

锂离子电池富锂锰基正极材料技术 专利分析报告



中国科学院宁波材料技术与工程研究所
中国科学院宁波工业技术研究院
浙江省工业技术研究院

二〇一六年三月

锂离子电池富锂锰基正极材料技术 专利分析报告

作者: 王国华, 夏永高, 刘兆平

Report on Patenting Activity of Li-rich Layered Oxide Cathodes for Lithium-ion Batteries

Prepared by WANG Guohua, XIA Yonggao, LIU Zhaoping

特别感谢:

李 泓 中国科学院物理研究所
唐 炜 中国科学院科技促进发展局知识产权管理处
周俊旭 中国科学院科技促进发展局知识产权管理处
王 慧 中国科学院宁波材料技术与工程研究所技术转移部
赵慧敏 中国科学院文献情报中心北京中心
张 迪 中国科学院文献情报中心北京中心
马廷灿 中国科学院文献情报中心武汉分中心
包逸萍 宁波市科技信息研究院

目录

1、前言	1
1.1 研究背景与意义	1
1.2 研究内容及思路	2
1.3 数据来源及研究方法	3
2、概述	4
3、富锂锰基正极材料技术整体专利态势分析	5
3.1 富锂锰基正极材料技术国际专利申请态势	5
3.2 富锂锰基正极材料技术专利生命周期分析	5
3.3 富锂锰基正极材料技术国际专利申请布局	7
3.4 富锂锰基正极材料技术专利国家/地区分布分析	10
3.4.1 受理量国家/地区分布	10
3.4.2 主要国家/地区的技术布局	11
3.5 富锂锰基正极材料技术重要专利申请人分析	12
3.5.1 重要专利申请人	12
3.5.2 重要专利申请人合作关系	13
3.5.3 重要申请人专利申请保护区域分布	15
3.6 富锂锰基正极材料技术重点专利追踪分析	16
3.6.1 US6680143B-2	16
3.6.2 US7303840-B2	23
3.7 小结	27
4、富锂锰基正极材料技术全球重要专利申请人分析	29
4.1 芝加哥大学阿尔贡国家实验室&安维亚系统公司	29
4.2 LG 公司	33
4.3 三星公司	35
4.4 巴斯夫&户田工业株式会社	38
4.5 3M 创新有限公司	39
4.6 小结	40
5、富锂锰基正极材料技术中国区域专利重点分析	42
5.1 富锂锰基正极材料技术中国区域专利数量年度分布分析	42
5.2 富锂锰基正极材料技术中国区域专利申请来源地分析	43
5.3 富锂锰基正极材料技术中国区域专利申请法律状态分析	43
5.4 大学、企业、研究机构等各单元对比分析	44

5.4.1 中国区域专利申请人概况分析	44
5.4.2 中国区域专利申请人类型及申请数量分析	45
5.5 中国区域重要专利申请人分析	46
5.6 富锂锰基正极材料技术中国专利深度分析	49
5.6.1 基于富锂锰基正极材料制备、改性及应用技术的专利功效分析	49
5.6.2 富锂锰基正极材料技术领域重要申请人分析	51
5.7 重要专利申请人中国区域专利布局分析	55
5.7.1 中科院宁波材料技术与工程研究所	55
5.7.2 中科院物理研究所	57
5.7.3 中科院福建物质结构研究所	57
5.7.4 中科院其它研究所	58
5.7.5 北京有色金属研究总院	59
5.7.6 上海空间电源研究所	61
5.7.7 华为技术有限公司	62
5.7.8 北京当升材料科技股份有限公司	63
5.7.9 其他重要申请人	63
5.7.10 国外机构在华申请专利	65
5.8 我国富锂锰基正极材料技术研究的潜在知识产权风险分析	70
5.9 小结	70
6、启示	73
附录	74
附录1 国家/地区代码说明	74
附录2 重点专利收录表	75

1、前言

1.1 研究背景与意义

近年来，我国高度重视新能源汽车产业，将新能源汽车列为七大战略性新兴产业之一，国家层面相继出台了一系列产业发展规划和相关鼓励政策，部署了多项科技专项和重点研发计划，明确了以纯电动汽车为新能源汽车发展的主要战略取向，提出了技术创新与产业发展的中长期目标，要求到 2020 年电动汽车生产能力达 200 万辆、累计产销量超过 500 万辆。

对于纯电动汽车而言，不管国家的鼓励政策如何，决定其发展的关键因素是能否满足消费者的需求。目前，受限于动力电池技术水平，商业化纯电动汽车续航里程普遍低于 200 公里，消费者对其存在严重的“里程焦虑”，购买欲很弱。抽样调查结果显示，纯电动汽车续航达 320 公里，可以满足多数人的使用习惯，但仍然不能用于长途旅行；续航大于 600 公里，接近于一辆燃油车加满油的续航里程，才能让消费者自由驾驶，忘记使用的约束限制，彻底消除“里程焦虑”。一般来说，提高电动汽车续航能力的最直接有效办法就是增配更多的电池。然而，增配电池会带来车辆加重（导致更高电耗）和更高成本等问题。

要解决这一问题，需要研发出更高能量密度和更低成本的动力电池。目前，车用动力锂电池的能量密度在 100~160Wh/kg 之间，少数锂电池企业已研发出能量密度达 200Wh/kg 以上的新型动力锂电池。然而，仅小幅提高能量密度依然满足不了长续航电动汽车的设计要求。如果能将动力锂电池能量密度在目前基础上提高至 300Wh/kg 以上，就可以在保持电池组重量/体积基本不变的情况下让电动汽车电池容量提高一倍以上，有可能将纯电动汽车的续航里程提高至 600 公里。近年来美国、日本、欧洲等都已将 300Wh/kg 能量密度作为 2020 年动力锂电池技术的发展目标。我国于 2012 年 6 月发布了《节能与新能源汽车产业发展规划（2012-2020 年）》，提出到 2020 年动力锂电池模块比能量达到 300Wh/kg 以上。“十三五”期间部署的国家重点研发计划新能源汽车重点专项，进一步明确了 2020 年车用动力锂电池单体能量密度达到 300Wh/kg 的目标。

采用现有正负极材料，诸如镍钴锰三元正极材料（NCM）、镍钴铝三元正极材料（NCA）以及高容量石墨负极等，可以设计出能量密度超过 200Wh/kg 的动力锂离子电池，但是单体电池能量密度要想达到 300Wh/kg，就需要开发新一代高比能正负极材料。富锂锰基正极材料由于具有高达 300mAh/g 的比容量，近年来已成为学术界和产业界的研究开发热点。但是该类材料存在诸多缺陷，比如首次不可逆容量过高、倍率性能较差、循环过程中存在电压衰减、体积能量密度较

低、常规碳酸酯基电解液难以与其匹配等，限制了其商业化应用。为了推动富锂锰基正极材料的产业化进程，一方面，需要对其进行优化改性，如表面包覆、元素掺杂、表面脱锂处理、引入尖晶石相以及开发与其相匹配的高压电解液等；另一方面，还需加强相关市场培育。

本报告以富锂锰基正极材料技术相关专利为研究对象，一方面，通过分析国内外的技术发展现状和发展趋势，结合我国在该技术领域所处的位置，确定我国的科技研发战略和整体发展战略；另一方面，通过分析该技术领域的专利分布状况，找出专利空白区和专利地雷区，为我国申请人的专利布局战略提供参考。

1.2 研究内容及思路

（1）研究内容

本研究报告以锂离子电池富锂锰基正极材料技术相关专利为研究对象，在文献资料调研和专家咨询的基础上，利用 DII 等权威专利数据库，采用由浅到深的分析思路对富锂锰基正极材料技术相关专利的整体发展态势、重要申请人专利布局和重点技术进行了分析，以期客观展现富锂锰基正极材料技术领域的专利保护现状，为我国富锂锰基正极材料技术领域的科研创新提供支撑。

本报告的主要研究内容包括：

富锂锰基正极材料技术领域国际总体研发态势；

富锂锰基正极材料技术领域全球重要专利申请人的专利布局策略；

富锂锰基正极材料技术重要专利追踪分析；

我国在富锂锰基正极材料技术研究中的优/劣势分析；

我国发展富锂锰基正极材料技术的潜在知识产权风险。

（2）研究思路与报告结构

本研究报告从全球富锂锰基正极材料技术研发背景的调研入手，分析全球富锂锰基正极材料技术整体专利态势，相关技术领域专利布局，主要竞争区域和申请人；在整体态势分析的基础上，对全球几个重要申请人的专利布局进行重点分析；然后对国外公司在我国的专利申请和布局进行重点深入分析，对我国在富锂锰基正极材料技术领域面临的知识产权风险进行揭示。

基于上述研究和分析思路，本报告主要包括以下部分：

1) 富锂锰基正极材料技术整体专利分析

包括国际专利申请态势分析、专利技术生命周期分析、专利技术研发布局分析、主要国家/地区对比分析、主要专利申请人对比分析等。

2) 富锂锰基正极材料技术全球重要申请人分析

包括年度申请趋势分析、主要申请来源国家/地区分析、重要申请人的专利布局及技术演进分析。

3) 富锂锰基正极材料技术中国区域重点分析

包括年度分布分析、技术类型分布分析、法律状态分析、申请来源地分析和大学、企业、中国科学院等各单元对比分析，以及重要申请人在我国的专利布局及技术演进分析。

1.3 数据来源及研究方法

本研究报告主要分析了全球富锂锰基正极材料技术的专利发展态势，有助于国内了解全球富锂锰基正极材料技术领域的专利发展全貌。本研究报告采用汤森路透集团的德温特创新索引（DII）专利数据库作为检索来源。DII 收录来自世界 40 多个专利机构的 1 千多万件基本发明专利，3 千多万件专利，数据可回溯至 1963 年，并且所有专利文献都以专利家族为单位进行组织，可以对世界主要国家/地区进行比较全面的对比分析。针对中国专利进行深度分析时，则采用了宁波市知识产权服务平台专利数据库。整个研究报告完成过程中使用过的分析工具包括：TDA、Aureka、Thomson Innovation 和 Excel 等。

2、概述

锂离子电池较其他二次电池而言,具有较高的能量密度、较好的安全性和对环境友好等优点,其作为储能设备已经广泛的应用于移动电子设备如手机、笔记本电脑等。然而智能手机、电动汽车及智能电网等领域的快速发展对锂离子电池的能量密度、功率密度和循环性能提出了越来越高的要求。

目前商业化使用的锂离子电池正极材料钴酸锂(LCO)、三元材料(NCM)、锰酸锂(LMO)、磷酸铁锂(LFP)等实际比容量均低于 $200\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,致使电池的能量密度难以满足下一代高容量高功率锂离子电池的需求,因此,开发新型高比容量的锂离子电池正极材料迫在眉睫。

富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 因具有高工作电压,高放电容量 ($>250\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$) 以及高热稳定性等优点而成为新一代锂离子电池候选正极材料之一。但是,这类材料具有很高的首次不可逆容量,低电子电导率和离子电导率又使它无法获得很好的倍率性能,同时,在充放电过程中材料会发生结构变化,导致功率密度显著降低,严重阻碍了它的实际应用。目前制备具有良好结晶性和纳米尺寸的富锂层状氧化物,优化富锂层状氧化物中各种化学组分的含量,掺杂改性和表面包覆改性等手段是改善该材料缺陷的有效途径。

本报告以富锂锰基正极材料技术相关专利为研究对象,旨在通过对富锂锰基正极材料技术领域的专利进行分析,揭示该技术领域当前的专利活动特点,为我国在该领域的科技创新和产业化提供参考。报告从全球富锂锰基正极材料技术研发背景的调研入手,从国际专利申请数量年度分布、专利技术生命周期、技术研发布局、主要竞争国家/地区、主要专利申请人等方面,分析了全球富锂锰基正极材料技术的整体专利态势;在此基础上,对世界范围内的重要申请人以及在华重要申请人的专利布局和技术路线进行了重点深入分析。基于上述分析结果,报告最后就我国未来的富锂锰基正极材料的技术研发和专利申请与保护工作提出了一些建议。

3、富锂锰基正极材料技术整体专利态势分析

3.1 富锂锰基正极材料技术国际专利申请态势

本章揭示了富锂锰基正极材料技术的全球专利态势及区域分布，并重点从专利申请趋势、区域分布、申请人等多个维度对富锂锰基正极材料技术的全球专利进行总体分析，并试图揭示该领域专利申请的发展历程。

通过 DII 专利数据库进行检索，共检索到富锂锰基正极材料技术相关专利（族）358 件¹。涉及到富锂锰基正极材料制备、掺杂改性、表面处理和在电池中的应用等方面。

图 3-1-1 给出了富锂锰基正极材料相关专利数量的年度（基于专利申请年）变化趋势。从图 3-1-1 可以看出，富锂锰基正极材料相关专利的申请在上世纪末就已出现，但随后发展较为缓慢。2010~2014 年，专利申请数量开始出现较平稳的增长²，专利申请进入稳定增长阶段。

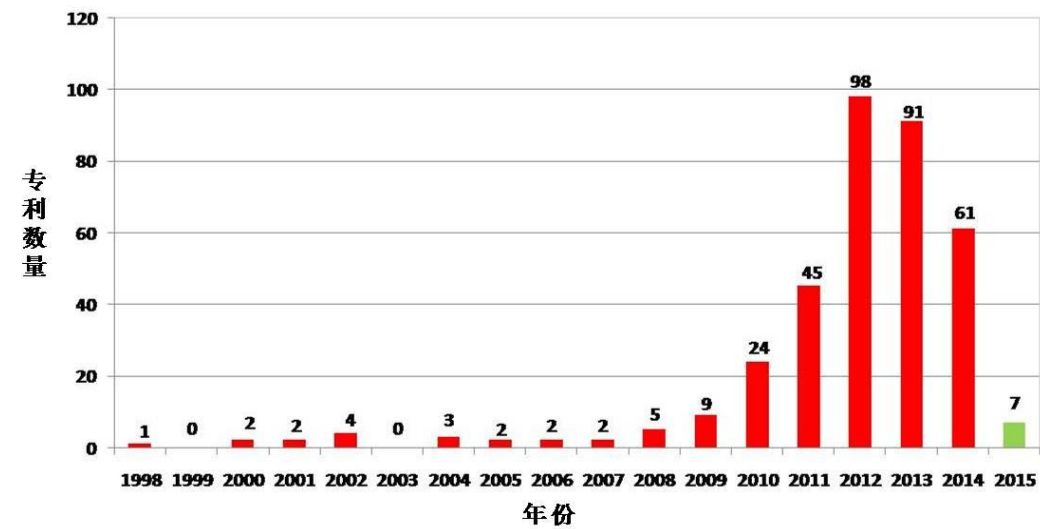


图3-1-1 富锂锰基正极材料专利申请数量的年度分布

3.2 富锂锰基正极材料技术专利生命周期分析

一种技术的生命周期通常由萌芽（产生）、成长（发展）、成熟、瓶颈（衰退）几个阶段构成（参见表 3-2-1）。通过分析一种技术的专利申请数量及专利申请人数量的年度变化趋势，可以分析该技术处于生命周期的何种阶段，进而可为研发、

¹数据检索日期为 2015 年 11 月 20 日。

²由于专利从申请到公开到数据库收录，会有一定时间的延迟，图中近两年，特别是 2015 年的数据会大幅小于实际数据，仅供参考。所以，本文后面部分涉及年份的分析，如没有特殊说明，都是截至 2014 年。例如，“近 3 年”一般是选取“2012-2014”。

生产、投资等提供决策参考。

表3-2-1 技术生命周期主要阶段简介

阶段	阶段名称	代表意义
第一阶段	技术萌芽	社会投入意愿低，专利申请数量与专利权人数量都很少
第二阶段	技术成长	产业技术有了一定突破或厂商对于市场价值有了认知，竞相投入发展，专利申请数量与专利权人数量呈现快速上升
第三阶段	技术成熟	厂商投资于研发的资源不再扩张，且其他厂商进入此市场意愿低，专利申请数量与专利权人数量逐渐减缓或趋于平稳
第四阶段	技术瓶颈	相关产业已过于成熟，或产业技术研发遇到瓶颈难以有新的突破，专利申请数量与专利权人数量呈现负增长

基于富锂锰基正极材料相关专利的历年申请数量和申请人数量，图 3-2-1 绘出了富锂锰基正极材料相关专利技术的发展历程。结合文献调研和图 3-1-1，我们可以认为：2009 年之前为富锂锰基正极材料相关专利技术的萌芽阶段，这一阶段申请数量较少但已经开始逐年上升；2011 年至今为富锂锰基正极材料相关技术的成长期，这一阶段，专利申请数量一直比较稳定，但是每年的申请的绝对数量相对较少，该阶段由于富锂锰基正极材料材料成本较高以及研发方面存在的问题，市场上的锂离子电池正极材料仍以传统正极材料为主导；目前受到国家对电动汽车以及动力锂电池扶持政策的影响，富锂锰基正极材料相关专利技术开发有望进入技术成长成熟，未来预期专利申请数量会有较快增长。

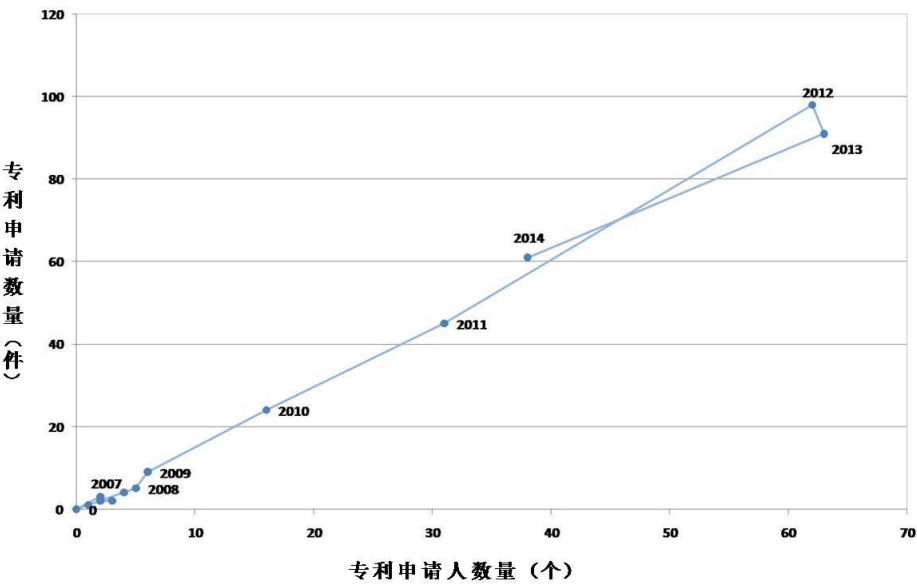


图3-2-1 富锂锰基正极材料技术专利生命周期图

图 3-2-2、图 3-2-3 分别给出了富锂锰基正极材料专利技术发明人及相关技术条目（基于 IPC 大组³）的年度变化情况⁴。从图 3-2-2 可以看出，从 2010 年开始，每年都有大量新增发明人进入富锂锰基正极材料相关技术领域；从图 3-2-3 可以看出，近年来，该领域每年都有新技术条目涌现。这说明富锂锰基正极材料相关技术正在处于技术成长阶段。因此，结合图 3-2-1，可以预测，在未来几年中，全球富锂锰基正极材料专利申请数量仍将呈继续稳定增长态势。

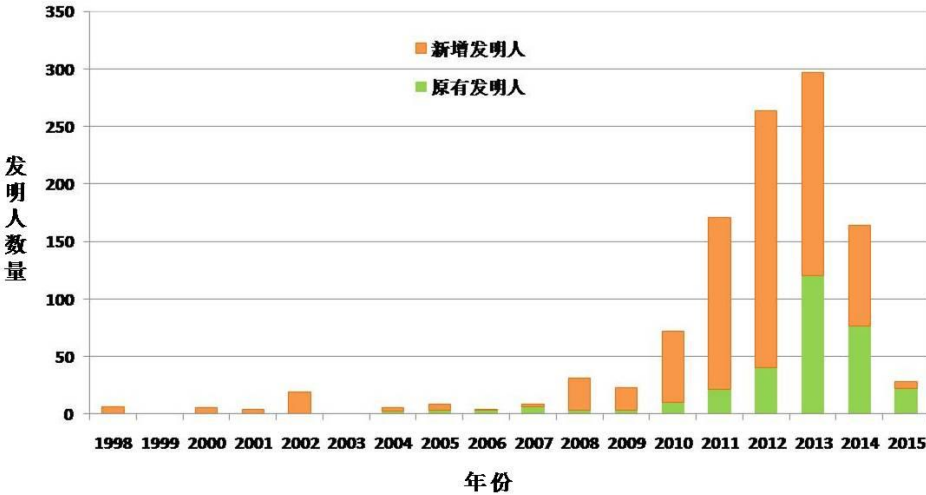


图3-2-2 富锂锰基正极材料专利新发明人的时序分布

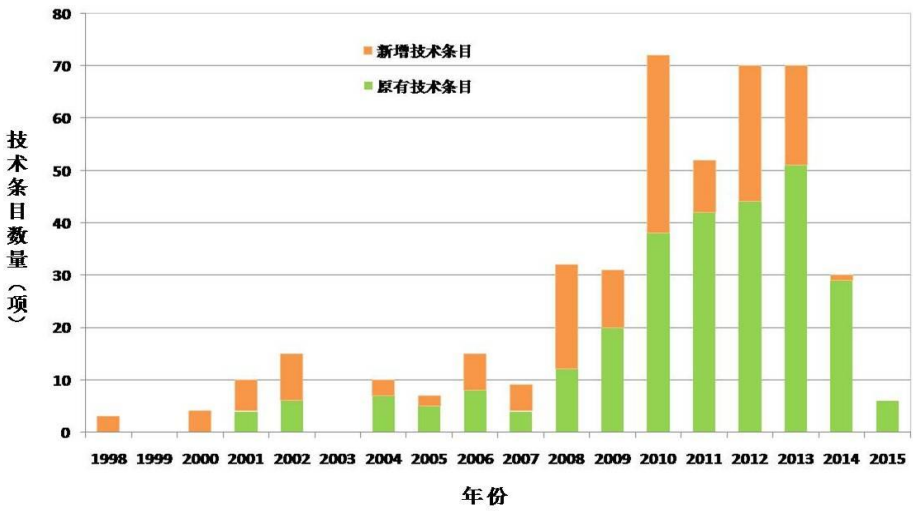


图3-2-3 富锂锰基正极材料专利新技术条目的时序分布

3.3 富锂锰基正极材料技术国际专利申请布局

国际专利分类号（IPC）包含了专利的技术信息，通过对富锂锰基正极材料

³国际专利分类号体系的等级结构为：部（1 位，字母）大类（2 位，数字）小类（1 位，字母）-大组（3 位，数字）/小组（2-3 位，数字），例如 A01B-063/10、A01B-063/111 等。
⁴由于专利从申请到公开，到数据库收录，会有一定的时间延迟，图中近两年的数据会小于实际数据，仅供参考。

技术相关专利基于 IPC 分类号进行统计分析, 可以了解、分析富锂锰基正极材料技术相关专利主要涉及的技术领域和技术重点等。

表 3-3-1 列出了富锂锰基正极材料技术专利申请量前 22 位的技术领域（基于 IPC 大组）及其申请情况。可以看出, 富锂锰基正极材料技术专利主要集中在以下几个方向: (1) 材料制备, 主要分类号包括: C01G-053/00、H01M-004/50、H01M-004/52、C01G-045/00、C01G-045/12 等; (2) 掺杂改性, 主要分类号包括: H01M-004/505、H01M-004/525、H01M-004/485 等; (3) 包覆改性, 主要分类号包括: H01M-004/62、H01M-004/58、H01M-004/48、H01M-004/48 等; (4) 混合电极材料, 主要分类号包括: H01M-004/131、H01M-004/1391、H01M-010/0567 等; (5) 锂离子电池, 主要分类号包括: H01M-10/0525、H01M-010/052、H01M-004/13 等。

表3-3-1 富锂锰基正极材料技术专利申请量居前22位的技术领域及其申请情况

IPC 分类 (大组)	申请 量 (件)	技术领域	涉及年份	近 3 年 ⁵ 申 请量占总 量百分比
H01M-004/505	250	插入或嵌入轻金属且含锰的混合氧化物或氢氧化物, 例如 LiMn_2O_4 或 $\text{LiMn}_2\text{O}_x\text{F}_y$ 的 (2010.01)	2007 - 2015	48%
H01M-004/525	200	插入或嵌入轻金属且含铁、钴或镍的混合氧化物或氢氧化物的, 例如 LiNiO_2 、 LiCoO_2 或 LiCoO_xF_y 的 (2010.01)	2008 - 2015	46%
H01M-10/0525	81	摇椅式电池, 即其两个电极均插入或嵌入有锂的电池; 锂离子电池 (2010.01)	2009 - 2014	37%
H01M-004/131	74	基于混合氧化物或氢氧化物、或氧化物或氢氧化物的混合物的电极, 例如 LiCoO_x 的 (2010.01)	2007 - 2015	31%
H01M-010/052	67	锂蓄电池 (2010.01)	2007 - 2014	25%
H01M-004/36	66	作为活性物质、活性体、活性液体的材料的选择 (2)	2006 - 2014	30%
H01M-004/139 1	59	基于混合氧化物或氢氧化物、或氧化物或氢氧化物的混合物的电极的, 例如 LiCoO_x 的 (2010.01)	2009 - 2015	36%
H01M-004/62	58	在活性物质中非活性材料成分的选择, 例如胶合剂、填料 (2)	2008 - 2014	34%
H01M-004/48	52	无机氧化物或氢氧化物的 (2, 2010.01)	2000 - 2014	29%
H01M-004/58	48	除氧化物或氢氧化物以外的无机化合物的, 例如硫化物、硒化物、碲化物、氯化物或 LiCoF_y 的 (2,	2000 - 2015	35%

