

(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 2 月 22 日 (22.02.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/037261 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/04 (2006.01) **H01M 4/505** (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01) **H01M 4/525** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/107204

(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 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)。

(72) 发明人: 张苗 (ZHANG, Miao); 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); 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)。 毛林林 (MAO, Linlin); 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: 广州骏思知识产权代理有限公司 (GUANGZHOU JUNCY INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省广州市番禺区汉溪大道东280号时代E-PARKA2栋11楼全层。 , Guangdong 511495 (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,

(54) **Title:** PREPARATION METHOD FOR DOUBLE-LAYER COATED LITHIUM-SODIUM COMPOSITE LITHIUM-RICH MANGANESE-BASED POSITIVE ELECTRODE MATERIAL

(54) 发明名称: 一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法

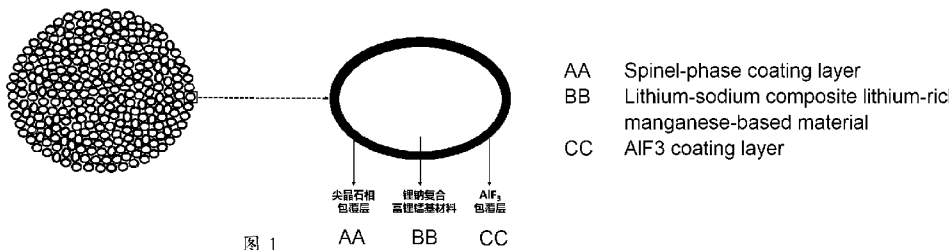


图 1

(57) **Abstract:** A preparation method for a double-layer coated lithium-sodium composite lithium-rich manganese-based positive electrode material, which relates to the technical field of the preparation of positive electrode materials. The method comprises the following steps: S1, preparing a nickel-manganese hydroxide precursor by using a coprecipitation method; S2, uniformly mixing the nickel-manganese hydroxide precursor obtained in S1 with a lithium salt, a sodium salt and a doping agent, and then sintering the mixture to obtain a primary sintered product; S3, placing the primary sintered product obtained in S2 into an ammonia water solution for reaction, and then subjecting same to suction filtration, washing and drying to obtain a dried product; and S4, uniformly mixing the dried product obtained in S3 with a fluoride, and then sintering the mixture to obtain the double-layer coated lithium-sodium composite lithium-rich manganese-based positive electrode material. By selecting and using a low-melting-point sodium salt and the doping agent, the diffusion of sodium ions into the interior of the material can be effectively promoted; in addition, the double-layer coating of a spinel phase and a fluoride is formed by using an alkali washing and fluoride coating process, such that the purpose of improving the material performance is finally achieved.

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))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后将重新公布(细则48.2(h))。
- 根据申请人的请求, 在条约第21条(2)(a)所规定的期限届满之前进行。

(57) 摘要: 一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法, 涉及正极材料制备技术领域。包括以下步骤: S1: 利用共沉淀法制备镍锰氢氧化物前驱体; S2: 将S1得到的镍锰氢氧化物前驱体, 与锂盐、钠盐、掺杂剂混合均匀后进行烧结, 得到一烧产物; S3: 将S2得到的一烧产物置于氨水溶液中反应, 然后抽滤、洗涤、烘干, 得到烘干产物; S4: 将S3得到的烘干产物与氟化物混合均匀后进行烧结, 得到所述双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料。通过选用低熔点钠盐和掺杂剂, 可有效促进钠离子向材料内部扩散, 同时, 使用碱洗及氟化物包覆工艺, 形成尖晶石相和氟化物双层包覆, 最终达到提升材料性能的目的。

一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法

技术领域

本公开涉及正极材料制备技术领域，特别是涉及一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法。

5 背景技术

在中国“双碳”战略目标和能源结构调整的背景下，中国新能源车行业在近几年得到快速发展，尽管如此，新能源汽车占中国汽车总量的比率仍然较低，相当一部分消费者对新能源车仍持观望态度。提升新能源车动力电池的能量密度，同时降低动力电池的瓦时成本是新能源车进一步发展的重点。

10 使用高容量、高电压、低成本的正极材料，是获得低成本高能量动力电池的关键因素之一。目前已知的正极材料中，富锂锰基正极材料的放电容量高达 300mAh/g，远高于磷酸铁锂正极材料、三元正极材料等正极材料的放电容量，因此，富锂锰基正极材料被认为是新一代高能量密度动力电池的理想之选。

然而，富锂锰基正极材料虽然以锰作为主要基体元素，对于镍、钴等价格较高的金属元素需求相对较少，但其合成过程中所使用的锂元素的配比较高，而锂的价格相对较高，因此富锂锰基正极材料的制备成本仍然较高。在相关技术中，用低成本的钠盐替代部分高成本的锂盐，合成锂钠复合富锂锰基正极材料，可以保证正极材料保持高性能的同时兼具成本优势。但是，由于钠离子的离子半径（0.113nm）大于锂离子的离子半径（0.076nm），导致在固相烧结过程中，钠离子难以向材料内部扩散而在材料表面堆积，使得材料表面残碱过高，
20 可逆比容量降低。

发明内容

基于此，本公开的目的在于，提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，该方法步骤简单，成本低，制备的正极材料具有较好的电化学性能。

