

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024 年 12 月 19 日 (19.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/255339 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) **H01M 4/131** (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01) **H01M 10/0525** (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2024/080523

(22) 国际申请日: 2024 年 3 月 7 日 (07.03.2024)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310709284.0 2023年6月14日 (14.06.2023) CN

(71) 申请人: 珠海冠宇电池股份有限公司 (**ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.**) [CN/CN]; 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。

(72) 发明人: 曾家江 (**ZENG, Jiajiang**); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。李素丽 (**LI, Suli**); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。夏定国 (**XIA, Dingguo**); 中国广东省珠海市斗门区井岸镇珠峰大道 209 号, Guangdong 519180 (CN)。

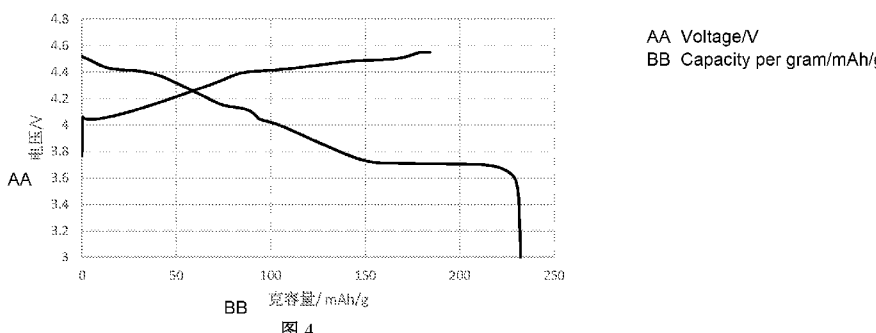
(74) 代理人: 北京同立钧成知识产权代理有限公司 (**LEADER PATENT & TRADEMARK FIRM**); 中国北京市海淀区西直门北大街 32 号枫蓝国际 A 座 8F-6, Beijing 100082 (CN)。

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

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

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE SHEET, AND LITHIUM-ION BATTERY

(54) 发明名称: 一种正极活性材料、正极片及锂离子电池



(57) **Abstract:** A positive electrode active material, a positive electrode sheet, and a lithium-ion battery. The positive electrode active material comprises a matrix and a coating layer covering at least part of the surface of the matrix. The matrix comprises a lithium metal oxide, and the lithium metal oxide is a $Cmca$ space group of a cubic crystal system and has a 002 peak with a 2θ of 17.9° to 18.1° and a 131 peak with a 2θ of 67.0° to 67.5° . The coating layer comprises selenium. The positive electrode active material is conducive to improving the specific capacity and cycle performance of a battery.

(57) 摘要: 一种正极活性材料、正极片及锂离子电池, 该正极活性材料包括基体和在基体至少部分表面的包覆层; 基体包括锂金属氧化物, 锂金属氧化物为立方晶系的 $Cmca$ 空间群, 且具有 2θ 为 $17.9^\circ \sim 18.1^\circ$ 的 002 峰, 以及 2θ 为 $67.0^\circ \sim 67.5^\circ$ 的 131 峰; 包覆层包括硒元素。该正极活性材料有助于提升电池的比容量以及循环性能。

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))。

一种正极活性材料、正极片及锂离子电池

本申请要求于 2023 年 06 月 14 日提交中国专利局、申请号为 202310709284.0、申请名称为“一种正极活性材料、正极片及锂离子电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及一种极片材料，尤其涉及一种正极活性材料、正极片及锂离子电池，属于二次电池技术领域。

背景技术

随着锂离子电池技术的发展和进步，对其容量提出了越来越高的要求。在锂离子电池的组成中，正极活性材料容量的高低，对锂离子电池的容量起着至关重要的作用。

为了提高锂离子电池的容量，目前最常用的方法就是提高其充放电电压。但是随着电压的提高，正极活性材料会出现晶体结构坍塌的现象，进而导致电池出现容量快速衰减和循环性能大幅降低等一系列问题。

因此，开发出一种具有高比容量、循环性能优异的锂离子电池正极活性材料是本领域亟待解决的技术问题。

发明内容

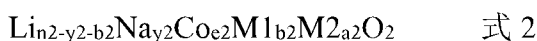
本申请提供一种正极活性材料，通过该正极活性材料表面包覆含有 Se 元素，将该正极活性材料应用于锂离子电池后，能够使锂离子电池同时兼具优异的比容量和循环稳定性，尤其适用于高压环境。

本申请提供一种正极片，该正极片包括上述正极活性材料，因此有助于提升电池的克容量和循环性能。

本申请还提供一种锂离子电池，该锂离子电池包括上述正极活性材料或正极片，因此该锂离子电池在克容量和循环性能方面具有优异表现。

本申请提供一种正极活性材料，所述正极活性材料包括基体和覆盖在所述基体至少部分表面的包覆层；

其中，所述基体包括式 1 和/或式 2 所示的锂金属氧化物，所述包覆层包括硒元素：



式 1 中， $0.6 \leq n1 \leq 1.0$ ， $0 < y1 \leq 0.05$ ， $0.8 \leq e1 \leq 1.03$ ， $0 \leq a1 \leq 0.1$ ， $0 < b1 \leq 0.1$ ， $0 < b1/1-a1-b1 < 0.1$ ；式 2 中， $0.6 \leq n2 \leq 1.0$ ， $0 < y2 \leq 0.05$ ， $0.8 \leq e2 \leq 1.03$ ， $0 \leq a2 \leq 0.1$ ， $0 < b2 \leq 0.02$ ；

式 1 和式 2 中, M1 选自 Te、W、Al、B、P、Se、Ti、La、Zr 以及 K 中的至少一种; M2 为不同于 M1 的掺杂元素;

所述锂金属氧化物为立方晶系的 Cmca 空间群, 且具有 2θ 为 $17.9^{\circ}\sim 18.1^{\circ}$ 的 002 峰, 以及 2θ 为 $67.0^{\circ}\sim 67.5^{\circ}$ 的 131 峰。

5 如上所述的正极活性材料, 其中, 所述包覆层按照远离所述基体的方向包括第一包覆层和第二包覆层; 所述第一包覆层包括金属化合物和所述硒元素中的至少一种, 所述第二包覆层包括金属化合物和所述硒元素中的至少一种;

优选地, 所述第一包覆层和第二包覆层的组成不同。

10 如上所述的正极活性材料, 其中, 所述第一包覆层包括金属化合物, 所述第二包覆层包括硒元素; 或,

所述第一包覆层包括硒元素, 所述第二包覆层包括金属化合物。

如上所述的正极活性材料, 其中, 含所述硒元素的包覆层为硒单质层或硒-金属合金层。

如上所述的正极活性材料, 其中, 硒元素在所述正极活性材料中的质量百分含量小于 5000ppm。

15 如上所述的正极活性材料, 其中, 所述金属化合物包括含锂氧化物、含铝氧化物、含镁氧化物、含锆氧化物、含钛氧化物中的至少一种。

如上所述的正极活性材料, 其中, 所述含锂氧化物的锂离子电导率大于或等于 1×10^{-3} S/cm; 和/或,

所述含锂氧化物包括 LATP、LLTO、LLZO、 Li_3BO_3 、 Li_3PO_4 中的至少一种。

20 如上所述的正极活性材料, 其中, 所述第一包覆层的厚度不大于 20nm; 和/或, 所述第二包覆层的厚度不大于 100nm。

如上所述的正极活性材料, 其中, 所述基体的 D_{v50} 为 $12\sim 18\mu\text{m}$; 和/或, M2 包括 Mg、Ti、Mn、Al、Te、W、Ni、Nb、Zr、La、F、Ce、Sr、Y、K、B 和 P 元素中的至少一种。

25 本申请提供一种正极片, 所述正极片包括上述任一项所述的正极活性材料。

如上所述的正极片, 所述正极片在扣式电池 $\geq 4.55\text{V}$ 的条件下, 正极片克容量 $\geq 225\text{mAh/g}$ 。

本申请还提供一种锂离子电池, 所述锂离子电池包括上述任一项所述的正极活性材料或者正极片。

30 如上所述的锂离子电池, 所述锂离子电池的工作电压大于或等于 4.5V。

如上所述的锂离子电池, 其中, 所述锂离子电池还包括负极片, 所述负极片包括含锂层。

35 本申请的正极活性材料具有特殊的晶相结构、化学组成以及 Se 包覆结构, 其在应用于锂离子电池中后, 电池的循环性能和克容量得到显著提升, 即使在 4.5V 及以上的高压条件下, 正极活性材料不会发生由于耐压性差而出现结构坍塌的问题, 该良好的结构稳定性能能够保证更多锂离子的脱嵌, 进而表现出优异的锂离子电池的克容量和循环性能。

