

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2025 年 2 月 20 日 (20.02.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/035488 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/0525 (2010.01) **H01M 10/0562** (2010.01)
H01M 10/058 (2010.01) **H01M 50/449** (2021.01)
H01M 10/42 (2006.01) **H01M 4/13** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/114585

(22) 国际申请日: 2023 年 8 月 24 日 (24.08.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202311032716.5 2023年8月16日 (16.08.2023) CN

(71) 申请人: 松山湖材料实验室 (**SONGSHAN LAKE MATERIALS LABORATORY**) [CN/CN]; 中国广东省东莞市大朗镇屏东路333号, Guangdong 523000 (CN)。中国科学院物理研究所 (**INSTITUTE OF PHYSICS, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES**) [CN/CN]; 中国北京市海淀区中关村南三街8号, Beijing 100190 (CN)。

(72) 发明人: 金周 (**JIN, Zhou**); 中国广东省东莞市大朗镇屏东路333号, Guangdong 523000 (CN)。黄学杰 (**HUANG, Xuejie**); 中国广东省东莞市大朗镇屏东路333号, Guangdong 523000 (CN)。闫勇 (**YAN, Yong**); 中国广东省东莞市大朗镇屏东路333号, Guangdong 523000 (CN)。詹元杰 (**ZHAN, Yuanjie**); 中国广东省东莞市大朗镇屏东路333号, Guangdong 523000 (CN)。马晓威 (**MA, Xiaowei**); 中国广东省东莞市大朗镇屏东路333号, Guangdong 523000 (CN)。胡保平 (**HU,**

Baoping); 中国广东省东莞市大朗镇屏东路333号, Guangdong 523000 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (**SCIHEAD IP LAW FIRM**); 中国广东省广州市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (CN)。

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

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

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE SHEET, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种正极极片及其制备方法与应用

(57) **Abstract:** The present invention belongs to the technical field of lithium battery energy storage. Provided are a positive electrode sheet, and a preparation method therefor and the use thereof. In the positive electrode sheet, besides a conventional current collector and a conventional active material layer, a lithium-supplementing layer and an isolating layer are further introduced among the structures thereof according to a specific sequence; therefore, lithium can be effectively supplemented and a stable SEI layer can be formed after a product, an electrolyte and a negative electrode sheet are assembled into a lithium battery energy storage device, active materials can be prevented from reacting with a lithium-supplementing agent or a lithium-supplementing product thereof in the lithium-supplementing layer, and the electrochemical performance of the product is good. A construction method for the positive electrode sheet is simple, and industrial large-scale production can be achieved.

(57) 摘要: 一种正极极片及其制备方法与应用, 属于锂电储能技术领域。所述正极极片除了常规的集流体和活性物质层外, 还在结构间按照特定顺序引入了补锂层和隔离层, 不仅可以使得产品在与电解液、负极极片组装成锂电储能器件后能够有效补锂并形成稳定的SEI层, 同时能够避免活性物质与补锂层中的补锂剂或其补锂产物发生反应, 产品的电化学性能优异。所述正极极片构建方法简单, 可实现工业化规模生产。

WO 2025/035488 A1

一种正积极片及其制备方法与应用

技术领域

本发明涉及锂电储能技术领域，具体涉及一种正积极片及其制备方法与应用。

背景技术

锂电储能器件由于在首次充放电循环过程中会在负极界面生成一层固态电解质界面（SEI）膜，导致一部分活性锂失活并且造成不可逆的容量损失，因此，一般需要对所述器件进行补锂。现有常见的补锂工艺是在器件的正积极片制备时在活性物质层中加入一定的含锂化合物，其会在器件充放电过程中补充一定量的锂离子。

然而，含锂化合物空气稳定性差，容易因暴露在空气中与空气中的水分和二氧化碳接触而反应变质，甚至会直接影响到正积极片中的活性物质，最终不仅无法实现预期的补锂功效，甚至还会导致锂电储能器件的电化学性能显著降低。

发明内容

基于现有技术存在的缺陷，本发明的目的在于提供了一种正积极片，该产品除了常规的集流体和活性物质层外，还在结构间按照特定顺序引入了补锂层和隔离层，不仅可以使得产品在与电解液、负积极片组装成锂电储能器件后能够有效补锂并形成稳定的 SEI 层，同时能够避免活性物质与补锂层中的补锂剂或其补锂产物发生反应，产品的电化学性能优异。

