(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
2018 年 12 月 6 日 (06.12.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/218902 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/113770

(22) 国际申请日: 2017 年 11 月 30 日 (30.11.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201710396376.2 2017年5月31日 (31.05.2017) CN

(71) 申请人: 华 南 理 工 大 学 (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国广东省广州市南沙区环市大道南25号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。

(72) 发明人: 邓 远 富 (DENG, Yuanfu); 中国广东省广州市南沙区环市大道南25号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。 杨 春 香 (YANG, Chunxiang); 中国广东省广州市南沙区环市大道南25号华工大广州产研院, Guangdong 511458 (CN)。

(74) 代理人: 广 州 粤 高 专 利 商 标 代 理 有 限 公 司 (YOGO PATENT & TRADEMARK AGENCY LIMITED COMPANY); 中国广东省广州市天河区体育西路中石化大厦B塔4416室, Guangdong 510620 (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, 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, 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)。

(54) **Title:** LONG-LIFE LITHIUM MANGANATE-BASED POSITIVE ELECTRODE MATERIAL WITH SPECIFIC COMPOSITION AND MORPHOLOGY CHARACTERISTICS AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种特定组成和形貌特征的长寿命锰酸锂基正极材料及其制备方法

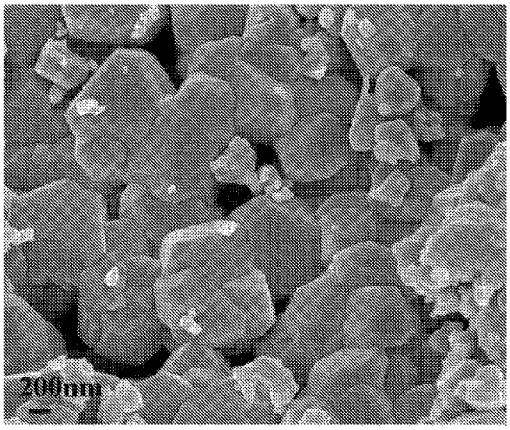

图 3

(57) **Abstract:** Disclosed are a long-life lithium manganate-based positive electrode material with specific composition and morphology characteristics and a preparation method therefor. The method involves preparing a fluorine-containing lithium-rich lithium manganate-based positive electrode material co-doped with ions of both cobalt and aluminium metals, wherein same is regular in morphology and excellent in performance, particularly in high temperature cycle performance, from lithium hydroxide, lithium fluoride, manganese acetate, and metal salts of doping ions as raw materials, with citric acid as a chelating agent, by controlling the contents of cobalt and aluminium and the calcination temperature during preparation by means of a sol-gel method. The lithium manganate-based positive electrode material has the characteristics of an octahedral structure morphology with the apexes cut off, an excellent rate performance, and a long high-temperature life. After subjecting the material to a charge/discharge at 2C and 5C rates (55 ° C), the specific initial discharge capacities thereof respectively reach 116.9 mAh/g and 112.6 mAh/g; and after subjecting same to 800 cycles at charge/discharge rates of 2C and 5C at 55 ° C, the capacity retention ratios thereof both reach 72% or more.

WO 2018/218902 A1

[见续页]

根据细则4.17的声明:
— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种特定组成和形貌特征的长寿命锰酸锂基正极材料及其制备方法。该方法以柠檬酸为螯合剂，以氢氧化锂、氟化锂、醋酸锰和掺杂离子的金属盐为原料，采用溶胶凝胶法，通过控制制备过程中钴、铝的含量和煅烧温度，制备形貌规整和性能优良（尤其是高温循环性能）的共掺杂钴和铝两种金属离子的含氟富锂锰酸锂基正极材料。该锰酸锂基正极材料具有削掉顶点的八面体结构形貌、倍率性能优良和高温长寿命的特征。该材料在 2 C 和 5 C 倍率（ 55 ℃）下进行充 / 放电测试，其初始放电比容量分别达到 116.9 mAh/g 和 112.6 mAh/g ；在 2 C 和 5 C 充 / 放电倍率下， 55 ℃循环 800 次，容量保持率都达到 72% 以上。

一种特定组成和形貌特征的长寿命锰酸锂基正极材料及其制备方法

[1] 技术领域

[2] 本发明涉及电池正极材料领域，具体涉及一种特定组成和形貌特征的长寿命锰酸锂基正极材料及其制备方法。

[3] 背景技术

[4] 锂离子电池锰酸锂正极材料具有价格低、放电平台较高、安全性高、环境友好和易合成及具有三维通道等优点，适用于混合电动汽车及纯电动等领域。然而，锰酸锂正极材料的高温循环性能较差，阻碍了其进一步的大规模应用。

