

(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6月20日 (20.06.2024)



(10) 国际公布号  
WO 2024/124961 A1

(51) 国际专利分类号:  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)  
H01M 4/505 (2010.01) H01M 4/131 (2010.01)  
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/115138

(22) 国际申请日: 2023年8月28日 (28.08.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202211618223.5 2022年12月15日 (15.12.2022) CN

(71) 申请人: 天津巴莫科技有限责任公司 (TIANJIN B&M SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国天津市滨海新区新技术产业园区华苑产业区(环外)海泰大道8号, Tianjin 300384 (CN)。

(72) 发明人: 伏萍萍 (FU, Pingping); 中国天津市滨海新区新技术产业园区华苑产业区(环外)海泰大道8号, Tianjin 300384 (CN)。

道8号, Tianjin 300384 (CN)。李红磊 (LI, Honglei); 中国天津市滨海新区新技术产业园区华苑产业区(环外)海泰大道8号, Tianjin 300384 (CN)。吕菲 (LV, Fei); 中国天津市滨海新区新技术产业园区华苑产业区(环外)海泰大道8号, Tianjin 300384 (CN)。徐宁 (XU, Ning); 中国天津市滨海新区新技术产业园区华苑产业区(环外)海泰大道8号, Tianjin 300384 (CN)。

(74) 代理人: 北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙) (CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY); 中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社1215-1218室, Beijing 100080 (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,

(54) Title: LITHIUM-RICH MANGANESE-BASED POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 富锂锰基正极材料及其制备方法和应用

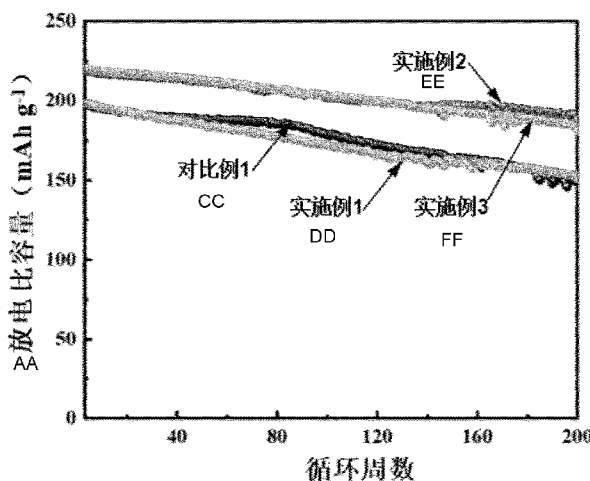


图2 BB

AA Specific discharge capacity (mAh g<sup>-1</sup>)  
BB Number of cycles  
CC Comparative example 1  
DD Example 1  
EE Example 2  
FF Example 3

(57) Abstract: A lithium-rich manganese-based positive electrode material, a preparation method therefor, and a use thereof, relating to the technical field of lithium ion batteries. The lithium-rich manganese-based positive electrode material comprises a positive electrode material matrix and a coating layer coated on the surface of the positive electrode material matrix. The coating layer comprises a nitrogen- and sulfur-doped carbon material. The nitrogen- and sulfur-doped carbon material comprises a nitrogen- and sulfur-doped carbon material formed by thermal decomposition of a nitrogen- and sulfur-containing organic matter. The lithium-rich manganese-based positive electrode material can effectively improve the first efficiency, the cycle performance and the rate performance of batteries, and reduce voltage attenuation.

(57) 摘要: 一种富锂锰基正极材料及其制备方法和应用, 属于锂离子电池技术领域。富锂锰基正极材料包括正极材料基体和包覆在正极材料基体表面的包覆层, 包覆层包括掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。上述掺杂有氮元素和硫元素的碳材料包括由含氮元素和硫元素的有机物热分解形成的掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。上述富锂锰基正极材料能够有效提高电池的首次效率、循环性能和倍率性能, 减小电压衰减。



WO 2024/124961 A1

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))。

## 富锂锰基正极材料及其制备方法和应用

### 相关申请的交叉引用

本公开要求于 2022 年 12 月 15 日提交中国专利局的申请号为 202211618223.5、名称为“富锂锰基正极材料及其制备方法和应用”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本公开中。

### 技术领域

本公开涉及锂离子电池技术领域，特别是涉及一种富锂锰基正极材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

目前，层状氧化物因其高的平台电压和相对高的比容量作为正极材料被广泛地应用到商用锂离子电池领域。然而，拥有适中比容量的传统正极材料无法满足电动汽车的续航里程要求。因此，开发新一代高能量密度正极材料显得尤为必要。

富锂锰基层状正极材料具有超过 250mAh/g 的高比容量和 4.8V 的高工作电压，并且成本低廉，受到研究者的广泛关注。拥有如此高的比容量是因为层状富锂锰基正极材料中的  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  组分在充电电压高于 4.5V 下作为活性相参与反应。然而，层状富锂锰基正极材料在实际使用中仍然存在以下关键问题：1)因氧释放和晶格中  $\text{Li}_2\text{O}$  不可逆移动导致的首周循环低的首次效率；2)低电子导电性和低离子导电性造成差的倍率性能；3)较差的循环稳定性；4)循环过程中出现的电压衰减。

### 发明内容

基于此，有必要提供一种能够提高电池首次效率、循环性能和倍率性能、减小电压衰减的富锂锰基正极材料及其制备方法和应用。

本公开提供一种富锂锰基正极材料，包括正极材料基体和包覆在所述正极材料基体表面的包覆层，所述包覆层包括掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。

可选地，所述正极材料基体包括化学式为  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  的材料，其中， $1.04 \leq a \leq 1.24$ ， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 0.1$ 。

可选地，所述掺杂有氮元素和硫元素的碳材料包括由含氮元素和硫元素的有机物热分解形成的掺杂有氮元素和硫元素的碳材料；

可选地，所述含氮元素和硫元素的有机物包括 L-半胱氨酸和乙酰半胱氨酸中的一种或多种。

本公开提供一种上述富锂锰基正极材料的制备方法，包括以下步骤：

提供正极材料基体；

将所述正极材料基体和所述含氮元素和硫元素的有机物混合，得到混合物料；

将所述混合物料在保护性气氛中进行第一煅烧处理。

可选地，所述正极材料基体和所述含氮元素和硫元素的有机物的质量比为 100：(0.5~3)。

可选地，所述正极材料基体和所述含氮元素和硫元素的有机物混合时还加入有醇类溶剂，去除所述醇类溶剂，得到所述混合物料。

可选地，所述醇类溶剂包括乙醇、正丙醇和异丙醇中的一种或多种。

可选地，去除所述醇类溶剂包括以下步骤：对所述正极材料基体、所述含氮元素和硫元素的有机物和所述醇类溶剂进行搅拌的同时进行加热，搅拌速度为 300rpm/min~600rpm/min，加热的温度为 80°C~100°C，保温的时间为 15min~30min。

