

(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
2023年11月2日 (02.11.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/206241 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2022/089911

(22) 国际申请日:

2022年4月28日 (28.04.2022)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 程世杨 (CHENG, Shiyang); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。 下羽淳平 (SHITABA, Jumpei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。 郎野 (LANG, Ye); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。 徐磊敏 (XU, Leimin); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京律盟知识产权代理有限公司 (LEE AND LI - LEAVEN IPR AGENCY LTD.); 中

国北京市东城区建国门南大街7号璞邸酒店A座2202室, Beijing 100005 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, 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, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND ELECTROCHEMICAL APPARATUS COMPRISING SAME, AND ELECTRONIC APPARATUS

(54) 发明名称: 正极材料及包括正极材料的电化学装置和电子装置

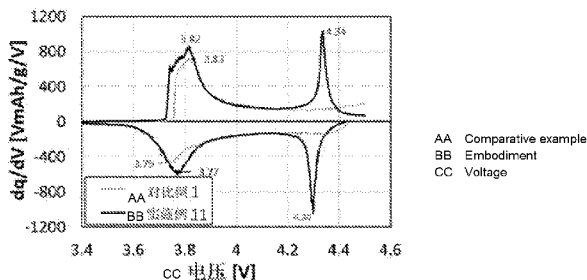


图 2

(57) Abstract: The present application relates to a positive electrode material and an electrochemical apparatus comprising same, and an electronic apparatus. An electrode, which comprises the positive electrode material, and lithium metal are assembled into a button battery, and when the button battery is charged and discharged at a current of 0.04 C within a voltage range from 2.8 V to 4.5 V, a first oxidation peak and a first reduction peak are present within a range of 4.2 V to 4.5 V on an obtained voltage-capacity differential dQ/dV curve. The positive electrode material has a relatively high energy density and an improved dynamic performance and high-temperature stability.

(57) 摘要: 本申请涉及一种正极材料及包括该正极材料的电化学装置和电子装置。将包括所述正极材料的电极与锂金属组装成扣式电池, 并使所述扣式电池在 2.8V 至 4.5V 电压区间内以 0.04C 的电流进行充放电时, 所获得的电压容量微分 dQ/dV 曲线在 4.2V 至 4.5V 区间存在第一氧化峰和第一还原峰。该正极材料具有较高的能量密度以及改善的动力学性能和高温稳定性。



WO 2023/206241 A1

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

正极材料及包括正极材料的电化学装置和电子装置

技术领域

本申请涉及储能技术领域，尤其涉及正极材料以及包括所述正极材料的电化学装置和电子装置。

背景技术

随着消费电子类的产品如笔记本电脑、手机、平板电脑、移动电源和无人机等的普及，对其中电池的要求越来越严格。例如，不仅要求电池轻便，而且还要求电池拥有高容量和较长的工作寿命。锂离子电池凭借其具有能量密度高、安全性高、无记忆效应和工作寿命长等突出的优点已经在市场上占据主流地位。为了追求更高的能量密度，对锂离子电池的研究一直在朝着提高电压、提高脱锂量的方向发展。在高电压、高脱锂量下，锂离子电池正极材料的表面释氧和结构相变问题也充分暴露出来，从而带来锂离子电池的循环跳水和产气等问题。

目前主要通过优化电解液和正极来改善锂离子电池的高温存储产气问题，例如，使用耐氧化的电解液或者对正极材料表面进行包覆。通常，使用纳米氧化物对正极材料表面进行包覆。纳米氧化物为非化学活性的物质，其包覆在正极材料的非活性表面不能起到保护作用，而包覆在正极材料的活性表面则会阻碍锂离子迁移，影响材料的容量发挥。一般耐氧化电解液的溶剂分子链较长，改善产气的同时会恶化锂离子传输动力学，进而会恶化锂离子电池的倍率性能和温升。

发明内容

本申请提供一种正极材料以试图在至少某种程度上解决至少一个存在于相关领域中的问题。

本申请提供了一种正极材料，将包括所述正极材料的电极与锂金属组装成扣式电池，并使所述扣式电池在 2.8V 至 4.5V 电压区间内以 0.04C 的电流进行充放电时，所获得的电压容量微分 dQ/dV 曲线在 4.2V 至 4.5V 区间存在第一氧化峰和第一还原峰。所述扣式

电池的电压容量微分 dQ/dV 曲线在 4.2V 至 4.5V 区间存在第一氧化峰和第一还原峰，表明所述正极材料由于内部氧缺陷的存在，在 4.2V 至 4.5V 的高电压区间存在可逆的充放电容量，从而使得正极材料具有较高的能量密度以及良好的结构稳定性。

根据本申请的一些实施例，基于所述正极材料的质量，所述第一氧化峰的峰高大于或等于 300mAh/g/V。此时，正极材料在 4.2V 至 4.5V 的高电压区间充电的容量较高，从而使得正极材料具有更高的能量密度。根据本申请的一些实施例，基于所述正极材料的质量，所述第一氧化峰的峰高为 300mAh/g/V 至 2000mAh/g/V。

根据本申请的一些实施例，基于所述正极材料的质量，所述第一还原峰的峰高的绝对值大于或等于 300mAh/g/V。此时，正极材料在 4.2V 至 4.5V 的高电压区间放电的容量较高，从而使得正极材料具有更高的能量密度。根据本申请的一些实施例，基于所述正极材料的质量，所述第一还原峰的峰高的绝对值为 300mAh/g/V 至 2000mAh/g/V。

根据本申请的一些实施例，所述第一氧化峰的峰值电压为 V_{o1} ，所述第一还原峰的峰值电压为 V_{r1} ，且 $|V_{o1}-V_{r1}| \leq 0.3V$ 。此时，正极材料在 4.2V 至 4.5V 的高电压区间充放电的可逆性较好，并具有良好的结构稳定性。

根据本申请的一些实施例，所述电压容量微分 dQ/dV 曲线在 3.6V 至 4.0V 区间存在第二氧化峰和第二还原峰，所述第二氧化峰的峰值电压为 V_{o2} ，所述第二还原峰的峰值电压为 V_{r2} ，且 $|V_{o2}-V_{r2}| \leq 0.2V$ 。此时，正极材料在 3.6V 至 4.0V 区间主要为六方相到单斜相的转变过程，该过程涉及锂离子和电子的输运过程，由于氧缺陷的存在，提升了材料整体的锂离子和电子的电导率，材料的动力学明显改善，因此，此过程的极化降低，使得第二氧化峰和第二还原峰的峰值电压差异更小。

根据本申请的一些实施例，所述扣式电池在 2.8V 至 4.5V 电压区间内以 0.04C 的电流进行充放电时，所获得的电压容量曲线中的放电曲线在 4.2V 至 4.5V 区间存在平台，所述放电曲线在 4.2V 至 4.5V 区间的容量为 Q_1 ，所述放电曲线在 3.0V 至 4.5V 区间的容量为 Q_t ，满足： $0.14 \leq Q_1/Q_t \leq 0.35$ 。此时，正极材料在 4.2V 至 4.5V 高电压区间的容量较高，从而使得正极材料具有更高的能量密度。

根据本申请的一些实施例，所述正极材料的晶胞参数 a 满足 $2.5\text{\AA} \leq a \leq 3.0\text{\AA}$ 。

根据本申请的一些实施例，所述正极材料的晶胞参数 c 满足 $14.2\text{\AA} \leq c \leq 15\text{\AA}$ 。正极材料的晶胞参数 c 在上述范围内，正极材料的 Li-O 层间距较大，从而使得正极材料的动力学性能得到改善。

根据本申请的一些实施例， $4.93 \leq c/a \leq 5.10$ 。

根据本申请的一些实施例，所述正极材料的 X 射线衍射图谱在 16° 至 20° 、 34° 至 38° 以及 42° 至 46° 区间内均存在衍射峰。

根据本申请的一些实施例，所述正极材料包括锂过渡金属复合氧化物。

根据本申请的一些实施例，锂过渡金属复合氧化物包括元素 M 和元素 T，所述元素 M 包括 Na、K 或 Y 中的至少一种，所述元素 T 包括 Ni、Co 或 Mn 中的至少一种。高离子半径的元素 M 在锂层掺杂，能够增大锂氧层间距，从而提升正极材料的动力学性能。

根据本申请的一些实施例，基于所述元素 T 的总摩尔量，Ni 的摩尔百分含量大于或等于 50%。

根据本申请的一些实施例，基于所述元素 T 的总摩尔量，Mn 的摩尔百分含量小于或等于 50%。

根据本申请的一些实施例，基于所述元素 T 的总摩尔量，Co 的摩尔百分含量小于或等于 50%。

根据本申请的一些实施例，基于所述元素 T 的总摩尔量，所述元素 M 的摩尔百分含量为 0.1% 至 5%。

根据本申请的一些实施例，锂过渡金属复合氧化物还包括元素 Q，所述元素 Q 包括 Ca、Sr、Ba、Al、Fe、B、Mg、Si、S、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Zr、Mo、W、Nb、In、Sn、Pb、Sb、Ce、La、Ta 或 Hf 中的至少一种，基于所述元素 T 的总摩尔量，所述元素 Q 的摩尔百分含量为 0.1% 至 5%。元素 Q 可起到支撑过渡金属层的作用，从而提升正极材料的结构稳定性。

