图如图 15 所示，处理后电池阻抗从 126.3 Ω 减小到 27.2 Ω 。

尽管上面已经通过结合示例性实施例描述了本发明，但是本领域技术人员应该清楚，在不脱离权利要求所限定的精神和范围的情况下，可对本发明的示例性实施例进行各种修改和改变。

权 利 要 求 书

1、一种处理电池正极材料的方法，其特征在于，包括以下步骤：

将待处理的表面至少一部分具有碳层的电池正极材料进行冷等离子体处理以对碳层进行活性粒子掺杂，其中，活性粒子掺杂量不小于 50ppm。

2、根据权利要求 1 所述的处理电池正极材料的方法，其特征在于，冷等离子体处理的功率为 100W~500W。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的处理电池正极材料的方法，其特征在于，冷等离子体处理的电压为 50V~150V，处理电流为 0.4A~2A。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的处理电池正极材料的方法，其特征在于，冷等离子体处理时间为 1min~60min。

5、根据权利要求 1 或 2 所述的处理电池正极材料的方法，其特征在于，生成冷等离子体的放电选自射频等离子体放电、电晕放电、介质阻挡放电和滑动电弧放电中的一种或组合。

6、根据权利要求 1 或 2 所述的处理电池正极材料的方法，其特征在于，活性粒子掺杂为氧掺杂、氮掺杂中的一种或组合。

7、根据权利要求 1 或 2 所述的处理电池正极材料的方法，其特征在于，冷等离子体处理包括将氧气、氮气中的一种或组合的前驱气体输入冷等离子体发生器中生成活性粒子对碳层进行掺杂，其中，前驱气体流速为 1ml/s~15ml/s。

8、根据权利要求 1 或 2 所述的处理电池正极材料的方法，其特征在于，电池正极材料为聚阴离子型化合物、层状氧化物、尖晶石型化合物、普鲁士蓝或三元锂电池正极材料。

9、根据权利要求 8 所述的处理电池正极材料的方法，其特征在于，电池正极材料为磷酸钒钠、磷酸铁锂、磷酸钛钠、氟化磷酸钠、 LiMO_2 、 NaMO_2 、 LiN_2O_4 、镍钴锰酸锂或镍钴铝酸锂，其中，M 为 Co、Ni、Mn、V 或 Fe，N 为 Co、Ni、Mn 或 V。

10、根据权利要求 1、2 或 8 所述的处理电池正极材料的方法，其特征在于，掺杂后的电池正极材料表面至少一部分具有棒状形态。

11、根据权利要求 10 所述的处理电池正极材料的方法，其特征在于，棒状形态的平均长度为 1.5 μm ~3 μm ，平均直径为 150nm~300nm。

12、一种电池正极材料，其特征在于，其表面的至少一部分含有碳层且表面至少一部分具有棒状形态和形成 NaF 层，其中，碳层为经冷等离子体处理后掺杂活性粒子的碳层，掺杂量不小于 50ppm。

13、根据权利要求 12 所述的电池正极材料，其特征在于，活性粒子为氧、氮中的一种或组合。

14、根据权利要求 12 或 13 所述的电池正极材料，其特征在于，棒状形态的平均长度为 $1.5\mu\text{m}\sim 3\mu\text{m}$ ，平均直径为 $150\text{nm}\sim 300\text{nm}$ 。

15、根据权利要求 12 或 13 所述的电池正极材料，其特征在于，NaF 层平均厚度为 $6\text{nm}\sim 10\text{nm}$ ，NaF 的含量不小于 500ppm。

16、一种正极片，其特征在于，包含集流体和设置在集流体上的正极材料层，正极材料层包括如权利要求 1 至 11 中任一项所述的处理电池正极材料的方法处理后的电池正极材料或者包含如权利要求 12 至 14 任一项所述的电池正极材料。