为了达到上述目的，本发明采取的技术方案为：

一种正积极片，包括依次排列层叠的集流体、活性物质层、隔离层以及正极补锂层；

所述隔离层包括导电剂、固态电解质、聚阴离子磷酸盐中的至少一种；

所述正极补锂层中含有含锂化合物及还原剂。

现有工艺中，为了对正积极片进行补锂，常常在活性物质层中加入补锂剂，

但这类方法经过人们验证发现其效果并不理想，皆因补锂剂虽然能够有效为活性物质层提供额外的锂离子，但活性物质依然会和电解液直接接触并迅速生产SEI膜，因此最终的锂电储能器件的锂离子传导效率依然被SEI膜的生成情况所牵制，同时补锂剂本身也会和电解液甚至是活性物质发生反应，尤其是产生的一些诸如氧气等产物，可能导致活性物质发生氧化，最终不仅无法达到有效的补锂效果，甚至可能使得锂电储能器件的容量及循环性能迅速衰减。因此，在本发明技术方案中，所述正积极片采用集流体-活性物质层-隔离层-正极补锂层的结构分布，在应用于锂电储能器件时，活性物质层和正极补锂层在集流体作用下实现电子导通，充电过程中，活性物质层中的活性材料和正极补锂层中的含锂化合物均发生脱锂，从而实现补锂，此时正极补锂层会产生一定的残余物质，协同隔离层共同阻止活性物质层与电解液直接接触，因此正极表面的SEI膜的稳定性更高，锂电储能器件的循环稳定性更好；另一方面，位于活性物质层和正极补锂层的隔离层中包含导电剂、固态电解质、聚阴离子磷酸盐中的至少一种，对于正积极片的离子/电子的传导效率有显著提升，而最主要的是，该隔离层能够有效阻止活性物质层和正极补锂层间的直接接触，正极补锂层中的含锂化合物及还原剂均不会和活性物质发生副反应，同时也可以阻止正极补锂层在补锂时产生的反应产物与活性物质发生反应。在此基础下，正极补锂层中的还原剂可以充分地降低含锂化合物在补锂过程中的电位，从而进一步提升其补锂性能，而无需担心过分反应影响到活性物质层原本的脱嵌锂效率。

优选地，所述活性物质层包括正极活性物质，所述正极活性物质为掺杂或未掺杂材料，包括钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、三元正极材料、镍锰酸锂、富锂材料中的至少一种。

本发明所述正积极片对于各类现有常见的活性材料正极体系均可适用，主要原因便在于本发明技术方案不仅将补锂成分和活性材料以不同层的形式分离开来，同时还在两层之间设置隔离层，无论活性材料的锂脱嵌速率如何，均不会影响正极补锂层的补锂效率。

更优选地，所述活性物质层还含有导电剂和粘结剂。

优选地，所述导电剂为导电炭黑、碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维中的至少一种；所述固态电解质为氧化物固态电解质、氯化物固态电解质、聚合物固态电解质中的至少一种；所述聚阴离子磷酸盐为磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）、磷酸锰

锂 (LiMnPO_4)、磷酸锰铁锂 ($\text{LiMn}_x\text{Fe}_{1-x}\text{PO}_4$, 其中 $0 < x < 1$)、磷酸钒锂 ($\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)、磷酸钴锂 (LiCoPO_4)、磷酸镍锂 (LiNiPO_4) 中的至少一种。

更优选地, 所述隔离层包括导电剂和固态电解质;

更优选地, 所述导电剂为碳纳米管, 所述固态电解质为 LATP (钠离子导体 (NaSICON) 结构磷酸铝钛锂) 固态电解质;

更优选地, 所述隔离层包括碳纳米管和 LATP 固态电解质, 两者的质量比为 (1:9) ~ (4:6)。

发明人发现, 在正极极片补锂及循环过程中, 隔离层中的导电剂、固态电解质以及聚阴离子磷酸盐单独使用时均可以有效提升正极极片的锂离子/电子传导速率, 而当导电剂和固态电解质的种类选择不同, 产品应用在锂电储能器件时的充放电容量及循环稳定性也有所差异, 当导电剂选择碳纳米管, 固态电解质选择 LATP 固态电解质时, 正极极片的电化学性能更优, 尤其是两者结合并以上述优选配比复配时, 产品可展现出最优的电化学活性。

优选地, 所述固态电解质包含包覆后的固态电解质。

需要说明的是, 本发明所述隔离层中导电剂和固态电解质在混合使用时, 两者可以是粉末状混合结构的, 也可以是以结合层形式存在的, 即所述隔离层中导电剂可以以层状形式或粉末形式存在, 而固态电解质可以以层状形式结合在导电剂表面, 也可以以粉末形式结合在导电剂表面, 两者的位置互换情况同理。本领域技术人员应当知悉该结合形式实际与两者的常规原有形态相关, 上述结合形式的差异并不影响产品的最终性能。

优选地, 所述隔离层还包括粘结剂。

优选地, 所述含锂化合物为 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{O}_c$, 其中 $a=1\sim 12$, M 为 Ni、Cu、Mo、V、Ru、Mn、Si、Nb、Ti、Fe、Ta、Re、Co、W、Zr、Bi、Sn、Ce 中的至少一种, $b=0\sim 2$, $c=0\sim 11$;

更优选地, 所述含锂化合物为 LiO_2 、 Li_2O 、 Li_2O_2 、 Li_2NiO_2 、 Li_2CuO_2 、 Li_2MoO_3 、 Li_2VO_3 、 Li_2RuO_3 、 Li_2MnO_3 、 Li_2SiO_3 、 $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ 、 Li_3VO_4 、 Li_3NbO_4 、 Li_3RuO_4 、 Li_3PO_4 、 Li_4SiO_4 、 Li_4TiO_4 、 Li_5FeO_4 、 Li_5NbO_5 、 Li_5TaO_5 、 Li_5ReO_6 、 Li_6CoO_4 、 Li_6MnO_4 、 Li_6NiO_4 、 Li_6WO_6 、 $\text{Li}_6\text{Zr}_2\text{O}_7$ 、 Li_7NbO_6 、 Li_7VO_6 、 Li_7BiO_6 、 Li_7TaO_6 、 Li_8ZrO_6 、 Li_8SnO_6 、 Li_8SiO_6 、 Li_8CeO_6 、 Li_8MoO_6 、 Li_8MnO_6 、 $\text{Li}_8\text{Nb}_2\text{O}_9$ 、 $\text{Li}_{12}\text{Nb}_2\text{O}_{11}$ 中的至少一种。

