

(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 5 月 10 日 (10.05.2024)



(10) 国际公布号  
**WO 2024/093820 A1**

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

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/127134

(22) 国际申请日: 2023 年 10 月 27 日 (27.10.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202211356094.7 2022 年 11 月 1 日 (01.11.2022) CN

(71) 申请人: 深圳市德方创域新能源科技有限公司 (SHENZHEN DYNANONIC INNOVAZONE NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区桃源街道福光社区留仙大道 3370 号南山智园崇文园区 1 号楼 1101, Guangdong 518055 (CN)。

(72) 发明人: 张莉 (ZHANG, Li); 中国广东省深圳市南山区桃源街道福光社区留仙大道 3370 号南山智园崇文园区 1 号楼 1101, Guangdong 518055 (CN)。陈心怡 (CHEN, Xinyi); 中国广东省深圳市南山区桃源街道福光社区留仙大道 3370 号南山智园崇文园区 1 号楼 1101, Guangdong 518055 (CN)。裴现一男 (PEI, Xianyan); 中国广东省深圳市南山区桃源街道福光社区留仙大道 3370 号南山智园崇文园区 1 号楼 1101, Guangdong 518055 (CN)。万远鑫 (WAN, Yuanxin); 中国广东省深圳市南山区桃源街道福光社区留仙大道 3370 号南山智园崇文园区 1 号楼 1101, Guangdong 518055 (CN)。孔令涌 (KONG, Lingchong); 中国广东省深圳市南山区桃源街道福光社区留仙大道 3370 号南山智园崇文园区 1 号楼 1101, Guangdong 518055 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市深佳知识产权代理事务所 (普通合伙) (SHENPAT INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY); 中国广东省深圳市罗湖区南湖街

道春风路庐山大厦 B 座 18C2、18D、18E、18E2, Guangdong 518001 (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 PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE AND BATTERY

(54) 发明名称: 一种正极材料及其制备方法、正极和电池

(57) Abstract: A positive electrode material and a preparation method therefor, a positive electrode and a battery. The positive electrode material comprises an inner core made of a lithium-rich material and a conductive layer which coats the surface of the inner core made of a lithium-rich material, wherein at least one of the inner core made of a lithium-rich material and the conductive layer is doped with at least one of P and B. The positive electrode material has a conductive layer doped with at least one of P and B, such that the structure of the material can be stabilized, and the rate capability and cycling stability of the material are thus improved.

(57) 摘要: 一种正极材料及其制备方法、正极和电池。正极材料包括富锂材料内核和包覆在富锂材料内核表面的导电层; 富锂材料内核和导电层中的至少一种掺杂有元素 P 和 B 中的至少一种。正极材料具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂的导电层, 能够稳定材料结构, 进而提高材料的倍率性能和循环稳定性。

WO 2024/093820 A1

## 一种正极材料及其制备方法、正极和电池

本申请要求于 2022 年 11 月 01 日提交中国国家知识产权局、申请号为 202211356094.7 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

本发明涉及锂离子电池领域，具体是一种正极材料及其制备方法、正极和电池。

### 背景技术

锂离子电池正极材料是锂离子电池的关键原材料之一，其性能的优劣直接影响锂离子电池的性能，目前市场上的正极材料主要有钴酸锂、尖晶石锰酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴酸锂、磷酸亚铁锂等材料。其中，钴酸锂材料应用最为成熟，但资源储量有限且成本高；尖晶石锰酸锂材料价格低廉且安全性好，但比容量低、循环性能差；镍钴锰酸锂与钴酸锂相比成本低、比容量高、安全性好、环境友好，但平台电压低，压实密度也要更低；磷酸亚铁锂虽然电化学性能好，但价格高、安全性差。

目前，富锂锰基正极材料因为具有放电比容量高、放电电压高、能量密度高、成本低、安全性高、循环寿命长等优点而成为研究热点，而且富锂锰基正极材料不仅与其它补锂材料一样具有补锂效果，同时自身可以作为正极材料，补锂材料可以弥补锂离子电池在首次充电过程中因形成 SEI 膜而引起的不可逆容量的损失，因此未来市场潜力大，但其在循环过程中，材料的结构转变（从层状到尖晶石）造成电压的下降；尖晶石结构中  $Mn^{3+}$  的 Jahn-Teller 效应也会使尖晶石结构逐渐被破坏造成容量的衰减；同时  $Mn^{3+}$  与电解液中微量的 HF 发生歧化反应造成 Mn 溶解到电解液中，从而导致循环稳定性较差。

### 发明内容

有鉴于此，本发明所要解决的技术问题在于提供具有元素 P 和 B 中的至

少一种掺杂的导电层的正极材料，材料结构稳定，倍率性能和循环稳定性高。

本发明提供了一种正极材料，包括富锂材料内核和包覆在所述富锂材料内核表面的导电层；所述内核和所述导电层中的至少一种具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂。

5 本发明所述正极材料包括富锂材料内核。在本发明的某些实施例中，所述富锂材料为分子式为  $\text{Li}_{1+x}\text{R}_y\text{Mn}_z\text{O}_s$  的富锂锰基材料；其中，R 选自金属元素， $0 < x \leq 1$ ， $0 \leq y < 1$ ， $0 < z \leq 1$ ， $1 \leq s \leq 4$ 。在本发明的某些实施例中，所述 R 选自过渡金属元素如 Ni、Fe、Co、V、Cu、Mo、Al、Ti、Mg、Cr、Zr、Sn、Zn 中的至少一种。

10 本发明所述富锂材料内核的 D50 若过小，则颗粒会很容易团聚，从而导致电子传导性及所制备的锂离子电池的内阻增加，性能变差；若 D50 过大则会导致  $\text{Li}^+$  的扩散路径变大，使得  $\text{Li}^+$  扩散动力学较为缓慢，大大降低了材料的可逆容量。在本发明的某些实施例中，所述富锂材料内核的 D50 为  $0.3 \mu\text{m} \sim 50 \mu\text{m}$ ，在该范围内颗粒不容易发生团聚且扩散路径适中，有利于材料充放电性能  
15 的发挥。

本发明所述正极材料包括包覆在所述富锂材料内核表面的导电层。本发明所述导电层为包覆在所述富锂材料内核表面的导电封装层，其均匀包覆在所述内核的外表面，所述导电层包括碳层、导电聚合物层或导电氧化物层中的至少一种。在本发明的某些实施例中，所述碳包括无定形碳、碳纳米管、石墨、炭黑、石墨烯等中的至少一种；所述导电氧化物可以包括  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  中的至少一种；所述导电聚合物包括以  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}]_n$  为结构的有机聚合物、以  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{OCH}_2\text{COONa}]_n$  为结构的有机聚合物、以  $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2]_n$  为结构的有机聚合物、以  $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{M}_a]_n$  为结构的有机聚合物、以  $[\text{C}_3\text{H}_3\text{N}]_n$  为结构的有机聚合物、含有  $[\text{CH}_2\text{-CF}_2]_n$ -结构的有机聚合物等中的至少一种。  
20