附图说明

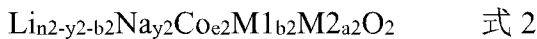
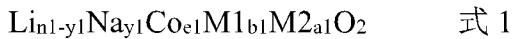
图 1 为本申请锂离子电池中的负极片一实施例的部分结构示意图；
 图 2 为本申请实施例 1 中的中间正极活性材料 1B 的 TEM 图；
 图 3 为本申请实施例 1 的正极活性材料 1C 的 TEM 图；
 图 4 为本申请实施例 1 的正极活性材料组装得到的扣式电池的充放电曲线；
 图 5 为本申请实施例 1 的正极活性材料的 XRD 图；
 图 6 为本申请实施例 6 的正极活性材料的 XRD 图。

具体实施方式

为使本申请的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本申请的实施例，对本申请实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

本申请第一方面提供一种正极活性材料，所述正极活性材料包括基体和覆盖在所述基体至少部分表面的包覆层；

其中，所述基体包括式 1 和/或式 2 所示的锂金属氧化物，所述包覆层包括硒元素；



式 1 中， $0.6 \leq n1 \leq 1.0$ ， $0 < y1 \leq 0.05$ ， $0.8 \leq e1 \leq 1.03$ ， $0 \leq a1 \leq 0.1$ ， $0 < b1 \leq 0.1$ ， $0 < b1/1-a1-b1 < 0.1$ ；式 2 中， $0.6 \leq n2 \leq 1.0$ ， $0 < y2 \leq 0.05$ ， $0.8 \leq e2 \leq 1.03$ ， $0 \leq a2 \leq 0.1$ ， $0 < b2 \leq 0.02$ ；

式 1 和式 2 中，M1 选自 Te、W、Al、B、P、Se、Ti、La、Zr 以及 K 中的至少一种；M2 为不同于 M1 的掺杂元素；

所述锂金属氧化物为立方晶系的 Cmca 空间群，且具有 2θ 为 $17.9^\circ \sim 18.1^\circ$ 的 002 峰，以及 2θ 为 $67.0^\circ \sim 67.5^\circ$ 的 131 峰。

本申请的正极活性材料具有核壳包覆结构，其中，基体作为内核存在且包覆层包覆在基体的至少部分表面。

其中，基体包括式 1 和/或式 2 所示的锂金属氧化物，即锂金属氧化物可以仅包括式 1 所示的化合物，也可以仅包括式 2 所示的化合物，或者可以同时包括式 1 和式 2 所示的化合物。当然，基于式 1 和式 2 的组成，式 1 和式 2 亦可以表示相同的化合物，此外，本申请不限定 M2 的具体选择，可以为本领域常见的掺杂元素，例如可以是 Mg、Ti、Mn、Al、Te、W、Ni、Nb、Zr、La、F、Ce、Sr、Y、K、B 和 P 元素中的至少一种；包覆层包括硒元素。

需要说明的是，式 1 中的 $n1$ 和式 2 中的 $n2$ 均是锂金属氧化物中和元素锂摩尔量相关的参数。详细而言，当上述正极活性材料未经过任何充放电处理时， $0.6 \leq n1 \leq 0.8$ ， $0.6 \leq n2 \leq 0.8$ ；当该正极活性材料应用于锂离子电池中进行充放电处理后，在不同的充放电机理以及充放电节点下， $n1$ 和 $n2$ 会发生变化。示例性地，当将包括正极活性材料的正极片和锂金属负极片组装为电池后进行充放电后，当电池的剩余电量 SOC 为 0（即处于完全放电状态）且放电截止电压为 $3.0 \sim 3.6\text{V}$ 时，锂金属氧化物的 $n1$ 和 $n2$ 的值在 $0.7 \sim 1.0$ 之间。需要

说明的是, n_1 和 n_2 的值的变化的变化是指充放电循环圈数在 10 之内。原因在于, 具有前述晶型结构的式 1 和式 2 所示的锂金属氧化物中具有部分空位, 因此当将其进行充放电应用时, 其空位能够接受来自于锂负极的锂原子, 进而使锂离子的摩尔量相较于充放电应用前得到提升。该特性有助于进一步提升电池的循环性能和比容量。

5 本申请不限定 n_1 和 n_2 的检测方式, 例如, 可以采用电感耦合等离子光谱发生仪(ICP)对正极活性材料进行检测, 或者, 当对正极片中的正极活性材料进行检测时, 对放电后的电池进行拆解并取出正极片, 正极片利用碳酸二甲酯(DMC)浸泡 1-3h 或者 DMC 淋洗后, 干燥房自然晾干后, 置于马弗炉 300~600℃焙烧 2~5h 后活性层从集流体上脱落, 用 200 目过筛后得到待检测粉末, 随后通过 ICP 对待检测粉末中的金属元素进行检测, 计算 n_1 和

10 n_2 。

根据本申请提供的上述方案, 相较于其他正极活性材料, 将包括该锂金属氧化的正极活性材料应用于锂离子电池后, 锂离子电池的比容量和循环性能得到显著提升, 即使在高电压的工作条件下, 锂离子电池的电性能也不会出现劣化。

发明人基于此现象进行分析, 认为可能是: 一方面, 本申请通过设置含有 Se 元素包覆层, 使正极活性材料为包括锂金属氧化物的内核、包覆层覆盖内核的核壳结构, 该包覆层有助于减少或抑制锂金属氧化物和电解液的副反应, 即使当电池在高压环境下工作时, 正极活性材料和电解液之间依旧能够形成稳定的界面, 通过避免正极活性离子中金属离子的过渡溶出以及避免缺液现象而使电池的循环性能得到改善, 同时, 副反应的抑制或减少也能够降低电池内部的产气量, 从而也保证了电池的安全性能; 另一方面, 包覆层中的硒元素具有良好的电子传输性能, 使正极活性材料具有优异的导电性能, 进而提高锂离子电池的放电克容量和循环性能。

15

20

除此之外, 具有上述晶体特征的该锂金属氧化物具有更为完善的层状晶相结构, 得以减少或抑制晶相内部混排现象的发生, 进而能够使锂离子发生顺利的脱嵌, 尤其在高压的充放电过程中展现出多个具有优异放电量的充放电小平台, 保证了高压下的放电和循环稳定性。

25

具体地, 正极活性材料的第一阶段放电容量占比 $C_1/C_0 \geq 9\%$, 第二阶段放电容量占比 $C_2/C_0 \geq 25\%$; 其中, C_0 为包括所述正极活性材料的半电池在 3.0~4.55V 电压下进行放电处理时的放电容量; 所述放电处理中, 所述半电池由初始放电电压放电至 4.4V 时的容量定义为 C_1 , 所述半电池在 3.8V 放电至 3.7V 时放出的容量定义为 C_2 。

需要解释的是, 上述放电容量是在特殊的放电机制下进行的。具体地, 包括正极活性材料的正极片和锂金属负极组成的半电池充电至 SOC 为 100%后 (对充电机制不做特殊限定), 在 3.0~4.55V 下以 0.1C 进行放电处理。其中自 4.55V 以 0.1C 放电至 4.4V 时其释放的电量为 C_1 , 继续放电当从 3.8V 放电至 3.7V 时该降压阶段释放的电量为 C_2 , 继续放电至 3.0V (此时 SOC 为 0) 时其自放电初始释放的全部电量为 C_0 。

30

很明显, 在高压环境下的放电处理中, 第一阶段放电电量占比和第二阶段放电容量占比皆表现优异。因此, 包括本申请锂金属氧化物的正极活性材料耐压性强, 从而能够通过对其进行升压处理而提升电池的比容量。

35

进一步地, 本申请上述包覆层按照远离基体的方向依次包括第一包覆层和第二包覆层, 且第一包覆层包括金属化合物和硒元素中的至少一种, 第二包覆层包括金属化合物和所述

硒元素中的至少一种。

上述双层包覆的设置不仅能够进一步减少或抑制锂金属氧化物和电解液的副反应，对正极活性材料的放电克容量和放电稳定性的提升亦有一定程度的促进。

5 详细而言，第一包覆层的材料和第二包覆层的材料相互独立的包括金属化合物和硒元素中的至少一种，即二者可以相同或者不同，尤其当二者不同时，对于锂离子电池电性能的改善程度更为突出。

