

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 11 月 30 日 (30.11.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/226665 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2023/090370

(22) 国际申请日:

2023 年 4 月 24 日 (24.04.2023)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(30) 优先权:

202210583668.8 2022年5月25日 (25.05.2022) 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)。

(74) 代理人:北京布瑞知识产权代理有限公司(BEIJING BRIGHT IP AGENCY CO., LTD.); 中国北京市昌平区昌平区七北路42号院3号楼12层3单元1202, Beijing 102200 (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 POSITIVE ELECTRODE SHEET AND BATTERY COMPRISING SAME

(54) 发明名称: 一种正极材料及包括该正极材料的正极片和电池

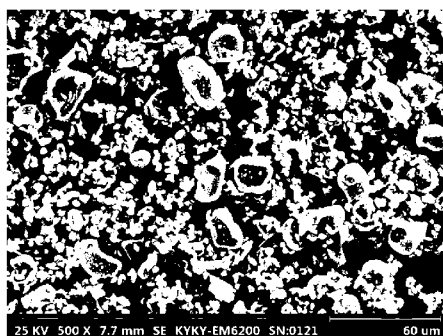


图 2

(57) **Abstract:** Provided in the present disclosure are a positive electrode material, and a positive electrode sheet and a battery comprising the same. In the present disclosure, the positive electrode material comprises lithium cobalt oxide with an O3 phase structure and lithium cobalt oxide with an O2 phase structure, has high capacity and a remarkably improved rate, and also has excellent cycle performance.

(57) 摘要: 本公开提供了一种正极材料及包括该正极材料的正极片和电池。本公开包括O3相结构的钴酸锂和O2相结构的钴酸锂的正极材料, 具有较高容量和倍率显著提高的同时还具有优异的循环性能。



WO 2023/226665 A1

一种正极材料及包括该正极材料的正极片和电池

技术领域

本公开属于电池技术领域，具体涉及一种正极材料及包括该正极材料的正极片和电池。

5 发明背景

近十年来，随着手机和电脑等便携式移动产品技术的不断发展，钴酸锂正极材料的开发也得到了飞速的发展，其充放电截止电压从最初的 4.2V~4.3V 正飞速过渡到目前的 4.45V~4.48V，最后可能会达到 4.5V~4.6V，甚至更高。但是，当充放电截止电压超过 4.5V 时，钴酸锂正极材料面临一系列不好的相变，
10 导致电池容量衰减较快和循环急速跳水等问题。

因此，开发一种在高电压下电化学性能稳定以及更高能量密度的正极材料非常重要。

发明内容

本公开的发明人经研究发现，目前应用最广泛的钴酸锂正极材料具有 O3
15 相结构且属于 R-3m 空间群，是所有结构中最稳定的，也是最容易制备的。O2 相和 O4 相作为钴酸锂多种结构的一种，因其结构是亚稳态的，常规的高温固相烧结法很难制备，通常是由含 Na 层状化合物通过离子交换而制备得到。其中，相对于 O3 相结构的钴酸锂，O2 相结构的钴酸锂的容量和倍率更高，但是其循环跳水严重，而经过掺杂/包覆改性后的 O3 相结构的钴酸锂材料循环性能很好。
20

为了改善现有技术的不足，本公开提供一种正极材料及包括该正极材料的正极片和电池。所述正极材料同时具备 O2 相结构的钴酸锂的高容量和高倍率，以及 O3 相结构的钴酸锂的高循环的特点；包括该正极材料的正极片的容量高，倍率性能好；包括该正极材料的电池循环稳定性好。

25 为了实现以上发明目的，本公开提供如下技术方案：

一种正极材料，所述正极材料包括 O3 相结构的钴酸锂和 O2 相结构的钴酸锂。

根据一种具体的实施方式，以所述正极材料的总重量为基准，所述 O3 相结构的钴酸锂的重量含量为 60wt%~95wt%（例如为 60wt%、65wt%、70wt%、
30 75wt%、80wt%、85wt%、90wt%或 95wt%），将所述 O3 相结构的钴酸锂的重

量含量限定在上述特定的范围内,可以保证所述正极材料的循环稳定性好和结构稳定性高,优选为 70wt%~90wt%。

根据一种具体的实施方式,以所述正极材料的总重量为基准,所述 O2 相结构的钴酸锂的重量含量为 5wt%~40wt% (例如为 5wt%、10wt%、15wt%、20wt%、25wt%、30wt%、35wt%或 40wt%),将所述 O2 相结构的钴酸锂的重量含量限定在上述特定的范围内,可以保证所述正极材料具有高倍率性能和高容量性能,优选为 10wt%~30wt%。

在本公开中,所述 O2 相结构的钴酸锂表示含有 O2 相结构的钴酸锂,无论具有 O2 相结构的钴酸锂是否经过掺杂或其他处理,具有 O2 相结构的钴酸锂均为本公开中所述的 O2 相结构的钴酸锂。