一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，包括以下步骤：

25 S1：利用共沉淀法制备镍锰氢氧化物前驱体；

S2：将 S1 得到的镍锰氢氧化物前驱体，与锂盐、钠盐、掺杂剂混合均匀后进行烧结，得到一烧产物；

S3：将 S2 得到的一烧产物置于氨水溶液中反应，然后抽滤、洗涤、烘干，得到烘干产物；

30 S4：将 S3 得到的烘干产物与氟化物混合均匀后进行烧结，得到所述双层包覆锂钠复合

富锂锰基正极材料。

本公开所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，在制备镍锰氢氧化物前驱体后，将所述镍锰氢氧化物前驱体与锂盐、钠盐、掺杂剂共混后一次烧结，其中，用部分低成本的钠盐替代高成本的锂盐，可形成晶面间距较大的钠金属氧化物，起到稳定材料结构、改善材料体相动力学性能的作用，可以保证材料高性能的同时兼具成本优势；而掺杂剂可以有效促进锂离子和钠离子在烧结过程中向材料内部扩散，防止在一烧产物表面堆积，降低一烧产物表面残碱。然后，本公开通过将一烧产物在氨水溶液中进行碱洗，氨水与一烧产物中的镍进行反应，而不会与一烧产物中的锰反应；一烧产物浸入氨水溶液后会在材料表面形成低镍高锰产物，通过抽滤、洗涤、烘干获得烘干产物；随后，将烘干产物与氟化物共混后二次烧结，在烧结过程中，所述低镍高锰产物转化为尖晶石相，形成尖晶石相包覆层，同时氟化物在尖晶石相包覆层表面形成氟化物包覆层，从而形成尖晶石相和氟化物的双层包覆；尖晶石相能为 Li^+ 的迁移提供三维通道，改善材料界面动力学性能，而氟化物包覆可降低氧的不可逆损失，最终达到提升材料性能的目的。

在一个方案中，S1 中的镍锰氢氧化物前驱体为 $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{OH})_2$ ，其中 $0.35 \leq x \leq 0.4$ 。

在一个方案中，S2 中的锂盐为 Li_2CO_3 。

在一个方案中，S2 中的钠盐为 NaHCO_3 、 NaCOOH 、 CH_3COONa 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 中的一种。上述种类的钠盐，其熔点低，能够在烧结过程中，在掺杂剂的作用下有效促进钠离子向材料内部扩散，降低表面残碱。

在一个方案中，S2 中的掺杂剂为 Nb_2O_5 纳米粉末、 Co_3O_4 纳米粉末、 WO_3 纳米粉末、 La_2O_3 纳米粉末中的一种。上述固相掺杂剂可以有效促进锂盐和钠盐中的锂离子和钠离子在烧结过程中向材料内部扩散，进而起到降低一烧产物表面残碱的作用。

在一个方案中，S2 中，锂钠元素之和与镍锰元素之和的摩尔比为 1.3~1.4:1。若锂钠元素的摩尔之和占比过低，正极材料的电化学性能得不到满足；若锂钠元素的摩尔之和占比过高，则容易导致材料表面的残碱含量过高，影响电化学性能。

在一个方案中，S2 中，钠元素与锂钠元素之和的摩尔比为 0.1~0.15:1。若钠元素的摩尔含量锂钠元素摩尔之和的占比过低，则锂元素的用量大，成本高；若钠元素的摩尔含量锂钠元素摩尔之和的占比过高，则锂元素的用量低，正极材料的电化学性能得不到满足。

在一个方案中，S2 中，掺杂剂的质量是镍锰氢氧化物前驱体质量的 0.3%~0.5%。若加入的掺杂剂的质量相对于镍锰氢氧化物前驱体质量的质量分数太低，则在烧结过程中掺杂剂不能有效促进锂离子和钠离子向材料内部扩散，导致材料表面残碱含量高，电化学性能降低。

在一个方案中，S2 中的烧结在氧气气氛中进行，烧结温度为 900-1000°C，烧结时间为

15-20h。

在一个方案中，S3 中氨水溶液的浓度为 0.5~1 mol/L，反应时间为 30~60min。氨水溶液的浓度在此范围内，便于一烧产物与氨水反应，在材料表面形成低镍高锰产物，从而便于在 S4 的烧结的过程中转换形成厚度适中的尖晶石相包覆层，若氨水溶液的浓度过低，则一烧产物浸于氨水后，难以形成低镍高锰产物，导致后续烧结转化形成的尖晶石相包覆层较薄，无法为 Li^+ 的迁移提供充足的三维通道，且对于改善材料界面动力学性能的效果不明显。若氨水溶液的浓度过高，则后续烧结转化形成的尖晶石相包覆层过厚，同样不利于 Li^+ 的迁移。

在一个方案中，S3 中，采用去离子水洗涤至滤水 pH 值呈中性。

在一个方案中，S3 中的烘干温度为 60~80℃，时间为 12~24h。

10 在一个方案中，S4 中的氟化物为 AlF_3 纳米粉末、 ZrF_4 纳米粉末、 CaF_2 纳米粉末中的一种。采用上述的氟化物进行包覆，可降低氧的不可逆损失，提高正极材料的首次放电比容量和首次库伦效率，达到提升材料性能的目的。