优选地，所述还原剂为硼化物、硫化物、磷化物、还原性单质中的至少一种；

更优选地，所述硼化物为硼化钴、硼化钼、硼化钙、硼化铝、硼化镁、硼化钛、硼化锆、硼化硅、硼化镧中的至少一种；所述硫化物为硫化钠、硫化铁、硫化钴、硫化钼、硫化钨、硫化钛、硫化镁、硫化钙、硫化铜、硫化镧、硫化锌、硫化锡、硫化镍、硫化硅中的至少一种；所述磷化物为磷化铁、磷化硼、磷化镍、磷化钠、磷化锌中的至少一种；所述还原性单质为单质硫、单质磷、单质硼、单质硅、单质铝、单质锗、单质砷、单质碘、单质钒、单质锰、单质铁、单质钴、单质镍、单质锡中的至少一种。

优选地，所述正极补锂层还含有导电剂和粘结剂。

优选地，所述正极活性物质为三元正极材料和/或镍锰酸锂正极材料；所述正极补锂层含有 Li_4SiO_4 及单质硫。

优选地，所述正极补锂层还可以加入磷酸盐正极材料或电解质。

更优选地，所述正极补锂层中，包括以下重量份的组分：含锂化合物与导电剂 80~96 份、导电剂 2~10 份以及粘结剂 2~10 份。

需要说明的是，除本发明所限定的隔离层外，其余层所涉及的导电剂并没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际情况选择自制或市售的导电剂种类，包括但不限于乙炔黑、炭黑、碳纤维、碳纳米管、科琴黑等；所述各层中使用的粘结剂也可以根据实际情况选择自制或市售的种类，包括但不限于聚乙烯吡咯烷酮、聚偏氟乙烯、聚环氧乙烷、聚四氟乙烯、羧甲基纤维素、苯乙烯与丁二烯的共聚物等。

优选地，所述正积极片中，活性物质层的厚度为 20~300 μm 、隔离层的厚度为 0.5~20 μm ，正极补锂层的厚度为 1~50 μm 。

根据实际需求，本领域技术人员可以在正积极片中设置不同厚度的结构层以用于不同正极活性材料、电解液体系的锂电储能器件。

优选地，所述集流体为铝箔。

本发明的另一目的在于提供所述正积极片的制备方法，包括以下步骤：

在集流体上构建活性物质层；

在活性物质层上构建隔离层；

在隔离层上构建正极补锂层。

优选地，所述活性物质层采用涂覆、浸蘸、喷涂、复合膜和/或干法电极方式辊压、压制和/或黏合方式构建在集流体上。

优选地，所述隔离层采用涂覆、浸蘸、喷涂、复合膜和/或干法电极方式辊压、压制和/或黏合方式构建在活性物质层上。

优选地，所述正极补锂层采用涂覆、浸蘸、喷涂、复合膜和/或干法电极方式辊压、压制和/或黏合方式构建在隔离层上。

本发明的另一目的在于提供一种二次电池，包括本发明所述正积极片、隔膜以及负积极片。

本发明所述正积极片应用于二次电池中时，产品中的活性锂含量有效得到补充，同时正积极片中的活性物质不会受到补锂材料的影响，在首次充放电后，不仅可形成稳定的 SEI 膜，同时二次电池的能量密度因为补锂作用而得到有效提升，所述二次电池具有高比容量、高倍率性能和高循环稳定性的特点。

需要说明的是，二次电池中负积极片、隔膜均可采用本领域常规的材料；二次电池的制备方法可以为本领域常规的制备方法。

本发明的再一目的在于提供一种用电装置，包括本发明所述二次电池，所述二次电池作为所述用电装置的供电电源。

本发明的有益效果在于，本发明提供了一种正积极片，该产品除了常规的集流体和活性物质层外，还在结构间按照特定顺序引入了补锂层和隔离层，不仅可以使得产品在与电解液、负积极片组装成锂电储能器件后能够有效补锂并形成稳定的 SEI 层，同时能够避免活性物质与补锂层中的补锂剂或其补锂产物发生反应，产品的电化学性能优异。所述正积极片构建方法简单，可实现工业化规模生产。

具体实施方式

为了更好地说明本发明的目的、技术方案和优点，下面将结合具体实施例及对比例对本发明作进一步说明，其目的在于详细地理解本发明的内容，而不是对本发明的限制。本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本发明的保护范围。本发明实施所涉及的实验试剂及仪器，除非特别说明，均为常用的普通试剂及仪器。

