

(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
2023 年 1 月 26 日 (26.01.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/000211 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/58* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/107662

(22) 国际申请日: 2021 年 7 月 21 日 (21.07.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 张雪(ZHANG, Xue); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京柏杉松知识产权代理事务所 (普通合伙) (PATENTSINO IP FIRM); 中国北京市朝阳区小营北路53号院中源科技大厦3号楼4层, Beijing 100101 (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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, 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,

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE PLATE, ELECTROCHEMICAL DEVICE COMPRISING SAME, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 发明名称: 正极极片、包含该正极极片的电化学装置和电子装置

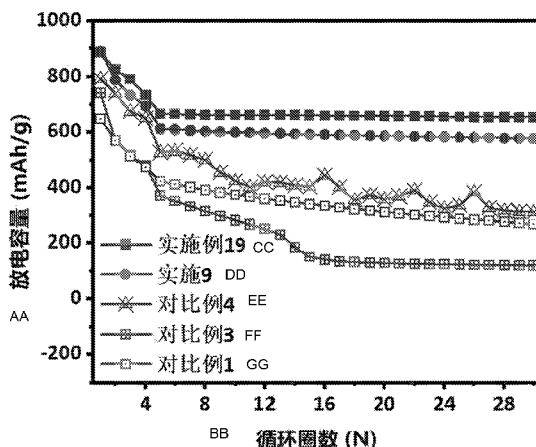


图 1

AA Discharge capacity (mAh/g)
BB Number of cycles (N)
CC Embodiment 19
DD Embodiment 9
EE Comparative example 4
FF Comparative example 3
GG Comparative example 1

(57) **Abstract:** The present application provides a positive electrode plate, an electrochemical device comprising same, and an electronic device. The positive electrode plate comprises a positive electrode material layer, and the positive electrode material layer comprises a sulfur-based material, amorphous metal sulfide, and metal particle. The electrochemical device having the positive electrode plate of the present application has high energy density and capacity retention ratio.

(57) **摘要:** 本申请提供了一种正极极片、包含该正极极片的电化学装置和电子装置, 正极极片包含正极材料层, 正极材料层包含硫基材料、无定形金属硫化物和金属粒子。具有本申请的正极极片的电化学装置具有高的能量密度和容量保持率。

[见续页]

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, 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)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

正极极片、包含该正极极片的电化学装置和电子装置

技术领域

本申请涉及储能技术领域，特别是涉及一种正极极片、包含该正极极片的电化学装置和电子装置。

背景技术

锂硫电池以其高比容量($1672\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)以及正极材料硫价格低廉、储量丰富和环境友好等优点而备受关注，有望成为替代传统锂离子电池的下一代储能电池。随着近年来电动汽车和可移动电子设备的高速发展，人们对电池的比容量、安全性、循环性能等相关需求越来越高，期待着综合性能全面提升的新型电池的出现。

发明内容

本申请的目的在于提供一种正极极片、包含该正极极片的电化学装置和电子装置，以提高电化学装置的能量密度及循环稳定性。

本申请的第一方面提供了一种正极极片，正极极片包含正极材料层，正极材料层包含硫基材料、无定形金属硫化物和金属粒子。不限于任何理论，由于无定形金属硫化物中的金属位点在充放电循环过程中，可以作为连接多硫离子的连接点，形成可进行可逆反应的 Li_yMS_x ($x \geq 2, y \geq 2$)，有效改善电化学装置中的穿梭效应；同时，金属粒子的导电性好，一方面，能够起到构建良好电子通路的作用，提高硫基材料的利用率，另一方面，能够催化多硫化物的转化，从而降低多硫化物的穿梭。此外，无定形金属硫化物也具有正极活性材料的特性，其不同于当下报道的用于抑制多硫离子穿梭的多孔碳材料、金属氧化物材料（如 Co_3O_4 、 CoOOH 等），可以在改善穿梭效应的同时，提供容量。因此，在无定形金属硫化物和金属粒子的协同作用下，有利于同时提高比容量和容量保持率。在本申请中，金属粒子是指含有金属元素的金属颗粒。在本申请中， Li_yMS_x 中的元素M为无定形金属硫化物中的金属元素；多硫化物可以包括但不限于 Li_2S_4 、 Li_2S_6 、 Li_2S_8 中的至少一种。

在本申请的一些实施方案中，金属粒子的表面具有无定形金属硫化物。例如，可以是无定形金属硫化物存在于金属粒子的部分表面，也可以是无定形金属硫化物存在于金属粒子的全部表面。不限于任何理论，当金属粒子的表面具有无定形金属硫化物时，更有利于正极材料层中颗粒与颗粒之间构建良好的电子通路，优化金属粒子与无定形金属硫化物产生的协同作用，进一步改善硫基材料的利用率和电化学装置中的穿梭效应，从而进一步提

高电化学装置的能量密度和循环稳定性。

在本申请的一些实施方案中，无定形金属硫化物和金属粒子中的金属元素各自独立地包括铁、铌、钼、钛或钨中的至少一种，优选为铁或钼中的至少一种。也即，无定形金属硫化物中的金属元素可以包括铁、铌、钼、钛或钨中的至少一种，金属粒子中的金属元素也可以包括铁、铌、钼、钛或钨中的至少一种，其中，无定形金属硫化物中的金属元素可以与金属粒子中的金属元素相同或者不相同。

在本申请的一些实施方案中，金属粒子和无定形金属硫化物中的金属原子数比为 0.1 至 1。例如，金属粒子和无定形金属硫化物中的金属原子数比可以为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1 或为其间的任意范围。不限于任何理论，当金属粒子和无定形金属硫化物中的金属原子数比过小时（例如小于 0.1），金属粒子的金属原子数较少，不能有效构建正极材料层中颗粒与颗粒之间的电子通路，硫基材料的利用率下降，从而影响电化学装置的能量密度；当金属粒子和无定形金属硫化物中的金属原子数比过大时（例如大于 1），金属粒子中的金属原子数比无定形金属硫化物中的金属原子数多，容易导致金属粒子与电解液发生副反应，从而影响电化学装置的循环性能。因此，将金属粒子和无定形金属硫化物中的金属原子数比值调控在上述范围内，有利于提高电化学装置的能量密度和循环性能。