在一个方案中，S4 中，氟化物的质量为烘干产物质量的 0.1%~0.3%。

15 在一个方案中，S4 中的烧结在氧气气氛中进行，烧结温度为 600-800℃，烧结时间为 8-10h。

本公开相较于现有技术具有以下优点：

1、从技术原理角度说，在富锂锰基正极材料合成过程中使用部分钠盐替代锂盐可形成晶面间距较大的钠金属氧化物，起到稳定材料结构，改善材料体相动力学性能的作用；通过选用低熔点钠盐和固相掺杂剂可有效促进钠离子在烧结过程中向材料内部扩散，同时，创新性地使用碱洗及氟化物包覆工艺，可进一步降低材料表面残碱并形成尖晶石相和氟化物双层包覆，改善材料界面动力学性能并降低氧的不可逆损失，最终达到提升材料性能的目的。

2、从成本角度说，在富锂锰基正极材料合成过程中使用部分低成本钠源替代锂源可显著降低材料的原材料成本，提升材料的经济性。

25 3、本公开中使用工艺不仅可以应用在富锂锰基正极材料体系中，也可以应用到其它正极材料体系中，适用性十分广泛。

附图说明

图 1 为本公开的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的一种实施方式的结构示意图；

图 2 为实施例 1 所得的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的 SEM 图；

图 3 为实施例 2 所得的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的 SEM 图；

30 图 4 为对比例 1 所得的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的 SEM 图；

图 5 为对比例 2 所得的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的 SEM 图；

图 6 为对比例 4 所得的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的 SEM 图；

图 7 为对比例 6 所得的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的 SEM 图。

具体实施方式

下面结合实施例和对比例对本公开做进一步的说明，需要表明的是，下述实施例仅是为了解释本公开，并不对其内容进行限定。

实施例 1

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，包括以下具体步骤：

S1：以一定化学计量数之比（Ni 元素和 Mn 元素的摩尔比为 35:65）的 NiSO_4 和 MnSO_4 为镍源和锰源，以 NH_4OH 为络合剂，以 NaOH 为沉淀剂，通过共沉淀法制备 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体。

S2：将 S1 得到的 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体与 Li_2CO_3 、 NaHCO_3 、 Nb_2O_5 纳米粉末混合均匀，其中混合物中，锂钠元素之和与镍锰元素之和的摩尔比为 1.35: 1；钠元素与锂元素之和的摩尔比 0.1: 1； Nb_2O_5 纳米粉末的质量是 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体质量的 0.3%。混合均匀后置于氧气气氛中，在 900°C 烧结 15 h，烧结完成后冷却至室温得到一烧产物。

S3：将 S2 得到的一烧产物置于 1mol/L 的氨水溶液中碱洗 30min，碱洗产物通过抽滤、去离子水洗涤，洗涤至滤水 pH 值呈中性，然后在 80°C 烘箱中烘烤 12h，得到烘干产物；

S4：将 S3 得到的烘干产物与 AlF_3 纳米粉末混合均匀，其中 AlF_3 纳米粉末的质量为烘干产物质量的 0.2%；然后置于氧气气氛中，在 450°C 烧结 8h，冷却至室温得到成品材料，即本实施例的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料。

实施例 2

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法 with 实施例 1 的区别在于：

S1 中制备的镍锰氢氧化物前驱体为 $\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{0.60}(\text{OH})_2$ 。

实施例 3

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法 with 实施例 1 的区别在于：

S2 中的烧结温度为 1000°C 。

实施例 4

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S2 中，锂钠元素之和与镍锰元素之和的摩尔比为 1.3: 1。

5 **实施例 5**

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S2 中，锂钠元素之和与镍锰元素之和的摩尔比为 1.4: 1。

实施例 6

10 本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S2 中，钠元素与锂钠元素之和的摩尔比 0.15: 1。

实施例 7

15 本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S2 中，将钠盐 NaHCO_3 替换为 NaCOOH 。

实施例 8

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

20 S2 中，将钠盐 NaHCO_3 替换为 CH_3COONa 。

实施例 9

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S2 中，将钠盐 NaHCO_3 替换为 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COONa}$ 。

25 **实施例 10**

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S2 中，将钠盐 NaHCO_3 替换为 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 。

实施例 11

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S2 中，将钠盐 NaHCO_3 替换为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 。

5 **实施例 12**

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S2 中， Nb_2O_5 纳米粉末的质量是 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体质量的 0.1%。

实施例 13

10 本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S2 中， Nb_2O_5 纳米粉末的质量是 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体质量的 0.5%。

实施例 14

15 本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S2 中，将掺杂剂 Nb_2O_5 纳米粉末替换为 Co_3O_4 纳米粉末。

实施例 15

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

20 S2 中，将掺杂剂 Nb_2O_5 纳米粉末替换为 WO_3 纳米粉末。

实施例 16

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S2 中，将掺杂剂 Nb_2O_5 纳米粉末替换为 La_2O_3 纳米粉末。

25 **实施例 17**

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S3 中，一烧产物置于氨水溶液中碱洗 60min。

实施例 18

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S3 中，氨水溶液浓度为 0.5mol/L。

5 **实施例 19**

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S4 中， AlF_3 纳米粉末的质量为烘干产物质量的 0.1%。

实施例 20

10 本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S4 中， AlF_3 纳米粉末的质量为烘干产物质量的 0.3%。

实施例 21

15 本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S4 中，将氟化物 AlF_3 纳米粉末替换为 ZrF_4 纳米粉末。