根据一种具体的实施方式,所述 O2 相结构的钴酸锂包括 Me 元素体相的 O2 相结构的钴酸锂,Me 包括 Al、Mg、Ti、Mn 中的至少一种,M 元素体相掺杂能够确保 O2 相结构的钴酸锂在更高电压 (大于 4.5V) 下具有更好的结构稳定性和更好的电化学性能。

在一实例中,Me 为 Al、Mg、Ti、Mn 中的至少一种。

根据一种具体的实施方式,所述 O2 相结构的钴酸锂的化学式为 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{Co}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_2$,其中 $0.85 < x < 1.3$ (例如, x 为 0.9、0.92、0.95、0.96、0.98、1、1.01、1.02、1.05、1.1、1.2 或 1.25), $0 < y \leq 0.03$ (例如, y 为 0.01、0.02 或 0.03), $0 \leq z \leq 0.05$ (例如, z 为 0.001、0.002、0.005、0.007、0.01、0.02、0.03、0.04 或 0.05), Me 包括 Al、Mg、Ti、Mn 中的至少一种。

在一实例中,所述 O2 相结构的钴酸锂的化学式为 $\text{Li}_x\text{Na}_y\text{Co}_{1-z}\text{Me}_z\text{O}_2$,其中 $0.85 < x < 1.3$ (例如, x 为 0.9、0.92、0.95、0.96、0.98、1、1.01、1.02、1.05、1.1、1.2 或 1.25), $0 < y \leq 0.03$ (例如, y 为 0.01、0.02 或 0.03), $0 < z \leq 0.05$ (例如, z 为 0.001、0.002、0.005、0.007、0.01、0.02、0.03、0.04 或 0.05), Me 包括 Al、Mg、Ti、Mn 中的至少一种。

在一实例中,所述 O2 相结构的钴酸锂的化学式为 $\text{Li}_{1.02}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.01}\text{Na}_{0.02}\text{Co}_{0.96}\text{Al}_{0.035}\text{Mg}_{0.005}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{1.0}\text{Na}_{0.025}\text{Co}_{0.96}\text{Al}_{0.037}\text{Ti}_{0.003}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.02}\text{Co}_{0.96}\text{Al}_{0.038}\text{Mn}_{0.002}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.95}\text{Na}_{0.02}\text{Co}_{0.993}\text{Al}_{0.005}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$ 。

在本公开中,所述 O3 相结构的钴酸锂表示包括 O3 相结构的钴酸锂,无论具有 O3 相结构的钴酸锂是否经过掺杂或包覆处理,具有 O3 相结构的钴酸锂均为本公开中所述的 O3 相结构的钴酸锂。

根据一种具体的实施方式,所述 O3 相结构的钴酸锂包括 M^1 元素体相掺杂和 M^2aO_b 表面包覆处理的 O3 相结构的钴酸锂, M^1 和 M^2 相同或不同,彼此独立地为 Al、Mg、Ti、Zr、La、Y、Ce、Te、Nb、W 中的至少一种,这样的

掺杂包覆处理能够确保 O3 相结构的钴酸锂在更高电压（大于 4.5V）下具有更好的结构稳定性和更好的电化学性能。

根据一种具体的实施方式，所述 O3 相结构的钴酸锂具有核壳结构，即包括壳层和核芯，所述核芯包括化学式为 $\text{Li}_{x'}\text{Co}_{1-z'}\text{M}^1_{z'}\text{O}_2$ 的材料，其中，
5 $0.95 < x' < 1.3$ （例如， x' 为 0.96、0.98、1、1.02、1.05、1.1、1.2 或 1.25）， $0 \leq z' \leq 0.05$ （例如， z' 为 0.001、0.002、0.003、0.004、0.005、0.006、0.007、0.008、0.009、0.01、0.02、0.03、0.04 或 0.05），所述壳层包括化学式为 M^2_aO_b 的材料，其中， a 和 b 满足化学式的价态守恒， M^1 和 M^2 相同或不同，彼此独立地为 Al、Mg、Ti、Zr、La、Y、Ce、Te、Nb、W 中的至少一种。

10 在一实例中，所述 O3 相结构的钴酸锂具有核壳结构，即包括壳层和核芯，所述核芯包括化学式为 $\text{LiCo}_{0.993}\text{Al}_{0.005}\text{Mg}_{0.001}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$ 的材料，所述壳层包括化学式为 TiO_2 、 WO_3 和 Y_2O_3 的材料。

在一实例中，所述 O2 相结构的钴酸锂包括 Me 元素体相的 O2 相结构的钴酸锂，Me 包括 Al、Mg、Ti、Mn 中的至少一种和所述 O3 相结构的钴酸锂
15 包括 M^1 元素体相掺杂和 M^2_aO_b 表面包覆处理的 O3 相结构的钴酸锂， M^1 和 M^2 相同或不同，彼此独立地为 Al、Mg、Ti、Zr、La、Y、Ce、Te、Nb、W 中的至少一种。