25 本发明所述导电层占所述正极材料的质量分数若过低，会导致导电层包覆的不连续，从而导致材料与电解液发生副反应；若导电层占所述正极材料的质量分数过高，会阻碍锂在脱嵌过程中的扩散并增加电极/电解液界面的电阻，阻碍电子运动，从而导致容量衰退；而在优选范围内则会形成均匀且薄的包覆层，锂离子和电子的正常传输得以保持，从而提高材料的性能。在本发明的某些  
30 实施例中，所述导电层占所述正极材料的质量分数优选为  $0.05 \text{ wt}\% \sim 10 \text{ wt}\%$ ；

所述导电层的厚度优选为 1 nm~50 nm。

本发明所述内核和所述导电层中的至少一种具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂；其中，元素 P 能够抑制正极材料从层状到尖晶石的结构转变，元素 B 的掺杂同样能够有效抑制正极材料的结构转变，还能抑制正极材料表面副反应的活性，提高正极材料的循环性能。在本发明的某些实施例中，可以是仅所述导电层具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂，也可以是仅所述内核具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂，还可以是所述内核和所述导电层均具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂。

在本发明的某些实施例中，所述导电层为碳层，仅所述碳层具有元素 P 掺杂。本发明所述碳层提高了正极材料的导电性，同时元素 P 抑制了正极材料从层状到尖晶石的结构转变。

在本发明的某些实施例中，所述导电层为碳层，仅所述碳层具有元素 B 掺杂。本发明所述碳层提高了正极材料的导电性，同时元素 B 抑制了正极材料从层状到尖晶石的结构转变，还抑制了正极材料表面副反应的活性，提高正极材料的循环性能。

在本发明的某些实施例中，所述导电层为碳层，仅所述碳层具有元素 P 和 B 掺杂，所述元素 P 和 B 可以均匀分布在所述碳层中，也可以由外至内呈梯度分布。

在一些实施例中，所述导电层为碳层，仅所述碳层具有元素 P 和 B 掺杂，碳层中所述元素 P 和 B 的掺杂量由外至内梯度增加。元素 P 和 B 的梯度分布可以使掺杂元素的浓度在碳层中形成一个梯度分布，在靠近富锂材料内核表面的浓度较高，可以有效抑制副反应和金属的溶出，防止材料结构的转变，而远离富锂材料内核表面的浓度较低，意味着纯碳层可以进一步改善材料的导电性，从而提高正极材料的循环稳定性。

在本发明的某些实施例中，所述导电层具有元素 P 和 B 掺杂，所述元素 P 和 B 占所述正极材料的质量分数为 0.01 wt%~5 wt%，需要说明的是，如果元素 P 和 B 掺杂量过低，则不能有效抑制副反应和金属的溶出，从而导致材料结构的转变；如果元素 P 和 B 掺杂量过高，则会导致正极材料中活性物质占比减小，从而造成正极材料的比容量降低。因此，本发明采用适量的元素掺杂有利于抑制材料在循环过程中电极表面与电解液的副反应，从而提高正极材料

的循环稳定性。

在本发明的某些实施例中，所述导电层具有元素 P 和 B 掺杂，所述元素 P 和 B 的摩尔比 1: 1~2.5。可以理解的是，由于相较于元素 P 的掺杂，元素 B 的掺杂不仅能够有效抑制正极材料的结构转变，还能抑制正极材料表面副反应的活性，因此，适当提高元素 B 的掺杂能够进一步提高正极材料的循环性能。5 在一些实施例中，所述元素 P 和 B 的摩尔比可以为 1: 1、1: 1.5 或 1: 2 等。

本发明提供的正极材料，以富锂材料为内核，所述内核表面包覆有导电层，并且所述内核和所述导电层中的至少一种具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂，可以抑制活性材料与电解液的副反应，从而稳定材料结构；同时提供了导电致10 密层，改善了导电性，提高了材料的倍率性能和循环稳定性。

本发明提供了上述正极材料的制备方法，包括：将磷源和硼源中的至少一种、导电材料和富锂材料混合烧结。在本发明的某些实施例中，所述富锂材料为分子式为  $\text{Li}_{1+x}\text{R}_y\text{Mn}_z\text{O}_s$  的富锂锰基材料；其中，R 选自金属元素， $0 < x \leq 1$ ， $0 \leq y < 1$ ， $0 < z \leq 1$ ， $1 \leq s \leq 4$ 。在本发明的某些实施例中，所述 R 选自过渡金15 属元素如 Ni、Fe、Co、V、Cu、Mo、Al、Ti、Mg、Cr、Zr、Sn、Zn 中的至少一种。

在本发明的某些实施例中，所述磷源选自有机磷源或无机磷源中的至少一种；所述有机磷源选自四苯基溴化磷中、四苯基碘化磷、四苯基氯化磷中的至少一种；所述无机磷源选自焦磷酸钠、焦磷酸钾、酸式焦磷酸钠、酸式焦磷酸20 钾中的至少一种。

在本发明的某些实施例中，所述硼源选自有机硼源或无机硼源中的至少一种；所述有机硼源选自四苯基硼酸钠、四苯基溴化硼、四苯基硼酸钾中的至少一种；所述无机硼源选自硼氢化钠、硼酸、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{H}_6$  中的至少一种。

在本发明的某些实施例中，所述导电材料选自碳材料、导电聚合物或导电25 氧化物中的至少一种。在本发明的某些实施例中，所述碳材料包括无定形碳、碳纳米管、石墨、炭黑、石墨烯、蔗糖、葡萄糖、柠檬酸、果糖、硬脂酸、月桂酸等中的至少一种；所述导电氧化物可以包括  $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{SnO}_2$  中的至少一种；所述导电聚合物包括以  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_6\text{Na}]_n$  为结构的有机聚合物、以  $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_2\text{OCH}_2\text{COONa}]_n$  为结构的有机聚合物、以  $[\text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2]_n$  为结构的有机30 聚合物、以  $[\text{C}_3\text{H}_3\text{O}_2\text{M}_a]_n$  为结构的有机聚合物、以  $[\text{C}_3\text{H}_3\text{N}]_n$  为结构的有机聚合

物、含有 $-\text{[CH}_2\text{-CF}_2\text{]}_n\text{-}$ 结构的有机聚合物等中的至少一种。在本发明的某些实施例中，所述烧结的温度为 $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$ ，所述烧结的时间为 $2\text{ h}\sim 6\text{ h}$ 。

本发明提供的制备方法可以制备得到三种不同结构的正极材料，例如，制备得到的正极材料以所述富锂材料为内核，所述内核表面包覆有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂的导电层；或者，以所述富锂材料为内核，所述内核表面包覆有导电层，所述元素 P 和 B 中的至少一种掺杂在所述内核中；或者，制备得到的正极材料以所述富锂材料为内核，所述内核表面包覆有导电层，所述内核和所述导电层独立地具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂。

本发明可以先将所述磷源和硼源中的至少一种与导电材料混合反应得到具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂的导电材料，再将所述导电材料与富锂材料混合烧结，得到的正极材料以所述富锂材料为内核，所述内核表面包覆有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂的导电层。