在一种具体实施方式中，所述第一包覆层包括金属化合物，所述第二包覆层包括硒元素。即，第一包覆层和第二包覆层的组成不同，且第一包覆层的材料包括金属化合物，第二包覆层的材料包括硒元素。

10 在另一种具体实施方式中，所述第一包覆层包括硒元素，所述第二包覆层包括金属化合物。即，第一包覆层和第二包覆层的组成不同，且第一包覆层的材料包括硒元素，第二包覆层的材料包括金属化合物。

发明人发现，第一包覆层包括金属化合物，第二包覆层包括硒元素时，不仅制备正极活性材料的可操作性更高，锂离子电池包括循环性能和比容量在内的电性能也更为优异。

15 具体而言，上述包括硒元素的包覆层为硒单质层或硒-金属合金层，其中，当为硒-金属合金层时，本申请不限定金属合金的选择，例如为锂硒合金、硒铁合金、硒锌合金等。在实施过程中，由于硒单质的熔点更低，因此采用硒单质层作为包括硒元素的包覆层的制备工艺更为简单，节约成本，同时具备良好的容量和循环性能。

20 进一步地，当硒元素在正极活性材料中的质量百分含量小于 5000ppm 时，有利于提升正极活性材料的锂离子脱嵌性能，使锂离子电池的比容量和循环性能得到更显著的改善。

本申请不限定金属化合物的具体选择，可以包括含锂氧化物、含铝氧化物、含镁氧化物、含锆氧化物、含钛氧化物中的至少一种。

在具体应用过程中，还可以通过限定含锂氧化物的锂离子电导率而进一步提升正极活性材料的比容量。

25 在一种具体的实施方式中，含锂氧化物的锂离子电导率至少大于 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ 。

示例性地，含锂氧化物包括 LATP（磷酸钛铝锂）、LLTO（锂镧钛氧）、LLZO（锂镧锆氧）、 Li_3BO_3 、 Li_3PO_4 中的至少一种。

30 如前述，本申请正极活性材料中第一包覆层和第二包覆层中的一个还包括硒元素，此外，当本申请的正极活性材料的 D_{v50} （累积体积达到全部正极活性材料的总体积的 50% 时的粒径）为 12~18 μm 时，又助于实现材料的加工。发明人推测，可能是由于该粒度的正极活性材料在流动性方面具有优异表现，更容易形成紧密堆积状态。

进一步地，本申请对第一包覆层和第二包覆层的厚度不做过多限定。当第一包覆层的厚度不大于 20nm，和/或，第二包覆层的厚度不大于 100nm 时，有利于锂离子的脱嵌，进一步提升正极活性材料的克容量。

35 示例性地，第一包覆层的厚度例如可以为 2nm、5nm、7nm、10nm、13nm、15nm、18nm、20nm；第二包覆层的厚度例如可以为 10nm、15nm、27nm、40nm、60nm、70nm、80nm、90nm、100nm。

本申请的正极活性材料可以是单晶形貌或多晶形貌，具体形貌与其掺杂元素的选择以及比例相关。具体地，当为多晶形貌时，其为球状或类球状颗粒；当为单晶形貌时，其可

以为须状、片状、或其他任意不规则的形状。

本申请不限定该正极活性材料的制备方法，以第一包覆层包括金属化合物且第二包覆层包括硒元素为例，示例性，利用原子层气相沉积法(ALD)在式 1 和/或式 2 所示的锂金属氧化物表面包覆第一包覆层，得到中间正极活性材料；再将中间正极活性材料与第二包覆源混合烧结，在第一包覆层表面形成第二包覆层，得到本申请的正极活性材料。

在一种具体实施方式中，将式 1 和/或式 2 所示的锂金属氧化物放置于 ALD 反应设备的反应腔体中，控制反应温度，将第一包覆源由惰性气体作为载气通入反应腔体中，以间隔脉冲的方式将原子层气相沉积在锂金属氧化物表面，在锂金属氧化物形成包括金属化合物的第一包覆层（即中间正极活性材料）；随后，利用混合设备将中间正极活性材料和第二包覆源混合均匀后，将混合物通入相应的烧结设备中进行烧结处理后，得到本申请的正极活性材料。

上述第一包覆源是指用于形成第一包覆层的原料，例如，当第一包覆层为 LATP 时，第一包覆源为锂源（例如叔丁醇锂、二（三甲基硅基）胺锂等有机含锂化合物）、铝源（例如三甲基铝等含铝有机化合物）、磷源（例如三甲基磷等含磷有机化合物）和钛源（例如四氯化钛等含钛有机化合物）；当第一包覆层为氧化铝时，第一包覆源例如为三甲基铝等含铝有机化合物；当第一包覆层为氧化镁时，第一包覆源例如为二茂镁等含镁有机化合物。

上述形成第一包覆层的过程中，反应温度为 120℃~350℃，例如可以为 150℃、170℃、180℃、220℃、250℃、270℃、300℃、330℃、350℃。

上述形成第一包覆层的过程中，间隔脉冲的次数为 20~220 次，例如可以为 30 次、50 次、70 次、90 次、100 次、120 次、140 次、150 次、150 次、200 次。

上述形成第一包覆层的过程中，惰性气体包括氩气或氮气。进一步的，将惰性气体作为载气通入反应腔体中的流量为 20-100mL/min，例如可以为 20mL/min、40mL/min、50mL/min、80mL/min、100mL/min。

上述第二包覆源是指用于形成第二包覆层的原料，例如，当第二包覆层为硒单质层时，第二包覆源为硒单质；当第二包覆层为硒-金属合金层时，第二包覆源可为锂硒合金、硒铁合金、硒锌合金等。在形成第二包覆层的过程中，通过控制第二包覆源中硒的质量实现正极活性材料中硒含量的控制。

上述形成第二包覆层的过程中，烧结处理的温度为 200~350℃，进一步为 250~350℃；烧结处理的时间为 5~60min，进一步为 25~50min。

本申请不限定上述式 1 和式 2 所示的锂金属氧化物的制备方法，在一种具体实施方式中，本申请的锂金属氧化物可以通过将式 1a 和 2a 所示的钠金属氧化物与锂化合物混合并进行离子处理的方法制备得到。



式 1a 中， $0.68 < x1 < 0.74$ ， $0.8 \leq e1 \leq 1.03$ ， $0 < b1 < 0.1$ ， $0 \leq a < 0.10$ ， $0 < b1/1-a1 < 0.05$ ；

式 2a 中， $0.68 < x2 < 0.74$ ， $0.8 \leq e2 \leq 1.03$ ， $0 < b2 < 0.02$ ， $0 \leq a2 < 0.1$ 。

上述离子交换处理是一种热处理过程，具体是指将钠金属氧化物和锂化合物混合后在 80℃~300℃下进行不高于 10h 的热处理。在离子交换处理后，通过对离子交换后的体系进行洗涤、干燥，最终得到锂金属氧化物。其中，干燥的温度为 80~180℃，时间至少为 10h。对进行离子交换处理的设备和干燥设备不做限定，例如离子交换处理的设备可以是带有密

闭功能和搅拌能力的密闭容器设备，如湿法包覆反应设备，共沉淀反应设备等；干燥设备可以是鼓风烘箱、真空干燥烘箱、回转窑、盘式干燥机、烤箱等。

上述锂化合物可以是本领域常用的锂源化合物，例如碳酸锂、氯化锂、溴化锂、碘化锂、硝酸锂、氢氧化锂、氟化锂中的至少一种。离子交换处理中，锂化合物和钠金属氧化物的质量比为不低于 1:1，优选为 (1-3): 1。

进一步地，当需要制备在锂金属氧化物外覆盖包覆层的正极活性材料时，在离子交换处理中除了包括钠金属氧化物和锂化合物的原料之外，还需要添加包覆层原料。

对于式 1a 和式 2a 所示的钠金属化合物，示例性，可以通过包括以下过程的方法制备得到：

将钴源、钠源、M1 源以及 M2 源按照目标比例混合后进行煅烧处理，得到式 1a 和式 2a 所示的钠金属化合物。

具体地，煅烧处理的温度为 700~900℃，时间为 8~50h，煅烧处理可以在氧气或空气气氛下进行。煅烧处理的设备例如可以是马弗炉、隧道炉、辊道窑炉、管式炉等高温烧结设备。