根据一种具体的实施方式，以所述 O3 相结构的钴酸锂的总重量为基准，所述壳层的重量含量为 0.05wt%~2wt%，例如为 0.05wt%、0.06wt%、0.08wt%、
20 0.1wt%、0.2wt%、0.3wt%、0.4wt%、0.5wt%、0.6wt%、0.7wt%、0.8wt%、0.9wt%、1.0wt%、1.1wt%、1.2wt%、1.3wt%、1.4wt%、1.5wt%、1.6wt%、1.7wt%、1.8wt%、1.9wt% 或 2wt%。

根据一种具体的实施方式，所述 O3 相结构的钴酸锂的中值粒径 D50 为 15.5 μm ~18 μm ，例如为 15.5 μm 、16 μm 、16.5 μm 、17 μm 、17.5 μm 或 18 μm 。

25 根据一种具体的实施方式，所述 O2 相结构的钴酸锂的中值粒径 D50 为 7 μm ~10 μm ，例如为 7 μm 、7.5 μm 、8 μm 、8.5 μm 、9 μm 、9.5 μm 或 10 μm 。

根据一种具体的实施方式，所述 O3 相结构的钴酸锂的中值粒径 D50 为 15.5 μm ~18 μm ，和/或，所述 O2 相结构的钴酸锂的中值粒径 D50 为 7 μm ~10 μm 。通过 O2 相结构的钴酸锂和 O3 相结构的钴酸锂进行大小粒径的搭配，能进一步
30 提高正极材料的压实密度，从而提高电池的能量密度。

根据一种具体的实施方式，通过 X 射线衍射测试，所述正极材料具备 O3 相结构的钴酸锂的 XRD 图谱的所有特征峰。所述正极材料还包括 (002) 特征峰、(102) 特征峰、(103) 特征峰，各特征峰衍射角 2θ 的范围分别为： $18.0 < 2\theta_{(002)} < 19.4$ ， $41.2 < 2\theta_{(102)} < 42.2$ ， $46.5 < 2\theta_{(103)} < 47.5$ 。其中，(002) 特征峰、(102) 特征峰、(103)

特征峰为 O2 相结构钴酸锂的特征峰。

根据一种具体的实施方式，所述正极材料的中值粒径 D50 为 12 μ m~17 μ m（例如，12 μ m、13 μ m、14 μ m、15 μ m、16 μ m、17 μ m）。

在本公开中，O3 相结构的钴酸锂的电化学性能比较稳定，循环性能好，电压平台较高，但是其在 4.5V 的电压下容量仅为 180mAh/g，且在高于 4.5V 充电截止电压下其结构容易发生破坏，循环性能变差。O2 相结构的钴酸锂的容量和倍率性能较高，但是其电压平台较低，循环性能较差。本公开的发明人发现，当将这两种不同相结构的钴酸锂混合使用后，获得的正极材料组装的电池的循环性能得到大幅提升，且还可以提高电池的容量和倍率性能等电化学性能。此外，通过有效的手段将特定的金属元素均匀的掺入 O3 相结构的钴酸锂的体相结构中，并将特定的金属氧化物包覆在 O3 相结构的钴酸锂的表面，可以有效改善 O3 相结构的钴酸锂在高电压下的结构稳定性，从而改善电池的循环性能和安全性能。

本公开还提供一种正极片，所述正极片包括上述正极材料。

根据一种具体的实施方式，所述正极片包括正极集流体和设置在正极集流体至少一侧表面的正极活性物质层，所述正极活性物质层包括上述的正极材料。

根据一种具体的实施方式，所述正极活性物质层还包括导电剂和粘结剂。

根据一种具体的实施方式，所述正极活性物质层中各组分的质量百分含量为：70wt%-99 wt%（例如，70wt%、75wt%、80wt%、85wt%、90wt%、95wt%、99wt%）的正极材料、0.5wt%-15 wt%（例如，0.5wt%、1wt%、5wt%、10wt%、15wt%）的导电剂、0.5wt%-15 wt%（例如，0.5wt%、1wt%、5wt%、10wt%、15wt%）的粘结剂。