根据本申请的一些实施例，锂过渡金属复合氧化物还包括元素 M1，M1 包括 F、Cl、Br、I、N 或 P 中的至少一种；基于所述元素 T 的总摩尔量，所述元素 M1 的摩尔百分含量为 0.1% 至 20%。

本申请进一步提供了一种上述正极材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：1) 在第一气氛条件下，将前驱体与锂源、元素 M 源、可选的元素 Q 源以及可选的元素 M1 源在第一温度下煅烧第一时间；2) 降温至第二温度，在第二气氛条件下保持第二时间；3) 最后降温至室温；所述第一气氛选自空气氛、氧气氛或空气与氧气混合气氛；所述前驱体包含元素 T，所述元素 T 包括 Ni、Co 或 Mn 中的至少一种；所述元素 M 包括 Na、K 或 Y 中的

至少一种；所述元素 Q 包括 Ca、Sr、Ba、Al、Fe、B、Mg、Si、S、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Zr、Mo、W、Nb、In、Sn、Pb、Sb、Ce、La、Ta 或 Hf 中的至少一种；所述元素 M1 包括 F、Cl、Br、I、N 或 P 中的至少一种；所述第二气氛选自惰性气氛或惰性气体与 H₂ 混合气氛中的至少一种。

根据本申请的一些实施例，所述第一温度为 700℃ 至 1200℃；所述第一时间为 10h 至 48h。

根据本申请的一些实施例，所述第二温度为 350℃ 至 600℃；所述第二时间为 4h 至 24h。

根据本申请的一些实施例，所述惰性气体选自 N₂、Ar 或 He 中的至少一种。

根据本申请的一些实施例，所述步骤 3) 中的降温速率大于或等于 50℃/min。

根据本申请的一些实施例，基于所述惰性气体与 H₂ 混合气氛的总体积，所述惰性气体与 H₂ 混合气氛中 H₂ 的体积百分含量小于或等于 10%。

根据本申请的一些实施例，所述前驱体包括元素 T 的氢氧化物。

根据本申请的一些实施例，所述锂源包括碳酸锂或氢氧化锂中的至少一种。

根据本申请的一些实施例，所述元素 M 源包括元素 M 的碳酸盐或氢氧化物中的至少一种。

根据本申请的一些实施例，所述元素 Q 源包括元素 Q 的氧化物。

根据本申请的一些实施例，所述元素 M1 源包括元素 M1 的铵盐或锂盐中的至少一种。

根据本申请的一些实施例，基于所述元素 T 的总摩尔量，Ni 的摩尔百分含量大于或等于 50%。

根据本申请的一些实施例，基于所述元素 T 的总摩尔量，Mn 的摩尔百分含量小于或等于 50%。

根据本申请的一些实施例，基于所述元素 T 的总摩尔量，Co 的摩尔百分含量小于或等于 50%。

根据本申请的一些实施例，基于所述元素 T 的总摩尔量，所述元素 M 的摩尔百分含量为 0.1% 至 5%。

根据本申请的一些实施例，基于所述元素 T 的总摩尔量，所述元素 Q 的摩尔百分含量为 0.1% 至 5%。

根据本申请的一些实施例，基于所述元素 T 的总摩尔量，所述元素 M1 的摩尔百分含量为 0.1% 至 20%。

本申请进一步提供了一种电化学装置，其包括以上任一种正极材料或以上任一制备方法制备得到的正极材料。

本申请进一步提供了一种电子装置，其包括以上任一种电化学装置。

本申请的额外层面及优点将部分地在后续说明中描述、显示、或是经由本申请实施例的实施而阐释。

附图说明

在下文中将简要地说明为了描述本申请实施例或现有技术所必要的附图以便于描述本申请的实施例。显而易见地，下文描述中的附图仅只是本申请中的部分实施例。对本领域技术人员而言，依然可以根据这些附图中所例示的结构来获得其他实施例的附图。

图 1 示出了对比例 1、对比例 2 和实施例 11 的扣式电池的充放电曲线。

图 2 示出了对比例 1 和实施例 11 的扣式电池的电压容量微分 dQ/dV 曲线。

图 3 示出了对比例 1 和实施例 11 的正极材料的 X 射线衍射图谱。

具体实施方式

本申请的实施例将会被详细的描述在下文中。在此所描述的实施例为说明性质的且用于提供对本申请的基本理解。本申请的实施例不应该被解释为对本申请的限制。

在具体实施方式及权利要求书中，由术语“中的至少一者”、“中的至少一个”、“中的至少一种”或其他相似术语所连接的项目的列表可意味着所列项目的任何组合。例如，如果列出项目 A 及 B，那么短语“A 及 B 中的至少一者”意味着仅 A；仅 B；或 A 及 B。在另一实例中，如果列出项目 A、B 及 C，那么短语“A、B 及 C 中的至少一者”意味着仅 A；或仅 B；仅 C；A 及 B (排除 C)；A 及 C (排除 B)；B 及 C (排除 A)；或 A、B 及 C 的全部。项目 A 可包含单个元件或多个元件。项目 B 可包含单个元件或多个元件。项目 C 可包含单个元件或多个元件。

三元材料为常用的正极材料。三元材料主要是通过镍和钴两种元素变价产生容量。

三元材料的容量与其中的镍含量相关，镍含量越高，三元材料的容量越高。三元材料中的锰为+4价态，不提供容量，这限制了三元材料的能量密度。另外，锰的低电化学活性导致三元材料动力学较差。在深度脱锂的情况下，三元材料表面的氧离子活性高，容易与电解液发生副反应，导致界面阻抗增加或者产气。此外，三元材料中的锂氧层间距较低，通常在放电末端时候阻碍锂离子扩散，导致材料动力学迟滞，容量偏低。

发明人发现，在正极材料内部引入氧缺陷，一方面可以激活过渡金属的氧化还原性，从而大幅度提升正极材料的能量密度；另一方面，正极材料表面形成的氧空位可以降低正极材料表面氧的活性，稳定材料表面氧离子，从而抑制正极材料在高温循环中释氧产气。进一步地，发明人发现，在锂层掺杂高离子半径的元素，可以增大锂氧层间距，从而提升了材料的动力学性能。

本申请通过合成手段并结合锂层元素掺杂可以调控正极材料的内部氧缺陷和锂氧层间距，从而使本申请的正极材料具有较高的能量密度、较高的动力学性能以及改善的高温稳定性。

一、正极材料

本申请提供了一种正极材料，将包括所述正极材料的电极与锂金属组装成扣式电池，并使所述扣式电池在 2.8V 至 4.5V 电压区间内以 0.04C 的电流进行充放电时，所获得的电压容量微分 dQ/dV 曲线在 4.2V 至 4.5V 区间存在第一氧化峰和第一还原峰。

所述扣式电池的电压容量微分 dQ/dV 曲线在 4.2V 至 4.5V 区间存在第一氧化峰和第一还原峰，表明所述正极材料由于内部氧缺陷的存在，在 4.2V 至 4.5V 的高电压区间存在可逆的充放电容量，从而使得正极材料具有较高的能量密度以及良好的结构稳定性。

在一些实施例中，基于正极材料的质量，第一氧化峰的峰高大于或等于 300mAh/g/V。此时，正极材料在 4.2V 至 4.5V 的高电压区间充电的容量较高，从而使得正极材料具有更高的能量密度。在一些实施例中，基于正极材料的质量，第一氧化峰的峰高为 300mAh/g/V 至 2000mAh/g/V。在一些实施例中，基于正极材料的质量，第一氧化峰的峰高可以为 300mAh/g/V、400mAh/g/V、500mAh/g/V、600mAh/g/V、700mAh/g/V、800mAh/g/V、900mAh/g/V、1000mAh/g/V、1100mAh/g/V、1200mAh/g/V、1300mAh/g/V、1400mAh/g/V、1500mAh/g/V、1800mAh/g/V、2000mAh/g/V 或可以为以上任意两数值组成的范围，例如 300mAh/g/V 至 1000mAh/g/V、500mAh/g/V 至 1500mAh/g/V、600mAh/g/V 至 1500mAh/g/V、700mAh/g/V 至 1500mAh/g/V 或 1000mAh/g/V 至 1500mAh/g/V 等。

在一些实施例中，基于正极材料的质量，第一还原峰的峰高的绝对值大于或等于 300mAh/g/V。此时，正极材料在 4.2V 至 4.5V 的高电压区间放电的容量较高，从而使得正极材料具有更高的能量密度。在一些实施例中，基于正极材料的质量，第一还原峰的峰高的绝对值为 300mAh/g/V 至 2000mAh/g/V。在一些实施例中，基于正极材料的质量，第一还原峰的峰高的绝对值可以为 300mAh/g/V、400mAh/g/V、500mAh/g/V、600mAh/g/V、700mAh/g/V、800mAh/g/V、900mAh/g/V、1000mAh/g/V、1100mAh/g/V、1200mAh/g/V、1300mAh/g/V、1400mAh/g/V、1500mAh/g/V、1800mAh/g/V、2000mAh/g/V 或可以为以上任意两数值组成的范围，例如 300mAh/g/V 至 1000mAh/g/V、500mAh/g/V 至 1500mAh/g/V、600mAh/g/V 至 1500mAh/g/V、700mAh/g/V 至 1500mAh/g/V 或 1000mAh/g/V 至 1500mAh/g/V 等。