各实施例和对比例中所述碳纳米管为天奈科技生产 LB120-50；

所述石墨烯为先丰纳米生产产品；
所述碳纤维为科路得公司生产产品；
所述固态电解质 LLZO 为赣锋锂业生产产品；
所述固态电解质 LATP 为赣锋锂业生产产品；
所述固态电解质 PEO 为伊诺凯生产产品；

其余未提及的原料助剂，均为市售产品，且各实施例和对比例在平行实验中所使用的所述原料助剂均为同种。

实施例 1~24

本发明所述正积极片及其制备方法的一种实施例，本实施例所述正积极片的制备方法，包括以下步骤：

- (1) 在 12 μm 铝箔上构建的活性物质层，该活性物质层的制备方法为：将市售正极活性材料、导电剂导电炭黑 super P、粘结剂 PVDF 按照质量比 95:2:3 称量，随后加入 NMP 配制浆料，涂覆在铝箔上，随后干燥，得到活性物质层；
- (2) 在活性物质层表面构建的隔离层，该隔离层的制备方法为：将导电剂或固态电解质、粘结剂 PVDF 按照质量比 85:15 称量，随后加入溶剂 NMP 配制浆料，涂覆在活性物质层上，随后干燥，得到隔离层；或者将导电剂与固态电解质、粘结剂 PVDF 按照质量比 90:10 称量，随后加入溶剂 NMP 配制浆料，涂覆在活性物质层上，随后干燥，得到隔离层；
- (3) 在隔离层表面构建正极补锂层，该正极补锂层的制备方法为：将还原剂及含锂化合物、导电剂 SP、粘结剂 PVDF 按照质量比 80:15:15 称量，随后加入 NMP 中配制浆料，涂覆在隔离层上，随后干燥，得到正极补锂层。

各原料的配比及组成如表 1 所示。

表 1

产 品	活性物质层正 极活性材料	活性物 质层厚 度 (μ m)	隔离 层导 电剂	隔离层固态电解质	导电剂 与固态 电解质 比例	隔离 层厚 度 (μ m)	正极补锂层 含锂化合物 及还原剂	正极补 锂层厚 度 (μ m)
实 施 例 1	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	150	导电 炭黑 super P			10	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实 施 例 2	LiCoO ₂	125	导电 炭黑 super P			8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	15

实施例 3	LiNiO ₂	125	导电炭黑 super P			8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	18
实施例 4	NCM811 (镍钴锰酸锂)	125	导电炭黑 super P			8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实施例 5	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	150	导电炭黑 super P			10	Li ₃ FeO ₄ : S (95:5)	20
实施例 6	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	150	碳纳米管			10	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实施例 7	LiNi _{0.5} Mn _{1.5} O ₄	150	导电炭黑 super P	固态电解质 LLZO	1:8	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实施例 8	NCM811 (镍钴锰酸锂)	125	导电炭黑 super P			8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实施例 9	NCM811 (镍钴锰酸锂)	125		固态电解质 LATP		8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实施例 10	NCM811 (镍钴锰酸锂)	125	导电炭黑 super P	固态电解质 LATP	2:8	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实施例 11	NCM811 (镍钴锰酸锂)	125	石墨烯			8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实施例 12	NCM811 (镍钴锰酸锂)	125	石墨烯	固态电解质 LATP	2:8	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实施例 13	NCM811 (镍钴锰酸锂)	125	碳纤维			8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实施例 14	NCM811 (镍钴锰酸锂)	125	碳纤维	固态电解质 LATP	2:8	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实施例 15	NCM811 (镍钴锰酸锂)	125	碳纳米管			8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实施	NCM811 (镍钴锰酸锂)	125	碳纳米管	固态电解质 LATP	2:8	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20

例 16								
实 施 例 17	NCM811 (镍钴 锰酸锂)	125	碳纳 米管	固态电解质 LLZO	2:8	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实 施 例 18	NCM811 (镍钴 锰酸锂)	125	碳纳 米管	固态电解质 Li ₃ InCl ₆	2:8	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实 施 例 19	NCM811 (镍钴 锰酸锂)	125	碳纳 米管	固态电解质 PEO	2:8	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实 施 例 20	NCM811 (镍钴 锰酸锂)	125	碳纳 米管	固态电解质 LATP	1:9	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实 施 例 21	NCM811 (镍钴 锰酸锂)	125	碳纳 米管	固态电解质 LATP	3:7	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实 施 例 22	NCM811 (镍钴 锰酸锂)	125	碳纳 米管	固态电解质 LATP	4:6	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实 施 例 23	NCM811 (镍钴 锰酸锂)	125	碳纳 米管	固态电解质 LATP	5:5	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实 施 例 24	NCM811 (镍钴 锰酸锂)	125	碳纳 米管	固态电解质 LATP	0.5:9.5	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实 施 例 25	NCM811 (镍钴 锰酸锂)	125	碳纳 米管	LiMnPO ₄	2:8	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实 施 例 26	NCM811 (镍钴 锰酸锂)	125	碳纳 米管	LiFePO ₄	2:8	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实 施 例 27	NCM811 (镍钴 锰酸锂)	125	碳纳 米管	LiMn _{0.5} Fe _{0.5} PO ₄	2:8	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实 施 例 28	NCM811 (镍钴 锰酸锂)	125	碳纳 米管	Li ₃ V ₂ (PO ₄) ₃	2:8	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20
实 施 例 29	NCM811 (镍钴 锰酸锂)	125	碳纳 米管	LiCoPO ₄	2:8	8	Li ₄ SiO ₄ : S (95:5)	20