优选地，所述正极活性物质层中各组分的质量百分含量为：80wt%-98 wt% 的正极材料、1wt%-10 wt% 的导电剂、1wt%-10 wt% 的粘结剂。

优选地，所述正极活性物质层中各组分的质量百分含量为：90wt%-98 wt% 的正极材料、1wt%-5 wt% 的导电剂、1wt%-5 wt% 的粘结剂。

进一步优选地，所述正极活性物质层中各组分的质量百分含量为：90wt%-96 wt% 的正极材料、2wt%-5 wt% 的导电剂、2wt%-5 wt% 的粘结剂。

本公开还提供一种电池，所述电池包括上述的正极材料，或者所述电池包括上述的正极片。

根据本公开的实施方式，所述电池的充电截止电压大于等于 4.5V。

本公开的有益效果：

本公开提供了一种正极材料及包括该正极材料的正极片和电池。本公开通过两种不同结构的钴酸锂进行掺混，能够使得到的复合钴酸锂正极材料的容量

和倍率显著提高的同时还具有优异的循环性能。

附图说明

图 1 为实施例 1、对比例 1 和对比例 2 的正极材料 XRD 图谱。

图 2 为实施例 1 的正极材料的 SEM 图。

5 具体实施方式

下文将结合具体实施例对本公开做更进一步的详细说明。应当理解，下列实施例仅为示例性地说明和解释本公开，而不应被解释为对本公开保护范围的限制。凡基于本公开上述内容所实现的技术均涵盖在本公开旨在保护的范围内。

下述实施例中所使用的实验方法如无特殊说明，均为常规方法；下述实施例中所用的试剂、材料等，如无特殊说明，均可从商业途径得到。

下述实施例中采用 CR2032 型纽扣电池研究所述正极材料的电化学性能，所述纽扣电池的制备方法如下：

正极片采用 NMP 作为溶剂，按照质量比 97:1.5:1.5，将正极活性物质（实施例和对比例制备的正极材料）、导电剂 Super P、粘结剂聚偏氟乙烯 PVDF，在脱泡机中搅拌均匀，配制成固含量为 70% 的浆料正极浆料，并将该正极浆料均匀涂覆在铝箔表面，至于 100℃ 真空烘箱烘烤 12h，然后滚压、裁切，得到正极片。

在手套箱中将该正极片和锂片负极，PP/PE/PP 三层隔膜，使用 1mol/L $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{DEC})$ 电解液(体积比 1:1)，组装成纽扣电池进行电化学测试。

上述制得的纽扣电池的性能测试过程如下；

测试温度为 25℃，在电压区间 3.0~4.5V 的条件下，先进行倍率性能测试，其中充电倍率为 0.1C，放电倍率依次为 0.1C、0.2C、0.5C、1C、2C、5C，倍率性能测试如表 1 所示。然后在充放电倍率为 0.5C，电压区间 3.0~4.55V 的条件下进行 50 周循环性能测试。

25 实施例 1

本实施例中所用的正极活性物质为 O2 相结构的钴酸锂和 O3 相结构的钴酸锂的混合物，O2 相结构的钴酸锂所占的质量分数为 10%，O3 相结构的钴酸锂所占的质量分数为 90%；O2 相结构的钴酸锂的化学式为 $\text{Li}_{1.02}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ ，O2 相结构的钴酸锂的中值粒径 D50 为 8.5μm；O3 相结构的钴酸锂具有核壳结构，核芯包括化学式为 $\text{Li}_{1.02}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ 的材料，壳层包括化学式为 TiO_2 、 WO_3 和 Y_2O_3 的材料，以 O3 相结构的钴酸锂的总重量为基准，壳层的重量含量为 0.1wt%，O3 相结构的钴酸锂的中值粒径 D50 为

16.5 μm 。

该正极材料的中值粒径为 15.5 μm ，其 SEM 形貌如图 2 所示。

图 1 为实施例 1、对比例 1 和对比例 2 的 XRD 图谱。其中 PDF#36-1007 为 O2 相结构钴酸锂的标准 XRD 谱图，PDF#16-0427 为 O3 相结构钴酸锂的标准 XRD 谱图。

从图 1 中可以看出，对比例 1 的钴酸锂具有 O2 相结构，对比例 2 的钴酸锂具有 O3 相结构，掺混后的实施例 1 的正极材料在具有 O3 相结构钴酸锂所有特征的同时，还具备 O2 相结构钴酸锂的部分特征峰：002 晶面的(002)峰、102 晶面的(102)峰、103 晶面的(103)峰，各特征峰的角度范围分别为：
18.0<2 $\theta_{(002)}$ <19.4, 41.2<2 $\theta_{(102)}$ <42.2, 46.5<2 $\theta_{(103)}$ <47.5。因此，掺混后的正极材料在具有 O3 相结构钴酸锂优异循环稳定性的同时，还具备 O2 相结构钴酸锂的高容量和高倍率性能。

在纽扣电池电化学性能测试，在 0.1C 4.5V 截止电压下的首次放电克容量为 184.96mAh/g，在 0.5C 3.0~4.55V 循环 50 圈的循环保持率为 90.22%，不同倍率下的放电容量保持率如表 1 所示。

