

(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7月4日 (04.07.2024)



(10) 国际公布号  
**WO 2024/139321 A1**

(51) 国际专利分类号:  
*H01M 4/36* (2006.01)    *H01M 4/525* (2010.01)  
*H01M 4/62* (2006.01)    *H01M 4/131* (2010.01)  
*H01M 4/505* (2010.01)    *H01M 10/0525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/115479

(22) 国际申请日: 2023年8月29日 (29.08.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
202211695864.0    2022年12月28日 (28.12.2022) CN

(71) 申请人: 天津巴莫科技有限责任公司 (TIANJIN B & M SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国天津市滨海新区新

技术产业园区华苑产业区 (环外) 海泰大道8号, Tianjin 300384 (CN)。

(72) 发明人: 吕菲 (LV, Fei); 中国天津市滨海新区新技术产业园区华苑产业区 (环外) 海泰大道8号, Tianjin 300384 (CN)。 陈德贤 (CHEN, Dexian); 中国天津市滨海新区新技术产业园区华苑产业区 (环外) 海泰大道8号, Tianjin 300384 (CN)。 徐宁 (XU, Ning); 中国天津市滨海新区新技术产业园区华苑产业区 (环外) 海泰大道8号, Tianjin 300384 (CN)。 吴孟涛 (WU, Mengtao); 中国天津市滨海新区新技术产业园区华苑产业区 (环外) 海泰大道8号, Tianjin 300384 (CN)。

(74) 代理人: 北京华进京联知识产权代理有限公司 (ACIP LAW OFFICES); 中国北京市海淀区知春路7号致真大厦A1403, Beijing 100191 (CN)。

(54) Title: COMPOSITE POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE SHEET, BATTERY, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 复合正极材料及其制备方法、正极片、电池及用电装置

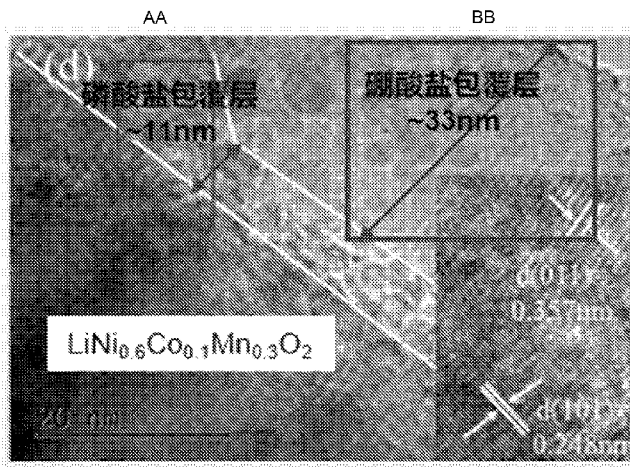


图 2

AA Phosphate coating layer BB Borate coating layer

(57) Abstract: A composite positive electrode material and a preparation method therefor, a positive electrode sheet, a battery, and an electric device. The composite positive electrode material comprises a positive electrode matrix and a coating layer arranged on the surface of the positive electrode matrix, wherein the coating layer comprises a sub-surface layer and a surface layer, which are sequentially arranged on the surface of the positive electrode matrix, the components of the sub-surface layer comprising a phosphorus-containing electrolyte, and the components of the surface layer comprising a boron-containing electrolyte. The composition of the phosphorus-containing electrolyte satisfies:  $Li_{a1}X1_{b1}PO_4$ , where  $0 \leq a1 \leq 5$ , and  $0 \leq b1 \leq 5$ ; and the composition of the boron-containing electrolyte satisfies:  $Li_{a2}X2_{b2}B_{r1}O_4$ , where  $0 < a2 \leq 3$ ,  $0 \leq b2 \leq 3$ , and  $0 < r1 \leq 5$ , wherein X1 and X2 are



WO 2024/139321 A1

(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))。

respectively independently selected from one or more of Ni, Co, Mn, Al, B, Y, Zr, Sr, La, Ti, Mg, Zn, Fe, Nb, Ge and Ce.

(57) 摘要: 一种复合正极材料及其制备方法、正极片、电池及用电装置。该复合正极材料包括正极基体及设于所述正极基体表面的包覆层; 所述包覆层包括依次设于所述正极基体表面的亚表层和表层, 所述亚表层的组分包括含磷电解质, 所述表层的组分包括含硼电解质; 所述含磷电解质的组成满足:  $\text{Li}_{a1}\text{X1}_{b1}\text{PO}_4$ ;  $0 \leq a1 \leq 5$ ,  $0 \leq b1 \leq 5$ ; 所述含硼电解质的组成满足:  $\text{Li}_{a2}\text{X2}_{b2}\text{B}_{r1}\text{O}_4$ ;  $0 < a2 \leq 3$ ,  $0 \leq b2 \leq 3$ ,  $0 < r1 \leq 5$ ; 其中, X1和X2分别独立地选自Ni、Co、Mn、Al、B、Y、Zr、Sr、La、Ti、Mg、Zn、Fe、Nb、Ge和Ce中的一种或多种。

## 复合正极材料及其制备方法、正极片、电池及用电装置

## 相关申请

本申请要求 2022 年 12 月 28 日申请的，申请号为 202211695864.0，名称为“复合正极材料及其制备方法、正极片、电池及用电装置”的中国专利申请的优先权，在此将其全文引入作为参考。

## 技术领域

本申请属于电池技术领域，具体涉及一种复合正极材料及其制备方法、正极片、电池及用电装置。

## 背景技术

具有容量高、电压高、耐高温、轻便等特点的锂离子电池等二次电池的出现，正推动着全球进入新能源时代，二次电池已在电动汽车、航天航空、储能装置、数据产品等领域获得广泛的应用。

在电动汽车领域，二次电池的倍率和高温存储性能是评价二次电池性能的两项重要指标。其中，电池体系中的正极材料是决定性因素，在现有的正极材料体系中，三元正极材料等锂离子电池正极材料凭借其比能量密度高和循环性能好的优点而被广泛应用。然而，传统的正极材料制得的二次电池随着循环充放电的圈数增加，二次电池的倍率、特别是在高温下的存储性能会出现急剧的衰减，无法满足人们对电池性能越来越高的要求。

## 发明内容

基于此，本申请提供了一种复合正极材料及其制备方法、正极片、电池及用电装置。

本申请的一个方面，提供了一种复合正极材料，包括正极基体及设于所述正极基体表面的包覆层；所述包覆层包括依次设于所述正极基体表面的亚表层和表层，所述亚表层的组分包括含磷电解质，所述表层的组分包括含硼电解质；

所述含磷电解质的组成满足： $\text{Li}_{a1}\text{X}_{1b1}\text{PO}_4$ ； $0 < a1 \leq 5$ ， $0 \leq b1 \leq 5$ ；

所述含硼电解质的组成满足： $\text{Li}_{a2}\text{X}_{2b2}\text{B}_{r1}\text{O}_3$ ； $0 \leq a2 \leq 3$ ， $0 \leq b2 \leq 3$ ， $0 < r1 \leq 5$ ；

其中，X1 和 X2 分别独立地选自 Ni、Co、Mn、Al、Y、Zr、Sr、La、Ti、Mg、Zn、Fe、Nb、Ge 和 Ce 中的一种或多种。

在其中一些实施例中，b1 和 b2 中仅一者为 0。

在其中一些实施例中,  $1 \leq a_1 \leq 1.1$ ,  $0.8 \leq b_1 \leq 1$ ; 和/或  $1 \leq a_2 \leq 3$ ,  $0.8 \leq r_1 \leq 1$ 。

在其中一些实施例中, 所述包覆层的厚度为 5 nm ~200nm。

在其中一些实施例中, 所述包覆层与所述正极基体的质量比为(0.001~0.5):1。

在其中一些实施例中, 在所述包覆层中, 所述亚表层和所述表层通过形成 O-B-P 键连接。

在其中一些实施例中, 在所述包覆层中, P 元素和 B 元素的摩尔数之比为 1:(0.01~10)。

在其中一些实施例中, 所述亚表层和所述表层的厚度之比为 1:(0.01~10)。

在其中一些实施例中, 所述包覆层的组分包括式(1)所示材料:



其中, X3 包括 Ni、Co、Mn、Al、Y、Zr、Sr、La、Ti、Mg、Zn、Fe、Nb、Ge 和 Ce 中的一种或多种, T 包括 P 和 B;

$$0 < a_3 \leq 2, 0 < b_3 \leq 1, 0 < c \leq 1, 3 \leq d \leq 4。$$

在其中一些实施例中, 所述正极基体为三元正极基体, 组分满足:  $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ , 其中,  $0.95 \leq w \leq 1.05$ ,  $0 < x < 1$ ,  $0 < y < 1$ ,  $0 < x+y < 1$ , M 包括 Mn、Al、B、Y、Zr、Sr、La、Ti、Mg、Zn、Fe、Nb、Ge 及 Ce 中的至少一种。

