

(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  
2021年6月24日 (24.06.2021)



(10) 国际公布号  
WO 2021/121168 A1

- (51) 国际专利分类号:  
H01M 4/505 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/135883
- (22) 国际申请日: 2020年12月11日 (11.12.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
201911316650.6 2019年12月19日 (19.12.2019) CN
- (71) 申请人: 蜂巢能源科技有限公司 (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。
- (72) 发明人: 白艳 (BAI, Yan); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。 张树涛 (ZHANG, Shutao); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。 潘

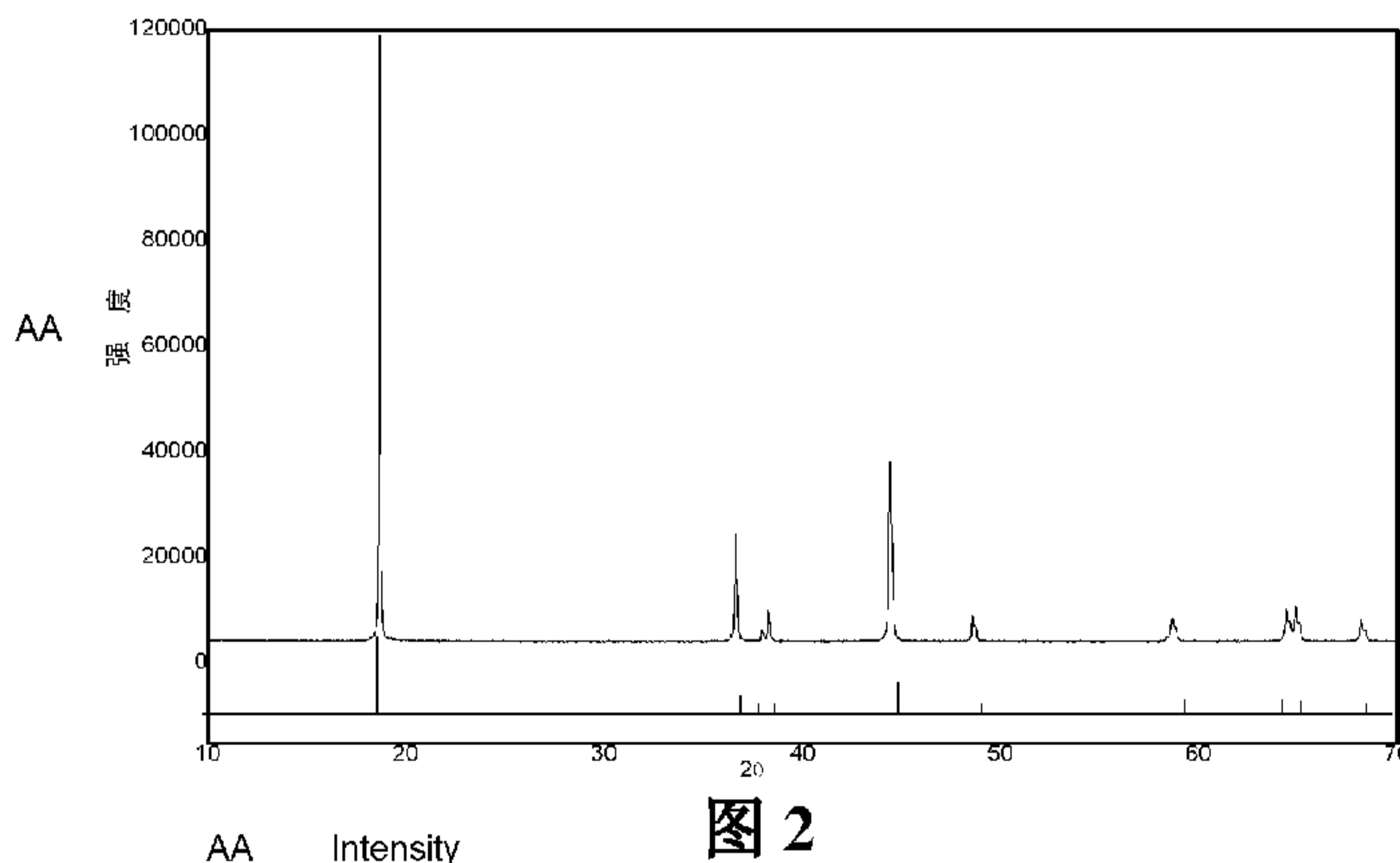
海龙 (PAN, Hailong); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。 王壮 (WANG, Zhuang); 中国江苏省常州市金坛区鑫城大道8899号, Jiangsu 213200 (CN)。

(74) 代理人: 北京康信知识产权代理有限公司 (KANGXIN PARTNERS, P.C.); 中国北京市海淀区知春路甲48号盈都大厦A座16层, Beijing 100098 (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,

(54) Title: QUATERNARY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE, AND BATTERY

(54) 发明名称: 四元正极材料、正极、电池



(57) Abstract: A quaternary positive electrode material, a positive electrode, and a battery. The general chemical structure of the quaternary positive electrode material is:  $Li_xNi_aCo_bMn_cAl_dM_yO_2$ , where  $1 \leq x \leq 1.05$ ,  $0 < y \leq 0.025$ ,  $0.3 \leq a \leq 0.95$ ,  $0.03 \leq b \leq 0.1$ ,  $0.01 \leq c \leq 0.05$ ,  $0.01 \leq d \leq 0.05$ , and  $a + b + c + d = 1$ ; M is a dopant, and M is one of or a plurality of, Zr, Al, B, Ti, Mg, Nb, Ba, Si, P, W, Sr, and F. The quaternary positive electrode material has an  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> crystal structure, and the space group of an X-ray diffraction pattern of the quaternary positive electrode material is R-3m, and the relationship between a unit cell parameter c of an axis c and a unit cell parameter a of an axis a satisfies:  $c/a > 4.943$ . In this way, the dopant can improve the structural stability of the quaternary positive electrode material, and the quaternary positive electrode material has a better layered crystal structure, which can improve the cyclic stability and thermal stability of a battery using the quaternary positive electrode material, and improve the battery specific capacity and life cycle of the battery.

WO 2021/121168 A1

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))。

(57) 摘要: 一种四元正极材料、正极、电池, 四元正极材料的化学结构通式为:  $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{M}_y\text{O}_2$ , 其中,  $1 \leq x \leq 1.05$ ,  $0 < y \leq 0.025$ ,  $0.3 \leq a \leq 0.95$ ,  $0.03 \leq b \leq 0.1$ ,  $0.01 \leq c \leq 0.05$ ,  $0.01 \leq d \leq 0.05$ , 且  $a+b+c+d=1$ ; M为掺杂剂, M包括选自Zr、Al、B、Ti、Mg、Nb、Ba、Si、P、W、Sr、F中的一种或多种; 四元正极材料具有 $\alpha\text{-NaFeO}_2$ 型晶体结构, 四元正极材料的X-射线衍射图案的空间群为R-3m, c轴的晶胞参数c和a轴的晶胞参数a之间的关系满足:  $c/a > 4.943$ 。由此, 掺杂剂可以较好地提高该四元正极材料的结构稳定性, 且该四元正极材料具有较好的层状晶体结构, 可以提高使用该四元正极材料的电池的循环稳定性和热稳定性, 提高该电池的电池比容量和循环寿命。

## 四元正极材料、正极、电池

### 技术领域

本发明涉及电池技术领域，具体地，涉及四元正极材料、正极、电池。

### 背景技术

目前，锂离子电池因其电压稳定、比容量高、能量密度大、循环寿命长、环境友好等优势，被广泛应用于摄像机、移动电话、笔记本电脑、电动交通工具等设备上。其中，决定其性能的关键因素是锂离子电池的正极材料。在高能量型锂离子二次电池中，所使用的正极材料包括尖晶石结构的  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、层状结构的  $\text{LiCoO}_2$  和  $\text{LiNiO}_2$  等。其中，层状结构的  $\text{LiNiO}_2$  作为正极材料的锂离子二次电池因其较高的充放电比容量备受关注。但是， $\text{LiNiO}_2$  正极材料在反复脱锂（即反复充放电）过程中，结晶结构不稳定，循环寿命低。因此，目前通常将  $\text{LiNiO}_2$  中的部分 Ni 用 Co、Al 和/或 Mn 取代，得到高镍三元正极材料或四元正极材料，例如  $\text{LiNiO}_2$  中的部分 Ni 被 Co、Al、Mn 共同取代可以得到四元正极材料 NCMA，该四元正极材料既保持了高比容量特性，还能提高结晶结构的稳定性，从而提高采用该四元正极材料的电池的循环寿命和热稳定性，提高该电池的电池比容量和循环寿命。