在一些实施例中，第一氧化峰的峰值电压为 V_{o1} ，第一还原峰的峰值电压为 V_{r1} ，且 $|V_{o1}-V_{r1}| \leq 0.3V$ 。此时，由于氧缺陷的存在，锂离子在二维通道内部的束缚力明显降低，因此，锂离子的扩散得到明显改善，且由于氧缺陷的存在激活了过渡金属小极化子缺陷，提升了材料的电子电导率，从而使得正极材料在 4.2V 至 4.5V 的高电压区间充放电的可逆性较好，并具有良好的结构稳定性。在一些实施例中， $|V_{o1}-V_{r1}|$ 可以为 0.3V、0.27V、0.25V、0.23V、0.20V、0.17V、0.16V、0.15V、0.14V、0.13V、0.12V、0.11V、0.10V、0.09V、0.08V、0.07V、0.06V、0.05V、0.04V、0.03V、0.02V 或 0.01V 等；或者可以为以上任意数值，例如 0.3V、0.27V、0.25V、0.23V、0.20V、0.17V、0.16V、0.15V、0.14V、0.13V、0.12V、0.10V、0.09V、0.08V、0.07V、0.06V、0.05V、0.04V 或 0.03V 等；或者可以为以上任意两数值组成的范围，例如 0.03V 至 0.27V、0.05V 至 0.27V 或 0.01V 至 0.3V 等。

在一些实施例中，电压容量微分 dQ/dV 曲线在 3.6V 至 4.0V 区间存在第二氧化峰和第二还原峰，第二氧化峰的峰值电压为 V_{o2} ，第二还原峰的峰值电压为 V_{r2} ，且 $|V_{o2}-V_{r2}| \leq 0.2V$ 。此时，正极材料在 3.6V 至 4.0V 区间主要为六方相到单斜相的转变过程，该过程涉及锂离子和电子的输运过程，由于氧缺陷的存在，提升了材料整体的锂离子和电子的电导率，材料的动力学明显改善，因此，此过程的极化降低，使得第二氧化峰和第二还原峰的峰值电压差异更小。在一些实施例中， $|V_{o2}-V_{r2}|$ 可以为 0.20V、0.19V、0.17V、0.16V、0.15V、0.14V、0.13V、0.12V、0.11V、0.10V、0.09V、0.08V、0.07V、0.06V、0.05V、0.04V、0.03V、0.02V、0.01V，或可以为以上任意两数值组成的范围，例如 0.02V 至 0.19V、0.02V 至 0.12V 或 0.1V 至 0.20V 等。

在一些实施例中，上述扣式电池在 2.8V 至 4.5V 电压区间内以 0.04C 的电流进行充放电，所获得电压容量曲线中的放电曲线在 4.2V 至 4.5V 区间存在平台，所述放电曲线在 4.2V 至 4.5V 区间的容量为 Q_1 ，所述放电曲线在 3.0V 至 4.5V 区间的容量为 Q_t ，满足： $0.14 \leq Q_1/Q_t \leq 0.35$ 。此时，正极材料在 4.2V 至 4.5V 高电压区间的容量较高，从而使得正极材料具有更高的能量密度。

在一些实施例中， Q_1/Q_t 可以为 0.14、0.15、0.16、0.17、0.18、0.19、0.20、0.21、0.22、0.23、0.24、0.25、0.26、0.27、0.28、0.29、0.30、0.31、0.32、0.33、0.34、0.35 或可以为以上任意两数值组成的范围，例如 0.14 至 0.28、0.16 至 0.28 或 0.20 至 0.35 等。

在一些实施例中，正极材料的晶胞参数 a 满足 $2.5 \text{ \AA} \leq a \leq 3.0 \text{ \AA}$ 。在一些实施例中，正极材料的晶胞参数 c 满足 $14.2 \text{ \AA} \leq c \leq 15 \text{ \AA}$ 。在一些实施例中， $4.93 \leq c/a \leq 5.10$ 。一般来讲，六方晶系的 a 轴晶胞参数与过渡金属价态相关， c 轴晶胞参数与锂层和过渡金属层间距相关。在氧缺陷存在下，降低了 Li-O 层间的束缚，Li-O 层间距变大，过渡金属层间距降低，反应到 c 轴上相应增大，使得正极材料动力学改善。在 a 轴上主要与过渡金属价态相关，氧缺陷的存在会促使过渡金属向低价态变化， a 轴会有一定程度的增大。

在一些实施例中， a 可以为 2.5 \AA 、2.6 \AA 、2.7 \AA 、2.8 \AA 、2.82 \AA 、2.84 \AA 、2.86 \AA 、2.88 \AA 、2.9 \AA 、3.0 \AA 或可以为以上任意两数值组成的范围，例如 2.6 \AA 至 2.9 \AA 、2.8 \AA 至 2.9 \AA 、2.82 \AA 至 2.9 \AA 或 2.86 \AA 至 2.9 \AA 等。

在一些实施例中， c 可以为 14.2 \AA 、14.22 \AA 、14.24 \AA 、14.26 \AA 、14.28 \AA 、14.3 \AA 、14.35 \AA 、14.4 \AA 、14.45 \AA 、14.5 \AA 、14.6 \AA 、14.7 \AA 、14.8 \AA 、14.9 \AA 、15 \AA 或可以为以上任意两数值组成的范围，例如 14.22 \AA 至 14.4 \AA 、14.24 \AA 至 14.8 \AA 、14.3 \AA 至 14.8 \AA 或 14.3 \AA 至 14.6 \AA 等。

在一些实施例中， c/a 可以为 4.93、4.94、4.95、4.96、4.97、4.98、4.99、5.00、5.01、5.02、5.03、5.04、5.05、5.06、5.07、5.08、5.09、5.10 或可以为以上任意两数值组成的范围，例如 4.96 至 5.00、4.96 至 5.05、4.96 至 5.09 或 4.98 至 5.09 等。

在一些实施例中，正极材料的 X 射线衍射图谱在 16° 至 20° 、 34° 至 38° 以及 42° 至 46° 区间内均存在衍射峰。

在一些实施例中，所述正极材料包括锂过渡金属复合氧化物。

在一些实施例中，锂过渡金属复合氧化物包括元素 M 和元素 T，元素 M 包括 Na、K 或 Y 中的至少一种，元素 T 包括 Ni、Co 或 Mn 中的至少一种。高离子半径的元素 M 在

锂层掺杂，能够增大锂氧层间距，从而提升了材料的动力学性能。

在一些实施例中，基于元素 T 的总摩尔量，Ni 的摩尔百分含量大于或等于 50%。

在一些实施例中，基于所述元素 T 的总摩尔量，Mn 的摩尔百分含量小于或等于 50%。

在一些实施例中，Mn 的摩尔百分含量大于或等于 30%。

在一些实施例中，基于所述元素 T 的总摩尔量，Co 的摩尔百分含量小于或等于 50%。

在一些实施例中，Co 的摩尔百分含量大于或等于 10%。

在一些实施例中，基于元素 T 的总摩尔量，元素 M 的摩尔百分含量为 0.1% 至 5%。

在一些实施例中，正极材料可以为 M 元素掺杂的含 Li 元素和 T 元素的复合氧化物，元素 M 包括 Na、K 或 Y 中的至少一种，元素 T 包括 Ni、Co 或 Mn 中的至少一种。例如，正极材料可以为元素 M 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ （下文用 $\text{LiMNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 表示），其中元素 M 可以为 Na、K、Y 或 Na+Y，基于元素 Ni 和 Mn 的总摩尔量，元素 M 的掺杂浓度可以为 0.10%、0.20%、0.50%、1.00%、2.00%、3.00%、4.00% 或 5.00% 等。

在一些实施例中，锂过渡金属复合氧化物还可以包括元素 Q，元素 Q 包括 Ca、Sr、Ba、Al、Fe、B、Mg、Si、S、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Zr、Mo、W、Nb、In、Sn、Pb、Sb、Ce、La、Ta 或 Hf 中的至少一种。基于元素 T 的总摩尔量，元素 Q 的摩尔百分含量为 0.1% 至 5%。元素 Q 可起到支撑过渡金属层的作用，从而提升正极材料的结构稳定性。

在一些实施例中，正极材料可以为元素 M 和 Q 掺杂的含 Li 元素和 T 元素的复合氧化物，元素 M 包括 Na、K 或 Y 中的至少一种，元素 T 包括 Ni、Co 或 Mn 中的至少一种，元素 Q 包括 Ca、Sr、Ba、Al、Fe、B、Mg、Si、S、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Zr、Mo、W、Nb、In、Sn、Pb、Sb、Ce、La、Ta 或 Hf 中的至少一种。例如，正极材料可以为元素 M 和 Q 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ （下文用 $\text{LiMQNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 表示），其中 M 元素为 Na，Q 元素为 Zr、Ti、W、Ta 或 Sn，基于元素 Ni 和 Mn 的总摩尔量，元素 M 和 Q 的掺杂浓度可以各自独立的为 0.10%、0.20%、0.50%、1.00%、2.00%、3.00%、4.00% 或 5.00% 等。

在一些实施例中，锂过渡金属复合氧化物还可以包括元素 M1，M1 为 F、Cl、Br、I、N 或 P 中的至少一种；基于所述元素 T 的总摩尔量，所述元素 M1 的摩尔百分含量为 0.1% 至 20%。

