

(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 10 月 3 日 (03.10.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/197831 A1

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

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/085543

(22) 国际申请日: 2023 年 3 月 31 日 (31.03.2023)

(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: 刘小浪 (LIU, Xiaolang); 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: 北京柏杉松知识产权代理事务所 (普通合伙) (PATENTSINO IP FIRM); 中国北京市朝阳区小营北路 53 号院中源科技大厦 3 号楼 4 层, Beijing 100101 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

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

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第 21 条(3))。

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, AND ELECTROCHEMICAL DEVICE AND ELECTRIC DEVICE COMPRISING SAME

(54) 发明名称: 一种正极材料、包含该正极材料的电化学装置和用电装置

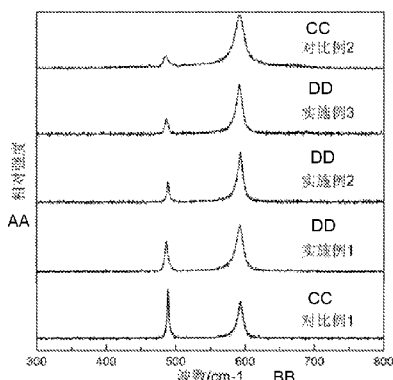


图 1

AA Relative intensity
BB Wave number
CC Comparative example
DD Example

(57) **Abstract:** The present application provides a positive electrode material, and an electrochemical device and an electric device comprising same. The positive electrode material comprises a lithium cobalt oxide having a P63mc crystal structure; and in a Raman spectrum of the positive electrode material, the peak intensity of a characteristic peak within a range of $490\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ is I_1 , and the peak intensity of a characteristic peak within a range of $592\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ is I_2 , satisfying $1 < I_2/I_1 < 5$. The positive electrode material of the present application can support a transition metal layer, such that collapsing of the transition metal layer is reduced and the structural stability of the positive electrode material in a high delithiation state is improved, thereby improving the cycling performance of the electrochemical device.

(57) 摘要: 本申请提供了一种正极材料、包含该正极材料的电化学装置和用电装置, 其中, 正极材料包括具有 P63mc 晶体结构的锂钴氧化物, 所述正极材料的拉曼图谱中, 在 $490\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征峰的峰强为 I_1 , 在 $592\text{ cm}^{-1} \pm 5\text{ cm}^{-1}$ 范围内的特征峰的峰强为 I_2 , 满足 $1 < I_2/I_1 < 5$ 。本申请的正极材料能够支撑过渡金属层, 从而减少过渡金属层崩塌, 提高正极材料在高脱锂态下的结构稳定性, 从而提高电化学装置的循环性能。

WO 2024/197831 A1

一种正极材料、包含该正极材料的电化学装置和用电装置

技术领域

5 本申请涉及电化学技术领域，特别是涉及一种正极材料、包含该正极材料的电化学装置和用电装置。

背景技术

锂离子电池具有比能量大、工作电压高、自放电率低、体积小、重量轻等特点，在消费类电子产品等领域具有广泛的应用。

10 随着电动汽车和可移动电子设备的高速发展，人们对锂离子电池的能量密度、安全性、循环性能等相关要求越来越高，迫切的需要对锂离子电池中的正极材料进行改进以提高现有锂离子电池的循环性能。

发明内容

本申请的目的在于提供一种正极材料、包含该正极材料的电化学装置和用电装置，以提高电化学装置的循环性能。具体技术方案如下：

15 本申请的第一方面提供了一种正极材料，其包括具有 P63mc 晶体结构的锂钴氧化物，所述正极材料的拉曼图谱中，在 $490\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 范围内的特征峰的峰强为 I_1 ，在 $592\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 范围内的特征峰的峰强为 I_2 ，满足 $1 < I_2/I_1 < 5$ 。本申请的正极材料能够支撑过渡金属层，从而减少过渡金属层崩塌，提高正极材料在高脱锂态下的结构稳定性，从而提高电化学装置的循环稳定性。

20 在本申请的一些实施方案中， $1.2 \leq I_2/I_1 \leq 4.3$ 。此时，正极材料表现出较好的循环稳定性，从而提高了电化学装置的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，锂钴氧化物包含碱土金属元素 M，锂钴氧化物的 Li 位点掺杂有 M 元素。此时，M 元素掺杂进入 Li 位点可以形成立柱效应，在高脱锂态时，可以支撑过渡金属层，减少过渡金属层崩塌，从而提高高脱锂态下的正极材料的结构稳定性。

25 在本申请的一些实施方案中，基于锂钴氧化物中除 Li、Na、M 以外的金属元素的摩尔量，锂钴氧化物中 M 元素的摩尔百分含量为 0.5% 至 5%。

在本申请的一些实施方案中，M 元素包括 Ca 或 Mg 中的至少一种。此时，M 元素能够保持相对稳定，有效掺杂进入 Li 位点形成立柱效应，正极材料表现出较好的循环稳定性。

在本申请的一些实施方案中，锂钴氧化物还包含 Na 元素和金属元素 Q；Q 元素包括

Al、Zr、Ni、Mn、Y、Nb、La、Fe、Cu、Cr、Ti、W、Lu 或 Yb 中的至少一种；基于锂钴氧化物中除 Li、Na、M 以外的金属元素的摩尔量，所述锂钴氧化物中 Na 元素的摩尔百分含量为 0.5%至 5%，锂钴氧化物中 Q 元素的摩尔百分含量为 2%至 10%。

在本申请的一些实施方案中，锂钴氧化物的通式为 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{M}_y\text{Co}_{1-z}\text{Q}_z\text{O}_{2+n}\text{T}_n$ ，其中， $0 < a \leq 0.05$ ， $0.65 \leq b \leq 1.1$ ， $0 < y \leq 0.05$ ， $0 \leq z \leq 0.1$ ， $0 \leq n \leq 0.1$ ，M 元素为碱土金属元素，Q 元素包括 Al、Zr、Ni、Mn、Y、Nb、La、Fe、Cu、Cr、Ti、W、Lu 或 Yb 中的至少一种，T 元素为卤素元素。此时，正极材料表现出较好的循环稳定性。

在本申请的一些实施方案中，正极材料的 Dv50 为 $5\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 。此时，正极材料具有良好的循环性能。