然而，目前的四元正极材料、正极、电池仍有待改进。

### 发明内容

本发明的主要目的在于提供一种四元正极材料、正极、电池，以解决现有技术中的循环稳定性、热稳定性不足的问题。

本申请是基于发明人对以下事实和问题的发现和认识作出的：

目前， $\text{LiNiO}_2$  中的部分 Ni 被 Co、Al、Mn 共同取代得到的四元正极材料，仍然存在结构稳定性较差、使用该四元正极材料作为正极的电池的循环稳定性、使用寿命和使用安全性较差的问题。因此，如果能提出一种新的四元正极材料，该四元正极材料的结构稳定性可以更好，并且具有较好的层状晶体结构，将能较好地提高使用该四元正极材料的电池的循环稳定性、热稳定性，将能在很大程度上解决上述问题。

在本发明的一个方面，本发明提出了一种四元正极材料。根据本发明的实施例，该四元正极材料的化学结构通式为： $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{M}_y\text{O}_2$ ，其中， $1 \leq x \leq 1.05$ ， $0 < y \leq 0.025$ ， $0.3 \leq a' \leq 0.95$ ， $0.03 \leq b \leq 0.1$ ， $0.01 \leq c' \leq 0.05$ ， $0.01 \leq d \leq 0.05$ ，且  $a'+b+c'+d=1$ ；M 为掺杂剂，所述 M 包括选自 Zr、Al、B、Ti、Mg、Nb、Ba、Si、P、W、Sr、F 中的一种或多种；所述四元正极材料具有  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型晶体结构，所述四元正极材料的 X-射线衍射图案的空间群为 R-3m，所述四元正极材料的 X-射线衍射图案中，c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间的关系满足： $c/a > 4.943$ 。

由此，掺杂剂可以抑制阳离子混排，可以较好地提高该四元正极材料的结构稳定性，并且该四元正极材料的 c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间满足上述关系时，该四元正极材料具有较好的层状晶体结构，结构稳定性较好，可以提高使用该四元正极材料的电池的循环稳定性和热稳定性，提高该电池的电池比容量和循环寿命。

根据本发明的实施例，所述四元正极材料的 X-射线衍射图案中，c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间的关系满足： $3a+5.555 \leq c \leq 3a+5.590$ 。由此，c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间满足上述关系时，该四元正极材料具有较好的层状晶体结构，锂离子比较容易在该层状结构中进行扩散，可以提高使用该四元正极材料的电池的放电比容量。

根据本发明的实施例，所述 a 轴的晶胞参数 a 的数值范围为 2.80-2.90，优选为 2.86-2.87，所述 c 轴晶胞参数 c 的数值范围为 14.10-14.30，优选为 14.19-14.20。由此，c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 在上述范围时，进一步提高了使用该四元正极材料的电池的放电比容量和循环寿命。

根据本发明的实施例，所述四元正极材料的 X-射线衍射图案中， $I_{102}$  面、 $I_{006}$  面和  $I_{101}$  面的衍射峰强度满足下列关系： $R = (I_{102} + I_{006}) / I_{101}$ ，且  $0.4 \leq R \leq 0.44$ 。由此，R 值在上述范围时，该四元正极材料的六方晶体结构的有序性较高，不仅有利于锂离子在该晶体结构中的脱嵌，也能提高该四元正极材料的结构稳定性和热稳定性，从而提高使用该四元正极材料的电池的放电比容量和循环寿命。

根据本发明的实施例，所述四元正极材料的 X-射线衍射图案中， $I_{003}$  面和  $I_{104}$  面的衍射峰强度满足下列关系： $1.921 < I_{003} / I_{104} \leq 2$ 。由此， $I_{003}$  面和  $I_{104}$  面的衍射峰强度满足上述关系时，该四元正极材料中锂离子和镍离子的混排较少，该四元正极材料的结构稳定性较高，使用该四元正极材料的电池的循环稳定性较好，循环寿命较长。

根据本发明的实施例，所述四元正极材料中，所述掺杂剂的质量分数为 3000-8000ppm。由此，掺杂剂的含量在上述范围时，可以较好地提高四元正极材料的结构稳定性，并且不会降低使用该四元正极材料的电池的放电比容量。

根据本发明的实施例，所述掺杂剂由 Al 和 Zr 组成，或者由 Al、Mg 和 Zr 组成。由此，由 Al、Mg 和 Zr 共掺杂形成的四元正极材料中，掺杂的锆可以进入该四元正极材料的过渡金属层，稳定其六方结构；掺杂的铝可以进入该四元正极材料基体的表层锂层中，进而可以较好地支撑锂层，在高电压充放电过程中，锂离子大量嵌出时，该掺杂的铝可以保持锂层晶格结构的稳定性；掺杂的镁可以使该四元正极材料中的过渡金属离子的价态升高或降低，进而可以产生空穴或电子，改变该四元正极材料的能带结构，从而提高其本征电子导电率；并且掺杂的铝和镁还能抑制  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的混排，可以保留更多可逆的锂位置，从而提高了使用该四元正极材料的电池的可逆放电比容量；因此，铝、镁和锆共掺杂可以较好地提高四元正极材料的结构稳定性，可以提高使用该四元正极材料的电池的循环稳定性和热稳定性，提高该电池在高电压倍率下的电池比容量，使用该四元正极材料的电池性能良好。

根据本发明的实施例，所述四元正极材料中，掺杂剂 Al 的质量分数为 2500-3500ppm，掺杂剂 Mg 的质量分数为 300-500ppm，掺杂剂 Zr 的质量分数为 2500-3500ppm。由此，掺杂剂的含量在上述范围时，可以较好地提高四元正极材料的结构稳定性，并且不会降低使用该四元正极材料的电池的放电比容量，有利于提高使用该四元正极材料的电池的综合性能。

根据本申请的另一方面，还提供了一种上述任一种四元正极材料的制备方法，该制备方法包括：将镍钴锰铝四元前驱体与锂源、掺杂剂源进行干混，得到干混物；将干混物在含氧气氛中、700~800℃下煅烧 10~15h，得到四元正极材料前体；采用铝源和硼源对四元正极材料前体在含氧气氛中进行包覆煅烧处理，得到四元正极材料，述包覆煅烧的温度为 250~350℃、时间为 4~8h。

在本发明的另一方面，本发明提出了一种正极。根据本发明的实施例，所述正极包括前面任一项所述的四元正极材料。由此，该正极具有前面任一项所述的四元正极材料所具有的全部特征以及优点，在此不再赘述。总的来说，该正极结构稳定，且具有较佳的循环性能以及倍率性能。

在本发明的又一方面，本发明提出了一种电池。根据本发明的实施例，该电池包括正极、负极、隔膜和电解液，隔膜设置在所述正极与所述负极之间；所述正极的至少一部分、所述负极的至少一部分以及所述隔膜的至少一部分浸没在所述电解液中。由此，该电池具有前面所述的正极所具有的全部特征以及优点，在此不再赘述。总的来说，该电池具有良好的循环稳定性和热稳定性，该电池在高电压倍率下具有较高的电池比容量。

## 附图说明

构成本申请的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解，本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明，并不构成对本发明的不当限定。在附图中：

图 1 示出了根据本发明实施例 1 所制备的四元正极材料的 X-射线衍射图谱，以及

图 2 示出了根据本发明对比例 1 所制备的四元正极材料的 X-射线衍射图谱。

## 具体实施方式

需要说明的是，在不冲突的情况下，本申请中的实施例及实施例中的特征可以相互组合。下面将参考附图并结合实施例来详细说明本发明。

在本发明的一个方面，本发明提出了一种四元正极材料。根据本发明的实施例，该四元正极材料的化学结构通式为： $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{M}_y\text{O}_2$ ，其中， $1 \leq x \leq 1.05$ ， $0 < y \leq 0.025$ ， $0.3 \leq a' \leq 0.95$ ， $0.03 \leq b \leq 0.1$ ， $0.01 \leq c' \leq 0.05$ ， $0.01 \leq d \leq 0.05$ ，且  $a'+b+c'+d=1$ ；M 为掺杂剂，所述 M 包括选自 Zr、Al、B、Ti、Mg、Nb、Ba、Si、P、W、Sr、F 中的一种或多种；所述四元正极材料具有  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型晶体结构，所述四元正极材料的 X-射线衍射图案的空间群为

R-3m, 所述四元正极材料的 X-射线衍射图案中, c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间的关系满足:  $c/a > 4.943$ 。

由此, 掺杂剂可以抑制阳离子混排, 可以较好地提高该四元正极材料的结构稳定性; 并且该四元正极材料的 c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间满足上述关系时, 该四元正极材料具有较好的层状晶体结构, 结构稳定性较好, 可以提高使用该四元正极材料的电池的循环稳定性和热稳定性, 提高该电池的电池比容量和循环寿命。