⁵ “近 3 年” 指的是 “2012-2014”, 后同。

		2010.01)		
H01M-004/485	43	插入或嵌入轻金属的混合氧化物或氢氧化物的, 例如 LiTi_2O_4 或 $\text{LiTi}_2\text{O}_x\text{F}_y$ 的 (H01M 4/505, H01M 4/525 优先) (2010.01)	2007 - 2015	42%
C01G-053/00	26	镍的化合物	2006 - 2014	35%
H01M-004/04	24	一般制造方法 (2)	2002 - 2014	12%
H01M-004/50	21	锰的 (2, 2010.01)	2000 - 2014	10%
H01M-010/058	20	构造或制造 (2010.01)	2009 - 2014	40%
H01M-004/13	18	非水电解质蓄电池的电极, 例如用于锂蓄电池的; 其制造方法 (2010.01)	2005 - 2014	17%
H01M-004/38	16	元素或合金的 (2)	2008 - 2013	31%
H01M-004/52	16	镍、钴或铁的 (2, 2010.01)	2000 - 2014	12%
C01G-045/00	15	锰的化合物	2001 - 2014	13%
H01M-004/139	13	制造方法 (2010.01)	2009 - 2014	23%
H01M-010/056 7	13	以用作电解质的材料为特征的, 例如混合无机/有机电解质 (2010.01)	2009 - 2014	54%
C01G-045/12	11	锰酸盐; 高锰酸盐	2002 - 2013	18%

利用 Aureka 平台的 Thememap 功能, 对富锂锰基正极材料专利技术的整体研究布局进行了分析。从图 3-3-1 可以看出, 富锂锰基正极材料技术相关专利的热点技术领域包括: (1) 金属阳离子掺杂; (2) 正极材料合成; (3) 表面改性; (4) 锂离子电池; (5) 复合正极材料; (6) 氧化物包覆改性等。



图3-3-1 富锂锰基正极材料技术专利总体研发布局

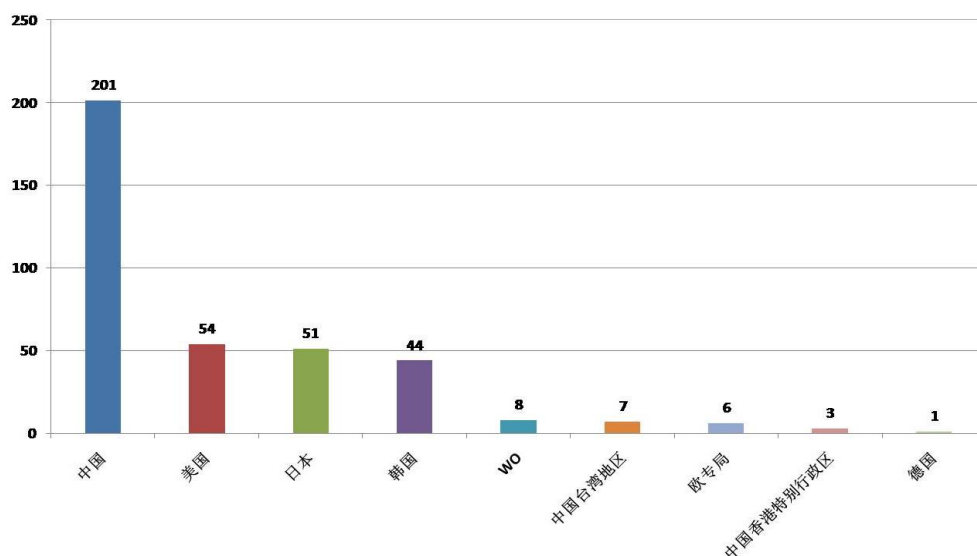
3.4 富锂锰基正极材料技术专利国家/地区分布分析

3.4.1 受理量国家/地区分布

图 3-4-1 给出了富锂锰基正极材料技术相关专利受理数量排名前 9 位国家/地区（专利受理机构，基于同族专利国）的排名情况。可以看出，富锂锰基正极材料技术相关专利受理数量最多的国家/地区依次是：中国、美国、日本和韩国。尤其是中国，其专利受理数量目前大幅领先于随后其他各国家/地区。

图 3-4-2 给出了富锂锰基正极材料技术相关专利受理量居前 9 位国家/地区（基于同族专利国）的专利数量的年度分布情况。结合图 3-4-1 可以看出，中国、美国、日本和韩国的专利申请量较多，并且近几年一直在稳步增长，但是通过 WO 途径申请的专利数量却相对较少，这也从一定程度上说明富锂锰基正极材料相关技术还没有进入成熟期⁶。

⁶ 《专利合作条约》（Patent Cooperation Treaty, PCT）是《巴黎公约》之下的一个有关国际专利申请的专门条约，目前已有 142 个成员国。PCT 专利申请量和拥有量是衡量一个国家/地区、企业自主创新能力和国际市场竞争力的重要指标，能够反映出一个国家或地区经济运行的质量和国际竞争力。因此，发达国家/地区和跨国公司都把 PCT 专利申请看作其知识产权体系下全球战略的重要组成部分。



3-4-1 富锂锰基正极材料技术专利受理量居前9的国家/地区

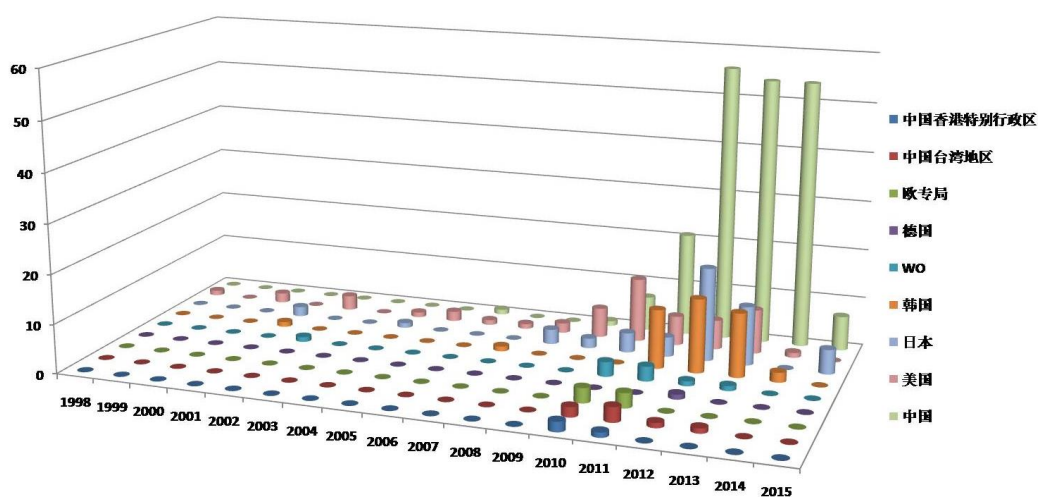


图3-4-2 富锂锰基正极材料技术专利受理量居前9的国家/地区受理量年度分布

3.4.2 主要国家/地区的技术布局

图 3-4-3、表 3-4-1 给出了富锂锰基正极材料技术优先权专利数量排名前 9 的国家/地区（中国、美国、日本、韩国、WO、德国、欧专局、法国、意大利，基于优先权国）在富锂锰基正极材料领域的技术布局情况（IPC 代码含义见表 3-3-1）。可以看出，主要国家/地区技术构成相似度较高，专利大都分布在 H01M4/131、H01M10/525、H01M4/505、H01M4/525、H01M4/48、H01M4/62 等领域，即材料制备、掺杂改性、包覆改性、锂离子电池等技术领域。

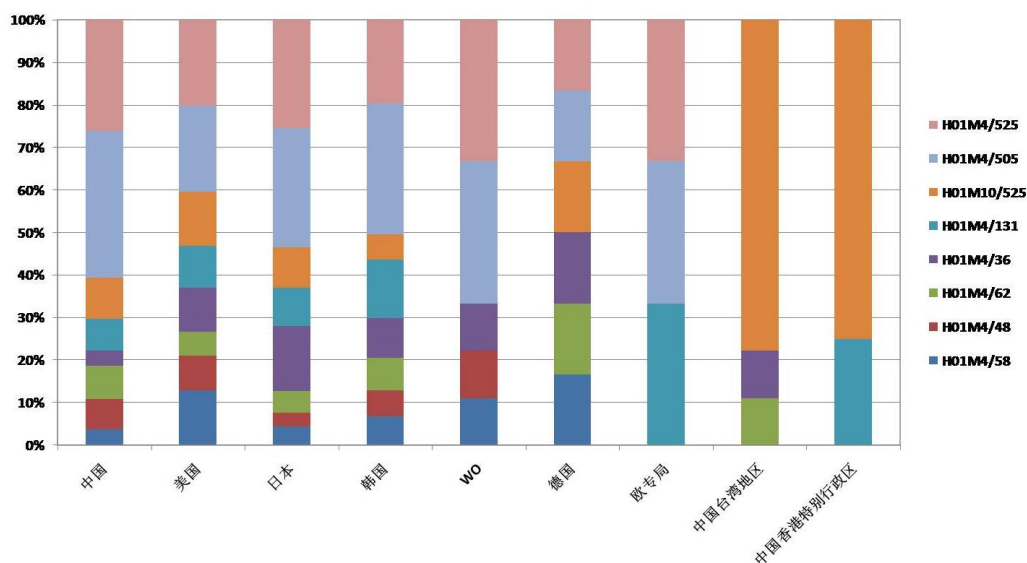


图3-4-3 主要国家/地区在富锂锰基正极材料领域的技术布局

表3-4-1 主要国家/地区在富锂锰基正极材料领域的技术布局

	中国	美国	日本	韩国	WO	德国	欧专局	中国台湾 地区	中国香港 特别行政区
H01M4/58	15	16	7	8	1	1	0	0	0
H01M4/48	29	10	5	7	1	0	0	0	0
H01M4/62	32	7	8	9	0	1	0	1	0
H01M4/36	15	13	24	11	1	1	0	1	0
H01M4/131	30	12	14	16	0	0	2	0	1
H01M10/525	40	16	15	7	0	1	0	7	3
H01M4/505	140	25	44	36	3	1	2	0	0
H01M4/525	107	25	40	23	3	1	2	0	0

3.5 富锂锰基正极材料技术重要专利申请人分析

3.5.1 重要专利申请人

图 3-5-1 给出了专利申请数量不少于 10 件的前 7 个申请人信息，其中，3 家来自中国，分别是中科院宁波材料技术与工程研究所、青岛乾运高科新材料有限公司、奇瑞汽车；2 家来自韩国，分别是三星和 LG 化学；2 家来自美国，分别是芝加哥大学阿尔贡国家实验室和安维亚系统公司（Envia Systems Inc）。

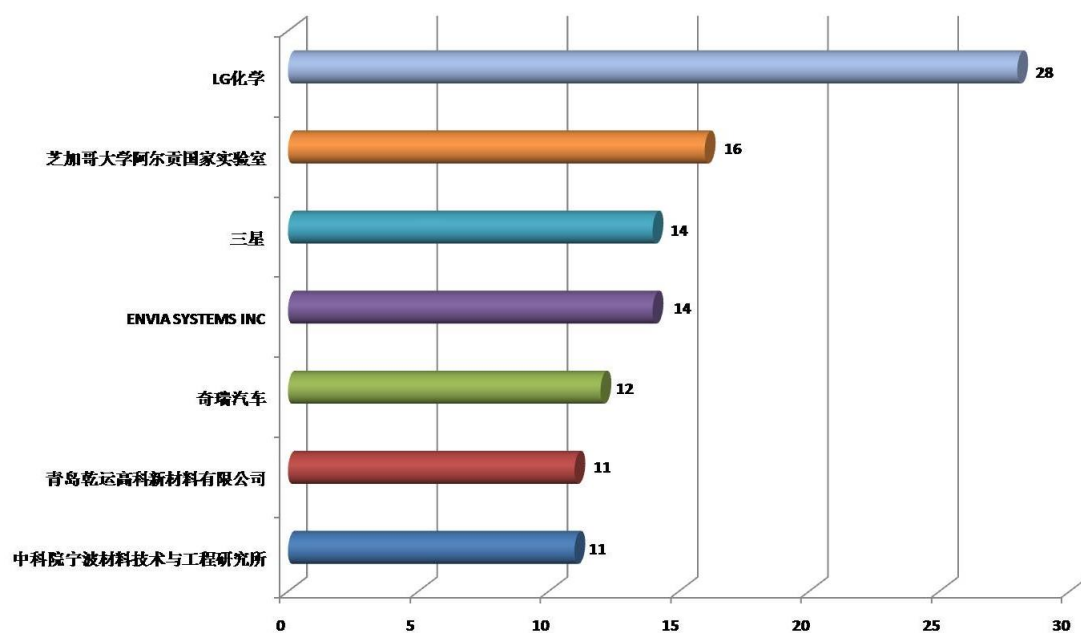


图3-5-1 富锂锰基正极材料技术重要专利申请人

3.5.2 重要专利申请人合作关系

图 3-5-2 和表 3-5-2 给出了富锂锰基正极材料技术专利领域合作 3 次以上的申请人关系。

总体来看，富锂锰基正极材料技术专利申请人之间的合作关系非常少，主要集中在韩国公司与公司之间，日本大学与个人之间以及日本大学和公司之间，中国公司和高校之间。

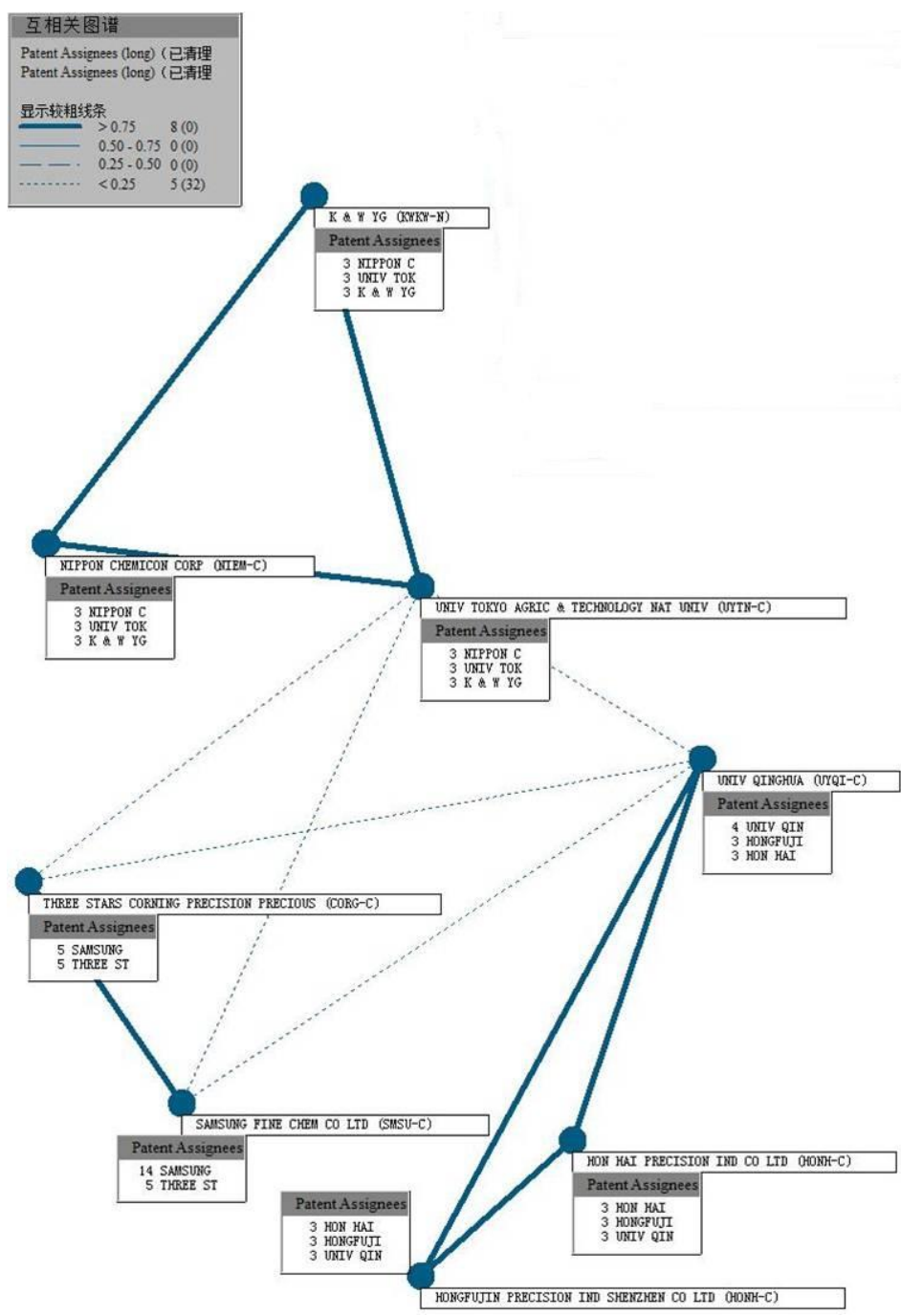


图3-5-2 富锂锰基正极材料技术重要专利申请人合作申请关系

表3-5-2 富锂锰基正极材料技术重要专利申请人合作申请关系

申请人	合 作 专 利 数	合 作 者 数 量	主要合作者及次数统计	
			合作者	合 作 次 数

UNIV TOKYO AGRIC&TECHNOLO GY NAT UNIV 国立大 学法人东京农工大学 (UYTN-C)		2	NIPPON CHEMICON CORP 日本贵弥功株式会社(NIEM-C)	3
			K&W YG(KWKW-N)	3
HON HAI PRECISIONIND CO LTD 鸿海精密工业股 份 有 限 公 司 (HONH-C)		2	鸿富锦精密工业（深圳）有限公司(HONH-C)	3
			清华大学(UYQI-C)	3
SAMSUNG FINE CHEM CO LTD 三星 精密化学株式会社 (SMSU-C)		1	THREE STARS CORNING PRECISION PRECIOUS 三星康宁 精密素材株式会社(CORG-C)	5

3.5.3 重要申请人专利申请保护区域分布

表 3-5-3 给出了富锂锰基正极材料技术重要申请人（申请数量大于 10 件）专利申请的保护区域分布情况。可以看出，韩国的 LG 和三星公司、美国的芝加哥大学阿尔贡国家实验室和安维亚系统公司（Envia）不仅在专利申请数量上占优，而且在世界其他主要国家都对富锂锰基正极材料技术申请了专利保护。我国申请人在专利布局方面基本以国内申请为主，主动申请国外专利的申请人非常少，目前仅中科院宁波材料技术与工程研究所开始在国外进行专利布局。

表3-5-3 重要申请人专利申请的保护区域分布

	CN	US	JP	KR	WO	EP	DE	HK	TW
LG 化学（28）	4	6	3	28	5	5	0	0	0
芝加哥大学阿尔贡国家实验室（16）	1	16	1	1	3	2	0	0	0
韩国三星（14）	7	12	11	14	0	8	0	0	0
奇瑞汽车（12）	12	0	0	0	0	0	0	0	0
青岛乾运高科新材料有限公司（11）	11	0	0	0	0	0	0	0	0
ENVIA SYSTEMS TNC（14）	7	13	6	6	8	6	0	3	7
中科院宁波材料技术与工程研究所（11）	11	1	0	1	1	0	0	0	0

注：表中国家/地区代码对应如下：US-美国；WO-世界知识产权组织；CN-中国；JP-日本；KR-韩国；EP-欧专局；DE-德国；HK-中国香港特别行政区；TW-中国台湾地区。

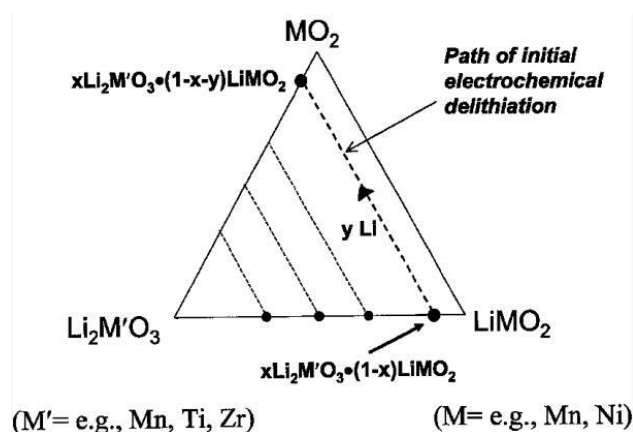
3.6 富锂锰基正极材料技术重点专利追踪分析

通过对从 DII 数据库中检索到的 358 件专利的统计分析,综合考虑被引次数、申请保护区域、是否为 PCT 申请或三方专利以及对标题和摘要信息的判读,筛选出了 20 件重点专利(专利列表详见“附录 2 重点专利收录表”)。通过对专利信息进一步解读,从中选取了两件专利技术,利用 Aureka 和 Thomson Innovation 的引证分析功能,对它们进行技术追踪分析,以揭示它们的技术发展脉络和演进方向(基于 Thomson Innovation 的数据,检索时间为 2015 年 12 月 10 日)。

3.6.1 US6680143B-2

US6680143B2 (Lithium metal oxide positive electrode for non-aqueous lithium cell, comprises metal elements with average trivalent and tetravalent oxidation states) 是芝加哥大学阿尔贡国家实验室的 Thackeray M M、Johnson C S、Amine K、Kim J 等人于 2001 年 11 月 21 日申请的一件专利,专利申请号 US2002114995-A1,授权公告日 2004 年 1 月 20 日。

2001 年 6 月 21 日, Thackeray M M 在 US2002136954-A1 (授权专利号 US6677082-B2, 授权公告日 2004 年 1 月 13 日) 中首次提出了富锂相的概念 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$, 其中 $0 < x < 1$ (优选的 $0.8 \leq x < 1$, 更优选的 $0.9 \leq x < 1$), M 包含 Mn、Ti 或 Zr 中的一种或多种, 但是必须包含 Mn, M' 中必须包含 Mn。同年, Thackeray M M 在专利 US6680143-B2 中对 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ 的成分进行了补充, 其中, $0 < x < 1$ (优选的 $0.8 < x < 1$, 更优选的 $0.9 < x < 1$), M 从 Mn、Co、Ni 中选取且必须含有 Mn, M' 从 Mn、Ti 或 Zr 中选取, M 和 M' 可进行适当的 Li^+ 、 Mg^{2+} 和/或 Al^{3+} 掺杂、 Li^+ 部分被 H^+ 取代。



本文选择通过美国申请的授权公告文献 (US6680143B2) 用于专利技术追踪分析。

图 3-6-1 是 US6680143B2 的前引和后引情况 (基于专利申请号)。可以看出,

该专利引用了卡内基梅隆大学、松下电器有限公司、芝加哥大学阿尔贡国家实验室、三洋电机有限公司等机构的 7 件在先专利，同时被芝加哥大学阿尔贡国家实验室阿尔贡有限责任公司、LG 公司、3M 公司、三菱化学等机构的 119 件专利引用（详见表 3-6-1）。

芝加哥大学阿尔贡国家实验室阿尔贡有限责任公司、LG公司和3M公司等申请人围绕该专利申请了大量外围专利，技术方案主要涉及富锂锰基正极材料的制备、复合电极材料、固态锂离子电池正极材料、表面处理、掺杂改性、富锂锰基正极材料在锂离子电池中的应用等方面。