实施例 2

其他操作同实施例 1，区别仅在于 O2 相结构的钴酸锂所占的质量分数为 20%，O3 相结构的钴酸锂所占的质量分数为 80%。

在纽扣电池电化学性能测试，在 0.1C 4.5V 截止电压下的首次放电克容量为 185.56mAh/g，在 0.5C 3.0~4.55V 循环 50 圈的循环保持率为 89.76%，不同倍率下的放电容量保持率如表 1 所示。

实施例 3

其他操作同实施例 1，区别仅在于 O2 相结构的钴酸锂所占的质量分数为 30%，O3 相结构的钴酸锂所占的质量分数为 70%。

在纽扣电池电化学性能测试，在 0.1C 4.5V 截止电压下的首次放电克容量为 186.75mAh/g，在 0.5C 3.0~4.55V 循环 50 圈的循环保持率为 88.52%，不同倍率下的放电容量保持率如表 1 所示。

实施例 4

其他操作同实施例 1，区别仅在于 O3 相结构的钴酸锂未经过 M1 元素体相掺杂和 M_2aO_b 表面包覆处理，O3 相结构的钴酸锂的化学式为 $\text{Li}_{1.02}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 。

实施例 5

其他操作同实施例 1，区别仅在于 O2 相结构的钴酸锂的化学式为 $\text{Li}_{1.02}\text{Na}_{0.01}\text{Co}_{0.96}\text{O}_2$ 。

实施例 6

其他操作同实施例 1，区别仅在于 O2 相结构的钴酸锂的中值粒径 D50 为 5 μ m。

实施例 7

5 其他操作同实施例 1，区别仅在于 O3 相结构的钴酸锂的中值粒径 D50 为 10 μ m。

实施例 8

其他操作同实施例 1，区别仅在于 O2 相结构的钴酸锂所占的质量分数为 40%，O3 相结构的钴酸锂所占的质量分数为 60%。

10 对比例 1

其他操作同实施例 1，区别仅在于 O2 相结构的钴酸锂所占的质量分数为 100%。

在纽扣电池电化学性能测试，在 0.1C 4.5V 截止电压下的首次放电克容量为 191.22mAh/g，在 0.5C 3.0~4.55V 循环 50 圈的循环保持率为 54.52%，不同倍率下的放电容量保持率如表 1 所示。

对比例 2

其他操作同实施例 1，区别仅在于 O3 相结构的钴酸锂所占的质量分数为 100%。

20 在纽扣电池电化学性能测试，在 0.1C 4.5V 截止电压下的首次放电克容量为 182.41mAh/g，在 0.5C 3.0~4.55V 循环 50 圈的循环容量保持率为 85.72%，不同倍率下的放电容量保持率如表 1 所示。

表 1 实施例和对比例的纽扣电池的倍率性能测试结果

	放电克容量 mAh/g	电压区间3.0~4.5V					3.0~4.55V
		放电容量保持率%					循环容量保持率
		0.1C	0.2C	0.5C	1C	2C	5C
实施例1	184.96	98.48%	95.59%	92.81%	90.29%	83.29%	90.22%
实施例2	185.56	98.52%	95.61%	93.22%	90.59%	85.79%	89.76%
实施例3	186.75	98.64%	95.91%	93.91%	91.50%	87.50%	88.52%
实施例4	191.37	98.20%	95.18%	92.31%	89.18%	82.35%	80.68%
实施例5	188.76	97.45%	94.92%	92.35%	89.82%	82.69%	82.74%
实施例6	190.47	98.24%	95.35%	92.48%	90.19%	83.15%	90.13%
实施例7	190.1	98.54%	95.75%	92.90%	90.43%	83.52%	89.02%
实施例8	194.33	99.56%	97.31%	93.78%	91.70%	88.75%	86.79%
对比例1	191.22	100.95%	99.37%	94.41%	92.87%	90.36%	54.52%

对比例2	182.41	97.64%	94.64%	92.07%	85.43%	75.41%	85.72%
------	--------	--------	--------	--------	--------	--------	--------

从表 1 中实施例和对比例的具体测试结果可以看出，O2 相结构的钴酸锂具有高容量和高倍率性能，但循环性能不好；而 O3 相结构的钴酸锂虽然容量和倍率性能没有 O2 相结构的钴酸锂好，但是其循环性能非常优异。本公开将 O2 相结构的钴酸锂和 O3 相结构的钴酸锂混合使用后，得到的正极材料具有优异的循环性能，同时具备高容量和高倍率性能。这可能是由于在高电压下 O2 相结构的钴酸锂和 O3 相结构的钴酸锂共混后会抑制钴酸锂结构的变化和容量衰减，从而显著提高电池的循环性能。

以上，对本公开的实施方式进行了说明。但是，本公开不限于上述实施方式。凡在本公开的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本公开的保护范围之内。