可选地，所述第一煅烧处理的工艺条件包括：煅烧温度 250°C~400°C，保温时间 2h~3h；

可选地，所述保护性气氛包括氩气和氮气中的一种或多种。

可选地，所述正极材料基体的制备方法包括以下步骤：将前驱体和锂盐混合后进行第二煅烧处理；

可选地，所述前驱体包括化学式  $\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{0.8-m-n}(\text{OH})_2$  的材料，其中， $0 \leq m \leq 0.2$ ， $0 \leq n \leq 0.1$ ；

可选地，所述锂盐包括  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{LiOH}$  中的一种或多种；

可选地，所述前驱体中的金属元素与所述锂盐中的锂元素的摩尔比为 1：(1.3~1.6)；

可选地，所述第二煅烧处理的煅烧气氛包括空气和氧气中的一种或多种；

可选地，所述第二煅烧处理的工艺条件包括：将混合后的所述前驱体和所述锂盐在 450°C~600°C 下煅烧 4h~6h，然后在 850°C~1020°C 下煅烧 4h~6h。

本公开提供一种正极片，包括上述富锂锰基正极材料或上述制备方法制得的富锂锰基正极材料。

本公开提供一种锂离子电池，包括上述正极片。

本公开提供一种用电装置，包括上述锂离子电池。

与传统技术相比，上述富锂锰基正极材料及其制备方法和应用至少具有如下优点：

上述富锂锰基正极材料的包覆层中含有掺杂有氮元素和硫元素的碳材料，该材料具有活性位点和缺陷，能够提高电子的导电性和离子的导电性，同时能够抑制循环过程中富锂锰基正极材料发生团聚，从而能够有效提高富锂锰基正极材料的首次效率、循环性能和倍

率性能，减小电压衰减。

## 附图说明

图 1 为本公开实施例 1~3 和对比例 1 制备的富锂锰基正极材料在 1C 条件下的首次充放电性能对比图。

图 2 为本公开实施例 1~3 和对比例 1 制备的富锂锰基正极材料在 0.5C 条件下循环 200 周的循环性能对比图。

图 3 为本公开实施例 1~3 和对比例 1 制备的富锂锰基正极材料的倍率性能对比图。

## 具体实施方式

为使本公开的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂，下面对本公开的具体实施方式做详细的说明。在下面的描述中阐述了很多具体细节以便于充分理解本公开。但是本公开能够以很多不同于在此描述的其它方式来实施，本领域技术人员可以在不违背本公开内涵的情况下做类似改进，因此本公开不受下面公开的具体实施例的限制。

在本公开的说明中，除非另有定义，未明确说明的专业术语、专业用词均与本领域技术人员通常理解的含义相同，且为本领域技术人员的公知常识，未明确说明的方法均为本领域技术人员公知的常规方法。本公开中术语“多种”的含义是至少两种，例如两种，三种等，除非另有明确具体的限定。

本公开中，以开放式描述的技术特征中，包括所列举特征组成的封闭式技术方案，也包括包含所列举特征的开放式技术方案。

本公开一实施方式提供一种富锂锰基正极材料，包括正极材料基体和包覆在正极材料基体表面的包覆层，包覆层包括掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。

为了解决传统的富锂锰基正极材料的首次效率低、电压衰减严重、倍率性能差和循环性能差的问题，可以采用表面包覆、元素掺杂、异质结构、表面预处理和微纳结构等技术手段。其中，表面包覆能够有效保护电极材料，减少材料与电解液的副反应，防止锰离子溶解。由于碳材料具备较强的电子电导，将其用作富锂锰基的包覆层能够有效提高材料颗粒间的电导性，从而提升含有该材料的电池的倍率性能。但是，单一的碳包覆手段对于富锂锰基正极材料电化学性能的提升不够明显。因此，本公开设计富锂锰基正极材料的包覆层中含有掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。上述碳材料由于掺杂有氮元素和硫元素而具有活性位点和缺陷，缺陷是指碳环中的碳原子被 N 或 S 取代，从而可以引入多余的电子，能够提高电子的导电性和离子的导电性，同时能够抑制循环过程中富锂锰基正极材料发生团聚，从而有效提高富锂锰基正极材料的倍率性能、首次效率和循环性能，减小电压衰减。

在一些实施方式中，正极材料基体包括化学式为  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$  的材料，其中， $1.04 \leq a \leq 1.24$ ， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 0.1$ 。可理解，a 可以是 1.04~1.24 之间的任意值，例如：1.04、1.08、1.12、1.14、1.18、1.22 或 1.24 等，x 例如可以是 0、0.05、0.1、0.15 或 0.2 等，y 例如可以是 0、0.02、0.04、0.06、0.08 或 0.1 等。

在一些实施方式中，掺杂有氮元素和硫元素的碳材料包括由含氮元素和硫元素的有机物热分解形成的掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。上述含氮元素和硫元素的有机物经过热分解得到的碳材料包覆在正极材料基体的表面，由于得到的碳材料中掺杂有氮元素和硫元素，该碳材料中具有活性位点和缺陷，能够提高电子的导电性和离子的导电性，同时能够抑制循环过程中富锂锰基正极材料发生团聚，从而有效提高富锂锰基正极材料的倍率性能、首次效率和循环性能，减小电压衰减。

在一些实施方式中，含氮元素和硫元素的有机物包括 L-半胱氨酸和乙酰半胱氨酸中的一种或多种。需要说明的是，L-半胱氨酸又称为 L-a-氨基-b-巯基丙酸，其分子式为  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2\text{S}$ ，乙酰半胱氨酸的分子式为  $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_3\text{S}$ ，两者热分解均能产生 HS 和  $\text{NH}_3$ ，从而形成掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。与其他含氮元素和硫元素的有机物相比，L-半胱氨酸和乙酰半胱氨酸在提高富锂锰基正极材料的倍率性能、首次效率和循环性能，减小电压衰减方面的效果更优，可选为 L-半胱氨酸。