[5] 目前，大多数研究者认为，影响锰酸锂高温循环性能比较差的原因主要是 姜 - 泰勒效应，锰离子的溶解，电解液的分解以及高温煅烧导致的氧缺陷。因此，通过不同的方法来提高锰酸锂的高温性能成为锂离子电池正极材料的研究热点之一。

[6] 针对锰酸锂高温容量的衰减，近年来，提出了各种各样的改性方法，如引入离子掺杂、采用表面包覆及改善电解液等。通过包覆能够改善锰酸锂的电化学性能，但是在包覆的过程中不能保证材料的一致均匀性，并且过程繁琐，不利于大规模工业生产。通过离子掺杂能够有效稳定 MnO_6 八面体结构和抑制 姜 - 泰勒效应。阳离子的掺杂是掺杂一些跟锰离子半径相差不大的过渡金属元素如 Al 、 Co 、 Fe 、 Mg 等，单一阳离子的掺杂能改善锰酸锂的循环稳定性，但是减少了材料的初始放电比容量。阴离子的掺杂是掺杂一些非过渡金属元素如 F 、 S 、 Cl 等，单一阴离子的掺杂能够提高锰酸锂的初始放电比容量，但是对锰酸锂的循环性能改善并不明显。通过二元或多元离子的掺杂能够抵消单一离子掺杂存在的缺点，改善了锰酸锂正极材料的循环性能和初始放电比容量。如 Ding 等通过自模板法合成 Al 掺杂的 $LiAl_{0.1}Mn_{1.9}O_4$ 材料，在 5 C 倍率， 55 ℃ 条件下，初始放电比容量仅为 90 mAh/g ，循环 200 圈后，容量保持率仅为 80% （ *J. Phys. Chem. C, 2011, 115: 9821-9825* ）， Zhao 等通过溶胶凝胶法合成的 $LiMn_{1.9}$

$Co_{0.1}O_4$ 材料，在常温 0.1 mA/cm^{-2} 的电流密度下进行充放电测试，初始放电比容量为 123 mAh/g ，然而，循环 20 圈后，容量保持率仅为 91.9 % （*J. Alloy Compd., 2009, 474: 473-476*）。 Kang 等通过固相法制备了 Al 和 F 共掺杂的 $Li_{1.05}Al_{0.1}Mn_{1.85}O_{3.9}F_{0.1}$ 材料， 该材料在 20 mAh/g 的电流密度下， 55 ℃ 循环 50 圈容量保持率为 99% （*J. Power Sources* , 2005, 146: 237-240），然而，该材料比容量很低（在 20 mAh/g 的电流密度下，仅表现出 103 mAh/g 的比容量）。 Zhang 等通过固相法合成了 Co-Al 共掺的锰酸锂材料，在 2 C 倍率， 55 ℃ 条件下，初始放电比容量为 109 mAh/g ，循环 180 圈后，容量保持率仅为 76.9% （*Phys. Chem. Chem. Phys.,* 2016, 18: 6893--6900）。基于此，单一阴离子或阳离子掺杂很难同时提高锰酸锂基材料的循环性能和初始放电比容量，通过多种离子的协同作用有望能够改善锰酸锂的高温循环性能和比容量，另外，材料特定形貌对循环和倍率性能也起至关重要的作用（*Nano Lett.* , 2012, 12: 6358-6365）。

[7] 因此，通过掺杂多种离子并形成特定形貌的协同作用，为改善锰酸锂正极材料的性能提供了有效的思路。

[8] 发明内容

[9] 本发明的目的在于针对现有技术的不足，提供了一种特定组成和形貌特征的长寿命锰酸锂基正极材料。该锰酸锂基正极材料具有规整且削掉顶点的八面体结构，能改善锰酸锂基正极材料的界面稳定性，振实密度大，比容量较高，倍率性能优良和高温循环性能优异，是一种结构稳定、安全性能好的长寿命高功率型动力锂离子电池正极材料。

[10] 本发明的目的还在于提供所述的一种特定组成和形貌特征的长寿命锰酸锂基正极材料的制备方法。该方法以柠檬酸为螯合剂，以氢氧化锂、氟化锂、醋酸锰和掺杂离子的金属盐为原料，采用溶胶凝胶法，并通过控制制备过程中钴、铝的含量及煅烧温度，制备形貌规整和性能优良（尤其是高温循环性能）的高性能的锰酸锂基正极材料，有效改善了材料的电化学性能，得到理想的动力锂离子电池正极材料。虽然现有技术中有通过掺杂改性锰酸锂性能的方法，但是所获得材料在同时改善高温循环性能及提升比容量方面并不明显，而本发明获得的锰酸锂基正极材料能有效同时改善高温循环性能及提升比容量。

