

(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
2022 年 9 月 29 日 (29.09.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/198660 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/083385

(22) 国际申请日: 2021 年 3 月 26 日 (26.03.2021)

(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: 周墨林(ZHOU, Molin); 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK,

LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE LITHIUM SUPPLEMENTING MATERIAL, AND POSITIVE ELECTRODE PLATE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE INCLUDING SAME

(54) 发明名称: 一种正极补锂材料、包含该材料的正极极片和电化学装置

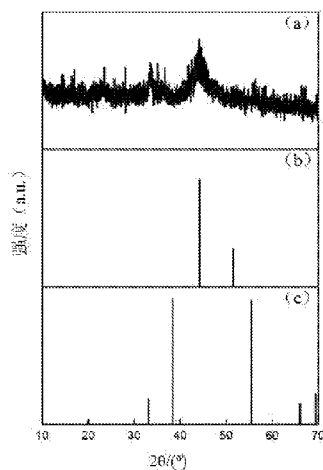


图 1

AA Intensity (a.u.)

(57) **Abstract:** Provided are a positive electrode lithium supplementing material, and a positive electrode plate and an electrochemical device including same. The positive electrode lithium supplementing material comprises: an $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{M}$ matrix and carbon present on the matrix, wherein $x > 0$, $0.4x \leq y \leq 2x$, and M comprises at least one of Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cr or V. The positive electrode lithium supplementing material has a high chemical stability and can effectively improve the phenomenon of particle aggregation during a paste mixing process. The positive electrode lithium supplementing material is applied to the positive electrode plate, such that active lithium can be supplemented, and the energy density of the electrochemical device can be effectively improved.

(57) **摘要:** 本申请提供了一种正极补锂材料、包含该材料的正极极片和电化学装置, 该正极补锂材料包括: $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{M}$ 的基体、及存在于该基体上的碳; 其中, $x > 0$, $0.4x \leq y \leq 2x$, M 包括 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Cr 或 V 中的至少一种。该正极补锂材料化学稳定性强, 能够有效改善其在调浆过程中的颗粒团聚现象。将该正极补锂材料应用在正极极片中, 能够实现活性锂地补充, 有效提升电化学装置的能量密度。

WO 2022/198660 A1

一种正极补锂材料、包含该材料的正极极片和电化学装置

技术领域

5 本申请涉及电化学领域，具体涉及一种正极补锂材料、包含该材料的正极极片和电化学装置。

背景技术

10 锂离子二次电池具有储能密度大、开路电压高、自放电率低、循环寿命长、安全性好等优点，广泛应用于电能储存、移动电子设备、电动汽车和航天航空设备等各个领域。随着移动电子设备和电动汽车进入高速发展阶段，市场对锂离子二次电池的能量密度、循环性能和动力学性能等都提出了越来越高的要求。

15 由于锂离子二次电池在首次充放电过程中，负极表面会产生大量的固体电解质界面膜（Solid Electrolyte Interphase, SEI），消耗锂离子二次电池中有限的锂离子和电解液，造成不可逆容量损失，降低锂离子二次电池的能量密度。在使用石墨负极的电池中，首次循环会消耗大约 10% 的活性锂源；当采用高比容量的负极材料，如合金类（硅、锡等）、氧化物类（氧化硅、氧化锡等）和无定形碳负极时，活性锂源的消耗将进一步加剧。因此，一种合适的补锂方法对锂离子二次电池的能量密度的提高显得尤为重要。

发明内容

本申请的目的在于提供一种正极补锂材料、包含该材料的正极极片和电化学装置，以提高电化学装置的能量密度。

20 需要说明的是，本申请的内容中，以锂离子二次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二次电池。具体技术方案如下：

本申请的第一方面提供了一种正极补锂材料，其包括 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{M}$ 的基体、及存在于该基体上的碳；其中， $x > 0$ ， $0.4x \leq y \leq 2x$ ，M 包括 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Cr 或 V 中的至少一种。

25 本申请的 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{M}$ 的基体中： $x > 0$ ， $0.4x \leq y \leq 2x$ ；优选 $3 \leq x \leq 12$ 、 $0.5x \leq y \leq 1.6x$ 。M 可以包括 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Cr 或 V 等中的至少一种，M 优选可以包括 Mn、Fe、Co 或 Ni 等中的至少一种。其中，M 的价态可以为 0 价。本领域技术人员可以根据实际需

-2-

要对 x 、 y 和 M 进行选择，得到能够实现本申请目的的 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 的基体，例如可以包括但不限于 $4\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{Co}$ 、 $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Co}$ 、 $5\text{Li}_2\text{O}\cdot 4\text{Co}$ 、 $3\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{Fe}$ 、 $7\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{Co}\cdot 2\text{Fe}$ 、 $12\text{Li}_2\text{O}\cdot 3\text{Co}\cdot 2\text{Fe}\cdot 2\text{V}$ 、 $2\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Mn}$ 或 $\text{Li}_2\text{O}\cdot \text{Ni}$ 等中的任一种。通过对上述范围的限定，得到本申请的 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 的基体，该基体在首次充电的过程中可脱出大量的锂离子，比容量很高，可极大的提升锂离子二次电池的能量密度。

发明人意外地发现， $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 基体上存在碳时，不仅能够有效增强 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 的基体的化学稳定性，使正极浆料的稳定性得以提升，更加不易团聚，更加便于正极浆料的制备、存储及其在正极极片上的涂覆，从而改善正极浆料的加工性能，还能够提高锂离子二次电池的能量密度。这可能是由于 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 基体中 Li_2O 化学稳定性差，对空气中的水分和 CO_2 异常敏感，极易发生 $\text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} = \text{LiOH}$ 和 $\text{Li}_2\text{O} + \text{CO}_2 = \text{Li}_2\text{CO}_3$ 的反应产生表面“残碱” LiOH 和 Li_2CO_3 ，而在 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 基体上存在碳，能够抑制 LiOH 和 Li_2CO_3 的生成，并且能够作为阻隔层隔断 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 的基体与正极浆料中的粘结剂的接触，提高了浆料的稳定性，并且保证了 Li_2O 的比容量。在本申请中，本领域技术人员应当理解，存在于 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 的基体上的碳，可以将基体表面全部包裹，也可以将基体表面部分包裹，本申请没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。