为了便于理解, 下面对根据本发明实施例的四元正极材料能够实现上述有益效果的原理进行简单描述:

如前所述, 目前,  $\text{LiNiO}_2$  中的部分 Ni 被 Co、Al、Mn 共同取代得到的四元正极材料, 仍然存在结构稳定性较差、使用该四元正极材料作为正极的电池的循环稳定性、使用寿命和使用安全性较差的问题。而根据本发明实施例的四元正极材料, 一方面, 在常规的镍钴锰铝四元正极材料中加入了掺杂剂, 例如掺杂剂可以选自 Zr、Al、B、Ti、Mg、Nb、Ba、Si、P、W、Sr、F 中的一种或多种, 该掺杂剂可以提高四元正极材料的结构稳定性, 例如掺杂的 Zr 可以进入该四元正极材料的过渡金属层, 稳定其六方结构; 掺杂的铝可以进入该四元正极材料基体的表层锂层中, 进而可以较好地支撑锂层, 在高电压充放电过程中, 锂离子大量嵌出时, 该掺杂的铝可以保持锂层晶格结构的稳定性; 掺杂的镁可以使该四元正极材料中的过渡金属离子的价态升高或降低, 进而可以产生空穴或电子, 改变该四元正极材料的能带结构, 从而提高其本征电子导电率; 并且掺杂的铝和镁还能抑制  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的混排, 可以保留更多可逆的锂位置, 从而提高了使用该四元正极材料的电池的可逆放电比容量; 因此, 上述掺杂剂可以较好地提高四元正极材料的结构稳定性, 可以提高使用该四元正极材料的电池的循环稳定性和热稳定性。另一方面, 根据本发明实施例的四元正极材料的 X-射线衍射图案中, c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间满足  $c/a > 4.943$  的关系, 发明人发现, 当 c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间满足上述关系时, 该四元正极材料具有较好的层状晶体结构, 锂离子比较容易在该层状结构中进行扩散, 进而可以提高使用该四元正极材料的电池的放电比容量; 具体的, 通过控制加入的掺杂剂的种类和掺杂剂的量等, 可以简便地调节该四元正极材料中的 c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间的关系, 可以简便地使该四元正极材料的 c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间满足  $c/a > 4.943$  的关系, 可以进一步提高使用该四元正极材料的电池的循环稳定性和热稳定性, 提高该电池在高电压倍率下的电池比容量, 使用该四元正极材料的电池性能良好。

根据本发明的实施例, 该四元正极材料的化学结构通式为:  $\text{Li}_x\text{Ni}_a(\text{Co}_b\text{Mn}_c)\text{Al}_d\text{M}_y\text{O}_2$ , 其中,  $1 \leq x \leq 1.05$ ,  $0 < y \leq 0.025$ ,  $0.3 \leq a' \leq 0.95$ ,  $0.03 \leq b \leq 0.1$ ,  $0.01 \leq c' \leq 0.05$ ,  $0.01 \leq d \leq 0.05$ , 且  $a' + b + c' + d = 1$ 。

具体的, 该四元正极材料中的 Li 的摩尔含量, 即上述结构通式中的 x 的值满足  $1 \leq x \leq 1.05$ , 具体的, x 可以满足  $1.01 \leq x \leq 1.035$ , 例如 x 可以等于 1.02、1.025、1.03 等。由此, 当四元正极材料中的 Li 的摩尔含量在上述范围时, 使用该四元正极材料的电池具有较高的充放电比容量, 使用性能较佳。当四元正极材料中的 Li 含量过小, 例如  $x < 1.0$  时, Ni 容易进入 Li 层,

导致锂位置的过渡金属元素占有率增大，该四元正极材料的充放电比容量较低；当四元正极材料中的 Li 含量过大，例如  $x > 1.05$  时，过渡金属位置上的 Li 的混入量较大，因而被 Li 从过渡金属位置赶出的 Ni 也较多，Ni 容易混入 Li 层，也会导致锂位置的过渡金属元素占有率较大，影响该四元正极材料的充放电比容量。

具体的，该四元正极材料中的 Co 的摩尔含量，即上述结构通式中的 b 的值满足  $0.03 \leq b \leq 0.1$ ，具体的，b 可以满足  $0.05 \leq b \leq 0.06$ ，例如 b 可以等于 0.055 等。由此，当四元正极材料中的 Co 的摩尔含量在上述范围时，Co 可以提高四元正极材料的结构稳定性，并且不会显著影响四元正极材料的充放电比容量。当 Co 的含量过小，例如  $b < 0.03$  时，Co 容易发生极化导致四元正极材料的充放电比容量较低，并且首次放电效率较低；当 Co 含量过大时，该四元正极材料的成本较高，不利于大规模生产。

具体的，该四元正极材料中的 Mn 的摩尔含量，即上述结构通式中的 c 的值满足  $0.01 \leq c' \leq 0.05$ ，具体的，c' 可以满足  $0.02 \leq c' \leq 0.03$ ，例如 c' 可以等于 0.025 等。具体的，该四元正极材料中的 Al 的摩尔含量，即上述结构通式中的 d 的值满足  $0.01 \leq d \leq 0.05$ ，具体的，d 可以满足  $0.02 \leq d \leq 0.03$ ，例如 d 可以等于 0.025 等。由此，当四元正极材料中的 Mn 和 Al 的摩尔含量在上述范围时，可以提高四元正极材料的结构稳定性，并且不会显著影响四元正极材料的充放电比容量。

具体的，该四元正极材料中的 Ni 的摩尔含量，即上述结构通式中的 a' 的值满足  $0.3 \leq a' \leq 0.95$ ，具体的，a' 可以满足  $0.8 \leq a' \leq 0.92$ ，例如 a' 可以等于 0.85、0.9 等，且  $a' + b + c' + d = 1$ 。

具体的，该四元正极材料中，M 为掺杂剂，M 包括选自 Zr、Al、B、Ti、Mg、Nb、Ba、Si、P、W、Sr、F 中的一种或多种，且该四元正极材料中的 M 的摩尔含量，即上述结构通式中的 y 的值满足  $0 < y \leq 0.0250$ ，具体的，y 可以满足  $0.003 \leq y \leq 0.0220$ ，例如 y 可以等于 0.005，0.01，0.015，0.02 等。根据本发明的实施例，该四元正极材料中掺杂剂的质量分数可以为 3000-8000ppm，例如可以为 3500ppm，可以为 4000ppm，可以为 4500ppm，可以为 5000ppm，可以为 5500ppm，可以为 6000ppm，可以为 6500ppm，可以为 7000ppm，可以为 7500ppm 等。由此，掺杂剂的含量在上述范围时，可以较好地提高四元正极材料的结构稳定性，并且不会降低使用该四元正极材料的电池的放电比容量。当该四元正极材料中的掺杂剂含量过小，例如该四元正极材料中掺杂剂的质量分数小于 3000ppm，对于四元正极材料的结晶结构稳定性的提高效果不是很突出；当该四元正极材料中的掺杂剂含量过大，例如该四元正极材料中掺杂剂的质量分数大于 8000ppm，会影响使用该四元正极材料的电池的放电比容量。需要说明的是，前面所述的四元正极材料中的掺杂剂的质量分数，是指四元正极材料中的所有掺杂剂的总的质量分数，例如掺杂剂包括多种元素共掺杂时，掺杂剂的质量分数即为所有掺杂元素的质量分数。

根据本发明的实施例，掺杂剂可以为前面所述的一种、两种、三种或四种等，例如掺杂剂可以为 Al 和 Zr 共掺杂，可以为 Al、Mg 和 Zr 共掺杂，可以为 Al、Mg、Zr 和 Ti 共掺杂等。根据本发明的具体实施例，掺杂剂可以由 Al、Mg 和 Zr 组成。由此，由 Al、Mg 和 Zr 共掺杂形成的四元正极材料中，掺杂剂 Al、Mg 和 Zr 具有协同作用：掺杂的铝可以进入该四元正极