在本发明的某些实施例中，将所述磷源、硼源和导电材料混合，在溶液中反应，得到具有元素 P 和 B 掺杂的导电材料；将所述具有元素 P 和 B 掺杂的导电材料和所述富锂材料混合烧结，得到上述正极材料。在本发明的某些实施例中，将所述磷源、硼源和导电材料溶解在无水乙醇中混合反应，烘干后得到具有元素 P 和 B 掺杂的导电材料；将所述具有元素 P 和 B 掺杂的导电材料和所述富锂材料混合，在无水乙醇中搅拌，烘干后在保护气体气氛下进行烧结，得到上述正极材料。

本发明所述保护气体选自氮气、氦气或氩气中的至少一种；所述磷源、硼源、导电材料和富锂材料与上述一样，不再赘述。在本发明的某些实施例中，所述磷源和硼源的质量比为 $1:0.5\sim 8$ ；所述具有元素 P 和 B 掺杂的碳材料占其与所述富锂材料混合后的总量的质量分数为 $0.05\text{ wt}\%\sim 20\text{ wt}\%$ 。在一些实施例中，所述反应的温度为 $150^\circ\text{C}\sim 180^\circ\text{C}$ ，所述反应的时间为 $5\text{ h}\sim 12\text{ h}$ 。本发明所述烧结的温度和上述一样，不再赘述。

本发明所述磷源和硼源优选选用有机磷源和有机硼源，以有机物作为磷源和硼源，不必额外添加导电材料便可形成导电层，操作更加简便，成本更低；将所述有机磷源和有机硼源混合反应能得到具有元素 P 和 B 掺杂的碳材料，再将所述碳材料与富锂材料混合烧结，得到以所述富锂材料为内核且所述内核表面包覆有元素 P 和 B 掺杂的碳层的正极材料。具体而言，将有机磷源和有

机硼源混合，在溶液中反应，得到具有元素 P 和 B 掺杂的碳材料；将所述具有元素 P 和 B 掺杂的碳材料和所述富锂材料混合烧结，得到上述正极材料。在本发明的某些实施例中，将有机磷源和有机硼源溶解在无水乙醇中混合反应，烘干后得到具有元素 P 和 B 掺杂的碳材料；将所述具有元素 P 和 B 掺杂的碳材料和所述富锂材料混合，在无水乙醇中搅拌，烘干后在保护气体气氛下进行烧结，得到上述正极材料。本发明所述保护气体、有机磷源、有机硼源、富锂材料、所述反应的温度和时间、所述烧结的温度和时间、所述磷源和硼源的质量比，以及所述具有元素 P 和 B 掺杂的碳材料占其与所述富锂材料混合后的总量的质量分数，均和上述一样，不再赘述。

- 10 本发明在制备上述结构的正极材料时，可以通过喷涂的方法使得元素 P 和 B 由外至内梯度掺杂在所述导电层中。本发明将含有磷源、硼源和导电材料的溶液喷涂在加热的富锂材料表面，压制；然后对所述喷涂和压制后的富锂材料重复进行喷涂后压制的步骤，即每喷涂一次就压制一次，这样的操作能使越往内层被压制的次数越多，元素 B 和 P 的掺杂量也越多。具体而言，包括：
- 15 A) 将含有磷源、硼源和导电材料的溶液喷涂在加热的富锂材料表面，压制；B) 重复进行所述步骤 A) 后，对所得产物进行煅烧，得到的正极材料以所述富锂材料为内核，所述内核表面包覆有元素 P 和 B 掺杂的导电层，所述元素 P 和 B 由外至内梯度掺杂在所述导电层中。在本发明的某些实施例中，包括：A) 将磷源、硼源和导电材料的混合溶液喷涂在温度为 200°C~300°C 的富锂材料表面，然后将所得产物压制成饼状；B) 重复进行所述步骤 A) 后，将所得产物在惰性气体氛围下煅烧，得到上述正极材料。在一些实施例中，所述重复的次数为 10 次~50 次。在一些实施例中，所述混合溶液的浓度为 1 mol/L~3 mol/L，优选为 2 mol/L；所述混合溶液中的磷源、硼源和碳源的质量比为 0.5~1.5:0.5~4:10~15，优选为 1:3.5:12。在一些实施例中，所述煅烧的温度为 300°C~500°C，优选为 400 °C；所述煅烧的时间为 5 h~10 h。在一些实施例中，所述惰性气体选自氦气、氩气中的至少一种。本发明所述磷源、硼源、导电材料和富锂材料与上述一样，不再赘述。
- 25

- 30 本发明可以先将所述磷源和硼源中的至少一种和富锂材料混合烧结得到具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂的富锂材料，再将所述具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂的富锂材料与导电材料混合烧结，得到的正极材料以所述富锂

材料为内核，所述内核表面包覆有导电层，所述元素 P 和 B 中的至少一种掺杂在所述内核中。本发明所述磷源、硼源、导电材料、富锂材料、所述烧结的温度和时间，以及所述磷源和硼源的质量比，均和上述一样，不在赘述。

5 本发明还可以直接将所述磷源和硼源中的至少一种、导电材料和富锂材料一同混合烧结，得到的正极材料以所述富锂材料为内核，所述内核表面包覆有导电层，所述内核和所述导电层独立地具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂。本发明所述磷源、硼源、导电材料和富锂材料，以及所述烧结的温度和时间，所述磷源和硼源的质量比，均和上述一样，不在赘述。

在本发明的某些实施例中，所述富锂材料选自上述分子式为  $\text{Li}_{1+x}\text{R}_y\text{Mn}_z\text{O}_s$  的富锂锰基材料，其制备方法包括以下步骤：将锰源、R 源、沉淀剂和络合剂混合，在溶液中反应得到前驱体；将所述前驱体与锂源混合，煅烧，得到富锂锰基材料。在一些实施例中，在氮气或氩气的气氛下将含锰源和 R 源的溶液与含沉淀剂和络合剂的溶液混合并控制混合条件进行共沉淀，得到前驱体；将所述前驱体与锂源混合，并高温煅烧，得到富锂锰基材料。在一些实施例中，  
15 在氮气或氩气的气氛下将含锰源和 N 源的溶液与含沉淀剂和络合剂的溶液在温度为  $50^\circ\text{C}\sim 60^\circ\text{C}$  下混合，并以 600 rpm~800 rpm 的速度搅拌，调节 pH 值为 9.5~10.5，进行共沉淀 20 h~30 h，得到前驱体；将所述前驱体与锂源混合，并高温煅烧，自然冷却，得到富锂锰基材料。本发明所述煅烧为三段式煅烧，即以  $2^\circ\text{C}/\text{min}\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至  $300^\circ\text{C}\sim 500^\circ\text{C}$  保温 2 h~6 h，再以  $2^\circ\text{C}/\text{min}\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率升温至  $750^\circ\text{C}\sim 900^\circ\text{C}$  保温 8 h~15 h，以  $2^\circ\text{C}/\text{min}\sim 5^\circ\text{C}/\text{min}$  的速率降温至  $500^\circ\text{C}\sim 700^\circ\text{C}$  保温 10 h~15 h。  
20

本发明所述锰源选自  $\text{MnSO}_4$ 、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{MnCO}_3$  中的至少一种；所述 R 源选自 Ni、Fe、Co、V、Cu、Mo、Al、Ti、Mg、Cr、Zr、Sn 或 Zn 的盐，所述盐为硫酸盐、硝酸盐或碳酸盐中的至少一种；所述沉淀剂选自氢氧化物、碳酸盐或草酸盐中的至少一种；所述络合剂选自氨水、柠檬酸或乙二胺中的至少一种；所述锂源选自  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、LiF 或  $\text{Li}_2\text{O}$  中的至少一种。  
25 在本发明的某些实施例中，所述锂源和前驱体的摩尔比为 1~1.5:1。