本申请的正极补锂材料在首次充电时发生 $x\text{Li}_2\text{O} + \text{M} - 2\text{xe}^- = \text{MO}_x + 2\text{xLi}^+$ 的脱锂反应，起到补锂的作用。同时，由于该正极补锂材料在正极，后续的放电过程中正极电位很难会低到可以发生 $\text{MO}_x + 2\text{xLi}^+ + 2\text{xe}^- = x\text{Li}_2\text{O} + \text{M}$ 反应的 0V 至 2V，因此后续放电过程中不会消耗活性锂，从而对活性锂实现了净补充。

整体而言，本申请提供的正极补锂材料，包括 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 的基体、及存在于该基体上的碳。该正极补锂材料的比容量高、化学稳定性好、导电性适中、且在充电补锂过程中无气体产生，能够有效改善正极浆料调浆过程中的颗粒团聚现象，提高正极浆料的加工性能。将该正极补锂材料添加到正极极片中，能够补充因生成 SEI 造成的活性锂损失，从而进一步提升锂离子二次电池的能量密度。

在本申请的一种实施方案中，基于正极补锂材料的总质量，碳的质量百分含量为 0.5% 至 3%。例如，碳的质量百分含量的下限值可以包括以下数值中：0.5% 或 1%；碳的质量百分含量的上限值可以包括以下数值中：2%、2.5% 或 3%。不限于任何理论，碳的质量百分含量过低（例如低于 0.5%），难以增强 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 的基体的化学稳定性，也难以作为阻隔层隔断 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 的基体与正极浆料中的粘结剂的接触；碳的质量百分含量过高（例如高

—3—

于 3%)，阻抗显著增加，极化随之增长，严重影响正极补锂材料的实际比容量，进而影响对锂离子二次电池能量密度的提升效果。通过将正极补锂材料中的碳的质量百分含量控制在上述范围内，能够有效提升正极浆料的稳定性、提升锂离子二次电池的能量密度。

5 在本申请的一种实施方案中，正极补锂材料的首次充电比容量 $\geq 450\text{mAh/g}$ 。表明正极补锂材料的比容量高，在首次充电时可脱出大量的锂离子来弥补生成 SEI 造成的活性锂损失，首次放电时有足够的锂离子回嵌至正极活性材料中，有效提升了锂离子二次电池的放电比容量，进而提升了锂离子二次电池的能量密度。

本申请的第二方面提供了一种制备本申请的正极补锂材料的方法，其包括以下步骤：

(1) 将萘分散于溶剂中，缓慢加入锂金属碎片或粉末，均匀反应得到萘锂溶液；

10 (2) 将氧化物 M_aO_b 缓慢加入上述萘锂溶液中，搅拌反应均匀后过滤烘干，得到 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 的基体；

(3) 将上述基体与无机碳源进行球磨混合，分散均匀，得到混合物；

15 (4) 将上述混合物在惰性气氛中煅烧，即得到正极补锂材料；其中，萘与锂金属的摩尔比为 1: (0.6 至 1)，萘与氧化物 M_aO_b 的摩尔比为 1: (0.1 至 0.5)，萘的摩尔数与无机碳源的质量的比例为 1: (0.05 至 0.3) mol/g。

需要说明的是，本申请提供的上述制备方法为制备本申请的正极补锂材料的优选方法，本领域技术人员也可以根据其他方法制备得到本申请的正极补锂材料，本申请对此没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。

20 本申请提供的制备正极补锂材料的方法是一种室温下的均相反应，相较于常规的固相烧结法，其安全性更高、反应更加均匀充分、制备得到的产物形貌和颗粒可控。该制备方法原理简单、操作方便、效果极佳，且与现有制备工艺间的兼容性好。

在本申请的一种实施方案中，对溶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，可以为非质子溶剂，包括四氢呋喃或乙二醇二甲醚等中的至少一种。

25 在本申请的一种实施方案中，对氧化物 M_aO_b 的种类没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，氧化物 M_aO_b 可以包括 MnO 、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、 FeO 、 Fe_2O_3 、 CoO 、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、 NiO 、 Ni_2O_3 、 Cu_2O 、 CuO 、 CrO 、 Cr_2O_3 、 CrO_3 、 VO 、 V_2O_3 、 VO_2 或 V_2O_5

等中的至少一种。

在本申请的一种实施方案中，对无机碳源的种类没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，无机碳源可以包括炭黑、碳凝胶、科琴黑、乙炔黑、碳纳米管或石墨烯等中的至少一种。

5 在本申请的一种实施方案中，对步骤（4）中煅烧的温度和时间没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，煅烧的温度可以为 600℃至 700℃，煅烧的时间可以为 4h 至 8h。

10 本申请的第三方面提供了一种正极极片，包括正极补锂材料，该正极补锂材料为上述任一实施方案所述的正极补锂材料。将本申请的正极补锂材料应用于正极极片中，能够实现活性锂地有效补充，提升锂离子二次电池的能量密度。

15 本申请中的正极极片没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，正极极片通常包含正极集流体和正极活性材料层。其中，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，可以包含铝箔、铝合金箔或复合集流体等。正极活性材料层包括正极活性材料和正极补锂材料。正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，可以包含镍钴锰酸锂（811、622、523、111）、镍钴铝酸锂、磷酸铁锂、富锂锰基材料、钴酸锂、锰酸锂、磷酸锰铁锂或钛酸锂中的至少一种。正极补锂材料为本申请提供的正极补锂材料中的至少一种。在本申请中，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 5μm 至 20μm，优选为 6μm 至 18μm，更优选为 8μm 至 16μm。正极材料层的厚度为 30μm 至 120μm。在 20 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（第一表面）上，也可以设置于正极集流体厚度方向上的两个表面（第一表面和第二表面）上。需要说明，这里的“表面”可以是正极集流体的全部区域，也可以是正极集流体的部分区域，本申请没有特别限制，只要能实现本申请目的即可。任选地，所述正极极片还可以包含导电层，所述导电层位于正极集流体和正极材料层之间。所述导电层的组成没有特别限制，可以是 25 本领域常用的导电层。所述导电层包括导电剂和粘结剂。