[11] 本发明的目的通过如下技术方案实现。

[12] 一种特定组成和形貌特征的长寿命 锰酸锂基正极材料，为共掺杂钴和铝两种金属离子的含氟富锂锰酸锂基正极材料，化学式为 $Li_{1.05}Mn_{1.85}Al_{0.05}Co_{0.05}O_{3.9}F_{0.1}$ （简称 LAMCOF）；材料的特定形貌为 规整的、削掉顶点的八面体结构。

[13] 制备所述的一种特定组成和形貌特征的长寿命 锰酸锂基正极材料的方法，包括如下步骤：

[14] （1）将氢氧化锂（$LiOH•H_2O$）、氟化锂（LiF）和柠檬酸溶于水中，并水浴加热下搅拌至完全溶解，再加入 醋酸锰（$Mn(CH_3COO)_2·4H_2O$）和掺杂离子的金属盐，溶解得到混合液；

[15] （2）往步骤（1）得到的混合液中逐滴加入氨水调节 pH 后，搅拌条件下进行加热，使水分蒸发，得到溶胶；将得到的溶胶置于真空干燥箱中干燥，得到干凝胶；

[16] （3）将步骤（2）得到的干凝胶研磨后置于空气气氛中煅烧，冷却至室温，得到所述的特定组成和形貌特征的长寿命 锰酸锂基正极材料。

[17] 进一步地，步骤（1）中， 所述掺杂离子的金属盐为硝酸钴（$Co(NO_3)_3·6H_2O$）和 $Al(NO_3)_3·9H_2O$。

[18] 进一步地，步骤（1）中，所述氢氧化锂、 氟化锂、醋酸锰和掺杂离子的金属盐 的量按化学式中各元素的化学计量比添加。

[19] 进一步地，步骤（1）中，所述柠檬酸为螯合剂，所述柠檬酸与氢氧化锂的摩尔比为 1:1。

[20] 进一步地，步骤（1）中，所述水浴加热的温度为 50 ℃。

[21] 进一步地，步骤（2）中，滴加氨水调节 pH 值至 7.0。

[22] 进一步地，步骤（2）中，所述加热是 升温至 85 ℃后保温 10 h。

[23] 进一步地，步骤（2）中，所述干燥是在 110 ℃干燥 12 h。

[24] 进一步地，步骤（3）中，所述煅烧是以升温速率 5 ℃ /min 升温至 750 ℃ 后保温 12 h。

[25] 进一步地，步骤（3）中，所述冷却是以 1 ℃ /min 的降温速率将煅烧后的产物冷却至 600 ℃ 后，再自然冷却至室温。

[26] 与现有技术相比，本发明具有如下优点和有益效果：

[27] （1）本发明制备方法采用溶胶凝胶法制备正极材料的前驱体，可使原料各组分达到原子级的均匀混合，化学计量比精确可控，热处理时间显著缩短；

[28] （2）本发明方法合成掺杂的锰酸锂基正极材料具有特定化学组成，通过煅烧温度的控制能有效得到锰酸锂基材料的特定形貌，从而有效改善材料的电化学性能，操作流程简单；

[29] （3）本发明的 特定组成和形貌特征的长寿命锰酸锂基正极材料表现出优异的比容量、高温循环稳定性和倍率性能，其中，典型的材料 LAMCOF 在 1 C 、 2 C 和 5 C 倍率（55 ℃）下进行充 / 放电测试，其初始放电比容量分别达到 118 mAh/g 、 116.9 mAh/g 和 112.6 mAh/g ， 2 C 、 5 C 倍率下循环 800 圈（55 ℃）后，容量保持率都达到 72% 以上，是理想的动力锂离子电池正极材料；