本发明提供了一种正极，包括上述正极材料或上述制备方法得到的正极材料。在本发明的某些实施例中，所述正极为锂离子电池正极。

30 本发明还提供了一种电池，包括上述提供的正极、负极和设置在所述正极

和负极之间的隔膜。本发明所述负极和隔膜独立地为本领域技术人员常见的负极和隔膜。在本发明的某些实施例中，所述电池为锂离子电池，包括上述提供的锂离子电池正极、负极和叠设于所述正极与负极之间的隔膜。

本发明提供了一种正极材料，包括富锂材料内核和包覆在所述富锂材料内核表面的导电层；所述内核和所述导电层中的至少一种具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂；其中，元素 P 能够抑制正极材料从层状到尖晶石的结构转变，元素 B 的掺杂同样能够有效抑制正极材料的结构转变，还能抑制正极材料表面副反应的活性，提高正极材料的循环性能。本发明提供的正极材料具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂的导电层，材料结构稳定，倍率性能和循环稳定性高。

## 具体实施方式

本发明公开了一种正极材料及其制备方法、正极和电池。本领域技术人员可以借鉴本文内容，适当改进工艺参数实现。特别需要指出的是，所有类似的替换和改动对本领域技术人员来说是显而易见的，它们都被视为包括在本发明。本发明的方法及应用已经通过较佳实施例进行了描述，相关人员明显能在不脱离本发明内容、精神和范围内对本文的方法和应用进行改动或适当变更与组合，来实现和应用本发明技术。

以下结合实施例对本发明进行进一步阐述：

### 实施例 1

本实施例提供一种 B、P 共掺杂碳包覆富锰正极材料 ( $B,P@C@Li_{1.3}Ni_{0.35}Mn_{0.65}O_2$ )，其以  $Li_{1.3}Ni_{0.35}Mn_{0.65}O_2$  为内核，所述内核表面包覆有导电层，所述导电层为 B 和 P 共掺杂的碳层，其中碳层占所述正极材料的质量分数为 0.05 wt%，碳层的厚度为 1 nm，元素 P 和 B 的摩尔比为 1:1，元素 P 和 B 占所述正极材料的质量分数为 0.01 wt%。

按照以下步骤进行元素共掺杂碳包覆富锂锰基正极材料的制备：

步骤 1，在氮气气氛中，将浓度为 1.6 mol/L 的硫酸镍和硫酸锰的水溶液 ( $Ni/Mn=0.35:0.65$ ) 泵入连续搅拌的反应器中，同时，将浓度为 1.6 mol/L 的 NaOH 和一定浓度的  $NH_4OH$  作为沉淀剂和络合剂分别泵入反应器中，在 55°C、 $PH=10.5$ 、搅拌速度 800 rpm、反应时间 20 h，得到前驱体，所述前驱体的分子式为  $Ni_{0.35}Mn_{0.65}(OH)_2$ 。

步骤 2, 按摩尔比 1: 1.3, 将  $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$  与  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  均匀混合, 将其放入管式炉空气气氛中, 首先以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从室温升至  $500^\circ\text{C}$  保温 5 h, 其次以相同的升温速率升温至  $850^\circ\text{C}$  煅烧 12 h, 再以相同的降温速率降温至  $600^\circ\text{C}$  保温 10 h, 最终得到富锂锰基材料  $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 。

5 步骤 3, 将质量比为 1: 0.82 的四苯基溴化磷、四苯基硼酸钠溶解在无水乙醇中,  $180^\circ\text{C}$  水浴 5 h 后烘干, 得到 B、P 共掺杂的碳 (B,P@C)。

步骤 4, 将 1 w% 的 B,P@C、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$  和无水乙醇混合搅拌 4 h, 烘干后将其在氮气的气氛下,  $400^\circ\text{C}$  热处理 2 h, 最终得到一种 B、P 共掺杂碳包覆富锰正极材料 (B,P@C@ $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ )。

## 10 实施例 2

本实施例提供一种 B、P 共掺杂碳包覆富锰正极材料 (B,P@C@ $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ ), 其以  $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$  为内核, 所述内核表面包覆有导电层, 所述导电层为 B 和 P 共掺杂的碳层, 其中碳层占所述正极材料的质量分数为 1.5 wt%, 碳层的厚度为 2 nm, 元素 P 和 B 的摩尔比为 1:1.22, 元素 P 和 B 占所述正极材料的质量分数为 0.05 wt%。

本实施例产品的制备方法与实施例 1 的区别在于: 步骤 4 中所述 1 w% 的 B,P@C 更改为 3 w% 的 B,P@C, 其他步骤保持一致。

## 实施例 3

20 本实施例提供一种 B、P 共掺杂碳包覆富锰正极材料 (B,P@C@ $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ ), 其以  $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$  为内核, 所述内核表面包覆有导电层, 所述导电层为 B 和 P 共掺杂的碳层, 其中碳层占所述正极材料的质量分数为 10 wt%, 碳层的厚度为 50 nm, 元素 P 和 B 的摩尔比为 1:2.5, 元素 P 和 B 占所述正极材料的质量分数为 5 wt%。

25 本实施例产品的制备方法与实施例 1 的区别在于: 步骤 4 中所述 1 w% 的 B,P@C 更改为 20 w% 的 B,P@C, 其他步骤保持一致。

## 实施例 4

30 本实施例提供一种 B、P 共掺杂碳包覆富锰正极材料 (B,P@C@ $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ ), 其以  $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  为内核, 所述内核表面包覆有导电层, 所述导电层为 B 和 P 共掺杂的碳层, 其中碳层占所述正极材料的质量分数为 2.1 wt%, 碳层的厚度为 2.8 nm, 元素 P 和 B 的摩尔比为 1: 1.24, 元素 P 和 B

占所述正极材料的质量分数为 0.08 wt%。

按照以下步骤进行元素共掺杂碳包覆富锂锰基正极材料的制备：

步骤 1，在氮气气氛中，将浓度为 1.6 mol/L 的硫酸镍和硫酸锰的水溶液（Fe/Mn=0.2:0.6）泵入连续搅拌的反应器中，同时，将浓度为 1.6 mol/L 的 NaOH 和一定浓度的 NH<sub>4</sub>OH 作为沉淀剂和络合剂分别泵入反应器中，在 50℃、PH=10.2、搅拌速度 600 rpm、反应时间 15 h，得到前驱体，所述前驱体的分子式为 Fe<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>(OH)<sub>2</sub>。

步骤 2，按摩尔比 1: 1.25，将 Fe<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>(OH)<sub>2</sub> 与 LiOH·H<sub>2</sub>O 均匀混合，将其放入管式炉空气气氛中，首先以 3℃/min 的升温速率从室温升至 450℃保温 4 h，其次以相同的升温速率升温至 800℃煅烧 12 h，再以相同的降温速率降温至 650℃保温 12 h，最终得到富锂锰基正极材料 Li<sub>1.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub>。