10 本申请的第二方面提供了一种电化学装置，其包括正极极片，正极极片包括正极活性材料层，其中，正极活性材料层包括前述任一实施方案中的正极材料。本申请提供的正极材料具有良好的循环稳定性，从而本申请提供的电化学装置具有良好的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，电化学装置的充电截止电压不低于 4.50V。此时，电化学装置具有更高的可逆容量，具有良好的循环性能。

15 本申请的第三方面提供了一种用电装置，其包括前述任一实施方案中的电化学装置。本申请提供的电化学装置具有良好的循环性能，从而本申请提供的用电装置具有较长的使用寿命。

本申请的有益效果：本申请提供了一种正极材料、包含该正极材料的电化学装置和用电装置，其中，正极材料包括具有 P63mc 晶体结构的锂钴氧化物，所述正极材料的拉曼图谱中，在 $490\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 范围内的特征峰的峰强为 I_1 ，在 $592\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 范围内的特征峰的峰强为 I_2 ，满足 $1 < I_2/I_1 < 5$ 。本申请的正极材料能够在高脱锂态时，支撑过渡金属层，从而减少过渡金属层崩塌，提高正极材料在高脱锂态下的结构稳定性，从而提高电化学装置的循环性能。

当然，实施本申请的任一产品或方法并不一定需要同时达到以上所述的所有优点。

25 附图说明

此处所说明的附图用来提供对本申请的进一步理解，构成本申请的一部分，本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请，并不构成对本申请的不当限定。

图 1 为本申请实施例 1 至实施例 3 和对比例 1 至对比例 2 的拉曼光谱图。

具体实施方式

为使本申请的目的、技术方案、及优点更加清楚明白，以下参照附图并举实施例，对本申请进一步详细说明。显然，所描述的实施例仅仅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所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

需要说明的是，本申请的具体实施方式中，以锂离子电池作为电化学装置的例子来解释本申请，但是本申请的电化学装置并不仅限于锂离子电池。

本申请的第一方面提供了一种正极材料，其包括具有 P63mc 晶体结构的锂钴氧化物，正极材料的拉曼图谱中，在 $490\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 范围内的特征峰的峰强为 I_1 ，在 $592\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 范围内的特征峰的峰强为 I_2 ，满足 $1 < I_2/I_1 < 5$ 。在一种实施方案中， $1.2 \leq I_2/I_1 \leq 4.3$ 。将 I_2 与 I_1 的比值调控在上述范围内，本申请中的正极材料能够支撑在高脱锂态时的过渡金属层，从而减少过渡金属层崩塌，提高正极材料在高脱锂态下的结构稳定性，从而提高锂离子电池的循环稳定性。

其中，本申请中的高脱锂态是指充电截止电压 $\geq 4.55\text{V}$ 时，正极材料处于一种高脱锂状态，相比初始满放状态材料，此时正极材料的脱锂量一般 $\geq 0.7\text{mol}$ 。例如，初始满放状态材料组成为 $\text{Li}_{0.9}\text{CoO}_2$ ，脱锂量为 0.7mol 时的正极材料组成变为 $\text{Li}_{0.2}\text{CoO}_2$ 。

在本申请的一些实施方案中，锂钴氧化物包含碱土金属元素 M，锂钴氧化物的 Li 位点掺杂有 M 元素。M 元素掺杂进入 Li 位点可以形成立柱效应，在高脱锂态时，可以支撑过渡金属层，减少过渡金属层崩塌，提高了高脱锂态下的正极材料的结构稳定性，从而提高锂离子电池的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，基于锂钴氧化物中除 Li、Na、M 以外的金属元素的摩尔量，锂钴氧化物中 M 元素的摩尔百分含量为 0.5% 至 5%。

在本申请的一些实施方案中，M 元素包括 Ca 或 Mg 中的至少一种。此时，M 元素能够保持相对稳定，有效掺杂进入 Li 位点形成立柱效应，锂离子电池表现出较好的循环稳定性。

在本申请的一些实施方案中，锂钴氧化物还包含 Na 元素和金属元素 Q；Q 元素包括 Al、Zr、Ni、Mn、Y、Nb、La、Fe、Cu、Cr、Ti、W、Lu 或 Yb 中的至少一种；基于锂钴氧化物中除 Li、Na、M 以外的金属元素的摩尔量，所述锂钴氧化物中 Na 元素的摩尔百分含量为 0.5% 至 5%，锂钴氧化物中 Q 元素的摩尔百分含量为 2% 至 10%，包含该正极材料

的锂离子电池表现出良好的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，锂钴氧化物的通式为 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{M}_y\text{Co}_{1-z}\text{Q}_z\text{O}_{2+n}\text{T}_n$ ，其中， $0 < a \leq 0.05$ ， $0.65 \leq b \leq 1.1$ ， $0 < y \leq 0.05$ ， $0 \leq z \leq 0.1$ ， $0 \leq n \leq 0.1$ ，M 元素为碱土金属元素，Q 元素包括 Al、Zr、Ni、Mn、Y、Nb、La、Fe、Cu、Cr、Ti、W、Lu 或 Yb 中的至少一种，T 元素为卤素元素，T 元素包括 F、Cl、Br 或 I 中的至少一种。本申请通过选用具有上述通式的正极材料，锂离子电池表现出较好的循环稳定性。

在本申请的一些实施方案中，正极材料的 Dv50 为 $5\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ ，通过调控正极材料的 Dv50 在上述范围内，锂离子电池具有良好的循环性能。

本申请中，Dv50是指正极材料体积分布中50%的颗粒的粒径尺寸。

本申请对于正极材料的制备方法没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，正极材料的制备方法可以包括但不限于以下步骤：

步骤 1、将可溶性钴盐和含掺杂元素 Q 的金属盐按照比例加入到溶剂中，形成均匀的混合溶液，再加入沉淀剂和络合剂，调节 pH 为 5 至 9，形成均相沉淀，之后将沉淀物进行烧结、破碎和筛分处理等过程，得到金属氧化物材料；

步骤 2、将金属氧化物材料、含钠化合物和含掺杂元素 M 的化合物按比例称量并混合均匀，在 750°C 至 1050°C 的温度下保温 24h 至 72h，得到 P63mc 结构的钠钴氧化物；