在本申请的一种实施方案中，基于正极活性材料层的总质量，正极补锂材料的质量百分含量可以为 1%至 10%，优选为 3%至 10%。例如，正极补锂材料的质量百分含量可以包括：1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%等。通过将正极活性材料层中正

— 5 —

极补锂材料的含量控制在上述范围内，使正极极片具有良好的结构稳定性，可减少正极补锂材料脱锂所造成的容量损失和体积变化。将正极补锂材料的质量百分含量控制在上述优选范围内，能够使正极极片具有更好的结构稳定性，也能更大限度地提升电池的容量。

5 本申请对正极补锂材料的添加方式没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际需要进行选择，只要能实现本申请目的即可。例如，可以是在正极材料调浆过程中直接向浆料中添加正极补锂材料，形成包含本申请正极补锂材料正极浆料，涂覆于正极集流体表面。也可以是在正极集流体表面上预先沉积正极补锂材料薄膜。还可以是在正极极片正极活性材料涂布完成后，在正极活性材料表面再沉积正极补锂材料薄膜。正极补锂材料添加之后组装锂离子二次电池，在首次充电过程中，正极补锂材料脱锂即可发挥补锂效果。需要说明的是，上述的“表面”可以是正极集流体/正极活性材料的全部区域，也可以是正极集流体/正极活性材料的部分区域，本申请没有特别限制，只要能实现本申请目的即可。

15 本申请的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，负极极片通常包含负极集流体和负极活性材料层。其中，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，可以包含铜箔、铜合金箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜或复合集流体等。负极活性材料层包括负极活性材料、导电剂和增稠剂。本申请的负极活性材料可以包括天然石墨、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 合金及金属锂等中的至少一种。在本申请中，对负极集流体和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 $120\mu\text{m}$ 。本申请中，负极极片的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，负极极片的厚度为 $50\mu\text{m}$ 至 $150\mu\text{m}$ 。任选地，所述负极极片还可以包含导电层，所述导电层位于负极集流体和负极材料层之间。所述导电层的组成没有特别限制，可以是本领域常用的导电层。所述导电层包括导电剂和粘结剂。

25 上述导电剂没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，导电剂可以包括导电炭黑（Super P）、碳纳米管（CNTs）、碳纳米纤维、鳞片石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管或石墨烯等中的至少一种。上述所述粘结剂没有特别限制，可以使用本领域公知的任何粘结剂，只要能够实现本申请目的即可。例如，粘结剂可以包括聚丙烯醇、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸钾、聚丙烯酸锂、聚酰亚胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、丁苯橡胶

—6—

(SBR)、聚乙烯醇(PVA)、聚偏氟乙烯、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚乙烯醇缩丁醛(PVB)、水性丙烯酸树脂、羧甲基纤维素(CMC)或羧甲基纤维素钠(CMC-Na)等中的至少一种。

本申请中的隔离膜没有特别限制,只要能够实现本申请目的即可。例如,聚乙烯(PE)、聚丙烯(PP)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),氨纶或芳纶膜、织造膜、非织造膜(无纺布)、微孔膜、复合膜、隔膜纸、碾压膜、纺丝膜等中的至少一种。例如,隔离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聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺等中的至少一种。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。例如,无机物层包括无机颗粒和粘结剂,所述无机颗粒没有特别限制,例如可以选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铅、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡等中的至少一种。所述粘结剂没有特别限制,例如可以选自聚偏氟乙烯、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、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的一种或几种的组合。聚合物层中包含聚合物,聚合物的材料包括聚酰胺、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)等中的至少一种。

本申请的锂离子二次电池还包括电解质,电解质可以是凝胶电解质、固态电解质和电解液中的至少一种,电解液包括锂盐和非水溶剂。在本申请一些实施方案中,锂盐可以包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiSiF_6 、 LiBOB 或二氟硼酸锂中的至少一种。举例来说,锂盐可以选用 LiPF_6 ,因为它可以给出高的离子导电率并改善循环特性。非水溶剂可为碳酸酯化合物、羧酸酯化合物、醚化合物、其它有机溶剂或它们的组合。上述碳酸酯化合物可为链状碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物、氟代碳酸酯化合物或其组合。上述链状碳酸酯化合物的实例为碳酸二甲酯(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)、碳酸甲乙酯(MEC)及其组合。环状碳酸酯化合物的实例为碳酸亚乙酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)、碳酸乙烯基亚乙酯(VEC)及其组合。氟代碳酸

—7—

酯化合物的实例为碳酸氟代亚乙酯 (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、碳酸三氟甲基亚乙酯及其组合。上述羧酸酯化合物的实例为甲酸甲酯、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、甲瓦龙酸内酯、己内酯及其组合。上述醚化合物的实例为二丁醚、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、乙氧基甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃及其组合。上述其它有机溶剂的实例为二甲亚砜、1,2-二氧戊环、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三辛酯和磷酸酯及其组合。

本申请的第四方面提供了一种电化学装置，包括本申请提供的正极极片，该电化学装置具有良好的能量密度。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。在一些实施例中，电化学装置可以包括但不限于：锂金属二次电池、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。

本申请还提供了一种电子装置，包含本申请实施方案中所述的电化学装置，该电子装置具有良好的能量密度。本申请的电子装置没有特别限制，其可以是用于现有技术中已知的任何电子装置。在一些实施例中，电子装置可以包括，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、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

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。例如电化学装置可以通过以下过程制造：将正极极片和负极极片经由隔离膜重叠，并根据需要将其卷绕、折叠等操作后放入壳体内，将电解液注入壳体并封口，其中所用的隔离膜为本申请提供的上述隔离膜。此外，也可以根据需要将防过电流元件、导板等置于壳体中，从而防止电化学装置内部的压力上升、过充放电。