上述各个源的混合可以通过高速混料设备、砂磨设备、球磨设备、犁刀混料设备、斜式混料设备等执行，需要注意的是，若使用砂磨设备、球磨设备且在球磨或砂磨过程中加入溶剂（水、乙醇或者其它溶剂介质）时，在混合处理结束后需要对混合后的体系进行干燥。一般的，混合时间不高于 4h。

本申请不限定钴源、钠源、M1 源以及 M2 源的具体选择。示例性地，钴源选自氢氧化钴、四氧化三钴、掺杂型四氧化三钴、氧化亚钴、羟基氧化钴、硝酸钴、硫酸钴等中的一种或多种；钠源选自碳酸钠、硝酸钠、氢氧化钠、碳酸氢钠、硫酸钠等中的一种或多种；M1 源可以是任何含有 M1 的化合物，例如 M1 的氧化物，当 M1 为 W 时，M1 源例如为钨酸和/或钨酸钠等；当 M1 为 Te 时，M1 源例如为碲酸和/或碲酸钠等；当 M1 为 Al 时，M1 源例如为硫酸铝、硝酸铝、氢氧化铝等中的一种或多种；当 M1 为 B 时，M1 源例如为硼酸和/或硼酸钠等；当 M1 为 P 时，M1 源例如为磷酸和/或磷酸钠等；当 M1 为 K 时，M1 源例如为碳酸钾、硝酸钾、氢氧化钾、碳酸氢钾、硫酸钾等中的一种或多种；M2 源例可以是任何含有 M2 的化合物，例如 M2 的氧化物，例如为碱式碳酸镁、氢氧化镁、氧化锆、氧化钇、氧化镧、氟化镧、氧化镍、氧化铈等中的一种或多种。

本申请第二方面提供一种正极片，该正极片包括上述第一方面所述的正极活性材料。

基于第一方面的正极活性材料的特性，本申请的正极片有助于改善电池的循环性能和比容量。

本申请不限定正极片的具体结构，例如，本申请的正极片包括正极集流体和设置在正极集流体至少一表面的正极活性层，该正极活性层包括前述正极活性材料。能够理解，除了正极活性材料之外，正极活性层还包括导电剂和粘结剂。示例性地，正极活性层按照质量百分含量包括 70-99 wt% 的正极活性材料、0.5-15 wt% 的导电剂、0.5-15 wt% 的粘结剂，进一步地，包括 80-98 wt% 的正极活性材料、1-10 wt% 的导电剂、1-10 wt% 的粘结剂。

导电剂和粘结剂的选择并无特殊，可以为本领域常规选择。例如，导电剂选自导电炭黑、乙炔黑、科琴黑、导电石墨、导电碳纤维、碳纳米管、单壁碳纳米管、多壁碳纳米管、碳纤维中的至少一种，粘结剂选自聚偏氟乙烯（PVDF）、PVDF-HFP、聚

四氟乙烯（PTFE）、聚丙烯酸锂（PAALi）、聚丙烯（PAA）中的至少一种。

进一步地，为了提升安全性能，还可以在正极活性层和集流体之间设置安全层。安全层的材料可为非导电性的安全材料，例如含铁的化合物（如磷酸铁锂、磷酸锂等）、含铝的化合物（如氧化铝）、氧化硅、高阻抗炭黑、PTC材料等。当然，安全层中也包

括粘结剂，粘结剂和安全材料的比例可以根据具体需求而进一步确定。

可选地，所述安全层也可以为导电材料、如导电钛白粉等。

本申请第三方面提供一种锂离子电池，该锂离子电池包括上述第一方面的正极活性材料或第二方面的正极片，因此在循环性能和比容量方面表现突出。

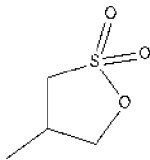
本申请不限定锂离子电池的具体结构，例如可以是方形壳或圆柱电池等。除了正极片

之外，本申请的锂离子电池还包括负极片、隔膜和电解液。

示例性地，电解液为本领域已知的包括锂盐和溶剂的常规电解液，溶剂含有碳酸乙烯酯(简称为 EC)、碳酸二乙酯(简称为 DEC)、碳酸丙烯酯(简称为 PC)、氟代碳酸乙烯酯(简称为 FEC)。

进一步地，还包括一种式 T 所示的添加剂，其在电解液中的质量百分含量为 0.1~10%。

该添加剂与该正极材料结合，可以满足电池在高电压（ $\geq 4.5V$ ）条件下工作。



式 T

示例性地，负极片可以为含锂层的负极片，例如可以是锂箔或者如图1所示的负极片。具体地，图1中的负极片包括层叠设置的负极集流体101、负极活性层20和锂材料层30。图1中的负极片为双面设置，当然也可以为仅在负极集流体101单面设置负极活性层20和锂材料层30的负极片。锂材料层例如为锂箔，进一步地，锂材料层中金属锂的面密度为 $0.09 \text{ mg/cm}^2 \sim 3.5 \text{ mg/cm}^2$ ；负极活性层包括负极活性材料、导电剂以及粘结剂。

在一种具体实施方式中，负极活性层按照质量百分含量包括 70-99 wt%的负极活性材料、0.5-15 wt%的导电剂、0.5-15 wt%的粘结剂，进一步地，包括 80-98 wt%的负极活性材料、1-10 wt%的导电剂、1-10 wt%的粘结剂。其中，负极活性材料选自人造石墨、天然石墨、硬炭、中间相碳微球、钛酸锂、硅碳、氧化亚硅中的一种或多种。

示例性地，隔膜为聚丙烯为基材的材料，或在此基础上单面或双面涂覆陶瓷的涂胶隔膜。

本申请的锂离子电池适用于高压体系，包括前述正极片的锂离子扣式电池 $\geq 4.55V$ （相对锂）的条件下，正极片克容量发挥 $\geq 225 \text{ mAh/g}$ ，且在 $\geq 4.50V$ （对应前述负极片）同时具有优异的循环性能。

因此，本申请在 4.50V 等更高电压具有良好的循环稳定性和较高的克容量的锂离子电池，可满足高端数码产品轻薄化的使用需求。

以下，将结合具体的实施例对本申请的技术方案进行进一步的解释说明。

实施例 1

本实施例的正极活性材料按照以下方法制备：

(1) 取质量为38.153g的碳酸钠粉末、1.854g的硼酸粉末、276.498g的六水合硝酸钴粉末和1.020g的纳米氧化铝粉末，将其放入高速混料设备中，设定混料程序，用300rpm混料3分钟后，用500rpm混料5分钟，再用1000rpm混料10分钟后取出混合料，确认混合料中没有白色的碳酸钠小白点存在后，认为混料均匀；

(2) 取30g左右混合均匀的混合料，均匀装入陶瓷坩埚中，使用设备型号为VBF-1200X的井式马弗炉进行高温烧结，烧结的升温曲线为5℃/min，升温至780℃时进行恒温烧结10h，烧结后自然降温至常温后将样品取出，经电感耦合等离子光谱发生仪（ICP）检测得到钠金属氧化物 $\text{Na}_{0.72}\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ ；

(3) 取一个反应容器里先称取重量为10.49g的一水合氢氧化锂和质量为17.24g的硝酸锂颗粒，将两种锂的化合物分别加入反应容器中，称取质量为10g的步骤（2）合成的 $\text{Na}_{0.72}\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ ，倒入反应容器中初步混合后，于280℃离子交换0.5h，得到粗品；

(4) 粗品经过3次去离子水抽滤洗涤后，在90℃，干燥8h后得到样品1A，经ICP检测，1A的化学式为 $\text{Li}_{0.715}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$ ；

(5) 称取5g步骤（4）得到的样品1A粉末放置于ALD反应设备的反应腔体中，控制反应温度为290℃，将叔丁醇锂、三甲基铝、四氯化钛、三甲基膦由惰性气体作为载气通入反应腔体中，以间隔脉冲150次将原子层气相沉积在1A表面，从而形成具有第一包覆层的中间正极活性材料1B。对1B进行TEM测试，图2为本申请实施例1中的中间正极活性材料1B的TEM图，如图2所示，第一包覆层的厚度为10~12nm。