在一些实施例中，正极材料可以为 M 元素掺杂的 $\text{LiTO}_{1.9}\text{Ml}_{0.1}$ ，元素 M 包括 Na、K 或 Y 中的至少一种，元素 T 包括 Ni、Co 或 Mn 中的至少一种，元素 Ml 为 F、Cl、Br、I、N 或 P 中的至少一种。例如，正极材料可以为元素 M 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ （下文用 $\text{LiMNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ 表示）或元素 M 掺杂的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.9}\text{Cl}_{0.1}$ （下文用 $\text{LiMNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{1.9}\text{Cl}_{0.1}$ 表示），元素 M 为 Na、K 或 Y。

在一些实施例中，正极材料满足通式 $\text{Li}_x\text{M}_y(\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Q}_d)\text{O}_e\text{Ml}_f$ ， $0 < x+y \leq 2$ ， $0 \leq a$ 、 b 、 c 、 $d \leq 1$ ，且 a 、 b 、 c 、 d 不同时为 0， $0 < e \leq 3$ ， $0 \leq f < 1$ ，其中元素 M 为 Na、K 或 Y 中的至少一种，元素 Q 为 Ca、Sr、Ba、Al、Fe、B、Mg、Si、S、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Zr、Mo、W、Nb、In、Sn、Pb、Sb、Ce、La、Ta 或 Hf 中的至少一种，且 Ml 为 F、Cl、Br、I、N 或 P 中的至少一种。

在一些实施例中，正极材料包含元素 Li，且其中基于正极材料的质量，元素 Li 的质量分数大于 5%。

在一些实施例中，正极材料包含元素 Li 与其他金属元素，其他金属元素可以包含元素 M、元素 T 或元素 Q 中的至少一种。元素 Li 的摩尔量与其他金属元素的摩尔量总和的比值大于 0.5 且小于 2。

在一些实施例中，正极材料的制备方法包括如下步骤：1) 在第一气氛条件下，将前驱体与锂源、元素 M 源、可选的元素 Q 源以及可选的元素 Ml 源在第一温度下煅烧第一时间；2) 降温至第二温度，在第二气氛条件下保持第二时间；3) 最后降温至室温。所述第一气氛选自空气氛、氧气氛或空气与氧气混合气氛；所述前驱体包含元素 T，所述元素 T 包括 Ni、Co 或 Mn 中的至少一种；所述元素 M 包括 Na、K 或 Y 中的至少一种；所述元素 Q 包括 Ca、Sr、Ba、Al、Fe、B、Mg、Si、S、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Zr、Mo、W、Nb、In、Sn、Pb、Sb、Ce、La、Ta 或 Hf 中的至少一种；所述元素 Ml 包括 F、Cl、Br、I、N 或 P 中的至少一种；所述第二气氛选自惰性气氛或惰性气体与 H_2 混合气氛中的至少一种。本申请通过在煅烧后的降温过程中通入惰性气体或惰性气体与 H_2 混合气体并保温一段时间以在正极材料内部引入氧缺陷，使得正极材料中的过渡金属的氧化还原性可以被激活，从而大幅度提升正极材料的能量密度。

在一些实施例中，所述第一温度为 700°C 至 1200°C ；所述第一时间为 10h 至 48h。在一些实施例中，所述第一温度可以为 700°C 、 800°C 、 900°C 、 1000°C 、 1100°C 、 1200°C 或可以为以上任意两数值组成的范围。在一些实施例中，所述第一时间可以为 10h、12h、16h、

18h、24h、36h、48h 或可以为以上任意两数值组成的范围。

在一些实施例中，所述第二温度为 350°C 至 600°C；所述第二时间为 4h 至 24h。在一些实施例中，所述第二温度可以为 350°C、400°C、450°C、500°C、550°C、600°C 或可以为以上任意两数值组成的范围。在一些实施例中，所述第二时间可以为 4h、6h、8h、10h、12h、16h、18h、24h 或可以为以上任意两数值组成的范围。

在一些实施例中，所述惰性气体选自 N₂、Ar 或 He 中的至少一种。

在一些实施例中，所述步骤 3) 中的降温速率大于或等于 50°C/min。

在一些实施例中，基于所述惰性气体与 H₂ 混合气氛的总体积，所述惰性气体与 H₂ 混合气氛中 H₂ 的体积百分含量小于或等于 10%。在一些实施例中，基于所述惰性气体与 H₂ 混合气氛的总体积，所述惰性气体与 H₂ 混合气氛中的 H₂ 的体积百分含量可以为 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10% 或可以为以上任意两数值组成的范围，例如 1% 至 3%、5% 至 10% 等。

在一些实施例中，所述前驱体包括元素 T 的氢氧化物。

在一些实施例中，所述锂源包括碳酸锂或氢氧化锂中的至少一种。

在一些实施例中，所述元素 M 源包括元素 M 的碳酸盐或氢氧化物中的至少一种。

在一些实施例中，所述元素 Q 源包括元素 Q 的氧化物。

在一些实施例中，所述元素 M1 源包括元素 M1 的铵盐或锂盐中的至少一种。

在一些实施例中，基于所述元素 T 的总摩尔量，Ni 的摩尔百分含量大于或等于 50%。

在一些实施例中，基于所述元素 T 的总摩尔量，Mn 的摩尔百分含量小于或等于 50%。

在一些实施例中，基于所述元素 T 的总摩尔量，Co 的摩尔百分含量小于或等于 50%。

在一些实施例中，基于所述元素 T 的总摩尔量，所述元素 M 的摩尔百分含量为 0.1% 至 5%。

在一些实施例中，基于所述元素 T 的总摩尔量，所述元素 Q 的摩尔百分含量为 0.1% 至 5%。

在一些实施例中，基于所述元素 T 的总摩尔量，所述元素 M1 的摩尔百分含量为 0.1% 至 20%。

二、电化学装置

本申请提供了一种电化学装置，其包括正极、负极、隔离膜和电解液，其中所述正极包含正极材料层，正极材料层包含上文所述的正极材料。

在一些实施例中，正极材料层还包括粘合剂。粘合剂提高正极材料颗粒彼此间的结合，并且还提高正极材料与正极集流体的结合。

在一些实施例中，粘合剂包括丁苯橡胶(SBR)、水性丙烯酸树脂、羧甲基纤维素(CMC)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物(EVA)或聚乙烯醇(PVA)中的至少一种，但不限于此，可以根据实际需求来选择粘合剂。

在一些实施例中，基于正极材料层的总重量，粘结剂的重量百分比小于或等于 5.0%。在一些实施例中，基于正极材料层的总重量，粘结剂的重量百分比为 5.0%、4.0%、3.0%、2.0%、1.5%、1.0%、0.5%、0.3%、0.1%或可以为以上任意两数值组成的范围，例如 0.1%至 2.0%、0.5%至 2.0%、0.1%至 1.0%或 1.0%至 2.0%。

在一些实施例中，正极材料层还包括导电剂，导电剂包括石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种，但不限于此，可以根据实际需求来选择导电剂。

在一些实施例中，基于正极材料层的总重量，导电剂的重量百分比大于或等于 0.5%。在一些实施例中，基于正极材料层的总重量，导电剂的重量百分比大于或等于 1.0%或大于或等于 1.5%等。

在一些实施例中，正极集流体可以采用金属箔材或多孔金属板，例如使用铝、铜、镍、钛或银等金属或它们的合金的箔材或多孔板，例如铝箔，但不限于此。

在一些实施例中，正极集流体的厚度为 5 μm 至 20 μm ，例如，5 μm 、6 μm 、7 μm 、8 μm 、10 μm 、12 μm 、14 μm 、16 μm 、18 μm 、20 μm 或可以为以上任意两数值组成的范围，例如 6 μm 至 18 μm 或 8 μm 至 16 μm 。

在一些实施例中，正极可以通过本领域公知的制备方法制备。例如，正极可以通过如下方法获得：在溶剂中将正极材料、导电剂和粘合剂混合，以制备正极浆料，将该正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序得到正极。。在一些实施例中，溶剂可以包括 N-甲基吡咯烷酮(NMP)等，但不限于此。

在一些实施例中，负极可以是金属锂片，也可以是包括负极集流体及设置于负极集流体

至少一个表面上的负极材料层。

在一些实施例中，负极材料层包括负极材料，并可选地包括导电剂和粘结剂。

在一些实施例中，负极材料可以包括天然石墨、人造石墨、中间相微碳球（MCMB）、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、SiO、Li-Sn 合金、Li-Sn-O 合金、Li-Al 合金及金属锂中的一种或多种。

在一些实施例中，导电剂可以包括乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或多种。

在一些实施例中，粘结剂可以是丁苯橡胶、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、聚乙烯醇缩丁醛、水性丙烯酸树脂或羧甲基纤维素中的一种或多种。

本申请的电化学装置中的负极不限于以上材料，本申请还可以使用可被用作锂离子电池负极材料、导电剂、粘结剂和增稠剂的其它材料。

负极集流体可以使用金属箔材或多孔金属板等材料，例如使用铜，镍，钛或铁等金属或它们的合金的箔材或多孔板，如铜箔。

负极可以按照本领域常规方法制备。通常将负极材料及可选的导电剂和粘结剂分散于溶剂中，溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮或水，形成均匀的负极浆料，将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序得到负极。

本申请的电化学装置中的隔离膜没有特别的限制，可以选用任意公知的具有电化学稳定性和化学稳定性的多孔结构隔离膜，例如玻璃纤维、无纺布、聚乙烯（PE），聚丙烯（PP）及聚偏二氟乙烯中的一种或多种的单层或多层薄膜。