材料的过渡金属层，稳定其六方结构；掺杂的铝可以进入该四元正极材料基体的表层锂层中，进而可以较好地支撑锂层，在高电压充放电过程中，锂离子大量嵌出时，该掺杂的铝可以保持锂层晶格结构的稳定性；掺杂的镁可以使该四元正极材料中的过渡金属离子的价态升高或降低，进而可以产生空穴或电子，改变该四元正极材料的能带结构，从而提高其本征电子导电率；并且掺杂的铝和镁还能抑制  $\text{Li}^+$  和  $\text{Ni}^{2+}$  的混排，可以保留更多可逆的锂位置，从而提高了使用该四元正极材料的电池的可逆放电比容量；因此，铝、镁和锆共掺杂可以较好地提高四元正极材料的结构稳定性，可以提高使用该四元正极材料的电池的循环稳定性和热稳定性，提高该电池在高电压倍率下的电池比容量，使用该四元正极材料的电池性能良好。具体的，由 Al、Mg 和 Zr 共掺杂形成的四元正极材料中，掺杂剂 Al 的质量分数可以为 2500-3500ppm，例如可以为 3000ppm 等；掺杂剂 Mg 的质量分数为 300-500ppm，例如可以为 350ppm，可以为 400ppm，可以为 450ppm 等；掺杂剂 Zr 的质量分数为 2500-3500ppm，例如可以为 3000ppm 等。由此，掺杂剂 Al、Mg 和 Zr 的含量分别在上述范围时，可以较好地提高四元正极材料的结构稳定性，并且不会降低使用该四元正极材料的电池的放电比容量，有利于提高使用该四元正极材料的电池的综合性能。

根据本发明的实施例，该四元正极材料具有  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型晶体结构，该四元正极材料的 X-射线衍射图案的空间群为 R-3m。需要说明的是，该四元正极材料的结晶结构特征可以用 a 轴和 c 轴的晶胞参数来表示。R-3m 的结晶结构是以过渡金属为中心的过渡金属-氧八面体层和锂层共同形成的层状结构。a 轴的晶胞参数 a 是由过渡金属-过渡金属间的距离、锂-锂之间的距离和氧-氧间的距离作用决定的，c 轴的晶胞参数 c 是由过渡金属-氧-锂-氧的作用决定的。当结晶结构中各过渡金属或过量的锂存在于过渡金属位置时，各过渡金属的含量、锂的含量、各元素离子半径和过渡金属的价态，均会影响过渡金属-过渡金属间以及过渡金属-氧间的距离，最终改变各个晶胞参数。具体的，该四元正极材料的 X-射线衍射图案中，c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间的关系满足： $c/a > 4.943$ 。由此，该四元正极材料具有较好的层状晶体结构，锂离子比较容易在该层状结构中进行扩散，可以提高使用该四元正极材料的电池的放电比容量。

此外，R-3m 的结晶结构随过渡金属 (Me) 和 Li 元素的比例、掺杂剂元素的种类和含量的变化而变化，因此，通过调整过渡金属 (Me) 和 Li 的比例 (Li/Me)、掺杂剂元素的种类和含量，可以调整 c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 的关系，可以使 c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 满足上述条件，形成较好的层状晶体结构。

具体的，该四元正极材料的 X-射线衍射图案中，c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间的关系可以进一步满足： $3a+5.555 \leq c \leq 3a+5.590$ 。由此，c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间满足上述关系时，该四元正极材料具有较好的层状晶体结构，锂离子比较容易在该层状结构中进行扩散，可以提高使用该四元正极材料的电池的放电比容量。更具体地，a 轴的晶胞参数 a 的数值范围可以为 2.80-2.90，优选为 2.86-2.87，例如可以为 2.85，可以为 2.86，可以为 2.87 等；c 轴晶胞参数 c 的数值范围可以为 14.10-14.30，优选为 14.19-14.20，例如可以为 14.19，可以为 14.2，可以为 14.25 等。由此，c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 在上

述范围时，该四元正极材料具有较好的层状晶体结构，锂离子比较容易在该层状结构中进行扩散，可以提高使用该四元正极材料的电池的放电比容量。

根据本发明的实施例，该四元正极材料的 X-射线衍射图案中， $I_{102}$  面、 $I_{006}$  面和  $I_{101}$  面的衍射峰强度可以满足下列关系： $R = (I_{102} + I_{006}) / I_{101}$ ，且  $0.4 \leq R \leq 0.44$ 。由此， $R$  值在上述范围时，该四元正极材料的六方晶体结构的有序性较高，不仅有利于锂离子在该晶体结构中的脱嵌，也能提高该四元正极材料的结构稳定性和热稳定性，从而提高使用该四元正极材料的电池的放电比容量和循环寿命。

根据本发明的实施例，该四元正极材料的 X-射线衍射图案中， $I_{003}$  面和  $I_{104}$  面的衍射峰强度可以满足下列关系： $1.921 < I_{003} / I_{104} \leq 2$ 。具体的， $I_{003}$  面的衍射峰反映六方结构， $I_{104}$  面的衍射峰反映六方结构和立方结构，当  $1.921 < I_{003} / I_{104} \leq 2$  时，该四元正极材料中锂离子和镍离子的混排较少，该四元正极材料的结构稳定性较高，使用该四元正极材料的电池的循环稳定性较好，循环寿命较长。

综上可知，根据本发明实施例的四元正极材料中，掺杂剂可以抑制阳离子混排，可以较好地提高该四元正极材料的结构稳定性；并且该四元正极材料的  $c$  轴的晶胞参数  $c$  和  $a$  轴的晶胞参数  $a$  之间满足  $c/a > 4.943$  等关系时，该四元正极材料具有较好的层状晶体结构，结构稳定性较好，可以提高使用该四元正极材料的电池的循环稳定性和热稳定性，提高该电池的电池比容量和循环寿命。

在本申请另一种典型的实施方式中，还提供了一种上述任一种四元正极材料的制备方法，该制备方法包括：将镍钴锰铝四元前驱体与锂源、掺杂剂源进行干混，得到干混物；将干混物在含氧气氛中、 $700 \sim 800^\circ\text{C}$  下煅烧  $10 \sim 15\text{h}$ ，得到四元正极材料前体；采用铝源和硼源对四元正极材料前体在含氧气氛中进行包覆煅烧处理，得到四元正极材料，述包覆煅烧的温度为  $250 \sim 350^\circ\text{C}$ 、时间为  $4 \sim 8\text{h}$ 。采用上述传统流程即可见掺杂剂掺入四元正极材料中，得到本申请的四元正极材料，制备方法简单，有利于工业实施。且最后一步的包覆处理并不是在四元正极材料前体的表面形成具有明确包覆结构的包覆层，而是将铝源和硼源在四元正极材料前体表面进行掺杂，该处理可以抑制颗粒表面与电解液的副反应，减少释氧量，进而改善颗粒导电性及界面锂离子扩散速率，改善电性能。

在本发明的另一方面，本发明提出了一种正极。根据本发明的实施例，该正极包括前面任一项所述的四元正极材料。由此，该正极具有前面任一项所述的四元正极材料所具有的全部特征以及优点，在此不再赘述。总的来说，该正极结构稳定，且具有较佳的循环性能以及倍率性能。

在本发明的又一方面，本发明提出了一种电池。根据本发明的实施例，该电池包括：前面所述的正极、负极以及隔膜，隔膜设置在正极与负极之间，正极的至少一部分、负极的至少一部分以及隔膜的至少一部分浸没在电解液中。由此，该电池具有前面所述的正极所具有的全部特征以及优点，在此不再赘述。总的来说，该电池具有良好的循环稳定性和热稳定性，该电池在高电压倍率下具有较高的电池比容量。

下面将结合实施例对本发明的方案进行解释。本领域技术人员将会理解，下面的实施例仅用于说明本发明，而不应视为限定本发明的范围。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市面购买获得的常规产品。

### 实施例 1、制备四元正极材料 A

(1) 将高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 (LiOH) 和 Zr 源 ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) 进行干法混合，其中高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Zr 源 ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) 和 Li 源 (LiOH) 的摩尔比为 1:0.003:1.025，形成混合物；并进行煅烧、冷却、粉碎、过筛，得到 Zr 掺杂的四元正极材料基体，其中煅烧在 700 °C 氧气气氛下持续 8h；该 Zr 掺杂的四元正极材料基体中，Zr 的质量分数为 3000ppm；

(2) 对步骤 (1) 形成的 Zr 掺杂四元正极材料基体依次进行 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 包覆和硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 包覆，四元正极材料基体和 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 的质量比为 100:0.01:0.01，并经过煅烧处理等，得到最终的四元正极材料 A，该煅烧处理在 300°C 氧气气氛下持续 6h 后。

### 实施例 2、制备四元正极材料 B

(1) 将高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 (LiOH) 和 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 进行混合，其中高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 和 Li 源 (LiOH) 的摩尔比为 1:0.003:1.025，形成混合物；并进行煅烧、冷却、粉碎、过筛，得到 Al 掺杂的四元正极材料基体；其中煅烧在 700 °C 氧气气氛下持续 8h，该 Al 掺杂的四元正极材料基体中，Al 的质量分数为 3000ppm；

2) 对步骤 (1) 形成的 Al 掺杂四元正极材料基体依次进行 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 包覆和硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 包覆，四元正极材料基体和 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 的质量比为 100:0.01:0.01，并经过煅烧处理等，得到最终的四元正极材料 B，该煅烧处理在 300°C 氧气气氛下持续 6h 后