在其中一些实施例中, 所述正极基体的粒度为  $3\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 。

本申请的另一个方面, 提供了一种复合正极材料, 所述复合正极材料包括正极基体及设于所述正极基体表面的包覆层; 所述包覆层包括依次设于所述正极基体表面的亚表层和表层, 所述亚表层的组分包括含磷电解质, 所述表层的组分包括含硼电解质;

所述包覆层的组分包括式(1)所示材料:



其中, X3 包括 Ni、Co、Mn、Al、Y、Zr、Sr、La、Ti、Mg、Zn、Fe、Nb、Ge 和 Ce 中的一种或多种, T 包括 P 和 B;

$$0 < a_3 \leq 2, 0 < b_3 \leq 1, 0 < c \leq 1, 3 \leq d \leq 4。$$

本申请的另一个方面, 提供了一种复合正极材料, 所述复合正极材料包括正极基体及设于所述正极基体表面的包覆层; 所述包覆层包括依次设于所述正极基体表面的亚表层和表层, 所述亚表层的组分包括含磷电解质, 所述表层的组分包括含硼电解质;

在所述包覆层中, 所述亚表层和所述表层通过 O-B-P 键连接。

本申请的另一方面, 提供了上述复合正极材料的制备方法, 包括如下步骤:

将所述正极基体与磷酸盐混合进行第一次烧结处理, 制备正极材料预制体;

将所述正极材料预制体与硼化物混合进行第二次烧结处理, 制备所述复合正极材料。

在其中一些实施例中，所述正极基体、所述磷酸盐和所述硼化物的质量比为 1: (0.0005~0.5): (0.0005~0.5)。

在其中一些实施例中，所述第一次烧结处理的温度为 200℃~800℃，时间为 5 h~30 h。

在其中一些实施例中，所述第二次烧结处理的温度为 200℃~800℃，时间为 5 h~30 h。

在其中一些实施例中，所述磷酸盐包括磷酸镍、磷酸钴、磷酸锰、磷酸锂、磷酸铝、磷酸锆、磷酸钛、磷酸钪、磷酸铈、磷酸钨、磷酸镧、磷酸二氢铵及磷酸氢二铵中的至少一种中的至少一种。

在其中一些实施例中，所述硼化物包括硼酸、氧化硼、硼酸锂及硼氢化钠中的至少一种。

本申请的又一方面，提供一种正极片，所述正极片包括集流体及设于所述集流体表面的正极活性层，所述正极活性层的组分包括如上所述的复合正极材料。

本申请的又一方面，提供一种电池，所述电池包含如上所述的复合正极材料。

本申请的又一方面，提供一种用电装置，所述用电装置包括如上所述的电池。

## 附图说明

为了更清楚地说明本申请具体实施方式或现有技术中的技术方案，下面将对具体实施方式或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图是本申请的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 为本申请实施例 1 制得的复合正极材料的扫描电镜 SEM 图。

图 2 为本申请实施例 10 制得的复合正极材料的透射显微镜 TEM 图。

图 3 为本申请的实施例 12 制得的复合正极材料的能谱 EDS 图。

图 4 为本申请的实施例 1、实施例 2、对比例 1、对比例 2、对比例 4 中制得的电池在 45℃ 下的循环性能对比图。

## 具体实施方式

为了便于理解本申请，下面将参照相关附图对本申请进行更全面的描述。附图中给出了本申请的较佳实施例。但是，本申请可以以许多不同的形式来实现，并不限于本文所描述的实施例。相反地，提供这些实施例的目的是使对本申请的公开内容的理解更加透彻全面。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术

人员通常理解的含义相同。本文中在本申请的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本申请。本文所使用的术语“和 / 或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

本发明中的词语“优选地”、“更优选地”等是指，在某些情况下可提供某些有益效果的本发明实施方案。然而，在相同的情况下或其他情况下，其他实施方案也可能是优选的。此外，对一个或多个优选实施方案的表述并不暗示其他实施方案不可用，也并非旨在将其其他实施方案排除在本发明的范围之外。

当本文中公开一个数值范围时，上述范围视为连续，且包括该范围的最小值及最大值，以及这种最小值与最大值之间的每一个值。进一步地，当范围是指整数时，包括该范围的最小值与最大值之间的每一个整数。此外，当提供多个范围描述特征或特性时，可以合并该范围。换言之，除非另有指明，否则本文中所公开之所有范围应理解为包括其中所归入的任何及所有的子范围。

本申请技术人员研究发现：在循环使用时，传统的二次电池的倍率性能特别是高温性能会出现迅速的衰减，主要是由于：(1)在高温时，正极/电解液界面上，正极基体中的  $\text{Ni}^{4+}$ 、 $\text{Li}^+$  等离子与电解液反应，导致界面阻抗和循环 DCR(直流内阻)增加、以及容量的衰减；(2) 正极/电解液界面的副反应产生的 HF 进一步腐蚀界面，导致表面 Ni/Co/Mn 等过渡金属的溶出，引起表层晶格重构，对正极材料的结构和电化学性能产生不利影响。

相关技术中常通过对正极材料进行表面包覆来改善电池正极/电解液界面的稳定性，通常借助金属氧化物来包覆，例如采用惰性的纳米无机氧化物（如氧化铝、氧化镁、氧化钛和氧化锌等）对材料进行固相法包覆。然而，相关技术的包覆方法存在以下不足：(1) 形成的包覆层通常呈点状或岛状形态分布，界面厚度不均一旦覆盖不完整，在高温使用时电池的电化学性能不佳；(2) 常规的固相法工艺的纳米氧化物包覆层结构松散，容易与 HF 反应，形成新的暴露界面，导致过渡金属的溶出，引起界面持续发生结构的劣化和性能的衰减，从而降低材料的高温存储性能和倍率性能。

相关技术尝试将三元前驱体与磷酸盐混合后低温包覆，以提升材料的循环稳定性，得到的产品具有较低的残碱，但产品的倍率性能没有得到提升，且对于更长循环或高温下的容量衰减情况也仍需要进一步优化。

本申请的技术人员在通过大量创造的实验探索后，获得本申请中的技术方案。

本申请的一实施方式提供了一种复合正极材料，包括正极基体及设于正极基体表面的包覆层。包覆层包括依次设于正极基体表面的亚表层和表层。亚表层位于正极基体与表层之间。亚表层的组分包括含磷电解质，表层的组分包括含硼电解质；

含磷电解质的组成满足： $\text{Li}_{a1}\text{X}_{1b1}\text{PO}_4$ ； $0 < a1 \leq 5$ ， $0 \leq b1 \leq 5$ ；

含硼电解质的组成满足： $\text{Li}_{a2}\text{X}_{2b2}\text{B}_{r1}\text{O}_3$ ； $0 \leq a2 \leq 3$ ， $0 \leq b2 \leq 3$ ， $0 < r1 \leq 5$ 。

其中，X1 和 X2 分别独立地选自 Ni、Co、Mn、Al、Y、Zr、Sr、La、Ti、Mg、Zn、Fe、Nb、Ge 和 Ce 中的一种或多种。

上述复合正极材料实施例中，靠近正极基体的亚表层的组分主要包括结构致密的含磷电解质。含磷电解质结构致密、且锂离子和电子电导率高（ $\geq 10^{-4}\text{cm/S}$ ），能够更好的隔绝正极与电解液接触，抑制界面反应和降低 DCR，且具有一定的电化学活性，在首圈循环过程中能够脱出  $\text{Li}^+$  离子交换，在一定程度上增加了首圈放电容量。在应用时，含硼电解质中的部分硼化物以熔融形态填充到进入到晶界空隙中，可进一步阻止复合正极材料应用时在长循环和大倍率下形成晶界裂纹，且能形成丰富的 O-B-P 键结构，类似于“蛛网状”起到锚定的作用，可进一步增强包覆层的结构稳定性和机械强度，同时增加了包覆层的锂离子和电子电导率，从而在提升电池的高温存储性能的同时提升其倍率性能。

在一些实施例中，b1 为 0，含磷电解质为  $\text{Li}_{a1}\text{PO}_4$ 。在一些实施例中，b2 为 0，含硼电解质为  $\text{Li}_{a2}\text{BO}_3$ 。