本公开另一实施方式提供一种上述富锂锰基正极材料的制备方法，包括以下步骤：

提供正极材料基体；

将正极材料基体和含氮元素和硫元素的有机物混合，得到混合物料；

将混合物料在保护性气氛中进行第一煅烧处理。

上述混合物料在保护性气氛中进行第一煅烧处理，能够在正极材料基体的表面形成包覆层。上述含氮元素和硫元素的有机物在煅烧过程中发生热分解产生 HS 和  $\text{NH}_3$ ，形成掺杂有氮元素和硫元素的碳材料，能够对正极材料基体的表面进行修饰，提高电子的导电性和离子的导电性，同时能够抑制循环过程中富锂锰基正极材料发生团聚，从而有效提高富锂锰基正极材料的倍率性能、首次效率和循环性能，减小电压衰减。并且上述富锂锰基正极材料的制备方法操作简单，环保，无毒无害，经济适应性强，有利于工业化应用。

在一些实施方式中，正极材料基体和含氮元素和硫元素的有机物的质量比为 100：(0.5~3)。需要说明的是，通过控制正极材料基体和含氮元素和硫元素的有机物的质量比，可以控制正极材料基体与包覆层中掺杂有氮元素和硫元素的碳材料的质量比。当正极材料基体和含氮元素和硫元素的有机物的质量比过低时，对于富锂锰基正极材料的首次效率的提升和电压衰减的减少不明显，当质量比过高时，由于碳材料中的活性位点和缺陷较多，反而不利于富锂锰基正极材料的综合性能的提升。

可理解，正极材料基体和含氮元素和硫元素的有机物的质量比例如可以是 100: 0.5、100: 1、100: 1.5、100: 2、100: 2.5 或 100: 3 等。

在一些实施方式中，正极材料基体和含氮元素和硫元素的有机物混合时还加入有醇类溶剂，去除醇类溶剂，得到混合物料。上述正极材料基体与含氮元素和硫元素的有机物混合时还加入有醇类溶剂，是为了将正极材料基体和含氮元素和硫元素的有机物充分混合均匀。

在一些实施方式中，醇类溶剂包括乙醇、正丙醇和异丙醇中的一种或多种。

在一些实施方式中，去除醇类溶剂包括以下步骤：对正极材料基体、含氮元素和硫元素的有机物和醇类溶剂进行搅拌的同时进行加热，搅拌速度为 300rpm/min~600rpm/min，加热的温度为 80°C~100°C，保温的时间为 15min~30min。可理解，搅拌速度例如可以是 300rpm/min、350rpm/min、400rpm/min、450rpm/min、500rpm/min、550rpm/min 或 600rpm/min 等，加热的温度可以是 80°C~100°C 之间的任意值，例如：80°C、82°C、84°C、86°C、88°C、90°C、92°C、94°C、96°C、98°C 或 100°C 等，保温的时间例如可以是 15min、17min、20min、22min、25min、28min 或 30min 等。加热可选油浴加热。

在一些实施方式中，第一煅烧处理的工艺条件包括：煅烧温度 250°C~400°C，保温时间 2h~3h。可理解，煅烧温度例如可以是 250°C、280°C、300°C、320°C、350°C、380°C 或 400°C 等，保温时间例如可以是 2h、2.5h 或 3h 等。

在一些实施方式中，第一煅烧处理的工艺条件还包括：升温速率为 3°C/min~5°C/min。可理解，升温速率可以是 3°C/min~5°C/min 之间的任意值，例如：3°C/min、3.2°C/min、3.5°C/min、3.8°C/min、4°C/min、4.2°C/min、4.5°C/min、4.8°C/min 或 5°C/min 等。

在一些实施方式中，保护性气氛包括氩气和氮气中的一种或多种。

在一些实施方式中，正极材料基体的制备方法包括以下步骤：将前驱体和锂盐混合后进行第二煅烧处理。

在一些实施方式中，前驱体包括化学式  $\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{0.8-m-n}(\text{OH})_2$  的材料，其中， $0 \leq m \leq 0.2$ ， $0 \leq n \leq 0.1$ 。可理解，m 例如可以是 0、0.05、0.1、0.15 或 0.2 等，n 例如可以是 0、0.02、0.04、0.06、0.08 或 0.1 等。

在一些实施方式中，锂盐包括  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{LiOH}$  中的一种或多种。

在一些实施方式中，前驱体中的金属元素与锂盐中的锂元素的摩尔比为 1: (1.3~1.6)。可理解，前驱体中的金属元素与锂盐中的锂元素的摩尔比例如可以是 1: 1.3、1: 1.4、1: 1.5 或 1: 1.6 等。

在一些实施方式中，第二煅烧处理的煅烧气氛包括空气和氧气中的一种或多种。

在一些实施方式中，第二煅烧处理的工艺条件包括：将混合后的前驱体和锂盐在

450°C~600°C下煅烧 4h~6h, 然后在 850°C~1020°C下煅烧 4h~6h。可理解, 450°C~600°C下煅烧 4h~6h 例如可以是 450°C下煅烧 6h, 500°C下煅烧 5.5h, 550°C下煅烧 5h 或 600°C下煅烧 4h 等, 850°C~1020°C下煅烧 4h~6h 例如可以是 850°C下煅烧 6h, 900°C下煅烧 5.5h, 950°C下煅烧 5h 或 1020°C下煅烧 4h 等。

本公开另一实施方式提供一种正极片, 包括上述富锂锰基正极材料或上述制备方法制得的富锂锰基正极材料。需要说明的是, 上述正极片例如可以由以下方法制得: 将上述富锂锰基正极材料或上述制备方法制得的富锂锰基正极材料与导电剂、粘结剂混合后, 加入溶剂搅拌均匀制备成正极浆料, 然后将正极浆料涂覆在铝箔上, 经干燥处理去除溶剂后得到正极片。本公开对上述导电剂、上述粘结剂和上述溶剂没有特别的限制, 采用本领域常用的导电剂、粘结剂和溶剂即可。

本公开另一实施方式提供一种锂离子电池, 包括上述正极片。需要说明的是, 上述锂离子电池例如可以由以下方法制备: 将上述正极片、隔膜和负极片经叠片或者卷绕后与壳体组装, 向壳体内注入电解液后封装得到。上述负极片的活性物质例如可以是石墨、硬炭、硅材料、钛酸锂和金属锂中的一种或多种, 本公开对上述隔膜和上述电解液没有特别的限制, 采用本领域常用的隔膜和电解液即可。