实施例 22

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

20 S4 中，将氟化物 AlF_3 纳米粉末替换为 CaF_2 纳米粉末。

实施例 23

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S4 中，烧结时间为 10h。

25 **实施例 24**

本实施例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S4 中，烧结时间为烧结温度为 800°C 。

对比例 1

本对比例提供一种双层包覆富锂锰基正极材料的制备方法，包括以下具体步骤：

S1：以一定化学计量数之比（Ni 元素和 Mn 元素的摩尔比为 35:65）的 NiSO_4 和 MnSO_4 为镍源和锰源，以 NH_4OH 为络合剂，以 NaOH 为沉淀剂，通过共沉淀法制备 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体。

S2：将 S1 得到的 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体与 Li_2CO_3 和 Nb_2O_5 纳米粉末混合均匀，其中混合物中，锂元素与镍锰元素之和的摩尔比为 1.35：1； Nb_2O_5 纳米粉末的质量是 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体质量的 0.3%。混合均匀后置于氧气气氛中，在 900°C 烧结 15 h，烧结完成后冷却至室温得到一烧产物。

S3：将 S2 得到的一烧产物置于 1mol/L 的氨水溶液中碱洗 30min，碱洗产物通过抽滤、去离子水洗涤，洗涤至滤水 pH 值呈中性，然后在 80°C 烘箱中烘烤 12h，得到烘干产物；

S4：将 S3 得到的烘干产物与 AlF_3 纳米粉末混合均匀，其中 AlF_3 纳米粉末的质量为烘干产物质量的 0.2%；然后置于氧气气氛中，在 450°C 烧结 8h，冷却至室温得到成品材料，即本对比例的双层包覆富锂锰基正极材料。

即对比例 1 与实施例 1 的区别在于 S2 中未加入钠盐。

对比例 2

本对比例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S2 中，将钠盐 NaHCO_3 替换为高熔点的 Na_2CO_3 。

对比例 3

本对比例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S2 中，将钠盐 NaHCO_3 替换为 Na_2SO_3 。

对比例 4

本对比例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，包括以下具体步骤：

S1：以一定化学计量数之比（Ni 元素和 Mn 元素的摩尔比为 35:65）的 NiSO_4 和 MnSO_4 为镍源和锰源，以 NH_4OH 为络合剂，以 NaOH 为沉淀剂，通过共沉淀法制备 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体。

S2：将 S1 得到的 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体与 Li_2CO_3 和 NaHCO_3 混合均匀，其中混合物

中，锂钠元素之和与镍锰元素之和的摩尔比为 1.35:1；钠元素与锂钠元素之和的摩尔比为 0.1:1。混合均匀后置于氧气气氛中，在 900°C 烧结 15 h，烧结完成后冷却至室温得到一烧产物。

- S3: 将 S2 得到的一烧产物置于 1mol/L 的氨水溶液中碱洗 30min，碱洗产物通过抽滤、
5 去离子水洗涤，洗涤至滤水 pH 值呈中性，然后在 80°C 烘箱中烘烤 12h，得到烘干产物；

S4: 将 S3 得到的烘干产物与 AlF_3 纳米粉末混合均匀，其中 AlF_3 纳米粉末的质量为烘干产物质量的 0.2%；然后置于氧气气氛中，在 450°C 烧结 8h，冷却至室温得到成品材料，即本对比例的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料。

即对比例 4 与实施例 1 的区别在于 S2 中未加入掺杂剂。

10 对比例 5

本对比例提供一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其制备方法与实施例 1 的区别在于：

S2 中，将掺杂剂 Nb_2O_5 纳米粉末替换为 MgO 纳米粉末。

对比例 6

- 15 本对比例提供一种锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，包括以下具体步骤：

S1: 以一定化学计量数之比（Ni 元素和 Mn 元素的摩尔比为 35:65）的 NiSO_4 和 MnSO_4 为镍源和锰源，以 NH_4OH 为络合剂，以 NaOH 为沉淀剂，通过共沉淀法制备 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体。

- S2: 将 S1 得到的 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体与 Li_2CO_3 、 NaHCO_3 、 Nb_2O_5 纳米粉末混合均
20 匀，其中混合物中，锂钠元素之和与镍锰元素之和的摩尔比为 1.35:1；钠元素与锂钠元素之和的摩尔比 0.1:1； Nb_2O_5 纳米粉末的质量是 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体质量的 0.3%。混合均匀后置于氧气气氛中，在 900°C 烧结 15 h，烧结完成后冷却至室温得到一烧产物。

- S3: 将 S2 得到的一烧产物与 AlF_3 纳米粉末混合均匀，其中 AlF_3 纳米粉末的质量为烘干产物质量的 0.2%；然后置于氧气气氛中，在 450°C 烧结 8h，冷却至室温得到成品材料，即
25 本对比例的锂钠复合富锂锰基正极材料。

即对比例 6 与实施例 1 的区别在于无氨水反应工序，即未进行实施例 1 的 S3。

对比例 7

本对比例提供一种锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，包括以下具体步骤：

- S1: 以一定化学计量数之比（Ni 元素和 Mn 元素的摩尔比为 35:65）的 NiSO_4 和 MnSO_4
30 为镍源和锰源，以 NH_4OH 为络合剂，以 NaOH 为沉淀剂，通过共沉淀法制备 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$