在本申请的一些实施方案中，基于硫基材料、无定形金属硫化物和金属粒子的质量之和，正极极片满足以下特征中的至少一者：（i）无定形金属硫化物的质量百分含量为 2% 至 11%，优选为 4% 至 8%；（ii）金属粒子的质量百分含量为 0.4% 至 5%，优选为 0.4% 至 2%；（iii）无定形金属硫化物和金属粒子中的金属元素总的质量百分含量为 2% 至 10%，优选为 2% 至 4%。例如，无定形金属硫化物的质量百分含量可以为 2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11% 或为其间的任意范围。金属粒子的质量百分含量可以为 0.4%、0.5%、0.8%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、3.5%、4%、4.5%、5% 或为其间的任意范围。无定形金属硫化物和金属粒子中的金属元素总的质量百分含量可以为 2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10% 或为其间的任意范围。

不限于任何理论，当无定形金属硫化物的质量百分含量过低时（例如低于 2%），电化学装置在循环过程中会形成更多的不可进行可逆反应的多硫化物，最终造成正极极片中的硫基材料的损失，从而导致电化学装置在循环过程中的容量保持率逐渐降低。随着无定形金属硫化物的质量百分含量逐渐增加，正极材料层中有效的金属位点逐渐增多，与多硫离

子的连接位点也增多，从而生成的可进行可逆反应的多硫化物含量增加，电化学装置容量保持率则被有效提高。然而无定形金属硫化物提供的容量仅为硫基材料的四分之一到二分之一，因此其含量不宜过高（例如高于 11%）。当其含量过高时，会导致能量密度的降低，同时也会带来成本的增加。因此，将无定形金属硫化物的质量百分含量调控在上述范围内，

5 有利于提高电化学装置的容量保持率及能量密度。

不限于任何理论，当金属粒子的质量百分含量过低时（例如低于 0.4%），不能有效构建正极材料层中颗粒与颗粒之间的电子通路，硫基材料的利用率下降，从而影响电化学装置的能量密度；同时，催化多硫化物转化的速率降低，从而降低循环性能。随着金属粒子的质量百分含量增加，硫基材料的利用率提高，从而有利于电化学装置能量密度的提升；

10 但是当金属粒子的质量百分含量过高时（例如高于 5%），随着金属粒子的质量百分含量增加，正极材料层中的硫基材料和无定形金属硫化物的质量百分含量下降，导致比容量下降，进而影响电化学装置的能量密度。此外，过多的金属粒子易于与电解液发生副反应，从而影响电化学装置的循环性能。因此，将金属粒子的质量百分含量调控在上述范围内，有利于提高电化学装置的能量密度和循环性能。

15 不限于任何理论，当无定形金属硫化物和金属粒子中的金属元素总的质量百分含量过低时（例如低于 2%），对电化学装置的容量保持率改善效果不明显；当无定形金属硫化物和金属粒子中的金属元素总的质量百分含量过高时（例如高于 10%），导致正极材料层中的正极硫基材料质量百分含量下降，影响电化学装置的能量密度。因此，将无定形金属硫化物和金属粒子中的金属元素总的质量百分含量调控在上述范围内，有利于提高电化学装

20 置的容量保持率和能量密度。

关于上述无定形金属硫化物和金属粒子的质量百分含量以及无定形金属硫化物和金属粒子中的金属元素总的质量百分含量的测量方法，当硫基材料为单质硫及硫化锂时：对正极极片上的粉末进行电感耦合等离子光谱测试（ICP），即可得到其中金属元素的质量分数，对正极极片上的粉末采用碳硫分析仪测试可以得到硫元素的质量分数。在采用单质

25 硫的体系中，正极材料层仅含有 S 元素及金属元素，因此根据得到的值，可以换算得到无定形金属硫化物和金属粒子的质量百分含量以及无定形金属硫化物和金属粒子中的金属元素总的质量百分含量。在采用硫化锂的体系中，根据金属粒子和无定形金属硫化物中的金属原子数比可计算出硫基材料中 S 元素的质量分数，即可进一步计算得到 Li_2S 的质量分数，从而可进一步换算得到无定形金属硫化物和金属粒子的质量百分含量以及无定形金属

-4-

硫化物和金属粒子中的金属元素总的质量百分含量。当硫基材料为有机硫化物或高分子碳-硫材料时，正极材料层包含有机硫化物或高分子碳-硫材料、金属粒子、金属硫化物。对于该体系，首先可以采用红外-质谱-热重分析仪联用的方法分析得到有机硫化物或者高分子碳-硫材料在极片中的含量；然后，通过 ICP 测试得到金属元素质量分数，接着通过 ToF-SIMS 测试可以得到金属硫化物中多硫离子具体的链长，根据金属粒子和金属硫化物中金属元素的比值，从而可以计算得到无定形金属硫化物和金属粒子的质量百分含量以及无定形金属硫化物和金属粒子中的金属元素总的质量百分含量。

在本申请的一些实施方案中，无定形金属硫化物的平均粒径为 D1，金属粒子的平均粒径为 D2，满足：D1/D2 为 0.5 至 3.5，优选 1 至 2.5。例如，D1/D2 的值可以为 0.5、1、1.5、2、2.5、3、3.5 或其间的任意范围。不限于任何理论，当 D1/D2 的值过小时（例如小于 0.5），即金属粒子的比表面相对较小，不利于金属粒子在正极材料层中很好的分散，即不利于电子传输通路的构建。此外，金属粒子比表面足够大时与无定形金属硫化物协同有助于催化多硫化物转化，因此当金属粒子比表面相对较小时，该种效应会减弱，导致提升电化学装置循环性能的效果降低；当 D1/D2 的值过大时（例如大于 3.5），此时无定形金属硫化物的比表面相对较小，连接多硫离子的连接点减少，形成 Li_yMS_x 的速率降低，减少多硫化物穿梭的效果降低，从而降低电化学装置的循环性能。因此，将 D1/D2 的值调控在上述范围内，有利于提高电化学装置的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，无定形金属硫化物的平均粒径 D1 为 20nm 至 500nm。例如，无定形金属硫化物的平均粒径可以为 20nm、50nm、100nm、150nm、200nm、250nm、300nm、350nm、400nm、450nm、500nm 或其间的任意范围。不限于任何理论，当无定形金属硫化物的平均粒径过小时（例如小于 20nm），颗粒与颗粒之间容易团聚，导致无定形金属硫化物分布不均匀，影响电化学装置的容量保持率；当无定形金属硫化物的平均粒径过大时（例如大于 500nm），其比表面降低，连接多硫离子的连接点减少，形成 Li_yMS_x 的速率降低，减少多硫化物穿梭的效果降低，从而影响电化学装置的容量保持率。因此，通过调控无定形金属硫化物的平均粒径在上述范围内，有利于提高电化学装置的循环性能。

