

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 1 月 16 日 (16.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/010705 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/525 (2010.01) **H01M 10/052** (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) **C01G 53/00** (2006.01)

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)。

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/107173

(22) 国际申请日: 2023 年 7 月 13 日 (13.07.2023)

(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**

(72) 发明人: 蒋军 (**JIANG, Jun**); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道6号2座、7座、9座, Guangdong 528137 (CN)。刘更好 (**LIU, Genghao**); 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)。李伟权 (**LI, Weiquan**); 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)。李长东 (**LI, Changdong**);

(54) **Title:** BORON-DOPED POSITIVE ELECTRODE MATERIAL PRECURSOR, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种硼掺杂的正极材料前驱体及其制备方法与用途

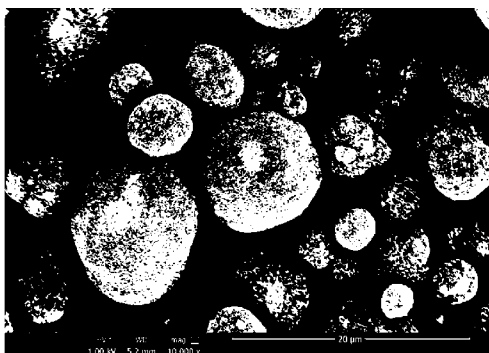


图 1

(57) **Abstract:** A boron-doped positive electrode material precursor, and a preparation method therefor and a use thereof. According to the preparation method, a metal hydroxide raw material is directly mixed with a solution containing borate ions, and a heating reaction is implemented to obtain a boron-doped positive electrode material precursor. The method uses the characteristic that the surface and the internal pores of the metal hydroxide are rich in a large amount of active hydroxyl, to cause the metal hydroxide and the hydroxyl of the borate ions to generate weak interaction, thereby enhancing the uniform adsorption of the boron element on the surface and the internal pores, thus obtaining a precursor having an excellent boron doping effect, and avoiding boron salt residues caused by using a boron salt and a ball milling method. Compared with existing coprecipitation methods, the precipitation efficiency of the boron element is greatly improved, and the solution obtained by separation can be recycled as a solution containing borate ions. The boron-doped positive electrode material prepared by using the precursor has good capacity performance and excellent cycle performance.

(57) 摘要: 一种硼掺杂的正极材料前驱体及其制备方法与用途, 所述制备方法通过将金属氢氧化物原料直接与含有硼酸根离子的溶液混合, 进行加热反应, 得到硼掺杂的正极材料前驱体。该方法利用金属氢氧化物表面和内部孔隙富含大量活性羟基的特点, 使其与硼酸根离子的羟基产生弱相互作用, 进而增强了硼元素在表面和内部孔隙的均匀吸附, 从而获得硼掺杂效果优异的前驱体, 并避免了使用硼盐及球磨法带来的硼盐残留, 相比于现有的共沉淀法, 大大提升了硼元素的沉淀效率, 且分离得到溶液可以作为含有硼酸根离子的溶液循环利用。使用该前驱体制备的硼掺杂正极材料具有良好的容量性能和优异的循环性能。

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

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

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

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

一种硼掺杂的正极材料前驱体及其制备方法 with 用途

技术领域

本公开属于离子电池领域，涉及一种硼掺杂的正极材料前驱体及其制备方法 with 用途。

背景技术

目前，发展高性能锂离子电池是解决电动汽车“里程焦虑”问题的重要途径之一，而相比于目前市场常用的石墨负极，正极材料的比容量较低，是限制锂离子电池能量密度提升的关键因素之一。三元层状正极材料兼具高比容量、长寿命和安全等优势，成为目前最受欢迎的正极材料之一。但由于其自身缺陷，如锂镍层间混排和不可逆相变等，导致三元锂离子电池的循环寿命缩短，并且容易引发安全问题。

掺杂是改善三元正极材料结构稳定性的有效手段之一，常见的掺杂元素以金属元素为主，比如 Mg、Ti、Mo、Zr、Nb、Zn、W 等。硼作为一种廉价的非金属元素也被用于正极材料的改性。

韩国汉阳大学 Yang-Kook Sun 等人 (Adv.Energy.Mater.2020,2000495,1-8) 研究了硼掺杂对高镍三元正极材料的影响。研究表明，硼掺杂能够细化一次颗粒，有助于形成放射状微观结构，降低应力积累，能够有效地抑制微裂纹的产生，使正极材料具有好的倍率性能和循环性能。

此外，硼元素还具有晶面优化的作用。四川大学郭孝东等人 (ACS Appl.Mater.Interfaces.2022,14,2711-2719) 报道了一种硼掺杂改性富锂锰基正极材料，证明了由于硼易吸附在具有高比表面能的 {010} 晶面族，使正极材料在煅烧过程中暴露更多高活性 {010} 晶面族，从而有助于 Li^+ 更顺畅的传输。

目前，硼主要以两种方法掺杂：

第一种是物理混合掺杂，将前驱体、锂源、硼源通过混料机混合均匀，再进行煅烧，如 CN110112403A。但此方法中，硼元素主要富集在表面，较难进入体相内部，掺杂效果较差；第二种是在前驱体合成过程中实现掺杂，硼元素通过硼酸盐的形式与氢氧化物共沉淀，如 CN112758995A 及 CN110429268A，但该方法硼沉淀效率较低，需要加入大幅过量的硼源，并且在后续前驱体碱洗工艺中硼出现大量流失，掺杂效率低。

因此，尚需要开发一种新的硼掺杂的技术方案，以实现更好的硼掺杂效果的同时，减少残留硼盐对产品的影响。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