实施例 30	NCM811 (镍钴 锰酸锂)	125	碳纳 米管	LiNiPO_4	2:8	8	Li_4SiO_4 : S (95:5)	20
-----------	--------------------	-----	----------	-------------------	-----	---	---	----

对比例 1

一种正积极片及其制备方法，本实施例所述正积极片的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在 $12\ \mu\text{m}$ 铝箔上构建的正极补锂层，该正极补锂层的制备方法为：将还原剂及含锂化合物、导电剂 SP、粘结剂 PVDF 按照质量比 80:15:15 称量，随后加入溶剂 NMP 中配制浆料，涂覆在铝箔上，随后干燥，得到正极补锂层；

(2) 在正极补锂层表面构建的隔离层，该隔离层的制备方法为：将导电剂、粘结剂 PVDF 按照质量比 85:15 称量，随后加入溶剂 NMP 配制浆料，涂覆在正极补锂层上，随后干燥，得到隔离层；

(3) 在隔离层表面构建活性物质层，该活性物质层的制备方法为：将市售正极活性材料、导电剂导电炭黑 super P、粘结剂 PVDF 按照质量比 95:2:3 称量，随后加入溶剂 NMP 配制浆料，涂覆在隔离层上，随后干燥，得到活性物质层。

各层的厚度与实施例 1 对应层的厚度相同，与实施例 1 的差别基本仅在于，所述正积极片的结构层构建顺序不同。

对比例 2

一种正积极片及其制备方法，本实施例所述正积极片的制备方法，包括以下步骤：

(1) 在 $12\ \mu\text{m}$ 铝箔上构建的活性物质层，该活性物质层的制备方法为：将市售正极活性材料、导电剂导电炭黑 super P、粘结剂 PVDF 按照质量比 95:2:3 称量，随后加入溶剂 NMP 配制浆料，涂覆在铝箔上，随后干燥，得到活性物质层

(2) 在活性物质层表面构建的正极补锂层，该正极补锂层的制备方法为：将还原剂及含锂化合物、导电剂 SP、粘结剂 PVDF 按照质量比 80:15:15 称量，随后加入溶剂 NMP 中配制浆料，涂覆在活性物质层上，随后干燥，得到正极补锂层；

(3) 在正极补锂层表面构建隔离层，该隔离层的制备方法为：将导电剂、粘结剂 PVDF 按照质量比 85:15 称量，随后加入溶剂 NMP 配制浆料，涂覆在正

极补锂层上，随后干燥，得到隔离层。

各层的厚度与实施例 1 对应层的厚度相同，与实施例 1 的差别基本仅在于，所述正积极片的结构层构建顺序不同。

效果例 1

为了验证本发明所述正积极片的使用效果，将各实施例和对比例制备的正积极片应用于制备锂离子电池，具体方法为：

以商业石墨、导电炭黑以及粘结剂 PVDF 按照 93:2:5 混料配浆，随后涂布制备负积极片，以该负积极片、各实施例和对比例的正积极片、1M 的 LiPF_6 溶解在 EC/DMC(1: 1, 体积比)为电解质（购自德国巴斯夫电解质公司）在手套箱中组织扣式电池。各扣式电池静置 24h 后，针对各电池正极材料种类的不同，对于 LNMO 系、三元系、钴酸锂系、镍酸锂系的正极材料，分别按照以下测试方法进行测试：以 LNMO 的理论比容量算为 146.7mAh/g，工作电压为 3.0~4.85V 在 0.05C 倍率下进行首次充放电循环，随后增大倍率至 0.2C 循环 100 次，统计首次充放电循环的充电和放电容量，并统计循环 100 次后的放电容量。以三元的理论比容量算为 210mAh/g，工作电压为 2.75~4.3V 在 0.05C 倍率下进行首次充放电循环，随后增大倍率至 0.2C 循环 100 次，统计首次充放电循环的充电和放电容量，并统计循环 100 次后的放电容量。以钴酸锂的理论比容量算为 200mAh/g，工作电压为 3~4.45V 在 0.05C 倍率下进行首次充放电循环，随后增大倍率至 0.2C 循环 100 次，统计首次充放电循环的充电和放电容量，并统计循环 100 次后的放电容量。以镍酸锂的理论比容量算为 220mAh/g，工作电压为 2.75~4.3V 在 0.05C 倍率下进行首次充放电循环，随后增大倍率至 0.2C 循环 100 次，统计首次充放电循环的充电和放电容量，并统计循环 100 次后的放电容量。

同时，为了方便比较产品中每个结构层的作用性，将各实施例 1~8 和对比例 1 和 2 步骤（1）和/或步骤（2）制备的半成品同样作为正积极片进行测试，并分别以步骤（1）和步骤（2）命名（例如，实施例 1 中步骤（1）仅得到了含有集流体和活性物质层的正积极片，该半成品应用于相同测试，并命名为实施例 1-（1））。