本申请对金属粒子的平均粒径没有特别限定，只要使得 D1/D2 满足本申请范围、实现本申请目的即可，例如 D2 可以为 15nm 至 500nm。

在本申请的一些实施方案中，正极材料层的孔隙率为 20%至 45%，优选为 30%至 45%。例如，正极材料层的孔隙率为 20%、23%、25%、28%、30%、33%、35%、38%、45%或

为其间的任意范围。不限于任何理论，当正极材料层的孔隙率过小时（例如小于 20%），影响锂离子的传输，从而影响电化学装置的动力学性能；当正极材料层的孔隙率过大时（例如大于 45%），容易导致金属粒子与电解液发生副反应，并且会降低正极材料层中硫基材料的含量，从而降低电化学装置的循环性能和能量密度。因此，通过调控正极材料层的孔隙率在上述范围内，有利于提高电化学装置的动力学性能和循环性能。

在本申请的一些实施方案中，正极极片满足以下特征中的至少一者：（iv）硫基材料包括单质硫、硫化锂、含硫的有机化合物或高分子碳-硫材料中的至少一种；（v）正极材料层还包含载硫材料，载硫材料包括科琴黑、碳纳米管、碳纳米线、介孔碳、微孔碳、石墨烯、金属氧化物或金属氮化物中的至少一种；（vi）正极材料层还包含导电剂，导电剂包括碳纳米管、碳纳米片、石墨烯、石墨、炭黑或导电聚合物中的至少一种。

上述碳纳米管可以包括单壁碳纳米管和多壁碳纳米管中的至少一种。在本申请中，对导电聚合物没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如，可以包括但不限于聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔或聚吡咯中的至少一种。

本申请对含硫有机化合物没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如含硫有机化合物可以包括但不限于硫醚、蒽醌硫化物、苯醌硫化物中的至少一种。高分子碳-硫材料是指由高分子材料与单质硫混合热处理后形成的物质，其中，硫可以 S_2 到 S_6 小分子存在，并且形成的物质中存在 C-S 键。其中，本申请对高分子材料没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如，可以包括但不限于聚丙烯腈、聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种。本申请对热处理温度没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如热处理温度为 150℃ 至 300℃。具体地，高分子碳-硫材料可以包括但不限于硫/聚丙烯腈、硫/聚乙烯吡咯烷酮中的至少一种。

本申请的第二方面提供了一种电化学装置，包含本申请任一实施方案中的正极极片，得到的电化学装置具有高的能量密度和容量保持率。

在本申请的一些实施方案中，电化学装置还包括电解液，电解液包括硝酸锂。不限于任何理论，电解液中加入硝酸锂，一方面，有助于提高对多硫化物的溶解，增加硫正极的利用率；有助于调节硫正极的沉积形貌，缓解正极的钝化；另一方面，有助于在负极表面形成保护膜，防止电解液的消耗，并抑制锂枝晶的形成，从而提高电化学装置的安全性和循环稳定性。

在本申请的一些实施方案中，基于电解液的质量，硝酸锂的质量百分含量为 1% 至 3%，

—6—

优选为 2%至 3%。例如，硝酸锂的质量百分含量可以为 1%、1.2%、1.4%、1.6%、1.8%、2%、2.2%、2.4%、2.6%、2.8%、3%或为其间的任意范围。不限于任何理论，当硝酸锂的质量百分含量过低时（例如低于 1%），硝酸锂对电化学装置性能改善不显著。当硝酸锂含量过高时（例如高于 3%），硝酸锂在低电位下的分解会加剧，导致电化学装置的性能恶化，

5 同时硝酸锂的过量加入也会对锂硫电池带来更大的安全隐患。因此，通过调控硝酸锂的质量百分含量在上述范围内，有利于提高电化学装置的安全性和循环稳定性。

在本申请的一些实施方案中，电解液还包括氟代醚。不限于任何理论，氟代醚有助于在负极侧形成稳定的 SEI 层，可以避免多硫化物穿梭到负极造成的不可逆的消耗，同时氟代醚具有较高的闪点甚至无闪点，有利于抑制电解液的燃烧，能够提高电化学装置的耐高

10 温性能。本申请对氟代醚没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如可以包括但不限于四氟乙基四氟丙基醚、四氟乙基三氟丙基醚、十氟甲氧基三氟甲基戊烷、双(三氟乙基)醚中的至少一种。本申请对氟代醚类溶剂的含量没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，基于电解液溶剂总体积，氟代醚的体积百分含量为 10%至 50%，优选为 20%至 40%。

15 本申请的正极极片还包括正极集流体，其中，正极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包含但不限于铝箔、铝合金箔或复合集流体等。在本申请中，对正极集流体的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，正极集流体的厚度为 8 μ m 至 12 μ m。

任选地，正极极片还可以包括导电层，导电层位于正极集流体和正极材料层之间。本

20 申请对导电层的组成没有特别限制，可以是本领域常用的导电层，例如，可以包括但不限于粘结剂和上述导电剂。本申请对粘结剂没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包含聚丙烯酸、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸钾、聚丙烯酸锂、聚酰亚胺、聚乙烯醇、羧甲基纤维素、羧甲基纤维素钠、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、丁苯橡胶或聚偏氟乙烯中的至少一种。

25 本申请的电化学装置还包括负极极片，本申请中的负极极片没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如，负极极片通常包括负极集流体和负极材料层。其中，负极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如，可以包括但不限于铜箔、铜合金箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜或复合集流体等。在本申请中，对负极的集流体的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，负极的集流体的厚度

—7—

为 $4\mu\text{m}$ 至 $12\mu\text{m}$ 。负极材料层中通常包括负极活性材料，负极活性材料没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如，可以包括但不限于锂金属、含锂化合物（例如钛酸锂）、锂合金（例如锂铜合金）、中间相碳微球、软碳、硬碳、硅或硅碳等中的至少一种。