17、一种电池，其特征在于，包含如权利要求 16 所述的正极片。

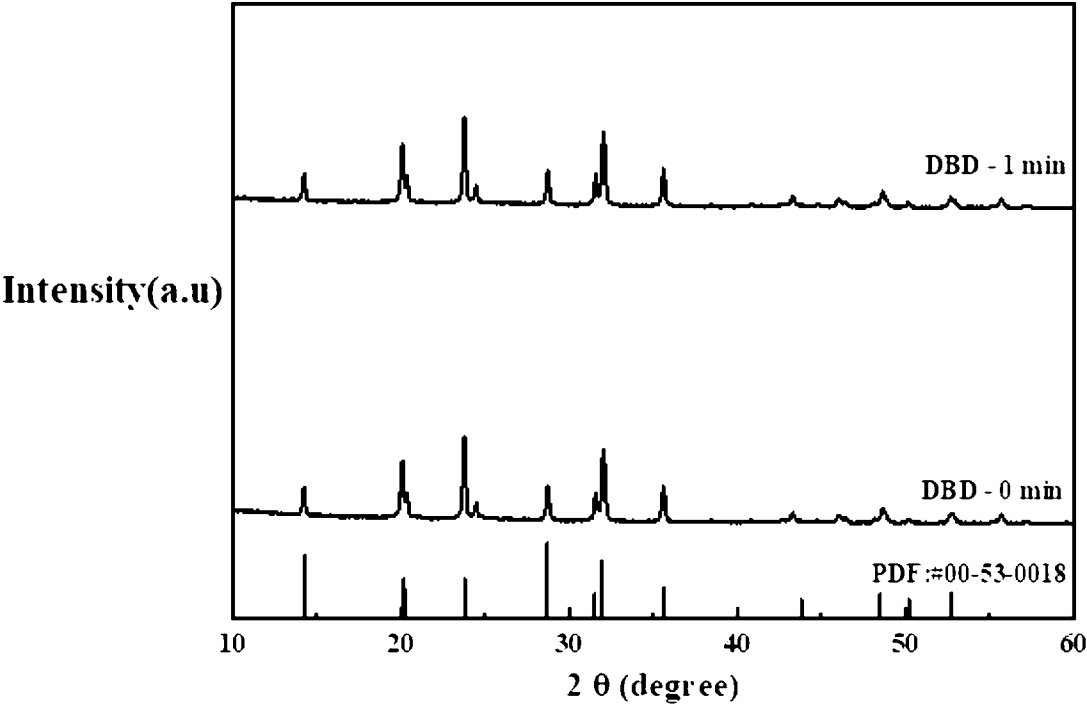


图 1

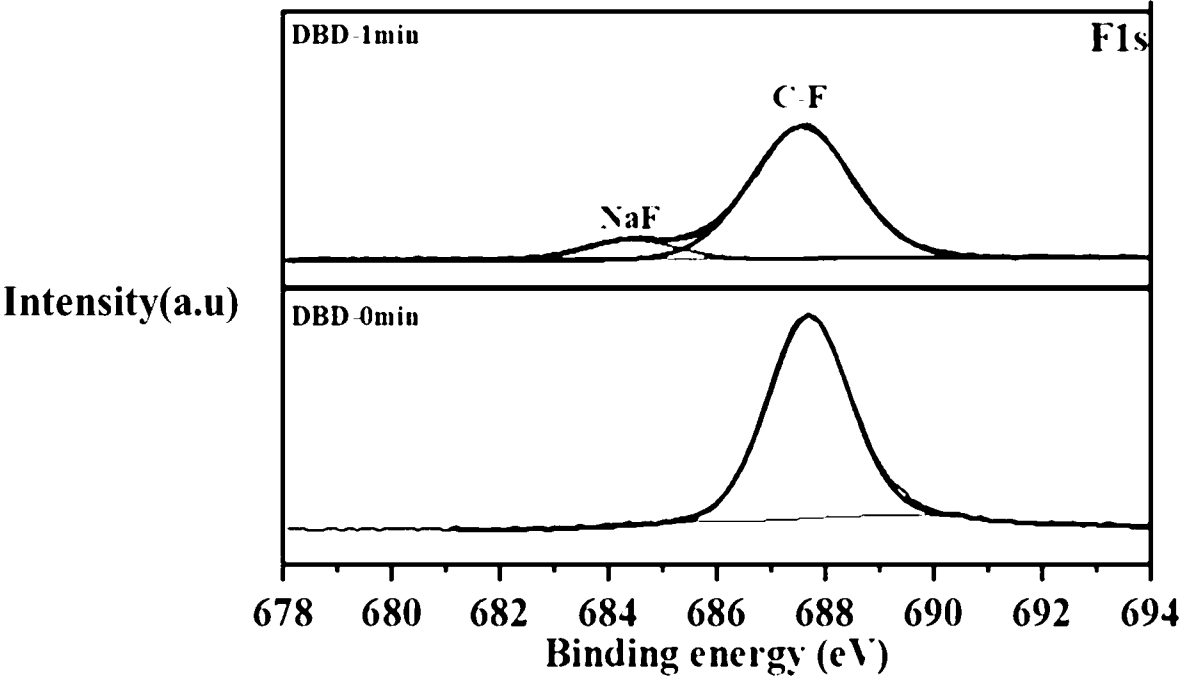


图 2

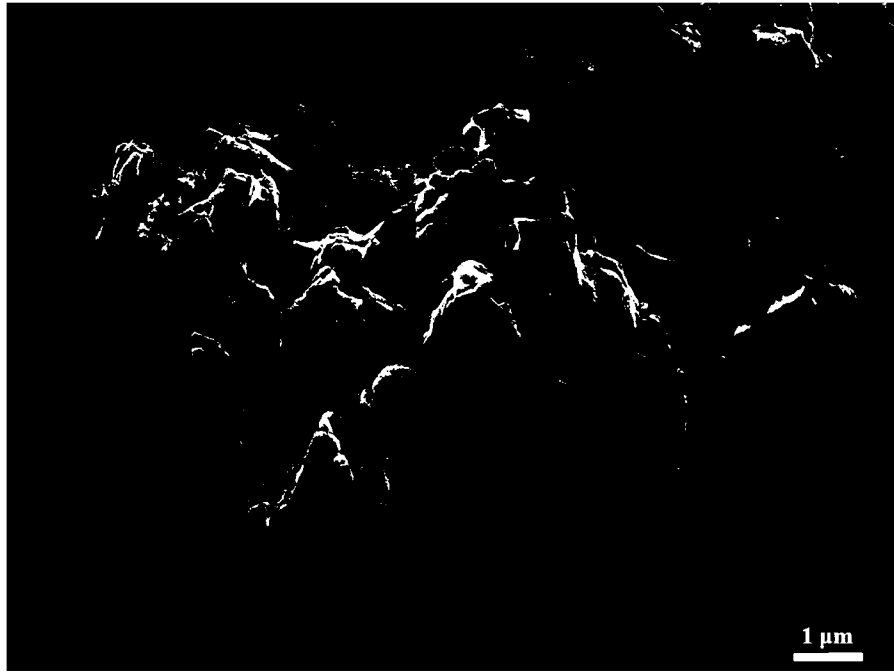


图 3

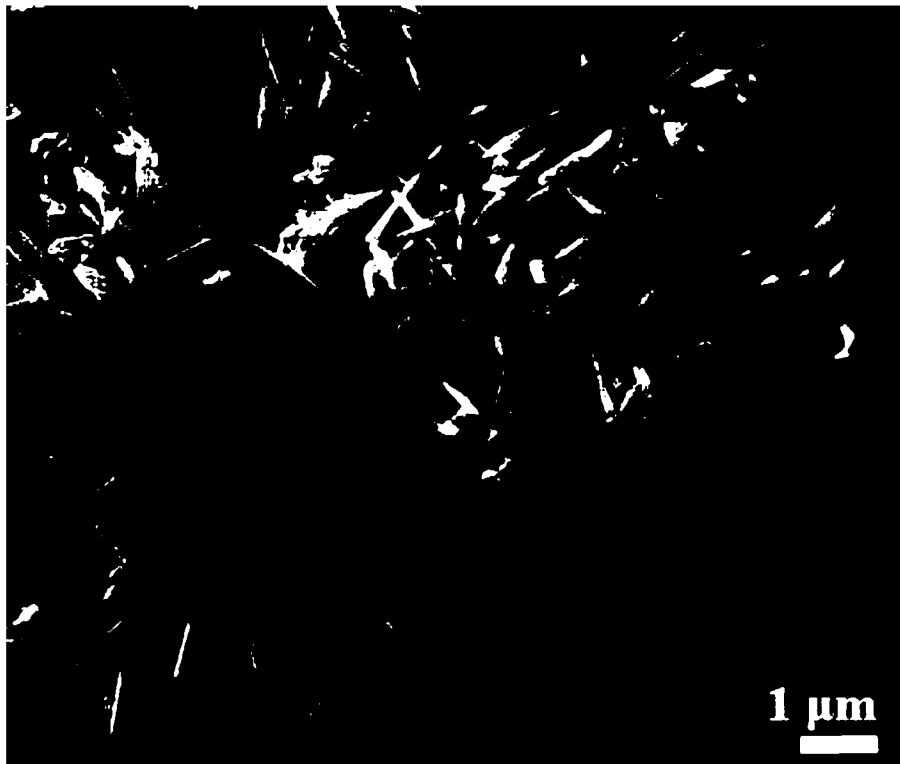


图 4

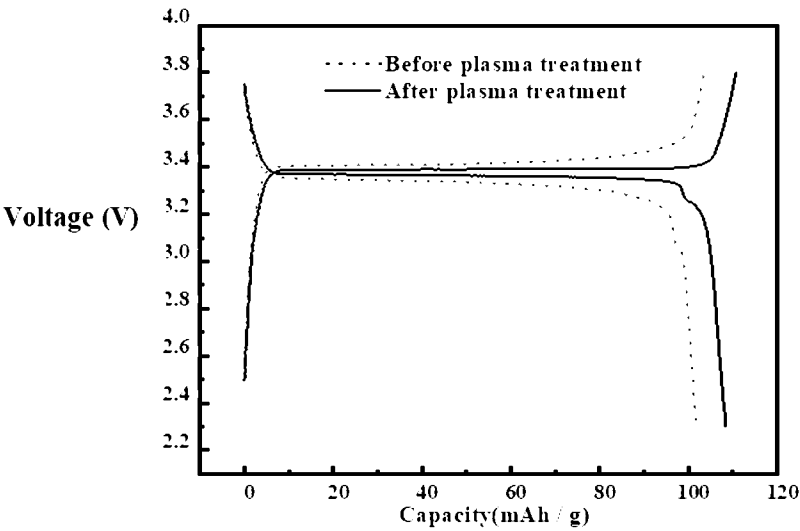


图 5

Angel-L: 14.32 °
Angel-R: 13.98 °
Average: 14.15 °

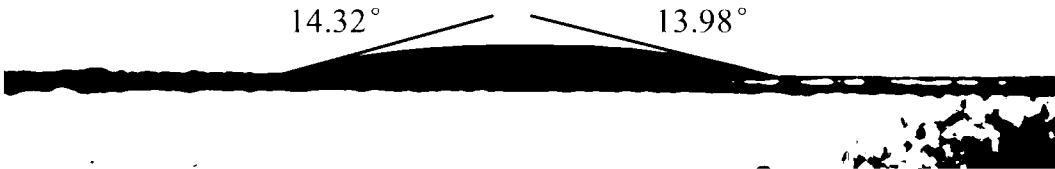


图 6

Angel-L: 12.23 °
Angel-R: 12.57 °
Average: 12.4 °

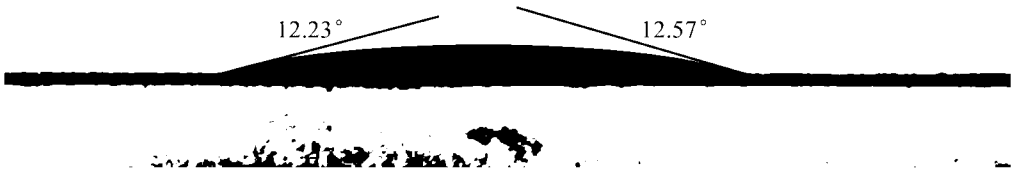


图 7

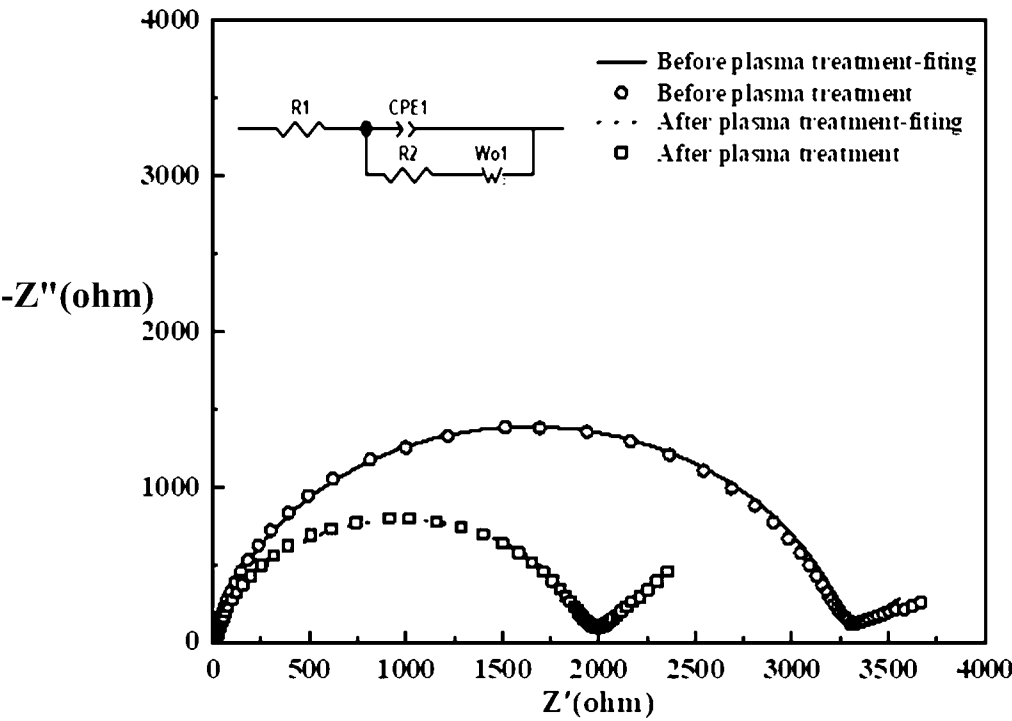


图 8

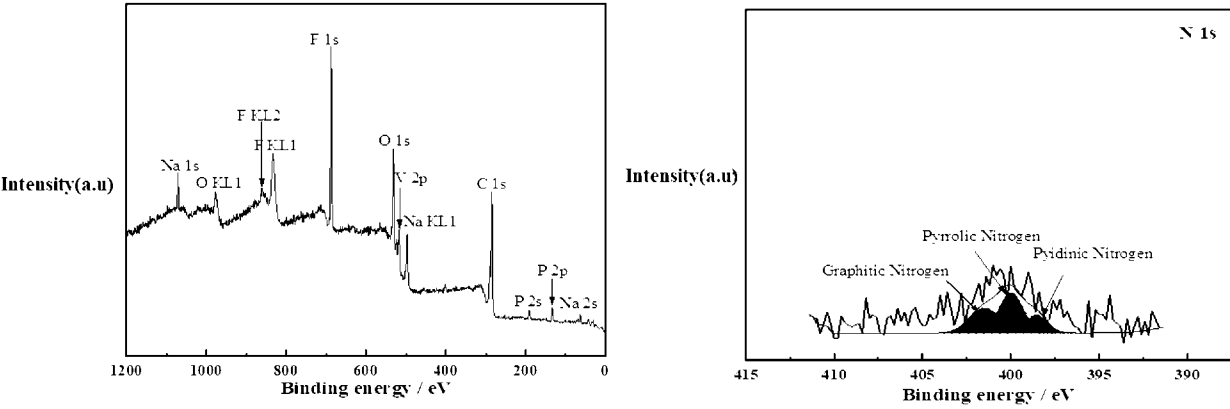


图 9

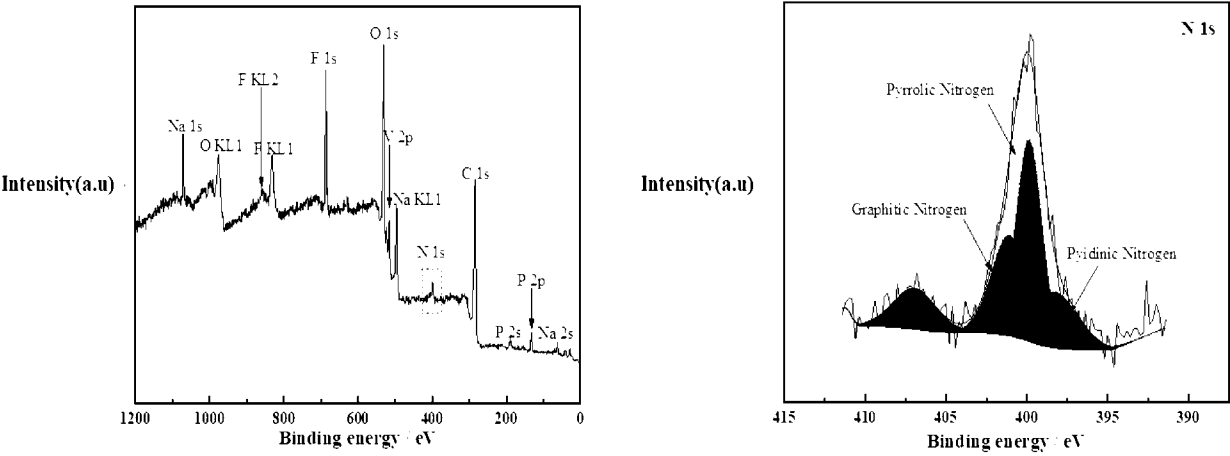


图 10

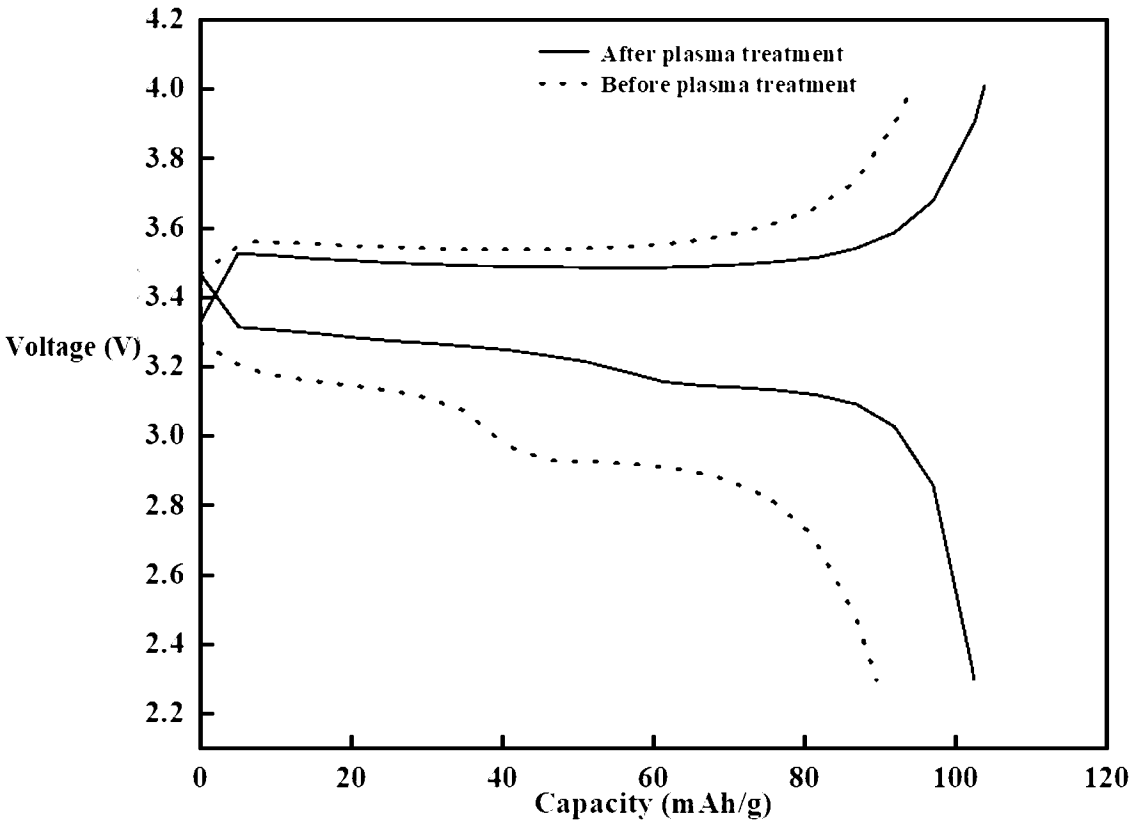


图 11

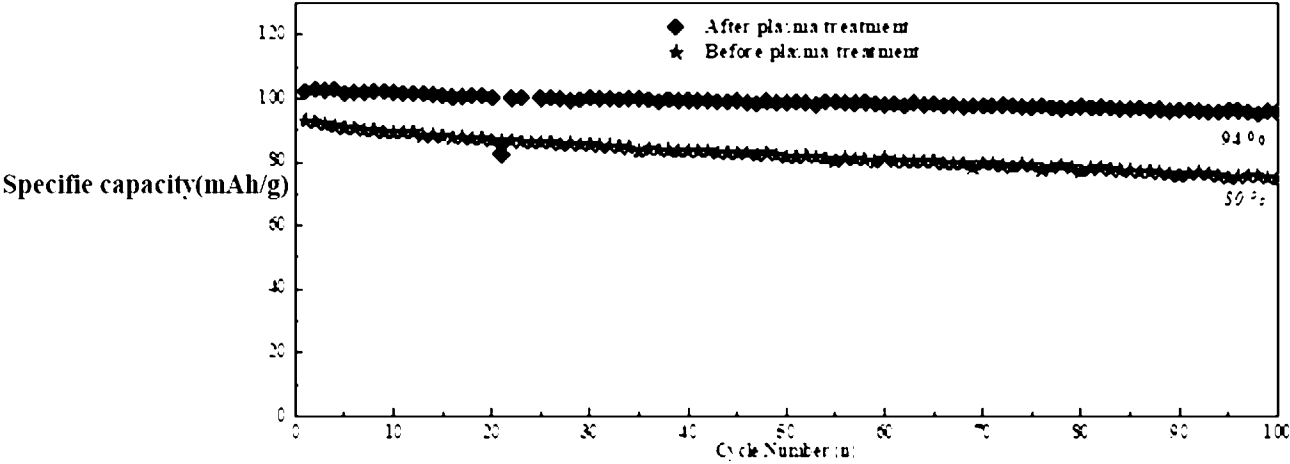


图 12

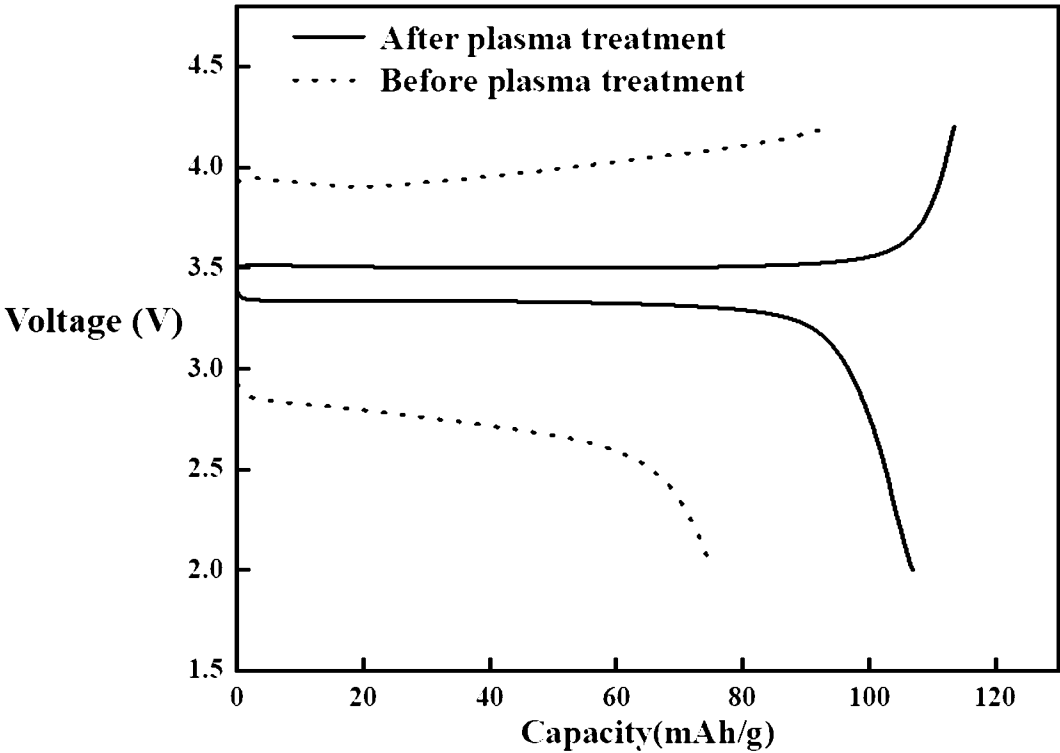


图 13

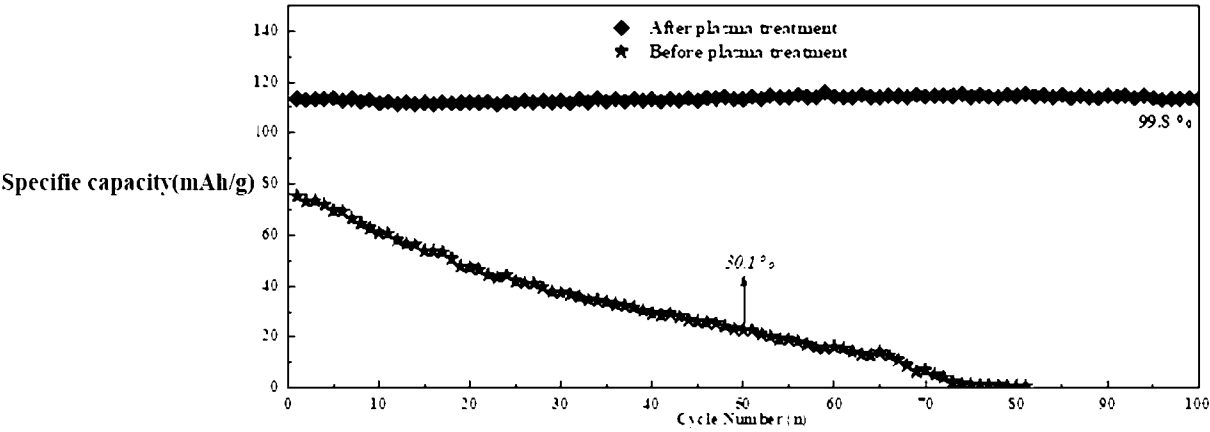


图 14

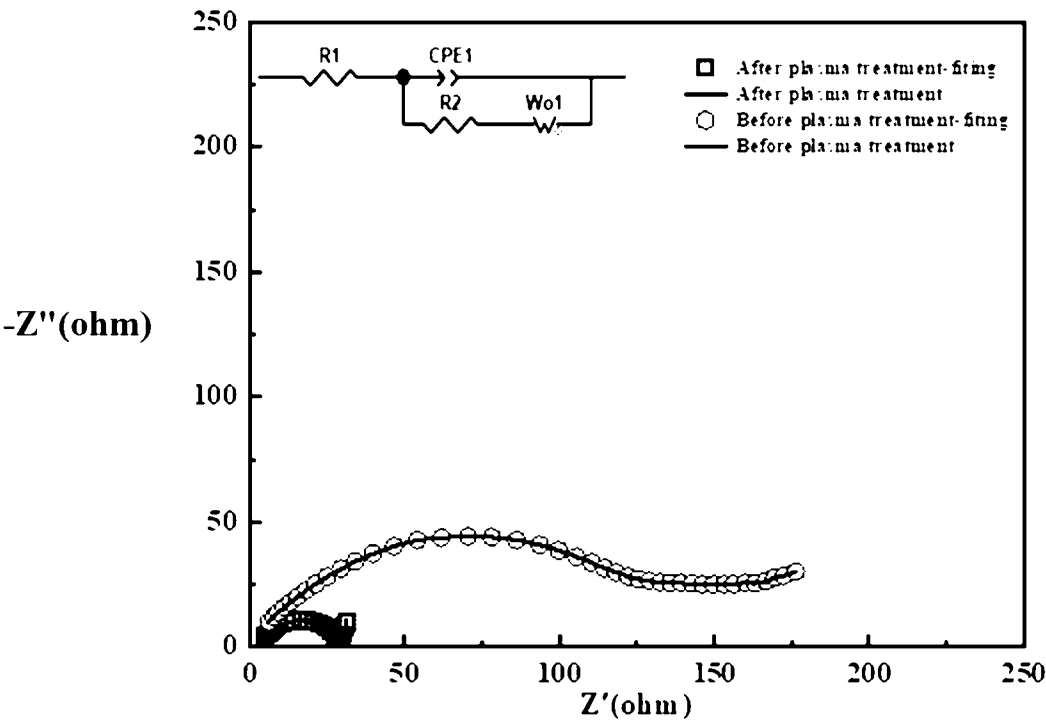