结果如表 2 所示。

表 2

产品	结构层	首次充电容量 (mAh/g)	首次放电容量 (mAh/g)	100 次放电容量 (mAh/g)
实施例 1- (1)	活性物质 层	143.8	123.1	118.5
实施例 1- (2)	活性物质 层/隔离层	135.2	115.6	103.2
实施例 1	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	170.2	134.3	129.6
实施例 2- (1)	活性物质 层	201.8	191.5	182.5
实施例 2- (2)	活性物质 层/隔离层	198.6	182.2	168.9
实施例 2	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	252.4	198.6	195.6
实施例 3- (1)	活性物质 层	215.8	205.6	191.4
实施例 3- (2)	活性物质 层/隔离层	198.6	189.2	171.3
实施例 3	活性物质 层/隔离层/	262.4	210.6	201.6

	正极补锂 层			
实施 例 4- (1)	活性物质 层	220.2	195.5	182.6
实施 例 4- (2)	活性物质 层/隔离层	220.3	191.2	176.3
实施 例 4	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	265.8	201.6	192.8
实施 例 5- (1)	活性物质 层	144.2	124.3	119.2
实施 例 5- (2)	活性物质 层/隔离层	132.8	118.4	104.8
实施 例 5	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	198.5	134.3	130.3
实施 例 6- (1)	活性物质 层	145.7	125.6	120.6
实施 例 6- (2)	活性物质 层/隔离层	131.3	117.8	105.7
实施 例 6	活性物质 层/隔离层/	174.8	135.5	132.2

	正极补锂层			
实施例 7-(1)	活性物质层	144.5	126.7	121.6
实施例 7-(2)	活性物质层/隔离层	134.5	119.8	110.1
实施例 7	活性物质层/隔离层/正极补锂层	179.5	135.2	135.0
实施例 8-(1)	活性物质层	220.8	192.2	181.2
实施例 8	活性物质层/隔离层	259.3	198.3	191.3
实施例 9	活性物质层/隔离层/正极补锂层	260.3	200.6	192.8
实施例 10	活性物质层/隔离层/正极补锂层	259.4	202.1	195.5
实施例 11	活性物质层/隔离层/正极补锂层	254.3	196.5	188.3
实施例	活性物质	256.2	198.3	190.4

例 12	层/隔离层/ 正极补锂 层			
实施 例 13	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	253.4	196.8	190.2
实施 例 14	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	255.8	199.6	193.1
实施 例 15	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	261.3	201.5	195.6
实施 例 16	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	263.5	205.4	205.2
实施 例 17	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	260.8	204.1	201.8
实施 例 18	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	258.6	202.3	199.8
实施 例 19	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂	256.3	201.9	199.2

	层			
实施 例 20	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	261.3	205.2	204.8
实施 例 21	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	260.8	204.8	204.5
实施 例 22	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	258.6	203.2	202.8
实施 例 23	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	256.8	202.1	196.8
实施 例 24	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	258.6	200.6	196.2
实施 例 25	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	253.2	202.8	197.1
实施 例 26	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	255.3	203.8	198.5
实施	活性物质	253.6	202.5	197.8

例 27	层/隔离层/ 正极补锂 层			
实施 例 28	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	253.3	201.3	196.6
实施 例 29	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	253.9	201.8	197.3
实施 例 30	活性物质 层/隔离层/ 正极补锂 层	252.3	201.6	196.8
对比 例 1- (1)	正极补锂 层	536.7	21.6	0
对比 例 1- (2)	正极补锂 层/隔离层	551.9	23.8	0
对比 例 1	正极补锂 层/隔离层/ 活性物质 层	158.8	125.7	118.5
对比 例 2- (1)	活性物质 层	144.8	127.6	122.3
对比 例 2-	活性物质 层/正极补	148.3	125.8	118.6

(2)	锂层			
对比 例 2	活性物质 层/正极补 锂层/隔离 层	178.8	130.7	119.8

从表 2 各正积极片性能可以看出, 在不同厚度、不同活性物质层、隔离层和正极补锂层组成的情况下, 本发明各实施例的正积极片均比单独的集流体-活性物质层正积极片或者集流体-活性物质层-隔离层正积极片在首效及循环稳定性方面有显著的提升, 说明在所述正积极片中, 正极补锂层可以有效实现补锂, 并在隔离层和正极补锂层的共同作用下, 产品的可逆脱嵌锂离子含量较多, 可以实现长时间正负极传导。其中, 当隔离层以导电剂和固态电解质复配作为组分时, 相比于单独的导电剂或者固态电解质作为组分的产品的性能提升效果更高, 而当导电剂和固态电解质种类选择不同时, 正积极片的电化学性能也存在差异, 根据实施例 8~19 产品性能可以看出, 当导电剂为碳纳米管时, 在单独使用下的产品在循环 100 次后的放电容量依然可以达到 195.6mAh/g, 而当与固态电解质相结合时, 产品的电化学性能进一步提升, 并在和 LATP 固态电解质结合时在循环 100 次后的放电容量可以达到较高的 205.2mAh/g, 远高于碳纳米管和其他固态电解质结合时作为隔离层的效果。不过, 此时若两者的质量比不在(1:9)~(4:6)范围时, 可能无法实现最佳的性能提升, 如实施例 23 和 24 产品所示, 其性能与导电剂或固态电解质单独使用的实施例 9 和实施例 15 差异不大, 另外实施例 25~30 表明聚阴离子磷酸盐磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、磷酸钒锂、磷酸钴锂、磷酸镍锂等作为隔离层也可以达到同样的效果。