[30] （4）本发明的制备方法工艺简单，对实验环境无特殊要求，适于扩大再生产。

[31] 附图说明

[32] 图 1 为实施例 1 和实施例 2 中制备的材料 LMCOF 和 LAMOF 在 55 ℃ 和 2 C 倍率条件下的循环性能图；

[33] 图 2 为实施例 3 中制备的材料 LAMCOF 在 55 ℃ 和 2 C 倍率条件下的循环性能图；

[34] 图 3 为实施例 3 中制备的材料 LAMCOF 的扫描电镜（SEM）图；

[35] 图 4 为实施例 3 中制备的材料 LAMCOF 在 55 ℃ 和 5 C 倍率条件下的循环性能图；

[36] 图 5 为实施例 3 中制备的材料 LAMCOF 在 25 ℃ 和 不同倍率条件下的倍率性能图。

[37] 具体实施方式

[38] 为进一步说明本发明中特定组成和特定形貌特征的锰酸锂基正极材料性能的优越性，本发明 基于以下具体实施例，详细介绍本发明的内容。

[39] 实施例 1

[40] （1）将 $LiOH{\cdot}H_2O$ （0.4070 g）、 LiF （0.0259 g）和柠檬酸（2.2064 g）

溶于装有 20 mL 水的圆底烧瓶中，并放在 50 ℃ 水浴锅中加热搅拌使其完全溶解；将 $Mn(CH_3COO)_2·4H_2O$ （4.5342 g）、$Co(CH_3COO)_2·4H_2O$ （0.2490 g）溶于 40 mL 水中加热搅拌使其完全溶解，然后滴加到 氢氧化锂、氟化锂和柠檬酸的混合液中；

[41] （2）向步骤（1）得到的混合液中逐滴加入氨水，当溶液的 pH 值达到 7.0 时，升高水浴锅温度至 85 ℃ 保温 10 h 并不断搅拌，使水分蒸发，最终得到粘性的凝胶，然后在真空干燥箱中 110 ℃ 干燥 12 h 后得到干凝胶，将干凝胶取出研磨，研磨后的样品转入瓷舟；

[42] （3）将瓷舟移入管式炉中煅烧，将混合物以 5 ℃ /min 的升温速率升温至 750 ℃ 并在该温度条件下保温 12 h，再以 1 ℃ /min 的降温速度将煅烧后产物冷却至 600 ℃ 后自然冷却至室温，得到 LMCOF 正极材料。

[43] 制得的材料 LMCOF 的在 55 ℃ 和 2 C 倍率下的循环性能如图 1 所示，由图 1 可知，LMCOF 正极材料在 55 ℃ 和 2 C 倍率下，首圈放电比容量为 107.5 mAh/g，循环 100 圈，容量保持率为 92.9%。

[44] 实施**例 2**

[45] （1）将 $LiOH·H_2O$ （0.4070 g）、LiF （0.0259 g）和柠檬酸（2.2064 g）溶于装有 20 mL 水的圆底烧瓶中，并放在 50 ℃ 水浴锅中加热搅拌使其完全溶解；将 $Mn(CH_3COO)_2·4H_2O$ （4.5342 g）、$Al(NO_3)_3·9H_2O$ （0.3751 g）溶于 40 mL 水中加热搅拌使其完全溶解，然后滴加到氢氧化锂、氟化锂和柠檬酸的混合液中；

[46] （2）向步骤（1）得到的混合液中逐滴加入氨水，当溶液的 pH 值达到 7.0 时，升高水浴锅温度至 85 ℃ 保温 10 h 并不断搅拌，使水分蒸发，最终得到粘性的凝胶，然后在真空干燥箱中 110 ℃ 干燥 12 h 后得到干凝胶，将干凝胶取出研磨，研磨后的样品转入瓷舟；

[47] （3）将瓷舟移入管式炉中煅烧，将混合物以 5 ℃ /min 的升温速率升到到 750 ℃ 并在该温度条件下保温 12 h，再以 1 ℃ /min 的降温速度将煅烧后产物冷却至 600 ℃ 后自然冷却至室温，得到 LAMOF 正极材料。

[48] 制得的材料 LAMOF 在 55 ℃ 和 2 C 倍率下的循环性能如图 1 所示，由图 1 可

知， LAMOF 正极材料在 55 ℃和 2 C 倍率下，首圈放电比容量为 114.1 mAh/g ，循环 100 圈，容量保持率为 92.0%。

[49] 实施例 3

[50] （1）将 $LiOH·H_2O$ （0.4070 g）、 LiF （0.0259 g）和柠檬酸（2.2064 g）溶于装有 20 mL 水的圆底烧瓶中，并放在 50 ℃水浴锅中加热搅拌使其完全溶解；将 $Mn(CH_3COO)_2·4H_2O$ （4.5342 g）、 $Al(NO_3)_3·9H_2O$ （0.1876 g）和 $Co(CH_3COO)_2·4H_2O$ （0.1245 g）溶于 40 mL 水中加热搅拌使其完全溶解，然后滴加到氢氧化锂、氟化锂和柠檬酸的混合液中；

[51] （2）向步骤（1）得到的混合液中逐滴加入氨水，当溶液的 pH 值达到 7.0 时，升高水浴锅温度至 85 ℃保温 10 h 并不断搅拌，使水分蒸发，最终得到粘性的凝胶，然后在真空干燥箱中 110 ℃干燥 12 h 后得到干凝胶，将干凝胶取出研磨，研磨后的样品转入瓷舟；