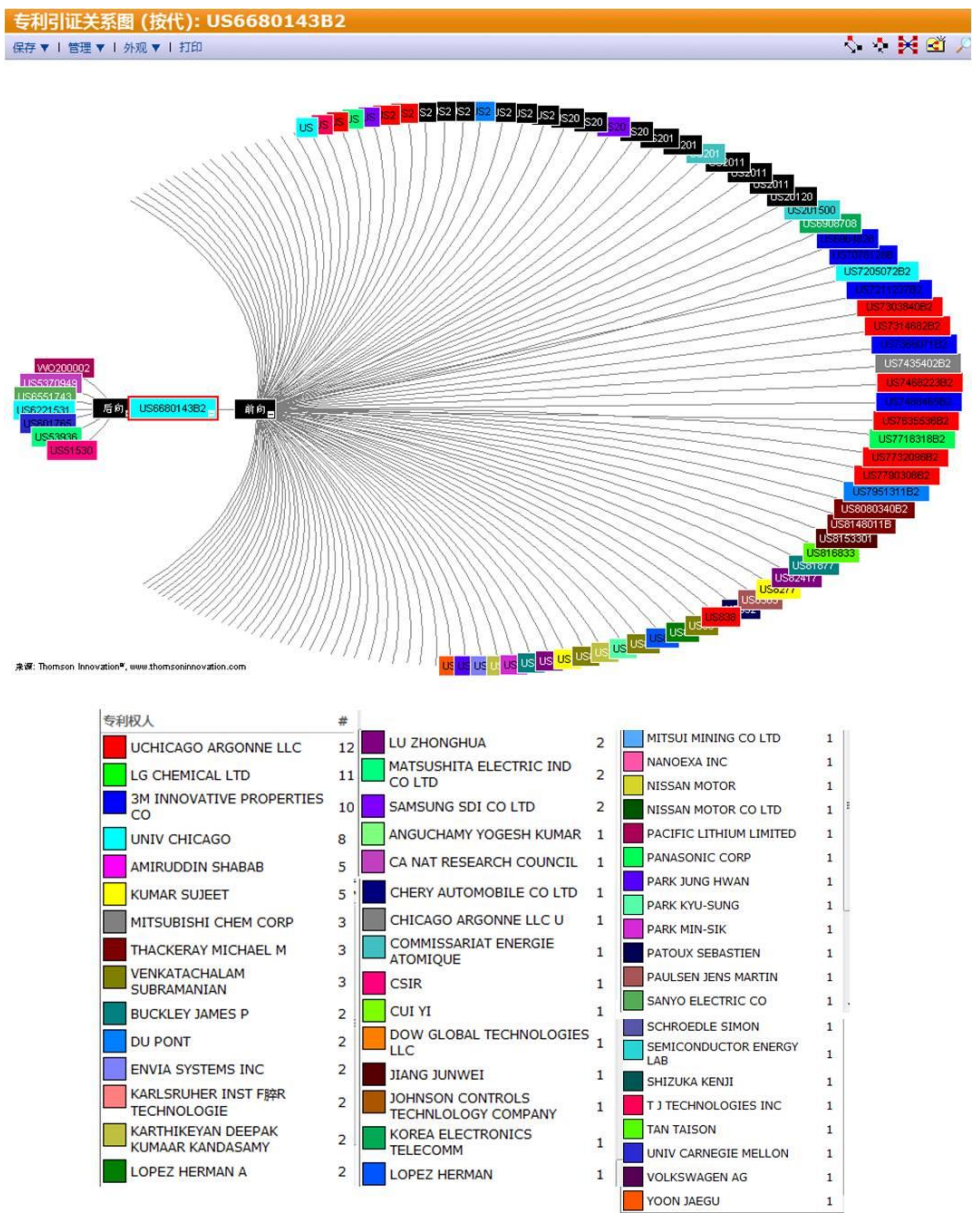


图3-6-1US6680143B2的前引和后引情况（基于专利申请号）

表3-6-1 US6680143B2前引和后引专利文献

专利文献号	专利名称	申请机构
前引专利（引用 US6680143B2 的专利文献）		
CN102664253A	Lithium-rich material and preparation method thereof and lithium ion battery containing same	奇瑞公司
DE102013218078A1	Neues Regenerationsverfahren fuer Lithium-Ionen-Batterien	大众公司
EP2466671A2	Lithium transition metal-based compound powder, method for manufacturing the same, spray-dried substance serving as firing precursor thereof, and lithium secondary battery positive electrode and lithium secondary battery using the same	三菱化学
EP2921455A1	Oxyfluoride compounds for lithium-cells and batteries	Karlsruher Inst Fuer Technologie
JP05407117B2		日产汽车有限公司
JP05451228B2	Mitsui mining co ltd	-
JP2009009753A	Lithium ion battery	日产汽车有限公司
KR895354B1	Manganese oxide composite electrode for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US20030027048A1	Cathode compositions for lithium-ion batteries	3M 公司
US20040091779A1	Layered cathode materials for lithium ion rechargeable batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US20040105809A1	Method of preparing layered lithium-chromium-manganese oxides for lithium batteries	
US20040121234A1	Cathode composition for rechargeable lithium battery	3M 公司
US20050026040A1	Lithium metal oxide electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US20050058588A1	Method and apparatus for preparation of spherical metal carbonates and lithium metal oxides for lithium rechargeable batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US20050112054A1	Solid state synthesis of lithium ion battery cathode material	3M 公司
US20060051673A1	Manganese oxide composite electrodes for lithium batteries	
US20060099508A1	Lithium metal oxide electrodes for lithium cells and batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室

US20060147798A1	Cathode Compositions For Lithium-Ion Batteries	3M 公司
US20060188781A1	Lithium metal oxide electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US20070057228A1	High Performance Composite Electrode Materials	T j technologies inc
US20070281212A1	Surface stabilized electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US20080193844A1		Univ Osaka city
US20080311432A1	Cathode Comprising Active Material Composite And Lithium Battery Using The Same	三星 SDI
US20090087746A1	Spherical Metal Carbonates and Lithium Metal Oxides for Lithium Rechargeable Batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US20090123842A1	Manganese oxide composite electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US20090263707A1	High Energy Lithium Ion Secondary Batteries	
US20090305131A1	High energy lithium ion batteries with particular negative electrode compositions	
US20100015516A1	Cathode compositions for lithium-ion electrochemical cells	
US20100040531A1	Non-lead resistor composition	杜邦公司
US20100086853A1	Positive electrode materials for lithium ion batteries having a high specific discharge capacity and processes for the synthesis of these materials	
US20100086854A1	Fluorine doped lithium rich metal oxide positive electrode battery materials with high specific capacity and corresponding batteries	
US20100119942A1	Composite compositions, negative electrodes with composite compositions and corresponding batteries	
US20100151332A1	Positive electrode materials for high discharge capacity lithium ion batteries	

US20100248033A1	Lithium batteries with nano-composite positive electrode material	
US20110042609A1	Cathode active material, cathode including the cathode active material, lithium battery employing the cathode, and method of preparing the same	三星 SDI
US20110052981A1	Layer-layer lithium rich complex metal oxides with high specific capacity and excellent cycling	
US20110052989A1	Lithium doped cathode material	
US20110076556A1	Metal oxide coated positive electrode materials for lithium-based batteries	
US20110089369A1	Positive electrode material formed by a lamellar-type oxide for a lithium battery	Commissariat energie atomique
US20110111294A1	High Capacity Anode Materials for Lithium Ion Batteries	
US20110111298A1	Coated positive electrode materials for lithium ion batteries	
US20110136019A1	Lithium ion battery with high voltage electrolytes and additives	
US20120217452A1	Mixed cathode active material having improved power characteristics and lithium secondary battery including the same	
US20150014581A1	Positive electrode active material and secondary battery	Semiconductor energy lab
US6908708B2	Method of preparing layered lithium-chromium-manganese oxides for lithium batteries	Korea electronics telecomm
US6964828B2	Cathode compositions for lithium-ion batteries	3M 公司
US7078128B2	Cathode compositions for lithium-ion batteries	3M 公司
US7205072B2	Layered cathode materials for lithium ion rechargeable batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US7211237B2	Solid state synthesis of lithium ion battery cathode material	3M 公司
US7303840B2	Manganese oxide composite electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US7314682B2	Lithium metal oxide electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US7368071B2	Cathode compositions for lithium ion batteries	3M 公司
US7435402B2	Method and apparatus for preparation of spherical metal carbonates and lithium metal oxides for lithium rechargeable batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US7468223B2	Lithium metal oxide electrodes for lithium cells	芝加哥大学阿尔贡

	and batteries	国家实验室
US7488465B2	Solid state synthesis of lithium ion battery cathode material	3M 公司
US7635536B2	Manganese oxide composite electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US7718318B2	Positive electrode active material and non-aqueous electrolyte secondary battery containing the same	Univ osaka city
US7732096B2	Lithium metal oxide electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US7790308B2	Manganese oxide composite electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US7951311B2	Non-lead resistor composition	杜邦公司
US8080340B2	Manganese oxide composite electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US8148011B2	Surface stabilized electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US8153301B2	Cathode compositions for lithium-ion electrochemical cells	3M 公司
US8168330B2	Lithium titanate cell with reduced gassing	Enerdel inc
US8187752B2	High energy lithium ion secondary batteries	Envia systems inc
US8241791B2	Cathode compositions for lithium-ion batteries	3M 公司
US8277974B2	High energy lithium ion batteries with particular negative electrode compositions	Envia systems inc
US8303855B2	Doped lithium transition metal oxides containing sulfur	Umicore nv
US8323532B2	Positive electrode material formed by a lamellar-type oxide for a lithium battery	Commissariat energie atomique
US8383077B2	Surface stabilized electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US8389160B2	Positive electrode materials for lithium ion batteries having a high specific discharge capacity and processes for the synthesis of these materials	Envia systems inc
US8394534B2	Layer-layer lithium rich complex metal oxides with high specific capacity and excellent cycling	Envia systems inc
US8465873B2	Positive electrode materials for high discharge capacity lithium ion batteries	Envia systems inc
US8475959B2	Lithium doped cathode material	Envia systems inc

US8518582B2	Cathode comprising active material composite and lithium battery using the same	三星 SDI
US8535832B2	Metal oxide coated positive electrode materials for lithium-based batteries	Envia systems inc
US8663849B2	Metal halide coatings on lithium ion battery positive electrode materials and corresponding batteries	Envia systems inc
US8673490B2	High energy lithium ion batteries with particular negative electrode compositions	Envia systems inc
US8685565B2	Cathode compositions for lithium-ion batteries	3M 公司
US8697288B2	High energy lithium ion secondary batteries	Envia systems inc
US8722250B2	Cathode active material, cathode including the cathode active material, lithium battery employing the cathode, and method of preparing the same	三星 SDI
US8741484B2	Doped positive electrode active materials and lithium ion secondary battery constructed therefrom	Envia systems inc
US8741485B2	Layer-layer lithium rich complex metal oxides with high specific capacity and excellent cycling	Envia systems inc
US8753533B2	Mixed cathode active material having improved power characteristics and lithium secondary battery including the same	LG 化学
US8758942B2	Cathode active material, and cathode and lithium including the same	三星 SDI
US8765306B2	High voltage battery formation protocols and control of charging and discharging for desirable long term cycling performance	Envia systems inc
US8808912B2	Surface protected lithium-metal-oxide electrodes	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US8846251B2	Preloading lithium ion cell components with lithium	Amprius inc
US8916294B2	Fluorine doped lithium rich metal oxide positive electrode battery materials with high specific capacity and corresponding batteries	Envia systems inc
US8928286B2	Very long cycling of lithium ion batteries with lithium rich cathode materials	Envia systems inc
US8962195B2	Lithium transition metal-based compound powder, method for manufacturing the same, spray-dried substance serving as firing precursor thereof, and lithium secondary battery positive electrode and lithium	三菱化学

	secondary battery using the same	
US8980475B2	Process for preparing lithium mixed metal oxides and their use as cathode material	Basf se
US8993177B2	Lithium ion battery with high voltage electrolytes and additives	Envia systems inc
US9012073B2	Composite compositions, negative electrodes with composite compositions and corresponding batteries	Envia systems inc
US9070489B2	Mixed phase lithium metal oxide compositions with desirable battery performance	Envia systems inc
US9083062B2	Battery packs for vehicles and high capacity pouch secondary batteries for incorporation into compact battery packs	Envia systems inc
US9097773B2	Apparatus and method for estimating parameter of secondary battery	LG 化学
US9130226B2	Surface stabilized electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US9139441B2	Porous silicon based anode material formed using metal reduction	Envia systems inc
US9159990B2	High capacity lithium ion battery formation protocol and corresponding batteries	Envia systems inc

后引专利（被 US6680143B2 引用的专利文献）

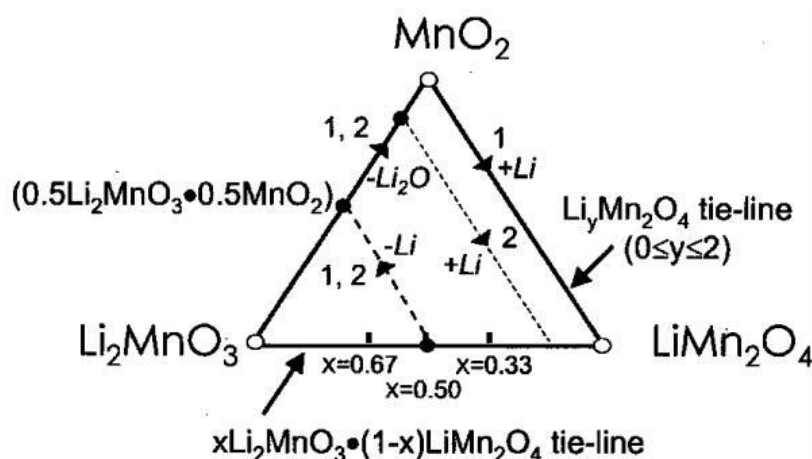
US6017654A	Cathode materials for lithium-ion secondary cells	卡内基梅隆大学
WO2000023380A1	Lithium Manganese Oxide And Methods Of Manufacture	Pacific lithium limited
US5393622A	Process for production of positive electrode active material	松下电器有限公司
US5153081A	Lithium manganese oxide compound	Csir
US6221531B1	Lithium-titanium-oxide anodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US5370949A	Materials for use as cathodes in lithium electrochemical cells	Ca nat research council
US6551743B1	Nonaqueous secondary battery	三洋电机有限公司

3.6.2 US7303840-B2

US7303840-B2（Activated electrode useful for a non-aqueous electrochemical cell and batteries, comprises a precursor of lithium metal oxide having a combination of individual layered and spinel components）是芝加哥大学阿尔贡国家实验室的 Thackeray M M、Johnson C S、Li N 于 2005 年 2 月 14 日申请的一件专利，该

专利还通过 PCT 途径在韩国 (KR2007083550-A) 申请了专利保护, 其中, 在韩国 (KR895354-B1, 公告日 2009 年 4 月 29 日)、美国 (US7303840-B2, 公告日 2007 年 12 月 4 日) 获得授权。

Thackery M M 在该专利中提出了 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 层状与尖晶石
的复合物, $0 < x < 1$, $0 \leq y < 1$, 其中 M 为 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 和 Zr^{4+} 中的一种或几种, M' 从 Mn、Co、Ni 中选择, M 可进行 Li、Mg、Al 掺杂, 掺杂量小于 10%。



本文选择通过美国申请的授权公告文献 (US7303840-B2) 用于专利技术追踪分析。

图 3-6-2 是 US7303840-B2 的前引和后引情况 (基于专利申请号)。可以看出, 该专利引用了芝加哥大学阿尔贡国家实验室、3M 公司等机构的 8 件在先专利, 同时被芝加哥大学阿尔贡国家实验室阿尔贡有限责任公司、杜邦公司、三星和 LG 化学等机构的 28 件专利引用 (详见表 3-6-2)。

杜邦公司、三星、LG 化学和芝加哥大学阿尔贡国家实验室围绕该专利进行了大量的外围专利申请, 技术方案主要涉及复合电极、锂离子电池等方面。

	power characteristics and lithium secondary battery including the same	
US7820327B2	Lithium titanate and lithium cells and batteries including the same	Enerdel inc
US8080340B2	Manganese oxide composite electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US8168330B2	Lithium titanate cell with reduced gassing	Enerdel inc
US8313721B2	Lithium-oxygen (AIR) electrochemical cells and batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US8518582B2	Cathode comprising active material composite and lithium battery using the same	三星 SDI
US8541137B2	Nonaqueous electrolyte battery containing a negative electrode of lithium-titanium composite oxide, battery pack and vehicle	Toshiba kk
US8557438B2	Electrode materials for rechargeable battery	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US8753533B2	Mixed cathode active material having improved power characteristics and lithium secondary battery including the same	LG 化学
US8790831B2	Powder for positive electrode active material, positive active electrode active material, and sodium secondary battery	住友化学
US8835027B2	Positive electrodes for lithium batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US9070489B2	Mixed phase lithium metal oxide compositions with desirable battery performance	Envia systems inc
US9126844B2	Electrode materials for rechargeable battery	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US9142860B2	Mixed metal oxide and sodium secondary battery	住友化学
WO2013033579A1	Fluorinated electrolyte compositions	杜邦公司
WO2013180781A1	Lithium- ion battery	杜邦公司
WO2013180782A1	Fluorine-containing esters and methods of preparation thereof	杜邦公司
WO2013180783A1	Fluorinated electrolyte compositions	杜邦公司
WO2014143834A1	High voltage lithium ion battery	杜邦公司
WO2014165748A1	Nonaqueous electrolyte compositions	杜邦公司
WO2015051131A1	Methods for preparation of fluorinated ethers	杜邦公司
WO2015051141A1	Methods for preparation of fluorinated sulfur-containing compounds	杜邦公司
WO2015085157A1	Polyimide coated lithium titanate particles and use thereof in a lithium ion battery	杜邦公司

后引专利（被 US7303840-B2 引用的专利文献）

US4507371A	Solid state cell wherein an anode, solid electrolyte and cathode each comprise a cubic-close-packed framework structure	South african inventions
US5240794A	Electrochemical cell	Technology finance corp
US6677082B2	Lithium metal oxide electrodes for lithium cells and batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US20030108793A1	Cathode compositions for lithium ion batteries	3M 公司
US5316877A	Electrochemical cell	Technology finance corp
US6660432B2	Lithiated oxide materials and methods of manufacture	Ilion tech corp
US6680143B2	Lithium metal oxide electrodes for lithium cells and batteries	芝加哥大学阿尔贡国家实验室
US20030027048A1	Cathode compositions for lithium-ion batteries	3M 公司

3.7 小结

本章基于 DII 专利数据，对富锂锰基正极材料技术的整体专利态势进行了分析。通过本章的分析，可以看出：

富锂锰基正极材料技术的相关专利申请在上世纪末就已出现，但随后发展较为缓慢，2010 年~2014 年，专利申请数量开始平稳增长。从富锂锰基正极材料技术的专利发明人及相关技术条目的年度变化情况来看，该领域最近几年有大量新增发明人和新技术条目出现，这也进一步证实该领域目前正在处于快速发展阶段。

通过对富锂锰基正极材料技术的相关专利基于 IPC 分类号进行统计分析，可以看出，近三年来申请人在掺杂改性、混合电极材料、包覆改性以及锂离子电池等技术领域比较活跃。从基于国际专利分类号和文本聚类的分析来看，富锂锰基正极材料技术研究的热点领域包括：（1）金属阳离子掺杂；（2）正极材料合成；（3）表面改性；（4）锂离子电池；（5）复合正极材料；（6）氧化物包覆改性等。

目前，富锂锰基正极材料技术相关专利受理数量最多的国家/地区依次是：中国、美国、日本和韩国。而这些国家地区也是富锂锰基正极材料技术相关专利的主要申请国家/地区。尤其是中国，其专利受理数量大幅领先于随后其他国家/地区。从重要专利申请人的国别分布情况来看，专利申请数量不少于 10 件的共有 7 个申请人，其中，3 家来自中国，韩国和美国各有两家公司。

从专利保护区域分布来看，美国、日本和韩国的重要申请人不仅在专利申请

数量上具有优势,而且在世界其他主要国家都对富锂锰基正极材料技术申请了专利保护。而我国在该领域虽然专利申请数量领先,但是申请人相对比较分散,且基本以国内申请为主,主动申请国外专利保护的非常少。

从富锂锰基正极材料技术重要专利申请人之间的合作关系来看,目前该技术领域的专利申请人之间合作关系非常少,主要集中在韩国公司与公司之间,日本大学与个人之间以及日本大学和公司之间,中国公司和高校之间。

4、富锂锰基正极材料技术全球重要专利申请人分析

某技术领域中的重要专利专利申请人往往在该领域中扮演技术领先者和市场主要控制者的角色。为了研究富锂锰基正极材料技术领域重要申请人的研究热点、及其专利保护策略，通过对 DII 专利数据库检索到的 358 件专利（族）进行专利权人代码精炼处理，从中选出以下几个重要申请人（美国芝加哥大学阿尔贡国家实验室和安维亚系统公司、韩国 LG 公司、三星公司、巴斯夫和户田工业株式会社、3M 创新有限公司），分别从年度分布、技术构成等方面进行分析。

4.1 芝加哥大学阿尔贡国家实验室&安维亚系统公司

美国加州的安维亚系统公司（Envia Systems Inc）正在开发一种包含富锂锰基正极材料的锂离子电池，技术授权来自芝加哥大学阿尔贡国家实验室（Argonne National Laboratory），目前已经获得通用汽车风险投资公司（GM Ventures）700 万美元的投资，未来将主要为通用汽车公司的插入式电动汽车提供专用的动力锂离子电池⁷。

芝加哥大学阿尔贡国家实验室发明了富锂锰基正极材料，申请了该技术领域的基础专利，且一直持续深入的对该材料进行优化改性研究，其在全球共申请 16 件相关专利。依托芝加哥大学阿尔贡国家实验室的专利技术，安维亚系统公司在全球共申请了 14 件相关专利。图 4-1-1 给出了芝加哥大学阿尔贡国家实验室和安维亚系统公司（基于申请年）富锂锰基正极材料技术专利申请数量的年度分布情况。可以看出，芝加哥大学阿尔贡国家实验室的专利申请始于 2001 年，一直延续至今；安维亚系统公司从 2010 年开始申请专利，并且主要集中在电池应用领域。

从图 4-1-2 可以看出，在 2001~2014 年，芝加哥大学阿尔贡国家实验室在材料制备、包覆改性、掺杂改性、表面处理、锂离子电池应用等各个领域进行了比较全面的专利布局，但是各技术分支专利申请数量相对较少。

⁷<http://wenku.baidu.com/view/fb64cc06a6c30c2259019e7a.html>。

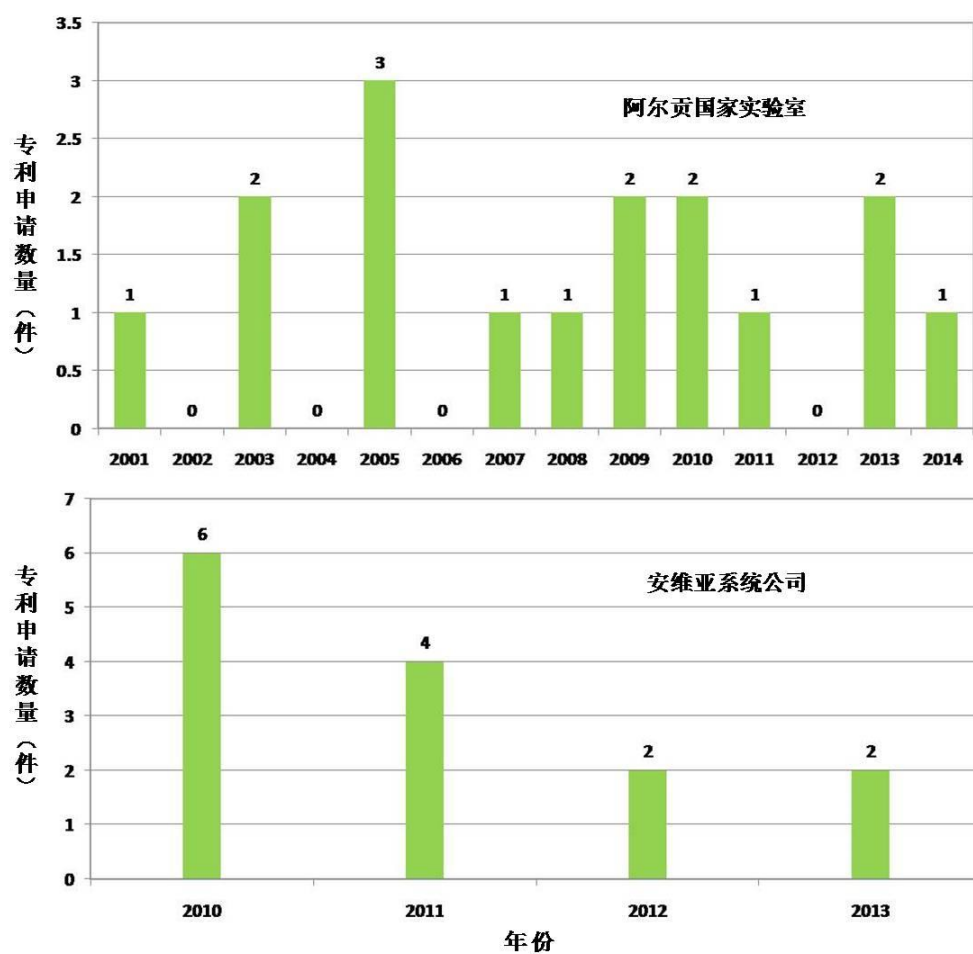
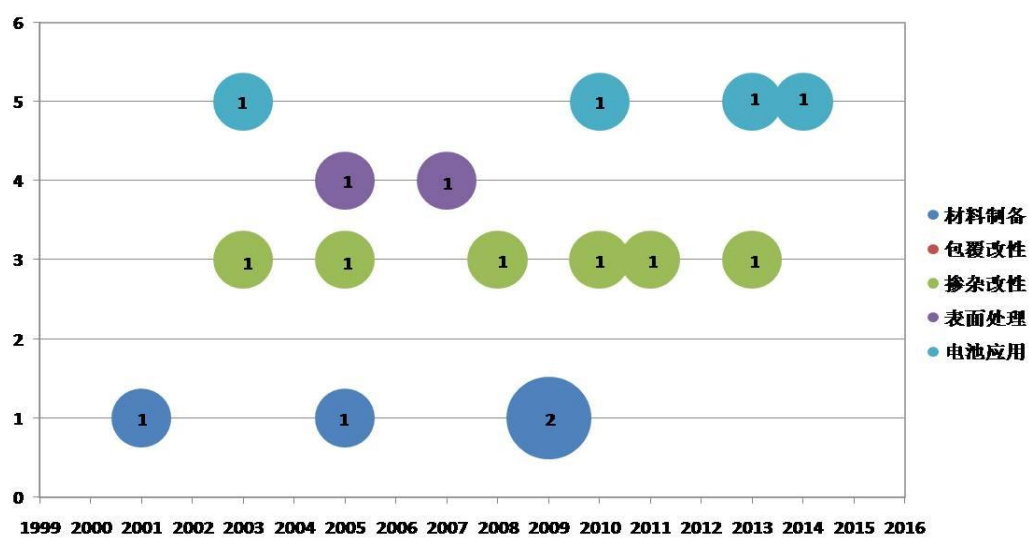