本公开另一实施方式提供一种用电装置, 包括上述锂离子电池。需要说明的是, 上述锂离子电池可以作为电源或者能量储存单元用于上述用电装置中, 上述用电装置包括但不限于电动车辆、智能家电产品、电脑、平板、手机、数码相机等。

以下结合具体实施例和对比例对本公开做进一步详细的说明。以下具体实施例中未写明的实验参数, 优先参考本公开文件中给出的指引, 还可以参考本领域的实验手册或本领域已知的其它实验方法, 或者参考厂商推荐的实验条件。可理解, 以下实施例所用的仪器和原料较为具体, 在其他具体实施例中, 可不限于此; 本公开说明书实施例中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的具体含量, 也可以表示各组分间重量的比例关系, 因此, 只要是按照本公开实施例说明书相关组分的含量按比例放大或缩小均在本公开说明书实施例公开的范围之内。具体地, 本公开实施例说明书中所述的重量可以是  $\mu\text{g}$ 、 $\text{mg}$ 、 $\text{g}$ 、 $\text{kg}$  等化学化工领域公知的质量单位。

以下实施例和对比例中, 配锂量  $\text{Li}: \text{M}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})=\text{X}$ , 指的是锂盐中的锂元素与前驱体中的金属元素的摩尔比为  $\text{X}$ 。

## 实施例 1

### 1、制备正极材料基体

前驱体  $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$  的质量为 3g, 按照配锂量  $\text{Li}: \text{M}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})=1.5$  计算锂盐  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的质量。将称取的前驱体  $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$  和锂盐  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在搅拌器中混合均匀,

然后置于管式炉中在空气气氛中以 3°C/min 的升温速率升温到 550°C 煅烧 5h, 再以 5°C/min 的升温速率升温到 900°C 煅烧 12h, 待温度降至室温后, 得到正极材料基体, 该正极材料基体包括  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。

## 2、制备富锂锰基正极材料

S1. 将得到的正极材料基体、L-半胱氨酸和无水乙醇充分搅拌混合, 将得到的混合物料利用油浴锅加热, 去除无水乙醇后得到混合物料, 其中, 正极材料基体的质量为 1g, 正极材料基体与 L-半胱氨酸的质量比为 100: 0.5, 无水乙醇的体积为 25mL, 加热温度为 80°C, 搅拌时间为 15min, 搅拌速率为 600rpm/min;

S2. 将混合物料置于管式炉中, 在氩气气氛中以 350°C 煅烧 2h, 待温度降至室温后, 得到 L-半胱氨酸衍生的 N,S 掺杂碳表面修饰富锂锰基正极材料, 即富锂锰基正极材料的包覆层中包括由 L-半胱氨酸热分解形成的掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。

## 实施例 2

### 1、制备正极材料基体

前驱体  $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$  的质量为 3g, 按照配锂量  $\text{Li}: \text{M}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})=1.5$  计算锂盐  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的质量。将称取的前驱体  $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$  和锂盐  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在搅拌器中混合均匀, 然后置于管式炉中在空气气氛中以 3°C/min 的升温速率升温到 550°C 煅烧 5h, 再以 5°C/min 的升温速率升温到 900°C 煅烧 12h, 待温度降至室温后, 得到正极材料基体, 该正极材料基体包括  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。

### 2、制备富锂锰基正极材料

S1. 将得到的正极材料基体、L-半胱氨酸和无水乙醇充分搅拌混合, 将得到的混合物料利用油浴锅加热, 去除无水乙醇后得到混合物料, 其中, 正极材料基体的质量为 1g, 正极材料基体与 L-半胱氨酸的质量比为 100: 1, 无水乙醇的体积为 25mL, 加热温度为 80°C, 搅拌时间为 15min, 搅拌速率为 600rpm/min;

S2. 将混合物料置于管式炉中, 在氩气气氛中以 350°C 煅烧 2h, 待温度降至室温后, 得到 L-半胱氨酸衍生的 N,S 掺杂碳表面修饰富锂锰基正极材料, 即富锂锰基正极材料的包覆层中包括由 L-半胱氨酸热分解形成的掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。

## 实施例 3

### 1、制备正极材料基体

前驱体  $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$  的质量为 3g, 按照配锂量  $\text{Li}: \text{M}(\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn})=1.5$  计算锂盐  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的质量。将称取的前驱体  $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$  和锂盐  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在搅拌器中混合均匀, 然后置于管式炉中在空气气氛中以 3°C/min 的升温速率升温到 550°C 煅烧 5h, 再以 5°C/min 的升温速率升温到 900°C 煅烧 12h, 待温度降至室温后, 得到正极材料基体, 该正极材料基

体包括  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。

## 2、制备富锂锰基正极材料

S1.将得到的正极材料基体、L-半胱氨酸和无水乙醇充分搅拌混合，将得到的混合物料利用油浴锅加热，去除无水乙醇后得到混合物料，其中，正极材料基体的质量为 1g，正极材料基体与 L-半胱氨酸的质量比为 100: 3，无水乙醇的体积为 25mL，加热温度为 80℃，搅拌时间为 15min，搅拌速率为 600rpm/min；

S2.将混合物料置于管式炉中，在氩气气氛中以 350℃煅烧 2h，待温度降至室温后，得到 L-半胱氨酸衍生的 N,S 掺杂碳表面修饰富锂锰基正极材料，即富锂锰基正极材料的包覆层中包括由 L-半胱氨酸热分解形成的掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。

## 实施例 4

### 1、制备正极材料基体

前驱体  $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$  的质量为 3g，按照配锂量  $\text{Li}: \text{M}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})=1.5$  计算锂盐  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的质量。将称取的前驱体  $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$  和锂盐  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在搅拌器中混合均匀，然后置于管式炉中在空气气氛中以 3℃/min 的升温速率升温到 550℃煅烧 5h，再以 5℃/min 的升温速率升温到 900℃煅烧 12h，待温度降至室温后，得到正极材料基体，该正极材料基体包括  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。

### 2、制备富锂锰基正极材料

S1.将得到的正极材料基体、L-半胱氨酸和无水乙醇充分搅拌混合，将得到的混合物料利用油浴锅加热，去除无水乙醇后得到混合物料，其中，正极材料基体的质量为 1g，正极材料基体与 L-半胱氨酸的质量比为 100: 0.2，无水乙醇的体积为 25mL，加热温度为 80℃，搅拌时间为 15min，搅拌速率为 600rpm/min；