在本申请中，负极材料层中还可以包括导电剂，本申请对导电剂没有特别限制，只要
5 能够实现本申请目的即可，例如，可以包括但不限于上述导电剂中的至少一种。

在本申请中，负极材料层中还可以包括粘结剂，本申请对粘结剂没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包括但不限于上述粘结剂中的至少一种。

任选地，负极极片还可以包括导电层，导电层位于负极集流体和负极材料层之间。本
10 申请对导电层的组成没有特别限制，可以是本领域常用的导电层，导电层可以包括但不限于上述导电剂和上述粘结剂。

本申请的电化学装置还包括隔离膜，本申请对隔离膜没有特别限制，只要能够实现本
申请目的即可，例如，可以包括但不限于聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚四氟乙烯为主的
聚烯烃（PO）类隔膜、聚酯膜（例如聚对苯二甲酸二乙酯（PET）膜）、纤维素膜、聚酰
15 亚胺膜（PI）、聚酰胺膜（PA），氨纶或芳纶膜、织造膜、非织造膜（无纺布）、微孔膜、复
合膜、隔膜纸、碾压膜或纺丝膜等中的至少一种。本申请的隔离膜可以具有多孔结构，孔
径的尺寸没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如，孔径的尺寸可以为 $0.01\mu\text{m}$
至 $1\mu\text{m}$ 。在本申请中，隔离膜的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如，
隔离膜的厚度可以为 $5\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 。

例如，隔离膜可以包括基材层和表面处理层。基材层可以为具有多孔结构的无纺布、
20 膜或复合膜，基材层的材料可以包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或
聚酰亚胺等中的至少一种。任选地，可以使用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺
布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。任选地，基材层的至少一个表面
上设置有表面处理层，表面处理层可以是聚合物层或无机物层，也可以是混合聚合物与无
机物所形成的层。

25 无机物层可以包括无机颗粒和粘结剂，本申请对无机颗粒没有特别限制，例如，可以
包括但不限于氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铅、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、
氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钪、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙或
硫酸钡等中的至少一种。本申请对粘结剂没有特别限制，例如，可以包括但不限于聚偏氟
乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯

酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一种。聚合物层中包含聚合物，聚合物的材料可以包括但不限于聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯或聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)等中的至少一种。

5 本申请的电化学装置中的电解液还可以包括锂盐和非水溶剂。本申请对锂盐没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如，可以包括但不限于 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiSiF_6 、 LiBOB 或二氟硼酸锂中的至少一种。

10 本申请中使用到的非水溶剂包含醚类化合物，具体可以包括但不限于二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃或四氢呋喃中的至少一种。上述其它有机溶剂可以包括但不限于二甲亚砜、1,2-二氧戊环、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈中的至少一种。

15 电化学装置的制备过程为本领域技术人员所熟知的，本申请没有特别的限制，例如，可以包括但不限于以下步骤：将正极极片、隔离膜和负极极片按顺序堆叠，并根据需要将其卷绕、折叠等操作后放入壳体内，将电解液注入壳体并封口。此外，也可以根据需要防过电流元件、导板等置于壳体中，从而防止电化学装置内部的压力上升、过充放电。

 本申请的第三方面提供了一种电子装置，包含本申请上述实施方案中所述的电化学装置。

20 本申请的电子装置没有特别限定，其可以是用于现有技术中已知的任何电子装置。在一些实施例中，电子装置可以包括，但不限于，笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携 CD 机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自
25 行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

 本申请提供了一种正极极片、包含该正极极片的电化学装置和电子装置，正极极片包含正极材料层，正极材料层包含硫基材料、无定形金属硫化物和金属粒子。由于无定形金属硫化物中的金属位点在充放电循环过程中，可以作为连接多硫离子的连接点，形成可进

行可逆反应的 Li_yMS_x ，有效改善电化学装置的穿梭效应；同时，金属粒子的导电性好，一方面，能够起到构建良好电子通路的作用，提高硫基材料的利用率，另一方面，能够催化多硫化物的转化，从而降低多硫化物的穿梭。此外，无定形金属硫化物也具有正极活性材料的特性，提高正极材料层的比容量。因此，在无定形金属硫化物和金属粒子的协同作用下，有利于提高电化学装置的能量密度和容量保持率。

附图说明

为了更清楚地说明本申请和现有技术的技术方案，下面对实施例和现有技术中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例。

图 1 为本申请实施例 9、实施例 19、对比例 1、对比例 3 和对比例 4 的电化学装置的正极极片放电比容量随循环圈数的变化曲线图。

具体实施方式

为使本申请的目的、技术方案、及优点更加清楚明白，以下参照附图和实施例，对本申请进一步详细说明。显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员所获得的所有其他技术方案，都属于本申请保护的范围。

需要说明的是，本申请的具体实施方式中，以锂硫电池作为电化学装置的例子来解释本申请，但是本申请的电化学装置并不仅限于锂硫电池。

实施例

以下，举出实施例及对比例来对本申请的实施方式进行更具体地说明。各种的试验及评价按照下述的方法进行。另外，只要无特别说明，“份”、“%”为质量基准。

测试方法：

金属粒子和无定形金属硫化物中的金属原子数比值测试：

以金属粒子铁粉和无定形二硫化亚铁 (FeS_2) 为例，对正极材料层进行 X 射线光电子能谱 (XPS) 测试，得到 Fe-2p 谱图，对 Fe-2p 谱图进行分峰得到 Fe 和 Fe-S 的衍射峰，并计算 Fe 和 Fe-S 的衍射峰峰面积的比值。随机选择正极材料层的两处不同的位置进行测试，每处分别溅射 0s、100s、200s 进行测试并分峰计算比值，取最终的平均值为金属粒子和无定形金属硫化物中的金属原子数比值 X。

金属元素总的质量百分含量、金属粒子和金属硫化物的质量百分含量测试：

- 10 -

对正极极片上的粉末进行电感耦合等离子光谱测试 (ICP)，即可得到其中金属元素的质量分数 m_1 ，对正极极片上的粉末采用碳硫分析仪测试可以得到硫元素的质量分数 m_2 。