图4-1-1阿尔贡国家实验室&安维亚系统公司富锂锰基正极材料技术专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图4-1-2 芝加哥大学阿尔贡国家实验室富锂锰基正极材料各技术分支申请量变化情况

表4-1-1 芝加哥大学阿尔贡国家实验室&安维亚系统公司重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区	技术领域
芝加哥大学阿尔贡国家实验室					
1	US2002114995-A1	2001	51	US	$x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$, $0 < x < 1$; 其中 M 为一种或者多种平均价态为+3 的金属离子, 如锰; M' 为一种或者多种平均价态为+4 的金属离子, 该组份材料通过水热法制备得到, 在单斜层状结构中部分+4 价离子替代了+3 价离子提升了材料的结构稳定性。
2	US2004081888-A1	2003	26	US	$x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$, $0 < x < 1$; 其中 M 为 Ni 和平均价态为+3 的 V、Mn、Fe、Co 元素离子中的至少一种, 如锰; M' 为平均价态为+4 的 Mn、Ti、Zr、Ru、Re、Pt; 该组分材料作为正极材料组装锂离子电池在首次充电过程中存在岩盐相的滞后活化现象。
3	US2006051671-A1	2005	24	US; WO; KR	$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$; M 为 Li^+ 、 Mg^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Ni^{3+} 、 Co^{2+} 、 Co^{3+} 、 Al^{3+} 、 Ti^{4+} 或者 Zr^{4+} ; 该组分材料存在单独的层状结构和尖晶石结构, 放电容量达到 200mAh/g 以上, 兼具高容量和优异的倍率性能。
4	US2006051673-A1	2005	13	US; EP; CN; JP	$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$, $0 < x < 1$ 和 $0 \leq y < 1$, 其中 Li_2MnO_3 和 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分分别具有层状和尖晶石型结构, 并且其中 M 为一种或多种金属阳离子, 所述活性电极通过硫酸、盐酸或硝酸从所述前体中除去氧化锂, 或锂和氧化锂被活化。
5	US2006099508-A1	2005	12	US	$x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$, $0 < x < 1$; 其中 M 为三种或者三种以上的平均价态为+3 的元素离子中, 其中包含 Ni、Mn、Co 三种; M' 为平均价态为+4 的并使 $\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$ 具有层状结构, M' 的化学计量数小于 2 大于 1; Mn 和 Ni 的物质的量的比例为 1:1 或者 Mn 和 Co 的物质的量的比例为 1:1。
6	US2009123842-A1	2009	2	US	$x(\text{zLi}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-z)\text{LiM}'\text{O}_2) \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$, $0 < x < 1$, $0 < z < 1$, $0 < y < 0.5$; M 至少为一种金属离子, M' 至少为一种第一族过渡金属离子; 该材料中包括两种层状组分以及一种尖晶石组分。
7	US2007281212-A1	2007	2	US; WO	$x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$, $0 < x < 1$; 或者 $x\text{Li}_2\text{M}''\text{O}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{M}'\text{O}_3$, $0 < x < 1$; 其中 M 是平均价态为+3 的金属离子, M' 是平均价态为+4 的金

					属离子，M'是平均价态为+3.5的金属离子；该材料通过含 NH^{4+} 、 P^{5+} 、 Ti^{4+} 、 Zr^{4+} 、 Al^{3+} 、F ⁻ 等离子组成的 pH 值的溶液进行酸性表面刻蚀。
8	WO2012067675-A1	2011	1	WO; US; EP	正极材料包含 Li_2MnO_3 and $\text{M}'\text{O}$ (M' 至少为一种金属阳离子)。
安维亚系统公司					
1	US2014050972-A1	2012	0	US;WO; TW; CN	锂离子电池，包含 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_a\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_2$ (其中 $0.05 \leq b \leq 0.125$ 、 $0.225 \leq a \leq 0.35$ 、 $0.35 \leq \beta \leq 0.45$ 、 $0.15 \leq \gamma \leq 0.3$ 、 $0 \leq \delta \leq 0.05$ ，其中 A 为不同于锂、镍、锰及钴的金属，且多达 5 摩尔%的氧可经氟掺杂剂置换)的正电极、在所述负电极与所述正电极之间的隔板及包含锂离子的电解质，所述正电极在室温下依 C/10 速率针对锂从 4.6V 到 2V 进行循环时具有基于正电极活性材料的重量至少约 200mAh/g 的比容量，且其中所述电池在基于完全充电至 4.35V 的 20%SOC 时具有不大于约 $80 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ 的室温 DC 电阻。
2	US2012105007-A1	2011	1	US;WO; TW; EP; KR; CN; JP	锂离子电池，其中所述锂金属氧化物可近似地由式 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_a\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_2$ 表示，其中 b 在约 0.05 到约 0.3 范围内，a 在 0 到约 0.4 范围内，β 在约 0.2 到约 0.65 范围内，γ 在 0 到约 0.46 范围内，且 δ 在约 0 到约 0.15 范围内，且其中 A 为 Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V、Li 或其组合。
3	US2012070725-A1	2010	3	US;WO; TW; EP; KR; CN; JP	锂离子电池，其中正电极活性材料中的活性组合物包含经金属卤化物涂料组合物涂布的锂金属氧化物，并且所述正电极活性材料在以 C/10 的速率从 4.5 伏特放电到 2 伏特期间具有至少约 3.65 伏特的平均电压以及在 C/3 的放电速率下从 4.5 伏特到 2 伏特循环第 500 次时具有至少约 160mAh/g 的放电比容量。其中所述涂料组合物包含 AlF_3 、 AlCl_3 、 AlBr_3 、 AlI_3 或其组合。
4	US2012056590-A1	2011	3	US;WO; EP; TW; KR; CN; JP	锂离子电池，包含：富含含锂的金属氧化物组合物，所述电池已在所述形成循环期间被充电到约 4.225V 到 4.45V 的电压上限。
5	WO2011119386-A2	2011	4	WO;US; TW;EP; CN;JP; KR; HK	锂离子电池，包含： $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{M}''\text{O}_2$ ，其中 x 介于约 0.05 到约 0.25 的范围，a 介于约 0.1 到约 0.4 的范围，β 介于约 0.4 到约 0.65 的范围，γ 介于约 0.05 到约 0.35 的范围，且 δ 介于约 0 到约 0.1 的范围，且其中 M'' 为 Mg、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb 或其组合。 对所述电池执行第一次充电到不大于约 4.3 伏的电压；在完成所述第一次充电之后，将所述电池在开路下保持至少约 12 小时休息期的时间

					周期；以及在完成所述休息期之后，执行第二次充电到至少约 4.35 伏的电压。
6	WO2011031544-A2	2010	9	WO; EP; KR; JP; CN; HK	一种锂离子电池正电极材料，所述锂金属氧化物可近似地由式 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_a\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{O}_2$ 表示，其中 b 在约 0.05 到约 0.3 的范围内，a 在约 0 到约 0.4 的范围内，β 在约 0.2 到约 0.65 的范围内，且 γ 在 0 到约 0.46 的范围内。 其在室温下以 C/3 的放电速率从 4.6V 放电到 2.0V 时具有至少约 260mAh/g 的比放电容量。 其在室温下以 C/3 的放电速率从 4.6V 放电到 2.0V 时在第 50 次充电/放电循环时具有至少约 230mAh/g 的比放电容量。
7	WO2011011582-A2	2010	5	WO; US; EP; CN; KR; JP; HK	一种电池组，其中所述富锂型层状金属氧化物组合物由式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{O}_2$ 表示，其中 x 在约 0.05 到约 0.25 的范围内，a 在约 0.1 到约 0.4 的范围内，β 在约 0.3 到约 0.65 的范围内，并且 γ 在约 0.05 到约 0.4 的范围内。 所述电池组具有对于第 5 次循环以 C/3 放电速率从 4.2V 放电到 2.5V 的至少约 175Wh/kg 的室温放电比能量以及在从第 5 次循环到第 1000 次循环以 C/2 从 4.2V 放电到 2.5V 下在 1000 次循环下相对于第 5 次循环至少约 70% 容量的循环寿命。

4.2 LG 公司

LG 公司在全球共申请 28 件富锂锰基正极材料技术相关专利，图 4-2-1 给出了 LG 公司（基于申请年）富锂锰基正极材料技术相关专利申请数量的年度分布情况。可以看出，LG 公司的专利申请主要集中在 2011~2014 年。

从图 4-2-2 可以看出，LG 公司在富锂锰基正极材料各技术分支的布局比较均衡，主要集中在材料制备、包覆改性、掺杂改性和锂离子电池应用领域。

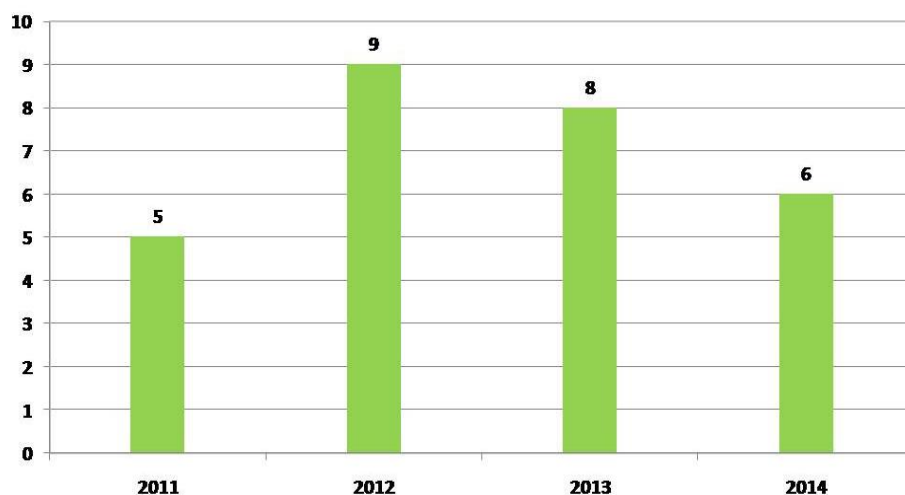
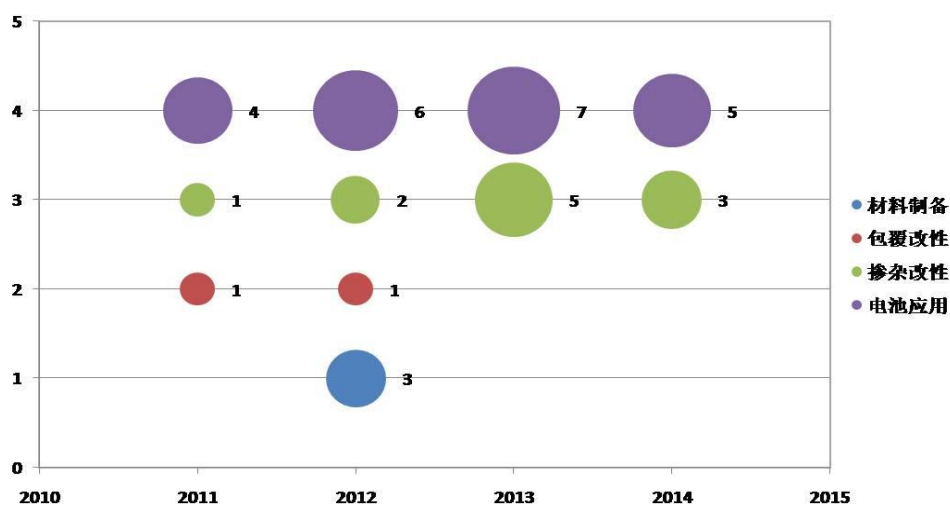


图4-2-1 LG公司富锂锰基正极材料技术专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图4-2-2 LG公司富锂锰基正极材料各技术分支申请量变化情况

表4-2-1 LG公司重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	KR2013024595-A	2011	2	KR	电池应用：锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物等与 $a(\text{Li}_2\text{MnO}_3) \cdot (1-a)(\text{LiMO}_2)$ 混合作为正极材料。
2	KR2013014245-A	2011	1	KR	电池应用：电化学惰性物质包覆。
3	WO2013042957-A1	2012	1	KR	$a\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-a)\text{LiMO}_2$ 和金属薄膜层。

4	KR2012122788-A	2012	1	KR	使用 Li_2MnO_3 作为正极材料的锂离子电池。
5	WO2012115411-A2	2012	1	WO;KR; US; CN; EP; JP	混合正极活性材料, 包含: $a\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-a)\text{Li}_x\text{MO}_2$, 其中 $0 < a < 1$, $0.9 \leq x \leq 1.2$ 且 M 为选自 Al、Mg、Mn、Ni、Co、Cr、V 和 Fe 中的任一种元素或两种以上元素以及具有约 2.5V~约 3.3V 范围内的平台电压曲线, 化学式 $x\text{MnO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的第二正极活性材料, 其中 $0 < x < 1$ 。
6	US2015037663-A1	2014		US; KR	锂离子电池, 正极材料为 $\text{Li}_x\text{M}_y\text{Mn}_{2-y}\text{O}_{4-z}\text{A}_z$ (1) or $(1-x')\text{LiM}'\text{O}_{2-t}\text{A}_{t-x'}\text{Li}_2\text{MnO}_{3-y'}\text{A}'_{y'}$; 负极材料为碳基材料或硅基材料。其中, M=Al、Mg、Ni、Co、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、W、Ti、and/or Bi; A 为单价或二价离子; $x=0.9\sim 1.2$; $y,z=0\sim 2$; $\text{M}'=\text{Mn}\text{aM}''\text{b}$; $\text{M}''=\text{Ni、Ti、Co、Al、Cu、Fe、Mg、B、Cr、Zr、Zn、and/or Period 2 transition metals}$; $\text{A}'=\text{PO}_4、\text{BO}_3、\text{CO}_3、\text{F and/or NO}_3 \text{ anions}$; $x'=0\sim 1$; $t,y'=0\sim 0.02$; $a=0.5\sim 1$; $b=0\sim 0.5$; $a+b=1$ 。
7	WO2015012473-A1	2014		WO; KR ; TW ; EP	锂离子电池, 包含富锂材料作为正极, $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$, $0 < x < 1$, M 选自镍、钴、锰, 掺杂元素选自钒、钠、铁、钡、锶、锆和钙, 含量为 0.02~0.1 mol%。
8	WO2013183919-A1	2013		WO; KR; EP; US; CN	将锂钴氧化物与含锰 (Li_2MnO_3) 或含钛 (Li_2TiO_3 或 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 混合后高温煅烧处理。
9	WO2013085317-A1	2012		WO; KR; US; EP; CN ; JP	一种复合正极活性材料, 包含: $a[\text{Li}_2\text{MnO}_3] \cdot (1-a)[\text{LiM}_1\text{O}_2]$, 其中 $0 < a < 1$, 且 M1 为选自锰(Mn)、镍(Ni)、钴(Co)、铁(Fe)、铬(Cr)、钒(V)、铜(Cu)、锌(Zn)、钛(Ti)、铝(Al)、镁(Mg) 和硼(B)中的一种或多种; 以及 $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$ 其中 x、y 和 z 各自独立地选自 $0 < x、y、z < 1$ 的范围, 且 $x+y+z=1$ 。

4.3 三星公司

三星公司在全球共申请 14 件富锂锰基正极材料技术相关专利, 图 4-3-1 给出了三星公司(基于申请年)富锂锰基正极材料技术专利申请数量的年度分布情况。可以看出, 三星公司的专利申请主要集中在 2012~2014 年。

从图 4-3-2 可以看出, 三星公司在富锂锰基正极材料各技术分支的专利布局起步较晚, 主要涉及包覆改性、掺杂改性、电化学活化处理以及锂离子电池应用。2012 年申请数量最多, 随后开始减少。

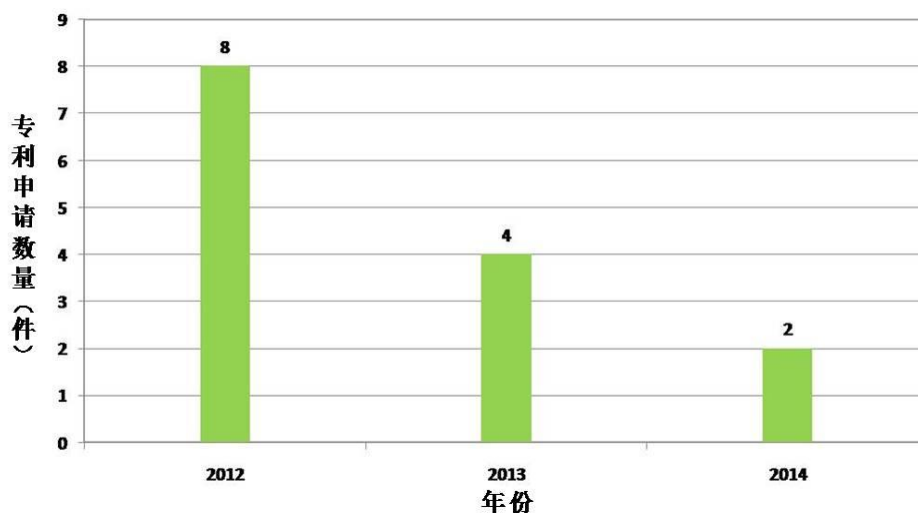


图4-3-1 三星公司富锂锰基正极材料技术专利数量年度变化趋势



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图4-3-2 三星公司富锂锰基正极材料各技术分支申请量变化情况

表4-3-1 三星公司重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	EP2642577-A1	2012	2	EP;JP;KR;US;CN	锂离子二次电池的正极活性材料，包括： $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ，其中，M是从由镍、钴和锰组成的组中选择的一种或多种，且 $0 < x < 1$ ；以及尖晶石结构或橄榄石结构的锂金属氧化物中的至少一种，所述尖晶石结构的锂金属氧化物是 LiMn_2O_4 。所述橄榄石结构的锂金属氧化物是从

					由 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 和 $\text{LiFe}_x\text{Mn}(1-x)\text{PO}_4$ 组成的组中选择的一种或多种，其中， $0 < x < 1$ 。
2	US2013136993-A1	2012	2	US;JP;KR	正极活性材料为 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ， $x = 0.1-0.6$ ，优选 $0.2-0.5$ ； $M = \text{Mn}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c$ ； $a = 0.3-0.5$ ； $b = 0.05-0.3$ ； $c = 0.3-0.55$ ， $a+b+c$ 是 1。
3	KR1400593-B1	2012	1	KR;EP;JP ;US; CN	金属氟化物涂覆层和金属磷酸盐涂覆层改性。
4	US2014141331-A1	2013	1	US;EP;JP; KR ;CN	氟化合物掺杂改性。
5	US2015188135-A1	2014		US;JP; KR ;CN	氟化合物掺杂改性。
6	JP2015084303-A	2013		JP; KR	锂离子电池，包含： $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ， $x=0.3\sim 0.5$ ； $M = \text{Mn}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c$ ； $a=0.2\sim 0.5$ ； $b=0.1\sim 0.4$ ； $c=0.2\sim 0.5$ ； $a+b+c=1$ 。
7	US2015079465-A1	2014		US; KR	锂离子电池，包含： $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x-y)\text{LiMO}_2 \cdot y\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ， $x=0\sim 0.6$ ， $y=0\sim 0.1$ 。
8	US2014162128-A1	2013		US;EP; KR;JP;CN	用于可再充电锂电池的正极活性物质，具有在 $3\text{m}^2/\text{g}\sim 12\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积和 $40\text{nm}\sim 120\text{nm}$ 范围的微晶直径。化学式： $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ，其中， $0.2\leq x\leq 0.5$ ，M 由以下化学式表示： $\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c\text{M}'_d$ ，其中，M'为除 Mn、Co 和 Ni 之外的过渡金属， $0.2\leq a\leq 0.5$ ， $0.1\leq b\leq 0.4$ ， $0.2\leq c\leq 0.5$ ， $0\leq d\leq 0.5$ 和 $a+b+c+d=1$ 。
9	US2014141340-A1	2013		US; KR	锂离子电池，包含富锂锰基正极材料： $(p)\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-p)\text{LiNi}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{O}_2$ ， $p=0.25\sim 0.75$ 。
10	US2013260249-A1	2012		US; EP; JP; KR ; CN	利用 $4.5\text{V}\sim 4.7\text{V}$ 范围内的电压执行第一次充电来活化正极活性材料 $a\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-a)\text{LiMO}_2$ ，其中，M 为从由 Ni、Co 和 Mn 组成的组中选择的至少一种，并且 $0 < a < 1$ 。
11	EP2642568-A1	2012		EP; JP; KR ; US	一种正极材料， $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ， $M=\text{Mg}$ 、Ni、Co、Cr、Al、V、Fe、Cu、Zn、Ti、Sr、Mn、B、and/or La， $X=0-1$ 。
12	EP2642564-A1	2012		EP; JP; US; KR	锂二次电池，包括 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$ ，表面包覆钢基化合物，M = 镁 (Mg)，镍 (Ni)，钴 (Co)，铬 (Cr)，铝 (Al)，钒 (V)，铁 (Fe)，铜 (Cu)，锌 (Zn)，钛 (Ti)，锶 (Sr)，锰 (Mn)，硼 (B)，和镧 (La)。
13	US2013248779-A1	2012		US; JP; EP; KR; CN	$y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}(1-x)\text{Sb}_x\text{O}_2$ ，其中，M 是从由 Ni、Co 和 Mn 组成的组中选择的一种或多种，并且， $0 < x < 1$ 且 $0 < y < 1$ ，锑的含量在基于全部正极活性材料的 $0.1\text{mol}\% \sim 2\text{mol}\%$ 的范围内。

4.4 巴斯夫&户田工业株式会社

巴斯夫与户田工业株式会社一同从美国阿尔贡国家实验室（Argonne National Laboratory, ANL）获得了三元系正极材料相关专利的使用许可，其中包括富锂锰基正极材料技术（ $\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot \text{LiMO}_2$ （M:Mn、Ni、Co 等）的专利许可，并致力于实现该类材料在锂离子电池领域的商业化。

表 4-4-1 可以看出，巴斯夫公司的专利申请主要集中在前驱体制备以及在锂离子电池中的应用等方面。

表 4-4-2 可以看出，户田工业株式会社的专利申请主要集中在材料制备以及在锂离子电池中的应用等方面。

表4-4-1 巴斯夫公司重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	WO2015040005-A1	2015	0	WO	锂离子电池应用，正极材料包含： $\text{Li}_{(1+x)}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c(\text{M1})_d)_{(1-x)}\text{O}_2$ ， $x=0.01-0.05$ ； $a=0.3-0.6$ ； $b=0-0.35$ ； $c=0.2-0.6$ ； $d=0-0.05$ ； $a+b+c+d=1$ ； $\text{M1}=\text{Ca}$ 、 Zn 、 Fe 、 Ti 、 Ba 、and Al 。
2	WO2014180686-A1	2014	0	WO	共沉淀形成球形核壳结构的包覆改性，形成壳的改性材料为 $\text{M}=\text{Mg}$ 、 Fe 、 Cr 或 V 。
3	WO2014180821-A1	2014	0	WO	共沉淀得到球形核壳结构材料的方法。
4	WO2014063934-A1	2014	0	WO; KR; CN; EP; US; JP	锂离子电池应用，阴极材料包含： $\text{Li}_{(1+y)}[\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c](1-y)\text{O}_2$ ，其中 y 为 $0\sim 0.3$ ，优选 $0.05\sim 0.2$ ； c 为 $0.35\sim 0.8$ ，优选 $0.45\sim 0.7$ ，特别优选 $0.5\sim 0.68$ ； a 为 $0.1\sim 0.5$ ，和 b 为 $0\sim 0.5$ 且优选小于 a ，特别优选至多 0.3 且小于 a ，非常特别优选 $0.1-0.25$ 且小于 a ，以及 $a+b+c=1$ 。

表4-4-2户田工业株式会社重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	WO2015129683-A1	2015	0	WO	一种用于非水电解质二次电池的混合物，由导电炭黑和正极材料活性物质组成，其中，导电炭黑的密度为 0.1 g/cm^3 ，微晶尺寸为 $10-40\text{Å}$ ；正极材料活性物质为 $\text{Li}(\text{M1}_x\text{Mn}_{2-x})\text{O}_4$ (I)、 LiM_2VO_4

					(II)、 $y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_3\text{O}_2$ (III)、 LiCoPO_4 (IV)、 $x=0\sim 1$; $\text{M}_1=\text{Cr}$ 、 Co 、 Ni or Cu ; $\text{M}_2=\text{Co}$ 或 Ni ; $y=0\sim 1$; $\text{M}_3=\text{Ni}$ 、 Co 、 Mn 、 Fe 或 Ti 。导电碳黑的质量分数为 1~20%。
2	WO2011040383-A1	2011	6	WO;JP;E P;CN;KR; US;TW	一种正极活性物质颗粒粉末, 其特征在于, 含有至少具有属于空间群 R-3m 的结晶系和属于空间群 C2/m 的结晶系的化合物、和硼, 该化合物是至少含有 Li、Mn、Co 和/或 Ni 的复合氧化物, 正极活性物质颗粒粉末的使用 Cu-K α 射线测得的粉末 X 射线衍射图的 $2\theta=20.8\pm 1^\circ$ 中的最大衍射峰的强度(a)和 $2\theta=18.6\pm 1^\circ$ 中的最大衍射峰的强度(b)的相对强度比(a)/(b)为 0.02~0.5, 按照摩尔比计, $\text{Mn}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 为 0.55 以上, $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})$ 为 1.2~1.7, 同时含有 0.001~3wt% 的硼。
3	EP1198018-A2	2002	9	EP;JP;US	一种下一代低成本锂离子电池用锂铁锰氧化物正极材料, 其特征在于, LiFeO_2 与 $\text{Li}_{2-x}\text{MnO}_{3-y}$ ($0 < x < 2$, $0 < y < 1$) 形成层状岩盐相固溶体, 其中, $0.2 < \text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Mn}) < 0.75$, 固溶体中至少 10% 的铁为四价, 该种材料由草酸盐共沉淀法制备得到。