鉴于现有技术中存在的问题，本公开的目的在于提供一种硼掺杂的正极材料前驱体及其制备方法与用途，所述制备方法通过将金属氢氧化物直接与含有硼酸根离子的溶液混合，进行加热反应，得到硼掺杂的正极材料前驱体。本公开利用金属氢氧化物表面和内部孔隙富含大量活性羟基的特点，使其与硼酸根离子的羟基的产生弱相互作用，进而增强了硼元素在表面和内部孔隙的均匀吸附，从而获得硼掺杂效果优异的前驱体，使用该前驱体制备的硼掺杂正极材料的循环性能得到极大改善。

为达此目的，本公开采用以下技术方案：

第一方面，本公开实施例提供了一种硼掺杂的正极材料前驱体，包括硼掺杂的金属氢氧化物，所述硼掺杂的金属氢氧化物的化学式为 $M_nB_d(OH)_2$ ，其中，M 为金属元素， $n+d=1$ 。

本公开实施例通过对正极材料前驱体进行硼掺杂得到所述硼掺杂的正极材料前驱体，其中的硼元素渗透进材料内部，且分布均匀，改变硼元素的掺杂量（含量）可以调节和改善进一步制得的硼掺杂的正极材料的容量及循环性能。

以下作为本公开实施例可选的技术方案，但不作为本公开实施例提供的技术方案的限制，通过以下技术方案，可以更好地达到和实现本公开实施例的技术目的和有益效果。

作为本公开实施例可选的技术方案，所述硼掺杂的金属氢氧化物为均质固溶体。

在一个实施例中，所述硼掺杂的正极材料前驱体中的硼含量为 500~8000ppm，例如 500ppm、600ppm、700ppm、800ppm、900ppm、1000ppm、1200ppm、1400ppm、1600ppm、1800ppm、2000ppm、2200ppm、2400ppm、2600ppm、2800ppm、3000ppm、3200ppm、3400ppm、3600ppm、3800ppm、4000ppm、4200ppm、4400ppm、4600ppm、4800ppm、5000ppm、5200ppm、5400ppm、5600ppm、5800ppm、6000ppm、6200ppm、6400ppm、6600ppm、6800ppm、7000ppm、7200ppm、7400ppm、7600ppm、7800ppm 或 8000ppm 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一个实施例中， $0.001 \leq d \leq 0.07$ ，例如 0.001、0.003、0.005、0.008、0.01、0.015、0.02、0.025、0.03、0.035、0.04、0.045、0.05、0.055、0.06、0.065 或 0.07 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一个实施例中，M 包括 Ni、Co 或 Mn 中的任意一种或至少两种的组合，所述组合典型但非限制性的实例包括 Ni 与 Co 的组合、Ni 与 Mn 的组合或 Co 与 Mn 的组合。

在一个实施例中，M 还包括 Al。

在一个实施例中,所述硼掺杂的金属氢氧化物的化学式为 $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{X}_c\text{B}_d(\text{OH})_2$, 其中, $0.5 \leq a \leq 0.9$, 例如 0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85 或 0.9 等; $0.02 \leq b \leq 0.5$, 例如 0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45 或 0.5 等; $0.02 \leq c \leq 0.5$, 如 0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45 或 0.5 等, $0.001 \leq d \leq 0.07$, 例如 0.001、0.003、0.005、0.008、0.01、0.015、0.02、0.025、0.03、0.035、0.04、0.045、0.05、0.055、0.06、0.065 或 0.07 等, $a+b+c+d=1$, X 包括 Mn 和/或 Al, 但并不仅限于所列举的数值, 上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一个实施例中, 所述硼掺杂的金属氢氧化物的比表面积为 $6 \sim 45 \text{m}^2/\text{g}$, 例如 $6 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $9 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $12 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $15 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $18 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $21 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $24 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $27 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $30 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $33 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $39 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $39 \text{m}^2/\text{g}$ 、 $42 \text{m}^2/\text{g}$ 或 $45 \text{m}^2/\text{g}$ 等, 但并不仅限于所列举的数值, 上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一个实施例中, 所述硼掺杂的金属氢氧化物的孔隙率为 $0.01\% \sim 0.18\%$, 例如 0.01% 、 0.02% 、 0.04% 、 0.06% 、 0.08% 、 0.1% 、 0.12% 、 0.14% 、 0.16% 或 0.28% 等, 但并不仅限于所列举的数值, 上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

第二方面, 本公开实施例提供了一种硼掺杂的正极材料前驱体的制备方法, 包括如下步骤:

将金属氢氧化物原料与含有硼酸根离子的溶液混合, 进行加热反应, 得到硼掺杂的正极材料前驱体。

本公开实施例直接使用金属氢氧化物作为原料, 将其与含有硼酸根离子的溶液混合, 利用金属氢氧化物表面和内部孔隙富含大量活性羟基的特点, 使其与硼酸根离子的羟基的产生弱相互作用, 进而增强了硼元素在表面和内部孔隙的均匀吸附, 从而获得硼掺杂效果优异的前驱体, 同时, 避免了使用硼盐及球

磨法带来的硼盐残留。因此，相比于现有技术的共沉淀法，大幅提升了硼元素的沉淀效率，且分离得到溶液可以作为含有硼酸根离子的溶液循环利用。本公开实施例所述制备方法工艺简单、设备投入少、成本低，与现有前驱体工业产线匹配，具有大规模工业化的潜力。

作为本公开实施例可选的技术方案，所述金属氢氧化物原料包括 $M(OH)_2$ ，其中，M 为金属元素。

在一个实施例中，M 包括 Ni、Co 或 Mn 中的任意一种或至少两种的组合，所述组合典型但非限制性的实例包括 Ni 与 Co 的组合、Ni 与 Mn 的组合或 Co 与 Mn 的组合。

在一个实施例中，M 还包括 Al。

在一个实施例中，所述金属氢氧化物原料为 $Ni_aCo_bX_c(OH)_2$ ， $0.5 \leq a \leq 0.9$ ，例如 0.5、0.55、0.6、0.65、0.7、0.75、0.8、0.85 或 0.9 等； $0.05 \leq b \leq 0.5$ ，例如 0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45 或 0.5 等； $0.05 \leq c \leq 0.5$ ，例如 0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.35、0.4、0.45 或 0.5 等， $a+b+c=1$ ，X 包括 Mn 和 /或 Al，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