步骤 3、将 P63mc 结构的钠钴氧化物作为前驱体材料，与含锂化合物混合均匀后，装入刚玉坩埚，在 220°C 至 280°C 的温度下发生固相反应 2 至 8h，冷却后得到含有锂钴氧化物正极材料的混合物；

步骤 4、将步骤 3 中的混合物材料进行破碎处理，用去离子水进行多次洗涤，去除混合物中的可溶性钠盐和锂盐，之后对残余粉末进行抽滤、烘干和筛分等步骤，得到锂钴氧化物正极材料。

在步骤 1 中，可溶性钴盐和含掺杂元素的金属盐为氯化物、醋酸盐、硫酸盐或硝酸盐中的至少一种。例如，可溶性钴盐包括氯化钴、醋酸钴、硝酸钴、硫酸钴，含掺杂元素的金属盐包括硝酸镍、硝酸锰，硝酸钪；含钠化合物为 Na_2O 、 Na_2O_2 、 Na_2CO_3 或 NaOH 中的至少一种，优选为 Na_2O 和 Na_2CO_3 ；含掺杂元素 M 的化合物优选为 M 元素的氯化物和碳酸盐，例如，包括氯化钙、碳酸钙、碳酸镁；本申请对可溶性钴盐和含掺杂元素 Q 的金属盐的混合比例没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，可以按照设计比例混合。例如，可溶性钴盐和含掺杂元素 Q 的金属盐按照 1:(0.02 至 0.11)混合；本申请对沉淀剂和

络合剂没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可。例如，沉淀剂包括碳酸铵、碳酸氢铵，络合剂包括氨水、氢氧化钠；沉淀剂和络合剂的添加量没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可。例如，基于 Co 的摩尔数，沉淀剂的加入量为 1 至 2.5 倍，络合剂的加入量为 1 至 1.5 倍。本申请对烧结温度没有特别限制，例如，烧结温度可以为 450℃ 至 700℃；
5 本申请可以使用气流粉碎机设备进行破碎处理，使用振动筛设备进行粒径筛分，从而调控金属氧化物材料的粒径。

在步骤 2 中，本申请对金属氧化物材料、含钠化合物和含掺杂元素 M 的化合物的混合比例没有特别限制，可以按照设计比例加入。

在步骤 3 中，本申请对于含锂化合物没有特别限制，只要能够通过本申请的目的即可。

10 例如，含锂化合物包括但不限于硫酸锂、碳酸锂、硝酸锂、卤化锂、羧酸锂、方酸锂、醇锂等。

本申请对调控峰强 I_1 和 I_2 的方法没有特别限制，例如， I_2 通常随 Co-O 弯曲振动强度增加而增加， I_1 通常随 Co-O 伸缩振动强度增加而增加。基于此，可以通过调控烧结工艺和掺杂等来调控 Co-O 键的弯曲和伸缩振动强度，从而调控 I_1 与 I_2 的比值范围。

15 本申请的第二方面提供了一种电化学装置，其包括正极极片，正极极片包括正极活性材料层，其中，正极活性材料层包括前述任一实施方案中的正极材料。本申请提供的正极材料具有良好的循环稳定性，从而本申请提供的电化学装置具有良好的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，电化学装置的充电截止电压不低于 4.50V。此时，电化学装置具有更高的可逆容量，具有良好的循环性能。

20 本申请的电化学装置包括正极极片、负极极片、隔膜和电解液。正极极片包含正极集流体和正极活性材料层。本申请对正极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，正极集流体可以包含铝箔、铝合金箔或复合集流体等。在本申请中，对正极集流体和正极活性材料层的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，正极集流体的厚度为 5 μm 至 20 μm ，优选为 6 μm 至 18 μm 。单面正极活性材料层的厚度为 30 μm
25 至 120 μm 。在本申请中，正极活性材料层可以设置于正极集流体厚度方向上的一个表面上，也可以设置于正极集流体厚度方向上的两个表面上。任选地，正极活性材料层还可以包括导电剂和粘结剂。本申请对正极活性材料层中的粘结剂的种类没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，粘结剂可以包括但不限于聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙

烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一种。本申请对正极活性材料层中的导电剂的种类没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如可以包括但不限于导电炭黑（Super P）、碳纳米管（CNTs）、碳纤维、鳞片石墨、科琴黑、石墨烯、金属材料或导电聚合物中的至少一种。上述碳纳米管可以包括但不限于单壁碳纳米管和/或多壁碳纳米管。上述碳纤维可以包括但不限于气相生长碳纤维（VGCF）和/或纳米碳纤维。上述金属材料可以包括但不限于金属粉和/或金属纤维，具体地，金属可以包括但不限于铜、镍、铝或银中的至少一种。上述导电聚合物可以包括但不限于聚亚苯基衍生物、聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔或聚吡咯中的至少一种。本申请对正极活性材料层中正极活性材料、导电剂、粘结剂的质量比没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际需要选择，只要能够实现本申请目的即可。

本申请对负极极片没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，负极极片包含负极集流体和负极活性材料层。本申请对负极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，负极集流体可以包含铜箔、铜合金箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍或泡沫铜等。本申请的负极活性材料层包含负极活性材料。本申请对负极活性材料的种类没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，负极活性材料可以包含天然石墨、人造石墨、中间相微碳球（MCMB）、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、 SiO_x ($0 < x < 2$)、Li-Sn 合金、Li-Sn-O 合金、Sn、SnO、SnO₂、尖晶石结构的钛酸锂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、Li-Al 合金或金属锂中的至少一种。在本申请中，对负极集流体、负极活性材料层的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，负极集流体的厚度为 $6\mu\text{m}$ 至 $10\mu\text{m}$ ，负极活性材料层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 至 $130\mu\text{m}$ 。任选地，负极活性材料层还可以包括导电剂、稳定剂、粘结剂中的至少一种。本申请对负极活性材料层中的导电剂、稳定剂和粘结剂的种类没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。本申请对负极活性材料层中负极活性材料、导电剂、稳定剂和粘结剂的质量比没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。

本申请的电化学装置还包括隔膜，本申请对隔膜没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如可以包括但不限于聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚四氟乙烯为主的聚烯烃（PO）类隔膜、聚酯膜（例如聚对苯二甲酸二乙酯（PET）膜）、纤维素膜、聚酰亚胺膜（PI）、聚酰胺膜（PA）、氨纶、芳纶膜、织造膜、非织造膜（无纺布）、微孔膜、复合膜、隔膜纸、碾压膜或纺丝膜中的至少一种，优选为 PP。本申请的隔膜可以具有多孔结构，孔径的尺寸没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，孔径的尺寸可以为 $0.01\mu\text{m}$