4.5 3M 创新有限公司

表 4-5-1 可以看出, 3M 创新有限公司的专利申请主要集中在富锂锰基材料制备、改性以及在锂离子电池中的应用等方面。

表4-5-1 3M公司重点专利

序号	专利号	申请年	被引次数	保护区域	技术领域
1	WO2015026525-A1	2015	0	WO;TW	一种富锂镍钴锰氧化物及其包覆层, 富锂镍钴锰氧化物表达式为 $\text{Li}(\text{Li}_x(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_2)$, 包覆层为包含 $\text{Li}_f\text{Co}_g(\text{PO}_4)_{1-f-g}$, 其中 $0 < x < 0.3$, $0 < a, b, c < 1$, $a+b+c=1$, $a/b \leq 1$, $0 \leq f < 1$, $0 \leq g < 1$ 。
2	WO2014014913-A2	2014	0	WO;KR; EP;US;JP	一种的锂离子电池用锂镍钴锰氧化物, 其表达式为 $\text{Li}_a(\text{Li}_b\text{Ni}_c\text{Mn}_d\text{Co}_e)\text{O}_2$ (I) 或 $\text{Li}_{a'}(\text{Li}_{b'}\text{Ni}_{c'}\text{Mn}_{d'}\text{Co}_{e'})\text{O}_2$ (II), 其中, a 和 $a' \geq 0.9$, b 和 $b' \geq 0$, c 和 $c' > 0$, d 和 $d' > 0$, $e > 0$ (优选 0.05-0.30); 或 $b+c+d+e=1$; $c/d=1.05 \sim 1.4$; $a+b/M=0.9-1.06$, 或 $M=c+d+e$, $e' > 0$ (优选 0-0.30), $b'+c'+d'+e'=1$, $c'/d'=0.5-0.95$, $a'+b'/M'=1.1-1.4$, $M'=c'+d'+e'$ 。

3	WO2013070298-A2	2013	0	WO;TW; KR;EP; CN;US;JP	$\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_2$, 其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$, 并且 a、b 和 c 均大于零。在 30℃ 下, 当在 2.5V 与 4.7V 之间循环时, 与第二圈放电容量相比, 50 圈容量保持率大于 95%。材料采用共沉淀法制备, 混锂烧结温度为 850℃ 至 925℃ 之间。
4	WO2013063185-A1	2013	0	WO;KR; CN;EP; US;JP	一种高容量锂离子电化学电池, 其中正极包含层状锂过渡金属氧化物, 所述正极具有首次不可逆容量, 所述负极包含合金阳极材料, 所述负极也具有首次不可逆容量。所述正极的首次不可逆容量小于所述负极的首次不可逆容量。所述正极的放电电压曲线在低于 3.5V 的电压下覆盖其容量的至少 10%。当所述电池以 C/10 或更慢的倍率从约 4.6V 放电到约 2.5V 时, 并且当所述电化学电池放电到约 2.5V 或更大的最终放电电压时, 所述正极的平均放电电压高于 3.75V。
5	WO2013043449-A1	2013	0	WO;US	一种高容量锂离子电化学电池, 其中正极包含层状锂过渡金属氧化物, 所述正极具有首次不可逆容量, 所述负极包含合金阳极材料, 所述负极也具有首次不可逆容量。所述正极的首次不可逆容量大于所述负极的首次不可逆容量。所述正极材料为 $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_2$, 其中, $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.8 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) \leq 0.25$, a、b、c 均大于零, 所述负极材料为 $\text{Si}_{71}\text{Fe}_{25}\text{Sn}_4$ 、 $\text{Si}_{60}\text{Al}_{14}\text{Fe}_8\text{Ti}_1\text{Sn}_7$ (MM)10 和它们的混合物。
6	WO2012112316-A1	2012	1	WO;TW; US;CN; EP;KR;JP	一种壳核结构复合锂离子正极材料, 所述壳层为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415})\text{O}_2$ 组成, 所述核材料为 $\text{Li}(\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$, 其中, 钴的含量不高于 20 mole%, 核占整个复合材料的 30-85 mole%。
7	US2010015516-A1	2010	1	US;WO; TW	$\text{Li}(\text{Li}_x\text{Ni}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$, 其中, $0 < x < 0.2$, $y=0.28-0.75$, $z=0.25-0.49$, $x+y+z=1$ 。所述材料为单相结构, 热稳定性和循环性能优异, 在 30℃ 4.6V 下循环 100 圈, 容量达到 210 mAh/g。所述材料采用氢氧化物共沉淀法制备。

4.6 小结

在富锂锰基正极材料技术领域比较重要的专利申请人为美国芝加哥大学阿尔贡国家实验室、韩国 LG 公司和三星公司、德国巴斯夫公司与日本户田工业株式会社、3M 创新有限公司等。其中芝加哥大学阿尔贡国家实验室在富锂锰基正极材料技术领域研发时间比较长, 并且掌握该领域的基础专利; 巴斯夫与户田工

业株式会社通过获得美国芝加哥大学阿尔贡国家实验室的专利授权进行富锂锰基正极材料的商业开发；韩国 LG 公司和三星公司则后来居上，在材料改性以及电池应用等方面有较多的专利布局。

从富锂锰基正极材料各技术分支申请量变化情况来看，各主要申请人的专利布局各有侧重，具体如下：

1) 美国芝加哥大学阿尔贡国家实验室 2001 年首次申请了富锂锰基正极材料的结构专利，属于该领域的基础性专利，另外，该实验室的技术研发方向比较全面且具有连续性；安维亚系统公司（Envia Systems Inc）则依托阿尔贡国家实验室的专利申请了大量锂离子电池应用方面的专利。

2) 韩国 LG 公司在富锂锰基正极材料各技术分支的布局比较均衡，研发热点主要集中在掺杂改性和在锂离子电池中的应用等方面，材料制备和包覆改性方面也有少量专利申请。

3) 韩国三星公司在富锂锰基正极材料各技术分支的专利布局起步较晚，研发热点集中在掺杂改性以及在锂离子电池中的应用等方面。

4) 巴斯夫与户田工业株式会社主要依托美国芝加哥大学阿尔贡国家实验室的专利技术进行富锂锰基正极材料的商业开发。

5) 3M 创新有限公司研发热点主要集中富锂锰基材料制备、改性以及在锂离子电池中的应用等方面。

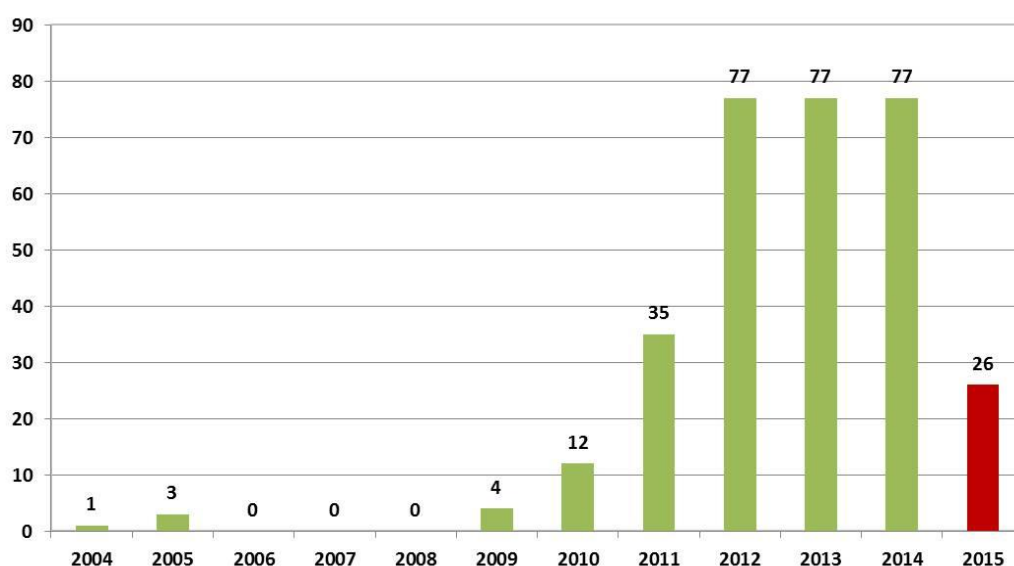
5、富锂锰基正极材料技术中国区域专利重点分析

考虑到专利申请的语言问题以及数据收录的及时性等问题，利用宁波市知识产权服务平台在线分析系统对富锂锰基正极材料技术中国专利进行了重新检索，共检索到富锂锰基正极材料技术中国发明专利申请 310 件，数据检索时间为 2015 年 11 月 20 日。

5.1 富锂锰基正极材料技术中国区域专利数量年度分布分析

图 5-1-1 给出了我国受理公开（基于公开/公告年）的富锂锰基正极材料技术专利申请数量的年度分布情况。可以看出，我国富锂锰基正极材料技术专利的申请与受理始于本世纪初，2004~2010 年，申请数量一直较少，自 2011 年起，我国受理的富锂锰基正极材料技术专利申请数量才开始较快增长，近三年来，申请数量比较稳定。

结合图 5-1-2 分析，可以看出，自 2004 年至今，国外申请人在我国仅申请了 16 件富锂锰基正极材料技术方面的专利，国内申请人在该领域的专利申请活动相对比较活跃。



5-1-1 我国受理的富锂锰基正极材料技术专利数量的年度变化趋势

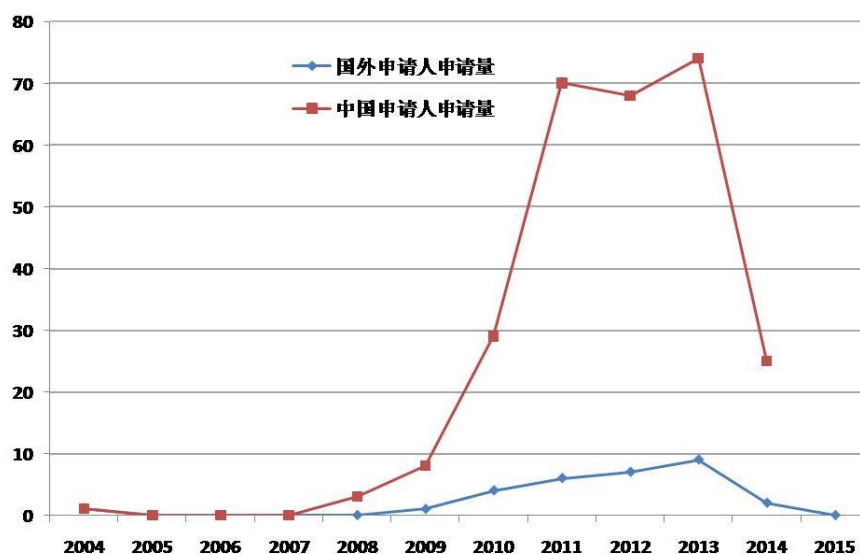


图 5-1-2 国内、国外申请人在我国申请的富锂锰基正极材料技术专利数量年度变化趋势

5.2 富锂锰基正极材料技术中国区域专利申请来源地分析

在检索到的 310 件富锂锰基正极材料技术中国专利申请中，国内申请 280 件，占 90.3%；其余 30 件为其他国家或地区申请，占 9.7%，主要来源于以下国家/地区：韩国（12 件）、美国（13 件）、日本（4 件）、德国（1 件）（见图 5-2-1）。

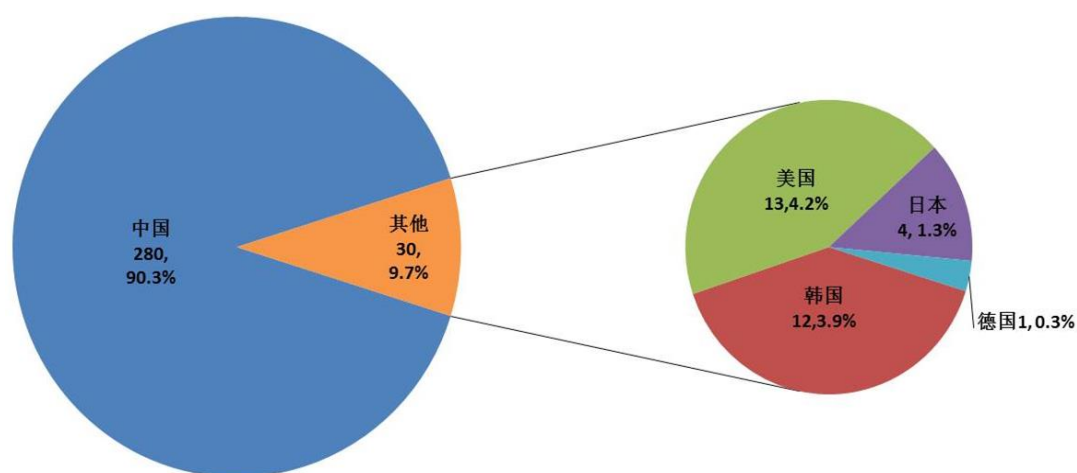


图 5-2-1 富锂锰基正极材料技术中国专利申请来源国家/地区构成

5.3 富锂锰基正极材料技术中国区域专利申请法律状态分析

表 5-3-1 给出了国家知识产权局受理的 310 件富锂锰基正极材料技术专利申请（包含 30 件富锂锰基正极材料技术 PCT 专利申请）的法律状态⁸概况。可以看出，未决专利申请占到了 62.0%，授权专利占到 25.6%，撤回包括无权专利占 12.3%；表 5-3-2 给出了各国在华富锂锰基正极材料技术专利法律状态一览表，

⁸法律状态检索来自中国国家知识产权局法律状态检索在线系
（<http://search.sipo.gov.cn/sipo/zljs/searchflzt.jsp>），数据检索时间为 2015 年 11 月 20 日。

从中可以看出国外专利申请人在中国申请专利的数量占仅中国专利申请总量的 7.2%左右，目前仅有 1 件专利授权，其中还有 8 件专利申请被撤回。

表5-3-1 富锂锰基正极材料技术中国专利法律状态一览

法律状态	专利数量	所占比例
专利申请尚未授权	191	62.0%
专利授权	81	25.6%
专利缴费未付费终止	0	0%
撤回	30	9.7%
驳回	8	2.6%
放弃	0	0%

表5-3-2 各国在华富锂锰基正极材料技术专利法律状态一览

国家/地区	专利数量	未决申请	撤回专利	授权专利	驳回专利	授权未缴	放弃
中国	280	172	21	79	8		
韩国	12	11	1				
美国	13	4	8	1			
日本	4	3		1			
德国	1	1					

5.4 大学、企业、研究机构等各单元对比分析

5.4.1 中国区域专利申请人概况分析

图 5-4-1 给出了中国富锂锰基正极材料技术不同级别的专利申请人数量及其专利持有量的分布情况。从图中可以看出，专利申请量在>10 件、6-10 件、2-5 件、1 件范围的专利申请人的数量及所占比例分别为 3 个（3%）、9 个（7%）、47 个（35%）、73 个（55%），他们的专利持有量所占比例分别为 13%、21%、46%、20%。这说明中国国内的专利申请人比较分散，并且专利持有量较少。

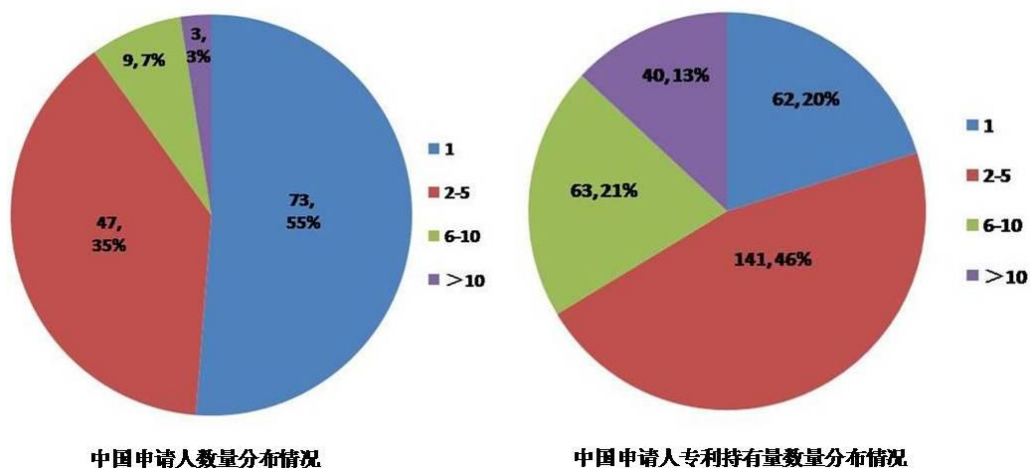


图5-4-1 富锂锰基正极材料技术专利申请人数量及其专利持有数量分布

5.4.2 中国区域专利申请人类型及申请数量分析

根据专利申请人性质的不同，可以将专利申请人分为：大学、企业、研究机构、个人等。图 5-4-2 对大学、企业、中国科学院、其他研究机构以及个人等单元的专利申请人数量和专利申请数量进行了对比。可以看出，在我国国内申请人的数量及所占比例分别为：企业 57（50.9%）、大学 39（34.8%）、中国科学院 5（4.5%）、个人 5（4.5%）、其他研究机构 6（5.4%），他们的专利持有量所占比例分别为 45.3%、38.1%、7.2%、1.8%、5.8%；在我国国外申请人的数量为：企业 9、研究机构 2，他们的专利持有量所占比例分别为 93.3%、6.7%。

国外申请人在华专利申请数量较少，并且以企业申请为主，国内申请人则以企业和高校为主。

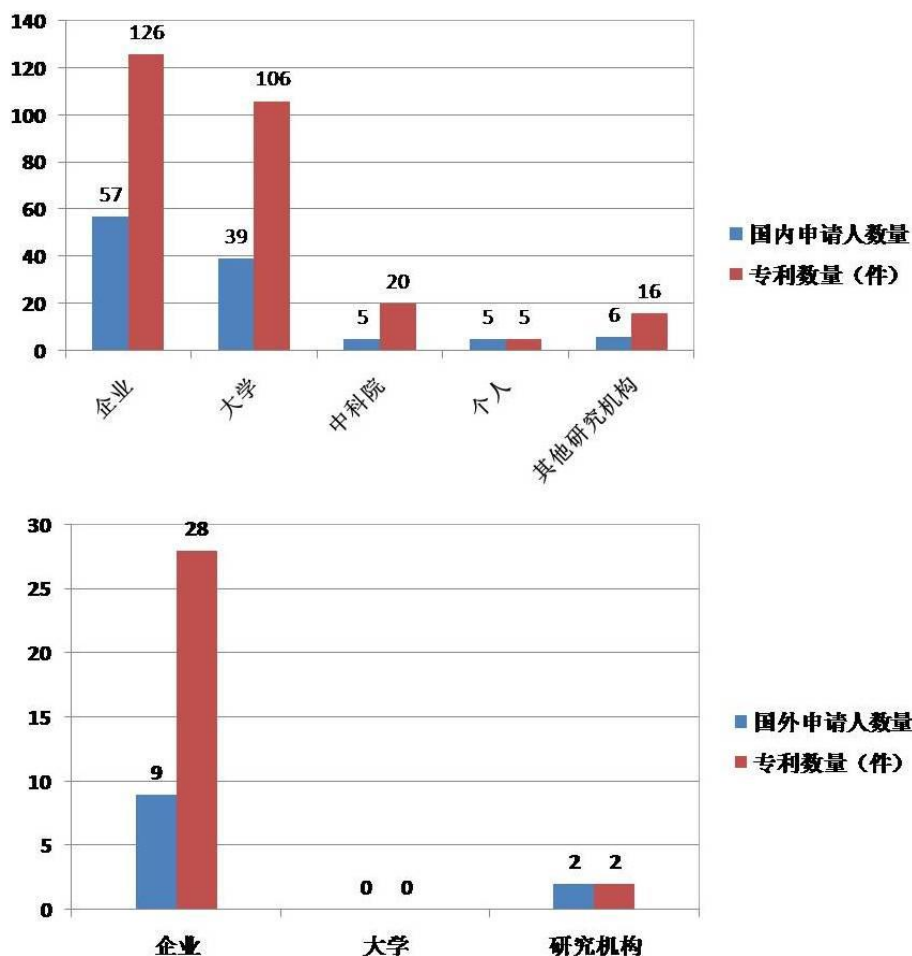


图5-4-2 富锂锰基正极材料技术各单元专利申请人数量、申请数量对比

5.5 中国区域重要专利申请人分析

图 5-5-1 给出了专利申请数量不少于 3 件的前 26 个重要申请人，其中 24 个申请人来自中国，分别福建师范大学、奇瑞汽车股份有限公司、青岛乾运高科新材料股份有限公司、中科院宁波材料技术与工程研究所、华为技术有限公司、上海空间电源研究所、合肥国轩高科动力能源有限公司、中科院福建物质结构研究所、天津大学、哈尔滨工业大学、北京有色金属研究总院、中科院物理研究所、北京当升材料科技股份有限公司、北京理工大学、北京工业大学、中南大学、中国科学院大学、北京科技大学等；韩国和美国各有 2 个申请人，分别是株式会社 LG 化学、三星公司和安维亚系统公司、3M 创新有限公司。

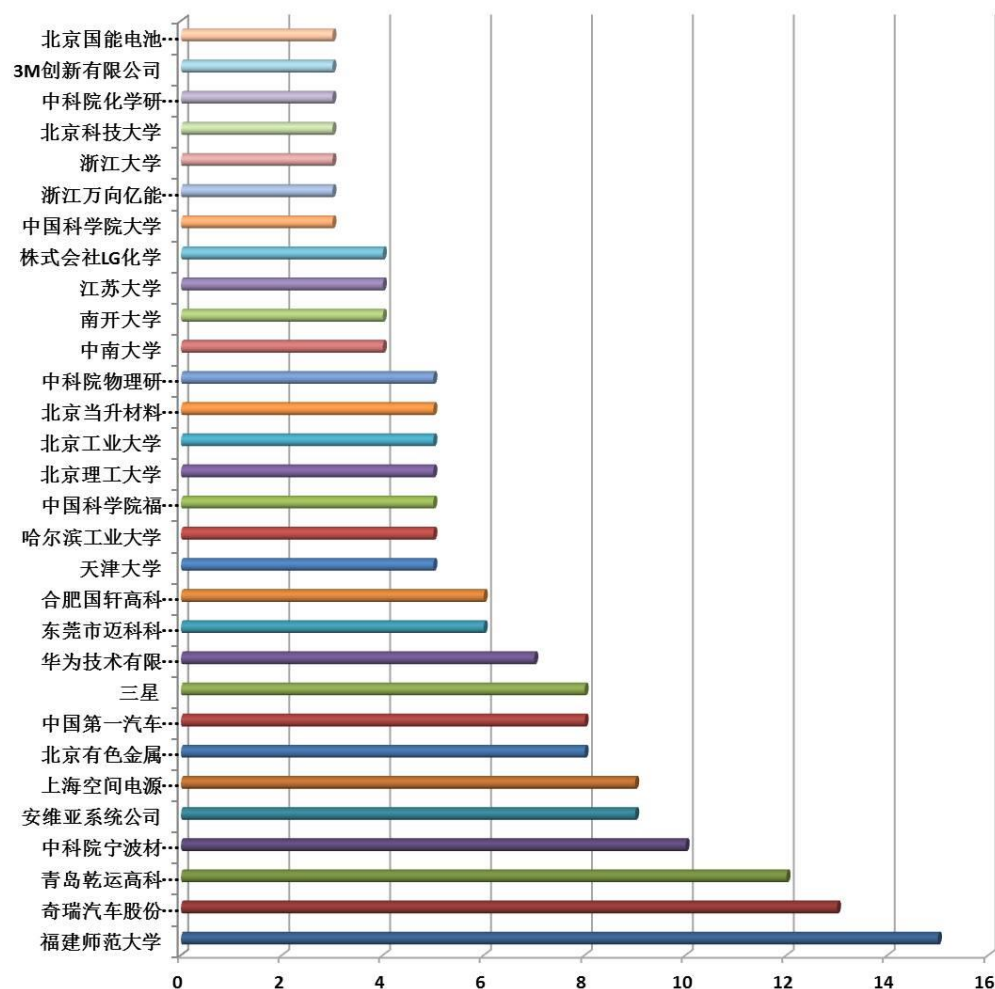


图5-5-1 富锂锰基正极材料技术中国区域重要专利申请人

如表 5-5-1 所示，在中国区域内，国内申请人的专利申请数量占有绝对优势地位，申请数量较多的包括福建师范大学、奇瑞汽车股份有限公司、中科院宁波材料技术与工程研究所、安维亚系统公司、上海空间电源研究所、北京有色金属研究总院、北京当升材料科技股份有限公司等。国外的专利申请人相对较少，主要集中在美国 and 韩国。

表5-5-1 中国区域重要专利申请人

机构名称	专利数量（件）	百分比（%）
美国重要申请人		
安维亚系统公司	9	2.9%
3M 创新有限公司	3	0.9%
芝加哥大学阿尔贡国家实验室	1	0.3%
韩国重要申请人		