(6) 称取3.5g 1B样品和8.75mg硒粉末，用小型的高速混料机混合10min后，将其放入相应的VBF-1200X马弗炉设备中，进行300℃烧结15min后得到本实施例的正极活性材料1C。对1C进行TEM测试，图3为本申请实施例1的正极活性材料1C的TEM图，如图3（其中，区域A为内核，区域B为第一包覆层，区域C为第二包覆层）所示，可知第二包覆层的厚度为17~20nm。

制备过程中的相关制备参数见表1。

实施例 2

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于：步骤（5）中，称取 5g 步骤（4）得到的样品 1A 粉末放置于 ALD 反应设备的反应腔体中，控制反应温度为 290℃，将叔丁醇锂、三甲基铝、四氯化钛、三甲基膦由惰性气体作为载气通入反应腔体中，以间隔脉冲 100 次将原子层气相沉积在 1A 表面，从而形成具有第一包覆层的中间正极活性材料 2B，对 2B 样品进行 TEM 测试，可知第一包覆层的厚度为 8~9nm。制备过程中的相关制备参数见表 1。

实施例 3

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于：步骤（5）中，称取 5g 步骤（4）得到的样品 1A 粉末放置于 ALD 反应设备的反应腔体中，控制反应温度为 290℃，将叔丁醇锂、三甲基铝、四氯化钛、三甲基膦由惰性气体作为载气通入

反应腔体中，以间隔脉冲 80 次将原子层气相沉积在 1A 表面，从而形成具有第一包覆层的中间正极活性材料 3B，对 3B 样品进行 TEM 测试，可知第一包覆层的厚度为 6~7nm。制备过程中的相关制备参数见表 1。

5 实施例 4

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于步骤（6）：称取 3.5g 1B 样品和 7.0mg 硒粉末，用小型的高速混料机混合 10min 后，将其放入相应的 VBF-1200X 马弗炉设备中，进行 300℃ 烧结 15min 后得到本实施例的正极活性材料 4C；对 4C 样品进行 TEM 测试，可知包覆层的厚度为 14~16nm。制备过程中的相关制备参数见表 1。

实施例 5

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于步骤（6）：称取 3.5g 1B 样品和 10.5mg 硒粉末，用小型的高速混料机混合 10min 后，将其放入相应的 VBF-1200X 马弗炉设备中，进行 300℃ 烧结 15min 后得到本实施例的正极活性材料 5C；对 5C 样品进行 TEM 测试，可知其第二包覆层的厚度为 25~30nm。制备过程中的相关制备参数见表 1。

实施例 6

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于：

步骤（1）中，取重量为 38.153g 的碳酸钠粉末、1.96g 的磷酸粉末、276.498g 的六水合硝酸钴粉末和 1.529g 的纳米氧化铝粉末，将其放入高速混料设备中，设定混料程序，用 300rpm 混料 3 分钟后，用 500rpm 混料 5 分钟，再用 1000rpm 混料 10 分钟后取出混合料，确认混合料中没有白色的碳酸钠小白点存在后，认为混料均匀；

步骤（2）得到的钠金属氧化物为 $\text{Na}_{0.72}\text{Co}_{0.95}\text{Al}_{0.03}\text{P}_{0.02}\text{O}_2$ ；

经步骤（4）处理后，得到样品 6A，其化学式为 $\text{Li}_{0.717}\text{Na}_{0.003}\text{Co}_{0.95}\text{Al}_{0.03}\text{P}_{0.02}\text{O}_2$ ；

经步骤（5）处理后，得到样品 6B。

经步骤（6）处理后，得到样品 6C。制备过程中的相关制备参数见表 1。

30 实施例 7

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 6 基本相同，不同之处在于：步骤（5）中，称取 5g 步骤（4）得到的样品 6A 粉末放置于 ALD 反应设备的反应腔体中，控制反应温度为 290℃，将叔丁醇锂、硼酸三乙酯和去离子水由惰性气体作为载气通入反应腔体中，以间隔脉冲 150 次将原子层气相沉积在锂金属氧化物表面，从而形成具有第一包覆层的中间正极活性材料 7B，对 7B 样品进行 TEM 测试，可知第一包覆层的厚度为 11~13nm。制备过程中的相关制备参数见表 1。

实施例 8

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 6 基本相同，不同之处在于：步骤（5）

中，称取 5g 步骤（4）得到的样品 6A 粉末放置于 ALD 反应设备的反应腔体中，控制反应温度为 220℃，将三甲基铝和去离子水由惰性气体作为载气通入反应腔体中，以间隔脉冲 150 次将原子层气相沉积在锂金属氧化物表面，从而形成具有第一包覆层的中间正极活性材料 8B，对 8B 样品进行 TEM 测试，可知第一包覆层的厚度为 11~13nm。制备过程中的相关制备参数见表 1。

实施例 9

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 6 基本相同，不同之处在于：步骤（5）中，称取 5g 步骤（4）得到的样品 6A 粉末放置于 ALD 反应设备的反应腔体中，控制反应温度为 220℃，将二茂镁和去离子水由惰性气体作为载气通入反应腔体中，以间隔脉冲 150 次将原子层气相沉积在锂金属氧化物表面，从而形成具有第一包覆层的中间正极活性材料 9B，对 9B 样品进行 TEM 测试，可知第一包覆层的厚度为 11~13nm。制备过程中的相关制备参数见表 1。

实施例 10

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于步骤（6）：称取 3.5g 1B 样品和 35mg 硒粉末，用小型的高速混料机混合 10min 后，将其放入相应的 VBF-1200X 马弗炉设备中，进行 300℃ 烧结 15min 后得到本实施例的正极活性材料 10C；对 10C 样品进行 TEM 测试，可知第二包覆层的厚度为 120~125nm。制备过程中的相关制备参数见表 1。

实施例 11

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 6 基本相同，不同之处在于：步骤（5）中，称取 5g 步骤（4）得到的样品 6A 粉末放置于 ALD 反应设备的反应腔体中，控制反应温度为 290℃，将叔丁醇锂、三(N,N-二异丙基甲脒)镧(LaFAMD)、四氯化钛、和去离子水由惰性气体作为载气通入反应腔体中，以间隔脉冲 150 次将原子层气相沉积在锂金属氧化物表面，从而形成具有第一包覆层的中间正极活性材料 11B，对 11B 样品进行 TEM 测试，可知第一包覆层的厚度为 11~13nm。制备过程中的相关制备参数见表 1。

实施例 12

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 6 基本相同，不同之处在于：步骤（5）中，称取 5g 步骤（4）得到的样品 6A 粉末放置于 ALD 反应设备的反应腔体中，控制反应温度为 290℃，将叔丁醇锂、三(N,N-二异丙基甲脒)镧(LaFAMD)、四(二甲氨基)锆(TDMAZ)、和去离子水由惰性气体作为载气通入反应腔体中，以间隔脉冲 150 次将原子层气相沉积在锂金属氧化物表面，从而形成具有第一包覆层的中间正极活性材料 12B，对 12B 样品进行 TEM 测试，可知第一包覆层的厚度为 11~13nm。制备过程中的相关制备参数见表 1。

实施例 13

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于步骤（6）：称取 3.5g 1B 样品和 8.75mg 锂硒合金粉末，用小型的高速混料机混合 10min 后，将其放入相应的 VBF-1200X 马弗炉设备中，进行 300℃ 烧结 15min 后得到本实施例的正极活性材料 13C；对 13C 样品进行 TEM 测试，可知第二包覆层的厚度为 17~20nm。制备过程中的相关制备参数见表 1。

实施例 14

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于：实施例 1 中的步骤 5) 和步骤 6) 顺序更换，得到实施例 14 的正极活性材料 14C。制备过程中的相关制备参数见表 1。

实施例 15

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于：步骤（5）中的 ALD 的包覆温度和脉冲次数。制备过程中的相关制备参数见表 1。

实施例 16

本实施例的正极活性材料的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于：不进行步骤（5）的处理，步骤（4）后直接进行步骤（6）的处理，得到实施例 16 的正极活性材料。制备过程中的相关制备参数见表 1。

对比例 1

本对比例的正极活性材料包括常规高电压掺杂型钴酸锂正极材料，其化学组成为 $\text{Li}_{1.0027}\text{Co}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ 。

将上述钴酸锂正极材料 10A 按照实施例 1 的步骤（5）称取 5g 后放置于 ALD 反应设备的反应腔体中，控制反应温度为 290℃，将叔丁醇锂、三甲基铝、四氯化钛、三甲基磷由惰性气体作为载气通入反应腔体中，以间隔脉冲 150 次将原子层气相沉积在锂金属氧化物表面，从而形成具有第一包覆层物质 10B，对 10B 样品进行 TEM 测试，可知第一包覆层的厚度为 10~12nm。

