

(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
2020 年 6 月 11 日 (11.06.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/114034 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/105750

(22) 国际申请日: 2019 年 9 月 12 日 (12.09.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811496750.7 2018 年 12 月 7 日 (07.12.2018) CN

(71) 申请人: 北京大学深圳研究生院(PEKING UNIVERSITY SHENZHEN GRADUATE SCHOOL) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 潘锋(PAN, Feng); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。 翁谋毅(WENG, Mouyi); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。 黄伟源(HUANG, Weiyuan); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。 李轶伟(LI, Yiwei); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。 刘嘉杰(LIU, Jiajie); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。 陈哲峰(CHEN, Zhefeng); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。 胡宗祥(HU, Zongxiang); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区, Guangdong 518055 (CN)。 刘同超(LIU, Tongchao); 中国广

(54) Title: LAYERED POSITIVE ELECTRODE MATERIAL FOR SECONDARY ION BATTERY, PREPARATION METHOD FOR SAME, AND APPLICATION

(54) 发明名称: 一种二次锂电池层状正极材料及其制备方法和应用

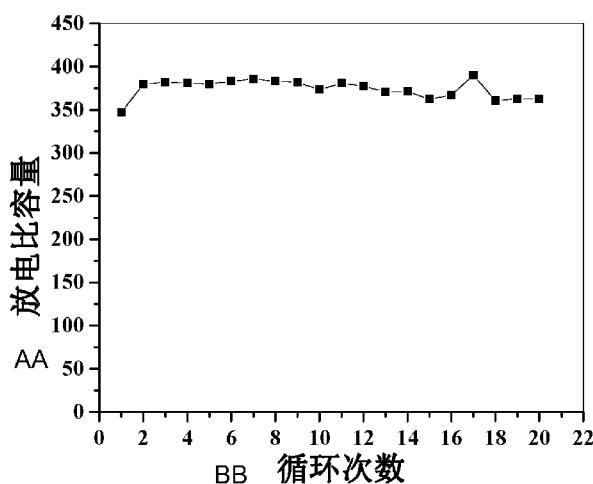


图 2

AA Discharge specific capacity
BB Cycle number

(57) Abstract: A layered positive electrode material for a secondary ion battery, a preparation method for the same, and an application. The layered positive electrode material consists of a transition metal layer and a lithium layer or of a transition metal layer and a sodium layer. The transition metal layer comprises at least one type of hexagonal structural element, the hexagonal structural element having one AO_6 octahedron as a center and six BO_6 octahedrons arranged at a periphery thereof, with 6 B ions arranged in a hexagonal structure and having an A

东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。齐瑞(QI, Rui); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。陈聪(CHEN, Cong); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。林海(LIN, Hai); 中国广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大湾区, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳鼎合诚知识产权代理有限公司(DHC IP ATTORNEYS); 中国广东省深圳市福田区金田路与福华路交汇处现代商务大厦1810, Guangdong 518048 (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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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, 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)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

ion at the center, where A is an ion having a vacancy or being free of spinning electrons, and Bs in the six BO_6 octahedrons are identical or different ions having a spinning electron. Owing to the transition metal comprising the hexagonal structural element, the positive electrode material enables more lithium ions or sodium ions to be charged or discharged, achieves a high charging and discharging voltage and speed and a high energy density and power density, and maintains stability of the material during charging and discharging cycles. In this way, the positive electrode material provides both a high energy density and stable cycling performance.

(57) 摘要: 一种二次离子电池层状正极材料及其制备方法和应用。该层状正极材料由过渡金属层和锂层组成, 或由过渡金属层和钠层组成; 过渡金属层中含有至少一种六边形结构基元, 六边形结构基元以一个 AO_6 八面体为中心, 周边排布六个 BO_6 八面体, 六个B离子排布成以A离子为中心的六边形结构; A为空位或不带自旋电子的离子, 六个 BO_6 八面体中B为相同或不不同的带自旋电子的离子。由于过渡金属中含有六边形的结构基元, 使正极材料可充放更多的锂离子或钠离子, 并且有更高的充放电电压和速度达到更高能量密度与功率密度, 能保持材料在充放电循环时的稳定性。因此, 该正极材料能兼具高能量密度和稳定循环性能。

一种二次离子电池层状正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本申请涉及二次离子电池正极材料领域，特别是涉及一种二次离子电池层状正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 二次离子电池如锂离子电池和钠离子电池由于具有高工作电压、高放电比容量、高功率、长循环寿命和环境友好等优点，是目前正在应用和需要进一步发展的储能器件。目前，锂离子电池被大规模应用于各式各样的电子产品；但是伴随着新能源汽车的兴起，对锂离子电池的能量密度和功率密度提出了越来越高的要求。钠离子电池具有低成本的优势也需要进一步研究和发展。

[0003] 锂离子电池和钠离子电池的电化学性能与活性材料的性能密不可分。现有的正极材料能量密度不够高和循环稳定性不够好，例如应用比较多的正极材料包括钴酸锂、镍钴锰和镍钴铝的层状三元材料、尖晶石锰酸锂以及磷酸铁锂等，这些材料放电比容量基本都小于 $250\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ，较低的放电比容量仍然是制约其在高能3C和动力电池上应用的一个主要因素。

[0004] 近年来，越来越多的二次电池正极材料研究不仅是过渡金属变价，还有氧的变价材料，通过氧的氧化还原反应实现材料中更多的锂离子脱嵌，从而实现更高的放电比容量。一个典型的例子便是富锂锰基层状材料。目前报道的富锂锰基正极材料是以层状 Li_2MnO_3 与层状 LiMO_2 形成的层状固溶体材料， LiMO_2 中的M为Ni、Co、Mn中的至少一种。层状 Li_2MnO_3 与层状 LiMO_2 两者具有相同的氧原子排布结构和层间距，可以实现原子级别的复合。但是，这种传统的富锂锰基正极材料为了发挥其高容量特性一般要充电到较高的电压，如大于4.6V，在高电压下大量的锂离子脱出，同时伴随有氧的释放，从而造成严重的不可逆相变，引发了急剧的电压衰减和容量损失等一系列问题。

发明概述

技术问题

[0005] 本申请的目的是提供一种新的二次离子电池层状正极材料及其制备方法和应用。

问题的解决方案

技术解决方案

[0006] 本申请采用了以下技术方案：

[0007] 本申请的一方面公开了一种二次离子电池层状正极材料，该二次离子电池层状正极材料由过渡金属层和锂层组成，或者由过渡金属层和钠层组成；其中，过渡金属层中含有至少一种六边形的结构基元，六边形的结构基元以一个 AO_6 八面体为中心，周边排布六个 BO_6 八面体，且六个B离子排布成以A离子为中心的六边形结构；其中，A为空位或不带自旋电子的离子，六个 BO_6 八面体中的B为相同或不相同的带自旋电子的离子。

[0008] 需要说明的是，本申请的二次离子电池层状正极材料，其关键在于过渡金属层内含有六边形的结构基元。例如，过渡金属层和锂层组成的锂离子电池层状正极材料，其六边形的结构基元的 AO_6 八面体中心，主要为 LiO_6

八面体，形成Li-6B结构基元，或者为Li脱嵌后的空位的结构基元；当然根据需求还可以掺杂其它金属元素，即其它 AO_6

八面体中心，在此不作具体限定；Li-6B结构基元在一定程度上稳定过渡金属层的层状结构，使材料可以充电到更高的电压，脱嵌更多的锂离子，并且Li-6B结构基元的过渡金属层和锂层有效结合，使得锂离子电池层状正极材料能够兼具高能量密度和稳定循环性能。同样的，过渡金属层和钠层组成的钠离子电池层状正极材料，其六边形的结构基元的 AO_6 八面体中心，主要为 NaO_6 八面体，形成Na-6B结构基元，或者为Na脱嵌后的空位的结构基元；Na-6B结构基元可以稳定过渡金属层，使材料可以充电到更高的电压，脱嵌更多的Na离子，最终使得钠离子电池层状正极材料兼具高能量密度和稳定循环性能。

[0009] 可以理解，本申请的关键在于六边形的结构基元对过渡金属层的稳定作用，至于 AO_6 八面体中心，可以是 LiO_6 八面体、 NaO_6 八面体或其它不带自旋电子的离子形成的 AO_6 八面体。 BO_6 八面体主要是排布在 AO_6 八面体中心周围形成六边形结构，该六边形结构为稳定的框架结构，允许 AO_6 八面体中的A脱嵌，形成空位

中心的六边形结构基元，因此，原则上带自旋电子的离子形成的 BO_6 八面体都用于本申请的六边形结构基元。另外，本申请的六边形的结构基元中，一个 AO_6 八面体中心周围排布六个 BO_6 八面体，这六个 BO_6 八面体可以相同，也可以不同，即六个 BO_6 八面体中的B是不同的离子。

[0010] 优选的，本申请的二次离子电池层状正极材料中，不带自旋电子的离子选自Li、Na、K、Mg、Al、As、Sb、Bi、Ti、V、Fe、Co、Cu、Zn、Zr和Nb的至少一种；带自旋电子的离子选自Co、Ni、Mn、Fe、V、Ru、Cu和Cr的至少一种。

[0011] 需要说明的是，本申请的二次离子电池层状正极材料，为了确保过渡金属层的功能，本申请对 AO_6 八面体中心的不带自旋电子的离子，以及 BO_6 八面体的带自旋电子的离子进行了特别限定。

[0012] 优选的，过渡金属层内只含有一种六边形的结构基元，即一个过渡金属层内所有结构基元的 AO_6 八面体相同，且各结构基元的六个 BO_6 八面体相同。

[0013] 需要说明的是，本申请中过渡金属层内只含有一种六边形的结构基元是指，所有六边形的结构基元具有相同的 AO_6 八面体中心和相同的周围 BO_6 八面体，并不是说六个 BO_6 八面体中的B都相同。本申请中，所有 AO_6 八面体相同是指其A为同一种元素或者部分为空位。

[0014] 优选的，过渡金属层内含有多种六边形的结构基元，即一个过渡金属层内含有多种 AO_6 八面体和/或多种 BO_6 八面体形成的六边形的结构基元。

[0015] 需要说明的是，多种六边形的结构基元，是指六边形结构基元的 AO_6 八面体中心不同，或者周围 BO_6 八面体不同，又或者 AO_6 八面体和周围 BO_6 八面体都不同。

[0016] 优选的，过渡金属层全部由六边形的结构基元形成，或者由六边形的结构基元掺杂 AO_6 八面体、 BO_6 八面体、Ti和Zr中的至少一种形成的其它多边形结构基元混排形成。

[0017] 需要说明的是，本申请的二次离子电池层状正极材料，其关键在于过渡金属层中含有六边形的结构基元；原则上，过渡金属层全部由六边形的结构基元形成可以具有更好的稳定性效果；但是，不排除其中还可以掺杂其它多边形结构基元，形成混排结构的过渡金属层，这样混排形成的过渡金属层中由于也含有六

边形的结构基元，在一定程度上也具有提高能量密度和稳定循环性能的作用。

[0018] 优选的，二次离子电池层状正极材料由多层过渡金属层与锂层交替组成，其中，各层过渡金属层相同或不相同。优选的，过渡金属层与锂层的堆积方式为最密堆积或错层堆积。

[0019] 需要说明的是，本申请中，各层过渡金属层不相同是指其六边形的结构基元不同，或排布方式不同。其中，六边形的结构基元不同，例如一层为一种或几种元素的结构基元，另一层为另一种或另外几种元素的结构基元；排布方式不同，例如一层为全部由六边形的结构基元排布而成，另一层为六边形的结构基元与其它多边形结构基元混排，或者各层的混排方式或比例不同。

[0020] 优选的，二次离子电池层状正极材料由多层过渡金属层与钠层交替组成，其中，各层过渡金属层相同或不相同。优选的，钠离子电池正极材料中，过渡金属层与钠层的堆积方式为最密堆积或错层堆积。

[0021] 需要说明的是，钠离子电池正极材料中各过渡金属层的情况与锂离子电池正极材料类似，在此不累述。

[0022] 优选的，本申请的二次离子电池层状正极材料中，锂层中还掺杂有Ni、Mn、Fe、Na、Mg、Al、K、Ca和Ti元素中的至少一种；钠层中还掺杂有Li、Ni、Mn、Fe、Mg、Al、K、Ca和Ti元素中的至少一种。

[0023] 需要说明的是，锂层或钠层中掺杂其它元素，其目的是在锂层脱锂或者钠层脱钠时，通过掺杂的其它元素稳定氧变价，从而达到稳定材料结构的效果，进一步的提高本申请层状离子电池正极材料的能量密度和稳定循环性能。

[0024] 优选的，二次离子电池层状正极材料中，六边形的结构基元中 AO_6 八面体中的A全为Li或空位，六个 BO_6 八面体中的B全为Mn。

[0025] 优选的，过渡金属层全部由 LiO_6 八面体与六个 MnO_6 形成的Li-6Mn结构基元组成，其中，部分Li-6Mn结构基元可以呈脱锂状态；或者过渡金属层由Li-6Mn结构基元掺杂 LiO_6 八面体和/或 MnO_6 八面体形成的其它多边形结构基元混排形成。