株式会社 LG 化学	4	1.3%
三星精密化学株式会社	8	2.6%
中国企业重要申请人		
奇瑞汽车股份有限公司	13	4.2%
青岛乾运高科新材料股份	12	3.9%
中国第一汽车股份有限公司	8	2.6%
华为技术有限公司	7	2.3%
合肥国轩高科动力能源有限公司	5	1.6%
北京当升材料科技股份有限公司	5	1.6%
东莞市迈科科技有限公司	6	1.9%
长沙矿冶研究院有限责任公司	4	1.3%
浙江万向亿能动力电池有限公司	3	0.9%
山东润峰集团新能源科技	3	0.9%
江苏天鹏电源	3	0.9%
北京国能电池科技	3	0.9%
中国高校重要申请人		
福建师范大学	15	4.8%
宁波大学	7	2.3%
上海电力学院	6	1.9%
天津大学	5	1.6%
哈尔滨工业大学	5	1.6%
北京理工大学	5	1.6%
北京工业大学	5	1.6%
中南大学	4	1.3%
湘潭大学	4	1.3%
天津理工大学	4	1.3%
南开大学	4	1.3%
江苏大学	4	1.3%

中国科学院大学	3	0.9%
浙江大学	3	0.9%
北京科技大学	3	0.9%
北京大学	2	0.6%
中科院重要申请人		
中科院宁波材料技术与工程研究所	11	3.6%
中科院福建物质结构研究所	5	1.6%
中科院物理研究所	5	1.6%
中科院长春应用化学研究所	2	0.6%
中科院化学研究所	3	0.9%
其他研究所		
上海空间电源研究所	9	2.9%
北京有色金属研究总院	8	2.6%

5.6 富锂锰基正极材料技术中国专利深度分析

在前面分析的基础上，我们从以下方面对检索到的 310 件富锂锰基正极材料技术中国专利进行逐件解读：将涉及富锂锰基正极材料技术的相关专利划分为三类：富锂锰基正极材料制备、富锂锰基正极材料改性及其在锂离子电池中的应用，并对其进行了标注，例如碳包覆、有机物包覆、电化学惰性物质包覆、电化学活性物质包覆、阳离子掺杂、阴离子掺杂、电化学活化处理等。

5.6.1 基于富锂锰基正极材料制备、改性及应用技术的专利功效分析

从富锂锰基正极材料制备、改性及应用技术领域来看（见图 5-6-1、图 5-6-2），富锂锰基正极材料制备的专利申请共 79 件，富锂锰基正极材料在锂离子电池中的应用专利申请共 55 件，富锂正极材料改性的专利申请共 169 件，主要集中在表面改性（电化学惰性物质包覆、电化学活性物质包覆、碳包覆、有机物包覆、液相处理、气相处理等）、体相掺杂（阳离子掺杂、阴离子掺杂等）、梯度结构、电化学活化处理等领域。



图 5-6-1 富锂锰基正极材料制备、改性及应用技术分类

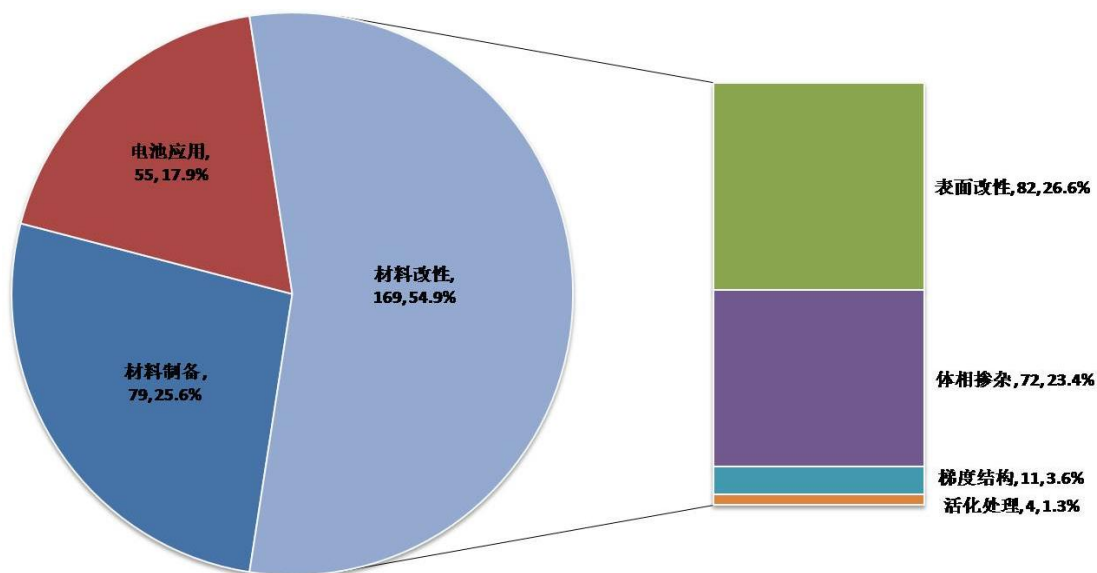
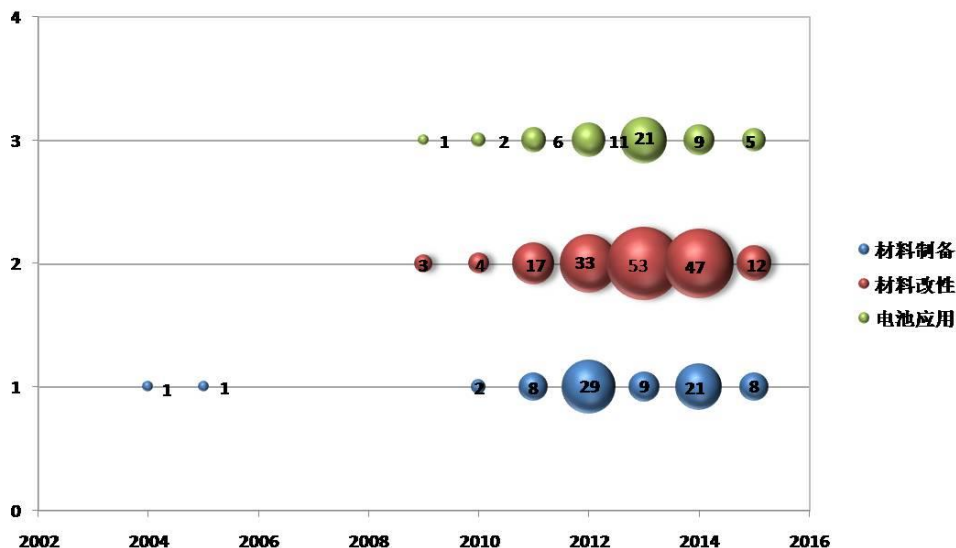


图5-6-2 富锂锰基正极材料制备、改性及应用技术类型构成

从图 5-6-3 可以看出，近几年，富锂锰基正极材料技术在改性方面的专利申请较多，而在材料制备和锂离子电池应用方面的专利申请数量有下降趋势。



注：圆圈大小表示该技术领域该年度申请量多少，单位：件

图5-6-3 富锂锰基正极材料各技术分支申请量变化情况

5.6.2 富锂锰基正极材料技术领域重要申请人分析

表 5-6-1 给出了富锂锰基正极材料制备技术领域的重要申请人，可以看出高校主要以共沉淀技术方法为主，企业主要集中在共沉淀、固相法和溶胶凝胶法，中科院系统的技术路线以固相烧结为主。

表 5-6-2 给出了富锂锰基正极材料改性技术领域的重要申请人，可以看出高校和企业的申请数量都比较多，技术路径也比较类似，多数集中在离子掺杂，包覆改性等方面。

表 5-6-3 给出了富锂锰基正极材料在电池应用技术领域的重要申请人，可以看出国内公司在该领域的申请数量最多，高校和研究机构几乎空白，国外申请人在华专利申请也以锂离子电池应用为主。

表 5-6-1 富锂锰基正极材料制备技术领域重要申请人

机构名称	专利数量（件）	技术方案
大学		
福建师范大学	7	共沉淀（7）
北京理工大学	3	水热辅助固相配位法（1）、溶胶凝胶（1）、共沉淀（1）
哈尔滨工业大学	2	溶剂热（1）、水热（1）
华南师范大学	2	共沉淀（2）

上海电力学院	2	固相法（1）、共沉淀（1）
天津理工大学	2	共沉淀（2）
湘潭大学	2	共沉淀（2）
浙江大学	2	燃烧法（1）、溶胶凝胶法（1）
中南大学	2	共沉淀（1）、溶胶凝胶（1）
企业		
中国第一汽车股份有限公司	6	固相法（2）、共沉淀（3）、溶胶凝胶（1）
合肥国轩高科动力能源股份公司	3	共沉淀（1）、溶胶凝胶（1） 固相法（1）
青岛乾运高科新材料股份有限公司	3	固相法（1）、溶胶凝胶（2）
长沙矿冶研究院有限责任公司	3	燃烧法（1）、溶胶凝胶（1）、固相法（1）
北京当升材料科技股份有限公司	2	前驱体制备（1）、共沉淀（1）
奇瑞汽车股份有限公司	2	共沉淀（2）
中国科学院		
中科院宁波材料技术与工程研究所	4	喷雾干燥+固相烧结（1）、固相法（1）、 共沉淀（1）、溶胶-凝胶法（1）
中科院福建物质结构研究所	3	固相法（3）
中科院大连化学物理研究所	1	溶剂热（1）
中国科学院化学研究所	1	共沉淀（1）
国外重要申请人		
芝加哥大学阿尔贡国家实验室	1	固相法+酸处理（1）

表 5-6-2 富锂锰基正极材料改性技术领域重要申请人

机构名称	专利数量（件）	技术方案
大学		
宁波大学	12	电化学活性物质包覆（2）、阴-阳离子共 掺杂（10）
福建师范大学	9	阳离子掺杂（6）、阴离子掺杂（1）、碳 包覆（1）、液相处理（1）

南开大学	5	阴离子掺杂（2）、表面掺碳-氮（1）、电化学惰性物质包覆（1）、电化学活性物质包覆（1）
北京工业大学	5	电化学惰性物质包覆（2）、阳离子掺杂（2）、液相处理（1）
天津大学	4	碳包覆（2）、电化学惰性物质包覆（1）、阳离子掺杂（1）
上海电力学院	3	阳离子掺杂（3）
江苏大学	3	电化学活性物质包覆（3）
中国科学院大学	3	电化学活性物质包覆（2）、阳离子掺杂（1）
哈尔滨工业大学	2	电化学惰性物质包覆（1）、梯度结构（1）
江南大学	3	阴-阳离子共掺杂（2）、阴离子掺杂（1）
企业		
奇瑞汽车股份有限公司	10	阳离子掺杂（4）、阳离子掺杂+电化学活性物质包覆（1）、电化学活化处理（1）、电化学活性物质包覆（2）、电化学惰性物质包覆（1）、碳包覆（1）
青岛乾运高科新材料股份有限公司	8	有机物包覆（1）、碳包覆（1）、阳离子掺杂（2）、电化学惰性物质包覆（1）、碳包覆（3）
东莞市迈科科技有限公司	5	阳离子掺杂（2）、有机物包覆（1）、梯度结构（1）、电化学惰性物质包覆（1）
华为技术有限公司	4	阴-阳离子共掺杂（1）、阴离子掺杂-电化学惰性物质包覆（1）、电化学活性物质包覆（2）
北京当升材料科技股份有限公司	3	高分子聚合物包覆（3）
北京国能电池科技有限公司	2	阳离子掺杂+电化学惰性物质包覆（2）
合肥国轩高科动力能源股份公司	2	阳离子掺杂（2）
河南科隆集团有限公司	2	电化学活性物质包覆（1）、梯度结构（1）
江西江特锂电池材料有限公司	2	阳离子掺杂（2）
上海锦众信息科技有限公司	2	电化学惰性物质包覆（1）、有机物包覆（1）

西安中科新能源科技有限公司	2	阳离子掺杂+电化学惰性物质包覆（1）、 电化学惰性物质包覆（1）
中国第一汽车股份有限公司	2	有机物包覆（2）
中国科学院		
中科院宁波材料技术与工程研究所	8	阳离子掺杂（3）、电化学活化处理（1）、 电化学惰性物质包覆（1）、气相处理（2）、 电解液（1）
中科院物理研究所	5	表面包覆（3）、阳离子掺杂（1）、电池 应用（1）
中科院福建物质结构研究所	2	石墨烯包覆（1）、阳离子掺杂（1）
中科院化学研究所	1	电化学惰性物质包覆（1）
国外重要申请人&其他研究机构		
安维亚系统公司	3	阴阳离子共掺杂（2）、电化学活化处理 （1）
三星公司	4	掺杂改性（3）、包覆改性（1）
户田工业株式会社	1	掺杂改性（1）
3M 创新有限公司	1	包覆改性（1）
北京有色金属研究总院	8	阳离子掺杂（3）、电化学惰性物质包覆 （2）、电化学活性物质包覆（1）、前驱 体制备（1）、电解液（1）
上海空间电源研究所	5	阳离子掺杂（1）、电化学活化处理（1）、 阴/阳离子掺杂（3）

表 5-6-3 富锂锰基正极材料在电池应用技术领域的重要申请人

	机构名称	专利数量（件）
大学	哈尔滨工业大学	2
公司	万向电动汽车有限公司	5
	广东烛光新能源科技有限公司	4
	北京国能电池科技有限公司	2
	常州华科新能源科技有限公司	2
	华为技术有限公司	2

	江苏天鹏电源有限公司	2
	宁波维科电池股份有限公司	2
	山东润峰集团	2
	天津捷威动力工业有限公司	2
研究所	上海空间电源研究所	3
国外申请人	安维亚系统公司	9
	三星	4
	3M 创新有限公司	2
	索尼公司	1
	巴斯夫	1
	株式会社半导体能源研究所	1
	株式会社日立制作所	1
	LG 化学	4

5.7 重要专利申请人中国区域专利布局分析

在前面分析的基础上,我们将对中国区域内重要专利申请人的专利申请进行逐件解读,深入研究其在中国的专利布局情况。

5.7.1 中科院宁波材料技术与工程研究所

中科院系统中申请数量较多的单位主要有中科院宁波材料技术与工程研究所,其次是中科院物理研究所、中科院福建物质结构研究所等。

表 5-7-1 可以看出,中科院宁波材料技术与工程研究所在中国的专利申请较早,并且技术体系完整,从 2010 年至今,共申请 11 余项专利。分别涉及富锂锰基材料制备、阳离子掺杂改性、气相处理、电化学活化处理、电化学惰性材料包覆、电解液等方面。

另外,该研究所动力锂电池工程实验室目前开发了一种新颖的气固界面反应方法,通过在富锂锰基正极材料颗粒表面均匀构筑氧空位,在抑制充电过程中气体释放的同时还能够显著降低其电化学界面阻抗。具有这种表面特殊结构的材料首次放电比容量高达 306 mAhg^{-1} (相对于原始的 276 mAhg^{-1}),相应地其首次效率由原始的 83.8% 增加到 90.6%,尤为重要是在电流密度 25 mA g^{-1} 下循环 100 次,其放电容量高达 300 mAhg^{-1} 以上的情况下具有相对小的电压降。

表 5-7-1 中科院宁波材料技术与工程研究所重要专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN201010154308.3	2014-07-23	将过渡金属源化合物、锂源化合物混合后加入去离子水，配制成悬浊液，喷雾干燥得到粉体，然后烧结、液氮冷却。
2	CN201010551883.7	2013-04-10	阳离子掺杂：将锂的化合物、过渡金属化合物、掺杂金属化合物以及添加剂混合后，使用微波加热处理。
3	CN201110276072.5	2014-02-19	阳离子掺杂：将含镍化合物、含锰化合物、含钴化合物与溶剂充分混合，得到悬浊液，然后加入沉淀剂，得到前驱体；将前驱体与含掺杂元素的化合物和含锂化合物按比例混合后烧结。
4	CN201210418983.1	2015-05-13	将含锂化合物、镍化合物、锰化合物与钛化合物或铁化合物或钴化合物配制成混合溶液，然后加入络合剂、催化剂和表面活性剂，从而形成预凝物，将预凝物经过煅烧后，得到富锂锰基材料。
5	CN201310416745.1	实审	使用气体或固体脱锂剂对富锂锰基化合物进行处理。
6	CN201310082596.X	2015-11-25	阳离子掺杂：将络合剂、第一分散剂与富锂锰基化合物进行第一次热处理；将第一次热处理的产物与锂源、第二分散剂混合后进行第二次热处理，得到富锂锰基材料。
7	CN201310700289.3	实审	对以富锂锰基材料为正极的电池进行电化学充放电活化处理，将所述活化后的电池进行充放电循环；后者循环时的截止电压小于活化时的充电截止电压。
8	CN201510282129.0	实审	本发明先得到大颗粒的锰基材料，再二次加锂，得到一次颗粒直径较大的富锂锰基正极材料。 所述富锂锰基正极材料表面还具有包覆层；所述包覆层具有式（II）所示的通式：ABO_3 式（II）；式（II）中，A 为镧、铈、钙、镁中的一种或多种，优选为镧和铈；B 为铁、钴和锰中的一种或多种，优选为锰或钴；所述包覆层的质量分数为 1%~5%，优选为 2%。
9	CN201510707625.6	公开	本发明提供的正极材料中同时存在层状相和类尖晶石相，从而能够抑制该正极材料在电池的循环过程中电压的衰减，提高电池的循环性能。本发明还提供了一种正极材料的制备方法，本发明采用化学的方法对富锂锰基化合物进行脱锂，使得到的正极材料同时具有层状相和类尖晶石相，方法简单，抑制电压衰减效果明显。
10	CN201510815143.2	公开	本发明提供的镍钴锰前驱体通过对共沉淀反应进行优化，有效地控制了一次颗粒的形貌、粒径和堆积效果，得到了具有较高的振实密度的二次颗粒，从而有利于锂离子电池能量密度的提升。实验结果表明，本发明提供的镍钴锰前驱体的振实密度在 2.3g/cm^3 以上。
11		已申请	本发明提供了一种非水电解液，包括有机溶剂和锂盐，所述有机溶剂选自非碳酸酯溶剂。本发明提供的非水电解液具有较好的抗亲核攻击能力，高活性的自由基离子 O_2^- 较难

			与这些溶剂发生亲核反应，从而有效抑制了材料中 Li_2O 流失，稳定了富锂正极材料的结构，有效缓解了材料电压滞后现象的发生。
--	--	--	--

5.7.2 中科院物理研究所

中科院物理所李泓课题组 2005 年即开始在中国申请富锂锰基正极材料技术相关专利，目前共申请 5 件专利，其中 4 件授权，1 件驳回。

表 5-7-2 可以看出，中科院物理研究所在中国的专利申请主要集中在碳包覆改性、氧化物包覆改性、Na 掺杂改性以及在锂离子电池中的应用等方面。

表 5-7-2 中科院物理研究所重要专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN200510126429.6	授权	一种表面包覆碳的层状结构含锂复合金属氧化物，其为一核壳结构的复合材料，核心材料为具有层状结构的含锂复合金属氧化物颗粒，在其表面为一包覆碳层形成的“壳”。
2	CN200510126426.2	授权	一种层状结构含锂复合金属氧化物材料，其具有层状的晶体结构，结构特征为在垂直于晶体结构中的 c 轴方向上，依次交替排布着氧原子层、锂原子层、氧原子层、金属层和氧原子层；其中，金属层中为选自活性元素 Cr、V、Nb、Mo、W 和非活性元素 M 中的一种或多种，且金属层各元素总的化合价为 3，满足电中性的要求；
3	CN201110258916.3	授权	一种锂二次电池，包括正极、负极、非水电解液和介于正极和负极之间的隔膜，所述正极活性材料为锂锰氧化物、经过掺杂的锂锰氧化物或经过表面修饰的锂锰氧化物的一种或多种；所述锂锰氧化物为层状的 LiMnO_2 、尖晶石状的 LiMn_2O_4 和富锂相的 Li_2MnO_3 的一种或多种。
4	CN201110380479.2	授权	一种锂电池用正极材料，其中，纳米复合材料占正极材料总重量的 1~30wt%，优选为 5~16wt%；所述正极活性物质选自 LiCoO_2 ， LiMn_2O_4 ， $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ， LiFePO_4 ， $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 。
5	CN201010173209.X	失效	一种对正极活性材料表面包覆方法，该方法采用原子层沉积技术在锂电池正极活性材料的表面和/或正极的表面沉积表面修饰物质。其中，所述原子层沉积技术是指将气相前驱体交替地通入反应器中，通过化学吸附和化学反应在位于反应器中的待沉积基体上形成沉积膜的技术。

5.7.3 中科院福建物质结构研究所

中科院福建物质结构研究所在中国共申请 5 件富锂锰基正极材料技术相关专利，都处于实质审查中。

表 5-7-3 可以看出，中科院福建物质结构研究所在中国的专利申请主要集中在富锂锰基材料制备、体相掺杂改性、石墨烯包覆改性等方面。

表 5-7-3 中科院福建物质结构研究所重要专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN201110281443.9	实审	将锂、镍、钴的金属盐与氢氧化物混合均匀，室温下发生固相反应获得纳米级锂镍锰的氢氧化物和一种金属盐混合前驱体，然后利用前驱体中的金属盐作为溶剂，在高温下加热熔融并作为反应介质，最终制备层状富锂锰基材料。
2	CN201110329084.X	实审	利用金属盐与氢氧化物在室温下发生固相反应获得纳米级前驱体，之后再后续热处理过程中以前驱体中的金属盐作为溶剂，从而使前驱体中的反应物在溶剂中充分接触混合、扩散，最终制备具有微纳颗粒结构的富锂锰基材料。
3	CN201210249508.6	实审	对碳酸盐前驱体进行低温热处理、高温热处理后冷却。低温（300~450℃），高温（800~1000℃）
4	CN201310428730.7	实审	富锂锰基固溶体以颗粒形式分散于石墨烯层间
5	CN201410365645.5	实审	阳离子掺杂：将钾掺杂的锰前驱体、钴源、镍源和锂源按比例混合，然后经热处理和冷处理，得到钾掺杂的富锂锰基材料。

5.7.4 中科院其它研究所

表 5-7-4 可以看出，中科院化学研究所在中国共申请 3 件富锂锰基正极材料技术相关专利，2 件驳回，1 件处于实质审查中，主要涉及溶胶凝胶法和共沉淀法制备材料以及电化学惰性物质包覆改性。

中科院长春应用化学研究所在中国共申请 2 件富锂锰基正极材料技术相关专利，都处于实质审查中，主要涉及电化学惰性物质包覆改性。

表 5-7-4 中科院其它研究所重要专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
中科院化学研究所			
1	CN201110147410.5	公布后驳回	将锂盐、过渡金属盐和成胶剂在溶液中进行反应得到溶胶，将所述溶胶烘干得到前驱体粉末，将前驱体粉末分别进行预烧结和烧结后得到富锂锰基材料。
2	CN201110163408.7	公布后驳回	电化学惰性物质包覆：将富锂锰基材料分散在过渡金属盐溶液中，烘干烧结。
3	CN201510591294.4	实审	1)将共沉淀所得前驱体在氧化性气氛下预烧结，得到中间体；2)将步骤 1)预烧结后的中间体与适量的锂盐以及熔融盐均匀混合；3)将步骤 2)得到的混合物于氧化性气氛下烧结；

			4)将步骤 3)所得材料用超纯水冲洗，过滤、干燥，得到所述正极材料，并回收熔融盐。
中科院长春应用化学研究所			
1	CN201310333975.1	实审	电化学惰性物质包覆：用金属硝酸盐的醇溶液对富锂锰基材料进行表面处理，然后将材料洗涤，再进行高温烧结。
2	CN201410106775.7	实审	电化学惰性物质包覆：将富锂锰基材料和钼化合物研磨，高温烧结得到表面改性的富锂锰基材料。
中科院大连化学物理研究所			
1	CN201310517365.7	实审	利用配位化合物与过渡金属离子的漯河反应形成金属-有机配位化合物，利用溶剂热反应实现金属-有机配位化合物的自组装，获得具有纳米尺寸结构单元的金属-有机配位聚合物前驱体，经热处理得到金属氧化物，再与锂源通过高温烧结得到富锂锰基材料。

5.7.5 北京有色金属研究总院

北京有色金属研究总院在中国共申请 8 件富锂锰基正极材料技术相关专利，其中 2 件授权，6 件处于实质审查状态。

表 5-7-5 可以看出，北京有色金属研究总院在中国的专利申请主要集中在富锂锰基材料制备、电化学惰性物质包覆、电化学活性物质包覆等方面。

表 5-7-5 北京有色金属研究总院重要专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN201310743742.9	实审	一种富锂锰基正极材料氢氧化物前驱体的制备方法，其特征在于，包括以下步骤： (1)按照氢氧化物前驱体的分子式 $Mn_xCo_yNi_{1-x-y}(OH)_2$ 中 Mn、Co、Ni 的摩尔比配制镍盐、钴盐、锰盐的混合溶液，其中，$0.5 < x < 1$，$0 < y < 0.5$，$x+y < 1$； (2)配制含有添加剂的碱性水溶液；配制含有 EDTA、壳聚糖、氨水的复合络合剂溶液； (3)在惰性气体保护下，将镍盐、钴盐、锰盐的混合溶液、含有添加剂的碱性水溶液、以及含有 EDTA、壳聚糖、氨水的复合络合剂溶液并流注入连续反应釜内进行连续反应，控制反应溶液中 EDTA、壳聚糖、铵根离子的平均浓度，并控制反应溶液的 pH 值为 9~13，平均停留时间大于 10 小时，反应温度为 30~80℃，搅拌速度为 100~2000rpm； (4)将反应釜自然排出料液过滤、洗涤、干燥得到富锂锰基正极材料氢氧化物前驱体。
2	CN201310334890.5	实审	一种锂离子电池用含 Mg 富锂层状结构正极材料，化学式为：$Li[Li_xNi_aCo_bMn_cMg_d]O_2$，其中：$x+a+b+c+d=1$，$0 < x \leq 0.3$，$0 < a \leq 0.2$，$0 < b \leq 0.2$，$0.4 < c \leq 0.6$，$0 < d < 0.1$。