金属元素总的质量百分含量 $= m_1 / (m_1 + m_2)$ ；

金属粒子的质量百分含量 $= (X / (1 + X)) \times (m_1 / (m_1 + m_2))$ ；

5 金属硫化物的质量百分含量 $= (1 / (1 + X)) \times (m_1 / (m_1 + m_2)) \times M_1 / M_2$ ；

其中 M_1 为金属硫化物的摩尔质量， M_2 为金属元素的摩尔质量， X 为金属粒子和无定形金属硫化物中的金属原子数比值 X 。

无定形金属硫化物的平均粒径 D_1 以及金属粒子的平均粒径 D_2 测试：

10 以无定形金属硫化物的平均粒径 D_1 为例，利用透射电子显微镜拍摄样品照片，然后，使用图像解析软件，随机选取 50 个无定形金属硫化物，求出这些无定形金属硫化物各自的面积，接着，假设无定形金属硫化物是球形，通过以下公式求出各自的粒径 R （直径）： $R = 2 \times (S_1 / \pi)^{1/2}$ ；其中， S_1 为无定形金属硫化物的面积；并将所得 50 个无定形金属硫化物的粒径进行算数平均，从而求得所述无定形金属硫化物的平均粒径 D_1 。

金属粒子的平均粒径 D_2 同上述无定形金属硫化物的平均粒径 D_1 测试。

15 **正极材料层孔隙率测试：**

本申请中，孔隙率表示正极材料层中孔隙的体积占正极材料层总体积的百分比，可以使用气体置换法进行测试。孔隙率 $P = (V - V_0) / V \times 100\%$ ， V_0 表示真体积， V 表示表观体积。测试时采用的气体压力值为 19.5PSI。

循环性能测试：

20 对制备得到的电池采用蓝电 (LAND) 设备进行测试，测试程序设置为，前 4 圈采用 0.05C 小倍率循环活化，5 至 30 圈采用 0.3C 倍率循环。记录首圈(0.05C)的放电比容量、第 5 圈(0.3C)的放电比容量、第 30 圈(0.3C)的放电比容量，并计算以 0.3C 循环时，第 30 圈相对于第 5 圈的容量保持率。其中，首圈比容量、第 5 圈比容量、第 30 圈比容量按照下式计算：比容量 = 放电容量 / (极片总质量 - 集流体质量)。

25 **实施例 1**

<正极极片的制备>

该实施例中硫基材料采用单质态的升华硫，并引入科琴黑作为载硫材料。将升华硫(S)和科琴黑按照质量比为 8:2 在 155℃ 下热处理 12h，得到 S/科琴黑混合物，再将 S/科琴黑混合物、平均粒径为 500nm 的金属粒子铁粉、平均粒径为 500nm 的无定形金属硫化物二硫化亚铁(FeS₂)按照质量比为 12.1:0.1:0.215 混合并研磨得到混合物，将混合物、导电炭黑(Super P)、聚偏氟乙烯(PVDF)按照质量比为 8:1:1 混合，然后加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)作为溶剂，调配成为固含量为 20%的浆料，并搅拌均匀。将浆料均匀涂覆在厚度为 10μm 的正极集流体铝箔的一个表面上，涂层厚度为 60μm，60℃ 条件下烘干，然后在 1 吨压力下冷压处理，得到正极材料层孔隙率为 41%的正极极片。涂布完成后，将正极极片利用冲压机在干燥环境中切成直径为 1.4 cm 的圆片待用。

10 <负极极片的制备>

采用厚度为 10μm 金属锂片，利用冲压机在干燥环境中切成直径为 1.4 cm 的圆片待用。

<电解液的制备>

在干燥氩气气氛中，将 1,3 二氧戊环(DOL)和二甲醚(DME)按照体积比为 1:1 进行混合，然后加入双三氟甲烷磺酰亚胺锂 LiN(CF₃SO₂)₂ (LiTFSI)和 LiNO₃ 溶解并混合均匀，得到电解液。其中，LiTFSI 在电解液中的浓度为 1mol/L，LiNO₃ 在电解液中的质量浓度为 2%。

<隔离膜的制备>

采用厚度为 7μm 的聚乙烯(PE)薄膜(Celgard 公司提供)，利用冲压机在干燥环境中切成直径为 1.9 cm 的圆片待用。

20 <锂硫电池的制备>

将上述制备得到的正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，置于封装壳内，注入电解液，然后在封装机上进行封装得到扣式锂硫电池。

实施例 2 至实施例 4 中，除了按照表 1 调整 D1 和 D2 以外，其余与实施例 1 相同。

实施例 5 中，除了硫基材料/科琴黑、金属粒子、无定形金属硫化物的质量比为 11.7:0.2:0.43 以外，其余与实施例 3 相同。

实施例 6 中，除了硫基材料/科琴黑、金属粒子、无定形金属硫化物的质量比为 10.5:0.5:1.07 以外，其余与实施例 3 相同。

实施例 7 除了硫基材料/科琴黑、金属粒子、无定形金属硫化物的质量比为 11.3:0.11:

0.6 以外, 其余与实施例 3 相同。

实施例 8 至实施例 11 中, 除了按照表 1 调整 D2 的值, 其余与实施例 7 相同。

实施例 12 中, 除了硫基材料/科琴黑、金属粒子、无定形金属硫化物的质量比为 11.5: 0.04: 0.78 以外, 其余与实施例 3 相同。

5 **实施例 13** 中, 除了在<正极极片的制备>步骤中将升华硫、科琴黑和粒径为 50nm 的铁粉按照质量比为 9.6: 2.4: 0.4 在 155℃下热处理 12h, 得到升华硫、科琴黑、金属粒子铁粉及无定形铁的硫化物 (FeS_2) 的混合物, 将上述混合物、Super P、PVDF 按照质量比为 8: 1: 1 混合制备浆料, 其余与实施例 3 相同。

10 **实施例 14** 中, 除了采用钼粉替换铁粉、无定形三硫化钼 (MoS_3) 替换无定形二硫化亚铁, 其余与实施例 2 相同。

实施例 15 中, 除了采用铌粉替换铁粉、无定形三硫化铌 (NbS_3) 替换无定形二硫化亚铁, 其余与实施例 2 相同。

实施例 16 和实施例 17 中, 除了按照表 2 所示调整 LiNO_3 在电解液中的质量浓度以外, 其余与实施例 13 相同。

15 **实施例 18** 中, 除了在<电解液的制备>步骤中采用 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚替换 80%体积的 DOL 以外 (即体积比 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚: DOL:DME=4: 1: 5), 其余与实施例 13 相同。