[52] （3）将瓷舟移入管式炉中煅烧，将混合物以 5 ℃/min 的升温速率升到到 750 ℃并在该温度条件下保温 12 h， 再以 1 ℃/min 的降温速度将煅烧后产物冷却至 600 ℃后自然冷却至室温，得到 LAMCOF 正极材料。

[53] 制得的材料 LAMCOF 在 55 ℃和 2 C 倍率下的长循环性能如图 2 所示，由图 2 可知， LAMCOF 正极材料在 55 ℃和 2 C 倍率下，首圈放电比容量为 116.9 mAh/g ，循环 800 圈，容量保持率为 72%。

[54] 制得的材料 LAMCOF 的 SEM 图如图 3 所示，由图 3 可知，材料的形貌为削掉顶点的尖晶石结构。

[55] 制得的材料 LAMCOF 在 55 ℃和 5 C 倍率下的循环性能如图 4 所示，由图 4 可知， LAMCOF 正极材料在 55 ℃和 5 C 倍率下，首圈放电比容量为 112.6 mAh/g ，循环 800 圈，容量保持率为 73%。

[56] 制得的材料 LAMCOF 在 25 ℃和不同倍率下的倍率性能如图 5 所示，由图 5 可知， LAMCOF 正极材料在在 1 C、 2 C、 5 C、 10 C 和 20 C 倍率下进行充/放电测试，其初始放电比容量分别达到 118 mAh/g、 116.9 mAh/g、 112.6 mAh/g、 107.8 mAh/g 和 102.4 mAh/g。

[57] 结果表明制得的材料 LAMCOF 具有优异的循环和倍率性能。

权利要求书

[权利要求 1] 一种特定组成和形貌特征的长寿命 锰酸锂基正极材料，其特征在于，为共掺杂钴和铝两种金属离子的含氟富锂锰酸锂基正极材料，化学式为$Li_{1.05}Mn_{1.85}Al_{0.05}Co_{0.05}O_{3.9}F_{0.1}$；材料的特定形貌为 规整的、削掉顶点的八面体结构。

[权利要求 2] 制备权利要求 1 所述的一种特定组成和形貌特征的长寿命 锰酸锂基正极材料的方法，其特征在于，包括如下步骤：

（1）将氢氧化锂、氟化锂和柠檬酸溶于水中，并水浴加热下搅拌至完全溶解，再加入 醋酸锰和掺杂离子的金属盐，溶解得到混合液；

（2）往步骤（1）得到的混合液中逐滴加入氨水调节 pH 后，搅拌条件下进行加热，使水分蒸发，得到溶胶；将得到的溶胶置于真空干燥箱中干燥，得到干凝胶；

（3）将步骤（2）得到的干凝胶研磨后置于空气气氛中煅烧，冷却至室温，得到所述的特定组成和形貌特征的长寿命
锰酸锂基正极材料。

[权利要求 3] 根据权利要求2 所述的 一种特定组成和形貌特征的长寿命 锰酸锂基正极材料的制备方法，其特征在于，步骤（1）中，所述掺杂离子的金属盐为硝酸铝和硝酸钴。

[权利要求 4] 根据权利要求2所述的一种特定组成和形貌特征的长寿命锰酸锂基正极材料的制备方法，其特征在于，步骤（1）中，所述氢氧化锂、氟化锂、醋酸锰和掺杂离子的金属盐的量按化学式中各元素的化学计量比添加。

[权利要求 5] 根据权利要求2所述的一种特定组成和形貌特征的长寿命锰酸锂基正极材料的制备方法，其特征在于，步骤（1）中，所述柠檬酸为螯合剂；所述柠檬酸与氢氧化锂的摩尔比为1:1。

[权利要求 6] 根据权利要求2所述的一种特定组成和形貌特征的长寿命锰酸锂基正极材料的制备方法，其特征在于，步骤（1）中，所述水浴加热的温度为50℃。

[权利要求 7] 根据权利要求2所述的一种特定组成和形貌特征的长寿命锰酸锂基正极材料的制备方法，其特征在于，步骤（2）中，滴加氨水调节pH值至7.0；所述加热是升温至85℃后保温10 h。

[权利要求 8] 根据权利要求2所述的一种特定组成和形貌特征的长寿命锰酸锂基正极材料的制备方法，其特征在于，步骤（2）中，所述干燥是在110℃干燥12 h。

[权利要求 9] 根据权利要求2所述的一种特定组成和形貌特征的长寿命锰酸锂基正极材料的制备方法，其特征在于，步骤（3）中，所述煅烧是以升温速率为5℃/min升温至750℃后保温12 h。