前驱体。

S2：将 S1 得到的 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体与 Li_2CO_3 、 NaHCO_3 、 Nb_2O_5 纳米粉末混合均匀，其中混合物中，锂钠元素之和与镍锰元素之和的摩尔比为 1.35：1；钠元素与锂钠元素之和的摩尔比 0.1：1； Nb_2O_5 纳米粉末的质量是 $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 前驱体质量的 0.3%。混合均匀后置于氧气气氛中，在 900℃烧结 15 h，烧结完成后冷却至室温得到一烧产物。

S3：将 S2 得到的一烧产物置于 1mol/L 的氨水溶液中碱洗 30min，碱洗产物通过抽滤、去离子水洗涤，洗涤至滤水 pH 值呈中性，然后在 80℃烘箱中烘烤 12h，得到烘干产物；

S4：将 S3 得到的烘干产物置于氧气气氛中，在 450℃烧结 8h，冷却至室温得到成品材料，即本对比例的锂钠复合富锂锰基正极材料。

10 即对比例 7 与实施例 1 的区别在于无氟化物包覆。

测试

(1) 分别对实施例 1-16、以及对比例 1-7 的一烧产物进行残余碱离子含量的测试，具体数据由电位滴定仪测试得到。结果请参阅表 1：

表 1

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8
残余碱离子含量 (%)	0.2674	0.2785	0.2486	0.2532	0.2821	0.3115	0.2643	0.2712
实施例	9	10	11	12	13	14	15	16
残余碱离子含量 (%)	0.2685	0.2638	0.2698	0.2757	0.2432	0.2733	0.2685	0.2865
实施例	17	18	19	20	21	22	23	24
残余碱离子含量 (%)	0.2674	0.2674	0.2674	0.2674	0.2674	0.2674	0.2674	0.2674
对比例	1	2	3	4	5	6	7	
残余碱离子含量 (%)	0.1345	0.3684	0.3289	0.3345	0.3285	0.2674	0.2674	

15 由实施例 1、2、3、4、5、6、12、13 及其表 1 中的数据可知，镍锰氢氧化物前驱体中镍含量增加、一烧温度降低、锂钠配比提升、钠占比提升、掺杂剂量降低均会导致一烧产物的残余碱离子含量上升。

相较于实施例 1、7、8、9、10、11 中采用低熔点的钠盐，对比例 2 和 3 中采用的高熔点的钠盐会导致一烧产物的残余碱离子含量显著上升。

20 实施例 1、14、15、16 和对比例 4 和 5 数据显示 S2 中未添加或未添加合适的掺杂剂会

显著提升一烧产物的残余碱离子含量。

(2) 分别对实施例 1-24、以及对比例 1-7 的成品进行残余碱离子含量的测试。结果请参阅表 2:

表 2

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8
残余碱离子含量 (%)	0.0435	0.0486	0.0389	0.0398	0.0499	0.0512	0.0421	0.0456
实施例	9	10	11	12	13	14	15	16
残余碱离子含量 (%)	0.0442	0.0421	0.0448	0.0462	0.0413	0.0444	0.0439	0.0465
实施例	17	18	19	20	21	22	23	24
残余碱离子含量 (%)	0.0462	0.0441	0.0459	0.0382	0.0448	0.0427	0.0463	0.0418
对比例	1	2	3	4	5	6	7	
残余碱离子含量 (%)	0.0321	0.0475	0.0465	0.0456	0.0449	0.2456	0.0689	

5 由表 2 数据可知，将一烧产物置于氨水溶液中反应一段时间并经过氟化物包覆二烧后，成品表面残余碱离子含量显著降低。

(3) 电化学性能测试

10 分别将实施例 1-24 与对比例 1-7 制备的成品即正极材料进行电化学性能测试，电化学性能测试使用纽扣电池。工作电极是将活性物质、导电碳、聚偏氟乙烯按质量比为 95:2:3 在去离子水中混合均匀后涂覆于铜箔上制得，对电极使用钠箔。电解液为 1mol/L 的 NaClO₄ 溶于 EC/DEC (体积比为 1:1) 混合溶剂中并添加 3wt%LiDFOB，隔膜采用 PP/PE/PP 复合膜。扣式电池的组装在氧气和水含量均低于 1ppm 的手套箱中进行。电池的电化学性能测试在电化学工作站上进行。测试电压为 2.3-4.55V，电流密度为 1/3C。测试结果请参阅表 3

表 3

实施例	1	2	3	4	5	6	7	8
首次放电比容量 (mAh/g)	223	212	218	215	220	216	226	220
首次库伦效率 (%)	90.2	88.2	89.7	91.2	89.2	90.8	89.1	90
实施例	9	10	11	12	13	14	15	16

首次放电比容量 (mAh/g)	219	225	217	210	225	227	220	226
首次库伦效率 (%)	90.5	88.9	89.5	88.6	89.3	89.2	90.4	88.7
实施例	17	18	19	20	21	22	23	24
首次放电比容量 (mAh/g)	218	220	226	218	219	225	220	218
首次库伦效率 (%)	89.3	89.5	89.1	90.8	90.5	88.8	90.8	89.4
对比例	1	2	3	4	5	6	7	
首次放电比容量 (mAh/g)	208	165	132	186	191	124	176	
首次库伦效率 (%)	85.5	82.1	78.8	86.2	87.1	71.1	83.6	