相比之下, 对比例 1 产品在结构层构建时, 以集流体-正极补锂层-阻隔层-活性物质层的结构制备, 虽然同样具有补锂层和阻隔层, 但产品的电化学性能差, 显然这两层结构并没有有效抑制活性物质层与电解液的直接接触, 产品性能甚至与实施例 1 步骤 (1) 所得的只有集流体和活性物质层的正积极片相当。同理, 采用不合适构型的对比例 2 所得正积极片也不具备理想的补锂性能。

进一步地, 为了单独考究本发明所述正积极片中隔离层的功能性, 按照实施例 1~7 所述类似方法制备对照品 1~7, 这些对照品与实施例 1~7 产品的差别仅在于, 在制备方法中构建活性物质层至集流体后, 不进一步构建隔离层在活性

物质层上，而是直接将正极补锂层构建在活性物质层上，其余各参数和工艺方法均同各对应实施例。同理，按照对比例 1 所述类似方法制备对照品 8，该对照品与对比例 1 产品的差别仅在于，在制备方法中，在集流体上构建正极补锂层后，直接进一步构建活性物质层，其余各参数和工艺方法均同对比例 1。按照实施例 26，将隔离层中的磷酸铁锂直接加到三元活性物质中，不设置隔离层，再在活性物质表面构建正极补锂层的方法制备对照品 26。

将对照品 1~8 进行上述相同测试，结果如表 3 所示。

表 3

产品	首次充电容量 (mAh/g)	首次放电容量 (mAh/g)	100 次放电容量 (mAh/g)
对照品 1	153.4	128.7	121.3
对照品 2	221.6	192.3	182.8
对照品 3	165.5	148.2	143.5
对照品 4	239.4	198.1	176.8
对照品 5	153.4	128.7	121.3
对照品 6	152.8	129.6	122.8
对照品 7	153.7	129.4	120.5
对照品 8	153.6	121.5	112.6
对照品 26	241.2	193.5	171.8

从表 3 与表 2 对比可知，本发明所述隔离层在正积极片中并不仅仅只是作为常规的导电剂发挥功能，以实施例 1 和对照品 1 的测试结果为例，可以看出，

在缺少隔离层时，正极补锂层对于整体扣式电池的补锂效果非常有限，无论是初始容量亦或是循环 100 次后的保留容量均与只有集流体和活性物质层的正极极片接近，而在含有隔离层后，产品的性能提升显著，而对照品 8 相比于对比例 1 产品同样出现了性能衰减，说明本发明所述隔离层还有效抑制了正极补锂层及其反应物与活性物质层相接触，避免两种结构层间发生相互副反应。对照品 26 相比于实施例 26，说明含有磷酸铁锂的隔离层后，产品的性能也提升显著，磷酸铁锂作为隔离层并不只是充当活性物质使用。

最后所应当说明的是，以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制，尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

权 利 要 求 书

1. 一种正积极片，其特征在于，包括依次排列层叠的集流体、活性物质层、隔离层以及正极补锂层；

所述隔离层包括导电剂、固态电解质、聚阴离子磷酸盐中的至少一种；

所述正极补锂层中含有含锂化合物及还原剂。

2. 如权利要求 1 所述正积极片，其特征在于，所述活性物质层包括正极活性物质，所述正极活性物质为掺杂或未掺杂材料，包括钴酸锂、镍酸锂、锰酸锂、三元正极材料、镍锰酸锂、富锂材料中的至少一种。

3. 如权利要求 2 所述正积极片，其特征在于，所述导电剂为导电炭黑、碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维中的至少一种；所述固态电解质为氧化物固态电解质、氯化物固态电解质、聚合物固态电解质中的至少一种，所述聚阴离子磷酸盐为磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、磷酸钒锂、磷酸钴锂、磷酸镍锂中的至少一种。

4. 如权利要求 3 所述正积极片，其特征在于，所述隔离层包括导电剂和固态电解质。

5. 如权利要求 3 所述正积极片，其特征在于，所述固态电解质包含包覆后的固态电解质。

6. 如权利要求 4 所述正积极片，其特征在于，所述隔离层包括碳纳米管和 LATP 固态电解质，两者的质量比为 (1:9) ~ (4:6)。

7. 如权利要求 6 所述正积极片，其特征在于，所述隔离层包括碳纳米管和 LATP 固态电解质，两者的质量比为 2:8；所述正极活性物质为三元正极材料和/或镍锰酸锂正极材料；所述正极补锂层含有 Li_4SiO_4 及单质硫。