### 实施例 3、制备四元正极材料 C

(1) 将高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 (LiOH)、Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 和 Zr 源 ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) 进行混合，其中高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 (LiOH) 的摩尔比为 1: 1.025 形成混合物；并进行煅烧、冷却、粉碎、过筛，得到 Al 和 Zr 共掺杂的四元正极材料基体；其中煅烧在 700 °C 氧气气氛下持续 8h，该 Al 和 Zr 共掺杂的四元正极材料基体中，Al 的质量分数为 3000ppm，Zr 的质量分数为 1500ppm；

(2) 对步骤 (1) 形成的 Al 和 Zr 共掺杂四元正极材料基体依次进行 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 包覆和硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 包覆，四元正极材料基体和 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 的质量比为 100:0.01:0.01，并经过煅烧处理等，得到最终的四元正极材料 C，该煅烧处理在 300°C 氧气气氛下持续 6h 后。

### 实施例 4、制备四元正极材料 D

(1) 将高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 (LiOH)、Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 和 Zr 源 ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) 进行混合, 其中高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 (LiOH) 摩尔比为 1: 1.025 形成混合物; 并进行煅烧、冷却、粉碎、过筛, 得到 Al 和 Zr 共掺杂的四元正极材料基体; 其中煅烧在 700 °C 氧气气氛下持续 8h, 该 Al 和 Zr 共掺杂的四元正极材料基体中, Al 的质量分数为 3000ppm, Zr 的质量分数为 3000ppm;

(2) 对步骤 (1) 形成的 Al 和 Zr 共掺杂四元正极材料基体依次进行 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 包覆和硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 包覆, 四元正极材料基体和 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 的质量比为 100:0.01:0.01, 并经过煅烧处理等, 得到最终的四元正极材料 D, 该煅烧处理在 300°C 氧气气氛下持续 6h 后。

### 实施例 5、制备四元正极材料 E

(1) 将高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 (LiOH)、Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、Mg 源 ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )、Zr 源 ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) 进行混合, 其中高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 (LiOH)、的摩尔比为 1: 1.025; 并进行煅烧、冷却、粉碎、过筛, 其中煅烧在 700 °C 氧气气氛下持续 8h 得到 Al、Mg 和 Zr 共掺杂的四元正极材料基体; 该 Al、Mg 和 Zr 共掺杂的四元正极材料基体中, Al 的质量分数为 3000ppm, Mg 的质量分数为 400ppm, Zr 的质量分数为 3000ppm;

(2) 对步骤 (1) 形成的 Al、Mg 和 Zr 共掺杂四元正极材料基体依次进行 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 包覆和硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 包覆, 四元正极材料基体和 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 的质量比为 100:0.01:0.01, 并经过煅烧处理等, 得到最终的四元正极材料 E, 该煅烧处理在 300°C 氧气气氛下持续 6h 后。 **实施例 6、制备四元正极材料 F**

(1) 将高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 (LiOH)、Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、Mg 源 ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )、Zr 源 ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) 进行混合, 其中高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 (LiOH) 摩尔比为 1: 1.025 形成混合物;; 并进行煅烧、冷却、粉碎、过筛, 得到 Al、Mg 和 Zr 共掺杂的四元正极材料基体; 其中煅烧在 700 °C 氧气气氛下持续 8h, 该 Al、Mg 和 Zr 共掺杂的四元正极材料基体中, Al 的质量分数为 3000ppm, Mg 的质量分数为 900ppm, Zr 的质量分数为 3000ppm;

(2) 对步骤 (1) 形成的 Al、Mg 和 Zr 共掺杂四元正极材料基体依次进行 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 包覆和硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 包覆, 四元正极材料基体和 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 的质量比为 100:0.01:0.01, 并经过煅烧处理等, 得到最终的四元正极材料 F, 该煅烧处理在 300°C 氧气气氛下持续 6h 后。

### 实施例 7、制备四元正极材料 G

(1) 将高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 (LiOH)、Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、Mg 源 ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )、Zr 源 ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) 进行混合, 其中高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 (LiOH) 摩尔比为 1: 1.025 形成混合物;; 并进行煅烧、冷却、粉碎、过筛, 得到 Al、Mg 和

Zr 共掺杂的四元正极材料基体；其中煅烧在 700 °C 氧气气氛下持续 8h，该 Al、Mg 和 Zr 共掺杂的四元正极材料基体中，Al 的质量分数为 2000ppm，Mg 的质量分数为 400ppm，Zr 的质量分数为 3000ppm；

(2) 对步骤 (1) 形成的 Al、Mg 和 Zr 共掺杂四元正极材料基体依次进行 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 包覆和硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 包覆，四元正极材料基体和 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 的质量比为 100:0.01:0.01，并经过煅烧处理等，得到最终的四元正极材料 G，该煅烧处理在 300°C 氧气气氛下持续 6h 后。

### 实施例 8、制备四元正极材料 H

(1) 将高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 ( $\text{LiOH}$ )、Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、Mg 源 ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )、Zr 源 ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ ) 进行混合，其中高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 ( $\text{LiOH}$ ) 摩尔比为 1: 1.025 形成混合物；；并进行煅烧、冷却、粉碎、过筛，得到 Al、Mg 和 Zr 共掺杂的四元正极材料基体；其中煅烧在 700 °C 氧气气氛下持续 8h，该 Al、Mg 和 Zr 共掺杂的四元正极材料基体中，Al 的质量分数为 4500ppm，Mg 的质量分数为 400ppm，Zr 的质量分数为 3000ppm；

(2) 对步骤 (1) 形成的 Al、Mg 和 Zr 共掺杂四元正极材料基体依次进行 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 包覆和硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 包覆，四元正极材料基体和 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 的质量比为 100:0.01:0.01，并经过煅烧处理等，得到最终的四元正极材料 H，该煅烧处理在 300°C 氧气气氛下持续 6h 后。

### 实施例 9、制备四元正极材料 I

(1) 将高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 ( $\text{LiOH}$ )、Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、Mg 源 ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ )、Zr 源 ( $\text{Zr}(\text{OH})_4$ )、Ti 源 ( $\text{TiO}_2$ ) 进行混合，其中高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 ( $\text{LiOH}$ ) 摩尔比为 1: 1.025 形成混合物；；并进行煅烧、冷却、粉碎、过筛，得到 Al、Mg、Zr 和 Ti 共掺杂的四元正极材料基体；其中煅烧在 700 °C 氧气气氛下持续 8h，该 Al、Mg、Zr 和 Ti 共掺杂的四元正极材料基体中，Al 的质量分数为 3000ppm，Mg 的质量分数为 400ppm，Zr 的质量分数为 1500ppm，Ti 的质量分数为 1500ppm；

(2) 对步骤 (1) 形成的 Al、Mg、Zr 和 Ti 共掺杂四元正极材料基体依次进行 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 包覆和硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 包覆，四元正极材料基体和 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 的质量比为 100:0.01:0.01，并经过煅烧处理等，得到最终的四元正极材料 I，该煅烧处理在 300°C 氧气气氛下持续 6h 后。

### 对比例 1、制备四元正极材料 J

(1) 将高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$  和 Li 源 ( $\text{LiOH}$ ) 进行煅烧、冷却、粉碎、过筛，其中高镍前驱体  $\text{Ni}_{0.88}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.03}\text{Al}_{0.03}(\text{OH})_2$ 、Li 源 ( $\text{LiOH}$ ) 的摩尔比为 1:1.025；；其中煅烧在 700 °C 氧气气氛下持续 8h 得到四元正极材料基体；

(2) 对步骤(1)形成的四元正极材料基体依次进行 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) 包覆和硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 包覆, 四元正极材料基体和 Al 源 ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )、硼源 ( $\text{H}_3\text{BO}_3$ ) 的质量比为 100:0.01:0.01, 并经过煅烧处理等, 得到最终的四元正极材料 J。

### X-射线衍射测试:

分别对上述实施例 1-9 以及对比例 1 中所制备的四元正极材料的 X-射线衍射图案进行测试, 图 1 示出了实施例 1 所制备的四元正极材料的 X-射线衍射图谱, 图 2 示出了对比例 1 所制备的四元正极材料的 X-射线衍射图谱, 测得的 X-射线衍射谱图中的特征衍射峰及其强度数据参见表 1:

表 1: 实施例 1-9 以及对比例 1 中所制备的四元正极材料的 X-射线衍射图谱数据表

	$I_{003}/I_{104}$	R	a	c	c/a
对比例 1	1.9210	0.413	2.871	14.1911	4.9429
实施例 1	1.9750	0.419	2.871	14.1968	4.9449
实施例 2	1.9220	0.406	2.871	14.1931	4.9436
实施例 3	1.9200	0.419	2.87	14.1947	4.9459
实施例 4	1.9570	0.42	2.87	14.1986	4.9472
实施例 5	1.9948	0.406	2.869	14.1998	4.9494
实施例 6	1.9870	0.411	2.87	14.1928	4.9452
实施例 7	1.9500	0.405	2.869	14.1956	4.9479
实施例 8	1.9500	0.413	2.869	14.1902	4.9460
实施例 9	1.9740	0.405	2.87	14.1971	4.9467