在其中一些实施例中，b1 和 b2 不同时为 0。

在其中一些实施例中， $0 < a1 \leq 3$ ；可选的， $1 \leq a1 \leq 1.1$ ；更具体的， $a1=1$ 。

在其中一些实施例中， $a1+(b1 \times m)=3$ ，其中 m 为 X1 的氧化数。

在其中一些实施例中， $0 \leq a2 \leq 3$ ；可选的， $1 \leq a2 \leq 3$ ；更具体的， $a2=3$ 。

在其中一些实施例中， $a2+(b2 \times n)+(r1 \times 3)=6$ ，其中 n 为 X2 的氧化数。在其中一些实施例中，a2 为 0。

在其中一些实施例中， $0.8 \leq r1 \leq 1$ ；更具体的， $r1=1$ 。

在其中一些实施例中，在包覆层中，亚表层和表层通过形成 O-B-P 键连接。

在亚表层和表层的接触界面通过形成 O-B-P 键复合连接，大量的 O-B-P 键形成类似于“蛛网状”的网状结构，该网状结构主要位于亚表层和表层之间。

在其中一些实施例中，包覆层的厚度为 5 nm ~200nm。

通过调控包覆层的厚度，可进一步提高包覆效果和稳定性，进而提高电池的电化学性能。

若包覆层较薄，隔绝正极/电解液界面反应的功能不足，而若包覆层厚度过厚，可能导致正极材料出现相界面的不稳定现象，不利于正极材料的电化学性能发挥出最优效果。

可选地，包覆层的厚度为 5nm~160nm、5nm~80nm、5 nm ~50 nm 或 5nm~30nm。包覆层的厚度可取 5 nm ~200nm 中的每一个值，该范围视为连续，且包括该范围的端点。例如

包覆层的厚度可以为但不限于：5 nm、10 nm、30 nm、50nm、80nm、120nm、140 nm、160nm、180 nm 或 200 nm。

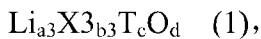
在其中一些实施例中，包覆层与正极基体的质量比为(0.001~0.5) :1，即可取(0.001~0.5) :1 中的每一个值，该范围视为连续，包括该范围的端点。例如包覆层与正极基体的质量比可以为但不限于 0.001:1、0.005:1、0.02:1、0.05:1、0.1:1、0.2:1、0.5:1 中任意数值或属于其中任意两个数值组成的范围。

在一些实施例中，包覆层与正极基体的质量比为 (0.001~0.2) :1、(0.001~0.1) :1、(0.005~0.5) :1、(0.005~0.2) :1、(0.005~0.1) :1、(0.02~0.5) :1、(0.02~0.2) :1、(0.02~0.1) :1、(0.05~0.5) :1、(0.05~0.2) :1 或 (0.05~0.1) :1。

在其中一些实施例中，在包覆层中，P 和 B 的摩尔数之比为 1:(0.01~10)，在一些实施例中为 1:(0.01~5)、1:(0.01~1)、1:(0.01~0.1) 、1:(0.1~1) 、1:(0.1~5) 或 1:(1~10) 。

在其中一些实施例中，亚表层和表层的厚度之比为 1:(0.01~10)，在一些实施例中为 1:(0.01~5)、1:(0.01~1)、1:(0.01~0.1) 、1:(0.1~1) 、1:(0.1~5) 或 1:(1~10) 。

在其中一些实施例中，包覆层的组分包括式(1)所示材料：



其中，X3 包括 Ni、Co、Mn、Al、Y、Zr、Sr、La、Ti、Mg、Zn、Fe、Nb、Ge 和 Ce 中的一种或多种，T 包括 P 和 B；

$$0 < a3 \leq 2, 0 < b3 \leq 1, 0 < c \leq 1, 3 \leq d \leq 4.$$

本申请实施例的复合正极材料中的包覆层能抑制过渡金属溶出，应用于制备电池时，能够有效稳定正极与电解液的接触界面，减少界面的腐蚀和结构破坏，减缓 DCR 增长，提升电池的高温存储和倍率性能，其中硼元素与其他物质形成的熔点较低的化合物能填充进入晶界的空隙，可进一步阻止复合正极材料应用时在长循环和大倍率下形成晶界裂纹，且 P 和 O 原子为富电子元素，而 B 原子为缺电子元素，因此形成丰富的 O-B-P 键结构，类似于“蛛网状”起到锚定的作用，可进一步增强包覆层的结构稳定性和机械强度，同时增加了包覆层的锂离子和电子电导率，从而在提升电池的高温存储性能的同时提升其倍率性能。

在其中一些实施例中，正极基体为三元正极基体，三元正极基体的化学式为  $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ ，其中， $0.95 \leq w \leq 1.05$ ， $0 < x < 1$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < x+y < 1$ ，M 包括 Mn、Al、B、Y、Zr、Sr、La、Ti、Mg、Zn、Fe、Nb、Ge、Ce 中的至少一种。在一些实施例中， $w=1$ ，三元正极基体的化学式为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ 。

可理解，本申请中的三元正极基体可以是本领域常用的各种三元正极材料，例如可以

是  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM333）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM523）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM211）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM622）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM811）、锂镍钴铝氧化物（如  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）中的至少一种。

在其中一些实施例中，正极基体的粒度为  $3\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 。

在其中一些实施例中，正极基体的粒度可以是  $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $11\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $13\mu\text{m}$ 、或  $15\mu\text{m}$  中任意数值或属于其中任意两个数值组成的范围。

本申请一实施方式提供复合正极材料的制备方法，包括如下步骤 S10~S20。

步骤 S10、将正极基体与磷酸盐混合进行第一次烧结处理，制备正极材料预制体。

步骤 S20、将正极材料预制体与硼化物混合进行第二次烧结处理，制备复合正极材料。

上述制备方法的实施例中，先将正极基体与磷酸盐混合进行第一次烧结处理，以在正极基体表面形成结构致密、且锂离子和电子电导率高（ $\geq 10^{-4}\text{cm/S}$ ）的含磷电解质层，能够更好的隔绝正极与电解液接触，抑制界面反应和降低 DCR，且具有一定的电化学活性，在首圈循环过程中能够脱出  $\text{Li}^+$  离子交换，在一定程度上增加了首圈放电容量，进一步将正极材料预制物与硼化物进行第二次烧结处理，形成含硼电解质，含硼电解质中的部分硼化物以熔融形态填充到进入到晶界空隙中，可进一步阻止复合正极材料应用时在长循环和大倍率下形成晶界裂纹，更为重要的是，能与含磷电解质层形成丰富的 O-B-P 键结构，类似于“蛛网状”起到锚定的作用，可进一步增强包覆层的结构稳定性和机械强度，同时增加了包覆层的锂离子和电子电导率，从而在提升电池的高温存储性能的同时提升其倍率性能。

在其中一些实施例中，步骤 S10 中正极基体与磷酸盐混合可以采用液相法，也可以采用固相法混合。其中，液相法一般采用共沉淀的方法实现磷酸盐在基体材料的包覆；固相法则直接将基体材料与磷酸盐粉末材料混合均匀后进行烧结即可。进一步地，步骤 S10 中，将正极基体、磷酸盐及含 X1 的氧化物混合，然后进行第一次烧结。可选地，含 X1 的氧化物的用量可根据含磷电解质的组成调节。

在其中一些实施例中，步骤 S20 中将正极材料预制物与硼化物混合的混合方式采用固相法混合，即直接将正极材料预制物与硼化物混合均匀进行烧结。进一步地，步骤 S20 中，将正极材料预制物、硼化物及含 X2 的氧化物混合，然后进行第一次烧结。可选地，含 X2 的氧化物的用量可根据含硼电解质的组成调节。

在其中一些实施例中，第一次烧结处理的温度为  $200^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ ，时间为  $5\text{h} \sim 30\text{h}$ 。

在其中一些实施例中，第二次烧结处理的温度为 200°C~800°C，时间为 5 h~30 h。

上述烧结处理的温度的非限制性举例可以是 200°C、300°C、400°C、500°C、600°C、700°C 或 800°C 等。

具体地，上述烧结处理的时间的非限制性举例可以是，可以是 5 h、10 h、15 h、20 h、25 h 或 30 h 等。

在其中一些实施例中，上述正极基体、磷酸盐和硼化物的质量比为 1: (0.0005~0.5): (0.0005~0.5)。

通过调节上述原料的质量比，以调控形成的包覆层的厚度及均匀性。

在其中一些实施例中，上述磷酸盐包括磷酸镍、磷酸钴、磷酸锰、磷酸锂、磷酸铝、磷酸锆、磷酸钛、磷酸钪、磷酸铈、磷酸钨、磷酸镧、磷酸二氢铵及磷酸氢二铵中的至少一种中的至少一种。