[0026] 优选的，二次离子电池层状正极材料中，过渡金属层与锂层的堆积方式为最密堆积或错层堆积，其中，错层堆积包含孪晶晶界或为O1、O2、O3堆积方式中的

至少一种。

[0027] 需要说明的是，Li-6Mn结构基元是本申请的一种实现方式中采用的较优选的锂离子电池正极材料结构，在此基础上还可以掺杂其它六边形的结构基元，或者采用其它六边形的结构基元替换Li-6Mn。

[0028] 优选的，二次离子电池层状正极材料由多层过渡金属层与锂层交替组成，其中至少一层过渡金属层的六边形的结构基元中 AO_6 八面体中的A全为Li、Mg或空位，六个 BO_6 八面体中的B全为Mn，并且，还有至少一层过渡金属层的六边形的结构基元中 AO_6 八面体中的A为Li、Mg、Al、Sb、Bi、Ti、V、Fe、Cu和Zn中的至少一种或部分空位，六个 BO_6 八面体中的B为Ni、Fe、Mn、Co和V中的至少一种。在两种过渡金属层中，其中一种过渡金属层主要用来提供容量，获得更高的能量密度；另一种过渡金属层在充放电过程中起稳定结构的作用。因此，通过两种过渡金属层的相互配合，能够获得兼备高能量密度及稳定循环特性的正极材料。

[0029] 优选的，二次离子电池层状正极材料中，多层过渡金属层与锂层交替的堆积方式为最密堆积或错层堆积，其中，错层堆积包含孪晶晶界或以O1、O2、O3堆积方式中选取至少一种的堆积方式。

[0030] 优选的，本申请的二次离子电池层状正极材料中，至少一层过渡金属层的六边形的结构基元中 AO_6 八面体中的A为Li、Na、Mg、Al、Zn、Ti和空位中的至少一种，六个 BO_6 八面体中的B为Ni、Fe、Mn、Co、Cu和V中的至少一种。在离子电池层状正极材料中形成该结构，有利于稳定循环过程。

[0031] 优选的，二次离子电池层状正极材料由多层过渡金属层与钠层交替组成，其堆积方式为最密堆积或错层堆积，错层堆积包含孪晶晶界或为P1、P2、P3、O1、O2、O3堆积方式中的至少一种。

[0032] 优选的，二次离子电池层状正极材料的分子式为： $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{Ti}_e\text{O}_2$ ，其中 $0.6 \leq a \leq 0.8$ ， $0.05 \leq b \leq 0.2$ ， $0.3 \leq c \leq 0.5$ ， $0.3 \leq d \leq 0.5$ ， $0.05 \leq e \leq 0.2$ 。该类型的离子电池层状正极材料，过渡金属层的六边形结构基元中 AO_6 八面体中的A为Li、Ti和Fe，六个 BO_6 八面体中的B为Mn和/或Fe，有利于材料兼备高能量密度与稳定循环特性。

- [0033] 本申请的另一面公开了本申请的层状离子电池正极材料的制备方法，包括采用共沉淀法、固相法、溶胶凝胶法、微波水热法、水热法、离子交换法和超临界合成法中的至少一种制备层状离子电池正极材料；各种方法中，包括一次或多次烧结，烧结的温度为300-1200摄氏度。
- [0034] 需要说明的是，本申请的制备方法中，包括一次或多次烧结，其目的是利用不同的温度让元素进行重新排列形成所需的层状结构，不同的具体材料烧结温度不同，并且，烧结的次数对材料的晶体结构和性能也会产生影响。
- [0035] 本申请的再一面公开了一种对本申请的层状离子电池正极材料进行一次颗粒纳米化、二次颗粒制备与改性、表面元素掺杂或表面包覆改性形成的材料。
- [0036] 本申请中，一次颗粒纳米化主要是将本申请的层状离子电池正极材料制成一定大小的纳米颗粒，例如制成颗粒粒径为10nm-500nm的纳米材料，有利与锂离子或钠离子的脱嵌速度。二次颗粒制备与改性主要是指将本申请的层状离子电池正极材料的颗粒制成二次颗粒，二次颗粒可以是一次颗粒再造粒形成的二次颗粒，也可以是与其它颗粒混合形成的改性的二次颗粒，例如将本申请的层状离子电池正极材料与导电颗粒、导电纳米管、导电纳米薄膜或导电高分子混合成为紧密堆积的二次颗粒，二次颗粒通常为球形或类球形或者根据需要制备成其它形状，这样有利于提高二次颗粒得到导电性和制备电极极片时的单位体积的密度，从而提高电极的充放电速度及能量密度。表面元素掺杂是指在本申请的层状离子电池正极材料表面掺杂其它金属或非金属元素，具体的可以根据需求而定。表面包覆改性是指，采用壳层材料将本申请的层状离子电池正极材料的颗粒包覆在中间，或者通过在电解液或固态电解质中添加分子和/或离子在电化学诱导下实现定向的界面反应进行原位界面保护；其中壳层材料可以根据需求而定，例如氧化物或碳。
- [0037] 优选的，表面元素掺杂中，金属元素选自Ti、Zr和Nb中的至少一种，非金属元素为F和/或P。
- [0038] 优选的，表面包覆改性中，氧化物包括氧化铝、钛酸锂、氧化锆、氧化钛和磷酸锂中的至少一种。
- [0039] 本申请的再一面公开了一种二次电池，该二次电池为采用本申请的二次离子电

池层状正极材料的锂离子二次电池或钠离子二次电池；具体的，将本申请的二次离子电池层状正极材料与粘接剂和导电剂混合，制成极片，用于制备锂离子二次电池或钠离子二次电池。

[0040] 需要说明的是，本申请的关键在于二次离子电池层状正极材料的改进，采用本申请改进的正极材料能够提高二次电池的能量密度和循环性能，至于二次电池的其它组件根据具体的电池类型而定，在此不作具体限定。例如，具体的电池类型包括但不限于常规的软包电池、叠层电池或卷绕电池。另外，本申请的正极材料通常是制备成极片应用于二次电池，极片中的其它组分，例如粘接剂和导电剂都可以参考现有技术，在此不作具体限定。可以理解，本申请的二次离子电池层状正极材料，应用于锂离子二次电池时主要是指过渡金属层和锂层形成的锂离子电池正极材料；应用于钠离子二次电池时主要是指过渡金属层和钠层形成的钠离子电池正极材料。

[0041] 优选的，粘接剂为PVDF，导电剂为乙炔黑和/或super P；

[0042] 优选的，极片组装成二次电池的类型为软包电池、叠层电池或卷绕电池。

[0043] 本申请的再一面公开了本申请的二次电池在储能、3C电子产品或新能源电动汽车中的应用。

[0044] 可以理解，本申请的二次电池由于采用了本申请的层状离子电池正极材料，具有更好的能量密度和循环性能，因此可以替换现有的二次电池应用于储能、3C电子产品或新能源电动汽车中。其中，3C电子产品是常规定义的计算机（Computer）、通讯（Communication）和消费电子产品（Consumer Electronic）三类电子产品的简称。

[0045] 优选的，3C电子产品包括但不限于手机、笔记本电脑和平板电脑。

发明的有益效果

有益效果

[0046] 本申请的有益效果在于：

[0047] 本申请的二次离子电池层状正极材料，由于过渡金属中含有六边形的结构基元，使得正极材料可以充放更多的锂离子或钠离子，并且有更高的充放电电压和速度达到更高的能量密度与功率密度，能够保持材料在充放电循环时的稳定性

。因此，本申请的二次离子电池层状正极材料能够兼具高能量密度和稳定循环性能，为制备高性能的锂电池或钠电池奠定了基础。

对附图的简要说明

附图说明

- [0048] 图1是本申请实施例一中锂离子电池的首圈和第二圈充放电曲线图；
- [0049] 图2是本申请实施例一中锂离子电池的循环性能测试结果图；
- [0050] 图3是本申请实施例二中锂离子电池的首圈和第二圈充放电曲线图；
- [0051] 图4是本申请实施例四中锂离子电池的充放电曲线图；
- [0052] 图5是本申请实施例四中锂离子电池的循环性能测试结果图；
- [0053] 图6是本申请实施例五中锂离子电池的首圈和第二圈充放电曲线图；
- [0054] 图7是本申请实施例五中锂离子电池的循环性能测试结果图；
- [0055] 图8是本申请实施例六中锂离子电池的充放电曲线图；
- [0056] 图9是本申请实施例六中锂离子电池的循环性能测试结果图；
- [0057] 图10是本申请实施例七中锂离子电池的充放电曲线图；
- [0058] 图11是本申请实施例七中锂离子电池的循环性能测试结果图；
- [0059] 图12是本申请实施例八中锂离子电池的充放电曲线图；
- [0060] 图13是本申请实施例八中锂离子电池的循环性能测试结果图；
- [0061] 图14是本申请实施例九中锂离子电池的充放电曲线图；
- [0062] 图15是本申请实施例九中锂离子电池的循环性能测试结果图；
- [0063] 图16是本申请实施例十中钠离子电池的充放电曲线图；
- [0064] 图17是本申请实施例十中钠离子电池的循环性能测试结果图；
- [0065] 图18是本申请实施例十一中钠离子电池的充放电曲线图；
- [0066] 图19是本申请实施例十一中钠离子电池的循环性能测试结果图。

发明实施例

本发明的实施方式

- [0067] 现有的锂离子电池正极材料或钠离子电池正极材料，为了发挥其高容量特性一般要充电到较高的电压，在高电压下进行大量的锂离子或钠离子脱出时，会因为锂离子或钠离子的大量脱出而产生不可逆的相结构变化，从而引发一系列的

问题，影响循环性能。

[0068] 基于以上问题，本申请创造性的提出了一种新的二次离子电池层状正极材料，该层状正极材料为过渡金属层与锂层或钠层形成的层状固溶体材料；过渡金属层内含有至少一种六边形的结构基元，六边形的结构基元以一个 AO_6 八面体为中心，周边排布六个 BO_6 八面体，且六个B离子排布成以A离子为中心的六边形结构；其中，A为空位或不带自旋电子的离子，六个 BO_6 八面体中的B为相同或不相同的带自旋电子的离子。

[0069] 本申请的二次离子电池层状正极材料允许充放更多的锂离子或钠离子并且有更高的充放电电压和速度达到更高的能量密度与功率密度，并且，在脱锂或钠时六边形的结构基元起到支撑和稳定材料结构的作用，避免了材料相结构发生较大变化，从而使得本申请的二次离子电池层状正极材料兼具高能量密度和稳定循环性能。

[0070] 可以理解，本申请的关键在于过渡金属层内含有六边形的结构基元，至于具体的过渡金属层、锂层或钠层的基材可以参考现有技术，在此不作具体限定。

[0071] 下面通过具体实施例对本申请作进一步详细说明。以下实施例仅对本申请进行进一步说明，不应理解为对本申请的限制。

[0072] 实施例一

[0073] 本例采用溶胶凝胶法以及离子交换法的复合方法合成锂离子二次电池的层状正极材料，过渡金属层全部由 LiO_6 八面体与六个 MnO_6 形成的 Li-6Mn 结构基元组成，材料中存在大量的类似O1、O2、O3的错层堆积，具体制备方法如下：

[0074] 称取1.9g $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，0.63g $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，3.3g $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解在50mL去离子水中，然后再加入7.6g 聚乙烯吡咯烷酮K30，在90摄氏度下磁力搅拌至溶液呈粘稠的溶胶状，再转移至马弗炉500摄氏度条件下煅烧3h，取出样品研磨均匀后再于800摄氏度条件下煅烧10h得到前驱体。将上述前驱体与硝酸锂、氯化锂混合均匀，在300摄氏度条件下保温5h，将上述混合物取出后用去离子水反复洗涤，120摄氏度真空干燥12h得到本例的层状锂离子电池正极材料。

[0075] 对本例制备的层状正极材料进行充放电性能测试和循环性能测试，具体如下：

[0076] 充放电性能测试：将本实施例所制备层状正极材料与乙炔黑、粘接剂（PVDF

) 按质量比7:2:1混合均匀, 以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂制成浆料, 用刮刀涂覆在铝箔上, 再在120摄氏度真空干燥箱中干燥24h得到极片。将上述制备好的极片做正极, 锂片做负极, Celgard2400为隔膜, 1M LiPF₆溶解在EC+DMC(体积比1:1)的混合溶剂中做电解液, 在氩气气氛的手套箱中组装成CR2032扣式电池对材料的电化学性能进行测试。使用新威测试系统, 测试电压区间1.5-4.8V, 电流密度为10mA/g。

[0077] 循环性能测试: 将用上述极片组装的CR2032扣式电池在新威测试系统上进行循环性能测试, 测试电压区间为1.5-4.8V, 电流密度为10mA/g。

[0078] 首圈和第二圈充放电测试结果如图1所示, 图1中, 实线为首圈的充放电曲线, 虚线为第二圈的充放电曲线。图1的结果显示, 该材料的首次放电比容量为350mAh/g, 材料经过了首圈的活化, 第二圈的放电比容量高达380mAh/g。

[0079] 循环性能测试结果如图2所示, 图2的结果显示, 该材料在1.5-4.8V电压区间内, 在10mA/g电流密度下循环20圈, 容量保持率超过95%, 具有非常优异的循环稳定性。

[0080] 实施例二

[0081] 本例采用固相烧结法(即固相法)以及离子交换法的复合方法合成层状正极材料, 过渡金属层由Li-6Mn结构基元掺杂LiO₆八面体和MnO₆八面体形成的其它多边形结构基元混排形成, 具体制备方法如下:

[0082] 称取2g Mn(Ac)₂·4H₂O, 0.37g LiAc·2H₂O, 0.9g Na₂CO₃, 研磨1h将原料混合均匀, 在500摄氏度下煅烧3小时, 取出样品研细再转入800摄氏度马弗炉中煅烧6h得到前驱。将上述前驱体与硝酸锂、氯化锂混合均匀, 在350摄氏度条件下保温4h, 将上述混合物取出后用去离子水反复洗涤, 120摄氏度真空干燥12h得到本例的锂离子电池层状正极材料。

[0083] 采用实施例一相同的方法对本例的层状正极材料进行充放电性能测试, 测试电压区间为1.3-4.9V。

[0084] 首圈和第二圈充放电测试结果如图3所示, 图3中, 实线为首圈的充放电曲线, 虚线为第二圈的充放电曲线。图3的结果显示, 该材料在1.3-4.9V电压区间内, 首次放电比容量高达325mAh/g, 第二圈的放电比容量活化到370mAh/g以上, 具

有非常高的放电比容量。

[0085] 同样的，按照实施例一相同的方法进行循环性能测试，结果显示，本例的锂离子电池层状正极材料在1.5-4.8V电压区间内，在10mA/g电流密度下循环20圈，容量保持率超过96%，具有非常优异的循环稳定性。

[0086] 实施例三

[0087] 本例采用共沉淀法、固相法以及离子交换法的复合方法制备锂离子电池层状正极材料，过渡金属层由Li-6Mn结构基元掺杂LiO6八面体和MnO6八面体形成的其它多边形结构基元混排形成，所不同的是，锂层中掺杂的主族金属元素为Ti⁴⁺离子，Ti⁴⁺离子掺杂量为5%，具体制备方法如下：

[0088] 称取3.02g MnSO₄、0.8g钛酸四丁酯溶解在50mL去离子水中，称取1.6g碳酸钠溶于20ml去离子水中，在60摄氏度磁力搅拌状态下，把Na₂CO₃水溶液逐渐滴入MnSO₄和钛酸四丁酯的混合溶液中，连续搅拌8h得到Ti掺杂的碳酸锰前驱。称取1.15g 上述制备的前驱体，0.17g LiAc，0.47g Na₂CO₃，研磨1h将原料混合均匀，在500摄氏度下煅烧3小时，取出样品研细再转入900摄氏度马弗炉中煅烧6h得到前驱。将上述前驱体与硝酸锂、氯化锂混合均匀，在290摄氏度条件下保温4h，将上述混合物取出后用去离子水反复洗涤，120摄氏度真空干燥12h得到本例的锂离子电池层状正极材料。

[0089] 采用实施例一相同方法测试本例锂离子电池层状正极材料的充放电性能和循环性能。

[0090] 充放电测试结果如图4所示，结果显示该材料在1.3-4.9V电压区间内，在50mA/g的电流密度下放电比容量高达300mAh/g，具有非常高的放电比容量。

[0091] 循环性能测试结果如图5所示，结果显示该材料在1.3-4.9V电压区间内，在50mA/g电流密度下循环50圈，容量仍然保持在260mAh/g以上，容量保持率高达85%，具有非常优异的循环稳定性。

[0092] 实施例四

[0093] 本例采用水热法、固相法、离子交换法的复合方法制备锂离子电池层状正极材料，过渡金属层含有六边形的结构基元Li-6Mn结构基元，锂的掺杂量为25%，所不同的是，制备的锂离子电池层状正极材料的一次颗粒粒径为100nm-200nm的纳米

材料。

[0094] 称取0.8g商业化的 γ -MnO₂粉末加入50ml的内衬聚四氟乙烯的不锈钢水热反应釜中，再往反应釜中加入40ml去离子水，室温下磁力搅拌30min，转入鼓风干燥箱中180摄氏度保温24h，自然冷却，过滤，洗涤，真空干燥12h得到黑色样品前驱。取0.5g 上述前驱、0.09g Li₂CO₃、0.31g Na₂CO₃ 研磨1h将原料混合均匀，在500摄氏度下煅烧3小时，取出样品研细再转入800摄氏度马弗炉中煅烧12h得到前驱。将上述前驱体与硝酸锂、氯化锂混合均匀，在280摄氏度条件下保温8h，将上述混合物取出后用去离子水反复洗涤，120摄氏度真空干燥12h得到本例的锂离子电池层状正极材料。

[0095] 采用实施例一相同方法测试本例锂离子电池层状正极材料的充放电性能和循环性能。

[0096] 首圈和第二圈充放电测试结果如图6所示，图6中，实线为首圈的充放电曲线，虚线为第二圈的充放电曲线。图6的结果显示，该材料在1.3-4.9V电压区间内，首次放电比容量和第二圈的放电比容量375mAh/g，具有非常高的放电比容量。

[0097] 循环性能测试如图7所示，测试结果显示，该材料在10mA/g 电流密度下循环20圈，容量从最初的375mAh/g衰减到250mAh/g。

[0098] 实施例五

[0099] 本例采用溶胶凝胶法以及离子交换法的复合方法制备锂离子电池层状正极材料，所不同的是，制备的锂离子电池层状正极材料掺杂有非金属元素F，具体制备方法如下：

[0100] 称取1.9g NaAc·3H₂O，0.56g LiAc·2H₂O，0.016g LiF，3.3gMn(Ac)₂·4H₂O溶解在60mL去离子水中，然后再加入6g聚乙烯吡咯烷酮K30，在90摄氏度下磁力搅拌至溶液呈粘稠的溶胶状，再转移至马弗炉400摄氏度条件下煅烧3h，取出样品研磨均匀后再在780摄氏度条件下煅烧10h得到前驱体。将上述前驱体与硝酸锂、氯化锂混合均匀，在280摄氏度条件下保温4h，将上述混合物取出后用去离子水反复洗涤，120摄氏度真空干燥12h得到该层状锂离子电池正极材料。

[0101] 采用实施例一相同方法测试本例锂离子电池层状正极材料的充放电性能和循环性能。

[0102] 充放电测试结果如图8所示, 结果显示该材料在1.3-4.9V电压区间内, 在10mA/g的电流密度下放电比容量高达360mAh/g, 具有非常高的放电比容量。

[0103] 循环性能测试如图9所示, 结果显示材料在初始的20圈循环测试中存在一定的容量衰减, 容量从360mAh/g衰减到250mAh/g, 而在20圈以后的循环测试中, 材料保持较高的循环稳定性, 容量一直保持在250mAh/g。

[0104] 实施例六

[0105] 本例采用溶胶凝胶法合成锂离子电池层状正极材料, 过渡金属层为两层结构, 一层为锂掺杂的过渡金属Mn层, 另一层为Ni掺杂的过渡金属Sb层, 两层最密堆积形成过渡金属层; 并且, Mn层中含有六边形的结构基元Li-6Mn结构基元, Sb层中含有六边形的结构基元Sb-6Ni结构基元, 两种结构基元的比例为1:1。具体制备方法如下:

[0106] 称取2.4045g $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 1.6421g $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1.6672g $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 1.0271g $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Sb}$ 溶解在50mL去离子水中, 然后再加入8.4056g 一水合柠檬酸以及4.4456g 聚乙烯吡咯烷酮K30, 在90摄氏度下磁力搅拌至溶液呈粘稠的溶胶状, 再转移至马弗炉500摄氏度条件下煅烧3h, 取出样品研磨均匀后再在1100摄氏度条件下煅烧10h得到目标材料。

[0107] 对本例制备的锂离子电池层状正极材料进行充放电性能测试和循环性能测试, 具体如下:

[0108] 充放电性能测试: 将本实施例所制备锂离子电池层状正极材料与乙炔黑、粘接剂(PVDF)按质量比7:2:1混合均匀, 以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂制成浆料, 用刮刀涂覆在铝箔上, 再在120摄氏度真空干燥箱中干燥24h得到极片。将上述制备好的极片做正极, 锂片做负极, Celgard2400为隔膜, 1M LiPF_6 溶解在EC+DMC(体积比1:1)的混合溶剂中做电解液, 在氩气气氛的手套箱中组装成CR2032扣式电池对材料的电化学性能进行测试。使用的是新威测试系统, 测试电压区间在1.5-4.6V, 电流密度为20mA/g。

[0109] 循环性能测试: 将用上述极片组装的CR2032扣式电池在新威测试系统上进行循环性能测试, 测试电压区间在1.5-4.6V, 电流密度为20mA/g。

[0110] 首圈的充放电测试结果如图10所示, 结果显示, 该材料的首次放电比容量为18

0mAh/g。

[0111] 循环性能测试结果如图11所示，图11的结果显示，该材料在1.5-4.6V电压区间内，在20mA/g电流密度下循环20圈，容量保持率超过85%，具有非常优异的循环稳定性。

[0112] 实施例七

[0113] 本例采用溶胶凝胶法合成锂离子电池层状正极材料，过渡金属层为锂掺杂的过渡金属Mn层以及Ni掺杂的过渡金属Sb层，分别含有Li-6Mn结构基元以及Sb-6Ni结构基元，与实施例七不同之处在于两种结构基元的比例不同，本例中两种结构基元的比例Li-6Mn结构基元:Sb-6Ni结构基元的比例为3:1，具体制备方法如下：

[0114] 称取2.5763g $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，2.4509g $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，0.8295g $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，0.5136g $\text{C}_6\text{H}_9\text{O}_6\text{Sb}$ 溶解在50mL去离子水中，然后再加入8.4056g 一水合柠檬酸以及4.4456g聚乙烯吡咯烷酮K30，在90摄氏度下磁力搅拌至溶液呈粘稠的溶胶状，再转移至马弗炉500摄氏度条件下煅烧3h，取出样品研磨均匀后再在1150摄氏度条件下煅烧10h得到目标材料。

[0115] 对本例制备的锂离子电池层状正极材料进行充放电性能测试和循环性能测试，具体如下：

[0116] 充放电性能测试：将本实施例所制备锂离子电池层状正极材料与乙炔黑、粘接剂（PVDF）按质量比7:2:1混合均匀，以N-甲基吡咯烷酮（NMP）为溶剂制成浆料，用刮刀涂覆在铝箔上，再在120摄氏度真空干燥箱中干燥24h得到极片。将上述制备好的极片做正极，锂片做负极，Celgard2400为隔膜，1M LiPF_6 溶解在EC+DMC（体积比1:1）的混合溶剂中做电解液，在氩气气氛的手套箱中组装成CR2032扣式电池对材料的电化学性能进行测试。使用的是新威测试系统，测试电压区间在1-4.8V，电流密度为20mA/g。

[0117] 循环性能测试：将用上述极片组装的CR2032扣式电池在新威测试系统上进行循环性能测试，测试电压区间为1-4.8V，电流密度为20mA/g。

[0118] 首圈的充放电测试结果如图12所示。图12的结果显示，该材料的首次放电比容量为333mAh/g。循环性能测试结果如图13所示，图13的结果显示，该材料在1-4.

8V电压区间内, 在20mA/g电流密度下循环50圈, 容量保持率超过95%, 具有非常优异的循环稳定性。

[0119] 实施例八

[0120] 本例采用溶胶凝胶法合成锂离子电池层状正极材料, 过渡金属层为两层结构, 一层为锂掺杂的过渡金属Mn层, 另一层为Ni掺杂的过渡金属Al层, 两层最密堆积形成过渡金属层; 并且, Mn层中含有六边形的结构基元Li-6Mn结构基元, Al层中含有六边形的结构基元Al-6Ni结构基元, 两种结构基元的比例为3:1, 具体制备方法如下:

[0121] 称取2.6534g $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 2.4756 $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.8378 $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 0.6314g $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 溶解在50mL去离子水中, 然后再加入8.4056g 一水合柠檬酸以及4.4456g 聚乙烯吡咯烷酮K30, 在90摄氏度下磁力搅拌至溶液呈粘稠的溶胶状, 再转移至马弗炉500摄氏度条件下煅烧3h, 取出样品研磨均匀后再在800摄氏度条件下煅烧10h得到目标材料。

[0122] 对本例制备的锂离子电池层状正极材料进行充放电性能测试和循环性能测试, 具体如下:

[0123] 充放电性能测试: 将本实施例所制备锂离子电池层状正极材料与乙炔黑、粘接剂(PVDF)按质量比7:2:1混合均匀, 以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂制成浆料, 用刮刀涂覆在铝箔上, 再在120摄氏度真空干燥箱中干燥24h得到极片。将上述制备好的极片做正极, 锂片做负极, Celgard2400为隔膜, 1M LiPF_6 溶解在EC+DMC(体积比1:1)的混合溶剂中做电解液, 在氩气气氛的手套箱中组装成CR2032扣式电池对材料的电化学性能进行测试。使用的是新威测试系统, 测试电压区间在2-4.8V, 电流密度为20mA/g。

[0124] 循环性能测试: 将用上述极片组装的CR2032扣式电池在新威测试系统上进行循环性能测试, 测试电压区间在2-4.8V, 电流密度为20mA/g。

[0125] 首圈的充放电测试结果如图14所示。图14的结果显示, 该材料的首次放电比容量为200mAh/g。循环性能测试结果如图15所示, 图15的结果显示, 该材料在2-4.8V电压区间内, 在20mA/g电流密度下循环60圈, 容量保持率超过98%, 具有非常优异的循环稳定性。