S2.将混合物料置于管式炉中，在氩气气氛中以 350℃煅烧 2h，待温度降至室温后，得到 L-半胱氨酸衍生的 N,S 掺杂碳表面修饰富锂锰基正极材料，即富锂锰基正极材料的包覆层中包括由 L-半胱氨酸热分解形成的掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。

## 实施例 5

### 1、制备正极材料基体

前驱体  $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$  的质量为 3g，按照配锂量  $\text{Li}: \text{M}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})=1.5$  计算锂盐  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的质量。将称取的前驱体  $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$  和锂盐  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在搅拌器中混合均匀，然后置于管式炉中在空气气氛中以 3℃/min 的升温速率升温到 550℃煅烧 5h，再以 5℃/min 的升温速率升温到 900℃煅烧 12h，待温度降至室温后，得到正极材料基体，该正极材料基体包括  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。

### 2、制备富锂锰基正极材料

S1.将得到的正极材料基体、L-半胱氨酸和无水乙醇充分搅拌混合，将得到的混合物料利用油浴锅加热，去除无水乙醇后得到混合物料，其中，正极材料基体的质量为 1g，正极材料基体与 L-半胱氨酸的质量比为 100: 3.5，无水乙醇的体积为 25mL，加热温度为 80℃，搅拌时间为 15min，搅拌速率为 600rpm/min；

S2.将混合物料置于管式炉中，在氩气气氛中以 350℃煅烧 2h，待温度降至室温后，得到 L-半胱氨酸衍生的 N,S 掺杂碳表面修饰富锂锰基正极材料，即富锂锰基正极材料的包覆层中包括由 L-半胱氨酸热分解形成的掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。

对比例 1

富锂锰基正极材料的制备方法如下：

前驱体  $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$  的质量为 3g，按照配锂量  $\text{Li}:\text{M}(\text{Ni},\text{Co},\text{Mn})=1.5$  计算锂盐  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  的质量。将称取的前驱体  $\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$  和锂盐  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  在搅拌器中混合均匀，然后置于管式炉中在空气气氛中以 3℃/min 的升温速率升温到 550℃煅烧 5h，再以 5℃/min 的升温速率升温到 900℃煅烧 12h，待温度降至室温后，得到富锂锰基正极材料，该富锂锰基正极材料包括  $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.2}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 。

电化学性能测试

将实施例 1~5 和对比例 1 制备的富锂锰基正极材料制成正极片，该正极片按照富锂锰基正极材料：导电剂：PVDF=90: 5: 5 的质量比配料。将上述正极片组装成扣式电池，然后在电压为 2.1V~4.8V，电流密度为 0.05C（1C=200mAh g<sup>-1</sup>）的条件下测试电池的首次充放电比容量和首次效率，在电流密度为 0.5C（1C=200mAh g<sup>-1</sup>）的条件下测试电池循环 200 周的放电比容量、容量保持率和中值电压。中值电压为电池的放电比容量的一半时所对应的电压值。此外，对扣式电池进行倍率性能测试，测试条件为：依次在 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C 和 0.1C 的电流密度下对电池进行恒流充放电，1C=200mAh g<sup>-1</sup>，电压为 2.1V~4.8V。测试结果如表 1 和图 1~3 所示。

表 1

组别	首次充电比容量 (mAh g <sup>-1</sup> )	首次放电比容量 (mAh g <sup>-1</sup> )	首次效率 (%)	循环 200 周的容量保持率 (%)	循环 200 周的中值电压衰减 (V)
实施例 1	322.47	251.43	77.97	78.21	0.402
实施例 2	325.21	261.63	80.45	85.74	0.306
实施例 3	330.10	257.90	78.12	82.32	0.320
实施例 4	316.59	245.8	77.82	77.28	0.400
实施例 5	316.15	243.5	77.02	76.56	0.413
对比例 1	316.62	241.30	76.21	75.40	0.425

由表 1 和图 1~2 可以看出，与对比例 1 相比，实施例 1~5 制备的富锂锰基正极材料的首次放电比容量、首次效率和循环 200 周的容量保持率显著较高，而循环 200 周的中值电压衰减较小，说明实施例 1~5 中掺杂有氮元素和硫元素的碳材料可有效提高富锂锰基正极材料的首次效率和循环性能，减小电压衰减。与实施例 4~5 相比，实施例 1~3 制备的富锂锰基正极材料在提升首次效率和循环性能，减小电压衰减方面的作用更明显。

由图 3 可以看出，与对比例 1 相比，实施例 1~3 制备的富锂锰基正极材料的倍率性能更好。实施例 4~5 制备的富锂锰基正极材料也进行了上述倍率性能测试，其倍率性能比对比例 1 好，表明实施例 1~5 中掺杂有氮元素和硫元素的碳材料能够有效提高富锂锰基正极材料的倍率性能。

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实施例仅表达了本公开的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对申请专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本公开构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本公开的保护范围。因此，本公开专利的保护范围应以所附权利要求为准，说明书及附图可以用于解释权利要求的内容。

## 工业实用性

本公开提供的富锂锰基正极材料包括正极材料基体和包覆在正极材料基体表面的包覆层，包覆层包括掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。上述掺杂有氮元素和硫元素的碳材料包括由含氮元素和硫元素的有机物热分解形成的掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。本公开提供的富锂锰基正极材料能够有效提高电池的首次效率、循环性能和倍率性能，减小电压衰减，具有优异的工业实用性。

## 权利要求书

1、一种富锂锰基正极材料，其特征在于，包括正极材料基体和包覆在所述正极材料基体表面的包覆层，所述包覆层包括掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。

2、根据权利要求1所述的富锂锰基正极材料，其特征在于，所述正极材料基体包括化学式为  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{0.8-x-y}\text{O}_2$  的材料，其中， $1.04 \leq a \leq 1.24$ ， $0 \leq x \leq 0.2$ ， $0 \leq y \leq 0.1$ 。

3、根据权利要求1~2任一项所述的富锂锰基正极材料，其特征在于，所述掺杂有氮元素和硫元素的碳材料包括由含氮元素和硫元素的有机物热分解形成的掺杂有氮元素和硫元素的碳材料。

4、根据权利要求3所述的富锂锰基正极材料，其特征在于，所述含氮元素和硫元素的有机物包括L-半胱氨酸和乙酰半胱氨酸中的一种或多种。

5、如权利要求1~4任一项所述的富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

提供正极材料基体；

将所述正极材料基体和所述含氮元素和硫元素的有机物混合，得到混合物料；

将所述混合物料在保护性气氛中进行第一煅烧处理。

6、根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，所述正极材料基体和所述含氮元素和硫元素的有机物的质量比为100：(0.5~3)。