			所述的锂离子电池用含 Mg 富锂层状结构正极材料是由 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 两种组分形成的固溶体，其中，$\text{M}=\text{Ni}$、Co、Mn、Mg。 制备方法是先将称量后的氧化物及碳酸盐等原料预磨分散，然后超细磨制得粒度小于 300nm 的浆料，再进行喷雾干燥处理，最后进行高温焙烧固相反应，得到最终产物。
3	CN201210567485.3	实审	与富锂锰基正极材料相匹配的电解液。
4	CN201410076555.4	实审	一种富锂正极材料的表面改性方法，1)将富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{MO}_b$ 加入 $\text{pH} \leq 7$ 的水溶液中，持续搅拌，得到浆料；2)将搅拌后的浆料烘干水分，然后进行热处理，得到粉体；3)将粉体分散于含有包覆离子的溶液中，调节浆料的 pH 值至 6~9，发生沉淀反应，然后将反应后的浆料烘干后进行热处理，得到表面改性的富锂正极材料。 富锂正极材料表面包覆的是金属氟化物 AlF_3、SrF_2、CaF_2、GaF_3、LaF_3 中的至少一种。
5	CN201410054931.X	实审	一种富锂正极材料，化学式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{A}_d\text{O}_2$，其中，A 为 Ti、Zr、Hf 中的至少一种，x、a、b、c、d 表示原子个数比，且 $x+a+b+c+d=1$，$0.1 < x \leq 0.3$，$0.1 < a \leq 0.3$，$0.1 < b \leq 0.3$，$0.4 < c \leq 0.6$，$0.002 < d \leq 0.1$。 所述富锂正极材料的微观结构为 Li_2MnO_3 和 LiMO_2 层状复合结构，其中，M 为 Ni、Co 和 Mn，以及 Ti、Zr、Hf 中的至少一种。 制备方法包括以下步骤：(1)按照所述富锂正极材料的化学式选择锂源、锰源、钴源、镍源、A 源作为原料，以相应化学计量比称取原料混合；(2)将步骤(1)获得的混合物预磨分散；(3)将步骤(2)预磨后的浆料转入砂磨机进一步超细磨 1~8h，得到浆料；(4)将经步骤(3)的浆料进行干燥处理；(5)将步骤(4)所得的干燥粉末在 500~1000℃ 空气气氛下进行焙烧，保温 10~40h，随炉冷却至室温。
6	CN201210585820.2	实审	一种表面包覆复合的富锂锰基正极材料，其特征在于，其内层为富锂锰基材料，表面包覆复合层为磷酸铁锂，表面包覆复合层的磷酸铁锂为在包覆复合过程中生成的新相，其中的锂源来自富锂锰基正极材料。
7	CN201210194840.7	授权	一种富锂正极材料的表面改性方法，所述富锂正极材料为 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{MO}_b$，其中 M 为 Mn、Ni、Co、Al 中至少一种，$0.51 < x/y < 0.95$，$1 \leq b \leq 2$，该方法至少含有以下 3 个步骤： 1) 将铵盐加入富锂正极材料 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{MO}_b$ 中，进行热处理；2) 将步骤 1) 热处理后得到的粉体分散于含有包覆离子的溶液中，调节 pH 值使包覆离子沉淀，得到表面包覆物质的粉体；3) 将表面包覆物质的粉体进行热处理，得到表面改性的富锂正极材料，该表面改性的富锂正极材料是热处理后的表面包覆物质的富锂正极材料的粉体。 该表面包覆的物质是金属氧化物，所述金属氧化物为 Al_2O_3、CeO_2、MnO_2、RuO_2、Y_2O_3 中的至少一种。

8	CN201110337732.6	授权	一种富锂正极材料制备方法，含有以下步骤： 1)以锂源，以及选自锰源、钴源、镍源、铝源中至少一种作为原料，按 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{MO}_6$ 中的摩尔配比称取相应原料； 2)在原料中加入液体，进行研磨，以形成颗粒的中值粒径 D50 小于 $0.05 \mu\text{m}$ 的浆料，所述研磨至少分为两步，先细磨使浆料中颗粒的中值粒径 D50 小于 $0.1 \mu\text{m}$，再进行超细磨使浆料中颗粒的中值粒径 D50 小于 $0.05 \mu\text{m}$； 3)将研磨好的浆料采用喷雾干燥的方式进行干燥； 4)将干燥后的物料进行焙烧，焙烧温度为 $500 \sim 1100^\circ\text{C}$，焙烧时间 $5 \sim 60\text{h}$。
---	------------------	----	---

5.7.6 上海空间电源研究所

上海空间电源研究所在中国共申请 9 件富锂锰基正极材料技术相关专利，其中 2 件授权，1 件公布后驳回，1 件公布后视为撤回，5 件处于实质审查状态。

表 5-7-6 可以看出，上海空间电源研究所在中国的专利申请主要集中在富锂锰基材料制备、电化学活化处理、阴/阳离子掺杂改性等方面。

表 5-7-6 上海空间电源研究所重要专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN201110250883.8	公布后驳回	电池应用
2	CN201110250885.7	2014-08-13	共沉淀法制备材料：基于分散剂原位分散的共沉淀过程，获得碳酸盐前驱体，将碳酸盐前驱体在一定温度下热处理，获得氧化物前驱体，将碳酸盐前驱体或氧化物前驱体与锂盐经球磨混合，经高温热处理，得到富锂锰基正极材料。
3	CN201110444551.3	公布后视撤	电化学活化处理：将充电截止电压设在低电压范围内，进行充放电循环；将充电截止电压设定在高电压范围内，进行充放电循环。低电压范围 $4 \sim 4.5\text{V}$ ，高电压范围 $4.6 \sim 5\text{V}$ 。
4	CN201310436043.X	实审	1、合成 Li_2MnO_3 纳米晶体；2、在酸溶液中处理该纳米晶体，生成复合结构前驱体；3、在含金属离子 M 的溶液处理该复合结构前驱体，形成复合结构中间体；4、热处理该复合结构中间体，使其晶化形成复合富锂锰基材料。
5	CN201310436061.8	2015-10-28	阴-阳离子共掺杂：1、配制金属离子溶液；2、配制含碱金属离子的沉淀剂溶液；3、获得含碱金属离子掺杂的碳酸盐前驱体沉淀；4、将含碱金属离子掺杂的碳酸盐前驱体沉淀与锂盐和含有非金属卤素离子的化合物混合，经球磨热处理得到共掺杂的富锂复合正极材料。
6	CN201410731208.0	实审	1、向反应器内滴加等体积的镍钴锰源溶液及碳酸盐水溶液，得到碳酸盐沉淀前驱体；2、将碳酸盐沉淀前驱体煅烧得到氧化物粉末；3、将氧化物粉末与碳酸锂混合后烧结。
7	CN201310436059.0	实审	一种表面阴离子改性的富锂锰基正极材料的制备方法，其特征在于，该方法包含：步骤 1，将富锂锰基正极材料与

			铵盐充分混合均匀；步骤2，将步骤1中混合均匀的样品，在300℃~700℃加热处理1~8h，制得表面阴离子改性的正极活性材料。步骤1所述的铵盐为氟化铵、氟化氢铵、硫化铵中的一种或几种的混合物。
8	CN201310614691.X	实审	一种倍率性富锂复合正极材料，其特征在于，该正极材料为经碱金属离子或碱土金属离子掺杂的层状复合结构，其结构通式为： $\text{Li}_x\text{Me}_y\text{M}_{2-x-y}\text{O}_2$ ；其中M选择Mn、Ni、Co、Al、Cr、Mg、Ca、Zr、Ti、Zn、Fe中的任意一种以上，Me选择Na、K、Ca、Ba中的任意一种以上，且 $0 < x < 1.5$ ， $0 < y < 0.5$ 。
9	CN201410686175.2	实审	一种锰酸锂锂离子电池，其中正极电活性物质由尖晶石型锰酸锂与层状富锂锰基材料混合而成，其中，层状富锂锰基材料占正极电活性物质总质量的1~40%。

5.7.7 华为技术有限公司

华为技术有限公司在中国共申请7件富锂锰基正极材料技术相关专利，其中5件处于实质审查状态，2件公布后视为撤回。

表5-7-7可以看出，华为技术有限公司在中国的专利申请主要集中在阴-阳离子共掺杂改性和电化学活性物质包覆改性等方面。

表 5-7-7 华为技术有限公司

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN201210345356.X	公布后撤回	电化学活性物质包覆：将磷酸二氢铵、乙醇酸、硝酸锰和硝酸锂混合加入去离子水，然后加入富锂锰基正极材料，在搅拌条件下烘干，研磨成粉末后烧结。
2	CN201210355422.1	实审	阴-阳离子共掺杂：首先合成 LiMeMO_4F ，然后与氢氧化锂和掺杂金属的氢氧化物混合后在惰性气氛下烧结。
3	CN201210433237.X	实审	电池应用：在多孔集流体中沉积富锂材料。
4	CN201210439685.0	公布后撤回	电化学活性物质包覆：将磷酸铵盐、可溶性M盐和可溶性锂盐溶于溶剂中，然后与富锂锰基材料混合后烧结。
5	CN201210458830.X	实审	电化学惰性物质包覆：将富锂锰基材料分散在M的盐溶液中，加入氢氧化物，然后固液分离，洗涤、干燥、烧结。
6	CN201310211352.7	实审	阴-阳离子共掺杂：富锂锰基材料与钠/钾盐混合烧结。
7	CN201210410111.0	实审	一种富锂固溶体正极材料，化学表达式为 $x\text{LiMSiO}_4 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MeSiO}_4$ ，其中， $0 < x < 1$ ；M选自三价金属元素中的一种或几种；Me选自二价过渡金属元素中的一种或几种。 M选自Ti、Al和Ga中的一种或几种，Me选自Mn、Ni、Co和V中的一种或几种， $0.2 \leq x \leq 0.4$ 。

5.7.8 北京当升材料科技股份有限公司

表 5-7-8 可以看出，北京当升材料科技股份有限公司在中国共申请 5 件富锂锰基正极材料技术相关专利，其中 4 件公开，1 件实审中，主要涉及共沉淀法制备富锂锰基正极材料以及掺杂改性等方面。

表 5-7-8 北京当升材料科技股份有限公司重要专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
1	CN201310446367.1	公开	一种富锂锰基正极材料制备方法，1) 向镍、锰、钴及掺杂金属 M 混合盐溶液中加入沉淀剂，控制反应液 pH=7~12、反应温度 40~80℃，80~120℃ 下干燥得到前驱体；2) 按摩尔比 Li: (Mn+Ni+Co+M)=(1+x):(1-x) (0<x≤0.5) 混合锂源化合物和上述前驱体，煅烧，得到中间品；3) 15℃~90℃ 下洗涤上述中间品至粉末 PH<11，过滤干燥得正极活性材料；4) 将上述正极活性材料加入金属化合物溶液或悬浊液中搅拌均匀，40~120℃ 下干燥后于 100℃~1000℃ 下进行煅烧 1~10h，破碎得到 $Li_{1+x}[Mn_{a-b-c}Ni_aCo_bM_c]_{1-x}O_2$ (0<x≤0.5, 0<a<1, 0≤b<1, 0≤c≤0.2)。
2	CN201110451098.9	实审	一种锂离子电池富锂 Mn 基正极材料前驱体制备方法，配制 Mn、Ni、Co 的混合金属盐溶液，以碳酸盐为沉淀剂，使用柠檬酸盐和/或铵盐作为络合剂，三者并流加入装有去离子水的反应釜，在一定温度和搅拌下反应，用上部溢流的方式收集产物，陈化，固液分离，洗涤、干燥即得该前驱体。
3	CN201410329721.7	公开	本发明公开了一种含硼锂离子电池正极材料及其制备方法，本发明的锂电正极材料包括复合氧化物内核与包覆层两部分。内核是单一或掺杂改性的钴酸锂、镍钴锰或镍钴铝等三元材料、锰酸锂、磷酸铁锂、富锂锰基等，包覆层是含有硼氧键高分子聚合物。
4	CN201410329763.0	公开	本发明公开了一种含磷锂离子电池正极材料及其制备方法，本发明的锂电正极材料包括复合氧化物内核与包覆层两部分。内核是单一或掺杂改性的钴酸锂、镍钴锰或镍钴铝等三元材料、锰酸锂、磷酸铁锂、富锂锰基等，包覆层是含有磷氧键高分子聚合物。
5	CN201410331600.6	公开	本发明公开了一种含硅锂离子电池正极材料及其制备方法，本发明的锂电正极材料包括复合氧化物内核与包覆层两部分。内核是单一或掺杂改性的钴酸锂、镍钴锰或镍钴铝等三元材料、锰酸锂、磷酸铁锂、富锂锰基等，包覆层是含有硅氧键高分子聚合物。

5.7.9 其他重要申请人

表 5-7-9 可以看出，北京大学在中国共申请 2 件富锂锰基正极材料技术相关

专利，其中 1 件授权，1 件处于实质审查状态，主要涉及电化学惰性物质包覆和阳离子掺杂改性。

北京科技大学在中国共申请 3 件富锂锰基正极材料技术相关专利，其中 3 件授权，主要涉及固相法制备材料以及电化学惰性物质包覆等。

表 5-7-9 其他申请人重要专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
北京大学			
1	CN201210461406.0	授权 2015-07-29	电化学惰性物质包覆：1) 将富锂材料过筛，筛孔径为 0.045~0.074mm；2) 将过筛后的富锂材料加入 pH 值为 5.7~7.0 的缓冲溶液中反应 1~5 天；3) 对反应所得产物进行洗涤、抽滤和干燥处理，制得经表面修饰的富锂材料。 所述缓冲溶液为下列中的一种：PBS 溶液、磷酸氢二钠-柠檬酸、Britten-Robinson 缓冲溶液、Clark-Lubs 缓冲溶液、磷酸二氢钾-硼砂缓冲溶液。 通过缓冲溶液对锂离子电池正极材料进行表面处理，使材料颗粒表面形成均匀无裸露的包覆层。富锂材料中的 Mn、Co、Ni、Al 等元素可与 PO_4^{3-} 成分发生反应，生成相应的锰、钴、镍、铝的磷酸盐。在该反应过程中，缓冲溶液不仅可以为反应提供 PO_4^{3-}，还可以保持 pH 值的恒定，防止形成的磷酸盐随反应过程中 pH 值的变化而发生溶解。
2	CN201310343984.9	实审	硼掺杂的锂离子电池富锂正极材料，其化学式为 $\text{Li}[\text{Li}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c\text{Ni}_d\text{B}_x]\text{O}_2$，$a+b+c+d+x=1$，$a, b, x>0$，$c\geq 0$，$d\geq 0$，$c+d>0$。
北京科技大学			
1	CN201310307020.9	2015-09-09	碳包覆富锂正极材料，化学式：$\text{Li}[\text{Li}_a\text{Ni}_{1/2-3a/2}\text{Mn}_{1/2+a/2}]\text{O}_2$ 表面包覆碳，其组分以质量分数计：碳占 0.5~15%，富锂材料占 85~99.5%。
2	CN201210425027.6	2015-08-19	一种 NaF 包覆富锂锰基层状正极材料的制备方法，在化学式为 $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的层状结构的锰基正极材料的表面包覆一层 NAF，包覆量 $\text{NAF}/\text{Li}[\text{Li}_x\text{Mn}_{1-x-y}\text{M}_y]\text{O}_2$ 的质量比为 0.01%~5%；化学式中的 M 为可替代元素，替代元素是 Ni、Co、Fe 中的至少一种；式中的 $0.1\leq x\leq 0.5$，$0.1\leq y<0.4$；表面包覆物质 NAF 是以纯相的 $(\text{NH}_4)_3\text{AlF}_6$ 或纯相的 NH_4AlF_4 或者是以二者以任一比例的混合相三种形式存在，使用可溶于甲醇的铝盐有机溶液与同样可以溶于甲醇的 NH_4F 有机溶液为反应物，通过液相法实现 NAF 的包覆，其中甲醇的纯度要大于 >99%。
3	CN201110120707.2	2013-04-03	一种改进的低热固相反应制备层状富锂锰镍氧化物的方法，包括以下步骤： 步骤 1：按照 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$，$0<x\leq 1/3$，$0<y<1$，

			$0 < x+y < 1$ 的化学计量称取氢氧化锂、乙酸镍和乙酸锰，再称取草酸，进行 0.5~2 h 球磨，得到浆料；其中，$\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$，$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 摩尔比为 1:1~1.2； 步骤 2: 将步骤 1 得到的浆料加入去离子水，浓度调节为 200~300g/l，在 110~130℃ 范围内进行喷雾干燥； 步骤 3: 将步骤 2 得到粉体在 400~550℃ 焙烧 3~6 小时，球磨后装入刚玉匣钵，压钵后升温至 600~850℃ 焙烧 8~15 小时，得到具有较高流动性、粒度组成控制在 3~12 μm 的 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 粉体，所述 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_y\text{Ni}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的主晶相为层状岩相 R-3m，占 90% 以上，其他晶相少于 10%。
--	--	--	--

5.7.10 国外机构在华申请专利

表 5-7-10 可以看出，国外机构在华的专利申请人主要是美国、日本和韩国的公司，申请总量不多，但是芝加哥大学阿尔贡国家实验室阿尔贡有限责任公司的专利属于富锂锰基材料制备领域的基础专利；美国申请人主要集中在材料制备和在锂离子电池中的应用等方面；韩国申请人主要集中在掺杂改性以及在锂离子电池中的应用等方面；日本申请人则主要集中在材料合成和在锂离子电池应用等方面；德国申请人则主要集中在锂离子电池应用等方面。

表 5-7-10 国外机构在华申请专利

序号	专利申请号	授权时间	技术领域
安维亚系统公司（美国）			
1	CN200980138690.4	公布后视撤	化学式：$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_{2-z}\text{F}_z$，其中：$x$ 为约 0.02 至约 0.19，α 为约 0.1 至约 0.4，β 为约 0.35 至约 0.869，γ 为约 0.01 至约 0.2，δ 为 0.0 至约 0.1，且 z 为约 0.01 至约 0.2，其中 A 为 Mg、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb 或其组合。 合成氟氧化物组合物的方法，在约 150℃ 至约 700℃ 的温度下加热与由式 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_2$ 近似表示的金属氧化物接触的氟源至少约 10 分钟，形成所述氟氧化物组合物。
2	CN201080037951.6	公布后视撤	化学式：$x \text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x) \text{Li Ni}_{u+\Delta} \text{Mn}_{u-\Delta} \text{Co}_w \text{A}_y \text{O}_2$，$x$ 为至少约 0.03 且不大于约 0.47，Δ 的绝对值通常不大于约 0.3，$2u+w+y$ 近似地等于 1，w 在 0 到 1 的范围内，u 在 0 到 0.5 的范围内且 y 不大于约 0.1，前提条件为 $(u+\Delta)$ 和 w 不同时为 0，其中可选氟掺杂剂可替代不超过约 10 摩尔% 的氧。
3	CN201180020782.X	公布后视撤	对所述电池执行第一次充电到不大于约 4.3 伏的电压；在完成所述第一次充电之后，将所述电池在开路下保持至少约 12 小时休息期的时间周期；以及在完成所述休息期之后，执行第二次充电到至少约 4.35 伏的电压。其中所述休息期是在约 15℃ 到约 75℃ 的温度下至少保持约 1 天。

4	CN201180045748.8	公布后视撤	研磨所述正电极材料的粉末与选定量的所述金属/类金属卤化物的粉末,以用所述金属/类金属卤化物涂布所述正电极材料。所述涂料组合物包含 AlF_3、AlCl_3、AlBr_3、AlI_3 或其组合,所述正电极活性组合物包含约 0.025mol%金属卤化物到约 5mol%金属卤化物,所述锂金属氧化物可大致由式 $\text{xLi}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-\text{x})\text{LiMO}_2$ 表示,其中 M 表示一种或一种以上金属离子,其平均价数为+3,并且 $0 < \text{x} < 1$。
5	CN201380049410.9	实质审查	一种锂离子电池,包含 $\text{Li}_{1+\text{b}}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_2$ (其中 $0.05 \leq \text{b} \leq 0.125$、$0.225 \leq \alpha \leq 0.35$、$0.35 \leq \beta \leq 0.45$、$0.15 \leq \gamma \leq 0.3$、$0 \leq \delta \leq 0.05$,其中 A 为不同于锂、镍、锰及钴的金属,且多达 5mol%的氧可经氟掺杂剂置换)的正电极,所述正电极在室温下依 C/10 速率针对锂从 4.6V 到 2V 进行循环时具有基于正电极活性材料的重量至少约 200mAh/g 的比容量,且在完全充电电压为 4.35V 的情况下在 10%到 90%充电状态范围内在最小值与最大值之间改变不超过 5 倍的室温 DC 电阻。
6	CN201080036184.7	公布后视撤	电池组,其中富锂型层状金属氧化物组合物由式 $\text{Li}_{1+\text{x}}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{O}_2$ 表示,其中 x 在约 0.05 到约 0.25 的范围内, α 在约 0.1 到约 0.4 的范围内, β 在约 0.3 到约 0.65 的范围内,并且 γ 在约 0.05 到约 0.4 的范围内。 所述电池组具有对第 5 次循环以 C/3 放电速率从 4.2V 放电到 2.5V 的至少约 175Wh/kg 的室温放电比能量以及在第 5 次循环到第 1000 次循环以 C/2 从 4.2V 放电到 2.5V 在 1000 次循环下相对于第 5 次循环至少约 70%容量的循环寿命。
7	CN201080037952.0	公布后视撤	一种锂离子电池正电极材料, $\text{Li}_{1+\text{b}}\text{Ni}_\alpha\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_2$ 表示,其中 b 在约 0.05 到约 0.3 的范围内, α 在 0 到约 0.4 的范围内, β 在约 0.2 到约 0.65 的范围内, γ 在 0 到约 0.46 的范围内,且 δ 在 0 到约 0.15 的范围内,前提条件为 α 和 γ 不同时为 0,且其中 A 是 Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V 或其组合。 其在室温下以 C/3 的放电速率从 4.6V 放电到 2.0V 时具有至少约 260mAh/g 的比放电容量。 其在室温下以 C/3 放电速率从 4.6V 放电到 2.0V 时在第 50 次充电/放电循环时具有至少约 230mAh/g 的比放电容量。
8	CN201180050065.1	公布后视撤	一种锂离子电池,所述电池已经由形成循环进行循环,且其中在第 500 次循环时,所述电池具有在 C/3 放电速率下从 4.25V 到 2.0V 的一比放电容量和在 C/3 放电速率下的一平均放电电压,所述比放电容量基于所述正电极活性组合物的质量为至少约 100mAh/g,所述比放电容量是第 5 次循环比放电容量的至少约 90%,所述平均放电电压是第 5 次循环平均放电电压的至少约 87.5%。 根据权利要求 1 所述的锂离子电池,其中所述电池已在所述形成循环期间被充电到约 4.225V 到 4.45V 的电压上限。

9	CN201180052899.6	公布后视撤	一种锂离子电池,其中所述锂金属氧化物可近似地由式 $\text{Li}_{1+b}\text{Ni}_a\text{Mn}_\beta\text{Co}_\gamma\text{A}_\delta\text{O}_2$ 表示,其中 b 在约 0.05 到约 0.3 范围内, a 在 0 到约 0.4 范围内, β 在约 0.2 到约 0.65 范围内, γ 在 0 到约 0.46 范围内,且 δ 在约 0 到约 0.15 范围内,且其中 A 为 Mg、Sr、Ba、Cd、Zn、Al、Ga、B、Zr、Ti、Ca、Ce、Y、Nb、Cr、Fe、V、Li 或其组合。 所述电池循环 20 次从 4.5 伏特到 2.0 伏特的循环后且在使所述电池完全放电到 2.0 伏特后,可移除所述负电极并使其以至少约 1mAh/g 的比容量放电,且相应地从所述负电极移除锂。 其中在 600 次在 4.5V 与 2.0V 之间的循环后,所述负电极包含不超过约 1 重量%过渡金属。
---	------------------	-------	--

3M创新有限公司(美国)

1	CN201280042008.3	实审	$\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}_a\text{Mn}_b\text{Co}_c)\text{O}_2$, 其中 $0.05 \leq x \leq 0.10$, $a+b+c=1$, $0.6 \leq b/a \leq 1.1$, $c/(a+b) < 0.25$, 并且 a、b 和 c 均大于零。在 30°C 下,当在 2.5V 与 4.7V 之间循环时,与第二圈放电容量相比,50 圈容量保持率大于 95%。材料采用共沉淀法制备,混锂烧结温度为 850°C 至 925°C 之间。
2	CN201280052748.5	实审	一种高容量锂离子电化学电池,其中正极包含层状锂过渡金属氧化物,所述正极具有首次不可逆容量,所述负极包含合金阳极材料,所述负极也具有首次不可逆容量。所述正极的首次不可逆容量小于所述负极的首次不可逆容量。所述正极的放电电压曲线在低于 3.5V 的电压下覆盖其容量的至少 10%。当所述电池以 C/10 或更慢的倍率从约 4.6V 放电到约 2.5V 时,并且当所述电化学电池放电到约 2.5V 或更大的最终放电电压时,所述正极的平均放电电压高于 3.75V。
3	CN201280007851.8	实审	一种壳核结构复合锂离子正极材料,所述壳层为 $\text{Li}(\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13})\text{O}_2$ 和 $\text{Li}(\text{Li}_{0.06}\text{Mn}_{0.525}\text{Ni}_{0.415})\text{O}_2$ 组成,所述核材料为 $\text{Li}(\text{Ni}_{2/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$,其中,钴的含量不高于 20 mole%,核占整个复合材料的 30~85 mole%。