[0126] 实施例九

[0127] 本例采用固相法合成钠离子电池层状正极材料，过渡金属层的六边形结构基元中 AO_6 八面体中的A为Li、Ti，六个 BO_6 八面体中的B为Mn、Fe，具体制备方法如下：

[0128] 称取3.1797g Na_2CO_3 ，0.3695g Li_2CO_3 ，2.3954g Fe_2O_3 ，3.9468g Mn_2O_3 ，0.799g TiO_2 ，充分研磨1h，再转移至马弗炉500摄氏度条件下煅烧3h，取出样品研磨均匀后再在900摄氏度条件下煅烧10h得到目标材料。

[0129] 对本例制备的钠离子电池层状正极材料进行充放电性能测试和循环性能测试，具体如下：

[0130] 充放电性能测试：将本实施例所制备钠离子电池层状正极材料与乙炔黑、粘接剂（PVDF）按质量比7:2:1混合均匀，以N-甲基吡咯烷酮（NMP）为溶剂制成浆料，用刮刀涂覆在铝箔上，再在120摄氏度真空干燥箱中干燥24h得到极片。将上述制备好的极片做正极，钠片做负极，whatman玻璃纤维滤纸GF/C 1822-047为隔膜，1M NaPF_6 溶解在EC+DEC（体积比1:1）的混合溶剂中做电解液，在氩气气氛的手套箱中组装成CR2032扣式电池对材料的电化学性能进行测试。使用的是新威测试系统，首圈充放电测试电压区间在1.5-4.2V，电流密度为20mA/g。

[0131] 循环性能测试：将用上述极片组装的CR2032扣式电池在新威测试系统上进行循环性能测试，测试电压区间在2-4.2V，电流密度为200mA/g。

[0132] 首圈的充放电测试结果如图16所示，结果显示，该材料的首次放电比容量为227mAh/g。循环性能测试结果如图17所示，图17的结果显示，该材料在2-4.2V电压区间内，在200mA/g电流密度下循环100圈，容量保持率超过80%，具有非常优异的循环稳定性。

[0133] 实施例十

[0134] 本例采用溶胶凝胶法合成钠离子电池层状正极材料，过渡金属层为含有六边形的Li-6Mn与Mg-6Mn结构基元，具体制备方法如下：

[0135] 称取2.0432g $\text{NaAc} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，0.2267g $\text{LiAc} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，3.8125g $\text{Mn}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ，0.5199g $\text{Mg}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 溶解在50mL去离子水中，然后再加入7.4093g聚乙烯吡咯烷酮K30，在90摄氏度下磁力搅拌至溶液呈粘稠的溶胶状，再转移至马弗炉

500摄氏度条件下煅烧3h，取出样品研磨均匀后再在850摄氏度条件下煅烧10h得到目标材料。

[0136] 充放电性能测试：将本实施例所制备钠离子电池层状正极材料与乙炔黑、粘接剂（PVDF）按质量比7:2:1混合均匀，以N-甲基吡咯烷酮（NMP）为溶剂制成浆料，用刮刀涂覆在铝箔上，再在120摄氏度真空干燥箱中干燥24h得到极片。将上述制备好的极片做正极，钠片做负极，whatman玻璃纤维滤纸GF/C 1822-047为隔膜，1M NaPF₆溶解在EC+DEC（体积比1:1）的混合溶剂中做电解液，在氩气气氛的手套箱中组装成CR2032扣式电池对材料的电化学性能进行测试。使用的是新威测试系统，测试电压区间在1.5-4.4V，电流密度为15mA/g。

[0137] 循环性能测试：将用上述极片组装的CR2032扣式电池在新威测试系统上进行循环性能测试，测试电压区间在1.5-4.5V，电流密度为10mA/g。

[0138] 首圈的充放电测试结果如图18所示，结果显示，该材料的首次放电比容量为222mAh/g。循环性能测试结果如图19所示，图19的结果显示，该材料在1.5-4.4V电压区间内，在10mA/g电流密度下循环30圈，容量保持率超过70%，具有较优异的循环稳定性。

[0139] 实施例十一

[0140] 本例采用第一性原理计算方法对实施例一制备得到的锂离子电池层状正极材料进行模拟计算，计算模型为过渡金属层全部由Li-6Mn结构基元组成，过渡金属层Li-Mn原子比为1:3，锂层中全部排满锂，其中，存在层错导致材料的初始放电电压下降。具体计算方法如下：

[0141] 使用第一性原理计算软件Pwmat对不同相结构的实施例一材料进行PBE+U计算，其中Mn的U值取为5.0V。对于O3相的该材料，计算得到初始脱锂电压为4.8V；对于O2相的该材料，计算得到初始脱锂电压为4.4V；对于O1相的该材料，计算得到初始脱锂电压为4.2V。

[0142] 计算结果显示，该材料存在的多相复合结构降低初始放电电压。

[0143] 实施例十二

[0144] 本例采用第一性原理计算方法对实施例一制备得到的锂离子电池层状正极材料进行模拟计算，计算模型为过渡金属层全部由六边形的结构基元组成，过渡金

属层A元素与B元素的原子比为1:2，锂层中全部排满锂，通过元素替换与结构优化，寻找A元素与B元素的可能组合，使得A为不带自旋电子的离子，B为带有自旋电子的离子。具体计算方法与结果如下：

[0145] 使用第一性原理计算软件PWmat对以 Li_2MnO_3

结构，即过渡金属层为A为Li，B为Mn的结构基元，为基础进行元素替换的结构进行结构弛豫与自旋电子计算，得到部分结构稳定且A不含自旋电子，B含有自旋电子的结构共13种分别为：(A, B) = (Al, Cr), (Al, Mn), (As, Mn), (As, Ni), (Bi, Mn), (Bi, Ni), (Co, Cr), (Ga, Cr), (Ga, Mn), (Sb, Mn), (Sb, Ni), (Sc, Cr), (Sc, Mn)；通过使用两种元素替换B得到两种B1元素和B2元素，使得A离子没有自旋电子，B1和B2离子都有自旋电子的组合共264种，分别为：(A, B1, B2) = (Ag, Cr, Mo), (Ag, Cr, V), (Ag, Mn, Mo), (Ag, Mo, Mn), (Ag, Nb, Mo), (Ag, Pd, Mo), (Ag, Pd, Mo), (Ag, Ru, Mn), (Ag, Ru, V), (Ag, Ti, Mo), (Ag, Ti, Nb), (Ag, Ti, Nb), (Ag, V, Cr), (Ag, V, Mn), (Ag, V, Mo), (Be, Co, Cr), (Be, Co, Mo), (Be, Cr, Co), (Be, Cr, Mn), (Be, Cr, Mo), (Be, Cr, Nb), (Be, Cr, Rh), (Be, Cr, Ru), (Be, Cr, V), (Be, Fe, Cr), (Be, Fe, Mn), (Be, Fe, Mo), (Be, Fe, Nb), (Be, Fe, V), (Be, Mn, V), (Be, Rh, Cr), (Be, Sb, Nb), (Be, Ti, Mo), (Be, Ti, Nb), (Be, Ti, V), (Be, Ti, Zr), (Be, Zr, Mo), (Be, Zr, Nb), (Be, Zr, Ti), (Ca, Co, Cr), (Ca, Cr, Co), (Ca, Cr, Mn), (Ca, Cr, Mo), (Ca, Cr, Nb), (Ca, Cr, Rh), (Ca, Cr, Ru), (Ca, Cr, V), (Ca, Fe, Cr), (Ca, Fe, Mn), (Ca, Fe, Mo), (Ca, Fe, Nb), (Ca, Fe, V), (Ca, Mn, V), (Ca, Ni, V), (Ca, Rh, Cr), (Ca, Ti, Mo), (Ca, Ti, Nb), (Ca, Ti, Zr), (Ca, Zr, Mo), (Cd, Co, Cr), (Cd, Co, Mn), (Cd, Co, Mo), (Cd, Cr, Co), (Cd, Cr, Mn), (Cd, Cr, Mo), (Cd, Cr, Nb), (Cd, Cr, Rh), (Cd, Cr, Ru), (Cd, Cr, V), (Cd, Fe, Cr), (Cd, Fe, Mn), (Cd

, Fe, Mo) , (Cd, Fe, Nb) , (Cd, Fe, V) , (Cd, Mn, V) , (Cd, Ni, V) , (Cd, Rh, Cr) , (Cd, Ti, Mo) , (Cd, Ti, Nb) , (Cd, Zr, Nb) , (Co, Cr, Ni) , (Cu, Ti, Nb) , (Cu, Ti, Nb) , (K, Co, Cr) , (K, Co, Cr) , (K, Co, Mn) , (K, Co, Mo) , (K, Co, Mo) , (K, Cr, Mn) , (K, Cr, Mo) , (K, Cr, V) , (K, Mn, Cr) , (K, Mn, Mo) , (K, Mo, Mn) , (K, Nb, Mo) , (K, Pd, Mo) , (K, Pd, Mo) , (K, Rh, Cr) , (K, Rh, Mn) , (K, Ru, Cr) , (K, Ru, Mn) , (K, Ru, V) , (K, Ti, Nb) , (K, Ti, Nb) , (K, V, Cr) , (K, V, Mn) , (K, V, Mo) , (Mg, Co, Cr) , (Mg, Co, Mo) , (Mg, Cr, Co) , (Mg, Cr, Mn) , (Mg, Cr, Mo) , (Mg, Cr, Nb) , (Mg, Cr, Rh) , (Mg, Cr, Ru) , (Mg, Cr, V) , (Mg, Fe, Cr) , (Mg, Fe, Mn) , (Mg, Fe, Mo) , (Mg, Fe, Nb) , (Mg, Fe, V) , (Mg, Mn, V) , (Mg, Ni, V) , (Mg, Rh, Cr) , (Mg, Ti, Mo) , (Mg, Ti, Nb) , (Mg, Zr, Mo) , (Mg, Zr, Nb) , (Na, Co, Cr) , (Na, Co, Cr) , (Na, Co, Mn) , (Na, Cr, Mn) , (Na, Cr, Mo) , (Na, Cr, V) , (Na, Mn, Cr) , (Na, Mn, Mo) , (Na, Mo, Mn) , (Na, Nb, Mo) , (Na, Pd, Mo) , (Na, Pd, Mo) , (Na, Rh, Cr) , (Na, Rh, Mn) , (Na, Ru, Cr) , (Na, Ru, Mn) , (Na, Ru, V) , (Na, Ti, Mo) , (Na, Ti, Nb) , (Na, Ti, Nb) , (Na, V, Cr) , (Na, V, Mn) , (Na, V, Mo) , (Pd, Cr, Ni) , (Pd, Fe, Ni) , (Sc, Cr, Fe) , (Sc, Ti, Cr) , (Sc, Ti, Fe) , (Sc, Ti, Zr) , (Sn, Co, Cr) , (Sn, Co, Mo) , (Sn, Co, Nb) , (Sn, Co, Nb) , (Sn, Co, Pd) , (Sn, Co, Ti) , (Sn, Co, V) , (Sn, Co, V) , (Sn, Cr, Co) , (Sn, Cr, Mn) , (Sn, Cr, Mo) , (Sn, Cr, Nb) , (Sn, Cr, Ni) , (Sn, Cr, Pd) , (Sn, Cr, Rh) , (Sn, Cr, Ti) , (Sn, Cr, V) , (Sn, Cr, Zr) , (Sn, Fe, Co) , (Sn, Fe, Cr) , (Sn, Fe, Mn) , (Sn, Fe, Mo) , (Sn, Fe, Nb) , (Sn, Fe, Ni) , (Sn, Fe, Pd) , (Sn, Fe, Ru) , (Sn, Fe, S) , (Sn, Fe, Se) , (Sn, Fe, Ti) , (Sn, Fe, V) , (Sn, Fe, V) , (Sn, Fe

, Zr), (Sn, Mn, Nb), (Sn, Mn, V), (Sn, Ni, Nb), (Sn, Ni, V), (Sn, Pd, V), (Sn, Rh, Cr), (Sn, Rh, Mo), (Sn, Rh, Nb), (Sn, Sb, Nb), (Sn, Sc, Nb), (Sn, Sc, Zr), (Sn, Ti, Co), (Sn, Ti, Cr), (Sn, Ti, Mn), (Sn, Ti, Mo), (Sn, Ti, Nb), (Sn, Ti, Ni), (Sn, Ti, Te), (Sn, Ti, V), (Sn, Ti, Zr), (Sn, Y, Nb), (Sn, Zr, Co), (Sn, Zr, Cr), (Sn, Zr, Mn), (Sn, Zr, Nb), (Sn, Zr, Ti), (Sn, Zr, V), (Sr, Co, Cr), (Sr, Co, Mn), (Sr, Co, Mo), (Sr, Co, Nb), (Sr, Co, V), (Sr, Cr, Co), (Sr, Cr, Mn), (Sr, Cr, Mo), (Sr, Cr, Nb), (Sr, Cr, Rh), (Sr, Cr, Ru), (Sr, Cr, V), (Sr, Fe, Cr), (Sr, Fe, Mn), (Sr, Fe, Mo), (Sr, Fe, Nb), (Sr, Fe, V), (Sr, Mn, V), (Sr, Rh, Cr), (Sr, Ti, Mo), (Ti, Cr, Co), (Ti, Fe, Co), (Y, Cr, Fe), (Y, Ti, Cr), (Y, Ti, Fe), (Zn, Co, Cr), (Zn, Cr, Co), (Zn, Cr, Mn), (Zn, Cr, Mo), (Zn, Cr, Nb), (Zn, Cr, Rh), (Zn, Cr, Ru), (Zn, Cr, V), (Zn, Fe, Cr), (Zn, Fe, Mn), (Zn, Fe, Mo), (Zn, Fe, Nb), (Zn, Fe, V), (Zn, Mn, V), (Zn, Ni, V), (Zn, Rh, Cr), (Zn, Ti, Mo), (Zn, Ti, Nb), (Zn, Zr, Mo), (Zn, Zr, Nb), (Zr, Cr, Co), (Zr, Cr, Rh), (Zr, Fe, Co)。