[权利要求 10] 根据权利要求2所述的一种特定组成和形貌特征的长寿命锰酸锂基正极材料的制备方法，其特征在于，步骤（3）中，所述冷却是以1℃/min的降温速率将煅烧后的产物冷却至600℃后，再自然冷却至室温。

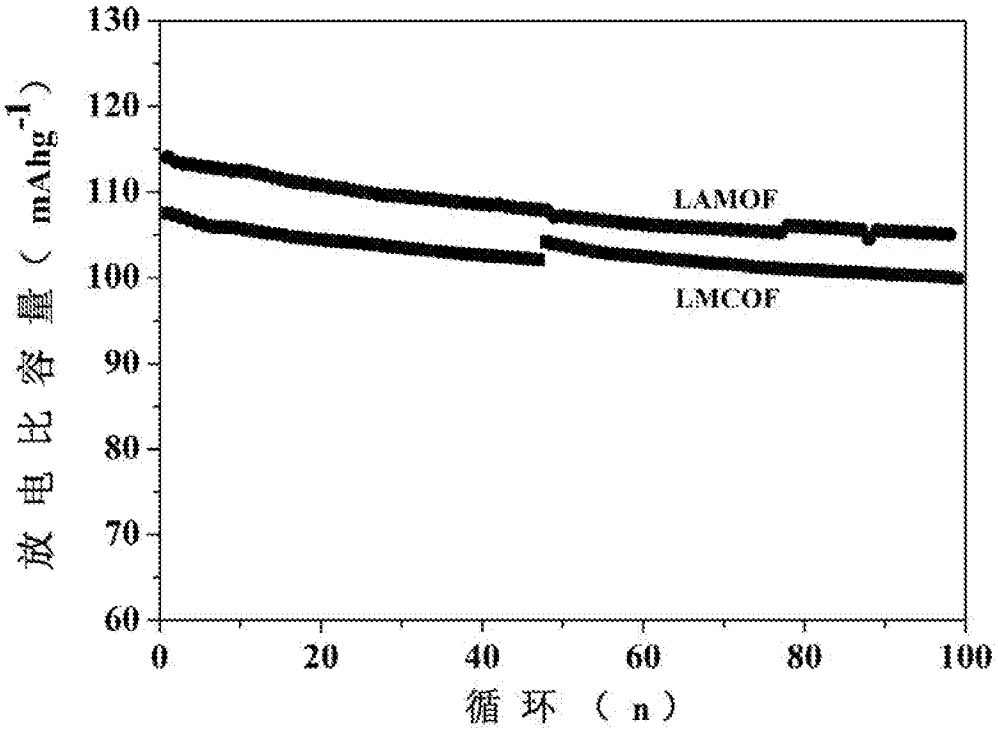
130
120
110
100
90
80
70
60
0
20
40
60
80
100
放电比容量（ mAhg-1）
循环（n）
LAMOF
LMCOF

图 1

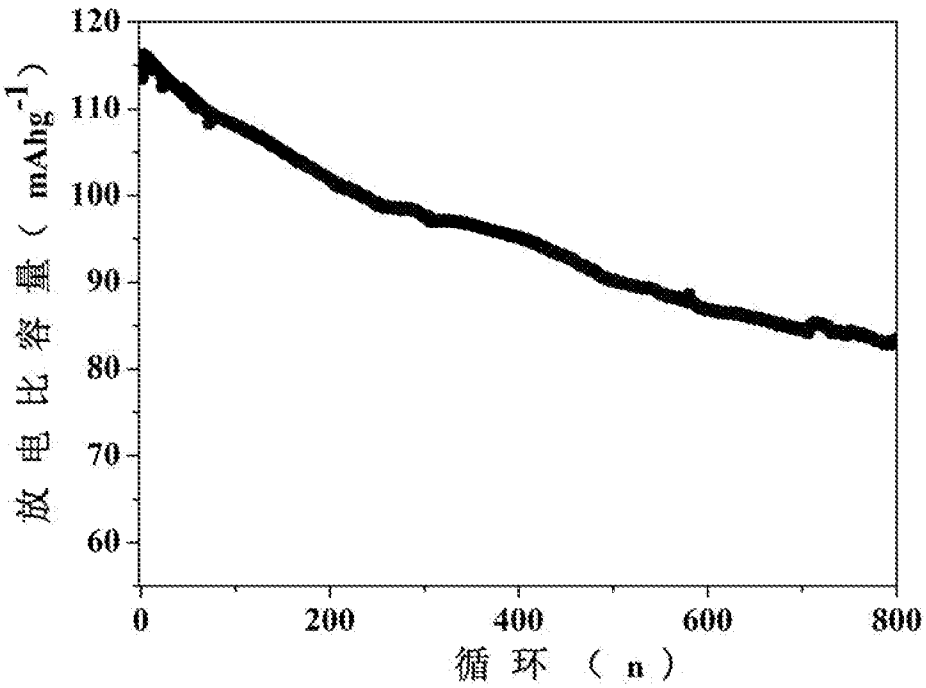
120
110
100
90
80
70
60
0
200
400
600
800
放电比容量（ mAhg-1）
循环（n）