实施例 19 中, 除了在<正极极片的制备>步骤中, 将得到的正极极片在 3 吨的压力下进行冷压, 调整正极材料层的孔隙率为 31%, 其余与实施例 18 相同。

20 **实施例 20** 中, 除了在<电解液的制备>步骤中溶剂体积比为 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚: DOL: DME=10: 40: 50 之外, 其余均与实施例 19 相同。

实施例 21 中, 除了在<电解液的制备>步骤中溶剂体积比为 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚: DOL: DME=20: 30: 50 之外, 其余均与实施例 19 相同。

25 **实施例 22** 中, 除了在<电解液的制备>步骤中溶剂体积比为 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚: DME=50: 50 之外, 其余均与实施例 19 相同。

实施例 23 中, 除了冷压压力为 9 吨, 调整正极材料层的孔隙率为 22%, 其余与实施例 19 相同。

对比例 1 中, 除了不含金属粒子铁粉和无定形金属硫化物 FeS_2 以外, 其余与实施例 1 相同。

对比例 2 中,除了不含无定形金属硫化物 FeS_2 、S/科琴黑混合物与 50nm 铁粉的质量比为 12:0.4 以外,其余与实施例 5 相同。

对比例 3 中,除了不含金属粒子铁粉、将无定形 FeS_2 替换为晶态 FeS_2 、S/科琴黑混合物与晶态 FeS_2 的质量比为 11.4:0.86 以外,其余与实施例 5 相同。

5 对比例 4 中,除了将无定形 FeS_2 替换为晶态 FeS_2 、晶态 FeS_2 和铁粉的平均粒径为 50nm、S/科琴黑混合物、金属粒子铁粉、晶态 FeS_2 的质量比为 11.7:0.2:0.43 以外,其余与实施例 5 相同。

表 1

	金属 粒子 种类	金属粒 子的质 量百分 含量 (%)	金属硫化物	金属硫 化物的 质量百 分含量 (%)	金属元 素总的 质量百 分含量 (%)	金属粒子 与无定形 硫化物中 金属原子 数比值	D1 (nm)	D2 (nm)	D1/D2	首圈 (0.05C) 比容量 (mAh/g)	第 5 圈 (0.3C)比 容量 (mAh/g)	第 30 圈 (0.3C)比 容量 (mAh/g)	容量保 持率 (%)
实施例 1	铁粉	1.00	无定形 FeS ₂	2.20	2	1	500	500	1	816.8	541.8	455.1	84.00
实施例 2	铁粉	1.00	无定形 FeS ₂	2.20	2	1	100	100	1	819.2	543.9	462.9	85.10
实施例 3	铁粉	1.00	无定形 FeS ₂	2.20	2	1	50	50	1	820.5	544.0	468.9	86.20
实施例 4	铁粉	1.00	无定形 FeS ₂	2.20	2	1	20	20	1	821.3	545.2	459.6	84.30
实施例 5	铁粉	2.00	无定形 FeS ₂	4.30	4	1	50	50	1	833.6	568.5	495.2	87.10
实施例 6	铁粉	5.00	无定形 FeS ₂	10.70	10	1	50	50	1	780.4	525.3	395.0	75.20
实施例 7	铁粉	1.10	无定形 FeS ₂	6.20	4	0.4	50	50	1	877.3	602.7	542.4	90.00
实施例 8	铁粉	1.10	无定形 FeS ₂	6.20	4	0.4	50	100	0.5	830.1	539.6	479.7	88.9
实施例 9	铁粉	1.10	无定形 FeS ₂	6.20	4	0.4	50	30	1.7	889.2	612.0	577.0	94.30
实施例 10	铁粉	1.10	无定形 FeS ₂	6.20	4	0.4	50	20	2.5	890.3	610.5	565.9	92.7
实施例 11	铁粉	1.10	无定形 FeS ₂	6.20	4	0.4	50	15	3.3	892.6	605.2	534.4	88.3
实施例 12	铁粉	0.4	无定形 FeS ₂	7.80	4	0.11	50	50	1	830.8	567.9	503.7	88.7
实施例 13	铁粉	1	无定形 FeS ₂	6.46	4	0.33	68	31	2.2	886.9	653.3	621.3	95.10
实施例 14	钼粉	1.00	无定形 MoS ₃	2.20	2.10	0.91	100	100	1	805.3	529.1	437.0	82.60
实施例 15	铌粉	1.00	无定形 NbS ₃	2.20	2.10	0.93	100	100	1	799.9	513.0	415.5	81.00
对比例 1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	647.7	424.1	269.6	63.6

对比例 2	铁粉	4	-	-	4	-	-	50	-	811.7	538.2	393.4	73.1
对比例 3	-	-	晶态 FeS ₂	8.6	4	-	-	50	-	743.0	371.2	120.8	32.5
对比例 4	铁粉	2	晶态 FeS ₂	4.3	4	1	-	50	-	792.9	527.3	313.4	59.4

注：表 1 中的“-”表示不存在该对应的物质或参数。

表 2

	氟代醚类溶剂	氟代醚类溶剂的体积百分含量(%)	LiNO ₃ 的质量百分含量(%)	正极材料层孔隙率 (%)	首圈(0.05C)比容量 (mAh/g)	第 5 圈(0.3C)比容量 (mAh/g)	第 30 圈(0.3C)比容量 (mAh/g)	容量保持率 (%)
实施例 13	-	0%	2	41	886.9	653.3	621.3	95.10
实施例 16	-	0%	1	41	883.6	650.1	596.1	91.70
实施例 17	-	0%	3	41	889.0	657.5	609.5	92.7
实施例 18	1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚	40%	2	41	887.4	665.8	645.2	96.9
实施例 19	1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚	40%	2	31	887.2	665.5	653.4	98.20
实施例 20	1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙醚	10%	2	31	886.8	654.2	626.7	95.8

实施例 21	1,1,2,2-四氟乙 基-2,2,3,3-四氟 丙醚	20%	2	31	887.3	654.7	632.6	96.62
实施例 22	1,1,2,2-四氟乙 基-2,2,3,3-四氟 丙醚	50%	2	31	870.9	640.1	610.0	95.3
实施例 23	1,1,2,2-四氟乙 基-2,2,3,3-四氟 丙醚	40%	2	22	869.9	638.5	606.6	95.0