本公开实施例可选金属氢氧化物为三元金属氢氧化物，以使最后能够制备得到硼掺杂的三元正极材料，硼掺杂在三元正极材料中起到的提高结构稳定性，提升倍率和循环性能的作用更为明显。所述金属氢氧化物可以购买商业产品进行直接使用。

在一个实施例中，所述金属氢氧化物原料的比表面积为 $6 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$ ，例如 $6 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $9 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $12 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $15 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $18 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $21 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $24 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $27 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $30 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $33 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $39 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $39 \text{ m}^2/\text{g}$ 、 $42 \text{ m}^2/\text{g}$ 或 $45 \text{ m}^2/\text{g}$ 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值

范围内其他未列举的数值同样适用。

在一个实施例中，所述金属氢氧化物原料的孔隙率为 0.01%~0.18%，例如 0.01%、0.02%、0.04%、0.06%、0.08%、0.1%、0.12%、0.14%、0.16%或 0.28% 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

作为本公开实施例可选的技术方案，配制所述含有硼酸根离子的溶液的方法包括：将硼酸、硼砂或三氧化二硼中的任意一种或至少两种的组合溶解于水中；所述组合典型但非限制性的实例包括硼酸与硼砂的组合、硼酸与三氧化二硼的组合或硼砂与三氧化二硼的组合。

在一个实施例中，所述含有硼酸根离子的溶液中，硼元素的摩尔浓度为 0.1~3mol/L，例如 0.1mol/L、0.3mol/L、0.5mol/L、0.7mol/L、0.9mol/L、1.1mol/L、1.3mol/L、1.5mol/L、1.7mol/L、1.9mol/L、2.1mol/L、2.3mol/L、2.5mol/L、2.7mol/L、2.9mol/L 或 0.1mol/L 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一个实施例中，所述金属氢氧化物原料的摩尔量为含有硼酸根离子的溶液中的硼元素的摩尔量的 1~50 倍，例如 1 倍、3 倍、5 倍、7 倍、9 倍、11 倍、13 倍、15 倍、17 倍、19 倍、21 倍、23 倍、25 倍、27 倍、29 倍、31 倍、33 倍、35 倍、37 倍、39 倍、41 倍、43 倍、45 倍、47 倍、49 倍或 50 倍等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

作为本公开实施例可选的技术方案，所述加热反应的方式包括水浴加热、微波加热、超声加热或水热釜加热中的任意一种或至少两种的组合，所述组合典型但非限制性的实例包括水浴加热与微波加热的组合、水浴加热与超声加热的组合、水浴加热与水热釜加热的组合、微波加热与超声加热的组合、微波加热与水热釜加热的组合或超声加热与水热釜加热的组合。

通过使用微波加热、超声加热和水热釜加热可以强化传热传质，使硼更容易渗透到前驱体内部。

在一个实施例中，所述加热反应的温度为 50~150°C，例如 50°C、60°C、70°C、80°C、90°C、100°C、110°C、120°C、130°C、140°C 或 150°C 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

所述加热反应在可选范围内温度越高时，硼越容易吸附到前驱体中，且吸附的硼含量越多。

在一个实施例中，所述加热反应的时间为 2~8h，例如 2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h、6h、6.5h、7h、7.5h 或 8h 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一个实施例中，所述制备方法还包括在所述加热反应后，进行固液分离，将分离固体依次进行洗涤、干燥、过筛及除磁后，得到所述硼掺杂的正极材料前驱体。

在一个实施例中，所述固液分离包括离心。

在一个实施例中，所述洗涤的洗涤液包括纯水。

在一个实施例中，将所述分离液体作为含有硼酸根离子的溶液进行使用。

本公开实施例可选通过固液分离的方式，如离心，将所得硼掺杂的正极材料前驱体与溶液分离，这样可以使得分离的固体经过洗涤及干燥工序即可获得目标产品，而分离的液体能得到回收利用。由于本公开实施例使用硼酸作为原料，而且溶液中仅含有硼酸根离子的成分，因此，可以大大提高硼酸在溶液中的含量，从而提高硼掺杂率和掺杂效果，更容易使硼掺杂渗透到内部，另一方面，能避免大量的硼酸浪费，分离的溶液存留的大量硼酸仍然可以继续使用，因此可以节省原料的使用，有效降低成本。

第三方面，本公开实施例提供了一种正极材料，所述正极材料使用第一方面所述的硼掺杂的正极材料前驱体制得。

第四方面，本公开实施例提供了一种制备第三方面所述的正极材料的方法，所述方法包括如下步骤：

将第一方面所述的硼掺杂的正极材料前驱体与锂盐混合，进行烧结，得到正极材料。

作为本公开实施例可选的技术方案，所述硼掺杂的正极材料前驱体中的金属元素的总摩尔量与所述锂盐中的锂元素的摩尔量之比为 1:(0.99~1.04)，例如 1:0.99、1:1、1:1.01、1:1.02、1:1.03 或 1:1.04 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一个实施例中，所述锂盐包括氢氧化锂。

在一个实施例中，所述烧结在含氧气氛下进行。

在一个实施例中，所述烧结为两段式烧结。

在一个实施例中，所述两段式烧结中的第一段烧结的升温速率为 1~3°C/min，例如 1°C/min、1.5°C/min、2°C/min、2.5°C/min 或 3°C/min 等，保温温度为 400~440°C，例如 400°C、405°C、410°C、415°C、420°C、425°C、430°C、435°C 或 440°C 等，保温时间为 3~5h，例如 3h、3.5h、4h、4.5h 或 5h 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一个实施例中，所述两段式烧结中的第二段烧结的升温速率为 1~3°C/min，例如 1°C/min、1.5°C/min、2°C/min、2.5°C/min 或 3°C/min 等，保温温度为 700~740°C，例如 700°C、705°C、710°C、715°C、720°C、725°C、730°C、735°C 或 740°C 等，保温时间为 7~9h，例如 7h、7.5h、8h、8.5h 或 9h 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