表 3 中，实施例 1 和 2 的数据显示，在制备双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的过程中，提高镍锰氢氧化物前驱体中镍的含量，会降低材料的首次可逆比容量和首次库伦效率。实施例 1、3、4、5、6、23、24 的数据显示，在制备双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的过程中，一烧温度（即 S2 中的烧结温度）、锂配比、钠占比、二烧温度（即 S4 中的烧结温度）均会对成品材料的性能产生影响。实施例 1、7、8、9、10、11 与对比例 1、2、3 的数据显示，一烧过程（即 S2）中不加入钠盐或加入高熔点钠盐的获得的成品材料的首次可逆比容量均低于本公开一烧过程中（即 S2）加入低熔点钠盐获得的成品材料的首次可逆比容量。实施例 1、12、13、14、15、16 与对比例 4 和 5 的数据显示，一烧过程（即 S2）中未添加或未添加合适的掺杂剂会显著降低成品材料的首次可逆比容量。实施例 1、17、18 与对比例 6 的数据显示，一烧产物未在氨水溶液中碱洗反应，其获得的成品材料的首次可逆比容量低于本公开的碱洗反应后成品材料的首次可逆比容量。实施例 1、19、20、21、22 与对比例 7 的数据显示，本公开的材料经过氟化物包覆后可显著提升成品材料的首次放电比容量和首次库伦效率。

另外请参阅图 1，本公开所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，制备得到的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料中，由内到外分别为锂钠复合富锂锰基材料、尖晶石相包覆层，氟化物包覆层。请参阅图 2-图 7，本公开实施例制备的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料，其形貌好，颗粒大；形成的尖晶石相和氟化物双层包覆，提高材料的电化学性能；尖晶石相能为 Li⁺的迁移提供三维通道，改善材料界面动力学性能，而氟化物包覆可降低氧的不可逆损失，最终达到提升材料性能的目的。

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

此而理解为对发明专利范围的限制。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，则本公开也意图包含这些改动和变形。

权利要求书

1. 一种双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于：包括以下步骤：
S1：利用共沉淀法制备镍锰氢氧化物前驱体；
S2：将 S1 得到的镍锰氢氧化物前驱体，与锂盐、钠盐、掺杂剂混合均匀后进行烧结，
5 得到一烧产物；
S3：将 S2 得到的一烧产物置于氨水溶液中反应，然后抽滤、洗涤、烘干，得到烘干产物；
S4：将 S3 得到的烘干产物与氟化物混合均匀后进行烧结，得到所述双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料。
- 10 2. 根据权利要求 1 所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于：S1 中的镍锰氢氧化物前驱体为 $Ni_xMn_{1-x}(OH)_2$ ，其中 $0.35 \leq x \leq 0.4$ 。
3. 根据权利要求 1 所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于：S2 中的锂盐为 Li_2CO_3 。
4. 根据权利要求 1 所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在
15 于：S2 中的钠盐为 $NaHCO_3$ 、 $NaCOOH$ 、 CH_3COONa 、 CH_3CH_2COONa 、 $Na_2C_2O_4$ 、 $C_6H_5Na_3O_7$ 中的一种。
5. 根据权利要求 1 所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于：S2 中的掺杂剂为 Nb_2O_5 纳米粉末、 Co_3O_4 纳米粉末、 WO_3 纳米粉末、 La_2O_3 纳米粉末中的一种。
- 20 6. 根据权利要求 1 所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于：S2 中，锂钠元素之和与镍锰元素之和的摩尔比为 1.3~1.4:1。
7. 根据权利要求 1 所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于：S2 中，钠元素与锂钠元素之和的摩尔比为 0.1~0.15:1。
8. 根据权利要求 1 所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在
25 于：S2 中，掺杂剂的质量是镍锰氢氧化物前驱体质量的 0.3%~0.5%。
9. 根据权利要求 1 所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于：S2 中的烧结在氧气气氛中进行，烧结温度为 900-1000°C，烧结时间为 15-20h。
10. 根据权利要求 1 所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于：S3 中氨水溶液的浓度为 0.5~1 mol/L，反应时间为 30~60min。
- 30 11. 根据权利要求 1 所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在

于：S3 中，采用去离子水洗涤至滤水 pH 值呈中性。

12. 根据权利要求 1 所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于：S3 中的烘干温度为 60~80°C，时间为 12~24h。

13. 根据权利要求 1 所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于：S4 中的氟化物为 AlF_3 纳米粉末、 ZrF_4 纳米粉末、 CaF_2 纳米粉末中的一种。

14. 根据权利要求 1 所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于：S4 中，氟化物的质量为烘干产物质量的 0.1%~0.3%。

15. 根据权利要求 1 所述的双层包覆锂钠复合富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于：S4 中的烧结在氧气气氛中进行，烧结温度为 600-800°C，烧结时间为 8-10h。