步骤 3，将质量比为 1:1.01 的四苯基溴化磷、四苯基硼酸钠溶解在无水乙醇中，160℃水浴 8 h 后烘干，得到 B、P 共掺杂的碳 (B,P@C)。

步骤 4，将 4 w% 的 B,P@C、Li<sub>1.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub> 和无水乙醇混合搅拌 5 h，烘干后将其在氮气的气氛下，450℃热处理 4 h，最终得到一种 B、P 共掺杂碳包覆富锰正极材料 (B,P@C@ Li<sub>1.2</sub>Fe<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.6</sub>O<sub>2</sub>)。

#### 实施例 5

本实施例提供一种正极材料，其以 Li<sub>1.3</sub>Ni<sub>0.35</sub>Mn<sub>0.65</sub>O<sub>2</sub> 为内核，所述内核为 B 和 P 共掺杂的内核，所述内核表面包覆有碳层，其中碳层占所述正极材料的质量分数为 1.8 wt%，碳层的厚度为 2.4 nm，元素 P 和 B 的摩尔比为 1: 1.23，元素 P 和 B 占所述正极材料的质量分数为 0.065 wt%。

按照以下步骤进行仅内核具有元素共掺杂的富锂锰基正极材料的制备：

步骤 1，在氮气气氛中，将浓度为 1.6 mol/L 的硫酸镍和硫酸锰的水溶液（Ni/Mn=0.35:0.65）泵入连续搅拌的反应器中，同时，将浓度为 1.6 mol/L 的 NaOH 和一定浓度的 NH<sub>4</sub>OH 作为沉淀剂和络合剂分别泵入反应器中，在 55℃、PH=10.5、搅拌速度 800 rpm、反应时间 20 h，得到前驱体，所述前驱体的分子式为 Ni<sub>0.35</sub>Mn<sub>0.65</sub>(OH)<sub>2</sub>。

步骤 2，按摩尔比 1: 1.3: 0.0246: 0.02，将 Ni<sub>0.35</sub>Mn<sub>0.65</sub>(OH)<sub>2</sub>、LiOH·H<sub>2</sub>O、B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 均匀混合，将其放入管式炉空气气氛中，首先以 5℃/min 的升温速率从室温升至 500℃保温 5 h，其次以相同的升温速率升温至 800℃煅烧

15 h, 再以相同的降温速率降温至 550°C 保温 15 h, 最终得到 B、P 共掺杂富锰正极材料  $B,P@Li_{1.3}Ni_{0.35}Mn_{0.65}O_2$ 。

步骤 3, 将  $B,P@Li_{1.3}Ni_{0.35}Mn_{0.65}O_2$  和 3 wt%  $C_8H_{11}NO_2$ , 在 25 Hz 下球磨 60 min 后, 将其放入管式炉氩气气氛中, 以 2°C/min 的升温速率从室温升至 550°C 保温 3 h, 最终得到一种 B、P 共掺杂富锰正极材料并进行碳包覆 ( $B,P@Li_{1.3}Ni_{0.35}Mn_{0.65}O_2@C$ )。

#### 实施例 6

本实施例提供一种正极材料, 其以  $Li_{1.3}Ni_{0.35}Mn_{0.65}O_2$  为内核, 所述内核为 B 和 P 共掺杂的内核, 所述内核表面包覆有 B 和 P 共掺杂的碳层, 其中碳层占所述正极材料的质量分数为 2.3 wt%, 碳层的厚度为 2.9 nm, 元素 P 和 B 的摩尔比为 1: 1.27, 元素 P 和 B 占所述正极材料的质量分数为 0.11 wt%。

按照以下步骤进行内核和碳层均具有元素共掺杂的富锂锰基正极材料的制备:

步骤 1, 在氮气气氛中, 将浓度为 1.6 mol/L 的硫酸镍和硫酸锰的水溶液 (Ni/Mn=0.35:0.65) 泵入连续搅拌的反应器中, 同时, 将浓度为 1.6 mol/L 的 NaOH 和一定浓度的  $NH_4OH$  作为沉淀剂和络合剂分别泵入反应器中, 在 55°C、PH=10.5、搅拌速度 800 rpm、反应时间 20 h, 得到前驱体, 所述前驱体的分子式为  $Ni_{0.35}Mn_{0.65}(OH)_2$ 。

步骤 2, 按摩尔比 1:1.3:0.0254:0.02:0.05, 将  $Ni_{0.35}Mn_{0.65}(OH)_2$ 、 $LiOH \cdot H_2O$ 、 $B_2O_3$ 、 $Na_4P_2O_7$  和  $C_6H_{12}O_6$  通过球磨均匀混合, 将其放入管式炉空气气氛中, 首先以 3°C/min 的升温速率从室温升至 450°C 保温 5 h, 其次以相同的升温速率升温至 780°C 煅烧 10 h, 再以相同的降温速率降温至 650°C 保温 12 h, 最终得到 B、P 共掺杂于碳包覆的富锰正极材料  $B,P-Li_{1.3}Ni_{0.35}Mn_{0.65}O_2@C$ 。

#### 实施例 7

本实施例提供一种 B 掺杂碳包覆富锰正极材料 ( $B@C@Li_{1.3}Ni_{0.35}Mn_{0.65}O_2$ ), 其以  $Li_{1.3}Ni_{0.35}Mn_{0.65}O_2$  为内核, 所述内核表面包覆有导电层, 所述导电层为 B 掺杂的碳层, 其中碳层占所述正极材料的质量分数为 1.83 wt%, 碳层的厚度为 2.4 nm, 元素 B 占所述正极材料的质量分数为 0.062 wt%。

按照以下步骤进行 B 元素掺杂碳包覆富锂锰基正极材料的制备:

步骤 1, 在氮气气氛中, 将浓度为 1.6 mol/L 的硫酸镍和硫酸锰的水溶液

(Ni/Mn=0.35:0.65) 泵入连续搅拌的反应器中, 同时, 将浓度为 1.6 mol/L 的 NaOH 和一定浓度的  $\text{NH}_4\text{OH}$  作为沉淀剂和络合剂分别泵入反应器中, 在  $55^\circ\text{C}$ 、 $\text{PH}=10.5$ 、搅拌速度 800 rpm、反应时间 20 h, 得到前驱体, 所述前驱体的分子式为  $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 。

5 步骤 2, 按摩尔比 1: 1.3, 将  $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$  与  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  均匀混合, 将其放入管式炉空气气氛中, 首先以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从室温升至  $500^\circ\text{C}$  保温 5 h, 其次以相同的升温速率升温至  $850^\circ\text{C}$  煅烧 12 h, 再以相同的降温速率降温至  $600^\circ\text{C}$  保温 10 h, 最终得到富锂锰基材料  $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 。

10 步骤 3, 将四苯基硼酸钠按 9.2wt% 的质量百分比溶解在无水乙醇中,  $170^\circ\text{C}$  水浴 5 h 后烘干, 得到 B 掺杂的碳 ( $\text{B}@\text{C}$ )。

步骤 4, 将 1.2 w% 的  $\text{B}@\text{C}$ 、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$  和无水乙醇混合搅拌 4 h, 烘干后将其在氮气的气氛下,  $500^\circ\text{C}$  热处理 2 h, 最终得到一种 B 掺杂碳包覆富锰正极材料 ( $\text{B}@\text{C}@\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ )。