权利要求书

1. 一种正极材料，其特征在于，所述正极材料包括 O3 相结构的钴酸锂和 O2 相结构的钴酸锂。

2. 根据权利要求 1 所述的正极材料，其特征在于，以所述正极材料的总重量为基准，所述 O3 相结构的钴酸锂的重量含量为 60wt%~95wt%，优选为 70wt%~90wt%；

和/或，所述正极材料的总重量为基准，所述 O2 相结构的钴酸锂的重量含量为 5wt%~40wt%，优选为 10wt%~30wt%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的正极材料，其特征在于，所述 O2 相结构的钴酸锂包括 Me 元素体相的 O2 相结构的钴酸锂，Me 包括 Al、Mg、Ti、Mn 中的至少一种，和/或，所述 O3 相结构的钴酸锂包括 M^1 元素体相掺杂和 $M^2_aO_b$ 表面包覆处理的 O3 相结构的钴酸锂， M^1 和 M^2 相同或不同，彼此独立地为 Al、Mg、Ti、Zr、La、Y、Ce、Te、Nb、W 中的至少一种。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的正极材料，其特征在于，所述 O2 相结构的钴酸锂的化学式为 $Li_xNa_yCo_{1-z}Me_zO_2$ ，其中 $0.95 < x < 1.3$ ， $0 < y \leq 0.03$ ， $0 \leq z \leq 0.05$ ，Me 为 Al、Mg、Ti、Mn 中的至少一种，和/或，所述 O3 相结构的钴酸锂具有核壳结构，即包括壳层和核芯，核芯包括化学式为 $Li_{x'}Co_{1-z'}M^1_{z'}O_2$ 的材料，壳层包括化学式为 $M^2_aO_b$ 的材料；其中， $0.85 < x' < 1.3$ ， $0 \leq z' \leq 0.05$ ，a 和 b 满足化学式的价态守恒， M^1 和 M^2 相同或不同，彼此独立地为 Al、Mg、Ti、Zr、La、Y、Ce、Te、Nb、W 中的至少一种；

优选地，所述 O2 相结构的钴酸锂的化学式中 $0 < z \leq 0.05$ 。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的正极材料，其特征在于，所述 O2 相结构的钴酸锂的化学式为 $Li_{1.02}Na_{0.01}Co_{0.96}Al_{0.04}O_2$ 、 $Li_{1.01}Na_{0.02}Co_{0.96}Al_{0.035}Mg_{0.005}O_2$ 、 $Li_{1.0}Na_{0.025}Co_{0.96}Al_{0.037}Ti_{0.003}O_2$ 、 $Li_{0.9}Na_{0.02}Co_{0.96}Al_{0.038}Mn_{0.002}O_2$ 、 $Li_{0.95}Na_{0.02}Co_{0.993}Al_{0.005}Mg_{0.001}Ti_{0.001}O_2$ ，和/或，所述 O3 相结构的钴酸锂具有核壳结构，即包括壳层和核芯，所述核芯包括化学式为 $LiCo_{0.993}Al_{0.005}Mg_{0.001}Ti_{0.001}O_2$ 的材料，所述壳层包括化学式为 TiO_2 、 WO_3 和 Y_2O_3 的材料。

6. 根据权利要求 4 或 5 所述的正极材料，其特征在于，以所述 O3 相结构的钴酸锂的总重量为基准，所述壳层的重量含量为 0.05wt%~2wt%。

7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的正极材料，其特征在于，所述 O3 相结构的钴酸锂的中值粒径 D50 为 $15.5\mu m \sim 18\mu m$ ，和/或，所述 O2 相结构的钴酸锂的中值粒径 D50 为 $7\mu m \sim 10\mu m$ 。

8. 根据权利要求 1-7 任一项所述的正极材料，其特征在于，通过 X 射线衍射测

试, 所述正极材料具备 O3 相结构的钴酸锂的 XRD 图谱的所有特征峰, 所述正极材料还包括(002)特征峰、(102)特征峰、(103)特征峰, 各特征峰衍射角 2θ 的范围分别为: $18.0 < 2\theta_{(002)} < 19.4$, $41.2 < 2\theta_{(102)} < 42.2$, $46.5 < 2\theta_{(103)} < 47.5$ 。

5 9. 根据权利要求 1-8 任一项所述的正极材料, 其特征在于, 所述正极材料的中值粒径 D50 为 $12\mu\text{m} \sim 17\mu\text{m}$ 。

10. 一种正极片, 所述正极片包括权利要求 1-9 任一项所述的正极材料。

11、 根据权利要求 10 所述的正极片, 其特征在于, 所述正极片包括正极集流体和设置在正极集流体至少一侧表面的正极活性物质层, 所述正极活性物质层包括所述的正极材料。

10 12、 根据权利要求 10 或 11 所述的正极片, 其特征在于, 所述正极活性物质层还包括导电剂和粘结剂, 所述正极活性物质层中各组分的质量百分含量为: 70wt%-99 wt%的正极材料、0.5wt%-15 wt%的导电剂、0.5wt%-15 wt%的粘结剂;