芝加哥大学阿尔贡国家实验室(美国)

1	CN200480044357.4	2015-01-28	一种非水锂电化学电池,包括负极、电解质和活性正极,活性正极具有锂金属氧化物作为其前体,锂金属氧化物具有式 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$, $0 < x < 1$ 和 $0 \leq y < 1$,其中 Li_2MnO_3 和 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分分别具有层状和尖晶石型结构,并且其中 M 为一种或多种金属阳离子,活性电极通过从所述前体中除去氧化锂或相继除去锂和氧化锂被活化。 其中正极前体的 Li_2MnO_3 组分被层状 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiM}'\text{O}_2$ 组分代替,其中 M' 离子选自一种或多种第四周期过渡金属离子,并且其中 $0 < x < 1$。 其中正极前体的 Li_2MnO_3 或 $\text{LiMn}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_4$ 组分被不具有层状或尖晶石型结构的 $\text{Li}_2\text{O} \cdot z\text{MnO}_2$ 组分代替。 通过硫酸、盐酸或硝酸对电极前体进行活化处理。
---	------------------	------------	---

株式会社LG化学（韩国）

1	CN201180020490.6	实审	一种锂二次电池,所述锂二次电池包含通过将由下面显示的[化学式 1]表示的尖晶石基锂锰氧化物和由下面显示的[化学式 2]表示的具有层状结构的锂锰氧化物进行混合而得到的混合正极活性材料,并基于正极电位在 4.45V 以上的电压下对所述锂二次电池进行充电。 化学式 1: $\text{Li}_{1+y}\text{Mn}_{2-y-z}\text{M}_z\text{O}_{4-x}\text{Q}_x$, 其中 $0 \leq x \leq 1$, $0 \leq y \leq 0.3$, 且 $0 \leq z \leq 1$, M 是选自 Mg、Al、Ni、Co、Fe、Cr、Cu、B、Ca、Nb、Mo、Sr、Sb、W、B、Ti、V、Zr 和 Zn 中的一种或多种元素,且 Q 是选自 N、F、S 和 Cl 中的一种或多种元素。 化学式 2: $a\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-a)\text{LiMO}_2$, 其中 $0 < a < 1$, M 是选自 Al、Mg、Mn、Ni、Co、Cr、V、Fe、Cu、Zn、Ti 和 B 中的任一种元素,或 M 是同时应用的上述元素中的两种以上元素。
2	CN201180020504.4	实审	一种锂二次电池,所述锂二次电池包含由[化学式 1]表示的锂锰氧化物和由[化学式 2]表示的具有橄榄石结构的金属氧化物进行混合而得到的混合正极活性材料,并基于正极电位在 4.45V 以上的电压下对所述锂二次电池进行充电。 化学式 1: $a\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-a)\text{LiMO}_2$, 其中 $0 < a < 1$, 且 M 是选自 Al、Mg、Mn、Ni、Co、Cr、V 和 Fe 中的任一种元素,或 M 是同时应用上述元素中的两种以上元素。 化学式 2: $\text{Li}_x\text{M}_y\text{M}'_z\text{XO}_4$, 其中 M 和 M' 是选自过渡金属元素中的一种或多种元素, X 是选自 P、Si、S、As、Sb 中的任一种元素或它们的任意组合,且 $x+y+z=2$。 由化学式 2 表示的具有橄榄石结构的金属氧化物优选 LiFePO_4。
3	CN201280012433.8	实审	一种复合正极活性材料,包含:由化学式 1 表示的层状锂锰氧化物;和由化学式 3 表示的含锂的金属氧化物。 化学式 1: $a[\text{Li}_2\text{MnO}_3] \cdot (1-a)[\text{LiM}_1\text{O}_2]$, 其中 $0 < a < 1$, 且 M1 为选自锰(Mn)、镍(Ni)、钴(Co)、铁(Fe)、铬(Cr)、钒(V)、铜(Cu)、锌(Zn)、钛(Ti)、铝(Al)、镁(Mg)和硼(B)中的一种或多种金属; 化学式 3: $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Al}_z)\text{O}_2$, 其中 x、y 和 z 各自独立地选自 $0 < x、y、z < 1$ 的范围,且 $x+y+z=1$。 由化学式 1 表示的层状锂锰氧化物和所述由化学式 3 表示的含锂的金属氧化物的混合比在 99:1~50:50 的重量比范围内。
4	CN201280037844.2	实审	一种正极活性材料,所述正极活性材料包含:由如下化学式 1 表示的锂锰氧化物(第一过渡金属氧化物);和含锂的过渡金属氧化物(第二过渡金属氧化物):化学式 1: $x\text{MnO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$(其中 $0 < x < 1$)。化学式 2: $\text{Li}_2\text{Ni}_x\text{Cu}_{1-x}\text{O}_2$(其中 $0 \leq x \leq 1$)。基于 100 重量份的所述正极活性材料,以 5 重量份~50 重量份的量包含所述第二过渡金属氧化物。

三星（韩国）

1	CN201210366883.9	实审	化学式： $a\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-a)\text{LiMO}_2$ ，其中，M 为从由 Ni、Co 和 Mn 组成的组中选择的至少一种，并且 $0 < a < 1$ 。通过利用从 4.5V 到 4.7V 的范围内的电压执行第一次充电操作来对制备的电池执行初始活化。
2	CN201310047397.5	公布后视撤	一种用于锂离子二次电池的正极活性材料，包括：层状结构的锂金属氧化物 $x\text{LiMO}_2 \cdot (1-x)\text{Li}_2\text{MnO}_3$（其中，M 是从由镍、钴和锰组成的组中选择的一种或多种，且 $0 < x < 1$，以及从由尖晶石结构的锂金属氧化物和橄榄石结构的锂金属氧化物组成的组中选择的至少一种。 所述尖晶石结构的锂金属氧化物是 LiMn_2O_4；所述橄榄石结构的锂金属氧化物是从由 LiFePO_4、LiMnPO_4 和 $\text{LiFe}_x\text{Mn}(1-x)\text{PO}_4$ 组成的组中选择的一种或多种，其中，$0 < x < 1$。 所述尖晶石结构的锂金属氧化物和所述橄榄石结构的锂金属氧化物的总含量在总的正极活性材料的 10wt% 至 30wt% 的范围内。
3	CN201410019518.X	公开	富锂锰基材料作为正极，硅基活性物质为负极。
4	CN103855380-A	实审	金属氟化物涂覆层和金属磷酸盐涂覆层改性。
5	CN103840150-A	公开	氟化合物掺杂改性。
6	CN104752700-A	公开	氟化合物掺杂改性。
7	CN103872310-A	实审	用于可再充电锂电池的正极活性物质，具有在 $3\text{m}^2/\text{g} \sim 12\text{m}^2/\text{g}$ 的比表面积和 $40\text{nm} \sim 120\text{nm}$ 范围的微晶直径。 化学式：$x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$，其中，$0.2 \leq x \leq 0.5$，M 由以下化学式表示：$\text{Mn}_a\text{Co}_b\text{Ni}_c\text{M}'_d$，其中，M' 为除 Mn、Co 和 Ni 之外的过渡金属，$0.2 \leq a \leq 0.5$，$0.1 \leq b \leq 0.4$，$0.2 \leq c \leq 0.5$，$0 \leq d \leq 0.5$ 和 $a+b+c+d=1$。
8	CN103337618-A	公布后视撤	$y\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-y)\text{LiM}_{(1-x)}\text{Sb}_x\text{O}_2$ ，其中，M 是从由 Ni、Co 和 Mn 组成的组中选择的一种或多种，并且， $0 < x < 1$ 且 $0 < y < 1$ 。锑的含量在基于全部正极活性材料的 0.1mol% 至 2mol% 的范围内。

日本

1	CN201310113311.4	实审	电池组：正极活性物质为富锂锰基材料。
2	CN201210370329.8	实审	蓄电装置：正极活性物质层为石墨烯与富锂锰基材料复合材料。
3	CN201310074739.2	实审	正极活性物质由磷酸铁锂与富锂锰基材料组成，磷酸铁锂的质量比例为 80~90%。
4	日本户田 CN102576869-A	授权	一种正极活性物质颗粒粉末，其特征在于，含有至少具有属于空间群 R-3m 的结晶系和属于空间群 C2/m 的结晶系的化合物、和硼，该化合物是至少含有 Li、Mn、Co 和/或 Ni 的复合氧化物，正极活性物质颗粒粉末的使用 Cu-Kα 射线测得的粉末 X 射线衍射图的 $2\theta=20.8 \pm 1^\circ$ 中的最大衍射峰的强度 (a) 和 $2\theta=18.6 \pm 1^\circ$ 中的最大衍射峰的强度 (b) 的相对强度比

			(a)/(b)为 0.02~0.5, 按照摩尔比计, Mn/(Ni+Co+Mn)为 0.55 以上, Li/(Ni+Co+Mn)为 1.2~1.7, 同时含有 0.001~3wt%的硼。
巴斯夫(德国)			
1	CN104737332-A	实审	锂离子电池应用, 阴极材料包含: $\text{Li}_{(1+y)}(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c)_{(1-y)}\text{O}_2$; $x < 0.03$; $a=0.01-0.5; b=0-0.5; c=0.35-0.8; a+b+c+d=1$

5.8 我国富锂锰基正极材料技术研究的潜在知识产权风险分析

本部分对美国、日本、韩国、德国和国内申请人在我国申请的富锂锰基正极材料技术专利分布状况进行对比, 结合表 5-8-1 以及相关专利法律状态, 分析了我国在富锂锰基正极材料技术领域存在的潜在知识产权风险⁹。

我国申请人虽然申请了大量材料制备及材料改性方面的专利, 但是由于该领域的基础结构专利(US2002114995-A1)掌握在美国芝加哥大学阿尔贡国家实验室手中, 我国申请人在富锂锰基正极材料产业化过程中需要重点关注该基础专利的法律状态; 美国安维亚系统公司虽然在电池应用领域的专利申请较早, 但是多数已经视为撤回, 我国申请人在产业化过程中需重点关注日本和韩国申请人在电池应用领域的专利动态。

表5-8-1 我国富锂锰基正极材料技术领域潜在知识产权风险分析

技术分支		材料制备	材料改性					电池应用
			表面包覆	表面处理	体相掺杂	梯度结构	电化学活化处理	
日本	申请数量(件)	0	0	0	1	0	0	3
韩国	申请数量(件)	0	0	0	4	0	1	7
美国	申请数量(件)	2	1	0	2	0	1	7
国内	申请数量(件)	77	73	8	65	11	2	38
我国知识产权风险情况		中等	低	较低	较低	低	较低	较低

5.9 小结

本章基于宁波市知识产权服务平台在线分析系统和中国国家知识产权局法

⁹由于主要是分析了在华专利, 所以将风险等级分为: 较高风险、中等风险和较低风险三个等级。

律状态检索在线系统的数据,对在我国申请的富锂锰基正极材料技术相关专利进行了重点深入分析。

本章基于宁波市知识产权服务平台在线分析系统和中国国家知识产权局法律状态检索在线系统的数据,对在我国申请的富锂锰基正极材料技术相关专利进行了重点深入分析。

从专利数量的年度分布情况来看,我国富锂锰基正极材料技术相关专利申请始于 2004 年,此后专利申请数量一直较少,进入 2011 年以后,才开始平稳增长。

从国内、国外申请人的年度变化情况来看,国外申请人在我国申请的专利较少,迄今为止,仅有 16 件专利申请,专利申请数量远远不及国内申请人。

从来源国来看,90.3%的专利申请来自国内,其余专利申请主要来自美国、日本和韩国等国外专利申请人;从法律状态来看,未决专利申请占到了 62.0%,已取得授权的专利仅占 25.6%,撤回包括无权专利则占到 12.3%。

从专利申请人类型来看,企业和大学目前是我国富锂锰基正极材料技术专利申请的主力军。企业单元的申请人数量占全部的 50.9%,专利申请数量占全部的 45.3%;大学单元的申请人数量占比 34.8%,专利申请数量占全部的 38.1%;中国科学院的申请人数量和专利申请数量所占比例都相对较少,其专利申请主要来自于中科院宁波材料技术与工程研究所;中国国内申请人相对分散,难以形成集中优势。来华申请人以企业为主,且多以日韩的跨国公司为主。

从中国区域重要专利申请人专利布局分析来看,在中国区域内,国内申请人的专利申请数量占有绝对优势地位,申请的专利技术各有侧重。其中,比较有代表性的申请人(1)中科院宁波材料技术与工程研究所在中国的专利申请技术体系比较完整,从 2010 年至今,共申请 11 余项专利。该研究所动力锂电池工程实验室目前开发了一种新颖的气固界面反应方法,通过该方法处理的富锂锰基正极材料首次放电比容量高达 306mAh/g (相对于原始的 276mAh/g),相应地其首次效率由原始的 83.8%增加到 90.6%,尤为重要是在电流密度 25mA/g 下循环 100 次,其放电容量高达 300mAh/g 以上的情况下具有相对小的电压降。(2)中科院其他研究所各有侧重,如中科院物理研究所自 2005 年即开始在中国申请富锂锰基正极材料技术相关专利,专利申请主要集中在碳包覆改性、氧化物包覆改性、Na 掺杂改性以及在锂离子电池中的应用等方面;中科院福建物质结构研究所和中科院化学研究所的专利申请主要集中在材料制备方面;中科院长春应用化学研究所在中国的专利申请主要涉及电化学惰性物质包覆改性等方面。(3)北京有色金属研究总院在中国共申请 8 件富锂锰基正极材料相关专利,主要集中在材料制

备、电化学惰性物质/活性物质包覆改性等方面。(4) 上海空间电源研究所在中国共申请 9 件富锂锰基正极材料相关专利，主要集中在材料制备、电化学活化处理、阴/阳离子掺杂改性等方面。(5) 华为技术有限公司在中国共申请 7 件富锂锰基正极材料相关专利，主要集中在阴/阳离子掺杂改性和电化学活性物质包覆改性等方面。(6) 其他重要申请人，如北京大学主要涉及电化学惰性物质包覆和阳离子掺杂改性，北京科技大学主要涉及固相法制备材料以及电化学惰性物质包覆改性，北京当升材料科技股份有限公司主要涉及前驱体制备、共沉淀法制备富锂锰基正极材料以及高分子聚合物包覆改性。国外来华主要申请人包括美国的芝加哥大学阿尔贡国家实验室和安维亚系统公司、韩国的 LG 公司和三星公司等，其中，芝加哥大学阿尔贡国家实验室在中国虽然仅有一件专利申请，但是该专利技术属于材料制备基础专利，其他专利申请人的技术方案则主要集中在电池应用领域。

从知识产权风险来看，我国目前在材料制备以及材料改性领域具有一定的优势，但是仍然受制于美国芝加哥大学阿尔贡国家实验室掌握的基础专利；在电池应用领域，我国主要面临日本和韩国的竞争，需要随时关注日本和韩国申请人在电池应用领域的专利动态。

6、启示

从前文多个角度的分析可以看出，富锂锰基正极材料技术领域目前持续受到国内外的关注，专利申请数量在稳步增长。富锂锰基正极材料相关技术正逐步从科学研究向产业化方向迈进。

从全球范围来看，美国、日本和韩国的申请人在专利申请数量和全球专利布局方面具有优势地位，并且美国的芝加哥大学阿尔贡国家实验室和安维亚系统公司进行合作，前者掌握了富锂锰基材料制备的基础专利并且围绕该专利申请了大量的改性专利，后者依托前者在材料制备及改性方面的技术申请了大量锂离子电池中应用技术专利；中国申请人的相关专利申请虽然近几年一直处于上升趋势，但是相比而言，在国际专利布局水平方面还有待提高。

从中国区域来看，国内申请人相对比较分散，目前虽然已经申请了大量专利，但是主要集中在材料制备和改性等方面，缺乏全产业链的专利布局体系。在国外来华申请人中，美国的芝加哥大学阿尔贡国家实验室申请的一篇专利属于该领域的基础性专利，日本和韩国申请人在中国的专利申请主要集中在锂离子电池应用方面。虽然目前国外专利申请人目前尚未将专利矛头指向中国国内的专利申请人，但是国内相关申请人也应当高度重视，认真研究国外重要专利申请人的专利研发和专利布局手段，避免国外专利申请人布设的“专利雷区”，针对本技术领域的基础专利，做好专利规避设计和外围专利布局工作。

在专利申请和布局方面，国内企业应坚持以市场为导向的申请策略，一方面，可考虑进行产学研结合研究，利用高校/研究所的技术优势，积极推进富锂锰基正极材料相关专利技术的市场化，加强富锂锰基正极材料在锂离子电池中的应用开发工作；另一方面，加强专利分析工作，密切跟踪相关技术领域重要专利申请人研发动态和专利申请策略，在国内积极进行相关专利布局，规避可能发生的专利风险，并根据市场定位适当地选取其他国家/地区进行专利申请，为将来进入国际市场打下基础。

附录

附录 1 国家/地区代码说明

国家代码	对应国家/地区	国家代码	对应国家/地区
AR	阿根廷	JP	日本
AU	澳大利亚	KR	韩国
AT	奥地利	LU	卢森堡
BE	比利时	MX	墨西哥
BR	巴西	NL	荷兰
CA	加拿大	NZ	新西兰
CN	中国	NO	挪威
CZ	捷克共和国	WO	专利合作协定
CS	捷克和斯洛伐克	PH	菲律宾
DK	丹麦	PT	葡萄牙
EP	欧洲专利	RO	罗马尼亚
FI	芬兰	RU	俄罗斯联邦
FR	法国	SG	新加坡
DD	东德	SK	斯洛伐克
DE	德国	ZA	南非
HU	匈牙利	SU	前苏联
IN	印度	ES	西班牙
TP	国际技术公告	SE	瑞典
IE	爱尔兰	CH	瑞士
IL	以色列	TW	中国台湾
IT	意大利	GB	英国

附录 2 重点专利收录表

发明名称	来源国/组织	专利权人	美国专利公开公告号	被引次数	保护区域	PCT 申请或三方专利	IPC 小类数量
Electrochemical cell precursor - includes cathode precursor formed of lithium-rich cpd. of lithium-manganese and oxygen	GB	JUNE G R TECHNOLOGY FINANCE CORP	US5240794-A	73	GB; DE; FR; CA; ZA; US; JP; GB; JP		14
Lithium metal oxide positive electrode for non-aqueous lithium cell, comprises metal elements with average trivalent and tetravalent oxidation states	US	芝加哥大学阿尔贡国家实验室 (UYCG-C)	US2002114995-A1 ;US6680143-B2	51	US		3
Lithium metal oxide positive electrode for non-aqueous lithium cell prepared in its initial discharged state contains electrochemically inert rock salt phase	US	芝加哥大学阿尔贡国家实验室(UYCG-C)	US2004081888-A1 ; US7135252-B2	26	US		3
Activated electrode useful for a non-aqueous electrochemical cell and batteries, comprises a precursor of lithium metal oxide having a combination of individual layered and spinel components	US	芝加哥大学阿尔贡国家实验室(UYCG-C)	US2006051671-A1 ; US7303840-B2	24	US; WO; KR	PCT	5
Solid solution for positive electrode of nonaqueous electrolyte secondary battery, comprises lithium-containing transition metal oxide, and has layer structure site and site which changes to spinel structure by charging or discharging	WO	日产汽车有限公司 (NSMO-C)	US2014356718-A1	13	WO; JP ; TW; KR ; US; EP; CN; TW	PCT+ 三方	9
Lithium metal oxide positive electrode for a non-aqueous lithium cell used in battery, is prepared in its initial discharged state having	US	芝加哥大学阿尔贡国家实验室(UYCG-C)	US2006099508-A1 ; US7468223-B2	12	US		3

lithium-manganese-cobalt-nickel-oxide containing structure							
Activated electrode for non-aqueous electrochemical cell, comprises, as precursor, lithium metal oxide, with spinel component constituting specified mole percent of precursor electrode	US	JOHNSON C S(JOHN-Individual)	US2006051673-A1 ; US7635536-B2	12	US; CN; JP		16
Positive electrode material, useful in lithium ion battery, comprises lithium metal oxide coated with metal/metalloid oxide	WO	ENVIA SYSTEMS INC (ENVI-Non-standard)		9	WO; EP; KR ; JP; CN; HK	PCT	8
Battery electrochemical cell e.g. lithium-ion cell comprises positive and negative electrode tabs, each having two attachment ends, one of which (in each tab) is connected to positive and negative electrode current collectors, respectively	WO	MOBIUS POWER INC (MOBI-Non-standard)	US2010285352-A1 ; US8465871-B2	8	WO; US; KR; EP; JP; CN; HK;	PCT + 三方	25
Battery, useful in electric vehicles, hybrid vehicles and plug-in hybrids, comprises a negative electrode, a positive electrode, a separator between the negative and positive electrodes, and a non-aqueous electrolyte comprising lithium ions	WO	ENVIA SYSTEMS INC	US2011017528-A1	5	WO; US; EP; CN; KR ; JP; HK	PCT + 三方	12
High-magnification lithium-rich anode material modification method, involves dissolving anode material in manganese sulfate solution, dripping sodium carbonate solution, filtering and drying, and sintering dried anode material	CN	UNIV BEIJING TECHNOLOGY		5	CN		2
Lithium ion battery positive electrode material layered lithium-rich manganese base oxide preparation method, involves adding sodium carbonate/sodium oxalate and fluxing agent to	CN	CHINESE ACAD SCI NINGBO INST MATERIAL TE		4	CN		2

composite precursor with lithium to obtain mixed powder							
Lithium ion battery for electronic device, comprises positive electrode, negative electrode having phase stability at preset conditions, separator provided between electrodes and electrolyte comprising lithiumions	WO	ENVIA SYSTEMS INC	US2011236751-A1 ; US8765306-B2	4	WO; US; TW; EP CN; JP; KR ; HK	PCT + 三方	20
Lithium-rich lithium metal complex oxide for positive electrode material for lithium-ion battery, comprises above specified amount of manganese and another metal with respect to total content of metals, and has specified tap density	WO	TANAKA CHEM CORP (TANA-Non-standard)	US2014225031-A1	3	WO; JP; CN; KR; US	PCT	7
Lithium ion battery, useful as power source for high energy applications e.g. electric vehicles, comprises a positive electrode, a negative electrode, a non-aqueous electrolyte, and a separator between negative and positive electrodes	US	AMIRUDDIN S(AMIR-Individual)	US2012056590-A1 US8928286-B2	3	US;WO;TW;EP; KR ; CN; JP	PCT + 三方	12
Positive electrode active material for a lithium ion battery useful in e.g. mobile communication devices such as phones and entertainment devices comprises a layered lithium metal oxide	US	VENKATACHALAM S(VENK-Individual)	US2011052989-A1 ; US8475959-B2	3	US		2
Lithium ion battery composite anode material comprises lithium permanganate and lithium enriched anode, or composite material obtained by doping, and transition metal phosphate used as shell	CN	UNIV HUAZHONG SCI&TECHNOLOGY(UYHZ-C)		3	CN101859887-A		2
Lithium manganese system complex oxide for lithium ion secondary battery comprises crystal phase of monoclinic crystal lithium manganate type layered rock salt	JP	DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO(NIIT-C)		3	JP2009274940-A ; JP5263761-B2		4

type structure which has transition metal content layer							
Lithium manganese system complex oxide for lithium ion secondary battery comprises crystal phase of monoclinic crystal lithium manganese oxide type layered rock salt type structure, and hexagonal network ordered structure	JP	DOKURITSU GYOSEI HOJIN SANGYO GIJUTSU SO(NIIT-C)		3	JP2009179501-A ; JP5516926-B2		3
Lithium manganese oxide used as active material for anode of lithium secondary battery, is new	KR	LG CHEM LTD(GLDS-C)		3	KR2009006897-A ; KR1392795-B1		3

后记

本报告由中国科学院宁波材料技术与工程研究所动力锂电池工程实验室专业从事富锂锰基正极材料技术研究开发的数位科研人员经过近三个月的努力独立完成。王国华主要负责了专利数据检索、分析以及全文初稿撰写工作。本报告得到了中国科学院科技促进发展局知识产权管理处的大力指导,也得到了中国科学院宁波材料技术与工程研究所技术转移部、宁波市科技信息研究院和中国科学院文献情报中心相关人士的热心帮助。特别感谢富锂锰基正极材料研发小组成员邱报、王小兰、袁国霞、何逸、潘凌超、郭皓诚等的大力支持。在此,本报告作者对关心和支持过本报告撰写领导、同事、朋友和社会各界表示诚挚的感谢。

本报告虽然是建立在大量现有富锂锰基正极材料技术专利数据基础上而形成的,但由于作者经验不足以及专业能力所限,对专利数据的梳理、分类、分析和总结归纳上,难免出现疏漏和不准确的描述。此外,由于富锂锰基正极材料的技术发展正处于上升期,有众多相关专利正在申请、审查中,因此本文所依据现有专利数据得出的相关结论难免出现片面和与现有真实的富锂锰基正极材料技术进展出现一定的偏差。在此,本报告作者敬请大家谅解。

作者

2016年3月