（6）称取 3.5g 10B 样品和 8.75mg 硒粉末，用小型的高速混料机混合 10min 后，将其放入相应的 VBF-1200X 马弗炉设备中，进行 300℃ 烧结 15min 后得到对比例 1 的正极活性材料 10C；对 10C 样品进行 TEM 测试，可知第二包覆层的厚度为 17~20nm。制备过程中的相关制备参数见表 1。

对比例 2

本对比例的正极活性材料的制备方法与实施例 1 基本相同，不同之处在于：不进行步骤（5）和（6）的处理，直接使用步骤（4）得到的 1A 样品作为对比例 2 的正极活性材料。制备过程中的相关制备参数见表 1。

对比例 3

本对比例的正极活性材料的制备方法与实施例1基本相同，不同之处在于：不进行步骤（6）的处理，直接使用步骤（5）得到的1B样品作为对比例3的正极活性材料。制备过程中的相关制备参数见表1。

5 试验例1

对所有实施例和对比例得到的正极活性材料进行TEM测试和ICP测试，检测正极活性材料的包覆层厚度、化学组成和Se含量。同时，对进行第一包覆处理的中间正极活性材料也进行TEM测试，观测第一包覆层的厚度。结果见表1。

10 试验例2

对所有实施例和对比例得到的正极活性材料进行XRD衍射，其XRD对应的002峰和131峰的2 θ ，结果如图5、图6以及表2所示。

试验例3

15 将所有实施例和对比例中得到的正极活性材料制作为正极片后，与负极片、电解液以及隔膜按照以下方法组装得到锂离子电池。方法包括：

1) 将实施例和对比例中的正极活性材料分别与导电碳黑、PVDF按照96%:2%:2%的重量比混合，通过分散得到正极浆料。将该浆料涂布在铝箔集流体上，辊压制备得到正极片；

20 2) 将人造石墨、苯乙烯二烯橡胶(SBR)、及羧甲基纤维素钠、导电碳黑以94%:3%:2%:1%的重量比混合，将混合物分散于水中通过双行星混合后得到负极浆液。将该浆液涂覆于铜集流体上，接着进行辊压及干燥；

随后通过轧制方式在负极活性层表面叠加锂材料层，锂材料层为锂箔，金属锂的面密度为1.0mg/cm²，最终得到含有锂金属的负极片。

3) 然后将正极片、负极片和隔膜组装成锂离子电池，并注入非水电解液。

25 其中，电解液为本领域已知的常规电解液，按碳酸乙烯酯(简写为EC): 碳酸二乙酯(简写为DEC): 碳酸丙烯酯(简写为PC)=2: 5: 3的质量比混合后，加入占电解液总质量的5%的氟代碳酸乙烯酯(简写为FEC)、加入占电解液总质量的13%的六氟磷酸锂(简写为LiPF₆)，以及式T所示的添加剂，添加剂含量占电解液总含量的2%。

30 对得到的各个锂离子电池的容量保持率进行测试，具体测试方法为：在25℃下，以1C的充电倍率恒流充电至4.50V，再以0.05C的充电倍率恒压充电至4.50V，然后以1C的放电倍率放电至3.0V，反复500次这种充放电循环，测定第一次循环时的放电容量和第500次循环时的放电容量，按照下式求出500圈循环后的容量保持率，结果见表2。

容量保持率Q=(第500次循环时的放电容量)/(第一次循环时的放电容量)*100%

35 试验例4

将所有实施例和对比例中得到的正极活性材料制作为正极片后，与负极片、电解液以及隔膜按照以下方法组装得到扣式电池。方法包括：

将实施例和对比例中的正极活性材料分别与导电碳黑(SP)、PVDF按照80%:10%:10%的重量比混合，通过分散得到正极浆料。将该浆料涂布在铝箔集流体上，辊压制备得到正

极片，然后将正极片用膜具冲型直径为12mm的小圆片，烘干称重处理后，在Ar保护气氛下的手套箱中，使用2025的扣式电池壳，用Li金属圆片做负极，常规高电压钴酸锂电解液一起组装成扣式电池。

5 对得到的各个扣式电池在常规环境下静置4h后，进行首次充放电容量测试，测试条件为：0.1C充电至4.55V，恒压充电至0.025C截止后，静置3min后，0.1C放电至3.0V。在放电过程中，分别记录4.4~4.55V的放电电量C1、3.7~3.8V的放电电量C2、首次放电全电量C0、首次充电克容量，并计算首次效率、第一阶段放电容量占比C1/C0以及第二阶段放电容量占比C2/C0。结果见表2。图4为本申请实施例1的正极活性材料组装得到的扣式电池的充放电曲线。

10 表 1

组别	基体颗粒	第一 包覆 层	第一包 覆层厚 度/nm	ALD反应 温度和脉 冲频次	第二 包覆 层	第二包 覆层厚 度/nm	第二包 覆层理 论占比	Se元素 含量/ ppm
实施例 1	$\text{Li}_{0.715}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	LATP	10~12	290℃ /150次	Se	17~20	0.25%	2398
实施例 2	$\text{Li}_{0.715}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	LATP	8~9	290℃ /100次	Se	17~20	0.25%	2432
实施例 3	$\text{Li}_{0.715}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	LATP	6~7	290℃/80 次	Se	17~20	0.25%	2418
实施例 4	$\text{Li}_{0.715}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	LATP	10~12	290℃ /150次	Se	14~16	0.20%	1967
实施例 5	$\text{Li}_{0.715}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	LATP	10~12	290℃ /150次	Se	25~30	0.30%	3103
实施例 6	$\text{Li}_{0.717}\text{Na}_{0.003}\text{Co}_{0.95}\text{Al}_{0.03}\text{P}_{0.02}\text{O}_2$	LATP	10~12	290℃ /150次	Se	17~20	0.25%	2503
实施例 7	$\text{Li}_{0.717}\text{Na}_{0.003}\text{Co}_{0.95}\text{Al}_{0.03}\text{P}_{0.02}\text{O}_2$	Li_3BO_3	11~13	290℃ /150次	Se	17~20	0.25%	2465
实施例 8	$\text{Li}_{0.717}\text{Na}_{0.003}\text{Co}_{0.95}\text{Al}_{0.03}\text{P}_{0.02}\text{O}_2$	Al_2O_3	11~13	220℃ /150次	Se	17~20	0.25%	2387
实施例 9	$\text{Li}_{0.717}\text{Na}_{0.003}\text{Co}_{0.95}\text{Al}_{0.03}\text{P}_{0.02}\text{O}_2$	MgO	11~13	220℃ /150次	Se	17~20	0.25%	2521
实施例 10	$\text{Li}_{0.715}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	LATP	10~12	290℃ /150次	Se	120~125	1.00%	9480
实施例 11	$\text{Li}_{0.717}\text{Na}_{0.003}\text{Co}_{0.95}\text{Al}_{0.03}\text{P}_{0.02}\text{O}_2$	LLTO	10~12	290℃ /150次	Se	17~20	0.25%	2473

实施例 12	$\text{Li}_{0.717}\text{Na}_{0.003}\text{Co}_{0.95}\text{Al}_{0.03}\text{P}_{0.02}\text{O}_2$	LLZO	10~12	290℃ /150次	Se	17~20	0.25%	2421
实施例 13	$\text{Li}_{0.717}\text{Na}_{0.003}\text{Co}_{0.95}\text{Al}_{0.03}\text{P}_{0.02}\text{O}_2$	LATP	10~12	290℃ /150次	Li- Se	17~20	0.25%	2103
实施例 14	$\text{Li}_{0.715}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	Se	17~20	0.25% (第一包 覆层理论 占比)	LAT P	10~12	290℃ /150次 (ALD 反应温 度和脉 冲频 次)	2484
实施例 15	$\text{Li}_{0.715}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	LATP	10~12	250℃ /160次	Se	17~20	0.25%	2417
实施例 16	$\text{Li}_{0.715}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	/	/	/	Se	17~20	0.25%	2517
对比例 1	$\text{Li}_{1.0027}\text{Co}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$	LATP	10~12	290℃ /150次	Se	17~20	0.25%	2479
对比例 2	$\text{Li}_{0.715}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	/	/	/	/	/	/	/
对比例 3	$\text{Li}_{0.715}\text{Na}_{0.002}\text{Co}_{0.95}\text{B}_{0.03}\text{Al}_{0.02}\text{O}_2$	LATP	10~12	290℃ /150次	/	/	/	/