图 15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/085616

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: 电池, 正极, 阴极, 碳, 炭, 等离子体, 掺杂, 棒状, 氟化钠, 磷酸钒钠, 射频等离子体, 电量, 介质阻挡放电, 滑动电弧放电, batter???, cell?, positive, cathode, carbon, plasma, dop+, rod, NaF, RF, CD, DBD, GAD																				
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <table border="1"> <thead> <tr> <th>Category*</th> <th>Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages</th> <th>Relevant to claim No.</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 114604905 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 June 2022 (2022-06-10) description, paragraphs 6-18 and 59</td> <td>1-11, 16-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 114604905 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 June 2022 (2022-06-10) description, paragraphs 6-18 and 59</td> <td>12-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 114597394 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 June 2022 (2022-06-07) description, paragraphs 6-19</td> <td>1-11, 16-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 114597394 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 June 2022 (2022-06-07) description, paragraphs 6-19</td> <td>12-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 114583124 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 June 2022 (2022-06-03) description, paragraphs 6-17</td> <td>1-11, 16-17</td> </tr> </tbody> </table>			Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.	X	CN 114604905 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 June 2022 (2022-06-10) description, paragraphs 6-18 and 59	1-11, 16-17	Y	CN 114604905 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 June 2022 (2022-06-10) description, paragraphs 6-18 and 59	12-15	