在其中一些实施例中，上述硼化物包括硼酸、氧化硼、硼酸锂及硼氢化钠中的至少一种。

在一些实施例中，磷酸盐和/或硼化物中可不含锂，亚表层的含磷电解质和/或表层的含硼电解质中的锂可以仅来自正极基体。在另一些实施例中，磷酸盐和/或硼化物中可含有锂，即亚表层的含磷电解质中的锂中的一部分来自正极基体，另一部分来自磷酸盐和/或硼化物。

在其中一些实施例中，步骤 S10 中，在第一烧结处理后，还包括对正极材料预制品进行粉碎处理的步骤。

在其中一些实施例中，步骤 S10 和/或步骤 S20 中，第一烧结处理和/或第二烧结处理在含氧气氛中进行。

含氧气氛可以是空气或氧气。

上述制备方法工艺简单，易于进行规模化生产。

在本申请中，上述正极基体按照本领域技术人员熟知的常规方法制备即可。示例性地，正极基体为三元正极基体时，可按照下述方法制备得到：

将镍盐、钴盐和含 M 的盐溶解在去离子水混合均匀后形成盐溶液，在氮气气氛保护和搅拌下，将碱液引入到盐溶液中进行沉淀，通过氨水控制底液的 pH 在 10.0~12.0，沉淀完成后用去离子水洗涤后得到三元氢氧化物前驱体，然后将三元氢氧化物前驱体烧结得到三元正极基体。M 包括 Mn、Al、B、Y、Zr、Sr、La、Ti、Mg、Zn、Fe、Nb、Ge、Ce 中的至少一种。

上述三元氢氧化物前驱体的化学式满足： $Ni_{x1}Co_{y1}M_{(1-x1-y1)}(OH)_2$ ，其中  $0 < x1 < 1$ ， $0 < y1$

$<1, 0 < x_1 + y_1 < 1$ 。

可理解, 上述镍盐、钴盐和含 M 的盐的添加量满足三元氢氧化物前驱体的化学式中的计量关系。

上述盐溶液的浓度为 0.1 mol/L ~10mol/L, 碱溶液的浓度为 0.1 mol/L ~10mol/L, 沉淀的温度为 20°C~100°C, 时间为 0.5h~30h。

具体地, 上述盐溶液和碱溶液的浓度可以独立地选自: 0.1 mol/L、1 mol/L、2 mol/L、3 mol/L、4 mol/L、6 mol/L、8mol/L 或 10 mol/L。

具体地, 沉淀的反应温度可以是 20°C、30°C、40°C、50°C、60°C、70°C、80°C、90°C、95°C 或 100°C; 时间可以是 0.5 h、1h、2 h、3 h、5 h、10 h、25 h、20 h、25 h、或 30 h 等。

上述数值范围内的其他点值均可选择, 在此便不再一一赘述。

在其中一些实施例中, 上述烧结后还包括鄂破和粉碎处理, 使得粉碎后得到的三元正极材料的粒度为 3 $\mu$ m ~15 $\mu$ m。

本申请一实施方式还提供一种正极片, 该正极片包括集流体及设于集流体表面的正极活性层, 正极活性层的组分包括如上所述的复合正极材料或如上述所述的复合正极材料的制备方法制得的复合正极材料。

上述正极片能提升电池的高温存储和倍率性能。

在其中一些实施例中, 上述正极活性层的组分还可以包括粘结剂、导电剂中的至少一种。

上述导电剂可以采用本领域常用的导电剂, 包括但不限于: 石墨、碳纳米管、纳米纤维、炭黑和石墨烯中的至少一种。具体地, 可选自 SP、KS-6, 乙炔黑、有支链结构的科琴黑 ECP, SFG-6, 气相生长碳纤维 VGCF, 碳纳米管 CNTs 和石墨烯及其复合导电剂中的至少一种。

上述粘结剂可以采用本领域常用的粘结剂, 例如聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、氢化丁腈橡胶、丁苯橡胶 (SBR)、聚丙烯酸 (PAA) 等。

上述集流体可采用本领域常用的集流体, 例如金属箔片或复合集流体, 例如, 作为金属箔片, 可采用铝箔, 在此不过多赘述。

本申请一实施方式进一步提供一种电池, 该电池包含如上所述的复合正极材料或如上所述的复合正极材料的制备方法制得的复合正极材料或如上所述的正极片。

该电池的高温贮存性优异, 循环倍率性能高。

上述电池还包括负极片和隔离膜, 可采用本领域常用负极片和隔离膜。

上述电池还包括电解液。可采用本领域常用负极片和隔离膜。例如，上述电池为锂离子电池时，电解液包括锂离子电解质盐及溶剂

作为示例，锂离子电解质盐选自：六氟磷酸锂（LiPF<sub>6</sub>）、四氟硼酸锂（LiBF<sub>4</sub>）、高氯酸锂（LiClO<sub>4</sub>）、六氟砷酸锂（LiAsF<sub>6</sub>）、双氟磺酰亚胺锂（LiFSI）、双三氟甲磺酰亚胺锂（LiTFSI）、三氟甲磺酸锂（LiTFS）、二氟草酸硼酸锂（LiDFOB）、二草酸硼酸锂（LiBOB）、二氟磷酸锂（LiPO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>）、二氟二草酸磷酸锂（LiDFOP）、Li(FSO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N、LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>及四氟草酸磷酸锂（LiTFOP）中的一种或几种；溶剂可选自氟代碳酸乙烯酯（FEC）、碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙基酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）。

在其中一些实施例中，上述电池是二次电池。

本申请的又一实施方式，提供一种用电装置，该用电装置包括如上所述的电池。

该用电装置的倍率性能高，续航能力强。

上述用电装置可以但不限于是、手机、笔记本电脑、电动车辆、船舶及卫星等。

下面将结合具体的实施例对本申请进行了说明，但本申请并不局限于下述实施例，应当理解，所附权利要求概括了本申请的范围，在本申请构思的引导下本领域的技术人员应意识到，对本申请的各实施例所进行的一定的改变，都将被本申请的权利要求书的精神和范围所覆盖。

## 实施例

以下实施例中的份数为质量份数。

### 实施例 1

(1)提供粒度为 3 $\mu$ m~15  $\mu$ m 的三元正极基体 LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub>( 简称为 NCM613)。

(2) 将 17.5g 磷酸锂、6.0g 的氧化镁与 2500g 的三元正极基体固相混合，于空气氛围下，600°C 烧结处理 15h，得到正极材料预制体。

采用 EDS(X 射线能谱仪)对正极材料预制体的含磷包覆层的组分进行分析，其组分含有三元基体元素 Ni、Co、Mn，以及包覆元素 P，其中 P 元素占三元正极基体的质量比为 0.2%。

采用投射电镜显微镜 TEM (Tecnai G2 F30) 对正极材料预制体的含磷包覆层的厚度进行测试，记为 T1。

(3) 正极材料预制物 2500g 与 12.5g 氧化硼、7.2g 氧化镁固相混合，于空气氛围下，300°C 烧结处理 8h，形成含硼包覆层，得到正极材料。

将正极材料置于扫描电镜下观察，电镜图如图 1 所示，可明显看到在三元材料表面有

明显的包覆层。

采用投射电镜显微镜 TEM (Tecnai G2 F30) 对正极材料的包覆层的总厚度进行测试, 记为 T, 则含硼包覆层的厚度  $T_2=T-T_1$ , 具体结果请见表 1-1 和表 1-2。

采用 EDS 对正极材料预制体的包覆层的组分进行分析, 其组分为含基体元素 Ni、Co、Mn, 以及包覆元素 P 和 B, 其中 P、B 元素占三元正极基体的质量比分别为 0.2%、0.08%。

(4) 将上述制得的正极材料制成正极片, 测试方法如下: 称取适量的实施例制得的正极材料, 组装成锂离子扣式电池, 其中正极材料:导电炭黑=90:10wt%, 溶剂为 NMP, 在 80°C 的真空烘箱中烘干 24h, 得到电池极片面密度为  $1.2\text{mg}/\text{cm}^2$ , 然后制成锂离子电池。

(5) 测试:

1、对锂离子扣式电池的高温贮存性能进行测试, 测试方法如下:

将上述锂离子扣式电池在电池满电 (4.4V) 时, 在 60°C 下存储 30 天和 60 天后分别拆开电池, 采用 DMC (碳酸二甲酯) 清洗正极极片, 晾干后刮下正极极片活性物质层, 然后将其在王水中加热 30min 溶解, 溶液采用 ICP (电感耦合等离子体光谱仪) 测试 Ni、Co、Mn 含量, 测试结果如表 2。