#### 实施例 8

15 本实施例提供一种 P 掺杂碳包覆富锰正极材料 ( $\text{P}@\text{C}@\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ ), 其以  $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$  为内核, 所述内核表面包覆有导电层, 所述导电层为 P 掺杂的碳层, 其中碳层占所述正极材料的质量分数为 1.58 wt%, 碳层的厚度为 2.1 nm, 元素 P 占所述正极材料的质量分数为 0.054 wt%。

按照以下步骤进行 P 元素掺杂碳包覆富锂锰基正极材料的制备:

20 步骤 1, 在氮气气氛中, 将浓度为 1.6 mol/L 的硫酸镍和硫酸锰的水溶液 (Ni/Mn=0.35:0.65) 泵入连续搅拌的反应器中, 同时, 将浓度为 1.6 mol/L 的 NaOH 和一定浓度的  $\text{NH}_4\text{OH}$  作为沉淀剂和络合剂分别泵入反应器中, 在  $55^\circ\text{C}$ 、 $\text{PH}=10.5$ 、搅拌速度 800 rpm、反应时间 20 h, 得到前驱体, 所述前驱体的分子式为  $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 。

25 步骤 2, 按摩尔比 1: 1.3, 将  $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$  与  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  均匀混合, 将其放入管式炉空气气氛中, 首先以  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  的升温速率从室温升至  $500^\circ\text{C}$  保温 5 h, 其次以相同的升温速率升温至  $850^\circ\text{C}$  煅烧 12 h, 再以相同的降温速率降温至  $600^\circ\text{C}$  保温 10 h, 最终得到富锂锰基材料  $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 。

30 步骤 3, 将四苯基溴化磷按 7.9wt% 的质量百分比溶解在无水乙醇中,  $150^\circ\text{C}$  水浴 10 h 后烘干, 得到 P 掺杂的碳 ( $\text{P}@\text{C}$ )。

步骤 4, 将 1.05 w% 的 P@C、 $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$  和无水乙醇混合搅拌 4 h, 烘干后将其在氮气的气氛下, 300°C 热处理 6 h, 最终得到一种 P 掺杂碳包覆富锰正极材料 ( $\text{P}@C@\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ )。

#### 实施例 9

5 本实施例提供一种 B、P 共掺杂碳包覆富锰正极材料 ( $\text{B,P-gradient}@C@\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ ), 其以  $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$  为内核, 所述内核表面包覆有导电层, 所述导电层为 B 和 P 共掺杂的碳层, 其中所述 B 和 P 的掺杂量在所述碳层中由外向内梯度增加; 所述碳层占所述正极材料的质量分数为 1.68 wt%, 碳层的厚度为 2.2 nm, 元素 P 和 B 的摩尔比为 1: 1.23, 元素 P 和 B 占所述正极材料的质量分数为 0.058 wt%。

按照以下步骤进行元素梯度共掺杂碳包覆富锂锰基正极材料的制备:

步骤 1, 在氮气气氛中, 将浓度为 1.6 mol/L 的硫酸镍和硫酸锰的水溶液 ( $\text{Ni/Mn}=0.35:0.65$ ) 泵入连续搅拌的反应器中, 同时, 将浓度为 1.6 mol/L 的 NaOH 和一定浓度的  $\text{NH}_4\text{OH}$  作为沉淀剂和络合剂分别泵入反应器中, 在 55°C、PH=10.5、搅拌速度 800 rpm、反应时间 20 h, 得到前驱体, 所述前驱体的分子式为  $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$ 。

步骤 2, 按摩尔比 1: 1.3, 将  $\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}(\text{OH})_2$  与  $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$  均匀混合, 将其放入管式炉空气气氛中, 首先以 5°C/min 的升温速率从室温升至 500°C 保温 5 h, 其次以相同的升温速率升温至 850°C 煅烧 12 h, 再以相同的降温速率降温至 600°C 保温 10 h, 最终得到富锂锰基材料  $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ 。

步骤 3, 将  $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$  加热至 200°C, 将浓度为 2 mol/L 的质量比为 1: 3.5: 12 的  $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$  和  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}_2$  的混合溶液喷涂至所述  $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$  表面, 并通过外界压力压制直径为 2cm、厚度为 0.5cm 的饼状产物, 重复对压制后所得产物用上述混合溶液进行喷涂后压制的步骤, 所述重复的次数为 22 次; 将重复喷涂和压制后所得产物在氮气的气氛下, 升温速率在 2°C/min 的情况下, 升温至 400°C 热处理 8 h, 最终得到一种 B、P 梯度共掺杂碳包覆富锰正极材料 ( $\text{B,P-gradient}@C@\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$ )。

#### 对比例 1

本实施例提供一种碳包覆富锰正极材料 ( $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2@\text{C}$ ), 其以  $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$  为内核, 所述内核表面包覆有导电层, 所述导电层为碳层,

其中碳层占所述正极材料的质量分数为 1.57 wt%，碳层的厚度为 2 nm。

性能测试

进一步的，为了验证本申请实施例的进步性，对实施例 1~9 和对比例 1 的富锂材料进行如下性能测试：

5        1、扣电评估方法：

A) 电池组装：

10        ① 正积极片：分别以实施例 1 至实施例 9 和对比例 1 的正极材料作为活性物质，将所述活性物质与聚偏氟乙烯和 SP-Li 以 95：3：2 的质量比混合球磨搅拌得到正极浆料，将正极浆料涂覆在铝箔表面，120℃下干燥 30 min，分别得到正积极片；

          ② 负极：锂金属片；

          ③ 电解液：将碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯以 3:7 的体积比混合，并加入浓度为 1mol/L 的 LiPF<sub>6</sub>，形成电解液；

          ④ 隔膜：聚丙烯微孔隔；

15        ⑤ 锂离子电池组装：按照负极-隔膜-电解液-正积极片的组装顺序在惰性气氛手套箱内组装得到锂离子电池；其中，实施例 1~9 正极材料对应的锂离子电池依次为电池 A1~A9，对比例 1 正极材料对应的锂离子电池依次为电池 B1。

B) 性能测试：

20        对电池 A1~A9 和电池 B1 的电化学性能进行测试，测试条件为：将装配好的电池在室温下放置 6 h 后进行充放电测试，充放电电压为 2.0~4.6 V，倍率为 0.1 C。

测试结果如下表 2 所示：

表 2

| 样品    | 充电比容量<br>(mAh/g) | 放电比容量<br>(mAh/g) | 库伦效率  | 0.1C 循环 50 cycles 的<br>容量保持率 |
|-------|------------------|------------------|-------|------------------------------|
| 电池 A1 | 281.9            | 240.3            | 85.2% | 74.5%                        |
| 电池 A2 | 304.3            | 274.2            | 90.1% | 81.3%                        |
| 电池 A3 | 278.4            | 235.5            | 84.6% | 73.8%                        |
| 电池 A4 | 323.5            | 287.6            | 88.9% | 80.7%                        |

|       |       |       |       |       |
|-------|-------|-------|-------|-------|
| 电池 A5 | 301.8 | 269.5 | 89.3% | 80.9% |
| 电池 A6 | 303.6 | 271.4 | 89.4% | 81.1% |
| 电池 A7 | 299.7 | 267.3 | 89.2% | 80.2% |
| 电池 A8 | 294.2 | 261.2 | 88.8% | 79.8% |
| 电池 A9 | 304.6 | 274.7 | 90.2% | 81.5% |
| 电池 B1 | 252.9 | 205.4 | 81.2% | 71.2% |