由上表的测试数据可知, 实施例 1-9 中的四元正极材料的 X 衍射图案中的 c/a 的值均大于对比例 1 中的四元正极材料的 X 衍射图案中的 c/a 的值, 即实施例 1-9 中的四元正极材料的 X 衍射图案中的  $c/a > 4.943$ , 通过后面的电化学性能测试结果可知, 即实施例 1-9 中的四元正极材料的充、放电比容量、首次效率、50 周循环保持率均高于对比例 1 中的四元正极材料。由此可以证明, 根据本发明实施例的四元正极材料, 通过在传统的镍钴锰铝四元正极材料基体中添加掺杂剂, 并且令四元正极材料的 X-射线衍射图案中, c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间的关系满足  $c/a > 4.943$ , 该四元正极材料具有较好的层状晶体结构, 结构稳定性较好, 可以提高使用该四元正极材料的电池的循环稳定性和热稳定性, 提高该电池的电池比容量。

同样地, 由上表的测试数据可知, 实施例 1 和 2、4-9 中的四元正极材料的 X 衍射图案中的  $I_{003}/I_{104}$  的值均大于对比例 1 中的四元正极材料的 X 衍射图案中的  $I_{003}/I_{104}$  的值, 即实施例 1 和 2、4-9 中的四元正极材料的 X 衍射图案中的  $I_{003}$  面和  $I_{104}$  面的衍射峰强度满足下列关系:  $1.921 < I_{003}/I_{104} \leq 2$  时, 该四元正极材料的结构稳定性较高, 使用该四元正极材料的电池的循环稳定性较好, 循环寿命较长。

### 电化学性能测试

分别将上述实施例 1-9 以及对比例 1 中所制备的四元正极材料与导电剂、粘结剂按一定比例制成浆料, 涂布在铝箔上, 经过真空干燥和辊压做成正极极片, 以锂金属片为负极, 电解

液包括浓度为 1.15M 的六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)溶液,溶剂为碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二甲酯(DMC)的混合溶剂, EC 和 DMC 的体积比为 1: 1, 并组装扣式电池。对前述电池进行电化学性能测试。电化学性能测试采用蓝电电池测试系统在 25℃ 下进行测试, 测试电压范围为 3V~4.3V。

分别对利用实施例 1-9 以及对比例 1 中所制备的四元正极材料制作的电池的充电比容量、放电比容量、电池在不同倍率下的循环性能等进行测试, 并计算利用实施例 1-9 以及对比例 1 中所制备的四元正极材料制作的电池的首次效率以及 50 周的循环保持率, 测试结果见表 2:

表 2: 利用实施例 1-9 和对比例 1 中所制备的四元正极材料的电池的电化学性能数据表

	首次充放电			50 周循环保持率
	充电比容量 (mAh/g)	放电比容量 (mAh/g)	首次效率(%)	%
对比例 1	230.7	209	90.59	84.02
实施例 1	232.3	210.7	90.70	88.44
实施例 2	225.6	204.6	90.69	86.23
实施例 3	220.5	200.8	91.07	92.35
实施例 4	225.8	207.5	91.90	97.44
实施例 5	236.3	219.5	92.88	99.84
实施例 6	224.8	204.5	90.97	92.68
实施例 7	224.8	200.1	89.01	97.95
实施例 8	223.4	204.8	91.67	92.80
实施例 9	223.4	205.2	91.85	93.14

由上表的测试数据可知, 实施例 1-9 中的四元正极材料的 X 衍射图案中的充电比容量、放电比容量、首次效率以及 50 周的循环保持率均大于对比例 1 中的四元正极材料。由此证明了根据本发明实施例的四元正极材料, 通过在传统的镍钴锰铝四元正极材料基体中添加掺杂剂, 并且令四元正极材料的 X-射线衍射图案中, c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间的关系满足  $c/a > 4.943$ , 掺杂剂可以抑制阳离子混排, 可以较好地提高该四元正极材料的结构稳定性, 该四元正极材料具有较好的层状晶体结构, 结构稳定性较好, 可以提高使用该四元正极材料的电池的循环稳定性和热稳定性, 提高该电池的电池比容量和循环寿命。

将实施例 1 和 2 的电化学性能测试数据, 和实施例 3-9 的电化学性能测试数据(“电化学性能测试数据”泛指充电比容量、放电比容量、首次效率以及 50 周的循环保持率, 下同)相比较可知, 掺杂剂包含两种或两种以上元素的四元正极材料的电化学性能优于只有一种元素进行掺杂的四元正极材料; 实施例 5-8 中的四元正极材料均采用 Al、Mg 和 Zr 三种元素进行掺杂, 其电化学性能优于其他实施例中单掺杂和双掺杂的四元正极材料; 并且, 实施例 6 中的四元正极材料的电化学性能测试数据明显优于其他实施例, 由此, 证明了由 Al、Mg 和 Zr 共掺杂形成的四元正极材料中, 掺杂剂 Al 的质量分数为 2500-3500ppm, 掺杂剂 Mg 的质量分数为 300-500ppm, 掺杂剂 Zr 的质量分数为 2500-3500ppm 时, 可以较好地提高四元正极材料的结构稳定性, 并且不会降低使用该四元正极材料的电池的放电比容量, 有利于提高使用该

四元正极材料的电池的综合性能。掺杂剂的质量分数相对于上述范围过大或过小，均不利于提高电池的综合性能。

### 热稳定性测试

利用差示扫描量热法分别对实施例 1 和 2、4 和 5、7-9 以及对比例 1 中的四元正极材料进行热稳定性测试，测试结果见表 3：

	对比例 1	实施例 1	实施例2	实施例 4	实施例 5	实施例7	实施例 8	实施例9
放热峰峰值 温度 (°C)	203.04	206.24	205.78	226.63	232.36	229	214.81	216.71

上表中的放热峰峰值温度数值是四元正极材料与电解液反应的放热峰温度，该值越高，表示四元正极材料的热稳定性越好。由上表的测试数据可知，实施例 1 和 2、4 和 5、7-9 中的四元正极材料的热稳定性高于对比例 1 中的四元正极材料。由此证明了根据本发明实施例的四元正极材料，通过在传统的镍钴锰铝四元正极材料基体中添加掺杂剂，并且令四元正极材料的 X-射线衍射图案中，c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间的关系满足  $c/a > 4.943$ ，该四元正极材料具有较好的结构稳定性。并且，实施例 5 中的采用 Al、Mg 和 Zr 三种元素按特定比例进行掺杂的四元正极材料，其热稳定性优于其他实施例。由此，证明了由 Al、Mg 和 Zr 共掺杂形成的四元正极材料中，掺杂剂 Al 的质量分数为 2500-3500ppm，掺杂剂 Mg 的质量分数为 300-500ppm，掺杂剂 Zr 的质量分数为 2500-3500ppm 时，可以较好地提高四元正极材料的结构稳定性。

在本说明书的描述中，参考术语“一个实施例”、“一些实施例”等的描述意指结合该实施例或示例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本发明的至少一个实施例或示例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不必须针对的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外，在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。

以上所述仅为本发明的优选实施例而已，并不用于限制本发明，对于本领域的技术人员来说，本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

# 权利要求书

1. 一种四元正极材料，其特征在于，所述四元正极材料的化学结构通式为： $\text{Li}_x\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_c\text{Al}_d\text{M}_y\text{O}_2$ ，其中， $1 \leq x \leq 1.05$ ， $0 < y \leq 0.025$ ， $0.3 \leq a' \leq 0.95$ ， $0.03 \leq b \leq 0.1$ ， $0.01 \leq c' \leq 0.05$ ， $0.01 \leq d \leq 0.05$ ，且  $a'+b+c'+d=1$ ；