至 $1\mu\text{m}$ 。在本申请中，隔膜的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如厚度可以为 $5\mu\text{m}$ 至 $500\mu\text{m}$ 。

例如，隔膜可以包括基材层和表面处理层。基材层可以为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜，基材层的材料可以包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚酰亚胺中的至少一种。任选地，可以使用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。任选地，基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，表面处理层可以是聚合物层或无机物层，也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。

无机物层可以包括但不限于无机颗粒和无机物层粘结剂，本申请对无机颗粒没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如，可以包括但不限于氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化钪、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钪、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙或硫酸钡中的至少一种。本申请对无机物层粘结剂没有特别限制，例如，可以包括但不限于聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一种。聚合物层中包含聚合物，聚合物的材料可以包括但不限于聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯或聚偏氟乙烯-六氟丙烯中的至少一种。

在本申请中，电化学装置还包括电解液，电解液包括锂盐和非水溶剂。锂盐可以包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 Li_2SiF_6 、双草酸硼酸锂 (LiBOB) 或二氟硼酸锂中的至少一种。本申请对锂盐在电解液中的浓度没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可。例如，锂盐在电解液中的浓度为 0.9mol/L 至 1.5mol/L ，示例性地，锂盐在电解液中的浓度可以为 0.9mol/L 、 1.0mol/L 、 1.1mol/L 、 1.3mol/L 、 1.5mol/L 或为上述任意两个数值组成的范围。本申请对非水溶剂没有特别限制，只要能够实现本申请的目的即可，例如可以包括但不限于碳酸酯化合物、羧酸酯化合物、醚化合物或其它有机溶剂中的至少一种。上述碳酸酯化合物可以包括但不限于链状碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物或氟代碳酸酯化合物中的至少一种。上述链状碳酸酯化合物可以包括但不限于碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二丙酯 (DPC)、碳酸甲丙酯 (MPC)、碳酸乙丙酯 (EPC) 或碳酸甲乙酯 (MEC) 中的至少一种。上述环状碳酸酯可以包括但不限于碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸亚丁酯 (BC) 或

碳酸乙烯基亚乙酯（VEC）中的至少一种。氟代碳酸酯化合物可以包括但不限于氟代碳酸乙烯酯（FEC）、碳酸 1,2-二氟亚乙酯、碳酸 1,1-二氟亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸 1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸 1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸 1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟-2-甲基亚乙酯或碳酸三氟甲基亚乙酯中的至少一种。上述

5 羧酸酯化合物可以包括但不限于甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯或己内酯中的至少一种。上述醚化合物可以包括但不限于二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、1-乙氧基-1-甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃或四氢呋喃中的至少一种。上述其它有机溶剂可以包括但不限于二甲亚砜、1,2-二氧戊环、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-

10 二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、二甲基甲酰胺、乙腈、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯或磷酸三辛酯中的至少一种。

本申请的电化学装置没有特别限制，其可以包括发生电化学反应的任何装置。在本申请的一种实施方案中，电化学装置可以包括但不限于：锂离子二次电池（锂离子电池）、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池等。一种实施方案中，电极组件的结构包括卷

15 绕型结构或叠片型结构等。

本申请的电化学装置的制备过程为本领域技术人员所熟知的，本申请没有特别的限制，例如，可以包括但不限于以下步骤：将正极极片、隔膜和负极极片按顺序堆叠，并根据需要将其卷绕、折叠等操作得到卷绕结构的电极组件，将电极组件放入包装袋内，将电解液注入包装袋并封口，得到电化学装置；或者，将正极极片、隔膜和负极极片按顺序堆

20 叠，然后用胶带将整个叠片结构的四个角固定好得到叠片结构的电极组件，将电极组件置入包装袋内，将电解液注入包装袋并封口，得到电化学装置。此外，也可以根据需要将防过电流元件、导板等置于包装袋中，从而防止电化学装置内部的压力上升、过充放电。本申请对包装袋没有限制，本领域技术人员可以根据实际需要进行选择，只要能够实现本申请的目的即可。例如，可采用铝塑膜包装袋。

25 本申请的第三方面提供了一种用电装置，其包括前述任一实施方案中的电化学装置。本申请提供的电化学装置具有良好的循环性能，从而本申请提供的用电装置具有较长的使用寿命。

本申请对用电装置没有特别限定，其可以是用于现有技术中公知的用电装置。例如，用电装置可以包括但不限于：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、锂离子电容器。

实施例

以下，举出实施例及对比例来对本申请的实施方式进行更具体地说明。各种的试验及评价按照下述的方法进行。另外，只要无特别说明，“份”、“%”为质量基准。

测试方法和设备：

拉曼测试：

使用光谱仪（Jobin Yvon LabRAM HR）对各实施例和对比例制备得到的正极材料进行测试，光源为 532nm，测试范围为 200cm^{-1} 至 4000cm^{-1} 。

正极材料粒径测试：

采用马尔文粒度测试仪（仪器型号为 Master Sizer 2000）对各实施例和对比例制备得到的正极材料进行测试。在正极活性材料的体积基准的粒度分布中，从小粒径测起，到达体积累积 50% 的粒径为 $Dv50$ 。

XRD 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，其中，靶材为 $\text{Cu K}\alpha$ ，测试电压为 40KV，测试电流为 35mA，扫描角度范围为 10° 至 90° ，扫描速率为 $0.02^\circ/\text{s}$ ，要求最强衍射峰强度大于 10000，单位为 counts。通过 Fullprof 软件对采集到的 XRD 谱图进行精修，确定物相结构以及掺杂元素占位。

正极材料元素组成测试：

采用电感耦合等离子光谱测试仪（ICP，仪器型号：PE Optima 7000DV）测试正极材料中 Li 和金属元素含量。首先称取适量的粉末样品，加入 10mL 左右王水，在 185°C 左右的平板加热仪环境下保持加热 30min 至 50min，使样品充分消解，然后上机测试。