10

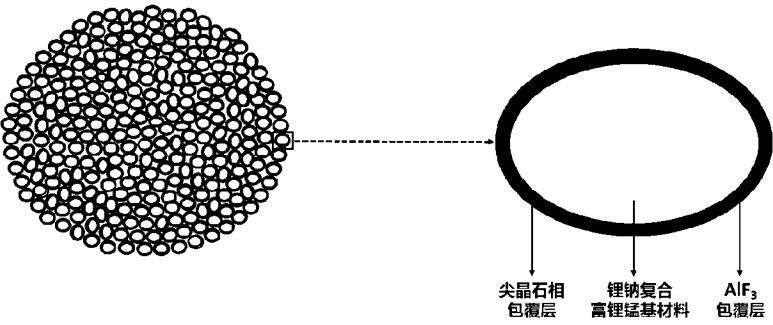


图 1

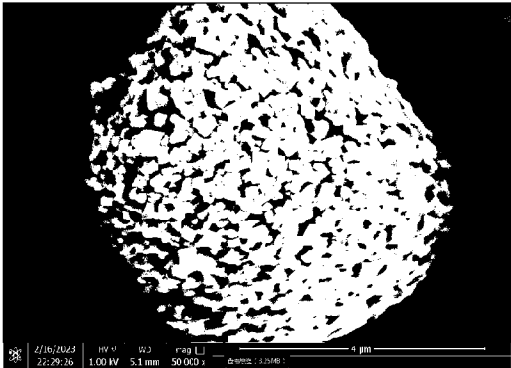


图 2

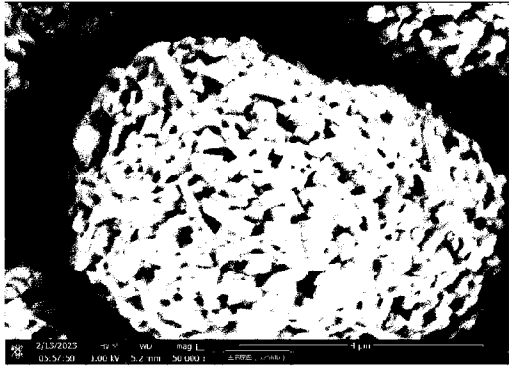


图 3

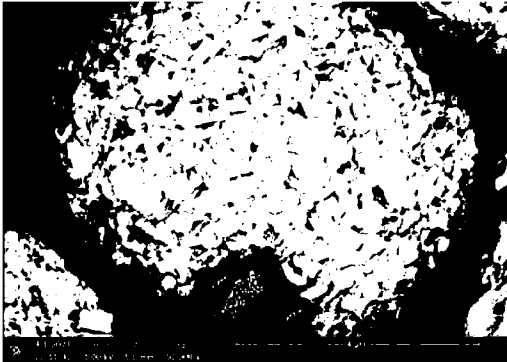


图 4

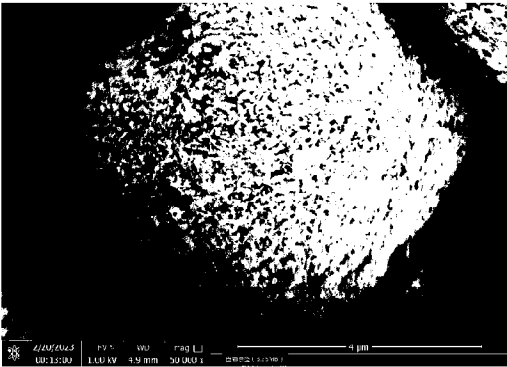


图 5

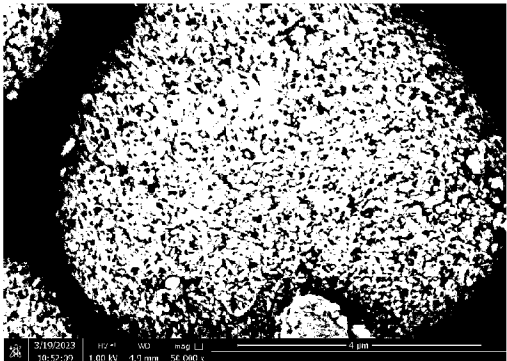


图 6

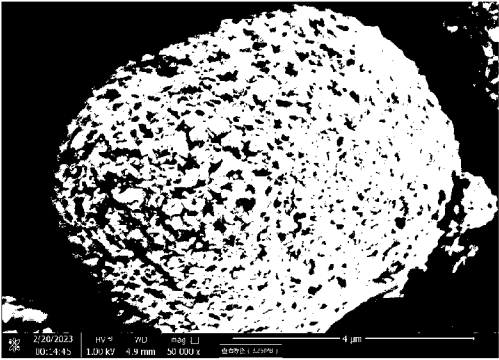


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/107204

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/04(2006.01)i; H01M4/36(2006.01)i; H01M4/505(2010.01)i; H01M4/525(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)

IPC: H01M 4/-

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, VCN, VEN, WPABS, DWPI, ENTXT, CNKI, ISI, STN: 邦普循环科技, 镍锰氢氧化物, $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{OH})_2$, 氨水, 锂盐, 钠盐, 掺杂剂, 氟化物, NDCT, BANGPU CIRCULATION TECHNOLOGY, nickel manganese hydroxide, aqua ammonia, lithium salt, sodium salt, dopant, fluoride**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111056578 A (QINGDAO INSTITUTE OF BIOENERGY AND BIOPROCESS TECHNOLOGY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 24 April 2020 (2020-04-24) description, paragraphs 9-12	1-15
A	CN 112786877 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 11 May 2021 (2021-05-11) description, paragraphs 5-15	1-15
A	CN 115417464 A (GUILIN UNIVERSITY OF ELECTRONIC TECHNOLOGY) 02 December 2022 (2022-12-02) description, paragraphs 4-48	1-15
A	CN 110797527 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY et al.) 14 February 2020 (2020-02-14) entire document	1-15
A	CN 112701273 A (CHINA AUTOMOTIVE BATTERY RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 23 April 2021 (2021-04-23) 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