本申请的电化学装置中的电解液可以包括有机溶剂、电解质锂盐和添加剂。本申请对有机溶剂和电解质锂盐的种类不做具体限制，可以根据实际需求进行选择。

在一些实施例中，有机溶剂可以为碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲丙酯（MPC）、碳酸乙丙酯（EPC）、碳酸丁烯酯（BC）、碳酸亚乙烯酯（VC）、甲酸甲酯（MF）、乙酸甲酯（MA）、乙酸乙酯（EA）、乙酸丙酯（PA）、丙酸甲酯（MP）、丙酸乙酯（EP）、丙酸丙酯（PP）、丁酸甲酯（MB）、丁酸乙酯（EB）、1,4-丁内酯（GBL）、环丁砜（SF）、二甲砜（MSM）、甲乙砜（EMS）及二乙砜（ESE）中的至少一种。在一些实施例中，有机溶剂包括上述化合物中的至少两种。

在一些实施例中，电解质锂盐可以为六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）、四氟硼酸锂（ LiBF_4 ）、高氯酸锂（ LiClO_4 ）、六氟砷酸锂（ LiAsF_6 ）、双氟磺酰亚胺锂（ LiFSI ）、双三氟甲磺酰亚胺锂（ LiTFSI ）、三氟甲磺酸锂（ LiTFS ）、二氟草酸硼酸锂（ LiDFOB ）、二草酸硼酸锂（ LiBOB ）、二氟磷酸锂（ LiPO_2F_2 ）、二氟二草酸磷酸锂（ LiDFOP ）及四氟草酸磷酸锂（ LiTFOP ）中的一种或多种。

在一些实施例中，电解液中的添加剂可以包括腈类化合物，所述腈类化合物包括以下化合物中的一种或多种：丁二腈、戊二腈、己二腈或 1,3,6-己烷三腈中一种或多种。

在一些实施例中，解液中还可选地包括其它添加剂，其它添加剂可以是任意可被用作锂离子电池的添加剂，在此不做具体限制，可以根据实际需求进行选择。

本申请的电化学装置可以按照本领域常规的方法制备。例如，将上述正极、隔离膜及负极按顺序堆叠好，使隔离膜处于正极与负极之间起到隔离的作用，经卷绕后得到电极组件；将电极组件置于包装外壳中，注入电解液并封口，得到电化学装置。

三、电子装置

由本申请所述的电化学装置适用于各种领域的电子装置。

本申请的电化学装置的用途没有特别限定，其可用于现有技术中已知的任何用途。在一个实施例中，本申请的电化学装置可用于，但不限于，笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携 CD 机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

四、实施例

以下，举出实施例和对比例对本申请进一步具体地进行说明，但只要不脱离其主旨，则本申请并不限定于这些实施例。

1、正极材料的制备

对比例 1

1) 根据元素摩尔比 $\text{Ni}:\text{Mn}=50:50$ 配置含有 NiSO_4 、 MnSO_4 的混合溶液，将其和沉淀剂(NaOH 溶液)、络合剂(氨水)混合反应，控制氨水浓度为 1mol/L 、 $\text{PH}=12.2$ 得到平均粒径

Dv50 为 $11\mu\text{m}$ 的前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$;

2) 将上述步骤 1) 中的前驱体、碳酸锂按照 Li:元素 T (Ni/Mn) 的摩尔比为 1.02 研磨混合均匀, 在 800°C 空气氛下煅烧 20h, 按照 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至室温, 最后经过破碎、过筛得到正极材料。

对比例 2

1) 前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ 的制备同对比例 1;

2) 将上述步骤 1) 中的前驱体、碳酸锂和碳酸钠按照 Li:元素 T (Ni/Mn) 的摩尔比为 1.02、Na 的掺杂浓度 (Na 与元素 T 的摩尔百分比) 为 0.1% 研磨混合均匀, 在 800°C 空气氛下煅烧 20h, 按照 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至室温, 最后经过破碎、过筛得到正极材料。

对比例 3

1) 根据元素摩尔比 Ni : Mn : Co = 50 : 30 : 20 配置含有 NiSO_4 、 MnSO_4 、 CoSO_4 的混合溶液, 将其和沉淀剂 (NaOH 溶液)、络合剂 (氨水) 混合反应, 控制氨水浓度为 $1\text{mol}/\text{L}$ 、 $\text{PH}=12.2$ 得到平均粒径 Dv50 为 $11\mu\text{m}$ 的前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$;

2) 将上述步骤 1) 中的前驱体、碳酸锂和碳酸钠按照 Li:元素 T (Ni/Mn/Co) 的摩尔比为 1.02、Na 的掺杂浓度为 1% 研磨混合均匀, 在 800°C 空气氛下煅烧 20h, 按照 $50^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至室温, 最后经过破碎、过筛得到正极材料。

实施例 1

与对比例 2 的区别在于, 步骤 2) 中, 在 800°C 空气氛下煅烧 20h 后, 按照 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的速率降温至 600°C , 根据表 1 通入 N_2 , 在该条件下保持 6h 后, 以表 1 中相应的降温速率淬冷至室温; 最后经过破碎、过筛得到正极材料。

实施例 2 与实施例 1 的区别在于, 步骤 2) 中, 根据表 1 通入 N_2 与 H_2 混合气。

实施例 3-5 与实施例 2 的区别在于, 步骤 2) 中, Na 的掺杂浓度分别为 0.2%、0.5% 和 1%。

实施例 6-7 与实施例 5 的区别在于, 步骤 1) 中的前驱体分别为 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.4}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}(\text{OH})_2$ 。

实施例 8-9 与实施例 5 的区别在于, 步骤 2) 中, 研磨混合步骤中进一步分别加入 NH_4F 和 NH_4Cl 。

实施例 10 与实施例 5 的区别在于，步骤 2) 中，Na 的掺杂浓度为 2%。

实施例 11-12 与实施例 5 的区别在于，步骤 2) 中，根据表 1 通入 N₂ 与 H₂ 混合气，以表 1 中相应的降温速率淬冷至室温。

实施例 13-15 与实施例 5 的区别在于，步骤 2) 中，将碳酸钠替换为碳酸钾，根据表 1 通入 N₂ 与 H₂ 混合气，以表 1 中相应的降温速率淬冷至室温。

实施例 16-19 与实施例 5 的区别在于，步骤 2) 中，将碳酸钠替换为碳酸钇，根据表 1 通入 N₂ 与 H₂ 混合气，以表 1 中相应的降温速率淬冷至室温。

实施例 20 与实施例 18 的区别在于，步骤 2) 中，将碳酸钇替换为碳酸钇与碳酸钠的混合物，Na 和 Y 的掺杂浓度各自为 0.5%。

实施例 21-25 与实施例 12 的区别在于，步骤 2) 中，研磨混合步骤中进一步加入元素 Q 源，元素 Q 源分别为 ZrO₂、TiO₂、WO₃、Ta₂O₅、SnO₂，元素 Q 的掺杂浓度（元素 Q 与元素 T 的摩尔百分比）为 0.5%。

表 1 示出了对比例 1-3 与实施例 1-25 的掺杂元素、掺杂量、氮气和氢气体积百分比和降温速率。

表 1

	化学式	M 掺杂元素	M 掺杂浓度	Q 掺杂元素	Q 掺杂浓度	N ₂	H ₂	降温速率 (°C/min)
对比例 1	LiNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	/	0	/	/	/	/	10
对比例 2	LiMn _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	Na	0.1%	/	/	/	/	10
对比例 3	LiMn _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	Na	1%	/	/	/	/	50
实施例 1	LiMn _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	Na	0.1%	/	/	100%	0%	50
实施例 2		Na	0.1%	/	/	99%	1%	50
实施例 3		Na	0.2%	/	/	99%	1%	50
实施例 4		Na	0.5%	/	/	99%	1%	50
实施例 5		Na	1%	/	/	99%	1%	50
实施例 6	LiMn _{0.5} Mn _{0.4} Co _{0.1} O ₂	Na	1%	/	/	99%	1%	50
实施例 7	LiMn _{0.5} Mn _{0.3} Co _{0.2} O ₂	Na	1%	/	/	99%	1%	50
实施例 8	LiMn _{0.5} Mn _{0.5} O _{1.9} F _{0.1}	Na	1%	/	/	99%	1%	50
实施例 9	LiMn _{0.5} Mn _{0.5} O _{1.9} Cl _{0.1}	Na	1%	/	/	99%	1%	50
实施例 10	LiMn _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	Na	2%	/	/	99%	1%	50
实施例 11		Na	1%	/	/	97%	3%	70
实施例 12		Na	1%	/	/	95%	5%	70
实施例 13		K	1%	/	/	99%	1%	50
实施例 14		K	1%	/	/	97%	3%	60
实施例 15		K	1%	/	/	95%	5%	70
实施例 16		Y	1%	/	/	99%	1%	50
实施例 17		Y	1%	/	/	97%	3%	70

实施例 18	LiMgNi _{0.5} Mn _{0.5} O ₂	Y	1%	/	/	95%	5%	70
实施例 19		Y	1%	/	/	90%	10%	90
实施例 20		Na+Y	0.5%+0.5%	/	/	95%	5%	70
实施例 21		Na	1%	Zr	0.5%	95%	5%	70
实施例 22		Na	1%	Ti	0.5%	95%	5%	70
实施例 23		Na	1%	W	0.5%	95%	5%	70
实施例 24		Na	1%	Ta	0.5%	95%	5%	70
实施例 25		Na	1%	Sn	0.5%	95%	5%	70

2、扣式电池的制备方法:

(1) 将一定重量比(90:5:5)的正极材料、聚偏氟乙烯(PVDF)和导电炭黑(Super P)加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中制备成正极浆料;

(2) 调节正极浆料的粘度为 3000 mPa·s 至 6000 mPa·s, 将混合好的浆料均匀涂覆在铝箔上, 涂覆厚度为 40 μm, 单面涂覆; 干燥后进行辊压制成所需电极, 电极加工和转运环境湿度 45%。其中, 涂布电极面密度为 14 mg/cm², 经烘干得到正极片, 并冲切为 14mm 的圆片;

(3) 将隔离膜冲切为 18mm 的圆片; 所使用的负极为直径 18mm 的锂金属片; 在碳酸丙烯酯(PC)、碳酸乙烯酯(EC)、碳酸二乙酯(DEC)(重量比 1:1:1)混合而成的溶剂中, 加入 LiPF₆ 混合均匀得到电解液, 其中 LiPF₆ 的质量浓度为 12.5%; 将正极片、隔离膜、负极片(锂片)及电解液、电池壳等配件移入到手套箱内(水含量需小于 11ppm);

(4) 按照从下到上的叠放顺序组装电池并注入电解液, 在封装机上封装, 得到扣式电池。

3、锂离子电池的制备方法:

正极的制备

(1) 将一定重量比(96:2:2)的正极材料、聚偏氟乙烯(PVDF)和导电炭黑(Super P)加入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中制备成正极浆料;

(2) 调节正极浆料的粘度为 3000 mPa·s 至 6000 mPa·s, 将混合好的浆料均匀涂覆在铝箔上, 单面涂覆厚度为 40 μm, 双面涂覆; 干燥后进行辊压制成所需电极, 电极加工和转运环境湿度 45%。其中, 涂布电极面密度为 14 mg/cm²。

负极的制备

将人造石墨、丁苯橡胶和羧甲基纤维素钠(CMC)按照 96:2:2 的质量比与去离子水混合, 搅拌均匀, 得到负极浆料。将该负极浆料涂布在 12 μm 厚的铜箔上。干燥, 冷压, 再经过裁片、焊接极耳, 得到负极。

电解液的制备

在干燥氩气环境下，在碳酸丙烯酯（PC）、碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）（重量比 1：1：1）混合而成的溶剂中，加入 LiPF_6 混合均匀得到电解液，其中 LiPF_6 的质量浓度为 12.5%。

隔离膜的制备

以聚乙烯（PE）多孔聚合薄膜作为隔离膜。

锂离子电池的制备

将正极、隔离膜、负极按顺序叠好，使隔离膜处于正极和负极中间以起到隔离的作用。卷绕得到裸电芯。将裸电芯置于外包装中，注入电解液，封装。经过化成、脱气、切边等工艺流程得到锂离子电池。

4、测试方法

厚度膨胀率测试

将锂离子电池在 85℃ 条件下充电至 4.35V，存储 12h，用千分尺测试锂离子电池的厚度变化，定义锂离子电池存储前的初始厚度为 H_0 ，存储后的厚度为 H_1 ，厚度膨胀率为： $(H_1-H_0)/H_0 \times 100\%$ 。

45℃ 循环容量保持率测试

将锂离子电池放至 45℃ 恒温箱中，以 1.5C 倍率恒流充电至 4.35V，再在 4.35V 下恒压充电至电流为 0.05C，再以 4C 倍率恒流放电至 3.0V，此为一个充放电循环，将锂离子电池按照上述方法进行充放电循环 300 次，并记录锂离子电池的首次循环的放电容量以及第 300 次循环的放电容量，循环容量保持率=第 300 次循环的放电容量/首次循环的放电容量 $\times 100\%$ 。

扣式电池充放电循环测试

25℃ 下，将扣式电池在 2.8V 至 4.5V 电压区间内以 0.04C 的电流进行充放电，以获得电压容量曲线和电压容量微分 dQ/dV 曲线。

X 射线衍射测试

采用 X 射线粉末衍射仪(XRD，仪器型号: Bruker D8 ADVANCE)测试正极材料，靶材为 $\text{Cu K}\alpha$ ；电压电流为 40 KV / 40 mA，扫描角度范围为 10° 至 70° 。

5、测试结果与分析

使用由对比例 1-3 以及实施例 1-25 的正极材料制备扣式电池和锂离子电池,对扣式电池进行充放电循环测试,并对锂离子电池进行厚度膨胀率测试和 45°C 循环容量保持率测试。表 2 示出了各对比例和实施例的扣式电池的峰值电压、容量占比率、电压差值以及各对比例和实施例的锂离子电池的厚度膨胀率和容量保持率的测试结果。

表 2

案例	Vo1 (V)	Q1/Qt	Vo2-Vr2 (V)	Vo1-Vr1 (V)	第一氧化/还原峰的峰高 (mAh/g/V)	a	c	c/a	厚度膨胀率	45°C 循环容量保持率
对比例 1	无	0.11	0.33	/	0	2.8769	14.1812	4.929	40%	70%
对比例 2	无	0.12	0.32	/	0	2.8769	14.1862	4.931	40%	71%
对比例 3	无	0.10	0.38	/	0	2.8779	14.1912	4.931	30%	76%
实施例 1	4.35	0.14	0.19	0.27	724	2.8779	14.2489	4.951	18%	80%
实施例 2	4.34	0.16	0.19	0.27	822	2.8779	14.2486	4.951	18%	81%
实施例 3	4.34	0.16	0.14	0.20	822	2.8789	14.2486	4.949	18%	82%
实施例 4	4.34	0.16	0.11	0.15	822	2.8819	14.2486	4.944	18%	83%
实施例 5	4.34	0.16	0.09	0.13	822	2.8869	14.2486	4.936	18%	84%
实施例 6	4.34	0.14	0.12	0.15	626	2.8889	14.2491	4.932	17%	86%
实施例 7	4.34	0.14	0.13	0.17	470	2.8909	14.2561	4.930	16%	88%
实施例 8	4.34	0.14	0.09	0.16	600	2.8871	14.2486	4.935	12%	87%
实施例 9	4.34	0.14	0.09	0.15	700	2.8879	14.2489	4.934	13%	86%
实施例 10	4.34	0.16	0.04	0.05	822	2.8879	14.2495	4.934	18%	85%
实施例 11	4.30	0.23	0.09	0.13	1100	2.8879	14.3258	4.961	6%	86%
实施例 12	4.30	0.23	0.09	0.13	1200	2.8885	14.3258	4.960	6%	85%
实施例 13	4.34	0.16	0.02	0.03	822	2.8869	14.2486	4.936	18%	83%
实施例 14	4.32	0.20	0.02	0.03	1017	2.8919	14.2872	4.941	10%	84%
实施例 15	4.30	0.27	0.02	0.03	1409	2.8959	14.3644	4.960	3%	82%
实施例 16	4.34	0.14	0.12	0.17	724	2.8819	14.2293	4.938	23%	86%
实施例 17	4.32	0.18	0.12	0.17	920	2.8824	14.2679	4.950	13%	87%
实施例 18	4.30	0.23	0.12	0.17	1213	2.8834	14.3258	4.968	6%	88%
实施例 19	4.28	0.35	0.12	0.17	1800	2.8844	14.4421	5.007	1%	87%
实施例 20	4.27	0.27	0.05	0.08	1409	2.8839	14.3644	4.981	3%	90%
实施例 21	4.30	0.268	0.06	0.09	1400	2.8809	14.3144	4.969	3%	91%
实施例 22	4.22	0.280	0.04	0.07	1459	2.8809	14.3044	4.965	3%	90%
实施例 23	4.33	0.266	0.06	0.09	1389	2.8799	14.2944	4.964	2%	92%
实施例 24	4.47	0.258	0.07	0.10	1345	2.8794	14.3004	4.967	1%	92%
实施例 25	4.29	0.269	0.05	0.08	1401	2.8804	14.2984	4.964	3%	91%

根据表 2 可知,由本申请的实施例 1-25 的正极材料所制备的扣式电池的电压容量微分 dQ/dV 曲线在 4.2V 至 4.5V 区间存在第一氧化峰和第一还原峰,表明所述正极材料由于内部氧缺陷的存在,改善了材料的锂离子扩散和电子扩散能力,在 4.2V 至 4.5V 的高电压区间存在可逆的充放电容量,从而使得正极材料具有较高的能量密度以及良好的结构稳

定性。同时，由于氧缺陷的存在，降低了表面氧与电解液的界面反应活性，因此实施例 1-25 的锂离子电池具有改善的高温存储产气以及优异的高温循环性能。

从表 2 中可知，当扣式电池的放电曲线满足 $0.14 \leq Q1/Qt \leq 0.35$ 时，此时，正极材料在 4.2V 至 4.5V 高电压区间的容量较高，从而使得正极材料具有更高的能量密度。且本申请实施例 1-25 的正极材料满足： $|V_{O2}-V_{r2}| \leq 0.2V$ 。这是由于，正极材料在 3.6V 至 4.0V 区间主要为六方相到单斜相的转变过程，该过程涉及锂离子和电子的输运过程，由于氧缺陷的存在，提升了材料整体的锂离子和电子的电导率，材料的动力学明显改善，因此，此过程的极化降低，使得第二氧化峰和第二还原峰的峰值电压差异更小。