循环性能测试：

将扣式电池在 25°C 的环境下陈化 24h 后，将制得的扣式电池在 3V 至 4.6V 的电压范围内进行充放电测试，前 2 圈按照 0.1C 充放电倍率进行活化，后续按照 0.5C 充放电倍率循环测试，其中，以第 3 圈电池容量为基准来计算电池容量保持率， $1\text{C}=273\text{mA/g}$ 。

循环容量保持率=第 n 次循环的放电容量/第 3 次循环的放电容量×100%。

实施例 1

<正极材料的制备>

分别称取原料七水合硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 13.35kg、六水合硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 0.66kg, 加入去离子水快速搅拌溶解, 之后加入碳酸铵和氨水调节溶液 pH 至 8, 待反应完全后形成均相碳酸盐沉淀物, 将沉淀物于 650℃ 的环境下烧结 12h, 经破碎和筛分处理, 得到金属氧化物($\text{Co}_{0.95}\text{Ni}_{0.05}$) $_3\text{O}_4$;

将碳酸钠 (Na_2CO_3)、碳酸钙 (CaCO_3) 与制得的金属氧化物按照金属元素摩尔比 Na : Ca : (Co+Ni) = 0.8 : 0.01 : 1 混合均匀后置于 830℃ 的环境下保温 48h, 经破碎、筛分处理得到具有 P6₃mmc 晶体结构的钠钴氧化物材料;

将制得的钠钴氧化物材料、硝酸锂 (LiNO_3) 和氯化锂 (LiCl) 按照摩尔比 1 : 4 : 1 混合均匀后装入刚玉坩埚, 先在 235℃ 的环境下反应 4h, 之后在 250℃ 的环境下反应 4h, 冷却后得到含有锂钴氧化物正极材料的混合物;

将制得的含有锂钴氧化物正极材料的混合物材料进行破碎处理, 用去离子水多次洗涤, 去除混合物中的可溶性钠盐和锂盐, 直至上清液电导率小于 200 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 接着对残余粉末进行抽滤、烘干和筛分, 得到锂钴氧化物材料, 锂钴氧化物材料的 Dv50 为 9.3 μm 。

<正极极片的制备>

将上述所得锂钴氧化物作为正极活性材料, 以导电碳黑 (SP) 作为导电剂、聚偏氟乙烯(PVDF)作为粘接剂, 按照质量比 80 : 10 : 10 进行混合, 加入 N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP) 作为溶剂, 在真空搅拌机作用下搅拌均匀, 获得固含量为 60wt%的正极浆料。采用 12 μm 的铝箔作为正极集流体, 在集流体铝箔上涂覆 100 μm 厚度的涂层, 先在 90℃ 的鼓风干燥箱中烘烤 4h, 后在 110℃ 的真空干燥箱烘烤 24h, 将充分干燥后的极片, 进行冷压、冲切、称重等过程, 得到直径为 1.4cm 的圆片形正极极片。

<负极极片的制备>

采用锂金属片作为对极片。

<电解液的制备>

在干燥的氩气气氛手套箱中, 将氟代碳酸乙烯酯 (FEC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 按照体积比为 1 : 1 : 8 进行混合得到有机溶剂, 然后向有机溶剂中加入锂盐 LiPF_6 溶解并混合均匀, 得到电解液。其中, LiPF_6 浓度为 1mol/L。

<隔膜的准备>

采用厚度为 7 μ m 的多孔 PE 薄膜。

<锂离子电池的准备>

在干燥氩气气氛下，用上述正极极片，与隔膜、负极极片和电解液组装成扣式电池。

5 实施例 2

与实施例 1 相比的区别仅在于正极材料的制备步骤的以下方面：Na₂CO₃、CaCO₃ 与制得的金属氧化物的金属元素摩尔比 Na : Ca : (Co+Ni) = 0.8 : 0.03 : 1。

实施例 3

与实施例 1 相比的区别仅在于正极材料的制备步骤的以下方面：Na₂CO₃、CaCO₃ 与制得的金属氧化物的金属元素摩尔比 Na : Ca : (Co+Ni) = 0.8 : 0.05 : 1。

实施例 4

与实施例 1 相比的区别仅在于正极材料的制备步骤的以下方面：

分别称取原料七水合硫酸钴 (CoSO₄·7H₂O) 13.49kg、一水合硫酸锰 (MnSO₄·H₂O) 原料 0.34kg，加入去离子水快速搅拌溶解，之后加入碳酸铵调节溶液 pH 至 8，待反应完全后形成均相碳酸盐沉淀物，将沉淀物于 650℃ 的环境下烧结 12h，经破碎和筛分处理，得到金属氧化物 (Co_{0.96}Mn_{0.04})₃O₄；

将碳酸钠 (Na₂CO₃)、氧化镁 (MgO) 与制得的金属氧化物按照金属元素摩尔比 Na : Mg : (Co+Mn) = 0.8 : 0.01 : 1 混合均匀后置于 850℃ 的环境下保温 48h，经破碎、筛分处理得到具有 P6₃mmc 晶体结构的钠钴锰氧化物材料；

20 将制得的钠钴氧化物材料、硝酸锂 (LiNO₃) 和氢氧化锂 (LiOH) 按照摩尔比 1 : 4 : 1 混合均匀后装入刚玉坩埚，在 250℃ 的环境下反应 8h，冷却后得到含有锂钴锰氧化物正极材料的混合物；

25 将制得的混合物材料进行破碎处理，用去离子水多次洗涤，去除混合物中的可溶性钠盐和锂盐，直至上清液电导率小于 200 μ S/cm，接着对残余粉末进行抽滤、烘干和筛分，得到锂钴锰氧化物材料，锂钴锰氧化物材料的 Dv50 为 10.2 μ m。

实施例 5

与实施例 4 相比的区别仅在于正极材料的制备步骤的以下方面：Na₂CO₃、MgO 与制得的金属氧化物的金属元素摩尔比 Na : Mg : (Co+Mn) = 0.8 : 0.03 : 1。

实施例 6

与实施例 4 相比的区别仅在于正极材料的制备步骤的以下方面： Na_2CO_3 、 MgO 与制得的金属氧化物的金属元素摩尔比 $\text{Na}:\text{Mg}:(\text{Co}+\text{Mn})=0.8:0.05:1$ 。