本申请提供了一种正极补锂材料、包含该材料的正极极片和电化学装置，该正极补锂材料包括： $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 的基体、及存在于该基体上的碳；其中， $x>0$ ， $0.4x\leq y\leq 2x$ ，M 包

括 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Cr 或 V 中的至少一种。该正极补锂材料化学稳定性强，能够有效改善调浆过程中的颗粒团聚现象。将该正极补锂材料应用在正极极片中，能够实现活性锂地补充，有效提升电化学装置的能量密度。

附图说明

5 为了更清楚地说明本申请和现有技术的技术方案，下面对实施例和现有技术中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例。

图 1 为本申请的实施例 1 的正极补锂材料的 XRD（X 射线衍射）图谱；

图 2 为本申请的实施例 1 的正极补锂材料的 SEM（扫描电子显微镜）图；

图 3 为本申请的实施例 1 的正极补锂材料中的钴元素 EDS（X 射线能谱分析）图谱；

10 图 4 为本申请的实施例 1 的正极补锂材料中的氧元素 EDS 图谱；

图 5 为本申请的实施例 1 的正极补锂材料中的碳元素 EDS 图谱。

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，以下参照附图和实施例，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
15 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技术方案，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，以锂离子二次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二次电池。

图 1 示出了本申请的实施例 1 的正极补锂材料的 XRD 图谱。其中，图 1 中的（a）为
20 正极补锂材料的图谱，图 1 中的（b）为 Co 标准衍射卡片，图 1 中的（c）为 Li_2O 标准衍射卡片。如图 1 所示，（a）图谱中可以看到：出现了 2θ 为 44.2° 和 51.5° 的衍射峰，对应 Co 的衍射峰；出现了 2θ 为 33.1° 、 38.4° 、 55.4° 、 66.0° 和 69.4° 的衍射峰，对应 Li_2O 的衍射峰，表明本申请实施例 1 的正极补锂材料中存在 Co 和 Li_2O 。

图 2 示出了本申请的实施例 1 的正极补锂材料的 SEM 图，如图 2 所示，正极补锂材
25 料的颗粒度分布均匀。图 3 示出了本申请的实施例 1 的正极补锂材料中的钴元素 EDS 图谱，

—9—

表明本申请的正极补锂材料中含有钴元素，且均匀分布于正极补锂材料中。图 4 示出了本申请的实施例 1 的正极补锂材料中的氧元素 EDS 图谱，表明本申请的正极补锂材料中含有氧元素，且均匀分布于正极补锂材料中。图 5 示出了本申请的实施例 1 的正极补锂材料中的碳元素 EDS 图谱，表明本申请的正极补锂材料中含有碳元素，且均匀分布于正极补锂材料中。

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：

10 首次充电比容量测试：

<扣式电池的制备>

将待测试正极补锂材料、导电剂导电炭黑（Super P）和粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF）按照质量比 80:10:10 进行混合，加入 N-甲基吡咯烷酮（NMP）作为溶剂，经过搅拌调配成为固含量为 40%的浆料，利用刮刀在集流体铝箔上涂覆 100 μ m 厚度的涂层，130℃下经过 12h 真空干燥箱烘干后，利用冲压机在干燥环境中切成直径为 1cm 的圆片，在手套箱中以金属锂片作为对电极，隔离膜选择 ceglard 复合膜，加入电解液组装得到扣式电池。电解液为碳酸乙烯酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）和碳酸二乙酯（DEC）以质量比 30:50:20 混合得到有机溶液，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.15mol/L 的电解液。

20 <首次充电比容量的测试>

本申请采用武汉蓝电 CT2001A 系统进行充电比容量测试，将含有正极补锂材料的待测扣式电池在 25 $\pm$ 3℃环境中静置 30min，以 0.1C 的倍率（正极补锂材料的理论克容量以 600mAh/g 计）恒流充电至电压为 4.45V，随后恒压充电至电流为 0.025C，记录首次充电容量。

25 正极补锂材料的扣式电池充电比容量=首次充电容量/正极补锂材料的质量。

首次放电容量测试：

— 10 —

将含有正极补锂材料的待测锂离子二次电池在 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 环境中静置 30min, 以 600mA (额定容量以 2000mAh 计) 的电流恒流充电至电压为 4.4V, 随后恒压充电至电流为 50mA, 静置 5min, 以 600mA 的电流恒流放电至终止电压 3.0V, 记录首次放电容量。

实施例 1

5 <正极补锂材料的制备>

将 128.17g 萘分散于 1L 四氢呋喃溶剂中, 缓慢加入 5.55g 锂金属碎片, 均匀反应得到萘锂溶液; 称取 24.08g 的氧化物 Co_3O_4 , 缓慢加入上述萘锂溶液中, 搅拌反应均匀后过滤烘干, 得到 $4\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Co}$ 的基体; 将 10g 上述 $4\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Co}$ 的基体与 0.05g 无机碳源炭黑进行球磨混合, 分散均匀, 得到混合物; 将上述混合物在惰性气氛中, 于 600°C 煅烧 8h, 得到
10 $4\text{Li}_2\text{O} \cdot 3\text{Co}$ 的基体上存在碳的正极补锂材料。基于正极补锂材料的总质量, 碳的质量百分含量为 0.5%。

<正极极片的制备>

将正极活性材料钴酸锂 (LiCoO_2)、上述制备得到的正极补锂材料、导电剂 Super P、粘结剂 PVDF 按照质量比 95:2:1.5:1.5 进行混合, 加入 NMP 作为溶剂, 调配成为固含量为
15 75% 的浆料, 并搅拌均匀。将浆料均匀涂覆在厚度为 $10\mu\text{m}$ 的正极集流体铝箔的一个表面上, 130°C 条件下烘干, 得到涂层厚度为 $110\mu\text{m}$ 的正极极片。以上步骤完成后, 即完成正极极片的单面涂布。之后, 在该正极极片的另一个表面上重复以上步骤, 即得到双面涂布正极活性材料的正极极片。涂布完成后, 将正极极片裁切成 $74\text{mm} \times 867\text{mm}$ 的规格并焊接极耳待用。