第五方面，本公开实施例提供了一种正极极片，所述正极极片含有第三方面所述的正极材料。

第六方面，本公开实施例提供了一种锂离子电池，所述锂离子电池含有第四方面所述的正极极片。

与现有技术方案相比，本公开至少具有以下有益效果：

本公开直接将金属氢氧化物与含有硼酸根离子的溶液混合，利用金属氢氧化物表面和内部孔隙富含大量活性羟基的特点，使其与硼酸根离子的羟基的产生弱相互作用，进而增强了硼元素在表面和内部孔隙的均匀吸附，从而获得硼掺杂效果优异的前驱体。同时，避免了使用硼盐及球磨法带来的硼盐残留，可以大大增加硼酸在溶液中的含量，从而提高硼掺杂率和掺杂效果，更容易使硼掺杂渗透到内部，相比于现有技术的共沉淀法，大幅提升了硼元素的沉淀效率，而且分离得到溶液可以作为含有硼酸根离子的溶液循环利用。本公开所述制备方法工艺简单、设备投入少、成本低，与现有前驱体工业产线匹配，具有大规模工业化的潜力。

在阅读并理解了附图和详细描述后，可以明白其他方面。

附图说明

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

图 1 是实施例 1 所得硼掺杂的正极材料前驱体的扫描电镜图；

图 2 是实施例 1 所得硼掺杂的正极材料前驱体的剖面图；

图 3 是图 2 中硼元素的分布图。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本公开的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本公开，不应视为对本公开的具体限制。

实施例 1

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

(1) 用硼酸配制硼元素浓度为 0.4mol/L 的水溶液 16L，硼元素的总摩尔量为 6.4mol；

(2) 取比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙率为 0.04% 的 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 金属氢氧化物原料 20kg 加入上述水溶液中，控制 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 与硼元素的摩尔量比为 34；

(3) 将上述混合物放置水浴锅中，加热至 70°C ，搅拌维持 500rpm，反应 8h；然后离心、纯水洗涤、干燥、过筛、除磁，得到硼掺杂的三元正极材料前驱体。

实施例 2

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

(1) 用三氧化二硼配制硼元素浓度为 1.9mol/L 的水溶液 16L，硼元素的总摩尔量为 30.4mol；

(2) 取比表面积为 $38\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙率为 0.15% 的 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 金属氢氧化物原料 20kg 加入上述水溶液中，控制 $\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.10}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 与硼元素的摩尔量比为 7.1；

(3) 将上述混合物转移至微波反应器中，加热至 100°C ，反应 2h；然后离心、纯水洗涤、干燥、过筛、除磁，得到硼掺杂的三元正极材料前驱体。

实施例 3

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

(1) 用硼砂配制硼元素浓度为 0.8mol/L 的水溶液 16L，硼元素的总摩尔量为 12.8mol；

(2) 取比表面积为 $21\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙率为 0.09% 的 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.20}(\text{OH})_2$ 金属氢氧化物原料 20kg 加入上述水溶液中，控制 $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.20}\text{Al}_{0.20}(\text{OH})_2$ 与硼元素的摩尔量比为 17；

(3) 将上述混合物转移至超声波仪器中，超声频率 50KHZ，加热至 50°C ，反应 4h；然后离心、纯水洗涤、干燥、过筛、除磁，得到硼掺杂的三元正极材料前驱体。

实施例 4

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法包括如下步骤：

(1) 用硼砂配制硼元素浓度为 0.4mol/L 的水溶液 1L，硼元素的总摩尔量为 0.4mol；

(2) 取比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙率为 0.03% 的 $\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 金属氢氧化物原料 1kg 加入上述水溶液中，控制 $\text{Ni}_{0.70}\text{Co}_{0.20}\text{Mn}_{0.10}(\text{OH})_2$ 与硼元素的摩尔量比为 27；

(3) 将上述混合物转移水热反应釜中，密封，放置烘箱中加热至 150°C ，反应 8h；然后离心、纯水洗涤、干燥、过筛、除磁，得到硼掺杂的三元正极材料前驱体。

实施例 5

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法除了在步骤(2)中将 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 的用量由 20kg 调整为 0.6kg，使得 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 与硼元素的摩尔量比为由 34 变为 1 外，其他条件与实施例 1 完全相同。

实施例 6

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法除了在步骤(2)中将 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 的用量由 20kg 调整为 23.5kg，使得 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 与硼元素的摩尔量比为由 34 变为 40 外，其他条件与实施例 1 完全相同。

实施例 7

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法除了在步骤(2)中将 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 的用量由 20kg 调整为 29.5kg，使得 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 与硼元素的摩尔量比为由 34 变为 50 外，其他条件与实施例 1 完全相同。

实施例 8

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法除了在步骤(2)中将 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 的用量由 20kg 调整为 31.2kg，使得 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 与硼元素的摩尔量比为由 34 变为 53 外，其他条件与实施例 1 完全相同。

实施例 9

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法除了在步骤(3)中将加热温度由 70°C 调整为 40°C 外，其他条件与实施例 1 完全相同。

实施例 10

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法除了在步骤（3）中将加热温度由 70°C 调整为 90°C 外，其他条件与实施例 1 完全相同。

实施例 11

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法除了在步骤（3）中将混合物放置于微波反应器中，保持温度为 70°C 下进行反应外，其他条件与实施例 1 完全相同。

实施例 12

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法除了在步骤（3）中将混合物放置于超声波仪器中，保持温度为 70°C 下进行反应外，其他条件与实施例 1 完全相同。