实施例 7 至实施例 11

与实施例 1 相比的区别仅在于正极材料的制备步骤的以下方面：分别用 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$ 、
5 $\text{Nb}(\text{NO}_3)_5$ 、 $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 替代 $\text{NiSO}_4\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 从而如表 1 所示调整 Q 元素的种类，以及改变 CaCO_3 的添加量从而如表 1 调整 Ca 元素的含量。

实施例 12 至实施例 16

与实施例 4 相比的区别仅在于正极材料的制备步骤的以下方面：分别用 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 、
10 TiCl_4 、 $\text{W}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Lu}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_2$ 替代 $\text{MnSO}_4\cdot \text{H}_2\text{O}$ 从而如表 1 所示调整 Q 元素的种类，以及改变 MgO 的添加量从而如表 1 调整 Mg 元素的含量。

实施例 17

与实施例 4 相比的区别仅在于正极材料的制备步骤的以下方面：碳酸钠 (Na_2CO_3)、氧化镁 (MgO) 与制得的金属氧化物混合烧结的过程中加入 2wt% NH_4F 。

实施例 18

15 与实施例 4 相比的区别仅在于正极材料的制备步骤的以下方面：碳酸钠 (Na_2CO_3)、氧化镁 (MgO) 与制得的金属氧化物混合烧结的过程中加入 5wt% NH_4F 。

对比例 1

与实施例 1 相比的区别仅在于正极材料的制备步骤的以下方面：不添加 CaCO_3 ，且 Na_2CO_3 与制得的金属氧化物的金属元素摩尔比 $\text{Na}:(\text{Co}+\text{Ni})=0.8:1$ 。

20 对比例 2

与实施例 1 相比的区别仅在于正极材料的制备步骤的以下方面： Na_2CO_3 、 CaCO_3 与制得的金属氧化物的金属元素摩尔比 $\text{Na}:\text{Ca}:(\text{Co}+\text{Ni})=0.8:0.07:1$ 。

对比例 3

25 与实施例 2 相比的区别仅在于正极材料的制备步骤的以下方面：Ca 以 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 的形式在前驱共沉淀阶段引入。

对比例 4

与实施例 5 相比的区别仅在于正极材料的制备步骤的以下方面：Mg 以 $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ 的形式在前驱共沉淀阶段引入。

各实施例和对比例的制备参数和性能参数如表 1 所示。

表 1

	Na ₃ Li _{0.5} M ₃ Co _{1-z} Q ₂ O _{2±n} T _n										拉曼峰 1	拉曼峰 2	I ₂ /I ₁	循环 100 圈容量保持率
	a	b	y	z	n	M	Q	T	是否具有 P63mc 晶体结构	粒径 Dv50 (μm)				
实施例 1	0.03	0.92	0.01	0.05	/	Ca	Ni	/	是	9.3	489.3	592.6	1.3	90%
实施例 2	0.01	0.91	0.03	0.05	/	Ca	Ni	/	是	8.9	488.6	593.5	2.4	93%
实施例 3	0.04	0.91	0.05	0.05	/	Ca	Ni	/	是	9.6	488.5	593.9	3.7	87%
实施例 4	0.02	0.93	0.01	0.04	/	Mg	Mn	/	是	10.2	487.8	593.4	2.4	86%
实施例 5	0.02	0.92	0.03	0.04	/	Mg	Mn	/	是	11.5	491.4	593.5	2.6	88%
实施例 6	0.03	0.91	0.05	0.04	/	Mg	Mn	/	是	11.9	490.2	591.7	1.2	93%
实施例 7	0.04	0.91	0.04	0.04	/	Ca	Y	/	是	6.0	488.9	594.7	2.6	95%
实施例 8	0.02	0.90	0.02	0.03	/	Ca	Nb	/	是	5.4	492.6	593.4	4.1	85%
实施例 9	0.02	0.92	0.02	0.08	/	Ca	La	/	是	12.5	492.7	594.0	2.7	93%
实施例 10	0.04	0.92	0.04	0.01	/	Ca	Fe	/	是	17.4	488.4	594.9	2.6	90%
实施例 11	0.04	0.91	0.03	0.03	/	Ca	Cu	/	是	15.0	490.4	593.8	4.3	91%
实施例 12	0.05	0.93	0.04	0.08	/	Mg	Cr	/	是	11.4	490.0	594.6	3.4	94%
实施例 13	0.03	0.92	0.02	0.04	/	Mg	Ti	/	是	7.8	488.6	594.4	3.4	88%
实施例 14	0.03	0.90	0.01	0.10	/	Mg	W	/	是	8.2	489.8	592.7	2.7	86%
实施例 15	0.01	0.92	0.02	0.10	/	Mg	Lu	/	是	11.6	491.5	591.2	3.5	85%
实施例 16	0.02	0.90	0.01	0.05	/	Mg	Yb	/	是	10.8	489.7	592.6	3.8	92%
实施例 17	0.02	0.93	0.01	0.04	0.03	Mg	Mn	F	是	15.3	487.6	593.3	2.6	94%
实施例 18	0.02	0.93	0.01	0.04	0.08	Mg	Mn	Cl	是	13.5	487.8	593.6	2.9	89%
对比例 1	0.04	0.91	/	0.05	/	/	Ni	/	是	12.5	488.7	593.0	0.7	67%
对比例 2	0.03	0.92	0.07	0.05	/	Ca	Ni	/	是	13.9	487.0	594.3	5.5	62%
对比例 3	0.01	0.90	0.03	0.05		Ca	Ni	/	是	10.2	488.8	593.4	0.8	68%
对比例 4	0.02	0.91	0.03	0.04		Mg	Mn	/	是	9.4	491.5	593.5	0.9	64%

注：表 1 中的 “/” 表示不存在对应的参数或物质。

参见表 1, 从实施例 1 至实施例 18 和对比例 1 至对比例 4 可以看出, 扣式电池循环 100 圈后的容量保持率得到明显提高, 表明通过调控正极材料峰强为 I_1 与峰强为 I_2 的关系在本申请范围内, 有利于提高锂离子电池的循环性能。

图 1 示出了实施例 1 至实施例 3 和对比例 1 至对比例 2 材料的拉曼光谱, 从图 1 中可以看到两个拉曼特征峰, 峰位分别位于 $490 \pm 5 \text{cm}^{-1}$ 和 $592 \pm 5 \text{cm}^{-1}$, 前者代表 O-Co-O 的弯曲振动模式, 后者代表 Co-O 的伸缩振动模式。