图 2

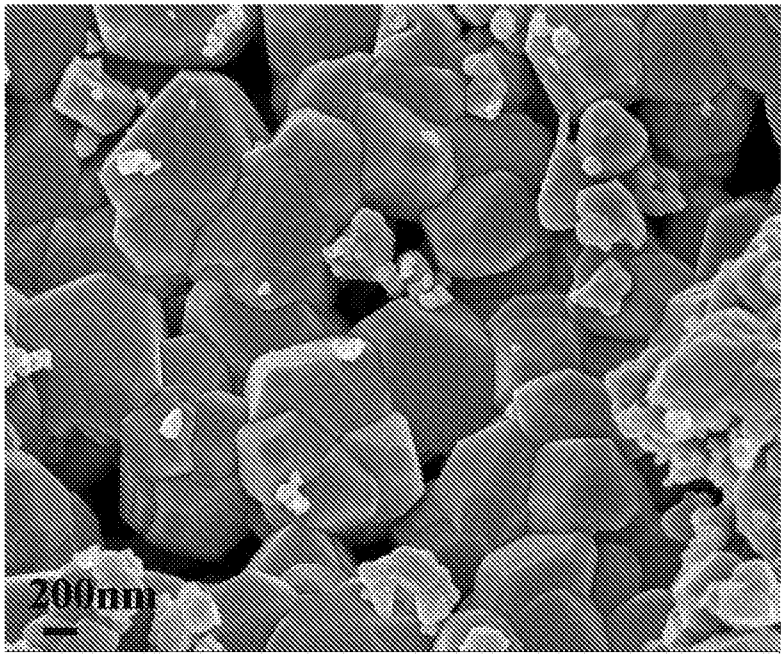

图 3

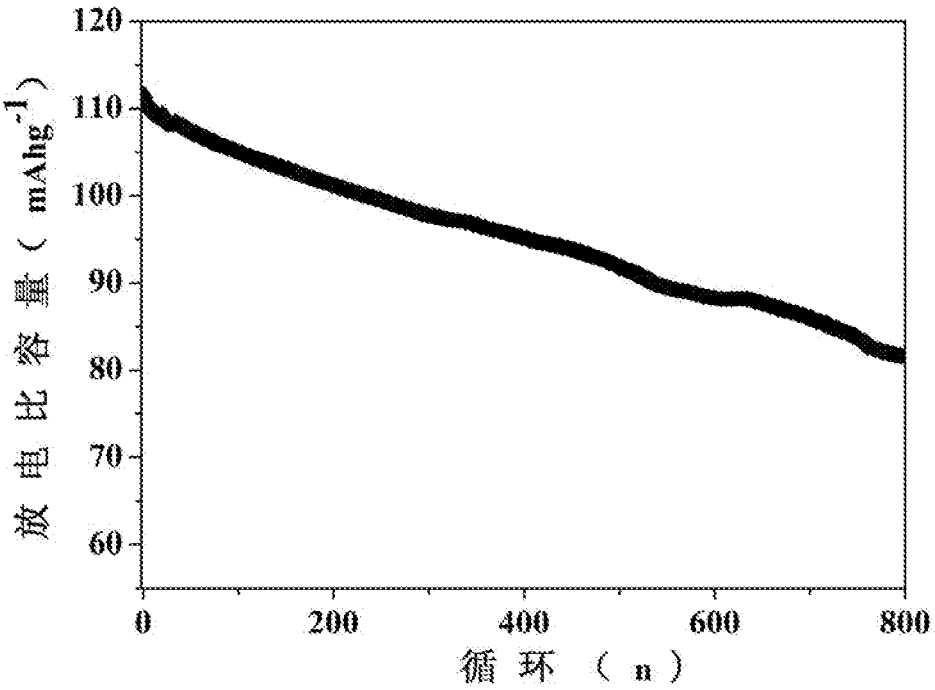

图 4

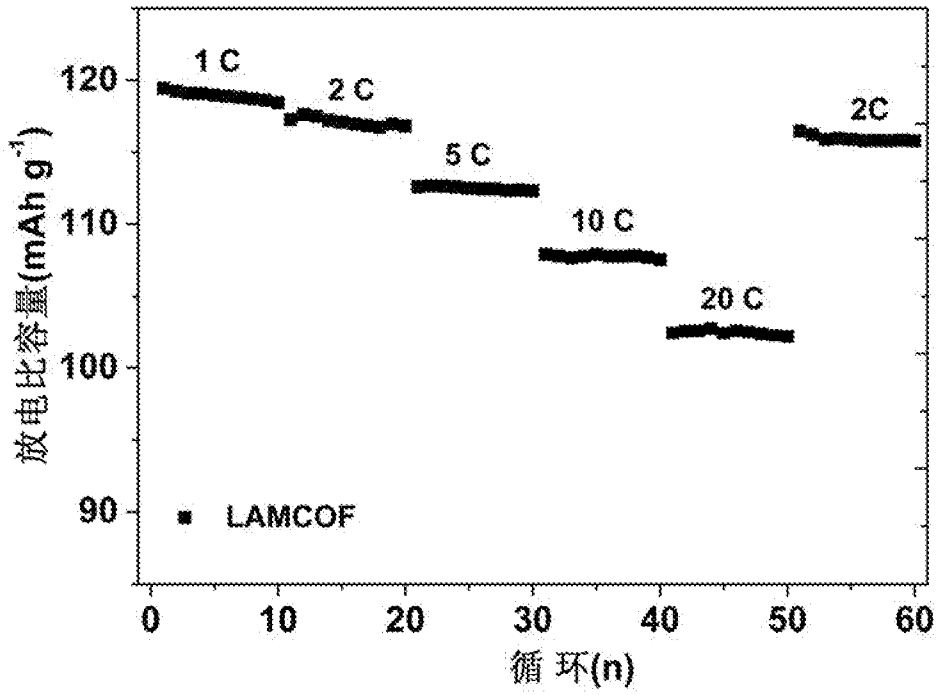
1 C
2 C
5 C
10 C
20 C
2C
LAMCOF
放电比容量(mAh g-1)
循 环(n)
120
110
100
90
0
10
20
30
40
50
60

图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/113770

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36 (2006.01) i; H01M 4/505 (2010.01) i; H01M 4/525 (2010.01) i; H01M 10/0525 (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, SIPOABS, DWPI, CNKI: 锰酸锂, 铝, 钴, 氟, 柠檬酸, 凝胶, 溶胶, lithium manganate, Al, Co, F, citric acid, gel, sol

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 107316998 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 03 November 2017 (03.11.2017), claims 1-10	1-10
X	CN 106229500 A (SOUTH CHINA UNIVERSITY OF TECHNOLOGY), 14 December 2016 (14.12.2016), description, paragraphs [0005]-[0076], and figures 1-5	1-10
A	CN 106229476 A (HUNAN SHANSHAN NEW ENERGY CO., LTD.), 14 December 2016 (14.12.2016), entire document	1-10
A	JP 2001307724 A (MITSUI MINING & SMELTING CO.), 02 November 2001 (02.11.2001), entire document	1-10

☐ 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	Date of mailing of the international search report
26 February 2018	05 March 2018
Name and mailing address of the ISA 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 GAO, Yu Telephone No. (86-10) 62089424