实施例 13

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法除了在步骤（2）中改为使用比表面积为 $6\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙率为 0.02% 的 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 金属氢氧化物原料外，其他条件与实施例 1 完全相同。

实施例 14

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法在步骤（1）中使用实施例 1 在步骤（3）中离心得到的分离液体作为含硼酸的水溶液，所述制备方法包括如下步骤：

（1）将实施例 1 步骤（3）中离心后的分离液体回收，测试其硼含量，通过补加硼酸和水，重新配制硼元素浓度为 0.4mol/L 的水溶液 16L，硼元素的总摩尔量为 6.4mol ；

(2) 取比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g}$ ，孔隙率为 0.04% 的 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 金属氢氧化物原料 20kg 加入上述水溶液中，控制 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 与硼元素的摩尔量比为 34；

(3) 将上述混合物放置水浴锅中，加热至 70°C ，搅拌维持 500rpm，反应 8h；然后离心、纯水洗涤、干燥、过筛、除磁，得到硼掺杂的三元正极材料前驱体。

实施例 15

本实施例提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法在步骤 (1) 中使用硼氢化钠替代硼酸，除此之外，其与条件与实施例 1 完全相同。

对照组 1

本对照组 1 提供了一种硼掺杂的三元正极材料前驱体及其制备方法，所述制备方法为共沉淀法，包括如下步骤：

(1) 配制硫酸钴、硫酸镍、硫酸锰混合金属盐水溶液 A，其中金属离子总浓度为 1.8mol/L ，镍:钴:锰的摩尔比为 90:5:5；配制氢氧化钠水溶液 (10mol/L)，并且 100kg 氢氧化钠水溶液加 871g 硼酸，标记为碱液 B；配制质量分数 10% 的氨水溶液 C。

(2) 向 300L 的反应釜通入 250L 去离子水，加热到 65°C ，搅拌速率为 450 转/min，将配制的碱液 B 和氨水 C 通入到反应釜，调整釜内 pH 为 11.5，氨值 2.2g/L 。

(3) 向反应釜内通入金属液 A，通过调控 pH，粒度不断增加，待粒度达到要求后，将浆料转移到陈化釜，整个反应时间控制在 120~168h；

(4)将陈化釜的浆料用离心机甩干,再用 360L 热水洗涤,120°C下烘干 12h,此时,测试烘干料中的硼含量为 1963ppm,硼掺杂量占硼投入量的 35%;

(5) 将(4)中的烘干料,用 0.8mol/L 的氢氧化钠热溶液(温度 60°C)在离心机洗涤 30min,再用 60°C水洗涤 30min,120 度下烘干 12h,过筛,除铁,得到前驱体成品。

对照组 2

本对照组使用实施例 1 中比表面积为 $15\text{m}^2/\text{g}$,孔隙率为 0.04%的 $\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 金属氢氧化物原料作为前驱体。

图 1 为实施例 1 所得硼掺杂的三元正极材料前驱体的扫描电镜图,图 2 为其剖面图,图 3 为剖面图中 B 元素的分布状况,从图中可以看出前驱体一次颗粒呈细针状且交叉排列,剖面图显示前驱体内部多细小孔隙,电子探针 mapping 数据揭示 B 元素均匀分布在前驱体内外。

利用电感耦合等离子发射光谱仪(ICP),通过灼烧样品前处理,分析测试实施例及对比例所得前驱体中的硼元素的掺杂量(硼元素的含量),按照硼元素的掺杂量计算对应的原料(硼酸、硼砂及三氧化二硼)的有效用量,再根据实际加入的原料总量(投入量),计算硼掺杂量占硼投入量比例,所得结果记录于表 1。

再将实施例及对比例所得前驱体制备为正极材料:前驱体的烘干料和氢氧化锂混合物置入箱式炉中,硼掺杂的三元正极材料前驱体中的金属元素的总摩尔量与氢氧化锂中的锂元素的摩尔量之比为 1:1.03;在氧气气氛下进行两段式烧结:第一段烧结的温度为 420°C,保持时间 4h,升温速率 2°C/min;第二段烧结温度为 720°C,保持时间 8h,升温速率 2°C/min;待烧结结束,冷却至室温后,

得到相应的正极材料。

按照正极材料:乙炔黑:聚偏氟乙烯(PVDF)=8:1:1 质量比混合研磨均匀, 加入适量溶剂 NMP (1-甲基-2-吡咯烷酮), 搅拌 8h, 将搅拌好的浆料均匀地涂覆在铝箔上, 厚度为 200μm, 并在真空烘箱中以 80°C 干燥 8h 以获得电极极片。采用 Celgard 2400 聚丙烯隔膜, 负极使用金属锂片, 电解液为 1mol/L LiPF₆ 的 DMC/EC(体积比 1:1)混合溶液。在蓝电电池测试系统上测试充放电性能, 测试电压 2.8~4.3V, 得到 25°C, 0.1C 条件下的扣式电池 100 圈放电循环数据。

所得结果记录于表 1。

表 1

项目	前驱体中的硼元素含量(ppm)	硼掺杂量占硼投入量(%)	首次放电容量(0.1C, mAh/g)	循环 100 周保持率(%)
实施例 1	1070	31	215.8	96.1
实施例 2	5800	35	192.5	99.5
实施例 3	2950	41	182.3	99.1
实施例 4	1800	42	190.1	98.2
实施例 5	1320	1	213.7	97.2
实施例 6	985	33	216.0	96.0
实施例 7	867	37	216.7	95.5
实施例 8	761	34	217.0	95.3
实施例 9	810	23	216.8	95.4
实施例 10	1120	32	215.1	96.3
实施例 11	4615	28	208.5	99.3
实施例 12	3105	45	210.2	99.2
实施例 13	521	15	217.8	94.5
实施例 14	1010	29	215.9	96.0
实施例 15	102	2.9	218.5	91.0
对照组 1	1105	19	215.8	96.1
对照组 2	0	/	218.7	83