注：表 2 中的“-”表示不存在该对应的物质或参数。

从实施例 1 至实施例 15、对比例 1 至对比例 4 可以看出，实施例 1 至实施例 15 得到的电化学装置（扣式锂硫电池）的容量保持率和比容量均比对比例 1 至对比例 4 的高，表明当正极极片的正极材料层中同时包括硫基材料、无定形金属硫化物和金属粒子时，得到的电化学装置具有更高的能量密度以及更优异的循环性能。

5 从实施例 7 至实施例 11 可以看出，随着 $D1/D2$ 的值逐渐增大，电化学装置的容量保持率呈现先增大后减小的趋势。当 $D1/D2$ 在 1 至 2.5 的范围内时，具有更加优异的循环稳定性这是由于当 $D1/D2$ 的值较小时（例如小于 1），金属粒子的比表面相对较小，催化多硫化物转化的速率降低，从而导致减少多硫化物穿梭的效果降低；当 $D1/D2$ 的值较大时（例如大于 2.5），此时无定形金属硫化物的比表面相对较小，连接多硫离子的连接点减少，形成 Li_yMS_x 的速率降低，减少多硫化物穿梭的效果降低，从而降低电化学装置的循环性能。

参考表 2，从实施例 13、实施例 16 和实施例 17 可以看出，随着 $LiNO_3$ 的质量百分含量增加，第 30 圈比容量和电化学装置的容量保持率呈现先增大后减小的趋势，但在添加 2%至 3%的 $LiNO_3$ 时，电化学装置的比容量和容量保持率能够保持在一个较高的范围内。

15 从实施例 13 和实施例 18 的对比可以看出，当电解液中包括氟代醚类溶剂时，可以进一步提高电化学装置的容量保持率。从实施例 18、实施例 19、实施例 23 可以看出，随着正极材料层孔隙率减小，正极材料层的首圈比容量和第 5 圈比容量有小幅度的降低、第 30 圈比容量、电化学装置的容量保持率呈现先增大后减小的趋势。

以上所述仅为本申请的较佳实施例，并不用以限制本申请，凡在本申请的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请保护的范围之内。

权 利 要 求

1、一种正极极片，所述正极极片包含正极材料层，所述正极材料层包含硫基材料、无定形金属硫化物和金属粒子。

2、根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述金属粒子的表面具有所述无定形金属硫化物。

3、根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述无定形金属硫化物和所述金属粒子中的金属元素各自独立地包括铁、铌、钼、钛或钨中的至少一种。

4、根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述金属粒子和所述无定形金属硫化物中的金属原子数比为 0.1 至 1。

5、根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，基于所述硫基材料、所述无定形金属硫化物和所述金属粒子的质量之和，所述正极极片满足以下特征中的至少一者：

(i) 所述无定形金属硫化物的质量百分含量为 2%至 11%；

(ii) 所述金属粒子的质量百分含量为 0.4%至 5%；

(iii) 所述无定形金属硫化物和所述金属粒子中的金属元素总的质量百分含量为 2%至 10%。

6、根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述无定形金属硫化物的平均粒径为 D1，所述金属粒子的平均粒径为 D2，满足：D1/D2 为 0.5 至 3.5。

7、根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述无定形金属硫化物的平均粒径 D1 为 20nm 至 500nm。