从表 2 的电池 B1 的测试结果可以看出，单纯进行碳包覆，远不能达到稳定材料结构和提高性能的效果，从充放电比容量、库伦效率和 0.1C 循环 50 cycles 的容量保持率的结果来看都不如电池 A1~A9 的测试结果。而从电池 A1~A3 的测试结果可以看出，将具有 P 和 B 共掺杂碳层的正极材料组装为电

5 池，当所述碳层的厚度为 2nm 时，可以在富锂材料表面包覆一层薄且均匀的膜，使得材料达到性能最优。

在电池 A1~A6 中，与电池 A1 和 A3 相比，电池 A5（元素掺杂于内核，再于内核表面包覆碳层）、电池 A6（元素同时掺杂于内核和碳层中）、电池 A2 和电池 A4（使用液相一步合成法形成 P、B 共掺杂的碳层）更有利抑制活性

10 材料与电解液的副反应，从而稳定材料结构；同时提供了导电致密层，改善了导电性，提高了材料的循环稳定性；同样也具有更优异的充放电比容量和库伦效率。另外，内核材料改变，理论容量不一样， $\text{Li}_{1.3}\text{Ni}_{0.35}\text{Mn}_{0.65}\text{O}_2$  的理论容量为 358 mAh/g， $\text{Li}_{1.2}\text{Fe}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$  的理论容量为 381 mAh/g，所以电池 A4 的性能会略高于其他电池。

对于电池 A7 和 A8，由表 2 的性能结果可知，其性能稍差于电池 A2、A4、A5 和 A6，由此可见仅掺杂了元素 B 或元素 P 的效果要稍逊于元素 P 和 B 共掺杂的效果，但电池 A7 和 A8 的性能仍然远高于电池 B1 的性能。而电池 A9 的性能则稍微优于电池 A2、A4、A5 和 A6 的性能，表明掺杂元素的梯度掺杂更能抑制活性材料与电解液的副反应，并稳定材料结构。

以上所述，仅为本发明较佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内，根据本发明的技术方案及其发明构思加以等同替换或改变，都应涵盖在本发明的保护范围之内。

## 权 利 要 求 书

1、一种正极材料，其特征在于，包括富锂材料内核和包覆在所述富锂材料内核表面的导电层；

5 所述内核和所述导电层中的至少一种具有元素 P 和 B 中的至少一种掺杂。

2、根据权利要求 1 所述的正极材料，其特征在于，所述富锂材料为分子式为  $\text{Li}_{1+x}\text{R}_y\text{Mn}_z\text{O}_s$  的富锂锰基材料；

其中，所述 R 选自金属元素中的至少一种， $0 < x \leq 1$ ， $0 \leq y < 1$ ， $0 < z \leq 1$ ， $1 \leq s \leq 4$ 。

10 3、根据权利要求 1 或 2 所述的正极材料，其特征在于，所述导电层包括碳层、导电聚合物层或导电氧化物层中的至少一种。

4、根据权利要求 3 所述的正极材料，其特征在于，所述导电层为碳层，所述碳层具有元素 P 掺杂。

15 5、根据权利要求 3 所述的正极材料，其特征在于，所述导电层为碳层，所述碳层具有元素 B 掺杂。

6、根据权利要求 3 所述的正极材料，其特征在于，所述导电层为碳层，所述碳层具有元素 P 和 B 掺杂。

7、根据权利要求 6 所述的正极材料，其特征在于，碳层中，所述元素 P 和 B 的掺杂量由外至内梯度增加。

20 8、根据权利要求 1 所述的正极材料，其特征在于，所述导电层占所述正极材料的质量分数为 0.05 wt%~10 wt%；

所述导电层的厚度为 1 nm~50 nm。

9、根据权利要求 6 所述的正极材料，其特征在于，所述元素 P 和 B 的摩尔比为 1: 1~2.5。

25 10、根据权利要求 6 所述的正极材料，其特征在于，所述元素 P 和 B 占所述正极材料的质量分数为 0.01 wt%~5 wt%。

11、根据权利要求 1 所述的正极材料，其特征在于，所述富锂材料内核的 D50 为 0.3  $\mu\text{m}$ ~50  $\mu\text{m}$ 。

30 12、一种正极材料的制备方法，其特征在于，包括：将磷源和硼源中的至少一种、导电材料和富锂材料混合烧结，得到正极材料。

13、根据权利要求 12 所述的制备方法，其特征在于，具体包括：

A) 将含有磷源、硼源和导电材料的溶液喷涂在加热的富锂材料表面，压制；

B) 重复进行所述步骤 A) 后，对所得产物进行煅烧。

5 14、根据权利要求 12 所述的制备方法，其特征在于，具体包括：将所述磷源、硼源和导电材料混合，在溶液中反应，得到具有元素 P 和 B 掺杂的导电材料；

将所述具有元素 P 和 B 掺杂的导电材料和富锂锰基材料混合烧结，得到正极材料。

10 15、根据权利要求 14 所述的制备方法，其特征在于，具体包括：将有机磷源和有机硼源混合，在溶液中反应，得到具有元素 P 和 B 掺杂的碳材料；

将所述具有元素 P 和 B 掺杂的碳材料和富锂锰基材料混合烧结，得到正极材料。

15 16、根据权利要求 14 所述的制备方法，其特征在于，所述磷源和硼源的质量比为 1：0.5~8；

所述具有元素 P 和 B 掺杂的导电材料占其与所述富锂锰基材料混合后的总量的质量分数为 0.05 wt%~20 wt%。

17、一种正极，其特征在于，包括权利要求 1~11 中任一所述的正极材料或权利要求 12~16 中任一所述的制备方法得到的正极材料。

20 18、一种电池，包括正极、负极和设置在所述正极和负极之间的隔膜，其特征在于，所述正极为权利要求 17 所述的正极。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/127134

**A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER**

H01M4/36(2006.01)i; H01M4/131(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: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)

CNABS; CNTXT; VEN; USTXT; EPTXT; CNKI: 富锂, 正极材料, 包覆, 碳, 核, 壳, 掺杂, 硼, 磷, lithium-rich, cathode material, coat, carbon, core, shell, dope, boron, phosphorus