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/113770

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 107316998 A	03 November 2017	None	
CN 106229500 A	14 December 2016	None	
CN 106229476 A	14 December 2016	None	
JP 2001307724 A	02 November 2001	JP 3407880 B2	19 May 2003

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2017/113770

A. 主题的分类

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/0525(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, SIPOABS, DWPI, CNKI: 锰酸锂，铝，钴，氟，柠檬酸，凝胶，溶胶，lithium manganate, Al, Co, F, citric acid, gel, sol

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
PX	CN 107316998 A (华南理工大学) 2017年 11月 3日 (2017-11-03) 权利要求1-10	1-10
X	CN 106229500 A (华南理工大学) 2016年 12月 14日 (2016-12-14) 说明书第[0005]-[0076]段，图1-5	1-10
A	CN 106229476 A (湖南杉杉新能源有限公司) 2016年 12月 14日 (2016-12-14) 全文	1-10
A	JP 2001307724 A (MITSUI MINING & SMELTING CO) 2001年 11月 2日 (2001-11-02) 全文	1-10

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
2018年 2月 26日	2018年 3月 5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	受权官员 高瑜 电话号码 (86-10)62089424

表 PCT/ISA/210 (第2页) (2009年7月)

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2017/113770

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	107316998	A	2017年 11月 3日	无			
CN	106229500	A	2016年 12月 14日	无			
CN	106229476	A	2016年 12月 14日	无			
JP	2001307724	A	2001年 11月 2日	JP	3407880	B2	2003年 5月 19日