从实施例 1 至实施例 3 与对比例 1 至对比例 2 可以看出, M 元素的相对含量越高, 峰强比 I_2/I_1 越大, 且 I_2/I_1 在本申请范围内时, 扣式电池表现出优异的循环性能。表明通过调控正极材料峰强为 I_1 与峰强为 I_2 的关系在本申请范围内, 有利于提高锂离子电池的循环性能。从实施例 2 和对比例 3, 以及实施例 5 和对比例 4 可以看出, 在相同 M 元素掺杂量的情况下, 当 M 元素在共沉淀前驱体阶段引入时, 所得材料 I_2/I_1 偏小, 而 M 元素在钠钴氧化物烧结阶段引入时, 所得材料 I_2/I_1 偏大。对此, 可能的解释为, 前驱体阶段以共沉淀的方式引入 M, M 在目标材料中倾向于体相均匀掺杂分布, 而在钠钴氧化物烧结阶段引入时, 则 M 元素则有可能在目标材料中呈梯度分布, 表层的掺杂浓度高于体相, 故 I_2/I_1 的比值偏高, 对材料结构稳定性, 特别是表层界面稳定性的实际改善效果也更加显著。

从实施例 1 至实施例 3 和对比例 1 至对比例 2 还可以看出, 在 Ni 相对含量为 0.05mol 时, 随着 Ca 掺杂进入 Li 位含量的增加, 材料的拉曼特征峰强比 I_2/I_1 呈现增加的趋势, 对应电池循环 100 圈的容量保持率则呈现出先增加后减小的变化趋势。当未经 Ca 掺杂时, 对比例 1 提供材料的拉曼特征峰强比 I_2/I_1 约为 0.7, 此时材料的电池循环 100 圈后的容量保持率较低, 仅为 67%; 随着 Ca 掺杂量的增加, 实施例 1 至实施例 3 的拉曼特征峰强比 I_2/I_1 介于 1 至 5 之间, 同时电池循环容量保持率明显改善, 大幅提升到 87%至 93%; 当 Ca 掺杂量进一步提升至 0.07 时, 对比例 2 提供材料的拉曼特征峰强比 I_2/I_1 为 5.5, 此时电池循环容量保持率开始出现降低, 仅为 62%。对实施例 1 至实施例 3 材料循环 100 圈后的满充态正极极片进行 ICP 测试, 测得 Ca 的含量与粉末初始态的相同, 表明 Ca 在充放电过程中不会发生脱嵌反应。推测 Ca 掺杂改善的主要原因是, Ca 在 Li 位形成支柱效应, 稳定结构。但是由于 Ca^{2+} 和 Li^+ 半径相差较大, 过多的掺杂, 将会破坏整体晶体结构的平衡, 反而恶化结构稳定性。通过比较实施例 1 至 3 和对比例 1 至 2 可知, Ca^{2+} 的优选掺杂浓度不应高于 5% (摩尔百分含量)。

参见表 1, 锂钴氧化物中金属元素 Q 的种类通常也会对扣式电池的性能产生影响, 从

实施例 7 至实施例 16 可以看出, 通过调控金属元素 Q 的种类在本申请范围内, 有利于得到具有高循环性能的锂离子电池。

对比实施例 17 至实施例 18 和实施例 4 可以看出, 当锂钴氧化物中包含卤素元素时, 能够进一步改善材料的循环稳定性。与实施例 4 相比, 实施例 17 和实施例 18 分别进行了 F 和 Cl 掺杂, 所得材料循环 100 圈时, 容量保持率由实施例 4 的 86% 分别提升至 94% 和 89%。

以上所述仅为本申请的较佳实施例, 并不用以限制本申请, 凡在本申请的精神和原则之内, 所做的任何修改、等同替换、改进等, 均应包含在本申请保护的范围之内。

权 利 要 求

1.一种正极材料，其特征在于：包括具有 P63mc 晶体结构的锂钴氧化物，

所述正极材料的拉曼图谱中，在 $490\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 范围内的特征峰的峰强为 I_1 ，在 $592\text{cm}^{-1} \pm 5\text{cm}^{-1}$ 范围内的特征峰的峰强为 I_2 ，满足： $1 < I_2/I_1 < 5$ 。

5 2.根据权利要求 1 所述的正极材料，其特征在于： $1.2 \leq I_2/I_1 \leq 4.3$ 。

3.根据权利要求 1 所述的正极材料，其特征在于：所述锂钴氧化物包含碱土金属元素 M；满足如下至少一者：

(1) 所述锂钴氧化物的 Li 位点掺杂有所述 M 元素；

10 (2) 基于所述锂钴氧化物中除 Li、Na、M 以外的金属元素的摩尔量，所述锂钴氧化物中 M 元素的摩尔百分含量为 0.5%至 5%。

4.根据权利要求 3 所述的正极材料，其特征在于：所述 M 元素包括 Ca 或 Mg 中的至少一种。

5.根据权利要求 3 所述的正极材料，其特征在于：

所述锂钴氧化物还包含 Na 元素和金属元素 Q；

15 所述 Q 元素包括 Al、Zr、Ni、Mn、Y、Nb、La、Fe、Cu、Cr、Ti、W、Lu 或 Yb 中的至少一种；

基于所述锂钴氧化物中除 Li、Na、M 以外的金属元素的摩尔量，所述锂钴氧化物中 Na 元素的摩尔百分含量为 0.5%至 5%，所述锂钴氧化物中 Q 元素的摩尔百分含量为 2%至 10%。

20 6.根据权利要求 1 所述的正极材料，其特征在于：

所述锂钴氧化物的通式为 $\text{Na}_a\text{Li}_b\text{M}_y\text{Co}_{1-z}\text{Q}_z\text{O}_{2 \pm n}\text{T}_n$ ，

其中， $0 < a \leq 0.05$ ， $0.65 \leq b \leq 1.1$ ， $0 < y \leq 0.05$ ， $0 \leq z \leq 0.1$ ， $0 \leq n \leq 0.1$ ，

所述 M 元素为碱土金属元素，所述 Q 元素包括 Al、Zr、Ni、Mn、Y、Nb、La、Fe、Cu、Cr、Ti、W、Lu 或 Yb 中的至少一种，所述 T 元素为卤素元素。