8. 如权利要求 1 所述正积极片，其特征在于，所述含锂化合物为 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{O}_c$ ，其中 $a=1\sim12$ ，M 为 Ni、Cu、Mo、V、Ru、Mn、Si、Nb、Ti、Fe、Ta、Re、Co、W、Zr、Bi、Sn、Ce 中的至少一种， $b=0\sim2$ ， $c=0\sim11$ ；所述还原剂为硼化物、硫化物、磷化物、还原性单质中的至少一种。

9. 如权利要求 1 所述正积极片，其特征在于，所述正积极片中，活性物质层的厚度为 20~300 μm 、隔离层的厚度为 0.5~20 μm ，正极补锂层的厚度为 1~50 μm 。

10. 如权利要求 1~9 任一项所述正积极片的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

在集流体上构建活性物质层；
在活性物质层上构建隔离层；
在隔离层上构建正极补锂层。

11. 一种二次电池，其特征在于，包括权利要求 1~9 任一项所述正积极片、隔膜以及负积极片。

12. 一种用电装置，其特征在于，包括权利要求 11 所述二次电池，所述二次电池作为所述用电装置的供电电源。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/114585

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0525(2010.01)i; H01M10/058(2010.01)i; H01M10/42(2006.01)i; H01M10/0562(2010.01)i; H01M50/449(2021.01)i; H01M4/13(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: H01M10/- H01M50/- H01M4/-

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, ENTXTC, DWPI, ENTXT, CNKI: 松山湖材料实验室, 补锂, 固体电解质, 隔离, LATP, 磷酸铝钛锂, 电池, 电极, 正极, 活性, 碳纳米管, 炭纳米管, CNT, lithium, positive, electrode, battery, active, suppl+, layer, carbon, nano+, +tube?

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 115084431 A (AESC TECHNOLOGY (JIANGSU) CO., LTD. et al.) 20 September 2022 (2022-09-20) description, paragraphs 7-8, 10, 16, 18-20, 26-27, and 36	1-5, 8-12
A	CN 115084431 A (AESC TECHNOLOGY (JIANGSU) CO., LTD. et al.) 20 September 2022 (2022-09-20) description, paragraphs 7-8, 10, 16, 18-20, and 26-27	6-7
X	CN 103401016 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 20 November 2013 (2013-11-20) description, paragraphs 27-28, 37-38, and 46-48	1-5, 8-12
A	CN 103401016 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 20 November 2013 (2013-11-20) description, paragraphs 27-28, 37-38, and 46-48	6-7
A	WO 2023141972 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 03 August 2023 (2023-08-03) description, paragraph 6	1-12



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

04 December 2023

Date of mailing of the international search report

13 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/CN2023/114585**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 106384808 A (HUNAN SANXUN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 08 February 2017 (2017-02-08) description, paragraphs 12-35	1-12
A	US 2019393487 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS INC.) 26 December 2019 (2019-12-26) claims 1-30	1-12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/114585

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115084431	A	20 September 2022	None			
CN	103401016	A	20 November 2013	None			
WO	2023141972	A1	03 August 2023	EP	4276934	A1	15 November 2023
CN	106384808	A	08 February 2017	None			
US	2019393487	A1	26 December 2019	US	10777810	B2	15 September 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/114585

A. 主题的分类

H01M10/0525(2010.01)i; H01M10/058(2010.01)i; H01M10/42(2006.01)i; H01M10/0562(2010.01)i; H01M50/449(2021.01)i; H01M4/13(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: H01M10/- H01M50/- H01M4/-

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))

CNXTX,ENTXTC,DWPI,ENTXT,CNKI: 松山湖材料实验室, 补锂, 固体电解质, 隔离, LATP, 磷酸铝钛锂, 电池, 电极, 正极, 活性, 碳纳米管, 炭纳米管, CNT, lithium, positive, electrode, battery, active, suppl+, layer, carbon, nano+, +tube?

C. 相关文件

类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 115084431 A (远景动力技术(江苏)有限公司等) 2022年9月20日 (2022 - 09 - 20) 说明书第7-8, 10, 16, 18-20, 26-27, 36段	1-5, 8-12
A	CN 115084431 A (远景动力技术(江苏)有限公司等) 2022年9月20日 (2022 - 09 - 20) 说明书第7-8, 10, 16, 18-20, 26-27段	6-7
X	CN 103401016 A (宁德时代新能源科技有限公司等) 2013年11月20日 (2013 - 11 - 20) 说明书第27-28, 37-38, 46-48段	1-5, 8-12
A	CN 103401016 A (宁德时代新能源科技有限公司等) 2013年11月20日 (2013 - 11 - 20) 说明书第27-28, 37-38, 46-48段	6-7
A	WO 2023141972 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO. LTD.) 2023年8月3日 (2023 - 08 - 03) 说明书第6段	1-12
A	CN 106384808 A (湖南三迅新能源科技有限公司等) 2017年2月8日 (2017 - 02 - 08) 说明书第12-35段	1-12

☒ 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4日

国际检索报告邮寄日期

2023年12月13日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

赵金玲

电话号码 (+86) 010-53962218

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	US 2019393487 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS INC.) 2019年12月26日 (2019 - 12 - 26) 权利要求1-30	1-12

国际申请号	PCT/CN2023/114585
-------	-------------------

PCT/ISA/210 表(同族专利附件) (2022年7月)