M 为掺杂剂，所述 M 包括选自 Zr、Al、B、Ti、Mg、Nb、Ba、Si、P、W、Sr、F 中的一种或多种；

所述四元正极材料具有  $\alpha\text{-NaFeO}_2$  型晶体结构，所述四元正极材料的 X-射线衍射图案的空间群为 R-3m，所述四元正极材料的 X-射线衍射图案中，c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间的关系满足： $c/a > 4.943$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的四元正极材料，其特征在于，所述四元正极材料的 X-射线衍射图案中，c 轴的晶胞参数 c 和 a 轴的晶胞参数 a 之间的关系满足： $3a+5.555 \leq c \leq 3a+5.590$ 。
3. 根据权利要求 2 所述的四元正极材料，其特征在于，所述 a 轴的晶胞参数 a 的数值范围为 2.80-2.90，优选为 2.86-2.87，所述 c 轴晶胞参数 c 的数值范围为 14.10-14.30，优选为 14.19-14.20。
4. 根据权利要求 1 所述的四元正极材料，其特征在于，所述四元正极材料的 X-射线衍射图案中， $I_{003}$  面和  $I_{104}$  面的衍射峰强度满足下列关系： $1.921 < I_{003}/I_{104} \leq 2$ 。
5. 根据权利要求 1 所述的四元正极材料，其特征在于，所述四元正极材料中，所述掺杂剂的质量分数为 3000-8000ppm。
6. 根据权利要求 1 所述的四元正极材料，其特征在于，所述掺杂剂由 Al 和 Zr 组成，或者由 Al、Mg 和 Zr 组成。
7. 根据权利要求 5 或 6 所述的四元正极材料，其特征在于，所述四元正极材料中，掺杂剂 Al 的质量分数为 2500-3500ppm，掺杂剂 Mg 的质量分数为 300-500ppm，掺杂剂 Zr 的质量分数为 2500-3500ppm。
8. 一种权利要求 1 至 7 中任一项所述四元正极材料的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括：
 

将镍钴锰铝四元前驱体与锂源、掺杂剂源进行干混，得到干混物；

将所述干混物在含氧气氛中、700~800℃下煅烧 10~15h，得到所述四元正极材料前体；

采用铝源和硼源对所述四元正极材料前体在含氧气氛中进行包覆煅烧处理，得到所述四元正极材料，所述包覆煅烧的温度为 250~350℃、时间为 4~8h。
9. 一种正极，所述正极包括四元正极材料，其特征在于，所述四元正极材料为权利要求 1 至 7 中任一项所述的四元正极材料。

10. 一种电池，包括：正极、负极、隔膜和电解液，所述隔膜设置在所述正极与所述负极之间；所述正极的至少一部分、所述负极的至少一部分以及所述隔膜的至少一部分浸没在所述电解液中，其特征在于，所述正极为权利要求 9 所述的正极。