优选地, 所述正极活性物质层中各组分的质量百分含量为: 80wt%-98 wt%的正极材料、1wt%-10 wt%的导电剂、1wt%-10 wt%的粘结剂;

15 优选地, 所述正极活性物质层中各组分的质量百分含量为: 90wt%-98 wt%的正极材料、1wt%-5 wt%的导电剂、1wt%-5 wt%的粘结剂;

优选地, 所述正极活性物质层中各组分的质量百分含量为: 90wt%-96 wt%的正极材料、2wt%-5 wt%的导电剂、2wt%-5 wt%的粘结剂。

20 13. 一种电池, 其特征在于, 所述电池包括权利要求 1-9 任一项所述的正极材料, 或者所述电池包括权利要求 10-12 任一项所述的正极片。

14. 根据权利要求 13 所述的电池, 其特征在于, 所述电池的充电截止电压大于等于 4.5V。

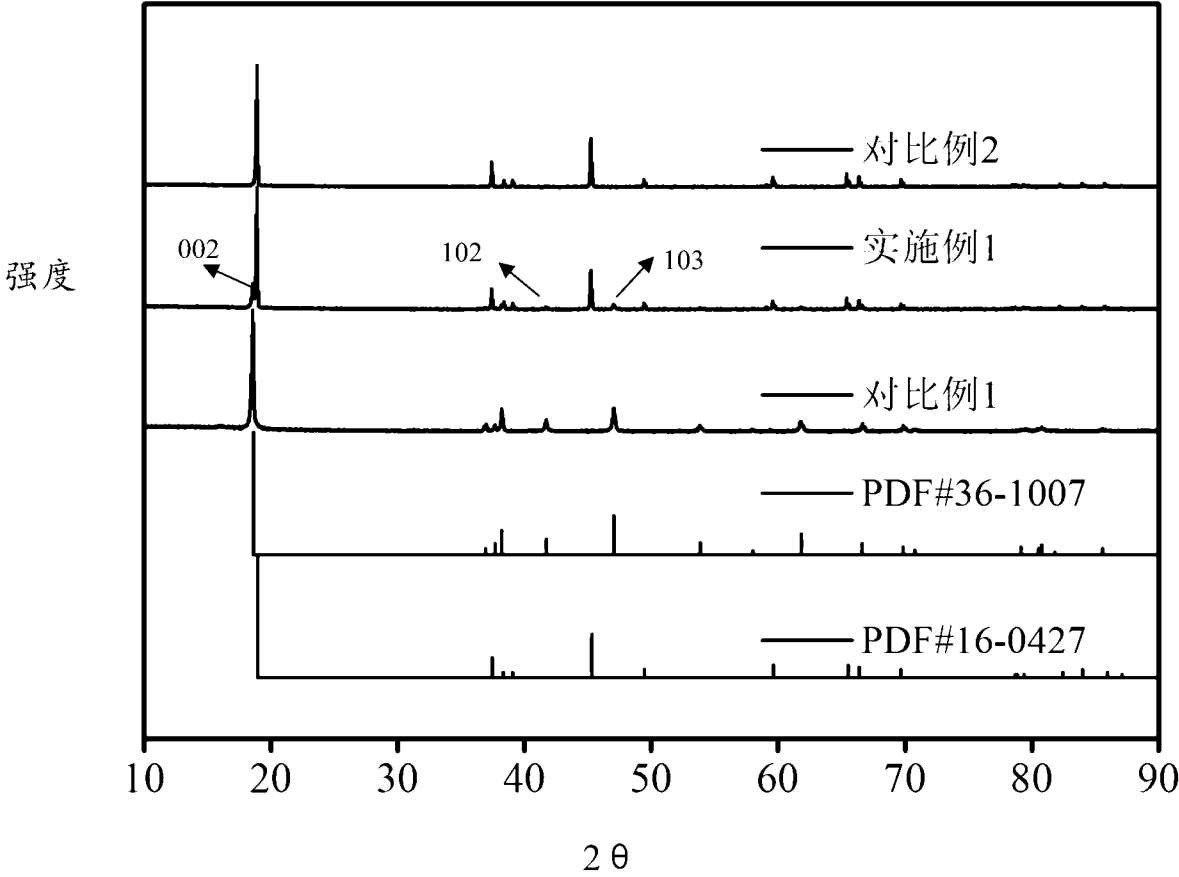


图 1

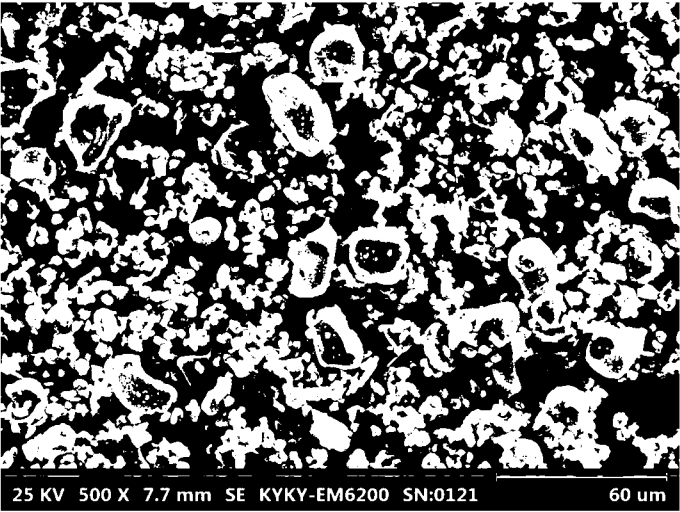


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/090370

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/36(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNTXT, ENTXTC, WPABSC, VEN, CNKI: 电池, 正极, 钴酸锂, 循环, 相, 结构, 型, battery, positive electrode, lithium cobaltate, ozone, oxygen, phase, structure, type, cycle, O2, O3

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 115036474 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 09 September 2022 (2022-09-09) claims 1-10, and description, paragraphs [0039]-[0062], and figures 1-2	1-14
X	JP 2008084652 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 10 April 2008 (2008-04-10) description, paragraphs [0006]-[0040] and [0043]-[0145], and figures 1-7	1, 2, 5-13
Y	JP 2008084652 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 10 April 2008 (2008-04-10) description, paragraphs [0006]-[0040] and [0043]-[0145], and figures 1-7	3, 4, 14
Y	CN 105940534 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 14 September 2016 (2016-09-14) description, paragraphs [0013]-[0036], and figure 1	3, 4, 14
A	CN 113839012 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 24 December 2021 (2021-12-24) entire document	1-14
A	CN 114373900 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 19 April 2022 (2022-04-19) 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

19 June 2023

Date of mailing of the international search report

23 June 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

International application No.

PCT/CN2023/090370

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 114744186 A (GUANGZHOU UNIVERSITY) 12 July 2022 (2022-07-12) entire document	1-14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/090370