注:“/”代表未进行硼掺杂而不用计算。

从表 1 可以得出:

由实施例 1 和实施例 5-8 及对照组 2 可以得出, 金属氢氧化物与硼元素的摩

尔比越大，掺杂的硼含量越少，但硼掺杂量占硼投入量的比例增加，硼元素掺杂量与首次放电容量呈反比，与循环保持率呈正比。相比未进行硼掺杂，使用硼掺杂后的前驱体制得的硼掺杂正极材料的稳定性大幅度提升。

由实施例 1 和实施例 9-10 可以得出，温度越高，硼掺杂量越高。

由实施例 1 和实施例 11-12 可以得出，相比搅拌加热，微波加热和超声加热有助于硼元素渗透到前驱体内部，硼的掺杂量更高。

由实施例 1 和实施例 13 可以得出，金属氢氧化物的比表面积和孔隙率越低，吸附的硼含量越少，硼掺杂量越少。

对照组 1 采用共沉淀法，其硼酸在共沉淀反应过程中沉淀效率较低，同时在碱洗过程中硼进一步损失，相比实施例 1，在掺杂相同硼含量下，共沉淀硼掺杂方法投入的硼用量更多。而本公开通过吸附实现硼掺杂与共沉淀法相比，对放电容量和循环性能影响不大，但吸附掺杂对硼的利用效率更高，并且含硼水溶液可以多次重复使用，成本较低。由实施例 1 和实施例 14 可以得出，回收的含硼水溶液对正极材料性能影响不大。

由实施例 1 和实施例 15 可以得出，相比硼酸，硼氢化钠的掺杂效率较低。

1. 一种硼掺杂的正极材料前驱体，包括硼掺杂的金属氢氧化物，所述硼掺杂的金属氢氧化物的化学式为 $M_nB_d(OH)_2$ ，其中，M 为金属元素， $n+d=1$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的硼掺杂的正极材料前驱体，其中，所述硼掺杂的正极材料前驱体中的硼含量为 500~8000ppm；

可选地， $0.001 \leq d \leq 0.07$ ；

可选地，M 包括 Ni、Co 或 Mn 中的任意一种或至少两种的组合。

3. 根据权利要求 2 所述的硼掺杂的正极材料前驱体，其中，M 还包括 Al。

4. 根据权利要求 1 所述的硼掺杂的正极材料前驱体，其中，所述硼掺杂的金属氢氧化物的化学式为 $Ni_aCo_bX_cB_d(OH)_2$ ，其中， $0.5 \leq a \leq 0.9$ ， $0.02 \leq b \leq 0.5$ ， $0.02 \leq c \leq 0.5$ ， $0.001 \leq d \leq 0.07$ ， $a+b+c+d=1$ ，X 包括 Mn 和/或 Al。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的硼掺杂的正极材料前驱体，其中，所述硼掺杂的金属氢氧化物为均质固溶体；

可选地，所述硼掺杂的金属氢氧化物的比表面积为 $6 \sim 45 \text{ m}^2/\text{g}$ ；

可选地，所述硼掺杂的金属氢氧化物的孔隙率为 0.01%~0.18%。

6. 一种硼掺杂的正极材料前驱体的制备方法，包括如下步骤：

将金属氢氧化物原料与含有硼酸根离子的溶液混合，进行加热反应，得到硼掺杂的正极材料前驱体。

7. 根据权利要求 6 所述的制备方法，其中，所述金属氢氧化物原料包括 $M(OH)_2$ ，其中，M 为金属元素；

可选地，M 包括 Ni、Co 或 Mn 中的任意一种或至少两种的组合；

可选地，M 还包括 Al；

可选地，所述金属氢氧化物原料为 $Ni_aCo_bX_c(OH)_2$ ，其中， $0.5 \leq a \leq 0.9$ ， $0.05 \leq b \leq 0.5$ ， $0.05 \leq c \leq 0.5$ ， $a+b+c=1$ ，X 包括 Mn 和/或 Al。

8. 根据权利要求 6 或 7 所述的制备方法, 其中, 所述金属氢氧化物原料的比表面积为 $6\sim 45\text{m}^2/\text{g}$;

可选地, 所述金属氢氧化物原料的孔隙率为 $0.01\%\sim 0.18\%$ 。

9. 根据权利要求 6-8 任一项所述的制备方法, 其中, 配制所述含有硼酸根离子的溶液的方法包括: 将硼酸、硼砂或三氧化二硼中的任意一种或至少两种的组合溶解于水中;

可选地, 所述含有硼酸根离子的溶液中, 硼元素的摩尔浓度为 $0.1\sim 3\text{mol/L}$;

可选地, 所述金属氢氧化物原料的摩尔量为含有硼酸根离子的溶液中的硼元素的摩尔量的 $1\sim 50$ 倍;

可选地, 所述加热反应的方式包括水浴加热、微波加热、超声加热或水热釜加热中的任意一种或至少两种的组合;

可选地, 所述加热反应的温度为 $50\sim 150^\circ\text{C}$;

可选地, 所述加热反应的时间为 $2\sim 8\text{h}$ 。

10. 根据权利要求 6-9 任一项所述的制备方法, 其中, 所述制备方法还包括在所述加热反应后, 进行固液分离, 将分离固体依次进行洗涤、干燥、过筛及除磁后, 得到所述硼掺杂的正极材料前驱体;

可选地, 所述固液分离包括离心;

可选地, 所述洗涤的洗涤液包括纯水;

可选地, 将所述分离液体作为含有硼酸根离子的溶液进行使用。

11. 一种正极材料, 所述正极材料使用权利要求 1-5 任一项所述的硼掺杂的正极材料前驱体制得。

12. 一种制备权利要求 11 所述的正极材料的方法, 所述方法包括如下步骤:

将权利要求 1-5 任一项所述的硼掺杂的正极材料前驱体与锂盐混合, 进行烧

结，得到正极材料。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其中，所述硼掺杂的正极材料前驱体中的金属元素的总摩尔量与所述锂盐中的锂元素的摩尔量之比为 1:(0.99~1.04)；

可选地，所述锂盐包括氢氧化锂；

可选地，所述烧结在含氧气氛下进行；

可选地，所述烧结为两段式烧结；

可选地，所述两段式烧结中的第一段烧结的升温速率为 1~3°C/min，保温温度为 400~440°C，保温时间为 3~5h；

可选地，所述两段式烧结中的第二段烧结的升温速率为 1~3°C/min，保温温度为 700~740°C，保温时间为 7~9h。

14. 一种正极极片，含有权利要求 12 所述的正极材料。

15. 一种锂离子电池，含有权利要求 14 所述的正极极片。

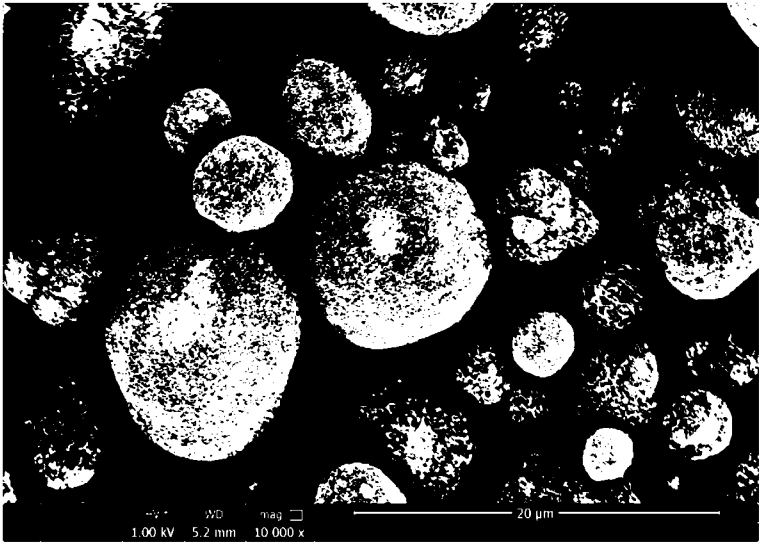


图 1

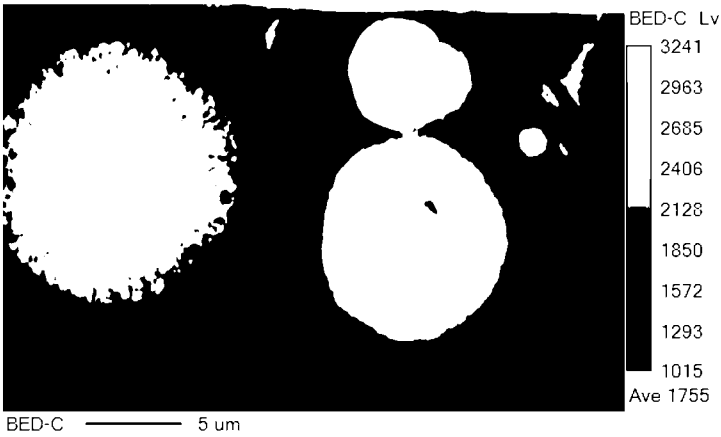


图 2

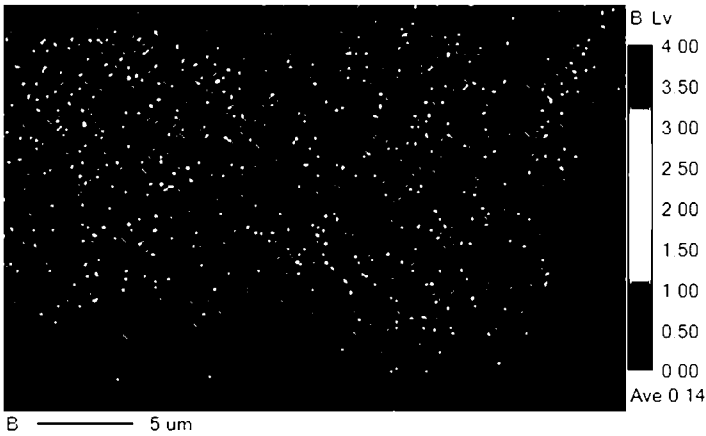


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/107173

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i; H01M4/505(2010.01)i; H01M10/052(2010.01)i; C01G53/00(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, C01G

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, WPABSC, ENTXT, ENTXTC, DWPL, PATENTICS, CNKI: 广东邦普循环科技有限公司, 湖南邦普循环科技有限公司, 蒋军, 刘更好, 李伟权, 阮丁山, 李长东, 锂离子电池, 锂电池, 镍, 钴, 锰, 铝, 掺杂, 正极, 阳极, 硼, 硼酸根, 硼酸, 金属氢氧化物, 水滑石, cathode, positive, ion battery, lithium, dop+, adulterat+, Ni, Co, Mn, Al, B, Nickel, niccolum, cobalt, manganese, aluminum, boron, boric acid, borate, mhp, metal hydroxide, LDH

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105375010 A (CHANGSHA RESEARCH INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY CO., LTD. et al.) 02 March 2016 (2016-03-02) description, paragraphs 0007-0022 and 0038, and embodiment 3	1-15
X	CN 113169329 A (LG CHEMICAL LTD.) 23 July 2021 (2021-07-23) description, paragraphs 0066-0068 and 0150-0152, and embodiment 1	1-15
X	US 2021408537 A1 (LG CHEMICAL LTD.) 30 December 2021 (2021-12-30) description, paragraphs 0059-0062 and 0129-0131, and embodiment 1	1-15
X	CN 107403913 A (CHENGDU ORGANIC CHEMICALS CO., LTD., CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 28 November 2017 (2017-11-28) embodiments 1-3	1-15
A	CN 115995529 A (TIANJIN GUOAN MENGGLI NEW MATERIALS SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 April 2023 (2023-04-21) entire document	1-15