[0146] 计算结果显示, 以上结构的六边形的结构基元, 应用于锂离子电池层状正极材料都具有实施例一相当的功能和效果。

[0147] 以上内容是结合具体的实施方式对本申请所作的进一步详细说明, 不能认定本申请的具体实施只局限于这些说明。对于本申请所属技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本申请构思的前提下, 还可以做出若干简单推演或替换。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种二次离子电池层状正极材料，其特征在于：所述二次离子电池层状正极材料由过渡金属层和锂层组成，或者由过渡金属层和钠层组成；
- 所述过渡金属层中含有至少一种六边形的结构基元，所述六边形的结构基元是以一个 AO_6 八面体为中心，周边排布六个 BO_6 八面体，且六个B离子排布成以A离子为中心的六边形结构；
- 其中，A为空位或不带自旋电子的离子，六个 BO_6 八面体中的B为相同或不相同的带自旋电子的离子。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的二次离子电池层状正极材料，其特征在于：所述不带自旋电子的离子选自Li、Na、K、Mg、Al、As、Sb、Bi、Ti、V、Fe、Co、Cu、Zn、Zr和Nb的至少一种；
- 所述带自旋电子的离子选自Co、Ni、Mn、Fe、V、Ru、Cu和Cr的至少一种；
- 优选的，所述过渡金属层内只含有一种六边形的结构基元，即一个过渡金属层内所有结构基元的 AO_6 八面体相同，且各结构基元的六个 BO_6 八面体相同；
- 优选的，所述过渡金属层内含有多种六边形的结构基元，即一个过渡金属层内含有多种 AO_6 八面体和/或多种 BO_6 八面体形成的六边形的结构基元；
- 优选的，所述过渡金属层全部由六边形的结构基元形成，或者由六边形的结构基元掺杂 AO_6 八面体、 BO_6 八面体、Ti和Zr中的至少一种形成的其它多边形结构基元混排形成；
- 优选的，所述二次离子电池层状正极材料由多层过渡金属层与锂层交替组成，其中，各层过渡金属层相同或不相同；优选的，过渡金属层与锂层的堆积方式为最密堆积或错层堆积；
- 优选的，所述二次离子电池层状正极材料由多层过渡金属层与钠层交替组成，其中，各层过渡金属层相同或不相同；优选的，过渡金属层

与钠层的堆积方式为最密堆积或错层堆积。

[权利要求 3] 根据权利要求1所述的二次离子电池层状正极材料，其特征在于：所述锂层中还掺杂有Ni、Mn、Fe、Na、Mg、Al、K、Ca和Ti元素中的至少一种；所述钠层中还掺杂有Li、Ni、Mn、Fe、Mg、Al、K、Ca和Ti元素中的至少一种。

[权利要求 4] 根据权利要求1-3任一项所述的二次离子电池层状正极材料，其特征在于：所述二次离子电池层状正极材料中，六边形的结构基元中 AO_6 八面体中的A全为Li或全为空位，六个 BO_6 八面体中的B全为Mn；优选的，所述过渡金属层全部由 LiO_6 八面体与六个 MnO_6 形成的Li-6Mn结构基元组成，其中，部分Li-6Mn结构基元可以呈脱锂状态；或者过渡金属层由Li-6Mn结构基元掺杂 LiO_6 八面体和/或 MnO_6 八面体形成的其它多边形结构基元混排形成；优选的，所述二次离子电池层状正极材料中，过渡金属层与锂层的堆积方式为最密堆积或错层堆积；优选的，所述错层堆积包含孪晶晶界或为O1、O2、O3堆积方式中的至少一种。

[权利要求 5] 根据权利要求1-3任一项所述的二次离子电池层状正极材料，其特征在于：所述二次离子电池层状正极材料由多层过渡金属层与锂层交替组成，其中至少一层过渡金属层的六边形的结构基元中 AO_6 八面体中的A全为Li、Mg或空位，六个 BO_6 八面体中的B全为Mn；并且，还有至少一层过渡金属层的六边形的结构基元中 AO_6 八面体中的A为Li、Mg、Al、Sb、Bi、Ti、V、Fe、Cu和Zn中的至少一种或部分空位，六个 BO_6 八面体中的B为Ni、Fe、Mn、Co和V中的至少一种；优选的，所述二次离子电池层状正极材料中，多层过渡金属层与锂层交替的堆积方式为最密堆积或错层堆积；优选的，所述错层堆积包含孪晶晶界或以O1、O2、O3堆积方式中选取至少一种的堆积方式。

- [权利要求 6] 根据权利要求1-3任一项所述的二次离子电池层状正极材料，其特征在于：所述二次离子电池层状正极材料中，至少一层过渡金属层的六边形的结构基元中 AO_6 八面体中的A为Li、Na、Mg、Al、Zn、Ti和空位中的至少一种，六个 BO_6 八面体中的B为Ni、Fe、Mn、Co、Cu和V中的至少一种；
- 优选的，所述二次离子电池层状正极材料由多层过渡金属层与钠层交替组成，其堆积方式为最密堆积或错层堆积，所述错层堆积包含孪晶晶界或为P2、P3、O1、O2、O3堆积方式中的至少一种；
- 优选的，所述二次离子电池层状正极材料的分子式为： $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{Fe}_c\text{Mn}_d\text{Ti}_e\text{O}_2$ ，其中 $0.6 \leq a \leq 0.8$ ， $0.05 \leq b \leq 0.2$ ， $0.3 \leq c \leq 0.5$ ， $0.3 \leq d \leq 0.5$ ， $0.05 \leq e \leq 0.2$ 。
- [权利要求 7] 根据权利要求1-6任一项所述的二次离子电池层状正极材料的制备方法，其特征在于：包括采用共沉淀法、固相法、溶胶凝胶法、微波水热法、水热法、离子交换法和超临界合成法中的至少一种制备层状正极材料；各种方法中，包括一次或多次烧结，烧结的温度为300-1200摄氏度。
- [权利要求 8] 一种对权利要求1-6任一项所述的二次离子电池层状正极材料进行一次颗粒纳米化、二次颗粒制备与改性、表面元素掺杂或表面包覆改性形成的材料；
- 优选的，所述一次颗粒纳米化，包括将所述层状离子电池正极材料制备成颗粒粒径为10nm-500nm的纳米材料；
- 优选的，所述二次颗粒制备与改性，包括将所述层状离子电池正极材料与导电颗粒、导电纳米管、导电纳米薄膜或导电高分子混合成为紧密堆积的二次颗粒；优选的，所述二次颗粒为球形或类球形；
- 优选的，所述表面元素掺杂，包括将金属元素和/或非金属元素掺杂在所述层状离子电池正极材料的颗粒表面，所述金属元素选自Ti、Zr和Nb中的至少一种，所述非金属元素为F和/或P；

优选的，所述表面包覆改性，包括将氧化物或碳包覆在所述层状离子电池正极材料的颗粒表面，或通过在电解液或固态电解质中添加分子和/或离子在电化学诱导下实现定向的界面反应进行原位界面保护；
优选的，所述氧化物包括氧化铝、钛酸锂、氧化锆、氧化钛和磷酸锂中的至少一种。

[权利要求 9] 一种二次电池，其特征在于：所述二次电池为采用权利要求1-6任一项所述的二次离子电池层状正极材料的锂离子二次电池或钠离子二次电池；具体的，将权利要求1-6任一项所述的二次离子电池层状正极材料与粘接剂和导电剂混合，制成极片，用于制备锂离子二次电池或钠离子二次电池；
优选的，所述粘接剂为PVDF，所述导电剂为乙炔黑和/或super P；
优选的，极片组装成二次电池的类型为软包电池、叠层电池或卷绕电池。