图 1 示出了对比例 1、对比例 2 和实施例 11 的扣式电池的充放电曲线。从图 1 中可以看出实施例 11 的扣式电池的放电曲线在 4.2V 至 4.5V 区间存在平台。

图 2 示出了对比例 1 和实施例 11 的扣式电池的电压容量微分 dQ/dV 曲线。从图 2 可以看出实施例 11 的扣式电池的电压容量微分 dQ/dV 曲线在 4.2V 至 4.5V 区间存在第一氧化峰和第一还原峰，而对比例 1 的扣式电池的电压容量微分 dQ/dV 曲线在 4.2V 至 4.5V 区间不存在氧化峰和还原峰。

图 3 示出了对比例 1 和实施例 11 的正极材料的 X 射线衍射图谱。所述正极材料的 X 射线衍射图谱在 16° 至 20° 、 34° 至 38° 以及 42° 至 46° 区间内均存在衍射峰。

整个说明书中对“一些实施例”、“部分实施例”、“一个实施例”、“另一举例”、“举例”、“具体举例”或“部分举例”的引用，其所代表的意思是在本申请中的至少一个实施例或举例包含了该实施例或举例中所描述的特定特征、结构、材料或特性。因此，在整个说明书中的各处所出现的描述，例如：“在一些实施例中”、“在实施例中”、“在一个实施例中”、“在另一个举例中”，“在一个举例中”、“在特定举例中”或“举例”，其不必然是引用本申请中的相同的实施例或示例。此外，本文中的特定特征、结构、材料或特性可以以任何合适的方式在一个或多个实施例或举例中结合。

尽管已经演示和描述了说明性实施例，本领域技术人员应该理解上述实施例不能被解释为对本申请的限制，并且可以在不脱离本申请的精神、原理及范围的情况下对实施例进行改变，替代和修改。

权 利 要 求 书

- 1、一种正极材料，其特征在于，将包括所述正极材料的电极与锂金属组装成扣式电池，并使所述扣式电池在 2.8V 至 4.5V 电压区间内以 0.04C 的电流进行充放电时，所获得的电压容量微分 dQ/dV 曲线在 4.2V 至 4.5V 区间存在第一氧化峰和第一还原峰。
- 2、根据权利要求 1 所述的正极材料，其中，所述正极材料满足下列条件中的至少一者：
 - (i) 基于所述正极材料的质量，所述第一氧化峰的峰高大于或等于 300mAh/g/V；
 - (ii) 基于所述正极材料的质量，所述第一还原峰的峰高的绝对值大于或等于 300mAh/g/V。
- 3、根据权利要求 1 所述的正极材料，其中，所述第一氧化峰的峰值电压为 V_{o1} ，所述第一还原峰的峰值电压为 V_{r1} ，且 $|V_{o1}-V_{r1}| \leq 0.3V$ 。
- 4、根据权利要求 1 所述的正极材料，其中，所述电压容量微分 dQ/dV 曲线在 3.6V 至 4.0V 区间存在第二氧化峰和第二还原峰，所述第二氧化峰的峰值电压为 V_{o2} ，所述第二还原峰的峰值电压为 V_{r2} ，且 $|V_{o2}-V_{r2}| \leq 0.2V$ 。
- 5、根据权利要求 1 所述的正极材料，其中，所述扣式电池在 2.8V 至 4.5V 电压区间内以 0.04C 的电流进行充放电时，所获得的电压容量曲线中的放电曲线在 4.2V 至 4.5V 区间存在平台，所述放电曲线在 4.2V 至 4.5V 区间的容量为 Q_1 ，所述放电曲线在 3.0V 至 4.5V 区间的容量为 Q_t ，满足： $0.14 \leq Q_1/Q_t \leq 0.35$ 。
- 6、根据权利要求 1 所述的正极材料，其中，所述正极材料的晶胞参数 a 和晶胞参数 c 满足下列条件中的至少一者：
 - (a) $2.5\text{\AA} \leq a \leq 3.0\text{\AA}$ ；
 - (b) $14.2\text{\AA} \leq c \leq 15\text{\AA}$ ；
 - (c) $4.93 \leq c/a \leq 5.10$ 。
- 7、根据权利要求 1 所述的正极材料，其中，所述正极材料的 X 射线衍射图谱在 16° 至 20° 、 34° 至 38° 以及 42° 至 46° 区间内均存在衍射峰。
- 8、根据权利要求 1 所述的正极材料，其中，所述正极材料包括锂过渡金属复合氧化物，所述锂过渡金属复合氧化物包括元素 M 和元素 T，所述元素 M 包括 Na、K 或 Y 中的至少一种，所述元素 T 包括 Ni、Co 或 Mn 中的至少一种，所述锂过渡金属复合氧化物满足下列条件中

的至少一者：

- (1) 基于所述元素 T 的总摩尔量，Ni 的摩尔百分含量大于或等于 50%；
- (2) 基于所述元素 T 的总摩尔量，Mn 的摩尔百分含量小于或等于 50%；
- (3) 基于所述元素 T 的总摩尔量，Co 的摩尔百分含量小于或等于 50%；
- (4) 基于所述元素 T 的总摩尔量，所述元素 M 的摩尔百分含量为 0.1%至 5%；
- (5) 所述锂过渡金属复合氧化物还包括元素 Q，所述元素 Q 包括 Ca、Sr、Ba、Al、Fe、B、Mg、Si、S、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Zr、Mo、W、Nb、In、Sn、Pb、Sb、Ce、La、Ta 或 Hf 中的至少一种；基于所述元素 T 的总摩尔量，所述元素 Q 的摩尔百分含量为 0.1%至 5%；
- (6) 所述锂过渡金属复合氧化物还包括元素 M1，M1 包括 F、Cl、Br、I、N 或 P 中的至少一种；基于所述元素 T 的总摩尔量，所述元素 M1 的摩尔百分含量为 0.1%至 20%。

9、一种正极材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

- 1) 在第一气氛条件下，将前驱体与锂源、元素 M 源、可选的元素 Q 源以及可选的元素 M1 源在第一温度下煅烧第一时间；
- 2) 降温至第二温度，在第二气氛条件下保持第二时间；
- 3) 最后降温至室温；

所述第一气氛选自空气氛、氧气氛或空气与氧气混合气氛；

所述前驱体包含元素 T，所述元素 T 包括 Ni、Co 或 Mn 中的至少一种；

所述元素 M 包括 Na、K 或 Y 中的至少一种；

所述元素 Q 包括 Ca、Sr、Ba、Al、Fe、B、Mg、Si、S、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Zr、Mo、W、Nb、In、Sn、Pb、Sb、Ce、La、Ta 或 Hf 中的至少一种；

所述元素 M1 包括 F、Cl、Br、I、N 或 P 中的至少一种；

所述第二气氛选自惰性气氛或惰性气体与 H₂ 混合气氛中的至少一种。

10、根据权利要求 9 所述的正极材料的制备方法，其中，所述制备方法满足下列条件中的至少一者：

- (1) 所述第一温度为 700℃至 1200℃；所述第一时间为 10h 至 48h；
- (2) 所述第二温度为 350℃至 600℃；所述第二时间为 4h 至 24h；
- (3) 所述惰性气体选自 N₂、Ar 或 He 中的至少一种；
- (4) 所述步骤 3) 中的降温速率大于或等于 50℃/min；
- (5) 基于所述惰性气体与 H₂ 混合气氛的总体积，所述惰性气体与 H₂ 混合气氛中 H₂ 的体积

百分含量小于或等于 10%;

- (6) 所述前驱体包括元素 T 的氢氧化物;
- (7) 所述锂源包括碳酸锂或氢氧化锂中的至少一种;
- (8) 所述元素 M 源包括元素 M 的碳酸盐或氢氧化物中的至少一种;
- (9) 所述元素 Q 源包括元素 Q 的氧化物;
- (10) 所述元素 M1 源包括元素 M1 的铵盐或锂盐中的至少一种;
- (11) 基于所述元素 T 的总摩尔量, Ni 的摩尔百分含量大于或等于 50%;
- (12) 基于所述元素 T 的总摩尔量, Mn 的摩尔百分含量小于或等于 50%;
- (13) 基于所述元素 T 的总摩尔量, Co 的摩尔百分含量小于或等于 50%;
- (14) 基于所述元素 T 的总摩尔量, 所述元素 M 的摩尔百分含量为 0.1%至 5%;
- (15) 基于所述元素 T 的总摩尔量, 所述元素 Q 的摩尔百分含量为 0.1%至 5%;
- (16) 基于所述元素 T 的总摩尔量, 所述元素 M1 的摩尔百分含量为 0.1%至 20%。