2、对锂离子电池的倍率性能进行测试:

将各实施例、对比例制得到的正极材料进行 25°C、45°C 循环和倍率测试, 测试方法如下:

将各正极材料组装成扣式电池, 其中正极材料:导电炭黑=90:10wt%, 溶剂为 NMP, 电池极片面密度为  $1.8\text{mg}/\text{cm}^2$ , 在 2.8-4.4V 电压和 25°C 下, 以 0.1C/0.1C 倍率充放 1 圈后, 以 0.5 C/0.1C, 0.5C/0.2C, 0.5C/0.5C, 0.5C/1C 倍率充放电后, 再以 0.5C/1C 倍率在 25°C 和 45°C 下进行循环性能测试, 循环 50 圈)。具体结果请见表 2。

实施例 2~6

实施例 2~6 与实施例 1 基本相同, 不同之处仅在于: 步骤 (2) 和(3)中烧结温度与实施例 1 不同, 以使制得的正极材料的包覆层的厚度与实施例 1 不同。

其他步骤与实施例 1 相同, 具体参数及结果请见表 1-1 和表 1-2。

实施例 7~11

实施例 7~11 与实施例 1 基本相同, 不同之处仅在于: 调整步骤 (2) 中的磷酸盐或步骤(3)中的硼化物的质量与实施例 1 不同, 以使正极基体、磷酸盐和硼化物的质量比与实施例 1 不同。

其他步骤与实施例 1 相同, 具体参数及结果请见表 1-1 和表 1-2。

实施例 12~16

实施例 12~16 与实施例 1 基本相同，不同之处仅在于：步骤（2）中的磷酸盐或步骤(3)中的硼化物与实施例 1 不同。

其他步骤与实施例 1 相同，具体参数及结果请见表 1-1 和表 1-2。

#### 对比例 1

对比例 1 与实施例 1 基本相同，不同之处仅在于：对比例 1 中步骤（3）中，将硼化物替换成同质量的步骤（2）中的磷酸盐。

其他步骤与实施例 1 相同，具体参数及结果请见表 1-1 和表 1-2。

#### 对比例 2

（1）对比例 1 与实施例 1 基本相同，不同之处仅在于：对比例 1 中步骤（1）中，将磷酸盐替换成同质量的硼化物。

其他步骤与实施例 1 相同，具体参数及结果请见表 1-1 和表 1-2。

#### 对比例 3

对比例 3 与实施例 1 基本相同，不同之处仅在于：对比例 3 中将三元正极基体先进行实施例 1 中的步骤(3)，然后进行实施例 1 中的步骤（2），即：先形成含硼包覆层，然后再形成含磷包覆层。

其他步骤与实施例 1 相同，具体参数及结果请见表 1-1 和表 1-2。

#### 对比例 4

三元正极基体不进行包覆处理。其他步骤与实施例 1 相同，具体参数及结果请见表 1-1 和表 1-2。

各实施例及对比例参数及具体结果如表 1-1 和表 1-2 所示。其中， $m_1:m_2:m_3$  为正极基体、磷酸盐和硼化物的质量比， $T_1$  为含磷包覆层的厚度， $T_2$  为含硼包覆层的厚度， $T$  为包覆层的总厚度，步骤(2)、(3)的烧结温度分别记为  $H_1$  和  $H_2$ ， $P:B$  为包覆层中 P 元素和 B 元素的摩尔数比。

表 1-1

	磷酸盐	硼化物	$m_1:m_2:m_3$	$H_1$ (°C)	$H_2$ (°C)	含磷包覆层 组分	厚度 $T_1$ (nm)
实施例 1	$Li_3PO_4$	$B_2O_3$	1:0.007:0.005	600°C	300°C	$LiMgPO_4$	12
实施例 2	$Li_3PO_4$	$B_2O_3$	1:0.007:0.005	550°C	300°C	$LiMgPO_4$	10
实施例 3	$Li_3PO_4$	$B_2O_3$	1:0.007:0.005	450°C	300°C	$LiMgPO_4$	8
实施例 4	$Li_3PO_4$	$B_2O_3$	1:0.007:0.005	600°C	250°C	$LiMgPO_4$	13
实施例 5	$Li_3PO_4$	$B_2O_3$	1:0.007:0.005	600°C	350°C	$LiMgPO_4$	12

实施例 6	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:0.007:0.005	600°C	450°C	LiMgPO <sub>4</sub>	10
实施例 7	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:0.014:0.005	600°C	300°C	LiMgPO <sub>4</sub>	20
实施例 8	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:0.042:0.005	600°C	300°C	LiMgPO <sub>4</sub>	38
实施例 9	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:0.007:0.01	600°C	300°C	LiMgPO <sub>4</sub>	65
实施例 10	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:0.007:0.03	600°C	300°C	LiMgPO <sub>4</sub>	11
实施例 11	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:0.007:0.06	600°C	300°C	LiMgPO <sub>4</sub>	10
实施例 12	AlPO <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:0.007:0.005	600°C	300°C	LiAl <sub>0.4</sub> Mg <sub>0.4</sub> PO <sub>4</sub>	13
实施例 13	LaPO <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:0.007:0.005	600°C	300°C	LiLa <sub>0.4</sub> Mg <sub>0.4</sub> PO <sub>4</sub>	11
实施例 14	SrPO <sub>4</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:0.007:0.005	600°C	300°C	LiSr <sub>0.4</sub> Mg <sub>0.4</sub> PO <sub>4</sub>	12
实施例 15	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:0.007:0.005	600°C	300°C	LiMgPO <sub>4</sub>	14
实施例 16	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	1:0.007:0.005	600°C	300°C	LiMgPO <sub>4</sub>	13
对比例 1	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:0.007:0.005	600°C	300°C	LiMgPO <sub>4</sub>	12
对比例 2	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:0.007:0.005	600°C	300°C	LiMgBO <sub>3</sub>	10
对比例 3	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Li <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	1:0.007:0.005	600°C	300°C	LiMgBO <sub>3</sub>	12
对比例 4	/	/	/	/	/	/	/

注：“/”代表不进行该步骤或不存在该结构。

表 1-2

	含硼包覆层 组分	厚度 T2 (nm)	包覆层总组分	P:B	总厚度 T(nm)
实施例 1	Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	11	Li <sub>1.55</sub> Mg <sub>0.6</sub> P <sub>0.6</sub> B <sub>0.75</sub> O <sub>4</sub>	1:1.25	23
实施例 2	Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	10	Li <sub>1.70</sub> Mg <sub>0.57</sub> P <sub>0.57</sub> B <sub>0.77</sub> O <sub>4</sub>	1:1.35	20
实施例 3	Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	8	Li <sub>1.77</sub> Mg <sub>0.55</sub> P <sub>0.55</sub> B <sub>0.76</sub> O <sub>4</sub>	1:1.38	16
实施例 4	Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	13	Li <sub>1.54</sub> Mg <sub>0.61</sub> P <sub>0.61</sub> B <sub>0.73</sub> O <sub>4</sub>	1:1.20	26
实施例 5	Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	11	Li <sub>1.41</sub> Mg <sub>0.62</sub> P <sub>0.62</sub> B <sub>0.75</sub> O <sub>4</sub>	1:1.21	23
实施例 6	Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	9	Li <sub>1.70</sub> Mg <sub>0.57</sub> P <sub>0.57</sub> B <sub>0.77</sub> O <sub>4</sub>	1:1.35	18
实施例 7	Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	11	Li <sub>1.25</sub> Mg <sub>0.72</sub> P <sub>0.72</sub> B <sub>0.57</sub> O <sub>4</sub>	1:0.79	33
实施例 8	Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	12	Li <sub>0.98</sub> Mg <sub>0.81</sub> P <sub>0.81</sub> B <sub>0.45</sub> O <sub>4</sub>	10.56	50
实施例 9	Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	11	Li <sub>0.57</sub> Mg <sub>0.89</sub> P <sub>0.89</sub> B <sub>0.4</sub> O <sub>4</sub>	1:0.45	76
实施例 10	Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	33	Li <sub>2.18</sub> Mg <sub>0.50</sub> P <sub>0.50</sub> B <sub>0.74</sub> O <sub>4</sub>	1:1.48	44
实施例 11	Li <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	59	Li <sub>2.02</sub> Mg <sub>0.49</sub> P <sub>0.49</sub> B <sub>0.85</sub> O <sub>4</sub>	1:1.73	69