25 7.根据权利要求 1 所述的正极材料，其特征在于：所述正极材料的 D_{v50} 为 $5\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 。

8.一种电化学装置，其特征在于：包括正极极片，所述正极极片包括正极活性材料层，其中，所述正极活性材料层包括权利要求1-7任一项所述的正极材料。

9.根据权利要求 8 所述的电化学装置，其特征在于：所述电化学装置的充电截止电压

不低于 4.50V。

10.一种用电装置，包括根据权利要求 8 或 9 所述的电化学装置。

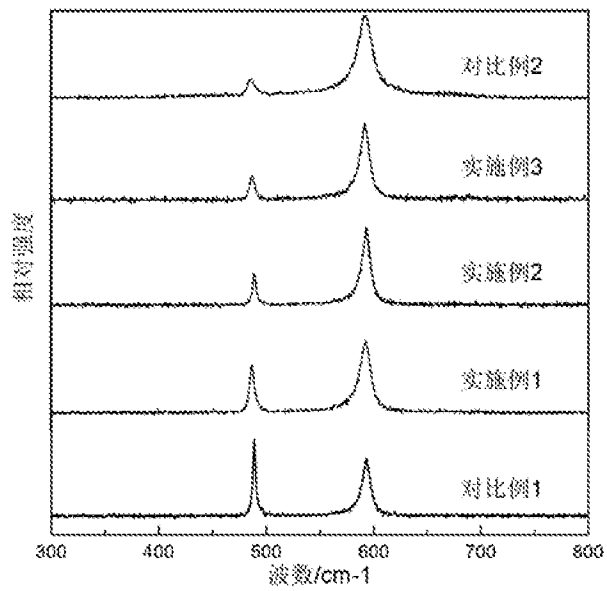


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/085543

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)n; H01M10/0525(2010.01)n

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: 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)

CNTXT, DWPL, ENTXT, ENTXTC, VEN, WPABS, WPABSC: 锂钴, 氧化物, 掺杂, 拉曼, 碱土, 镁, 钙, 峰, lithium, cobalt, oxide, dop+, raman, alkaline earth, magnesium, calcium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112204774 A (ILIKA TECHNOLOGIES LIMITED) 08 January 2021 (2021-01-08) description, paragraphs [0021]-[0071] and [0142]-[0193], and claims 1-14 and 147-151, and figure 4	1-10
X	JP 2020071901 A (SEIKO EPSON CORPORATION) 07 May 2020 (2020-05-07) description, paragraphs [0007]-[0055], and figure 7	1-2, 7-10
A	CN 109994729 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 09 July 2019 (2019-07-09) entire document	1-10
A	JP 2011233402 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES, LTD.) 17 November 2011 (2011-11-17) entire document	1-10
A	JP 2017088956 A (KOBE STEEL, LTD. et al.) 25 May 2017 (2017-05-25) 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

“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

19 October 2023

Date of mailing of the international search report

25 December 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/085543

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112204774	A	08 January 2021	WO	2019193324	A1	10 October 2019
				JP	2021520331	A	19 August 2021
				EP	3776700	A1	17 February 2021
				US	2021371297	A1	02 December 2021
				KR	20200138808	A	10 December 2020
				GB	2572610	A	09 October 2019
				GB	2572610	B	23 June 2021
JP	2020071901	A	07 May 2020	JP	7310118	B2	19 July 2023
CN	109994729	A	09 July 2019	EP	3942633	A1	26 January 2022
				EP	3942633	A4	28 December 2022
				US	2021234154	A1	29 July 2021
				US	11611068	B2	21 March 2023
				JP	2022525865	A	20 May 2022
				JP	7278403	B2	19 May 2023
				WO	2020187201	A1	24 September 2020
				CN	109994729	B	05 March 2021
JP	2011233402	A	17 November 2011	None			
JP	2017088956	A	25 May 2017	JP	6326396	B2	16 May 2018

A. 主题的分类		
H01M4/525(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)n; H01M10/0525(2010.01)n		
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: 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))		
CNTXT,DWPI,ENTXT,ENTXTC,VEN,WPABS,WPABSC:锂钴,氧化物,掺杂,拉曼,碱土,镁,钙,峰,lithium,cobalt,oxide, dop+,raman,alkaline earth,magnesium,calcium		
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 112204774 A (伊利卡科技有限公司) 2021年1月8日 (2021 - 01 - 08) 说明书第[0021]-[0071], [0142]-[0193]段、权利要求1-14, 147-151、附图4	1-10
X	JP 2020071901 A (SEIKO EPSON CORP.) 2020年5月7日 (2020 - 05 - 07) 说明书第[0007]-[0055]段、附图7	1-2,7-10
A	CN 109994729 A (宁德新能源科技有限公司) 2019年7月9日 (2019 - 07 - 09) 全文	1-10
A	JP 2011233402 A (SUMITOMO ELECTRIC INDUSTRIES) 2011年11月17日 (2011 - 11 - 17) 全文	1-10
A	JP 2017088956 A (KOBE STEEL LTD. 等) 2017年5月25日 (2017 - 05 - 25) 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		国际检索报告邮寄日期
2023年10月19日		2023年12月25日
ISA/CN的名称和邮寄地址		授权官员
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		赵慧
		电话号码 (+86) 010-53961203

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/085543

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	112204774	A	2021年1月8日	WO	2019193324	A1	2019年10月10日
				JP	2021520331	A	2021年8月19日
				EP	3776700	A1	2021年2月17日
				US	2021371297	A1	2021年12月2日
				KR	20200138808	A	2020年12月10日
				GB	2572610	A	2019年10月9日
				GB	2572610	B	2021年6月23日
JP	2020071901	A	2020年5月7日	JP	7310118	B2	2023年7月19日
CN	109994729	A	2019年7月9日	EP	3942633	A1	2022年1月26日
				EP	3942633	A4	2022年12月28日
				US	2021234154	A1	2021年7月29日
				US	11611068	B2	2023年3月21日
				JP	2022525865	A	2022年5月20日
				JP	7278403	B2	2023年5月19日
				WO	2020187201	A1	2020年9月24日
				CN	109994729	B	2021年3月5日
JP	2011233402	A	2011年11月17日	无			
JP	2017088956	A	2017年5月25日	JP	6326396	B2	2018年5月16日