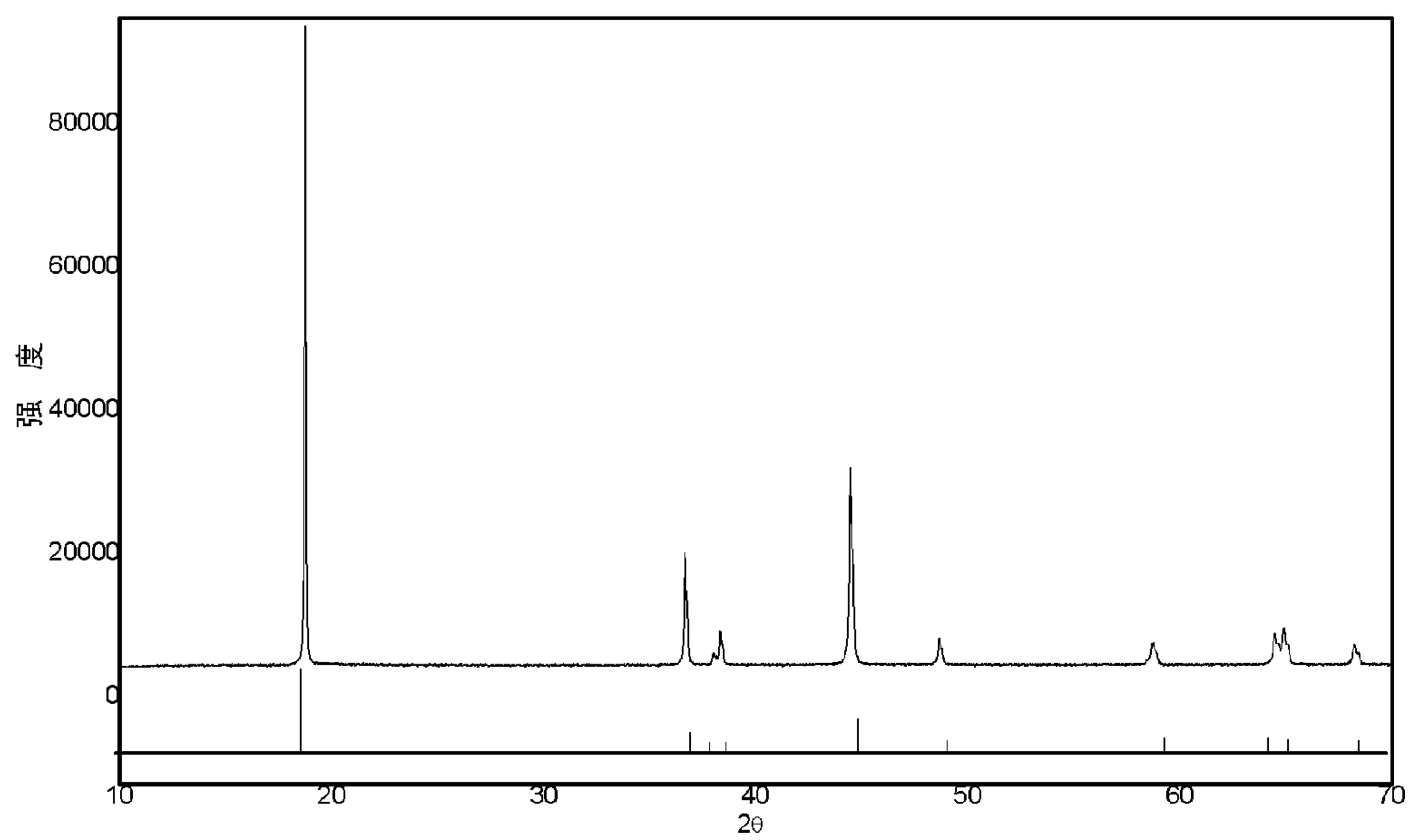


图 1

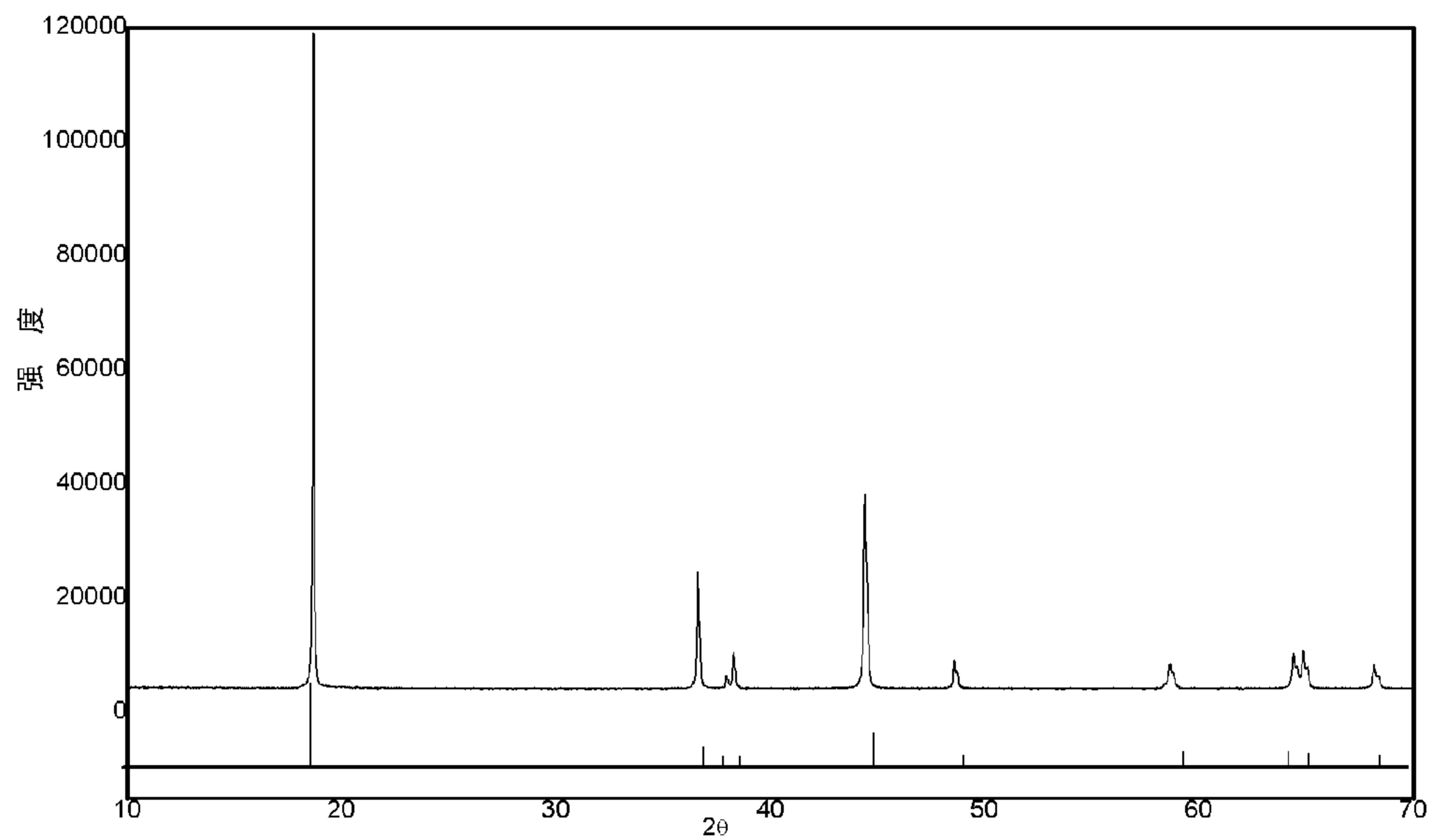


图 2

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/135883

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> H01M 4/505(2010.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>  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) WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 正极, 阴极, 镍, 钴, 锰, 铝, 镁, 锆, 掺杂, 包覆, 晶胞参数, 峰, cathode?, positive, nickel, Ni, cobalt, Co, manganese, Mn, aluminium, aluminum, Al, magnesium, Mg, zirconium, Zr, dop??, coat+, cell, unit, parameter?, peak		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 111435743 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 July 2020 (2020-07-21) claims 1-10, description paragraphs 16-76	1-7,9,10
X	CN 101320807 A (BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD.) 10 December 2008 (2008-12-10) description, page 2, paragraph 3 to page 8, paragraph 1	1-7,9,10
Y	CN 101320807 A (BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD.) 10 December 2008 (2008-12-10) description, page 2, paragraph 3 to page 8, paragraph 1	8
Y	CN 104409700 A (BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD.) 11 March 2015 (2015-03-11) description paragraphs 7-63	8
X	CN 101483265 A (BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD.) 15 July 2009 (2009-07-15) description, page 2, paragraph 2 to page 8, paragraph 1	1-7,9,10
Y	CN 101483265 A (BTR NEW MATERIAL GROUP CO., LTD.) 15 July 2009 (2009-07-15) description, page 2, paragraph 2 to page 8, paragraph 1	8
A	CN 1787258 A (SHENZHEN BAK BATTERY CO., LTD.) 14 June 2006 (2006-06-14) entire document	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search <b>16 January 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>26 February 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/CN <b>China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China</b>		Authorized officer
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

**PCT/CN2020/135883**

**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 02086993 A1 (YUASA CORPORATION) 31 October 2002 (2002-10-31) entire document	1-10
A	US 2009068561 A1 (SUN YANG-KOOK et al.) 12 March 2009 (2009-03-12) entire document	1-10

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

International application No.

**PCT/CN2020/135883**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	111435743	A	21 July 2020	None	
CN	101320807	A	10 December 2008	CN	101320807 B 12 January 2011
CN	104409700	A	11 March 2015	CN	104409700 B 24 July 2018
CN	101483265	A	15 July 2009	CN	101483265 B 29 June 2011
CN	1787258	A	14 June 2006	HK	1088718 A1 10 November 2006
				CN	100377390 C 26 March 2008
WO	02086993	A1	31 October 2002	EP	2144314 A2 13 January 2010
				EP	1391950 A4 03 May 2006
				EP	2144314 A3 28 July 2010
				JP	WO2002086993 A1 12 August 2004
				JP	2008293988 A 04 December 2008
				EP	1391950 A1 25 February 2004
				EP	2144314 B1 28 January 2015
				DE	60237441 D1 07 October 2010
				EP	1391950 B1 25 August 2010
				JP	4556377 B2 06 October 2010
US	2009068561	A1	12 March 2009	WO	2007114557 A1 11 October 2007
				US	10367197 B2 30 July 2019
				JP	4756715 B2 24 August 2011
				US	8865348 B2 21 October 2014
				JP	2009525578 A 09 July 2009
				KR	100822012 B1 14 April 2008
				KR	20070097923 A 05 October 2007
				US	2015010824 A1 08 January 2015

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>H01M 4/505 (2010.01) i</p> <p>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</p>																				
<p><b>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>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))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 正极, 阴极, 镍, 钴, 锰, 铝, 镁, 锆, 掺杂, 包覆, 晶胞参数, 峰, cathode?, positive, nickel, Ni, cobalt, Co, manganese, Mn, aluminium, alumnum, Al, magnesium, Mg, zirconium, Zr, dop??. coat+, cell, unit, parameter?, peak</p>																				
<p><b>C. 相关文件</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 111435743 A (蜂巢能源科技有限公司) 2020年 7月 21日 (2020 - 07 - 21) 权利要求1-10、说明书第16-76段</td> <td>1-7, 9, 10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101320807 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 说明书第2页第3段-第8页第1段</td> <td>1-7, 9, 10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101320807 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 说明书第2页第3段-第8页第1段</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104409700 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 说明书第7-63段</td> <td>8</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 101483265 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2009年 7月 15日 (2009 - 07 - 15) 说明书第2页第2段-第8页第1段</td> <td>1-7, 9, 10</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 111435743 A (蜂巢能源科技有限公司) 2020年 7月 21日 (2020 - 07 - 21) 权利要求1-10、说明书第16-76段	1-7, 9, 10	X	CN 101320807 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 说明书第2页第3段-第8页第1段	1-7, 9, 10	Y	CN 101320807 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 说明书第2页第3段-第8页第1段	8	Y	CN 104409700 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 说明书第7-63段	8	X	CN 101483265 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2009年 7月 15日 (2009 - 07 - 15) 说明书第2页第2段-第8页第1段	1-7, 9, 10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 111435743 A (蜂巢能源科技有限公司) 2020年 7月 21日 (2020 - 07 - 21) 权利要求1-10、说明书第16-76段	1-7, 9, 10																		
X	CN 101320807 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 说明书第2页第3段-第8页第1段	1-7, 9, 10																		
Y	CN 101320807 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2008年 12月 10日 (2008 - 12 - 10) 说明书第2页第3段-第8页第1段	8																		
Y	CN 104409700 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2015年 3月 11日 (2015 - 03 - 11) 说明书第7-63段	8																		
X	CN 101483265 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2009年 7月 15日 (2009 - 07 - 15) 说明书第2页第2段-第8页第1段	1-7, 9, 10																		
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2021年 1月 16日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2021年 2月 26日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>刘永欣</p> <p>电话号码 86-(10)-53961278</p>																		

C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 101483265 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2009年 7月 15日 (2009 - 07 - 15) 说明书第2页第2段-第8页第1段	8
A	CN 1787258 A (深圳市比克电池有限公司) 2006年 6月 14日 (2006 - 06 - 14) 全文	1-10
A	WO 02086993 A1 (YUASA CORPORATION) 2002年 10月 31日 (2002 - 10 - 31) 全文	1-10
A	US 2009068561 A1 (SUN YANG-KOOK 等) 2009年 3月 12日 (2009 - 03 - 12) 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/CN2020/135883

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	111435743	A	2020年 7月 21日	无			
CN	101320807	A	2008年 12月 10日	CN	101320807	B	2011年 1月 12日
CN	104409700	A	2015年 3月 11日	CN	104409700	B	2018年 7月 24日
CN	101483265	A	2009年 7月 15日	CN	101483265	B	2011年 6月 29日
CN	1787258	A	2006年 6月 14日	HK	1088718	A1	2006年 11月 10日
				CN	100377390	C	2008年 3月 26日
WO	02086993	A1	2002年 10月 31日	EP	2144314	A2	2010年 1月 13日
				EP	1391950	A4	2006年 5月 3日
				EP	2144314	A3	2010年 7月 28日
				JP	W02002086993	A1	2004年 8月 12日
				JP	2008293988	A	2008年 12月 4日
				EP	1391950	A1	2004年 2月 25日
				EP	2144314	B1	2015年 1月 28日
				DE	60237441	D1	2010年 10月 7日
				EP	1391950	B1	2010年 8月 25日
				JP	4556377	B2	2010年 10月 6日
US	2009068561	A1	2009年 3月 12日	WO	2007114557	A1	2007年 10月 11日
				US	10367197	B2	2019年 7月 30日
				JP	4756715	B2	2011年 8月 24日
				US	8865348	B2	2014年 10月 21日
				JP	2009525578	A	2009年 7月 9日
				KR	100822012	B1	2008年 4月 14日
				KR	20070097923	A	2007年 10月 5日
				US	2015010824	A1	2015年 1月 8日