7、根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，所述正极材料基体和所述含氮元素和硫元素的有机物混合时还加入有醇类溶剂，去除所述醇类溶剂，得到所述混合物料。

8、根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于，所述醇类溶剂包括乙醇、正丙醇和异丙醇中的一种或多种。

9、根据权利要求7所述的制备方法，其特征在于，去除所述醇类溶剂包括以下步骤：对所述正极材料基体、所述含氮元素和硫元素的有机物和所述醇类溶剂进行搅拌的同时进行加热，搅拌速度为300rpm/min~600rpm/min，加热的温度为80℃~100℃，保温的时间为15min~30min。

10、根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，所述第一煅烧处理的工艺条件包括：煅烧温度250℃~400℃，保温时间2h~3h。

11、根据权利要求5所述的制备方法，其特征在于，所述保护性气氛包括氩气和氮气中的一种或多种。

12、根据权利要求5~11任一项所述的制备方法，其特征在于，所述正极材料基体的制备方法包括以下步骤：将前驱体和锂盐混合后进行第二煅烧处理，且满足以下条件的至少

之一；

所述前驱体包括化学式  $\text{Ni}_m\text{Co}_n\text{Mn}_{0.8-m-n}(\text{OH})_2$  的材料，其中， $0 \leq m \leq 0.2$ ， $0 \leq n \leq 0.1$ ；

所述锂盐包括  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{LiOH}$  中的一种或多种；

所述前驱体中的金属元素与所述锂盐中的锂元素的摩尔比为 1: (1.3~1.6)；

所述第二煅烧处理的煅烧气氛包括空气和氧气中的一种或多种；

所述第二煅烧处理的工艺条件包括：将混合后的所述前驱体和所述锂盐在  $450^\circ\text{C} \sim 600^\circ\text{C}$  下煅烧 4h~6h，然后在  $850^\circ\text{C} \sim 1020^\circ\text{C}$  下煅烧 4h~6h。