8、根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述正极材料层的孔隙率为 20%至 45%。

9、根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述正极极片满足以下特征中的至少一者：

(iv) 所述硫基材料包括单质硫、硫化锂、含硫的有机化合物或高分子碳-硫材料中的至少一种；

(v) 所述正极材料层还包含载硫材料，所述载硫材料包括科琴黑、碳纳米管、碳纳米线、介孔碳、微孔碳、石墨烯、金属氧化物或金属氮化物中的至少一种；

(vi) 所述正极材料层还包含导电剂，所述导电剂包括碳纳米管、碳纳米片、石墨烯、石墨、炭黑或导电聚合物中的至少一种。

10、一种电化学装置，其包括权利要求 1 至 9 中任一项所述的正极极片。

11、根据权利要求 10 所述的电化学装置，所述电化学装置还包括电解液，所述电解液包括硝酸锂。

12、根据权利要求 11 所述的电化学装置，基于所述电解液的质量，所述硝酸锂的质量百分含量为 1%至 3%。

5 13、根据权利要求 11 所述的电化学装置，所述电解液还包括氟代醚。

14、一种电子装置，其包括权利要求 10 至 13 中任一项所述的电化学装置。

- 1/1 -

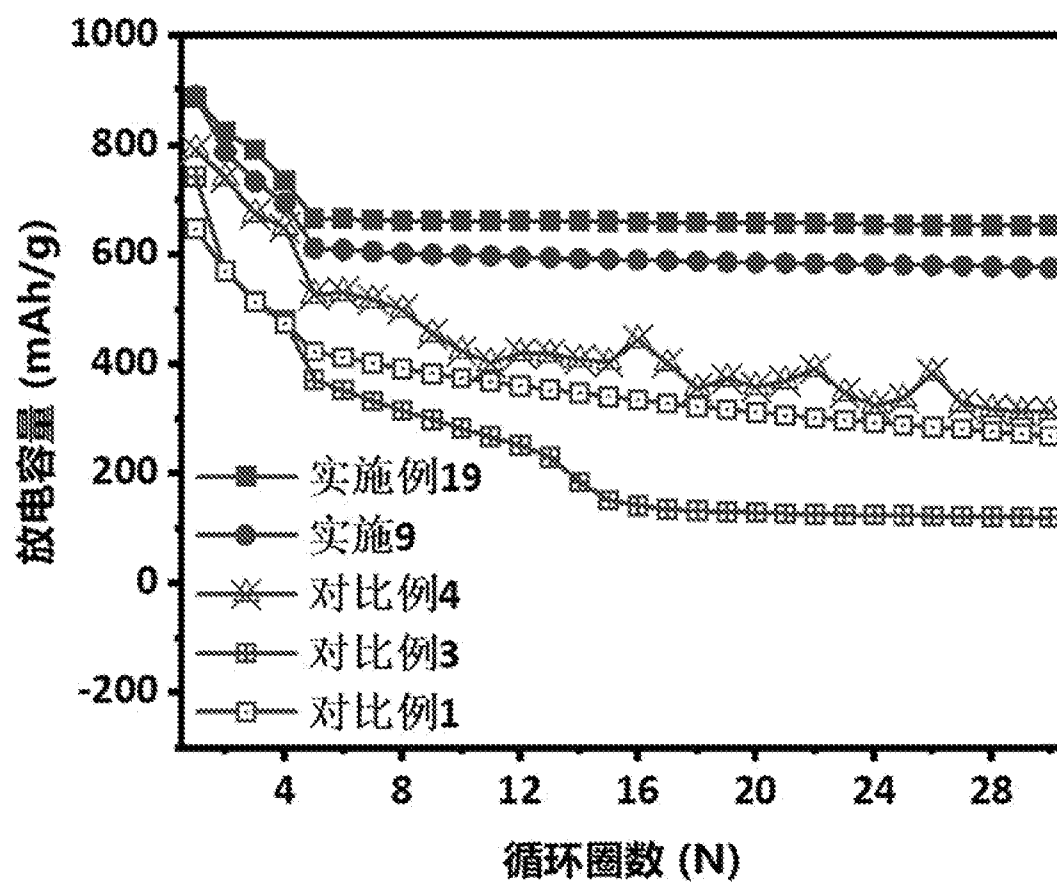


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/107662

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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)

CNABS; CNTXT; WPABS; WPABSC; VEN; ENTXTC; ENTXT; CNKI: 正极, 阴极, 硫, 硫化, 金属, 铁, 铌, 钼, 钛, 钨, 表面, 壳, 核, 无定形, 非晶, positive electrode, cathode, sulfur, sulfide, metal, iron, Fe, niobium, Nb, molybdenum, Mo, titanium, Ti, tungsten, W, surface, shell, core, amorphous

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 108336308 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) 27 July 2018 (2018-07-27) description, paragraphs 5-170, and figures 1-9	1-14
Y	CN 110998933 A (AGENCY FOR SCIENCE TECHNOLOGY AND RESEARCH, SINGAPORE et al.) 10 April 2020 (2020-04-10) description, paragraphs 10-93, and figures 1-4	1-14
Y	CN 102723470 A (INSTITUTE OF PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 10 October 2012 (2012-10-10) description, paragraphs 2, 5-67, and 256-264	1-14
Y	CN 103915602 A (XIAMEN UNIVERSITY) 09 July 2014 (2014-07-09) description, paragraphs 2 and 13-58	1-14
Y	CN 105304866 A (SUN YAT-SEN UNIVERSITY et al.) 03 February 2016 (2016-02-03) description, paragraphs 2-4 and 9-32	1-14
Y	CN 112385061 A (LG CHEMICAL LTD.) 19 February 2021 (2021-02-19) description, paragraphs 19-146	1-14
Y	WO 2021102557 A1 (UTI LIMITED PARTNERSHIP) 03 June 2021 (2021-06-03) description, paragraphs 7-40, and figures 1-12	1-14



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

“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

20 March 2022

Date of mailing of the international search report

30 March 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/107662

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	108336308	A	27 July 2018	None			
CN	110998933	A	10 April 2020	WO	2018226158	A1	13 December 2018
				SG	11201911571	A1	30 January 2020
CN	102723470	A	10 October 2012	CN	102723470	B	16 September 2015
CN	103915602	A	09 July 2014	None			
CN	105304866	A	03 February 2016	CN	105304866	B	03 April 2018
CN	112385061	A	19 February 2021	KR	20200032660	A	26 March 2020
				KR	20200032661	A	26 March 2020
				WO	2020060199	A1	26 March 2020
				EP	3806207	A1	14 April 2021
				US	2021273225	A1	02 September 2021
				JP	2021531228	A	18 November 2021
WO	2021102557	A1	03 June 2021	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/107662

A. 主题的分类

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

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))

CNABS; CNTXT; WPABS; WPABSC; VEN; ENTXTC; ENTXT; CNKI:正极, 阴极, 硫, 硫化, 金属, 铁, 铌, 钼, 钛, 钨, 表面, 壳, 核, 无定形, 非晶, positive electrode, cathode, sulfur, sulfide, metal, iron, Fe, niobium, Nb, molybdenum, Mo, titanium, Ti, tungsten, W, surface, shell, core, amorphous

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	CN 108336308 A (华为技术有限公司) 2018年7月27日 (2018 - 07 - 27) 说明书第5-170段, 图1-9	1-14
Y	CN 110998933 A (新加坡科技研究局 等) 2020年4月10日 (2020 - 04 - 10) 说明书第10-93段, 图1-4	1-14
Y	CN 102723470 A (中国科学院物理研究所) 2012年10月10日 (2012 - 10 - 10) 说明书第2、5-67、256-264段	1-14
Y	CN 103915602 A (厦门大学) 2014年7月9日 (2014 - 07 - 09) 说明书第2、13-58段	1-14
Y	CN 105304866 A (中山大学 等) 2016年2月3日 (2016 - 02 - 03) 说明书第2-4、9-32段	1-14
Y	CN 112385061 A (株式会社LG化学) 2021年2月19日 (2021 - 02 - 19) 说明书第19-146段	1-14
Y	W0 2021102557 A1 (UTI LP) 2021年6月3日 (2021 - 06 - 03) 说明书第7-40段, 图1-12	1-14

☐ 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

2022年3月20日

国际检索报告邮寄日期

2022年3月30日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(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

廖菊蓉

电话号码 86-(20)-28950731

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/107662

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	108336308	A	2018年7月27日	无			
CN	110998933	A	2020年4月10日	WO	2018226158	A1	2018年12月13日
				SG	11201911571	A1	2020年1月30日
CN	102723470	A	2012年10月10日	CN	102723470	B	2015年9月16日
CN	103915602	A	2014年7月9日	无			
CN	105304866	A	2016年2月3日	CN	105304866	B	2018年4月3日
CN	112385061	A	2021年2月19日	KR	20200032660	A	2020年3月26日
				KR	20200032661	A	2020年3月26日
				WO	2020060199	A1	2020年3月26日
				EP	3806207	A1	2021年4月14日
				US	2021273225	A1	2021年9月2日
				JP	2021531228	A	2021年11月18日
WO	2021102557	A1	2021年6月3日	无			