[权利要求 10] 根据权利要求9所述的二次电池在储能、3C电子产品或新能源电动汽车中的应用；
优选的，所述3C电子产品包括手机、笔记本电脑和平板电脑。

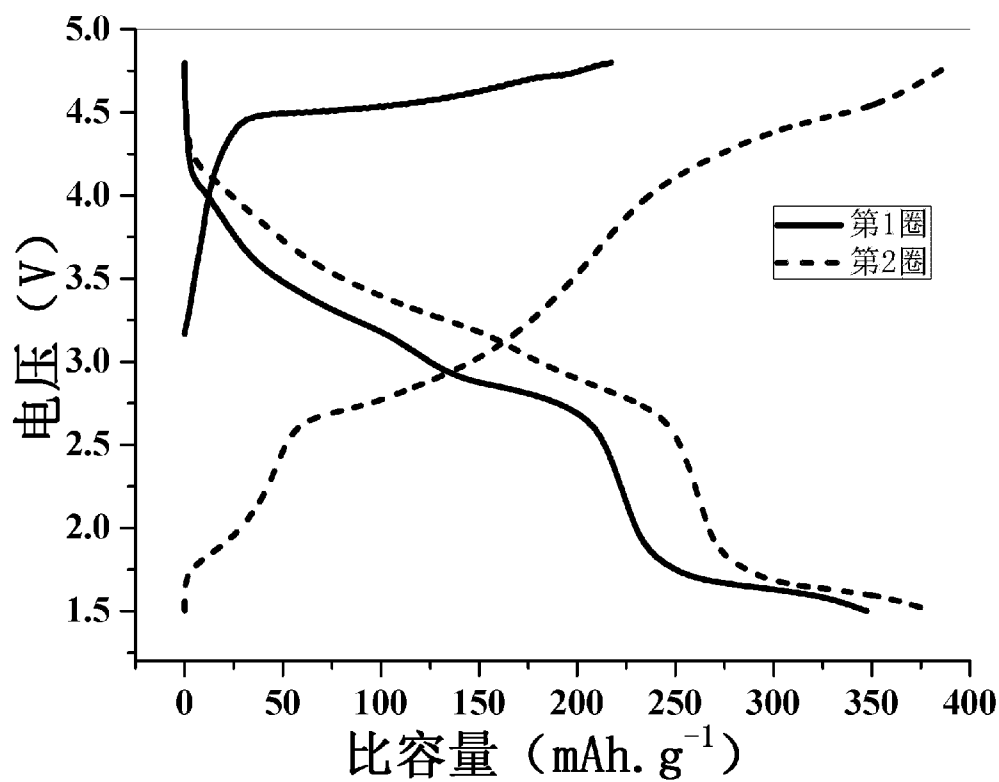


图 1

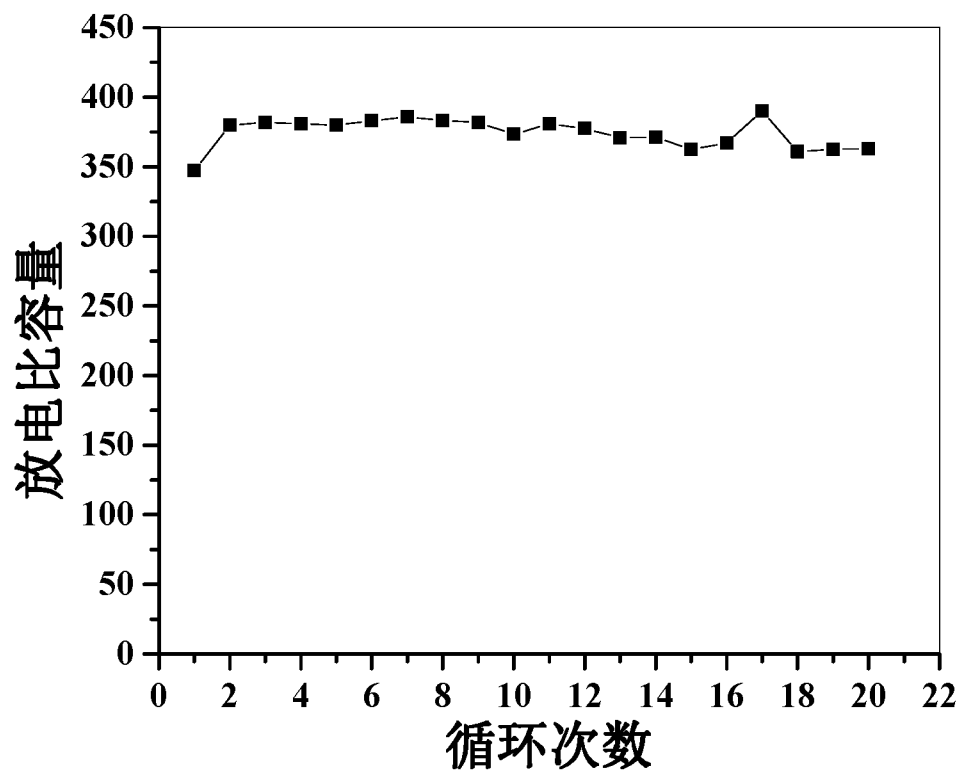


图 2

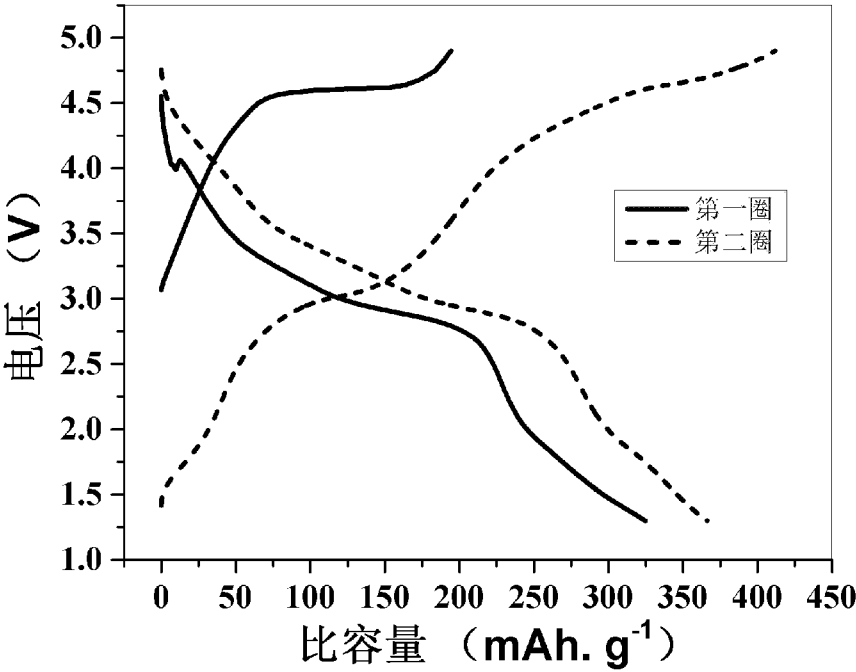


图 3

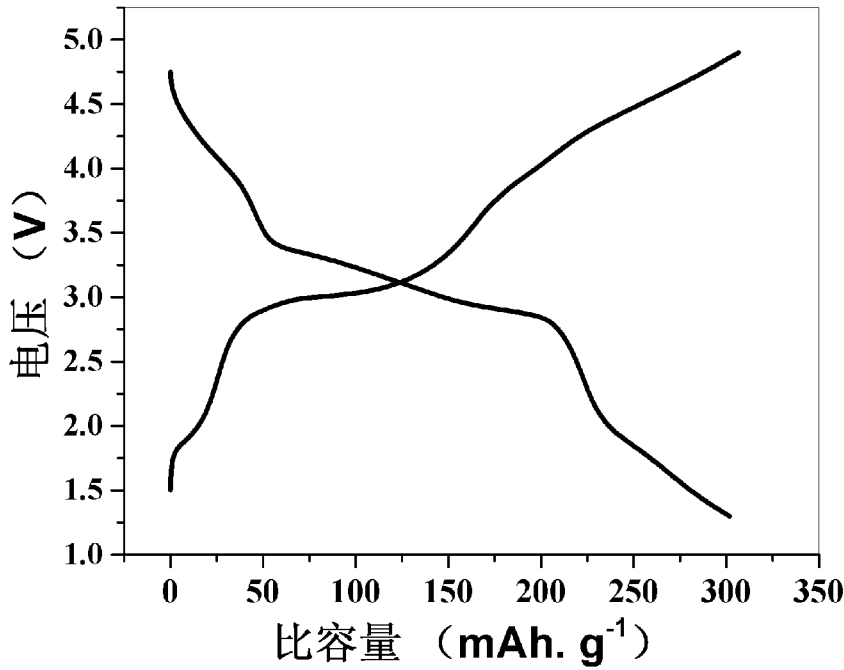


图 4

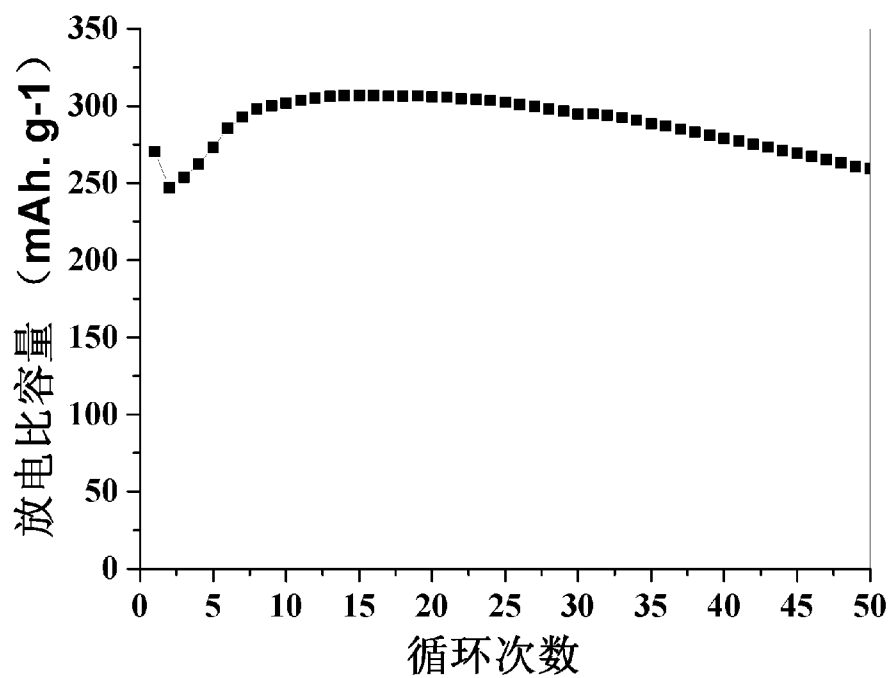


图 5

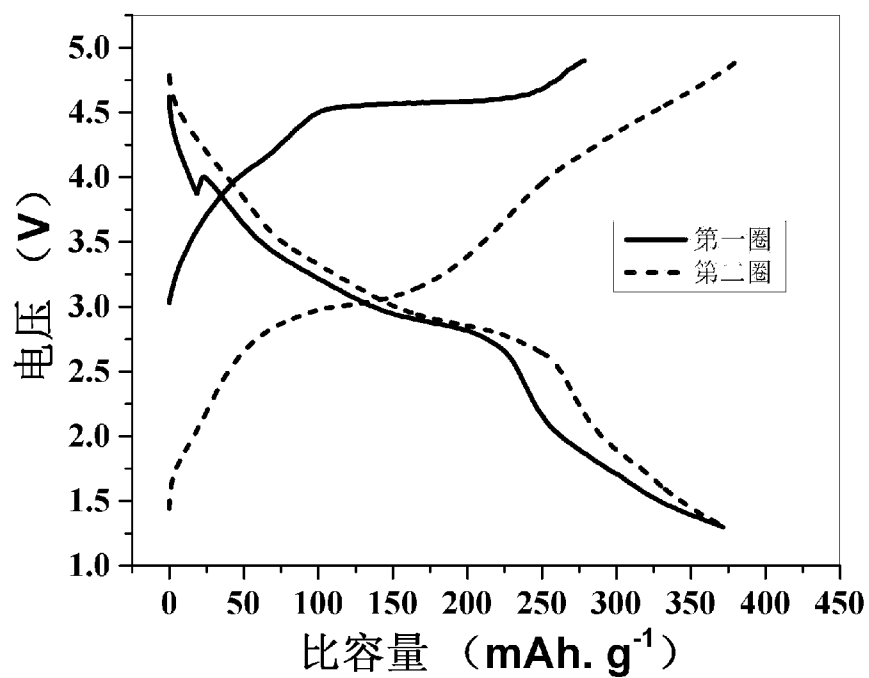


图 6

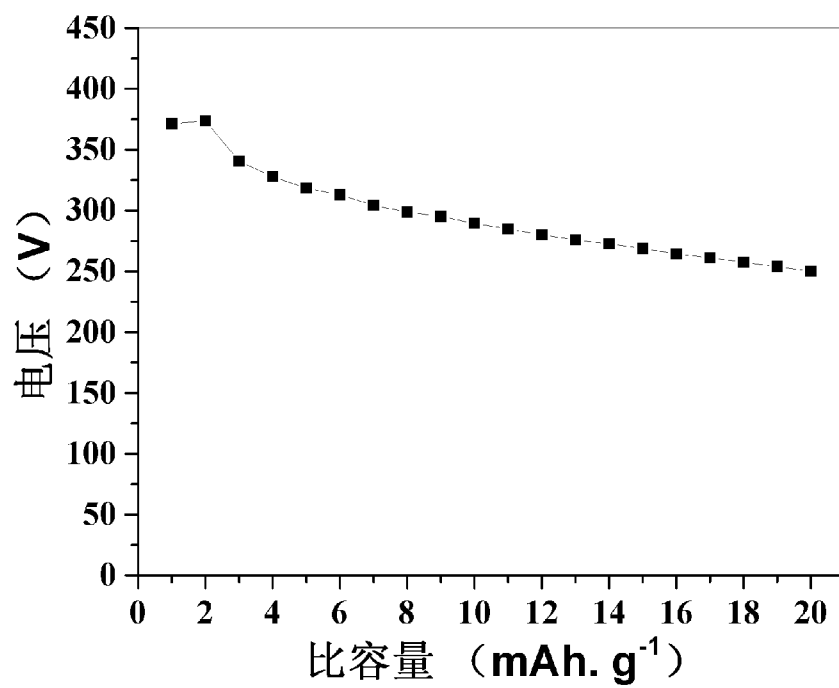


图 7

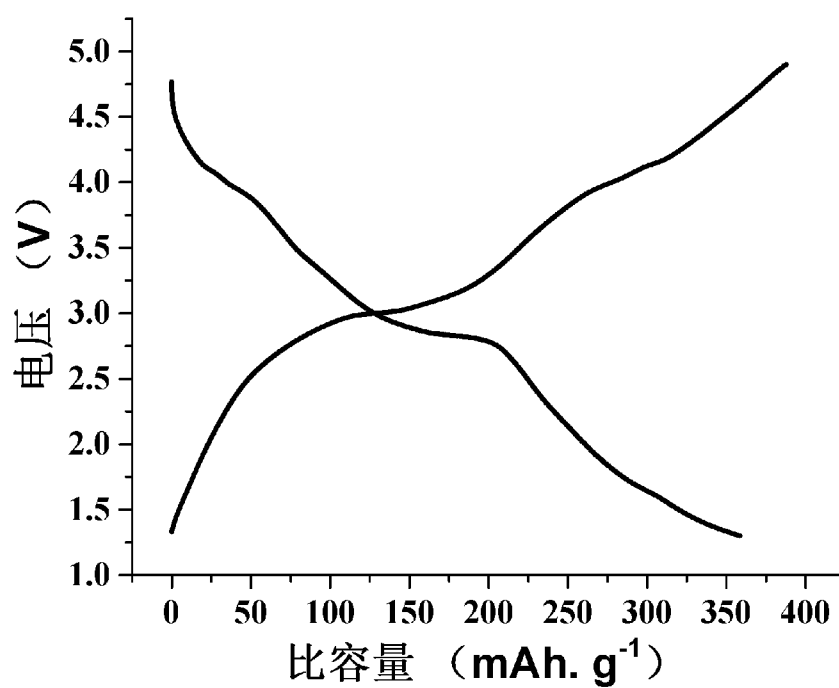


图 8

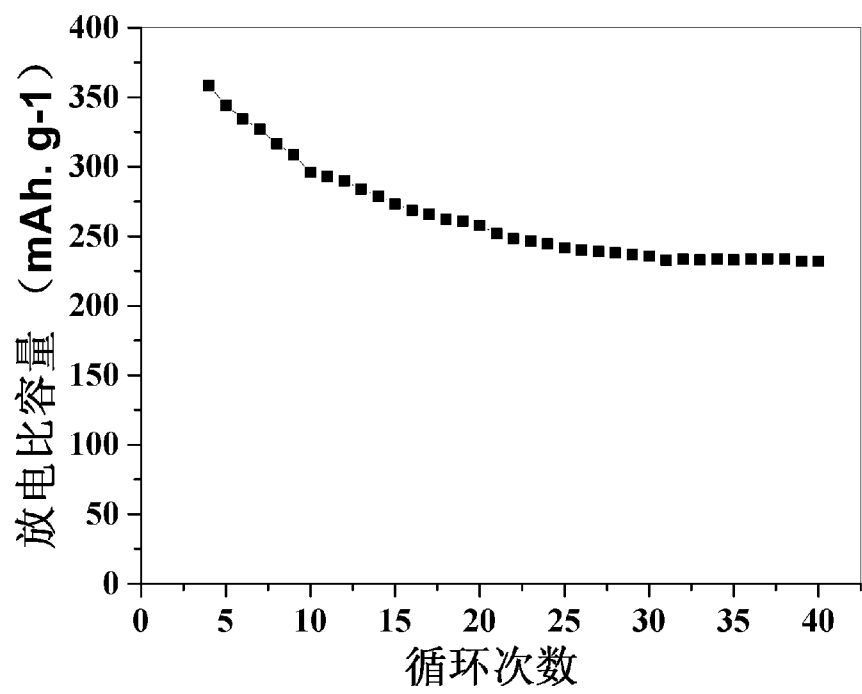


图 9

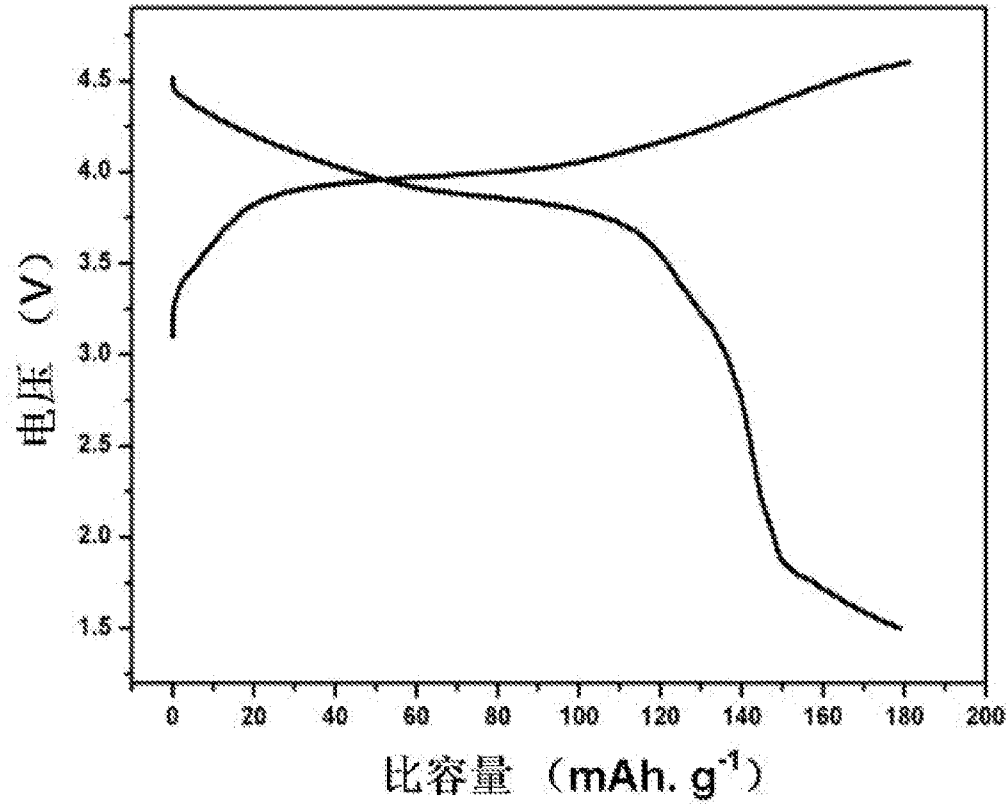


图 10

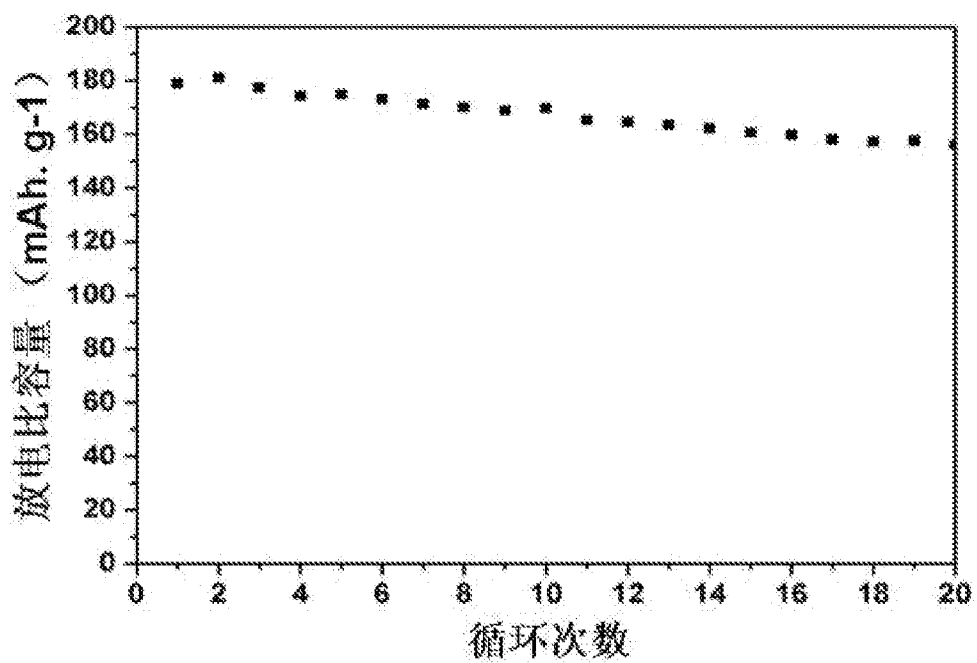


图 11

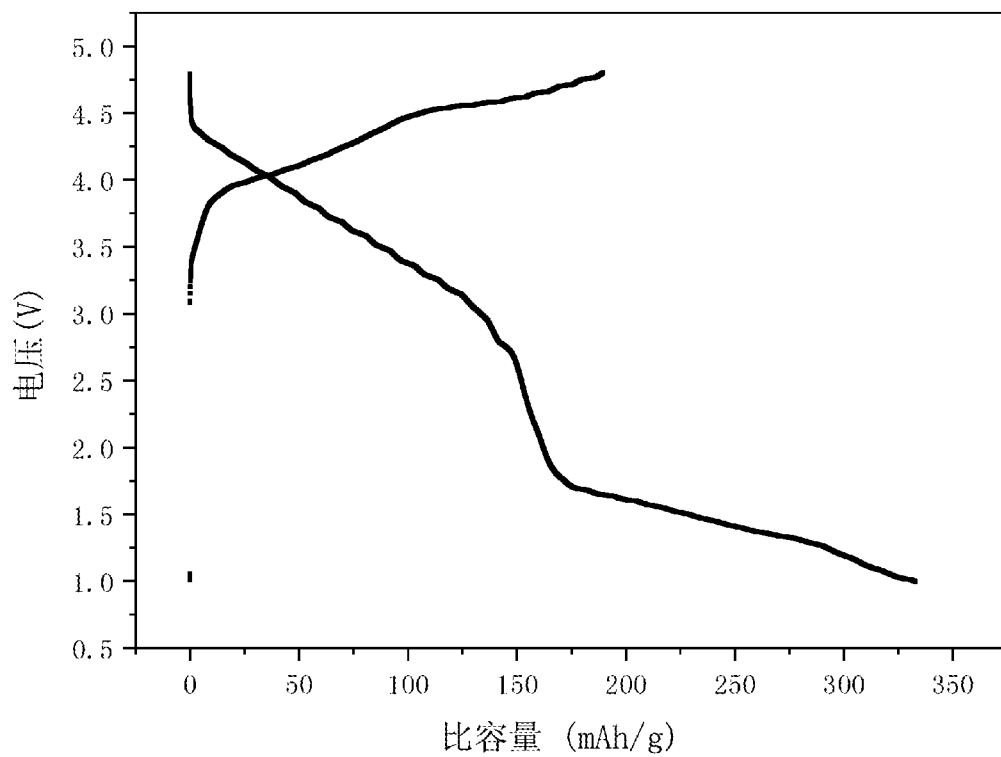


图 12

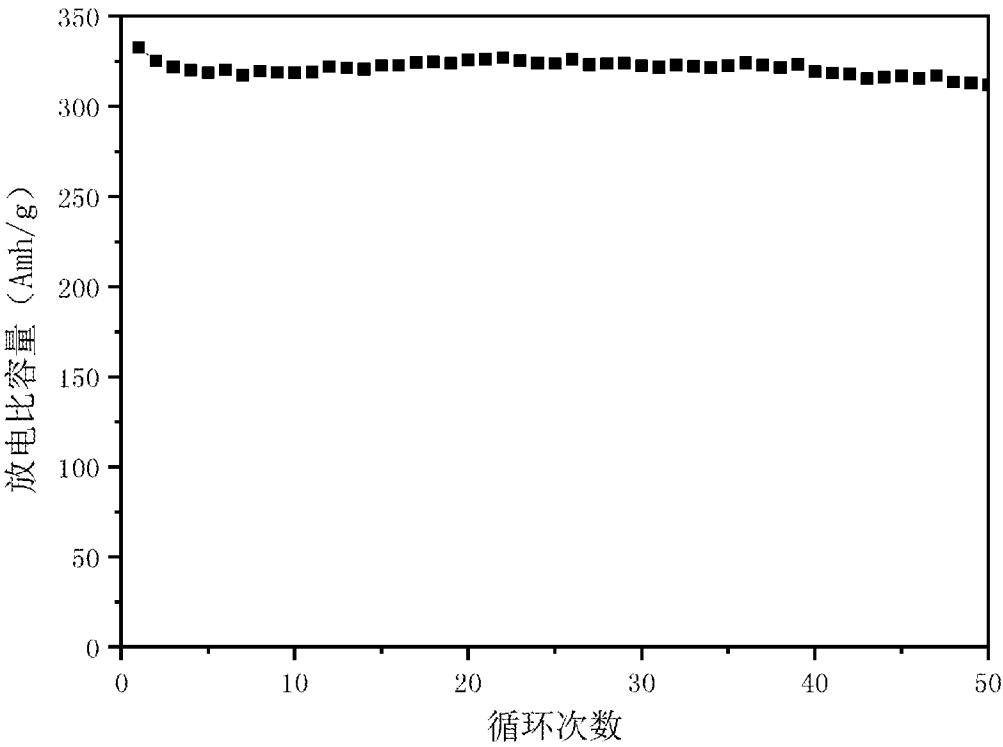


图 13

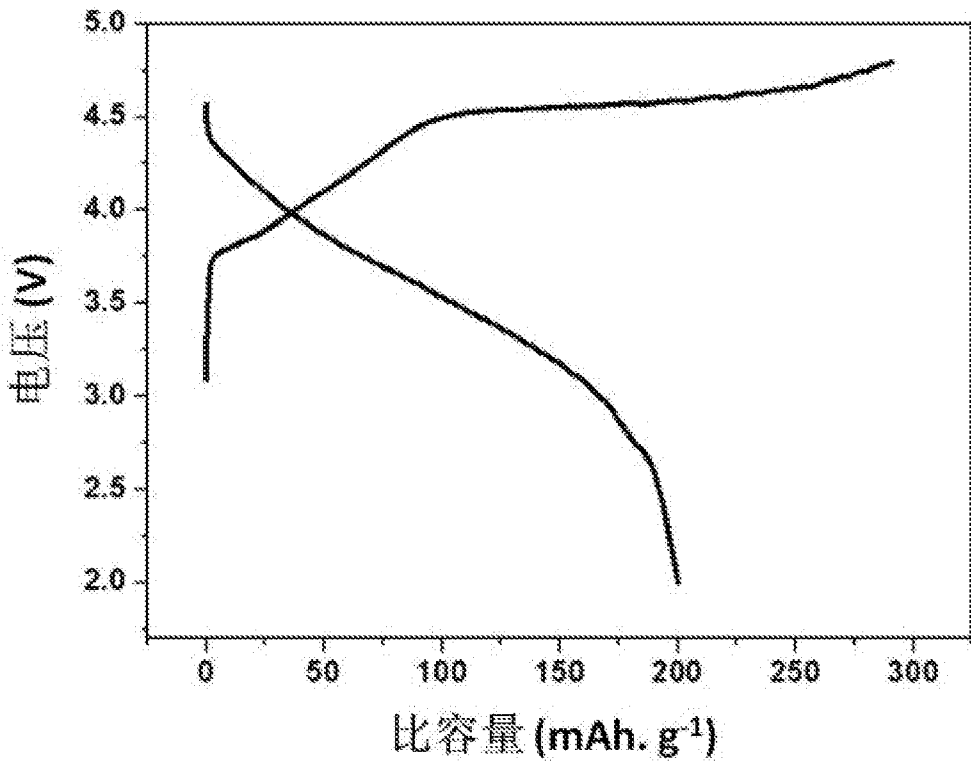


图 14

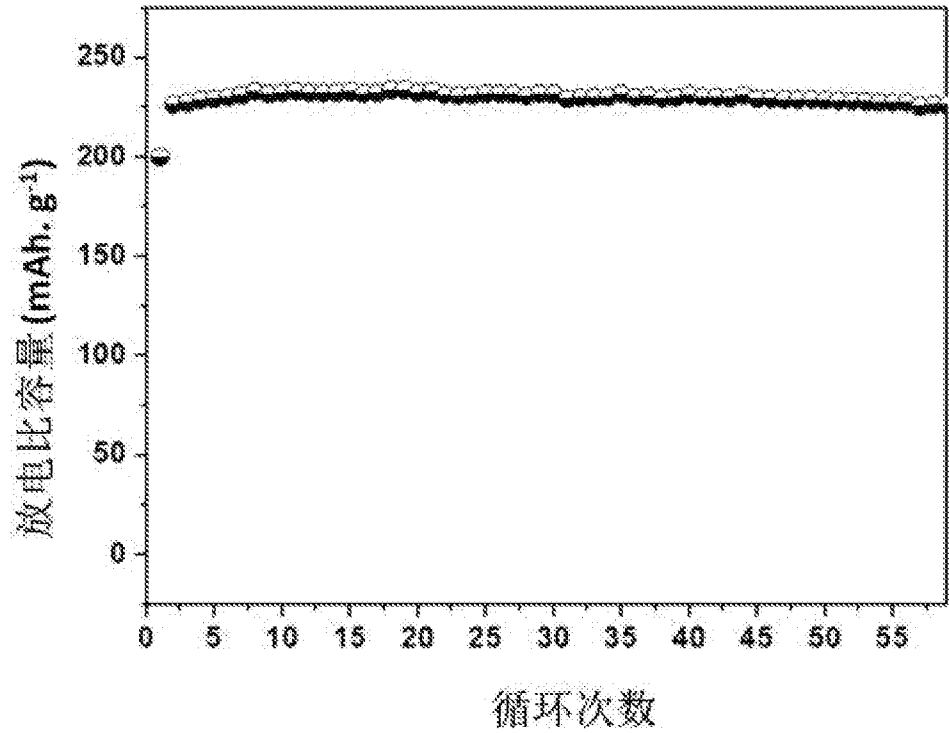


图 15

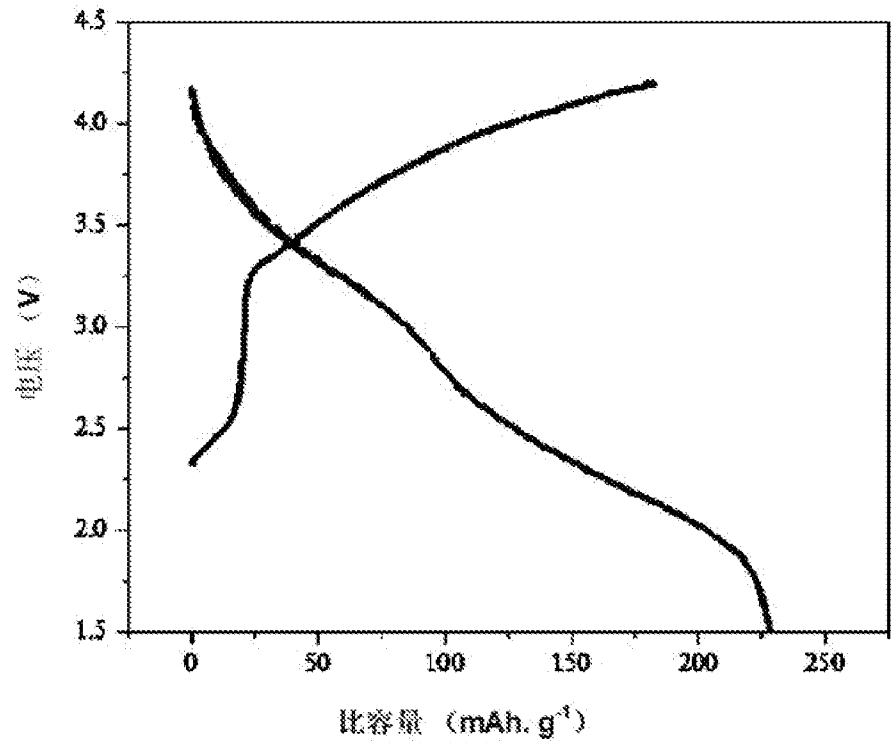


图 16

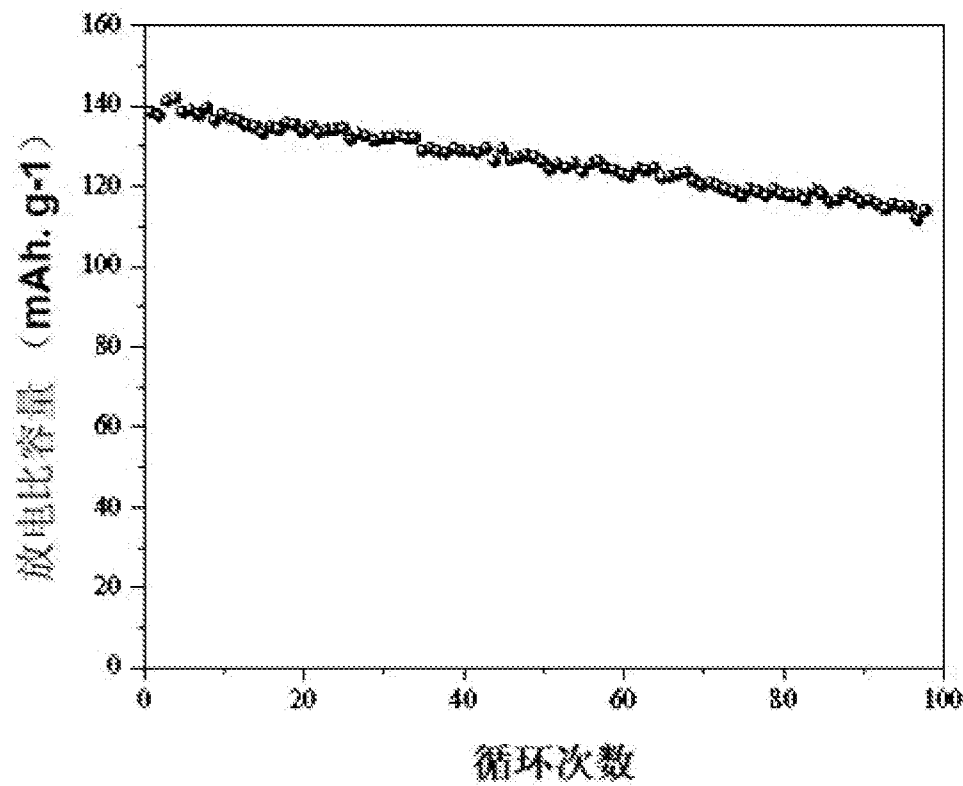


图 17

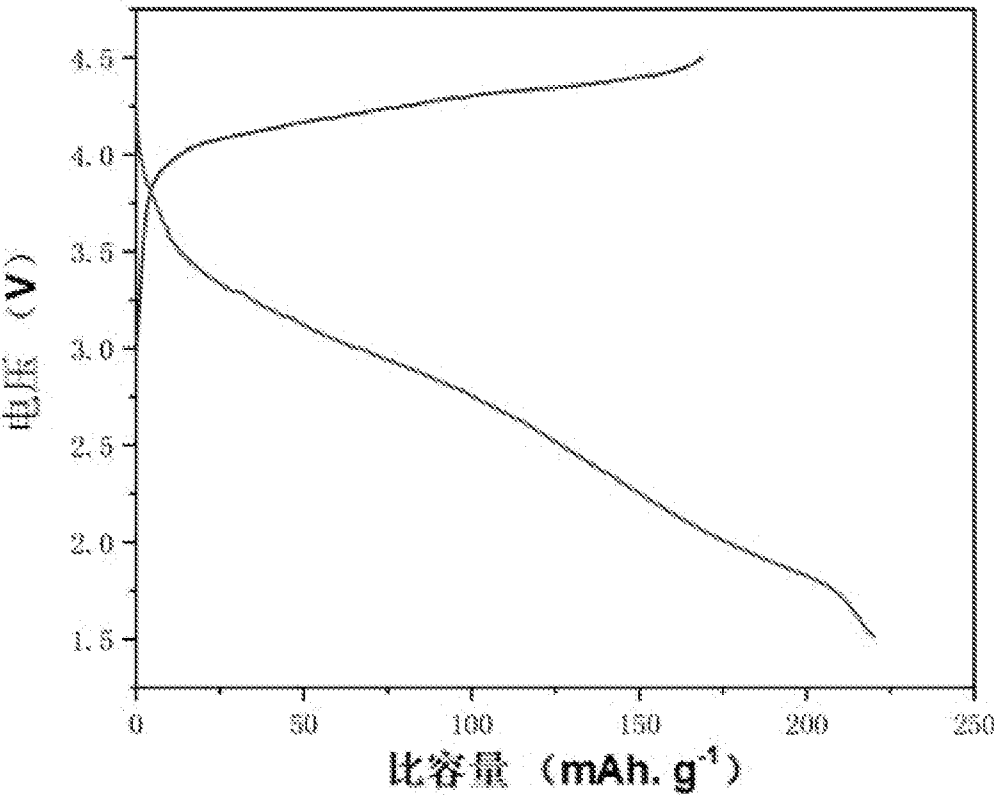


图 18

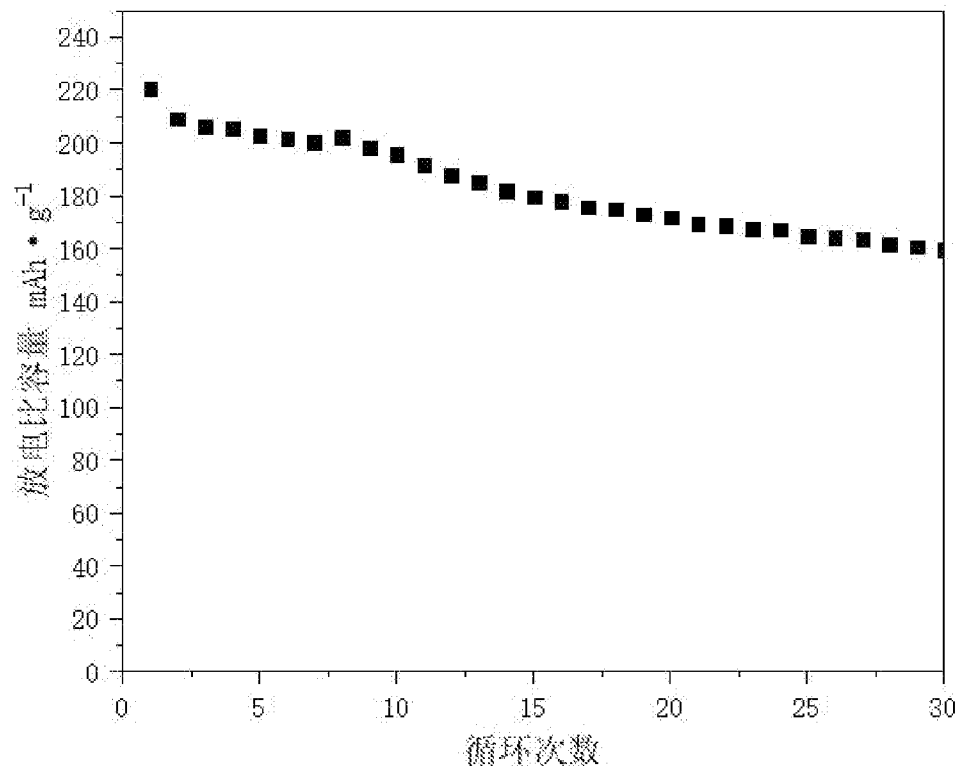


图 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2019/105750

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/505(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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: 八面体, 六边形, 六方, 