X	CN 114597394 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 June 2022 (2022-06-07) description, paragraphs 6-19	1-11, 16-17	Y	CN 114597394 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 June 2022 (2022-06-07) description, paragraphs 6-19	12-15	X	CN 114583124 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 June 2022 (2022-06-03) description, paragraphs 6-17	1-11, 16-17
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.																		
X	CN 114604905 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 June 2022 (2022-06-10) description, paragraphs 6-18 and 59	1-11, 16-17																		
Y	CN 114604905 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 June 2022 (2022-06-10) description, paragraphs 6-18 and 59	12-15																		
X	CN 114597394 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 June 2022 (2022-06-07) description, paragraphs 6-19	1-11, 16-17																		
Y	CN 114597394 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 June 2022 (2022-06-07) description, paragraphs 6-19	12-15																		
X	CN 114583124 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 June 2022 (2022-06-03) description, paragraphs 6-17	1-11, 16-17																		
☒ 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 08 July 2023		Date of mailing of the international search report 25 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/CN2023/085616**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 114583124 A (SHANGHAI LIUMING TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 June 2022 (2022-06-03) description, paragraphs 6-17	12-15
Y	CN 111082162 A (CHINA UNIVERSITY OF PETROLEUM (EAST CHINA)) 28 April 2020 (2020-04-28) description, paragraphs 3-20	12-15