13、一种正极片，其特征在于，包括权利要求 1~4 任一项所述的富锂锰基正极材料或权利要求 5~12 任一项所述的制备方法制得的富锂锰基正极材料。

14、一种锂离子电池，其特征在于，包括权利要求 13 所述的正极片。

15、一种用电装置，其特征在于，包括权利要求 14 所述的锂离子电池。

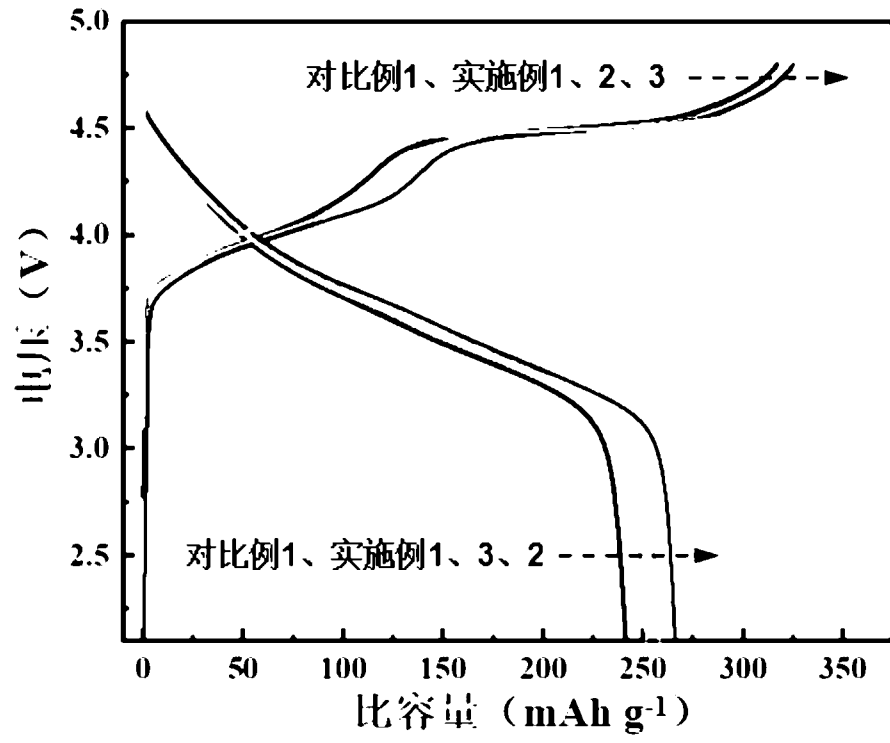


图 1

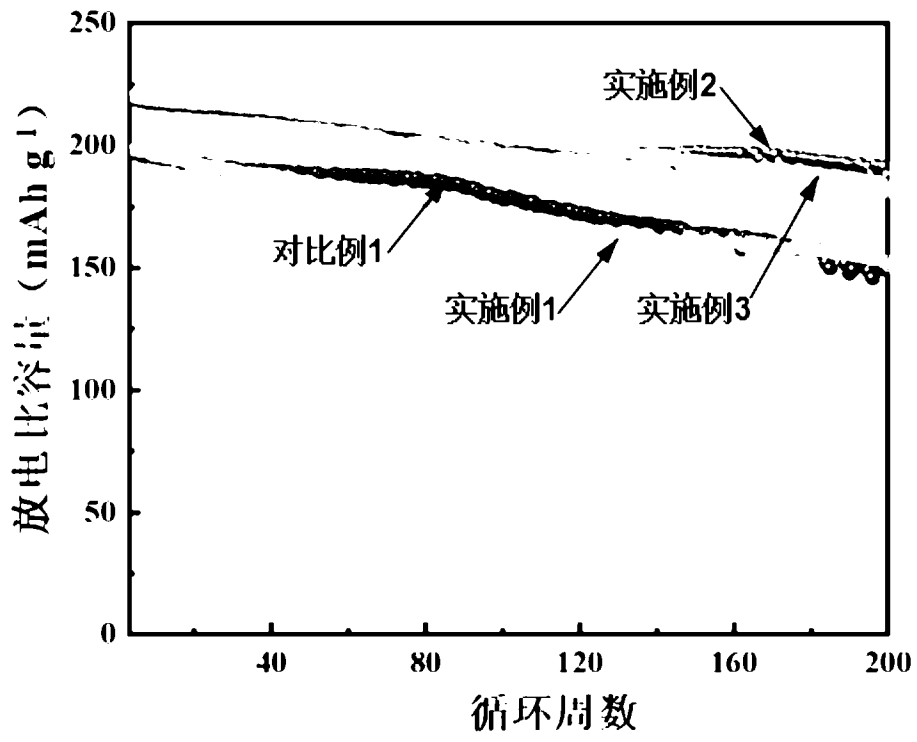


图 2

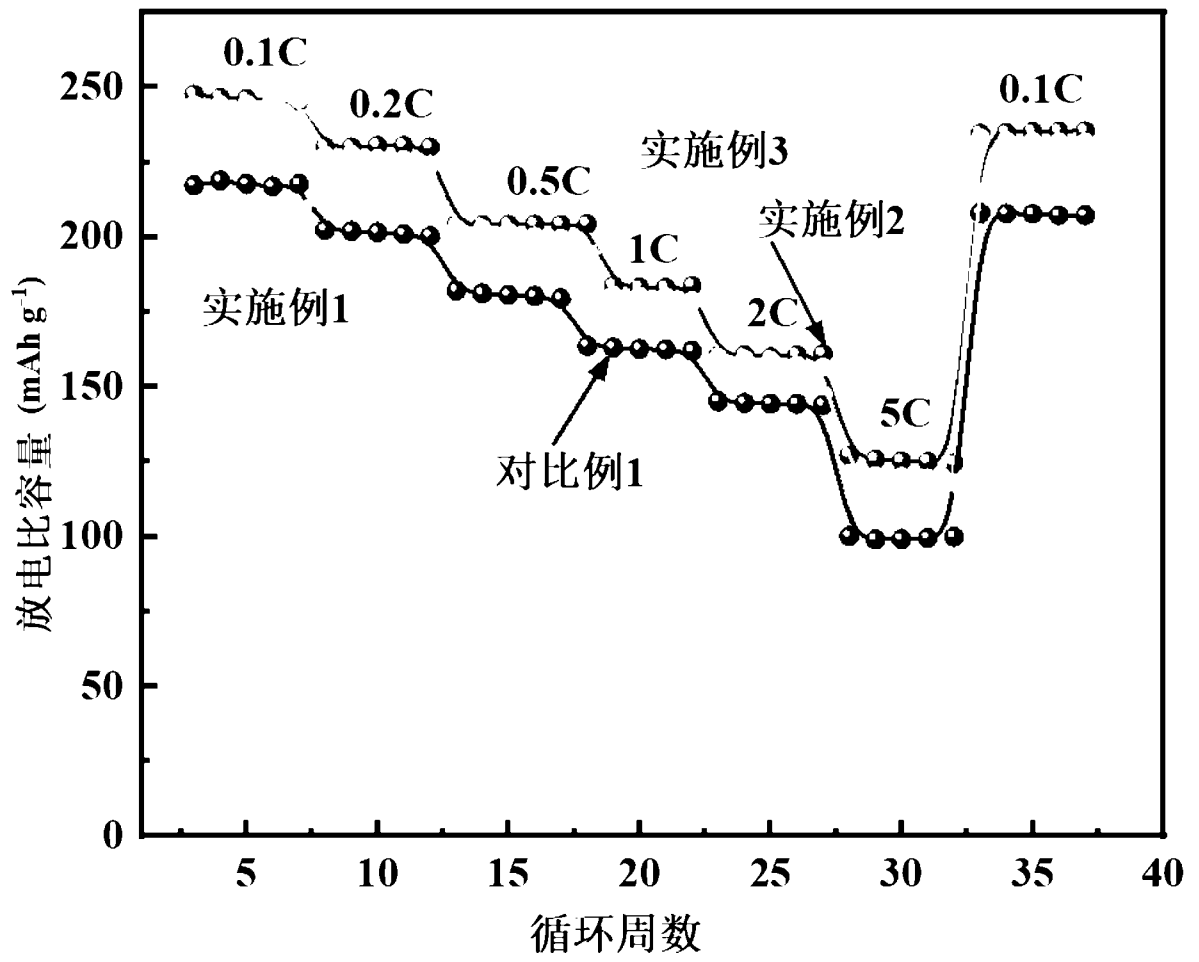


图 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/115138

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC: H01M4/-, H01M10/-		
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) CNTXT, CNABS, ENTXT, DWPI, CNKI, ISI-web of science: 天津巴莫科技有限责任公司, 伏萍萍, 李红磊, 吕菲, 徐宁, 富 锂锰, 正极 or 电极 or 阳极, 包覆 or 壳 or 表面改性 or 表面修饰, 掺杂 s 氮 s 硫, 碳材料 or 有机物, 半胱氨酸 or 乙酰半胱 氨酸 or (氨基 3d 巯基 3d 丙酸), 氨基酸, 电池, Lithium s manganese, anode, cover+ or surface or coat+, electrode, nitrogen s sulfur s carbon s doped, cysteine or acetylcysteine		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115966667 A (TIANJIN B&M SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 14 April 2023 (2023-04-14) claims 1-12	1-15
X	CN 111224090 A (THE BATTERY RESEARCH INSTITUTE OF HENAN CO., LTD. et al.) 02 June 2020 (2020-06-02) description, paragraphs [0003]-[0021]	1-2, 5-15
Y	CN 111224090 A (THE BATTERY RESEARCH INSTITUTE OF HENAN CO., LTD. et al.) 02 June 2020 (2020-06-02) description, paragraphs [0003]-[0021]	2-15
X	CN 112421000 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 26 February 2021 (2021-02-26) description, paragraphs [0005]-[0026]	1-2, 5-15
Y	CN 112421000 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 26 February 2021 (2021-02-26) description, paragraphs [0005]-[0026]	2-15
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 <b>10 November 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>15 November 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/CN <b>China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088</b>		Authorized officer   Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/115138