超晶, octahedron, hexagon, LiO6, MnO6, super, crystal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102368547 A (DONGGUAN AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED et al.) 07 March 2012 (2012-03-07) description, paragraphs 2 and 5-55, and figure 3	1-10
X	CN 103232069 A (JIANGSU COBALT NICKEL METAL CO., LTD. et al.) 07 August 2013 (2013-08-07) description, paragraphs 4 and 22-24	1-10
X	CN 102244236 A (BEIJING INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 16 November 2011 (2011-11-16) description, paragraph 26, and figure 1	1-10
A	CN 1356737 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 03 July 2002 (2002-07-03) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“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

27 November 2019

Date of mailing of the international search report

11 December 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2019/105750

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102368547	A	07 March 2012	CN	102368547	B	25 May 2016
CN	103232069	A	07 August 2013	None			
CN	102244236	A	16 November 2011	None			
CN	1356737	A	03 July 2002	EP	1207575	A2	22 May 2002
				US	2002086210	A1	04 July 2002
				JP	2002151076	A	24 May 2002
				US	6893776	B2	17 May 2005
				CN	1218417	C	07 September 2005
				JP	5034136	B2	26 September 2012
				JP	2012084552	A	26 April 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2019/105750

A. 主题的分类

H01M 4/505 (2010.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT;WPI;EPDOC;CNKI:八面体, 六边形, 六方, 超晶, octahedron, hexagon, LiO6, MnO6, super, crystal

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 102368547 A (东莞新能源科技有限公司 等) 2012年 3月 7日 (2012 - 03 - 07) 说明书第2, 5-55段、图3	1-10
X	CN 103232069 A (江苏凯力克钴业股份有限公司 等) 2013年 8月 7日 (2013 - 08 - 07) 说明书第4, 22-24段	1-10
X	CN 102244236 A (北京理工大学) 2011年 11月 16日 (2011 - 11 - 16) 说明书第26段、图1	1-10
A	CN 1356737 A (日本电池株式会社) 2002年 7月 3日 (2002 - 07 - 03) 全文	1-10



其余文件在C栏的续页中列出。



见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2019年 11月 27日

国际检索报告邮寄日期

2019年 12月 11日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

传真号 (86-10)62019451

授权官员

熊跃

电话号码 86-(10)-53961275

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2019/105750

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	102368547	A	2012年 3月 7日	CN 102368547 B	2016年 5月 25日
CN	103232069	A	2013年 8月 7日	无	
CN	102244236	A	2011年 11月 16日	无	
CN	1356737	A	2002年 7月 3日	EP 1207575 A2	2002年 5月 22日
				US 2002086210 A1	2002年 7月 4日
				JP 2002151076 A	2002年 5月 24日
				US 6893776 B2	2005年 5月 17日
				CN 1218417 C	2005年 9月 7日
				JP 5034136 B2	2012年 9月 26日
				JP 2012084552 A	2012年 4月 26日