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                   | Relevant to claim No.   |
|-----------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| PX        | CN 116525773 A (SHENZHEN DEFANGCHUANGYU NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 August 2023 (2023-08-01)<br>description, paragraphs 5-34 | 1-18                    |
| X         | CN 109167042 A (SOUND GROUP CO., LTD. et al.) 08 January 2019 (2019-01-08)<br>description, paragraphs 10-74 and 117                  | 1-3, 5, 8, 11-12, 17-18 |
| Y         | CN 109167042 A (SOUND GROUP CO., LTD. et al.) 08 January 2019 (2019-01-08)<br>description, paragraphs 10-74 and 117                  | 1-18                    |
| Y         | CN 106544640 A (KOREA INSTITUTE OF ENERGY RESEARCH) 29 March 2017 (2017-03-29)<br>description, paragraphs 83-122                     | 1-18                    |
| X         | CN 103794782 A (BEIJING NATIONAL BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 14 May 2014 (2014-05-14)<br>description, paragraphs 6-25 and 33-64    | 1-3, 8, 11, 17-18       |
| X         | CN 103996845 A (DONGGUAN MCNAIR NEW POWER CO., LTD. et al.) 20 August 2014 (2014-08-20)<br>description, paragraphs 7-22              | 1-3, 8, 11-12, 17-18    |

☒ 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

“&amp;” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

16 January 2024

Date of mailing of the international search report

19 January 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/CN2023/127134

| C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT |                                                                                                                              |                       |
|----------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Category*                              | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                           | Relevant to claim No. |
| Y                                      | CN 103996845 A (DONGGUAN MCNAIR NEW POWER CO., LTD. et al.) 20 August 2014 (2014-08-20)<br>description, paragraphs 7-22      | 1-18                  |
| X                                      | CN 113013408 A (BTR NANO TECH CO., LTD.) 22 June 2021 (2021-06-22)<br>description, paragraphs 8-72                           | 1-3, 8, 11-14, 16-18  |
| Y                                      | CN 113013408 A (BTR NANO TECH CO., LTD.) 22 June 2021 (2021-06-22)<br>description, paragraphs 8-72                           | 4-7, 9-10, 15, 17-18  |
| X                                      | CN 113889624 A (CHINA PETROLEUM & CHEMICAL CORPORATION et al.) 04 January 2022 (2022-01-04)<br>description, paragraphs 10-60 | 1-3, 8, 11, 17-18     |
| A                                      | CN 115180613 A (SHANDONG SAIKESAI HYDROGEN ENERGY CO., LTD. et al.) 14 October 2022 (2022-10-14)<br>entire document          | 1-18                  |
| A                                      | JP 2018026400 A (ASAHI KASEI CORPORATION) 15 February 2018 (2018-02-15)<br>entire document                                   | 1-18                  |

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2023/127134**

| Patent document<br>cited in search report |            |   | Publication date<br>(day/month/year) | Patent family member(s) | Publication date<br>(day/month/year) |
|-------------------------------------------|------------|---|--------------------------------------|-------------------------|--------------------------------------|
| CN                                        | 116525773  | A | 01 August 2023                       | None                    |                                      |
| CN                                        | 109167042  | A | 08 January 2019                      | CN                      | 109167042 B 25 December 2020         |
| CN                                        | 106544640  | A | 29 March 2017                        | CN                      | 106544640 B 26 February 2021         |
|                                           |            |   |                                      | KR                      | 101653962 B1 23 September 2016       |
| CN                                        | 103794782  | A | 14 May 2014                          | CN                      | 103794782 B 31 August 2016           |
| CN                                        | 103996845  | A | 20 August 2014                       | None                    |                                      |
| CN                                        | 113013408  | A | 22 June 2021                         | None                    |                                      |
| CN                                        | 113889624  | A | 04 January 2022                      | None                    |                                      |
| CN                                        | 115180613  | A | 14 October 2022                      | None                    |                                      |
| JP                                        | 2018026400 | A | 15 February 2018                     | None                    |                                      |

A. 主题的分类

H01M4/36(2006.01)i; H01M4/131(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: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))

CNABS;CNTXT;VEN;USTXT;EPTXT;CNKI:富锂, 正极材料, 包覆, 碳, 核, 壳, 掺杂, 硼, 磷, lithium-rich, cathode material, coat, carbon, core, shell, dope, boron, phosphorus

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                 |
|-----|------------------------------------------------------------------------------|-------------------------|
| PX  | CN 116525773 A (深圳市德方创域新能源科技有限公司) 2023年8月1日 (2023 - 08 - 01)<br>说明书第5-34段    | 1-18                    |
| X   | CN 109167042 A (桑德集团有限公司 等) 2019年1月8日 (2019 - 01 - 08)<br>说明书第10-74、117段     | 1-3、5、8、<br>11-12、17-18 |
| Y   | CN 109167042 A (桑德集团有限公司 等) 2019年1月8日 (2019 - 01 - 08)<br>说明书第10-74、117段     | 1-18                    |
| Y   | CN 106544640 A (韩国能量技术研究院) 2017年3月29日 (2017 - 03 - 29)<br>说明书第83-122段        | 1-18                    |
| X   | CN 103794782 A (北京国能电池科技有限公司) 2014年5月14日 (2014 - 05 - 14)<br>说明书第6-25、33-64段 | 1-3、8、11、17-18          |
| X   | CN 103996845 A (东莞市迈科科技有限公司 等) 2014年8月20日 (2014 - 08 - 20)<br>说明书第7-22段      | 1-3、8、11-<br>12、17-18   |
| Y   | CN 103996845 A (东莞市迈科科技有限公司 等) 2014年8月20日 (2014 - 08 - 20)<br>说明书第7-22段      | 1-18                    |

☒ 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1月16日

国际检索报告邮寄日期

2024年1月19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

王敏

电话号码 (+86) 020-28950730

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           |
| X       | CN 113013408 A (深圳市贝特瑞纳米科技有限公司) 2021年6月22日 (2021 - 06 - 22)<br>说明书第8-72段 | 1-3、8、11-14、16-18 |
| Y       | CN 113013408 A (深圳市贝特瑞纳米科技有限公司) 2021年6月22日 (2021 - 06 - 22)<br>说明书第8-72段 | 4-7、9-10、15、17-18 |
| X       | CN 113889624 A (中国石油化工股份有限公司 等) 2022年1月4日 (2022 - 01 - 04)<br>说明书第10-60段 | 1-3、8、11、17-18    |
| A       | CN 115180613 A (山东赛克赛斯氢能源有限公司 等) 2022年10月14日 (2022 - 10 - 14)<br>全文      | 1-18              |
| A       | JP 2018026400 A (ASAHI KASEI CORP) 2018年2月15日 (2018 - 02 - 15)<br>全文     | 1-18              |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/127134

| 检索报告引用的专利文件 |            |   | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 | 公布日<br>(年/月/日)          |
|-------------|------------|---|----------------|------|-------------------------|
| CN          | 116525773  | A | 2023年8月1日      | 无    |                         |
| CN          | 109167042  | A | 2019年1月8日      | CN   | 109167042 B 2020年12月25日 |
| CN          | 106544640  | A | 2017年3月29日     | CN   | 106544640 B 2021年2月26日  |
|             |            |   |                | KR   | 101653962 B1 2016年9月23日 |
| CN          | 103794782  | A | 2014年5月14日     | CN   | 103794782 B 2016年8月31日  |
| CN          | 103996845  | A | 2014年8月20日     | 无    |                         |
| CN          | 113013408  | A | 2021年6月22日     | 无    |                         |
| CN          | 113889624  | A | 2022年1月4日      | 无    |                         |
| CN          | 115180613  | A | 2022年10月14日    | 无    |                         |
| JP          | 2018026400 | A | 2018年2月15日     | 无    |                         |