07 December 2023

Date of mailing of the international search report

14 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/CN2023/107204

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 113044890 A (JIANGNAN UNIVERSITY) 29 June 2021 (2021-06-29) entire document	1-15
A	CN 116177624 A (HEFEI UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 30 May 2023 (2023-05-30) entire document	1-15
A	JP H08315822 A (JAPAN ENERGY CORP.) 29 November 1996 (1996-11-29) entire document	1-15
A	WO 2022206071 A1 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 06 October 2022 (2022-10-06) entire document	1-15
A	WO 2022206465 A1 (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 October 2022 (2022-10-06) entire document	1-15
A	Fu Zhou et al. "Coprecipitation Synthesis of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{OH})_2$ Mixed Hydroxides" <i>Chemistry of Materials</i> , Vol. 22, No. 3, 04 November 2009 (2009-11-04), pages 1015-1021	1-15
A	Feng Tian et al. "Investigation of Structure And Cycling Performance of Nb ⁵⁺ Doped High-Nickel Ternary Cathode Materials" <i>Solid State Ionics</i> , Vol. 359, 17 December 2020 (2020-12-17), pages 1-9	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/107204

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111056578	A	24 April 2020	None			
CN	112786877	A	11 May 2021	None			
CN	115417464	A	02 December 2022	None			
CN	110797527	A	14 February 2020	None			
CN	112701273	A	23 April 2021	None			
CN	113044890	A	29 June 2021	None			
CN	116177624	A	30 May 2023	None			
JP	H08315822	A	29 November 1996	JP	3425006	B2	07 July 2003
WO	2022206071	A1	06 October 2022	HU	2200275	A1	28 January 2023
				GB	202310086	D0	16 August 2023
				GB	2618689	A	15 November 2023
WO	2022206465	A1	06 October 2022	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/107204

A. 主题的分类

H01M4/04(2006.01)i; H01M4/36(2006.01)i; H01M4/505(2010.01)i; H01M4/525(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)

IPC: H01M 4/-

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, VCN, VEN, WPABS, DWPI, ENTXT, CNKI, ISI, STN: 邦普循环科技, 镍锰氢氧化物, NixMn1-x(OH)2, 氨水, 锂盐, 钠盐, 掺杂剂, 氟化物, NDCT, BANGPU CIRCULATION TECHNOLOGY, nickel manganese hydroxide, aqua ammonia, lithium salt, sodium salt, dopant, fluoride

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 111056578 A (中国科学院青岛生物能源与过程研究所) 2020年4月24日 (2020 - 04 - 24) 说明书第9-12段	1-15
A	CN 112786877 A (昆明理工大学) 2021年5月11日 (2021 - 05 - 11) 说明书第5-15段	1-15
A	CN 115417464 A (桂林电子科技大学) 2022年12月2日 (2022 - 12 - 02) 说明书第4-48段	1-15
A	CN 110797527 A (昆明理工大学 等) 2020年2月14日 (2020 - 02 - 14) 全文	1-15
A	CN 112701273 A (国联汽车动力电池研究院有限责任公司) 2021年4月23日 (2021 - 04 - 23) 全文	1-15
A	CN 113044890 A (江汉大学) 2021年6月29日 (2021 - 06 - 29) 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12月7日

国际检索报告邮寄日期

2023年12月14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

受权官员

许喆

电话号码 (+86) 010-53962201

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

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 116177624 A (合肥工业大学) 2023年5月30日 (2023 - 05 - 30) 全文	1-15
A	JP H08315822 A (JAPAN ENERGY CORP.) 1996年11月29日 (1996 - 11 - 29) 全文	1-15
A	WO 2022206071 A1 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. 等) 2022年10月6日 (2022 - 10 - 06) 全文	1-15
A	WO 2022206465 A1 (SVOLT ENERGY TECH. CO., LTD.) 2022年10月6日 (2022 - 10 - 06) 全文	1-15
A	Fu Zhou 等. "Coprecipitation Synthesis of $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x}(\text{OH})_2$ Mixed Hydroxides" CHEMISTRY OF MATERIALS, 第22卷, 第3期, 2009年11月4日 (2009 - 11 - 04), 第1015 - 1021页	1-15
A	Feng Tian 等. "Investigation of structure and cycling performance of Nb5+ doped high-nickel ternary cathode materials" SOLID STATE IONICS, 第359卷, 2020年12月17日 (2020 - 12 - 17), 第1-9页	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/107204

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	111056578	A	2020年4月24日	无	
CN	112786877	A	2021年5月11日	无	
CN	115417464	A	2022年12月2日	无	
CN	110797527	A	2020年2月14日	无	
CN	112701273	A	2021年4月23日	无	
CN	113044890	A	2021年6月29日	无	
CN	116177624	A	2023年5月30日	无	
JP	H08315822	A	1996年11月29日	JP 3425006 B2	2003年7月7日
WO	2022206071	A1	2022年10月6日	HU 2200275 A1	2023年1月28日
				GB 202310086 D0	2023年8月16日
				GB 2618689 A	2023年11月15日
WO	2022206465	A1	2022年10月6日	无	