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 “D” document cited by the applicant in the international application
 “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date
 “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

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

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

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

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

27 November 2023

Date of mailing of the international search report

20 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/CN2023/107173

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101830490 A (BEIJING TECH-LAYER CO., LTD.) 15 September 2010 (2010-09-15) entire document	1-15
A	CN 107539954 A (QINGHAI INSTITUTE OF SALT LAKES, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 05 January 2018 (2018-01-05) entire document	1-15
A	US 6998069 B1 (FERRO G.M.B.H.) 14 February 2006 (2006-02-14) entire document	1-15
A	WO 2022127324 A1 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 23 June 2022 (2022-06-23) entire document	1-15
A	WO 2022199399 A1 (BTR NANO TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 September 2022 (2022-09-29) entire document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/107173

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105375010	A	02 March 2016	None			
CN	113169329	A	23 July 2021	WO	2020106024	A1	28 May 2020
US	2021408537	A1	30 December 2021	KR	20200059164	A	28 May 2020
				KR	102327532	B1	17 November 2021
				EP	3869594	A1	25 August 2021
				JP	2022507671	A	18 January 2022
				JP	7171918	B2	15 November 2022
				JP	2023001232	A	04 January 2023
CN	107403913	A	28 November 2017	None			
CN	115995529	A	21 April 2023	None			
CN	101830490	A	15 September 2010	None			
CN	107539954	A	05 January 2018	None			
US	6998069	B1	14 February 2006	DE	50011303	D1	16 February 2006
				JP	2003515911	A	07 May 2003
				KR	20020064322	A	07 August 2002
				KR	100728717	B1	14 June 2007
				EP	1236232	A1	04 September 2002
				EP	1236232	B1	05 October 2005
				AU	1506901	A	12 June 2001
				WO	0141238	A1	07 June 2001
				ATE	306122	T1	15 October 2005
WO	2022127324	A1	23 June 2022	None			
WO	2022199399	A1	29 September 2022	None			

A. 主题的分类 H01M4/525(2010.01)i; H01M4/505(2010.01)i; H01M10/052(2010.01)i; C01G53/00(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, C01G 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,CNXTXT,WPABSC,ENTXT,ENTXTC,DWPI,PATENTICS,CNKI:广东邦普循环科技有限公司, 湖南邦普循环科技有限公司, 蒋军, 刘更好, 李伟权, 阮丁山, 李长东, 锂离子电池, 锂电池, 镍, 钴, 锰, 铝, 掺杂, 正极, 阳极, 硼, 硼酸根, 硼酸, 金属氢氧化物, 水滑石, cathode, positive, ion battery, lithium, dop+, adulterat+, Ni, Co, Mn, Al, B, Nickel, niccolum, cobalt, manganese, aluminum, boron, boric acid, borate, mhp, metal hydroxide,LDH		
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 105375010 A (长沙矿冶研究院有限责任公司等) 2016年3月2日 (2016 - 03 - 02) 说明书第0007-0022、0038段, 实施例3	1-15
X	CN 113169329 A (株式会社LG化学) 2021年7月23日 (2021 - 07 - 23) 说明书第0066-0068、0150-0152段, 实施例1	1-15
X	US 2021408537 A1 (LG CHEMICAL LTD.) 2021年12月30日 (2021 - 12 - 30) 说明书第0059-0062、0129-0131段, 实施例1	1-15
X	CN 107403913 A (中国科学院成都有机化学有限公司) 2017年11月28日 (2017 - 11 - 28) 实施例1-3	1-15
A	CN 115995529 A (天津国安盟固利新材料科技股份有限公司) 2023年4月21日 (2023 - 04 - 21) 全文	1-15
A	CN 101830490 A (北京泰克来尔科技有限公司) 2010年9月15日 (2010 - 09 - 15) 全文	1-15
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
★ 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2023年11月27日		国际检索报告邮寄日期 2023年12月20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 代玲莉 电话号码 (+86) 010-53962887

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 107539954 A (中国科学院青海盐湖研究所) 2018年1月5日 (2018 - 01 - 05) 全文	1-15
A	US 6998069 B1 (FERRO GMBH) 2006年2月14日 (2006 - 02 - 14) 全文	1-15
A	WO 2022127324 A1 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.等) 2022年6月23日 (2022 - 06 - 23) 全文	1-15
A	WO 2022199399 A1 (BTR NANO TECH. CO., LTD.) 2022年9月29日 (2022 - 09 - 29) 全文	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/107173

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	105375010	A	2016年3月2日	无	
CN	113169329	A	2021年7月23日	WO 2020106024	A1 2020年5月28日
US	2021408537	A1	2021年12月30日	KR 20200059164	A 2020年5月28日
				KR 102327532	B1 2021年11月17日
				EP 3869594	A1 2021年8月25日
				JP 2022507671	A 2022年1月18日
				JP 7171918	B2 2022年11月15日
				JP 2023001232	A 2023年1月4日
CN	107403913	A	2017年11月28日	无	
CN	115995529	A	2023年4月21日	无	
CN	101830490	A	2010年9月15日	无	
CN	107539954	A	2018年1月5日	无	
US	6998069	B1	2006年2月14日	DE 50011303	D1 2006年2月16日
				JP 2003515911	A 2003年5月7日
				KR 20020064322	A 2002年8月7日
				KR 100728717	B1 2007年6月14日
				EP 1236232	A1 2002年9月4日
				EP 1236232	B1 2005年10月5日
				AU 1506901	A 2001年6月12日
				WO 0141238	A1 2001年6月7日
				ATE 306122	T1 2005年10月15日
WO	2022127324	A1	2022年6月23日	无	
WO	2022199399	A1	2022年9月29日	无	