实施例 12	$\text{Li}_3\text{BO}_3$	11	$\text{Li}_{1.55}\text{Al}_{0.24}\text{Mg}_{0.24}\text{P}_{0.6}\text{B}_{0.75}\text{O}_4$	1:1.25	24
实施例 13	$\text{Li}_3\text{BO}_3$	11	$\text{Li}_{1.55}\text{La}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{P}_{0.6}\text{B}_{0.75}\text{O}_4$	1:1.25	22
实施例 14	$\text{Li}_3\text{BO}_3$	11	$\text{Li}_{1.55}\text{Sr}_{0.25}\text{Mg}_{0.25}\text{P}_{0.6}\text{B}_{0.75}\text{O}_4$	1:1.25	23
实施例 15	$\text{Li}_3\text{BO}_3$	11	$\text{Li}_{1.55}\text{Mg}_{0.6}\text{P}_{0.6}\text{B}_{0.75}\text{O}_4$	1:1.25	25
实施例 16	$\text{Li}_3\text{BO}_3$	11	$\text{Li}_{1.41}\text{Mg}_{0.62}\text{P}_{0.62}\text{B}_{0.75}\text{O}_4$	1:1.21	24
对比例 1	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	10	$\text{LiMgPO}_4$	/	22
对比例 2	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	13	$\text{LiMgBO}_3$	/	23
对比例 3	$\text{Li}_3\text{PO}_4$	14	$\text{Li}_{0.95}\text{Mg}_{0.73}\text{P}_{0.68}\text{B}_{0.73}\text{O}_4$	1:1.07	26
对比例 4	/	/	/	/	/

注：“/”代表不进行该步骤或不存在该结构。

各实施例及对比例的性能测试结果如表 2 所示。

表 2

	0.5C/0.1C 放电容量 (mAh/g)	0.5C/0.2C 放电容量 (mAh/g)	0.5C/0.5C 放电容量 (mAh/g)	0.5C/1.0C 放电容量 (mAh/g)	0.5C/1C 循 环 50 圈容 量保持率 /%	4.4V 60°C 存储 60 天 (Ni+Co+Mn)溶 出总量/(ppm)
实施例 1	194.2	189.0	183.9	177.7	97.12	989
实施例 2	194.0	188.9	184.1	177.9	97.01	1055
实施例 3	193.7	188.0	183.4	177.1	96.41	1207
实施例 4	194.5	189.3	184.4	178.0	97.17	957
实施例 5	193.9	188.6	183.2	177.0	96.93	1035
实施例 6	193.8	188.2	182.8	177.1	96.99	1298
实施例 7	194.2	188.8	183.4	177.3	97.24	935
实施例 8	194.9	191.2	187.1	183.0	97.59	901
实施例 9	193.9	188.1	183.5	177.3	97.40	879
实施例 10	194.8	191.0	177.8	182.9	97.60	885
实施例 11	193.8	188.2	183.4	177.5	97.01	1204
实施例 12	194.1	188.7	183.4	177.3	97.16	985
实施例 13	193.9	188.5	183.3	177.1	97.13	1016
实施例 14	193.7	188.8	183.5	177.4	97.05	1001
实施例 15	194.3	189.1	184.2	177.9	97.09	995
实施例 16	194.2	189.5	184.4	177.8	97.08	1022
对比例 1	191.5	185.7	180.4	173.8	92.23	6812
对比例 2	191.2	185.6	180.1	173.5	92.15	6732
对比例 3	192.4	186.7	180.9	175.3	92.65	5698
对比例 4	189.6	183.5	177.3	172.1	87.98	15980

其中，实施例 10 制得的复合正极材料的透射显微镜 TEM 图如图 2 所示，能明显地看到含磷包覆层（磷酸盐包覆层）和含硼包覆层（硼酸盐包覆层）；实施例 12 制得的复合正极材料的能谱 EDS 图如图 2 所示，能谱分析结果如下表 3 所示：

表 3

Element	(keV)	Mass%	Sigma	Atom%
Al K	1.486	0.78	0.09	0.80
Mg K	4.508	0.74	0.07	0.79
Mn K	5.894	26.28	0.31	28.19
Co K	6.924	8.25	0.23	8.07
Ni K	7.471	62.24	0.60	61.06
P L	2.042	0.89	0.20	0.56
B L	2.042	0.82	0.08	0.51
Total		100.00		100.00

其中，“Element”为元素，“Mass%”为质量占比，“Atom%”为原子数占比，“Kev”代表能量，“Sigma”代表质量占比的方差。

实施例 1、实施例 2、对比例 1、对比例 2、对比例 4 中制得的电池在 45℃ 下的循环性能对比图如图 4 所示，横坐标为循环圈数（cycle number），记为 N。

由表 1~2 数据分析可知：本申请的正极材料中的包覆层能抑制过渡金属溶出，应用于制备电池时，能够有效稳定正极与电解液的接触界面，减少界面的腐蚀和结构破坏，减缓 DCR 增长，提升电池的高温存储和倍率性能，其中硼元素与其他物质形成的熔点较低的化合物能填充进入晶界的空隙，可进一步阻止复合正极材料应用时在长循环和大倍率下形成晶界裂纹，且可进一步增强包覆层的结构稳定性和机械强度，同时增加了包覆层的锂离子和电子电导率，从而在提升电池的高温存储性能的同时提升其倍率性能。

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实施例仅表达了本申请的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对申请专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本申请的保护范围。因此，本申请专利的保护范围应以所附权利要求为准。

## 权利要求

1.一种复合正极材料，其特征在于，所述复合正极材料包括正极基体及设于所述正极基体表面的包覆层；所述包覆层包括依次设于所述正极基体表面的亚表层和表层，所述亚表层的组分包括含磷电解质，所述表层的组分包括含硼电解质；

所述含磷电解质的组成满足： $\text{Li}_{a1}\text{X}_{1b1}\text{PO}_4$ ； $0 < a1 \leq 5$ ， $0 \leq b1 \leq 5$ ；

所述含硼电解质的组成满足： $\text{Li}_{a2}\text{X}_{2b2}\text{B}_{r1}\text{O}_3$ ； $0 \leq a2 \leq 3$ ， $0 \leq b2 \leq 3$ ， $0 < r1 \leq 5$ ；

其中，X1和X2分别独立地选自Ni、Co、Mn、Al、Y、Zr、Sr、La、Ti、Mg、Zn、Fe、Nb、Ge和Ce中的一种或多种。

2.如权利要求1所述的复合正极材料，其特征在于，b1和b2中仅一者为0。

3.如权利要求1或2所述的复合正极材料，其特征在于， $1 \leq a1 \leq 1.1$ ；和/或 $1 \leq a2 \leq 3$ 。

4.如权利要求1~3任一项所述的复合正极材料，其特征在于，所述包覆层满足如下(a)~(c)中至少一个条件，

(a)所述包覆层的厚度为5 nm ~200nm；

(b)所述包覆层与所述正极基体的质量比为(0.001~0.5):1；

(c)在所述包覆层中，所述亚表层和所述表层通过形成O-B-P键连接。

5.如权利要求1~4任一项所述的复合正极材料，其特征在于，在所述包覆层中，P元素和B元素的摩尔数之比为1:(0.01~10)。

6.如权利要求1~5任一项所述的复合正极材料，其特征在于，所述亚表层和所述表层的厚度之比为1:(0.01~10)。

7.如权利要求1~6任一项所述的复合正极材料，其特征在于，所述包覆层的组分包括式(1)所示材料：



其中，X3包括Ni、Co、Mn、Al、Y、Zr、Sr、La、Ti、Mg、Zn、Fe、Nb、Ge和Ce中的一种或多种，T包括P和B；

$0 < a3 \leq 2$ ， $0 < b3 \leq 1$ ， $0 < c \leq 1$ ， $3 \leq d \leq 4$ 。

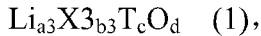
8.如权利要求1~7任一项所述的复合正极材料，其特征在于，所述正极基体满足(d)~(e)中至少一个条件，

(d)所述正极基体为三元正极基体，组分满足： $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ ，其中， $0.95 \leq w \leq 1.05$ ， $0 < x < 1$ ， $0 < y < 1$ ， $0 < x+y < 1$ ，M包括Mn、Al、B、Y、Zr、Sr、La、Ti、Mg、Zn、Fe、Nb、Ge及Ce中的至少一种；

(e) 所述正极基体的粒度为  $3\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ 。

9.一种复合正极材料，其特征在于，所述复合正极材料包括正极基体及设于所述正极基体表面的包覆层；所述包覆层包括依次设于所述正极基体表面的亚表层和表层，所述亚表层的组分包括含磷电解质，所述表层的组分包括含硼电解质；