11、一种电化学装置, 其包括根据权利要求 1 至 8 任一项所述的正极材料或根据权利要求 9 至 10 任一项所述的制备方法制备得到的正极材料。

12、一种电子装置, 所述电子装置包含权利要求 11 所述的电化学装置。

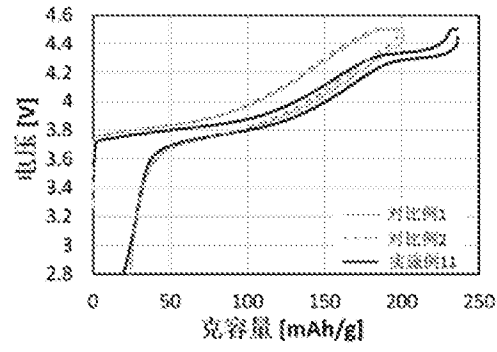


图 1

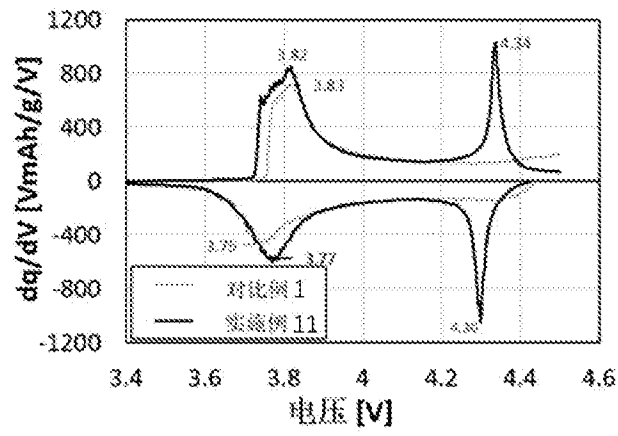


图 2

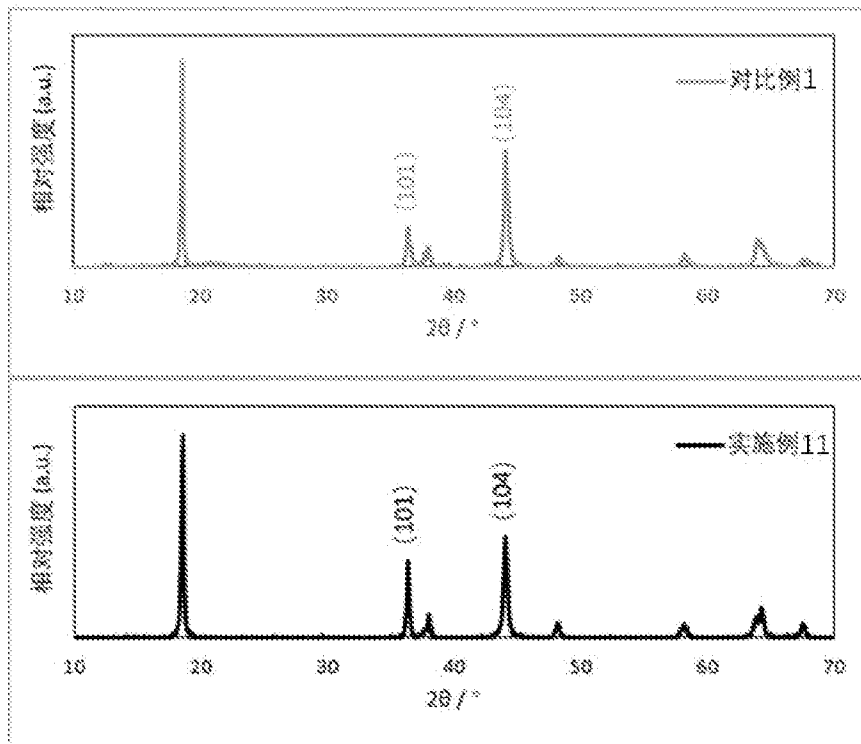


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/089911

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: 电池, 锂, 正极, 镍钴锰, 三元, 层状, 电压容量微分, 煅烧, 烧结, 高温, 气氛, 空气, 氧气, 氮气, 惰性, 降温, 退火, 二次, 两次, battery, lithium, cathode, positive, NCM, ternary, layered, dQ/dV, calcinat+, sinter+, high w temperature, atmosphere, air, oxygen, nitrogen, inert, cool, annealing, twice		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2015220220 A (TODA KOGYO CORP.) 07 December 2015 (2015-12-07) description, paragraphs 2-63, and figure 1	1-8, 11-12
X	CN 114361406 A (ECOPROL BM LIMITED COMPANY) 15 April 2022 (2022-04-15) description, paragraphs 61-271, and figure 1	1-8, 11-12
A	JP 2018107053 A (HITACHI AUTOMOTIVE SYSTEMS LTD.) 05 July 2018 (2018-07-05) entire document	1-12
A	CN 109716564 A (BASF TODA BATTERY MATERIAL LLC et al.) 03 May 2019 (2019-05-03) entire document	1-12
A	KR 20010056566 A (LG CHEM INVESTMENT LTD.) 04 July 2001 (2001-07-04) entire document	1-12
A	CN 101834291 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 15 September 2010 (2010-09-15) entire document	1-12
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
24 November 2022		15 December 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/089911

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2015220220	A	07 December 2015	None			
CN	114361406	A	15 April 2022	JP	2022064841	A	26 April 2022
				KR	20220049178	A	21 April 2022
				US	2022115658	A1	14 April 2022
				EP	3985761	A1	20 April 2022
JP	2018107053	A	05 July 2018	None			
CN	109716564	A	03 May 2019	CN	114735761	A	12 July 2022
				KR	20190052103	A	15 May 2019
				US	2019221839	A1	18 July 2019
				EP	3518330	A1	31 July 2019
				WO	2018056139	A1	29 March 2018
				JP	2018056118	A	05 April 2018
				JP	2018098174	A	21 June 2018
				EP	3518330	A4	11 November 2020
				US	2021399292	A1	23 December 2021
				KR	20220070045	A	27 May 2022
KR	20010056566	A	04 July 2001	None			
CN	101834291	A	15 September 2010	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/089911

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/36 (2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNPAT, WPI, EPODOC, CNKI: 电池, 锂, 正极, 镍钴锰, 三元, 层状, 电压容量微分, 煅烧, 烧结, 高温, 气氛, 空气, 氧气, 氮气, 惰性, 降温, 退火, 二次, 两次, battery, lithium, cathode, positive, NCM, ternary, layered, dQ/dV, calcinat+, sinter+, high w temperature, atmosphere, air, oxygen, nitrogen, inert, cool, annealing, twice</p>																							
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>JP 2015220220 A (TODA KOGYO CORP.) 2015年12月7日 (2015 - 12 - 07) 说明书第2-63段, 附图1</td> <td>1-8, 11-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 114361406 A (艾可普罗BM有限公司) 2022年4月15日 (2022 - 04 - 15) 说明书第61-271段, 附图1</td> <td>1-8, 11-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018107053 A (HITACHI AUTOMOTIVE SYSTEMS LTD.) 2018年7月5日 (2018 - 07 - 05) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109716564 A (巴斯夫户田电池材料有限公司 等) 2019年5月3日 (2019 - 05 - 03) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20010056566 A (LG CHEM INVESTMENT LTD.) 2001年7月4日 (2001 - 07 - 04) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101834291 A (中南大学) 2010年9月15日 (2010 - 09 - 15) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	JP 2015220220 A (TODA KOGYO CORP.) 2015年12月7日 (2015 - 12 - 07) 说明书第2-63段, 附图1	1-8, 11-12	X	CN 114361406 A (艾可普罗BM有限公司) 2022年4月15日 (2022 - 04 - 15) 说明书第61-271段, 附图1	1-8, 11-12	A	JP 2018107053 A (HITACHI AUTOMOTIVE SYSTEMS LTD.) 2018年7月5日 (2018 - 07 - 05) 全文	1-12	A	CN 109716564 A (巴斯夫户田电池材料有限公司 等) 2019年5月3日 (2019 - 05 - 03) 全文	1-12	A	KR 20010056566 A (LG CHEM INVESTMENT LTD.) 2001年7月4日 (2001 - 07 - 04) 全文	1-12	A	CN 101834291 A (中南大学) 2010年9月15日 (2010 - 09 - 15) 全文	1-12
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
X	JP 2015220220 A (TODA KOGYO CORP.) 2015年12月7日 (2015 - 12 - 07) 说明书第2-63段, 附图1	1-8, 11-12																					
X	CN 114361406 A (艾可普罗BM有限公司) 2022年4月15日 (2022 - 04 - 15) 说明书第61-271段, 附图1	1-8, 11-12																					
A	JP 2018107053 A (HITACHI AUTOMOTIVE SYSTEMS LTD.) 2018年7月5日 (2018 - 07 - 05) 全文	1-12																					
A	CN 109716564 A (巴斯夫户田电池材料有限公司 等) 2019年5月3日 (2019 - 05 - 03) 全文	1-12																					
A	KR 20010056566 A (LG CHEM INVESTMENT LTD.) 2001年7月4日 (2001 - 07 - 04) 全文	1-12																					
A	CN 101834291 A (中南大学) 2010年9月15日 (2010 - 09 - 15) 全文	1-12																					
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年11月24日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年12月15日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>见姬</p> <p>电话号码 86-(10)-53961479</p>																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/089911

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
JP	2015220220	A	2015年12月7日	无	
CN	114361406	A	2022年4月15日	JP	2022064841 A 2022年4月26日
				KR	20220049178 A 2022年4月21日
				US	2022115658 A1 2022年4月14日
				EP	3985761 A1 2022年4月20日
JP	2018107053	A	2018年7月5日	无	
CN	109716564	A	2019年5月3日	CN	114735761 A 2022年7月12日
				KR	20190052103 A 2019年5月15日
				US	2019221839 A1 2019年7月18日
				EP	3518330 A1 2019年7月31日
				WO	2018056139 A1 2018年3月29日
				JP	2018056118 A 2018年4月5日
				JP	2018098174 A 2018年6月21日
				EP	3518330 A4 2020年11月11日
				US	2021399292 A1 2021年12月23日
				KR	20220070045 A 2022年5月27日
KR	20010056566	A	2001年7月4日	无	
CN	101834291	A	2010年9月15日	无	