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109768241 A (GEM (WUXI) ENERGY MATERIAL CO., LTD.) 17 May 2019 (2019-05-17) description, paragraphs [0003]-[0018]	1, 5-11, 13-15
Y	CN 109768241 A (GEM (WUXI) ENERGY MATERIAL CO., LTD.) 17 May 2019 (2019-05-17) description, paragraphs [0003]-[0018]	2-15
Y	CN 115275179 A (TIANJIN B&M SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 November 2022 (2022-11-01) description, embodiment 1	2-15
Y	CN 108520953 A (JILIN UNIVERSITY) 11 September 2018 (2018-09-11) description, paragraphs [0005]-[0022]	3-15
Y	CN 109286013 A (SOUTH CHINA NORMAL UNIVERSITY) 29 January 2019 (2019-01-29) description, paragraphs [0005]-[0037]	2-15
Y	KR 20120122204 A (KOREA ADVANCED INSTITUTE OF SCIENCE & TECHNOLOGY) 07 November 2012 (2012-11-07) description, paragraphs [0005]-[0020]	3-15
A	US 2022285685 A1 (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.) 08 September 2022 (2022-09-08) entire description	1-15

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2023/115138**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115966667	A	14 April 2023	None			
CN	111224090	A	02 June 2020	None			
CN	112421000	A	26 February 2021	None			
CN	109768241	A	17 May 2019	None			
CN	115275179	A	01 November 2022	None			
CN	108520953	A	11 September 2018	None			
CN	109286013	A	29 January 2019	None			
KR	20120122204	A	07 November 2012	KR	101252617	B1	09 April 2013
US	2022285685	A1	08 September 2022	WO	2021104201	A1	03 June 2021
				EP	4057392	A1	14 September 2022
				EP	4057392	A4	23 August 2023

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i</p> <p>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</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC: H01M4/-, H01M10/-</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>CNTEXT,CNABS,ENTXT,DWPI,CNKI,ISI-web of science:天津巴莫科技有限责任公司, 伏萍萍, 李红磊, 吕菲, 徐宁, 富锂锰, 正极 or 电极 or 阳极, 包覆 or 壳 or 表面改性 or 表面修饰, 掺杂 s 氮 s 硫, 碳材料 or 有机物, 半胱氨酸 or 乙酰半胱氨酸 or (氨基 3d 巯基 3d 丙酸), 氨基酸, 电池, Lithium s manganese, anode, cover+ or surface or coat+, electrode, nitrogen s sulfur s carbon s doped, cysteine or acetylcysteine</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 115966667 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2023年4月14日 (2023 - 04 - 14) 权利要求1-12</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 111224090 A (河南电池研究院有限公司等) 2020年6月2日 (2020 - 06 - 02) 说明书第[0003]-[0021]段</td> <td>1-2,5-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111224090 A (河南电池研究院有限公司等) 2020年6月2日 (2020 - 06 - 02) 说明书第[0003]-[0021]段</td> <td>2-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 112421000 A (上海交通大学) 2021年2月26日 (2021 - 02 - 26) 说明书第[0005]-[0026]段</td> <td>1-2,5-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112421000 A (上海交通大学) 2021年2月26日 (2021 - 02 - 26) 说明书第[0005]-[0026]段</td> <td>2-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 109768241 A (格林美(无锡)能源材料有限公司) 2019年5月17日 (2019 - 05 - 17) 说明书第[0003]-[0018]段</td> <td>1,5-11,13-15</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 115966667 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2023年4月14日 (2023 - 04 - 14) 权利要求1-12	1-15	X	CN 111224090 A (河南电池研究院有限公司等) 2020年6月2日 (2020 - 06 - 02) 说明书第[0003]-[0021]段	1-2,5-15	Y	CN 111224090 A (河南电池研究院有限公司等) 2020年6月2日 (2020 - 06 - 02) 说明书第[0003]-[0021]段	2-15	X	CN 112421000 A (上海交通大学) 2021年2月26日 (2021 - 02 - 26) 说明书第[0005]-[0026]段	1-2,5-15	Y	CN 112421000 A (上海交通大学) 2021年2月26日 (2021 - 02 - 26) 说明书第[0005]-[0026]段	2-15	X	CN 109768241 A (格林美(无锡)能源材料有限公司) 2019年5月17日 (2019 - 05 - 17) 说明书第[0003]-[0018]段	1,5-11,13-15
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 115966667 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2023年4月14日 (2023 - 04 - 14) 权利要求1-12	1-15																					
X	CN 111224090 A (河南电池研究院有限公司等) 2020年6月2日 (2020 - 06 - 02) 说明书第[0003]-[0021]段	1-2,5-15																					
Y	CN 111224090 A (河南电池研究院有限公司等) 2020年6月2日 (2020 - 06 - 02) 说明书第[0003]-[0021]段	2-15																					
X	CN 112421000 A (上海交通大学) 2021年2月26日 (2021 - 02 - 26) 说明书第[0005]-[0026]段	1-2,5-15																					
Y	CN 112421000 A (上海交通大学) 2021年2月26日 (2021 - 02 - 26) 说明书第[0005]-[0026]段	2-15																					
X	CN 109768241 A (格林美(无锡)能源材料有限公司) 2019年5月17日 (2019 - 05 - 17) 说明书第[0003]-[0018]段	1,5-11,13-15																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“D” 申请人在国际申请中引证的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2023年11月10日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年11月15日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p>		<p>授权官员</p> <p>朱莹</p> <p>电话号码 (+86) 010-53962199</p>																					

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 109768241 A (格林美(无锡)能源材料有限公司) 2019年5月17日 (2019 - 05 - 17) 说明书第[0003]-[0018]段	2-15
Y	CN 115275179 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2022年11月1日 (2022 - 11 - 01) 说明书实施例1	2-15
Y	CN 108520953 A (吉林大学) 2018年9月11日 (2018 - 09 - 11) 说明书第[0005]-[0022]段	3-15
Y	CN 109286013 A (华南师范大学) 2019年1月29日 (2019 - 01 - 29) 说明书第[0005]-[0037]段	2-15
Y	KR 20120122204 A (한국과학기술원) 2012年11月7日 (2012 - 11 - 07) 说明书第[0005]-[0020]段	3-15
A	US 2022285685 A1 (HUAWEI TECH. CO. LTD.) 2022年9月8日 (2022 - 09 - 08) 说明书全文	1-15

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/115138

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	115966667	A	2023年4月14日	无	
CN	111224090	A	2020年6月2日	无	
CN	112421000	A	2021年2月26日	无	
CN	109768241	A	2019年5月17日	无	
CN	115275179	A	2022年11月1日	无	
CN	108520953	A	2018年9月11日	无	
CN	109286013	A	2019年1月29日	无	
KR	20120122204	A	2012年11月7日	KR	101252617 B1 2013年4月9日
US	2022285685	A1	2022年9月8日	WO	2021104201 A1 2021年6月3日
				EP	4057392 A1 2022年9月14日
				EP	4057392 A4 2023年8月23日