20 <负极极片的制备>

将石墨、负极活性材料 SiO 、导电剂纳米导电炭黑、粘结剂聚丙烯醇 (PAA) 按照质量比 78:15:3:4 进行混合, 加入去离子水作为溶剂, 调配成为固含量为 60% 的浆料, 并搅拌均匀, 再加入适量的去离子水, 调节浆料的粘度为 $5000 \text{ Pa} \cdot \text{s}$, 制成负极浆料。将浆料均匀涂覆在在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的负极集流体铜箔上, 110°C 条件下烘干, 冷压后得到活性材料层厚
25 度为 $100\mu\text{m}$ 的单面涂覆活性材料层的负极极片。以上步骤完成后, 采用同样的方法在该负极极片背面也完成这些步骤, 即得到双面涂布完成的负极极片。涂布完成后, 将负极极片裁切成规格为 $76\text{mm} \times 851\text{mm}$ 的规格并焊接极耳待用。

<电解液的制备>

在干燥氩气气氛中，将有机溶剂 EC、EMC 和 DEC 以质量比 30:50:20 混合得到有机溶液，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.15mol/L 的电解液。

5 <隔离膜的制备>

采用厚度为 14μm 的聚丙烯（PP）薄膜（Celgard 公司提供）。

<锂离子二次电池的制备>

将上述制备的正极、隔离膜、负极按顺序叠好，使隔离膜处于正负极中间起到隔离的作用，并卷绕得到电极组件。将电极组件装入铝塑膜包装袋中，并在 80℃下脱去水分，注入配好的电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序得到锂离子二次电池。

10 实施例 2、实施例 3、实施例 4、实施例 5、实施例 6、实施例 7、实施例 8、实施例 9、实施例 10、实施例 11、实施例 12、实施例 13、实施例 14、实施例 15 和实施例 16 中，<正极补锂材料的制备>、<正极极片的制备>、<负极极片的制备>、<电解液的制备>、<隔离膜的制备>及<锂离子二次电池的制备>的制备步骤均与实施例 1 相同，相关制备参数的变化如表 1 中所示：

表 1

实施例	锂金属的质量 (g)	氧化物的种类	氧化物的质量 (g)	基体的种类	基体的质量 (g)	无机碳源的种类	无机碳源的质量 (g)	煅烧温度 (℃)	煅烧时间 (h)	碳的质量百分含量 (%)	正极活性材料：正极补锂材料：导电剂：粘结剂
1	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5
2	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.1	600	8	1	95:2:1.5:1.5
3	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.3	600	8	3	95:2:1.5:1.5
4	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	700	4	0.5	95:2:1.5:1.5
5	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	乙炔黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5
6	6.94	CoO	37.47	Li ₂ O·Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5

— 12 —

7	6.25	CoO、 Co ₃ O ₄	7.49、 24.08	5Li ₂ O·4Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5
8	4.16	Fe ₂ O ₃	15.97	3Li ₂ O·2Fe	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5
9	4.86	Co ₃ O ₄ 、 Fe ₂ O ₃	12.04、 7.98	7Li ₂ O·3Co· 2Fe	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5
10	8.33	Co ₃ O ₄ 、 Fe ₂ O ₃ 、 V ₂ O ₅	12.04、 7.98、 9.09	12Li ₂ O·3Co ·2Fe·2V	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5
11	6.94	MnO ₂	21.74	2Li ₂ O·Mn	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5
12	6.94	NiO	37.35	Li ₂ O·Ni	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5
13	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	94:3:1.5:1.5
14	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	93:4:1.5:1.5
15	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	90:7:1.5:1.5
16	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	87:10:1.5:1.5

实施例 17

<负极极片的制备>

将负极活性材料石墨、纳米导电炭黑、丁苯橡胶和羧甲基纤维素钠按照质量比 95:2:2:1 进行混合，加入去离子水作为溶剂，调配成为固含量为 70%的浆料，并搅拌均匀。将浆料
5 均匀涂覆在厚度为 8μm 的负极集流体铜箔上，110℃条件下烘干，冷压后得到活性材料层厚度为 150μm 的单面涂覆活性材料层的负极极片。以上步骤完成后，采用同样的方法在该负极极片背面也完成这些步骤，即得到双面涂布完成的负极极片。涂布完成后，将负极极片裁切成规格为 76mm×851mm 的规格并焊接极耳待用。

<正极补锂材料的制备>、<正极极片的制备>、<电解液的制备>、<隔离膜的制备>及<
10 锂离子二次电池的制备>与实施例 1 相同。

对比例 1、对比例 2、对比例 3 和对比例 4 中，<正极极片的制备>、<负极极片的制备>、<电解液的制备>、<隔离膜的制备>及<锂离子二次电池的制备>的制备步骤均与实施例 1 相同，在对比例 2、对比例 3 和对比例 4 中，<正极补锂材料的制备>与实施例 1 相同，相关制备参数的变化如表 2 中所示：

表 2

对比例	锂金属的质量 (g)	氧化物的种类	氧化物的质量 (g)	基体的种类	基体的质量 (g)	无机碳源的种类	无机碳源的质量 (g)	煅烧温度 (°C)	煅烧时间 (h)	碳的质量百分含量 (%)	正极活性材料: 正极补锂材料: 导电剂: 粘结剂
1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	97:0:1.5:1.5
2	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	/	/	/	/	/	/	95:2:1.5:1.5
3	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.4	600	8	4	95:2:1.5:1.5
4	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	77:20:1.5:1.5