所述包覆层的组分包括式(1)所示材料：



其中，X3 包括 Ni、Co、Mn、Al、Y、Zr、Sr、La、Ti、Mg、Zn、Fe、Nb、Ge 和 Ce 中的一种或多种，T 包括 P 和 B；

$$0 < a3 \leq 2, 0 < b3 \leq 1, 0 < c \leq 1, 3 \leq d \leq 4.$$

10.一种复合正极材料，其特征在于，所述复合正极材料包括正极基体及设于所述正极基体表面的包覆层；所述包覆层包括依次设于所述正极基体表面的亚表层和表层，所述亚表层的组分包括含磷电解质，所述表层的组分包括含硼电解质；

在所述包覆层中，所述亚表层和所述表层通过 O-B-P 键连接。

11.如权利要求 1~10 任一项所述的复合正极材料的制备方法，其特征在于，包括如下步骤：

将所述正极基体与磷酸盐混合进行第一次烧结处理，制备正极材料预制体；

将所述正极材料预制体与硼化物混合进行第二次烧结处理，制备所述复合正极材料。

12.如权利要求 11 所述的复合正极材料的制备方法，其特征在于，所述正极基体、所述磷酸盐和所述硼化物的质量比为 1: (0.0005~0.5): (0.0005~0.5)。

13.如权利要求 11~12 任一项所述的复合正极材料的制备方法，其特征在于，所述制备方法满足如下(f)~(g)中的至少一个条件：

(f)所述第一次烧结处理的温度为  $200^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ ，时间为 5 h ~30 h；