A	CN 115275138 A (GUANGDONG UNIVERSITY OF TECHNOLOGY et al.) 01 November 2022 (2022-11-01) entire document	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/085616

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	114604905	A	10 June 2022	None	
CN	114597394	A	07 June 2022	None	
CN	114583124	A	03 June 2022	None	
CN	111082162	A	28 April 2020	CN 111082162	B 23 November 2021
CN	115275138	A	01 November 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,CNTEXT,WOTXT,EPTXT,USTXT,CNKI,IEEE:电池, 正极, 阴极, 碳, 炭, 等离子体, 掺杂, 棒状, 氟化钠, 磷酸钒钠, 射频等离子体, 电晕, 介质阻挡放电, 滑动电弧放电, batter???, cell?, positive, cathode, carbon, plasma, dop+, rod, NaF, RF, CD, DBD, GAD		
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
X	CN 114604905 A (上海鑒明科技有限公司) 2022年6月10日 (2022 - 06 - 10) 说明书第6-18、59段	1-11,16-17
Y	CN 114604905 A (上海鑒明科技有限公司) 2022年6月10日 (2022 - 06 - 10) 说明书第6-18、59段	12-15
X	CN 114597394 A (上海鑒明科技有限公司) 2022年6月7日 (2022 - 06 - 07) 说明书第6-19段	1-11,16-17
Y	CN 114597394 A (上海鑒明科技有限公司) 2022年6月7日 (2022 - 06 - 07) 说明书第6-19段	12-15
X	CN 114583124 A (上海鑒明科技有限公司) 2022年6月3日 (2022 - 06 - 03) 说明书第6-17段	1-11,16-17
Y	CN 114583124 A (上海鑒明科技有限公司) 2022年6月3日 (2022 - 06 - 03) 说明书第6-17段	12-15
Y	CN 111082162 A (中国石油大学(华东)) 2020年4月28日 (2020 - 04 - 28) 说明书第3-20段	12-15
☒ 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7月8日		国际检索报告邮寄日期 2023年12月25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 朱科 电话号码 (+86) 010-53961470

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 115275138 A (广东工业大学 等) 2022年11月1日 (2022 - 11 - 01) 全文	1-17

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/085616

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	114604905	A	2022年6月10日	无	
CN	114597394	A	2022年6月7日	无	
CN	114583124	A	2022年6月3日	无	
CN	111082162	A	2020年4月28日	CN 111082162 B	2021年11月23日
CN	115275138	A	2022年11月1日	无	