注: 表 2 中的 “/” 表示不存在该对应制备参数。

对比例 5

<正极补锂材料的制备>

- 5 将金属锂碎片和氧化物 Co₃O₄ 按照摩尔比 8:1 混合, 得到第一混合物; 在氩气保护气氛状态下将第一混合物在 180°C 下烧结 4h, 得到第二混合物; 将第二混合物与 Ar、O₂ 和 HF 体积比 = 3:0.05:96.95 的混合气体进行混合并反应, 得到正极补锂材料 2.1Li₂O·Co·0.5CoO_{0.05}F_{0.1}。

- 10 <正极极片的制备>、<负极极片的制备>、<电解液的制备>、<隔离膜的制备>及<锂离子二次电池的制备>, 与实施例 1 相同。

实施例 1、实施例 2、实施例 3、实施例 4、实施例 5、实施例 6、实施例 7、实施例 8、实施例 9、实施例 10、实施例 11、实施例 12、实施例 13、实施例 14、实施例 15、实施例 16、实施例 17、对比例 1、对比例 2、对比例 3、对比例 4、对比例 5 的制备参数如表 3 所示:

— 14 —
表 3

	锂金属的质量(g)	氧化物的种类	氧化物的质量(g)	基体的种类	基体的质量(g)	无机碳源的种类	无机碳源的质量(g)	煅烧温度(℃)	煅烧时间(h)	碳的质量百分含量(%)	正极活性材料：正极补锂材料：导电剂：粘结剂	浆料状态	正极补锂材料的首次充电容量(mAh/g)	首次放电容量(mAh)
实施例 1	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5	正常	676.2	2096.9
实施例 2	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.1	600	8	1	95:2:1.5:1.5	正常	678.3	2096.7
实施例 3	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.3	600	8	3	95:2:1.5:1.5	正常	683.6	2095.9
实施例 4	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	700	4	0.5	95:2:1.5:1.5	正常	670.6	2095.9
实施例 5	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	乙炔黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5	正常	666.9	2095.0
实施例 6	6.94	CoO	37.47	Li ₂ O·Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5	正常	570.8	2075
实施例 7	6.25	CoO、Co ₃ O ₄	7.49、24.08	5Li ₂ O·4Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5	正常	621.2	2085.9
实施例 8	4.16	Fe ₂ O ₃	15.97	3Li ₂ O·2Fe	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5	正常	757.0	2113.8
实施例 9	4.86	Co ₃ O ₄ 、Fe ₂ O ₃	12.04、7.98	7Li ₂ O·3Co·2Fe	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5	正常	719.9	2106.0
实施例 10	8.33	Co ₃ O ₄ 、Fe ₂ O ₃ 、V ₂ O ₅	12.04、7.98、9.09	12Li ₂ O·3Co·2Fe·2V	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5	正常	772.7	2116.2

实施例 11	6.94	MnO ₂	21.74	2Li ₂ O·Mn	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5	正常	860.1	2130.5
实施例 12	6.94	NiO	37.35	Li ₂ O·Ni	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5	正常	567.3	2073.4
实施例 13	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	94:3:1.5:1.5	正常	676.2	2141.9
实施例 14	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	93:4:1.5:1.5	正常	676.2	2185.4
实施例 15	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	90:7:1.5:1.5	正常	676.2	2164.2
实施例 16	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	87:10:1.5:1.5	正常	675.8	2160.2
实施例 17	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	95:2:1.5:1.5	正常	675.8	2066.9
对比例 1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/	97:0:1.5:1.5	正常	/	2007.2
对比例 2	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	/	/	/	/	/	/	95:2:1.5:1.5	正常	438.0	2050.1
对比例 3	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.4	600	8	4	95:2:1.5:1.5	正常	429.3	2039.6
对比例 4	5.55	Co ₃ O ₄	24.08	4Li ₂ O·3Co	10	炭黑	0.05	600	8	0.5	77:20:1.5:1.5	正常	462.7	1981.1
对比例 5	/	Co ₃ O ₄	/	2.1Li ₂ O·Co 0.5CoO _{0.05} F _{0.1}	/	/	/	180	4	/	95:2:1.5:1.5	颗粒 团聚	425.1	2045.0

注：表 3 中的“/”表示不存在该对应制备参数。

— 16 —

从实施例 1、实施例 6、实施例 7、实施例 8、实施例 9、实施例 10、实施例 11、实施例 12 和对比例 1、对比例 5 可以看出，本申请采用相同成分和含量的无机碳源对不同成分的基体进行包裹，形成不同的正极补锂材料。虽然基体成分不同，但是只要基体的成分在本申请范围内，均能有效改善正极补锂材料的化学稳定性，使正极浆料调浆过程中的颗粒团聚现象得到有效抑制。而且，将上述正极补锂材料应用在正极极片中，均能够实现活性锂地有效补充，使锂离子二次电池的能量密度得到有效提升。

从实施例 1、实施例 2、实施例 3 和对比例 2、对比例 3 可以看出，具有本申请碳含量的正极补锂材料，能有效提升正极补锂材料的首次充电比容量，能够实现活性锂地有效补充，使锂离子二次电池的能量密度得到有效提升。

10 正极补锂材料的煅烧温度、煅烧时间以及无机碳源的种类通常也会影响正极补锂材料的首次充电比容量，从实施例 1、实施例 4、实施例 5 可以看出，只要使上述制备参数在本申请范围内，就能够有效提升正极补锂材料的首次充电比容量以及锂离子二次电池的能量密度。

15 从实施例 1、实施例 13、实施例 14、实施例 15、实施例 16 和对比例 4 可以看出，正极补锂材料的含量在本申请范围内，能够有效提升正极补锂材料的首次充电比容量以及锂离子二次电池的能量密度。尤其是正极补锂材料的质量百分含量优选为 3%至 10%时，例如，实施例 13、实施例 14、实施例 15、实施例 16，能更加有效地提升锂离子二次电池的能量密度。

20 综合上述分析可知，本申请提供的正极补锂材料，包括 $x\text{Li}_2\text{O} \cdot y\text{M}$ 的基体、及存在于所述基体上的碳。该正极补锂材料的化学稳定性强，能够有效改善调浆过程中的颗粒团聚现象。将该正极补锂材料应用于电化学装置中，能够实现活性锂地有效补充，使电化学装置的能量密度得到有效提升。