(g)所述第二次烧结处理的温度为  $200^\circ\text{C} \sim 800^\circ\text{C}$ ，时间为 5 h ~30 h。

14.如权利要求 11~13 任一项所述的复合正极材料的制备方法，其特征在于，所述制备方法满足(h)~(i)中的至少一个条件：

(h)所述磷酸盐包括磷酸镍、磷酸钴、磷酸锰、磷酸锂、磷酸铝、磷酸锆、磷酸钛、磷酸钇、磷酸铈、磷酸钨、磷酸镧、磷酸二氢铵及磷酸氢二铵中的至少一种；

(i)所述硼化物包括硼酸、氧化硼、硼酸锂及硼氢化钠中的至少一种。

15.一种正极片，其特征在于，所述正极片包括集流体及设于所述集流体表面的正极活性层，所述正极活性层的组分包括如权利要求 1~10 任一项所述的复合正极材料。

16.一种电池，其特征在于，所述电池包含如权利要求 1~10 任一项所述的复合正极材

料或如权利要求 15 所述的正极片。

17.一种用电装置，其特征在于，所述用电装置包括如权利要求 16 所述的电池。

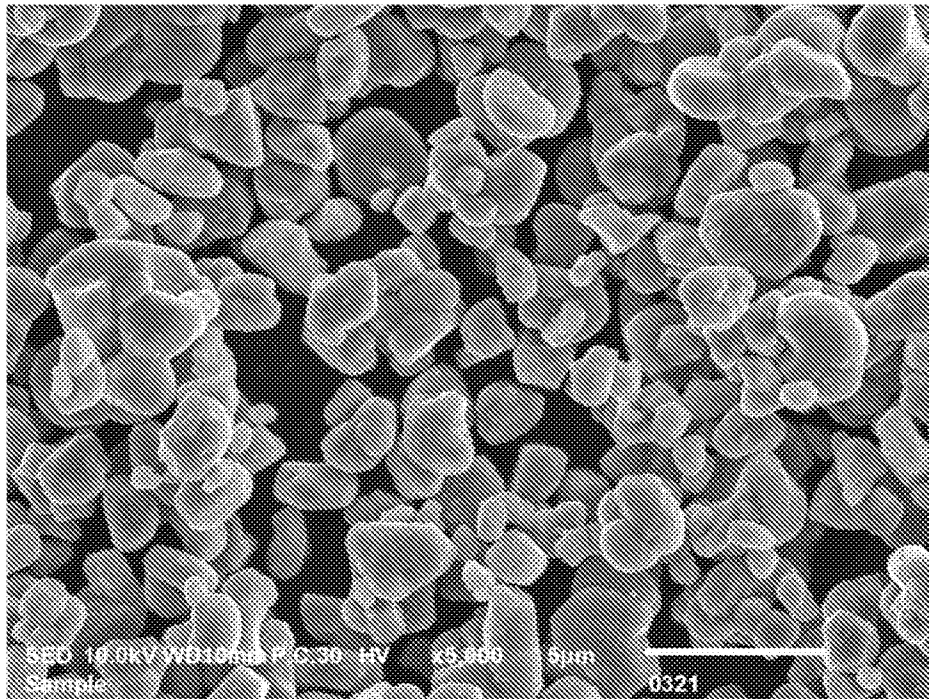


图 1

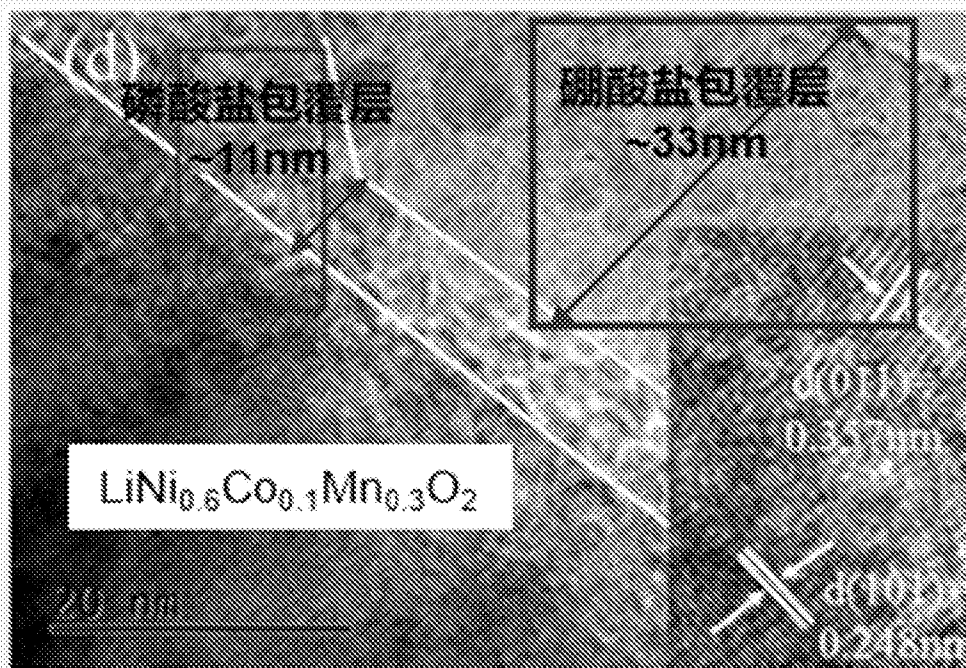


图 2

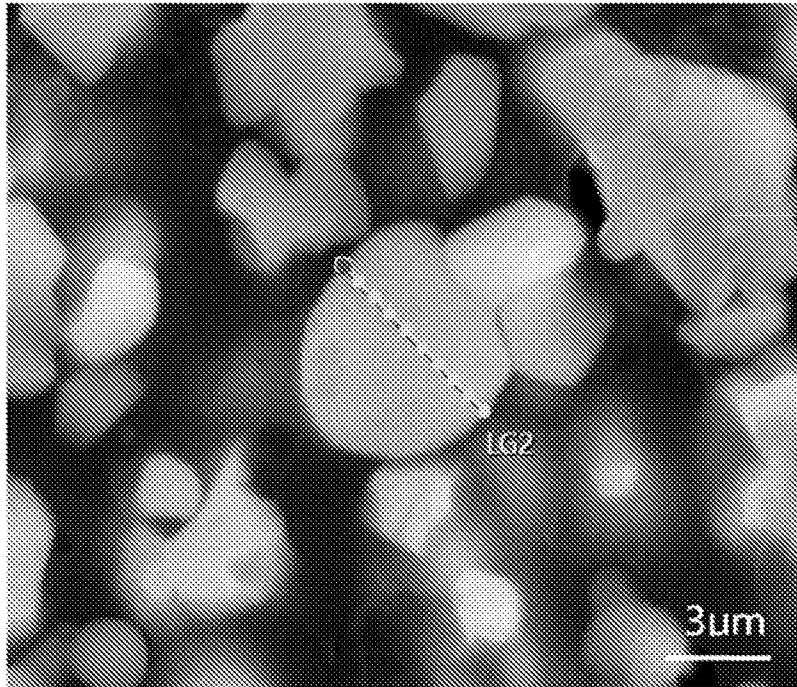


图 3

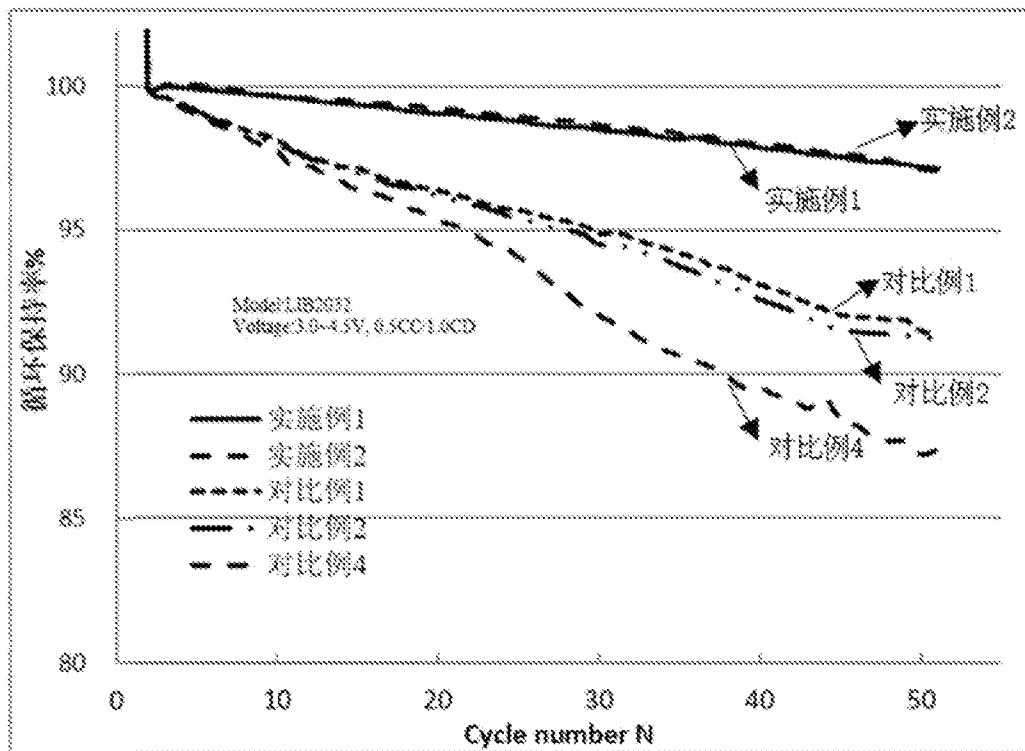


图 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/115479

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 10/0525(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)		
IPC: H01M4/-, H01M10/-		
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, CNABS, ENTXT, DWPI, CNKI, ISI-web of science, STN: 天津巴莫科技, 吕菲, 陈德贤, 徐宁, 吴孟涛, 正极 or 阳极 or 极片, 包覆 or 涂层 or 核壳 or 芯壳, 二次 or (第一 p 第二) or (内包 p 外包) or (表层 p 亚表层), 磷酸, 硼酸 or 硼酸盐 or 硼酸锂 or 氧化硼 or 硼氢化钠, 电解质, 三元, 磷 s (包覆 or 涂层 or 内包 or 内层 or 内壳 or 亚表), 硼 s (包覆 or 涂层 or 外包 or 外层 or 外壳 or 表层), 双层 or 多层 or 二层, electrode, electrolyte, coating or layer, positive, phosphorus, boron, battery, surface, subsurface		
<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 116093324 A (TIANJIN B&M SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 May 2023 (2023-05-09) description, paragraphs [0005]-[0122]	1-17
X	CN 115117299 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 27 September 2022 (2022-09-27) description, paragraphs [0004]-[0048]	1-17
X	CN 113707859 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 November 2021 (2021-11-26) description, paragraphs [0012]-[0059]	1-17
X	CN 114678500 A (BEIJING WELION NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 28 June 2022 (2022-06-28) description, paragraphs [0007]-[0035]	1-17
<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>“D” document cited by the applicant in the international application</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		Date of mailing of the international search report
30 November 2023		06 December 2023
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		
		Telephone No.



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

International application No. <b>PCT/CN2023/115479</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	116093324	A	09 May 2023	None	
-----					
CN	115117299	A	27 September 2022	None	
-----					
CN	113707859	A	26 November 2021	None	
-----					
CN	114678500	A	28 June 2022	None	
-----					
EP	3968430	A1	16 March 2022	EP	3968430 A4 06 July 2022
				EP	3968430 B1 04 October 2023
				WO	2021189424 A1 30 September 2021
				KR	20220092558 A 01 July 2022
				US	2022102724 A1 31 March 2022
				JP	2023503688 A 31 January 2023
-----					

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/131(2010.01)i; H01M 10/0525(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. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC: H01M4/-, H01M10/-</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>CNTEXT,CNABS,ENTXT,DWPI,CNKI,ISI-web of science,STN: 天津巴莫科技, 吕菲, 陈德贤, 徐宁, 吴孟涛, 正极 or 阳极 or 极片, 包覆 or 涂层 or 核壳 or 芯壳, 二次 or (第一 p 第二) or (内包 p 外包) or (表层 p 亚表层), 磷酸, 硼酸 or 硼酸盐 or 硼酸锂 or 氧化硼 or 硼氢化钠, 电解质, 三元, 磷 s (包覆 or 涂层 or 内包 or 内层 or 内壳 or 亚表), 硼 s (包覆 or 涂层 or 外包 or 外层 or 外壳 or 表层), 双层 or 多层 or 二层, electrode, electrolyte, coating or layer, positive, phosphorus, boron, battery, surface, subsurface</p>																				
<p>C. 相关文件</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 116093324 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2023年5月9日 (2023 - 05 - 09) 说明书第[0005]-[0122]段</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 115117299 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2022年9月27日 (2022 - 09 - 27) 说明书第[0004]-[0048]段</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 113707859 A (蜂巢能源科技有限公司) 2021年11月26日 (2021 - 11 - 26) 说明书第[0012]-[0059]段</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 114678500 A (北京卫蓝新能源科技有限公司) 2022年6月28日 (2022 - 06 - 28) 说明书第[0007]-[0035]段</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>EP 3968430 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO. LTD.) 2022年3月16日 (2022 - 03 - 16) 说明书全文</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table> <p><input 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:          “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          “&amp;” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 116093324 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2023年5月9日 (2023 - 05 - 09) 说明书第[0005]-[0122]段	1-17	X	CN 115117299 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2022年9月27日 (2022 - 09 - 27) 说明书第[0004]-[0048]段	1-17	X	CN 113707859 A (蜂巢能源科技有限公司) 2021年11月26日 (2021 - 11 - 26) 说明书第[0012]-[0059]段	1-17	X	CN 114678500 A (北京卫蓝新能源科技有限公司) 2022年6月28日 (2022 - 06 - 28) 说明书第[0007]-[0035]段	1-17	A	EP 3968430 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO. LTD.) 2022年3月16日 (2022 - 03 - 16) 说明书全文	1-17
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
PX	CN 116093324 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2023年5月9日 (2023 - 05 - 09) 说明书第[0005]-[0122]段	1-17																		
X	CN 115117299 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2022年9月27日 (2022 - 09 - 27) 说明书第[0004]-[0048]段	1-17																		
X	CN 113707859 A (蜂巢能源科技有限公司) 2021年11月26日 (2021 - 11 - 26) 说明书第[0012]-[0059]段	1-17																		
X	CN 114678500 A (北京卫蓝新能源科技有限公司) 2022年6月28日 (2022 - 06 - 28) 说明书第[0007]-[0035]段	1-17																		
A	EP 3968430 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO. LTD.) 2022年3月16日 (2022 - 03 - 16) 说明书全文	1-17																		
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2023年11月30日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年12月6日</p>																			
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p>	<p>授权官员</p> <p>朱莹</p> <p>电话号码 (+86) 010-53962199</p>																			

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/115479

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	116093324	A	2023年5月9日	无	
CN	115117299	A	2022年9月27日	无	
CN	113707859	A	2021年11月26日	无	
CN	114678500	A	2022年6月28日	无	
EP	3968430	A1	2022年3月16日	EP	3968430 A4 2022年7月6日
				EP	3968430 B1 2023年10月4日
				WO	2021189424 A1 2021年9月30日
				KR	20220092558 A 2022年7月1日
				US	2022102724 A1 2022年3月31日
				JP	2023503688 A 2023年1月31日