表2

组别	首次充电 克容量 /mAh/g	C0/mAh/g	首次效率	C1/C0	C2/C0	Q	002峰2θ值 (°)	131峰2θ值 (°)
实施例1	184.4	232.3	125.98%	12.82%	31.68%	91.87%	17.9897	67.40936
实施例2	182.3	231.5	126.99%	12.92%	31.28%	91.24%	18.016	67.40936
实施例3	181.9	230.6	126.77%	12.77%	31.34%	90.88%	18.0029	67.46188
实施例4	181.4	230.1	126.85%	12.71%	31.22%	91.21%	18.0029	67.44875
实施例5	183.8	232.9	126.71%	12.58%	31.18%	92.09%	18.0029	67.46188
实施例6	180.3	228.7	126.84%	12.66%	31.37%	92.32%	17.9897	67.46188
实施例7	180.7	229.2	126.84%	12.78%	31.18%	91.78%	18.016	67.46188
实施例8	179.9	228.8	127.18%	11.67%	30.27%	91.81%	17.9766	67.44875
实施例9	180.1	228.7	126.99%	11.68%	30.36%	91.44%	17.9766	67.44875
实施例10	179.1	227.6	127.08%	11.74%	27.85%	88.43%	18.0029	67.46188
实施例11	180.2	229.1	127.14%	12.72%	31.54%	92.04%	18.016	67.40936
实施例12	181	229.3	126.69%	12.81%	31.81%	91.97%	18.0029	67.44875
实施例13	181.5	229.6	126.50%	12.79%	31.92%	92.03%	17.9766	67.46188
实施例14	180.4	229.6	127.27%	12.36%	31.64%	90.97%	18.016	67.46188
实施例15	184.2	231.7	125.79%	12.67%	31.49%	91.23%	17.9766	67.40936

实施例16	179.6	227.9	126.89%	11.76%	27.96%	88.89%	18.0029	67.40936
对比例1	208.4	193.9	93.04%	4.63%	0.61%	82.55%	\	\
对比例2	178.4	225.7	126.51%	9.82%	27.14%	86.78%	18.016	67.44875
对比例3	179.2	226.2	126.23%	11.78%	27.76%	87.76%	18.016	67.46188

根据表 2 可知:本申请的正极活性材料有利于提升锂离子电池的放电容量和循环性能。

最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本申请的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本申请进行了详细的说明,本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或者替换,并不使相应技术方案的本质脱离本申请各实施例技术方案的范围。

5

权 利 要 求 书

1、一种正极活性材料，其中，所述正极活性材料包括基体和覆盖在所述基体至少部分表面的包覆层；

其中，所述基体包括式 1 和/或式 2 所示的锂金属氧化物，所述包覆层包括硒元素；

5 $\text{Li}_{n1-y1}\text{Na}_{y1}\text{Co}_{e1}\text{M1}_{b1}\text{M2}_{a1}\text{O}_2$ 式 1

$\text{Li}_{n2-y2-b2}\text{Na}_{y2}\text{Co}_{e2}\text{M1}_{b2}\text{M2}_{a2}\text{O}_2$ 式 2

式 1 中， $0.6 \leq n1 \leq 1.0$ ， $0 < y1 \leq 0.05$ ， $0.8 \leq e1 \leq 1.03$ ， $0 \leq a1 \leq 0.1$ ， $0 < b1 \leq 0.1$ ， $0 < b1/1-a1-b1 < 0.1$ ；式 2 中， $0.6 \leq n2 \leq 1.0$ ， $0 < y2 \leq 0.05$ ， $0.8 \leq e2 \leq 1.03$ ， $0 \leq a2 \leq 0.1$ ， $0 < b2 \leq 0.02$ ；式 1 和式 2 中，M1 选自 Te、W、Al、B、P、Se、Ti、La、Zr 以及 K 中的至少一种；M2 为不同于 M1 的掺杂元素；

所述锂金属氧化物为立方晶系的 Cmca 空间群，且具有 2θ 为 $17.9^\circ \sim 18.1^\circ$ 的 002 峰，以及 2θ 为 $67.0^\circ \sim 67.5^\circ$ 的 131 峰。

2、根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其中，所述包覆层按照远离所述基体的方向包括第一包覆层和第二包覆层；所述第一包覆层包括金属化合物和所述硒元素中的至少一种，所述第二包覆层包括金属化合物和所述硒元素中的至少一种；

优选地，所述第一包覆层和第二包覆层的成分不同。

3、根据权利要求 2 所述的正极活性材料，其中，所述第一包覆层包括金属化合物，所述第二包覆层包括硒元素；

或，所述第一包覆层包括硒元素，所述第二包覆层包括金属化合物。

4、根据权利要求 1-3 任一项所述的正极活性材料，其中，含所述硒元素的包覆层为硒单质层或硒-金属合金层。

5、根据权利要求 1-4 任一项所述的正极活性材料，其中，硒元素在所述正极活性材料中的质量百分含量小于 5000ppm。

6、根据权利要求 2-5 任一项所述的正极活性材料，其中，所述金属化合物包括含锂氧化物、含铝氧化物、含镁氧化物、含锆氧化物、含钛氧化物中的至少一种。

7、根据权利要求 6 所述的正极活性材料，其中，所述含锂氧化物的锂离子电导率大于或等于 $1 \times 10^{-3} \text{ S/cm}$ ；

和/或，所述含锂氧化物包括 LATP、LLTO、LLZO、 Li_3BO_3 、 Li_3PO_4 中的至少一种。

8、根据权利要求 2 或 3 所述的正极活性材料，其中，所述第一包覆层的厚度不大于 20nm；和/或，所述第二包覆层的厚度不大于 100nm。

9、根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其中，所述基体的 Dv_{50} 为 $12 \sim 18 \mu\text{m}$ ；和/或，M2 包括 Mg、Ti、Mn、Al、Te、W、Ni、Nb、Zr、La、F、Ce、Sr、Y、K、B 和 P 元素中的至少一种。

10、一种正极片，其中，所述正极片包括权利要求 1-9 任一项所述的正极活性材料。

11、根据权利要求 10 所述的正极片，其中，所述正极片在扣式电池 $\geq 4.55\text{V}$ 的条件下，正极片克容量 $\geq 225\text{mAh/g}$ 。