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。

-17-

权 利 要 求

1.一种正极补锂材料，其包括 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 的基体、及存在于所述基体上的碳；

其中， $x>0$ ， $0.4x\leq y\leq 2x$ ，M 包括 Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Cr 或 V 中的至少一种。

2.根据权利要求 1 所述的正极补锂材料，其中，所述 M 包括 Mn、Fe、Co 或 Ni 中的至少一种；所述 M 的价态为 0 价。

3.根据权利要求 1 所述的正极补锂材料，其中，基于所述正极补锂材料的总质量，所述碳的质量百分含量为 0.5%至 3%。

4.根据权利要求 1 所述的正极补锂材料，其中，所述正极补锂材料的首次充电比容量 $\geq 450\text{mAh/g}$ 。

5.一种制备权利要求 1 至 4 中任一项所述的正极补锂材料的方法，其包括以下步骤：

(1) 将萘分散于溶剂中，缓慢加入锂金属碎片或粉末，均匀反应得到萘锂溶液；

(2) 将氧化物 M_aO_b 缓慢加入所述萘锂溶液中，搅拌反应均匀后过滤烘干，得到 $x\text{Li}_2\text{O}\cdot y\text{M}$ 的基体；

(3) 将所述基体与无机碳源进行球磨混合，分散均匀，得到混合物；

(4) 将所述混合物在惰性气氛中煅烧，即得到所述正极补锂材料；

其中，所述萘与所述锂金属的摩尔比为 1: (0.6 至 1)，所述萘与所述氧化物 M_aO_b 的摩尔比为 1: (0.1 至 0.5)，所述萘的摩尔数与所述无机碳源的质量的比例为 1: (0.05 至 0.3) mol/g。

6.根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述溶剂包括四氢呋喃或乙二醇二甲醚中的至少一种；

所述氧化物 M_aO_b 包括 MnO、 Mn_2O_3 、 MnO_2 、FeO、 Fe_2O_3 、CoO、 Co_2O_3 、 Co_3O_4 、NiO、 Ni_2O_3 、 Cu_2O 、CuO、CrO、 Cr_2O_3 、 CrO_3 、VO、 V_2O_3 、 VO_2 或 V_2O_5 中的至少一种；