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115036474	A	09 September 2022	None			
JP	2008084652	A	10 April 2008	JP	5260850	B2	14 August 2013
CN	105940534	A	14 September 2016	WO	2015115025	A1	06 August 2015
				JPWO	2015115025	A1	23 March 2017
				JP	6329972	B2	23 May 2018
				US	2016351901	A1	01 December 2016
CN	113839012	A	24 December 2021	CN	113839012	B	20 January 2023
				WO	2021249400	A1	16 December 2021
CN	114373900	A	19 April 2022	None			
CN	114744186	A	12 July 2022	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/090370

A. 主题的分类

H01M4/36(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用))

CNTXT, ENTXTC, WPABSC, VEN, CNKI: 电池, 正极, 钴酸锂, 循环, 相, 结构, 型, battery, positive electrode, lithium cobaltate, ozone, oxygen, phase, structure, type, cycle, 02, 03

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 115036474 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2022年9月9日 (2022 - 09 - 09) 权利要求1-10、说明书第[0039]-[0062]段、附图1-2	1-14
X	JP 2008084652 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 2008年4月10日 (2008 - 04 - 10) 说明书第[0006]-[0040], [0043]-[0145]段、附图1-7	1, 2, 5-13
Y	JP 2008084652 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 2008年4月10日 (2008 - 04 - 10) 说明书第[0006]-[0040], [0043]-[0145]段、附图1-7	3, 4, 14
Y	CN 105940534 A (三洋电机株式会社) 2016年9月14日 (2016 - 09 - 14) 说明书第[0013]-[0036]段、附图 1	3, 4, 14
A	CN 113839012 A (宁德新能源科技有限公司) 2021年12月24日 (2021 - 12 - 24) 全文	1-14
A	CN 114373900 A (宁德新能源科技有限公司) 2022年4月19日 (2022 - 04 - 19) 全文	1-14
A	CN 114744186 A (广州大学) 2022年7月12日 (2022 - 07 - 12) 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

2023年6月19日

国际检索报告邮寄日期

2023年6月23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

王雪婷

电话号码 (+86) 010-53961207

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/090370

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	115036474	A	2022年9月9日	无			
JP	2008084652	A	2008年4月10日	JP	5260850	B2	2013年8月14日
CN	105940534	A	2016年9月14日	WO	2015115025	A1	2015年8月6日
				JPWO	2015115025	A1	2017年3月23日
				JP	6329972	B2	2018年5月23日
				US	2016351901	A1	2016年12月1日
CN	113839012	A	2021年12月24日	CN	113839012	B	2023年1月20日
				WO	2021249400	A1	2021年12月16日
CN	114373900	A	2022年4月19日	无			
CN	114744186	A	2022年7月12日	无			