12、一种锂离子电池，其中，所述锂离子电池包括权利要求 1-9 任一项所述的正极活性材料或者权利要求 10 所述的正极片。

13、根据权利要求 12 所述的锂离子电池，其中，所述锂离子电池的工作电压大于或等于 4.5V。

14、根据权利要求 12 或 13 所述的锂离子电池，其中，所述锂离子电池还包括负极片，所述负极片包括含锂层。

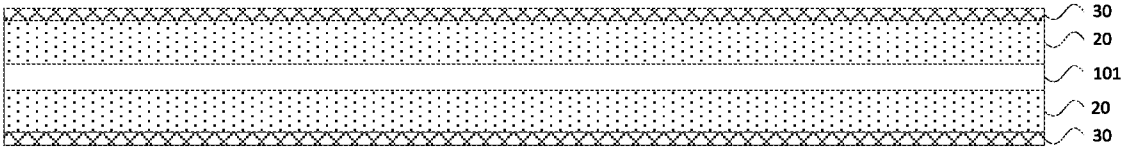


图 1

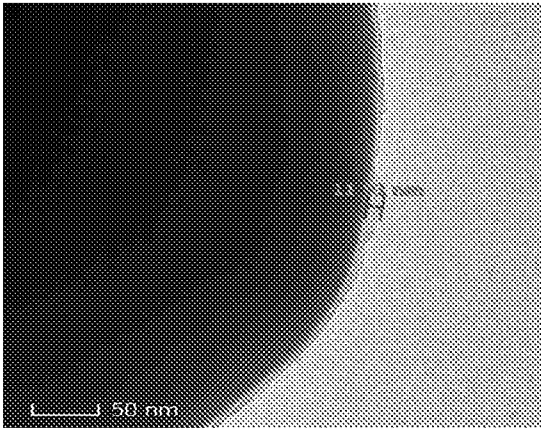


图 2

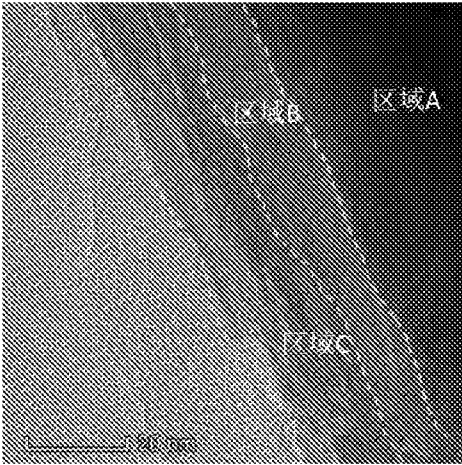


图 3

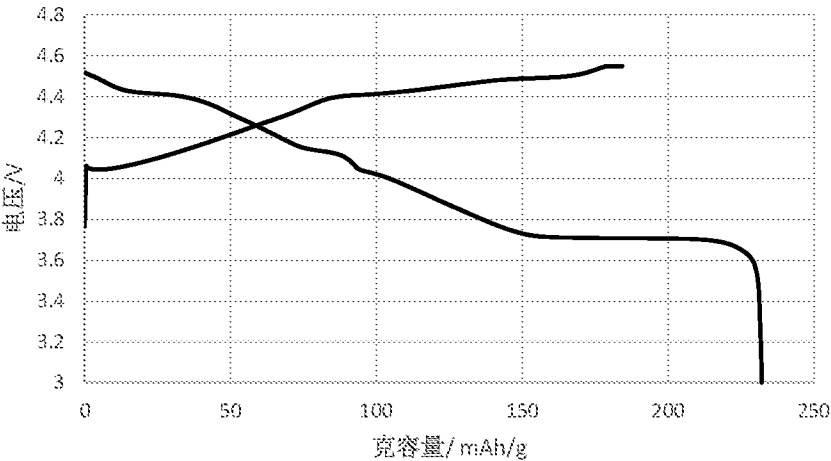


图 4

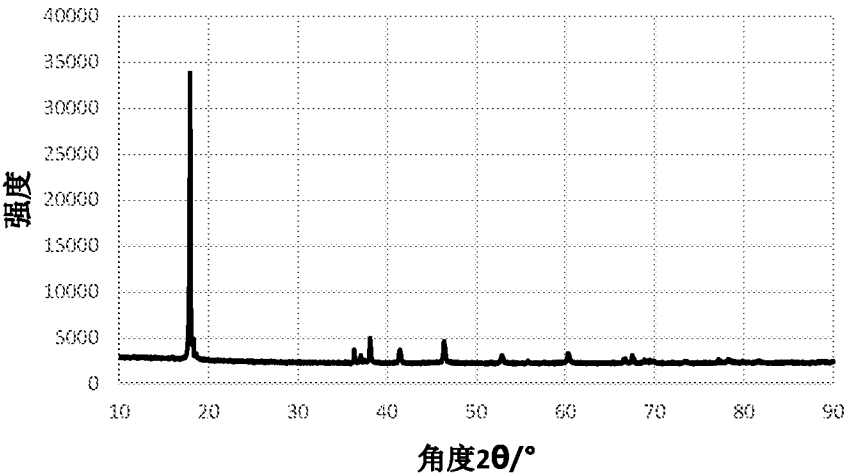


图 5

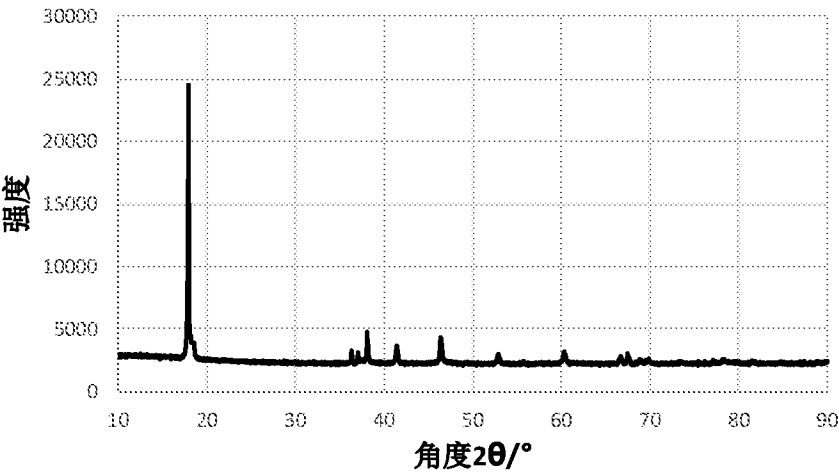


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/080523

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER H01M4/36(2006.01)i; H01M4/525(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC:H01M4/-; H01M10/- 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) CNKI, CNTXT, VEN, ENTXT, DWPI: 正极, 活性材料, 锂, Li, Na, 钠, 钴, Co, 掺杂, 硒, Se, 包覆, 包裹, 包衣, 壳, 涂, 氧化物, positive, electrode, active, material, lithium, sodium, cobalt, dope, selenium, coat, shell, cover, oxide		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 115295789 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 04 November 2022 (2022-11-04) description, paragraphs 34-87	1-14
Y	CN 115954459 A (SHENZHEN DEFANG CHUANGYU NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 11 April 2023 (2023-04-11) description, paragraphs 42-111	1-14
Y	CN 115881889 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 31 March 2023 (2023-03-31) description, paragraphs 32-81	1-14
Y	CN 115732661 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 03 March 2023 (2023-03-03) description, paragraphs 37-84	1-14
PX	CN 116598463 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 15 August 2023 (2023-08-15) claims 1-12	1-14
A	CN 115995539 A (CHUNENG NEW ENERGY CO., LTD.) 21 April 2023 (2023-04-21) entire document	1-14
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: “A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance “D” document cited by the applicant in the international application “E” earlier application or patent but published on or after the international filing date “L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) “O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means “P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed “T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention “X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone “Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art “&” document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 09 April 2024		Date of mailing of the international search report 15 April 2024
Name and mailing address of the ISA/CN China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2024/080523

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2017096525 A1 (BEIJING EASPRING MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 15 June 2017 (2017-06-15) entire document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2024/080523

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	115295789	A	04 November 2022	None	
CN	115954459	A	11 April 2023	None	
CN	115881889	A	31 March 2023	None	
CN	115732661	A	03 March 2023	None	
CN	116598463	A	15 August 2023	None	
CN	115995539	A	21 April 2023	None	
WO	2017096525	A1	15 June 2017	None	

A. 主题的分类

H01M4/36(2006.01)i; H01M4/525(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:H01M4/-; H01M10/-

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))

CNKI,CNTEXT,VEN,ENTXT,DWPI:正极, 活性材料, 锂, Li, Na, 钠, 钴, Co, 掺杂, 硒, Se, 包覆, 包裹, 包衣, 壳, 涂, 氧化物, positive, electrode, active, material, lithium, sodium, cobalt, dope, selenium, coat, shell, cover, oxide

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
Y	CN 115295789 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2022年11月4日 (2022 - 11 - 04) 说明书第34-87段	1-14
Y	CN 115954459 A (深圳市德方创域新能源科技有限公司等) 2023年4月11日 (2023 - 04 - 11) 说明书第42-111段	1-14
Y	CN 115881889 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2023年3月31日 (2023 - 03 - 31) 说明书第32-81段	1-14
Y	CN 115732661 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2023年3月3日 (2023 - 03 - 03) 说明书第37-84段	1-14
PX	CN 116598463 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2023年8月15日 (2023 - 08 - 15) 权利要求1-12	1-14
A	CN 115995539 A (楚能新能源股份有限公司) 2023年4月21日 (2023 - 04 - 21) 全文	1-14

☒ 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

2024年4月9日

国际检索报告邮寄日期

2024年4月15日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局
中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

授权官员

赵晓娣

电话号码 (+86) 010-53962303

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	WO 2017096525 A1 (BEIJING EASPRING MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 2017年6月15日 (2017 - 06 - 15) 全文	1-14

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2024/080523

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	115295789	A	2022年11月4日	无	
CN	115954459	A	2023年4月11日	无	
CN	115881889	A	2023年3月31日	无	
CN	115732661	A	2023年3月3日	无	
CN	116598463	A	2023年8月15日	无	
CN	115995539	A	2023年4月21日	无	
WO	2017096525	A1	2017年6月15日	无	