所述无机碳源包括炭黑、碳凝胶、科琴黑、乙炔黑、碳纳米管或石墨烯中的至少一种；

在步骤 (4) 中，煅烧的温度为 600°C 至 700°C ，煅烧的时间为 4h 至 8h。

—18—

7.一种正极极片，其包括权利要求1至4中任一项所述的正极补锂材料。

8.根据权利要求7所述的正极极片，其中，基于正极活性材料层的总质量，所述正极补锂材料的质量百分含量为1%至10%。

9.一种电化学装置，其包括权利要求7或8所述的正极极片。

5 10.一种电子装置，其包括权利要求9所述的电化学装置。

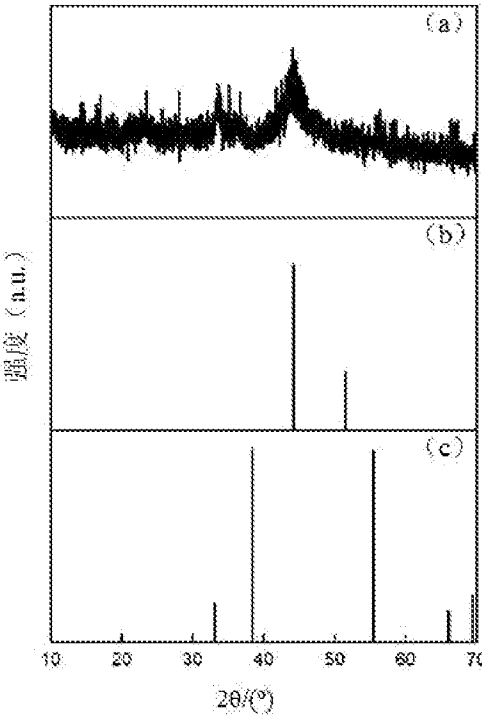


图 1

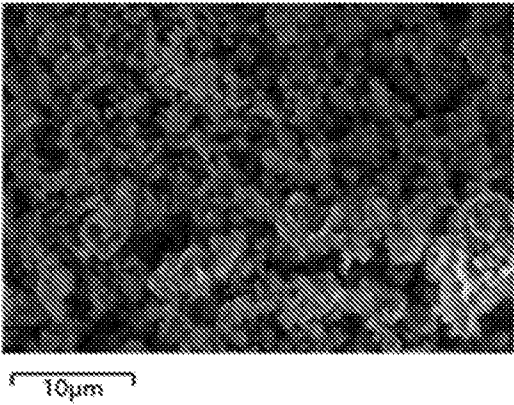


图 2

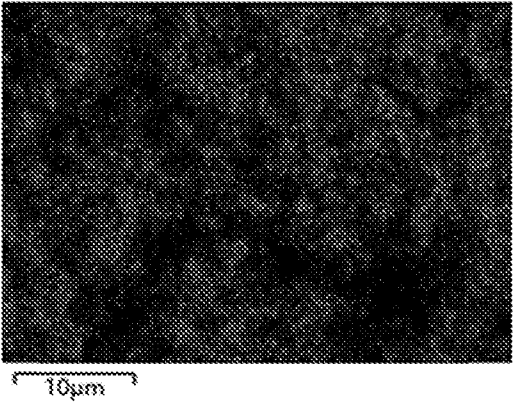


图 3

— 2/2 —

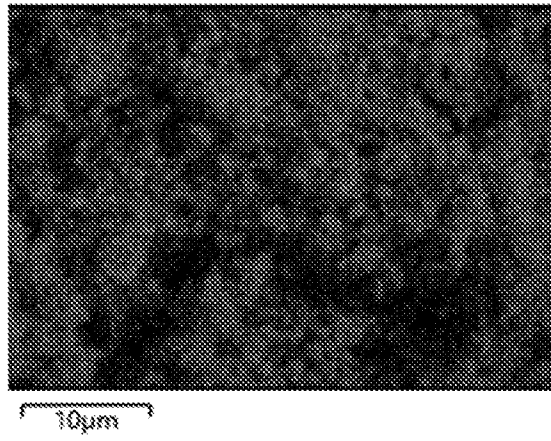


图 4

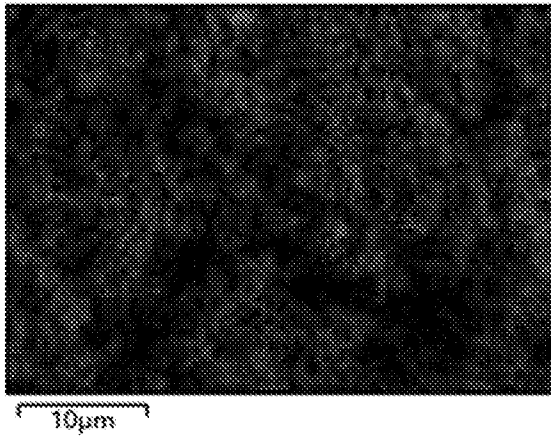


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/083385

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(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)

CNABS; CNTXT; VEN; EPTXT; WOTXT; USTXT; CNKI: 补锂, 正极, 阴极, 碳, 氧化锂, 金属, 锰, 铁, 钴, 镍, 铜, 铬, 钒, lithium supplement, positive electrode, cathode, carbon, Li2O, lithium oxide, metal, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cr, V, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, chromium, vanadium

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111193019 A (HUIZHOU EVE ENERGY CO., LTD.) 22 May 2020 (2020-05-22) description, paragraphs 11-93	1-4, 7-10
Y	CN 111193019 A (HUIZHOU EVE ENERGY CO., LTD.) 22 May 2020 (2020-05-22) description, paragraphs 11-93	5-6
X	CN 107799321 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 13 March 2018 (2018-03-13) description, paragraphs 2-73	1-4, 7-10
Y	CN 107799321 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 13 March 2018 (2018-03-13) description, paragraphs 2-73	5-6
Y	CN 112151770 A (TIANMU LAKE INSTITUTE OF ADVANCED ENERGY STORAGE TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 December 2020 (2020-12-29) description, paragraphs [0005]-[0036]	5-6
Y	CN 107706351 A (SHENZHEN CITY BATTERY NANOMETER TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 February 2018 (2018-02-16) description, paragraphs 7-60	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

14 November 2021

Date of mailing of the international search report

07 December 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/083385**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 111834618 A (SONGSHAN LAKE MATERIALS LABORATORY) 27 October 2020 (2020-10-27) description, paragraphs 6-41	1-10
A	CN 112271279 A (SUNWODA ELECTRIC VEHICLE CELL CO., LTD.) 26 January 2021 (2021-01-26) entire document	1-10
A	US 2019088930 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS, INC.) 21 March 2019 (2019-03-21) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/083385

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111193019	A	22 May 2020	None			
CN	107799321	A	13 March 2018	CN	107799321	B	03 September 2019
CN	112151770	A	29 December 2020	None			
CN	107706351	A	16 February 2018	None			
CN	111834618	A	27 October 2020	CN	111834618	B	23 July 2021
CN	112271279	A	26 January 2021	None			
US	2019088930	A1	21 March 2019	WO	2019055890	A1	21 March 2019
				US	10256459	B1	09 April 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/083385

A. 主题的分类

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(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))

CNABS;CNTXT;VEN;EPTXT;WOTXT;USTXT;CNKI; 补锂, 正极, 阴极, 碳, 氧化锂, 金属, 锰, 铁, 钴, 镍, 铜, 铬, 钒, lithium supplement, positive electrode, cathode, carbon, Li2O, lithium oxide, metal, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Cr, V, manganese, iron, cobalt, nickel, copper, chromium, vanadium

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 111193019 A (惠州亿纬锂能股份有限公司) 2020年5月22日 (2020 - 05 - 22) 说明书第11-93段	1-4、7-10
Y	CN 111193019 A (惠州亿纬锂能股份有限公司) 2020年5月22日 (2020 - 05 - 22) 说明书第11-93段	5-6
X	CN 107799321 A (中南大学) 2018年3月13日 (2018 - 03 - 13) 说明书第2-73段	1-4、7-10
Y	CN 107799321 A (中南大学) 2018年3月13日 (2018 - 03 - 13) 说明书第2-73段	5-6
Y	CN 112151770 A (天目湖先进储能技术研究院有限公司) 2020年12月29日 (2020 - 12 - 29) 说明书第5-36段	5-6
Y	CN 107706351 A (深圳市贝特瑞纳米科技有限公司) 2018年2月16日 (2018 - 02 - 16) 说明书第7-60段	1-10
Y	CN 111834618 A (松山湖材料实验室) 2020年10月27日 (2020 - 10 - 27) 说明书第6-41段	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

“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

2021年11月14日

国际检索报告邮寄日期

2021年12月7日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

张红万

电话号码 86-(20)-28958394

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	CN 112271279 A (欣旺达电动汽车电池有限公司) 2021年1月26日 (2021 - 01 - 26) 全文	1-10
A	US 2019088930 A1 (NANOTEK INSTRUMENTS INC) 2019年3月21日 (2019 - 03 - 21) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/083385

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	111193019	A	2020年5月22日	无	
CN	107799321	A	2018年3月13日	CN 107799321	B 2019年9月3日
CN	112151770	A	2020年12月29日	无	
CN	107706351	A	2018年2月16日	无	
CN	111834618	A	2020年10月27日	CN 111834618	B 2021年7月23日
CN	112271279	A	2021年1月26日	无	
US	2019088930	A1	2019年3月21日	WO 2019055890	A1 2019年3月21日
				US 10256459	B1 2019年4月9日