

(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4月18日 (18.04.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/078414 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 10/42 (2006.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/13 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/123383

(22) 国际申请日: 2023年10月8日 (08.10.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202211225960.9 2022年10月9日 (09.10.2022) CN

(71) 申请人: 深圳市德方创域新能源科技有限公司 (SHENZHEN DYNANONIC INNOVAZONE NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省深圳市南山区桃源街道福光社区留仙大道3370号南山智园崇文园区1号楼1101, Guangdong 518000 (CN)。曲靖德方创界新能源科技有限公司 (QUJING DYNANONIC INNOVAZONE NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国云南省曲靖市沾益县花山街道兴源社区, Yunnan 655000 (CN)。佛山市德方创界新能源科技有限公司 (FOSHAN DYNANONIC INNOVAZONE NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国

广东省佛山市高明区明城镇桥头路36号, Guangdong 528000 (CN)。

(72) 发明人: 钟泽钦 (ZHONG, Zeqin); 中国广东省深圳市南山区桃源街道福光社区留仙大道3370号南山智园崇文园区1号楼1101, Guangdong 518000 (CN)。万远鑫 (WAN, Yuanxin); 中国广东省深圳市南山区桃源街道福光社区留仙大道3370号南山智园崇文园区1号楼1101, Guangdong 518000 (CN)。孔令涌 (KONG, Lingyong); 中国广东省深圳市南山区桃源街道福光社区留仙大道3370号南山智园崇文园区1号楼1101, Guangdong 518000 (CN)。

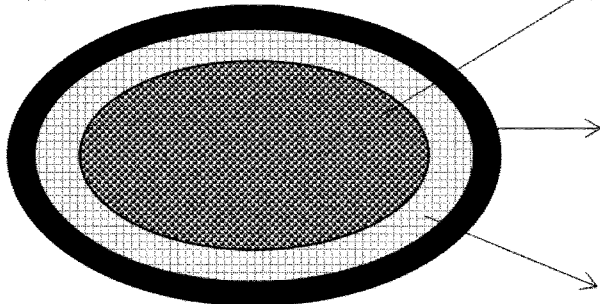
(74) 代理人: 深圳中一联合知识产权代理有限公司 (SHENZHEN ZHONGYI UNION INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.); 中国广东省深圳市福田区莲花街道紫荆社区深南大道6008号深圳特区报业大厦33层, Guangdong 518034 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,

(54) Title: LITHIUM REPLENISHING ADDITIVE FOR POSITIVE ELECTRODE AND PREPARATION METHOD THEREFOR, LITHIUM-RICH POSITIVE ELECTRODE, AND SECONDARY BATTERY

(54) 发明名称: 正极补锂添加剂及其制备方法、富锂正极、二次电池

图 2



(57) Abstract: A lithium replenishing additive for a positive electrode and a preparation method therefor, a lithium-rich positive electrode, and a secondary battery, which belong to the technical field of materials. The lithium replenishing additive for a positive electrode comprises: a lithium-rich iron-based material and a passivation material which is combined on the outer surface of the lithium-rich iron-based material in situ, wherein the chemical formula of the passivation material is $aLi_2OFe_xO_y$, where $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 4$, $0.0001 \leq a \leq 0.01$, and $0.0001 \leq b \leq 0.01$. The lithium-rich iron-based system in the lithium replenishing additive for a positive electrode has a relatively good lithium replenishing effect on a positive electrode material, and can compensate for the loss of lithium ions during the charging and discharging cycles of the material in a timely manner; in addition, the passivation material can effectively prevent the interface from reacting with ambient water and carbon dioxide to form excessive residual alkalis, improve the moisture resistance and processability of the lithium replenishing material, enhance the cycling performance of the positive electrode material, and improve the cycling performance and service life of a battery.

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))。

(57) 摘要: 一种正极补锂添加剂及其制备方法, 一种富锂正极, 一种二次电池, 属于材料技术领域。其中, 正极补锂添加剂包括: 富锂铁系材料和原位结合在所述富锂铁系材料外表面的钝化材料; 所述钝化材料的化学式为 $a\text{Li}_2\text{O} \cdot b\text{Fe}_x\text{O}_y$, 其中, $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 4$, $0.0001 \leq a \leq 0.01$, $0.0001 \leq b \leq 0.01$ 。该正极补锂添加剂中富锂铁系内对正极材料有较好的补锂效果, 能够及时补充材料在充放电循环过程中锂离子的损耗; 另外, 钝化材料能够有效防止界面与环境中水和二氧化碳反应导致形成过多的残碱, 改善补锂材料的耐湿和加工性能, 提高正极材料的循环性能, 提高电池循环性能及使用寿命。

正极补锂添加剂及其制备方法、富锂正极、二次电池

本申请要求于 2022 年 10 月 09 日在中国专利局提交的、申请号为 202211225960.9、发明名称为“正极补锂添加剂及其制备方法、富锂正极、二次电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

5 技术领域

本申请涉及材料技术领域，尤其涉及一种正极补锂添加剂及其制备方法，一种富锂正极，一种二次电池。

背景技术

锂离子电池因为具有工作电压高、循环寿命长、能量密度大、无记忆效应等优势，自 1991 年投入市场后，迅速实现了在移动通讯、笔记本电脑等领域的广泛应用。锂离子电池的能量密度和循环寿命与其首次库伦效率和负极固体电解质界面(SEI)膜的形成密切相关，在锂离子电池的首次充电过程中，负极表面形成的 SEI 膜会将大量的活性锂转化成碳酸锂、氟化锂和烷基锂，从而造成富锂正极的锂损失。在使用石墨作为负极的锂离子电池体系中，首次充电会消耗约 10% 的锂源；当采用高比容量的负极材料，例如合金类(硅、锡等)、氧化物类(氧化硅、氧化锡等)和无定形碳等作为负极时，正极锂源的消耗将加剧。

传统技术中，通过在富锂正极中添加补锂材料，能够有效补偿锂电池的首次不可逆容量损失。然而，在研究和实际应用中发现，传统的正极补锂添加剂存在表面结构稳定性差、残碱值较高的缺点，导致在电池匀浆时易发生果冻现象。另外，在充放电过程中因材料相变、产生热量等因素易产生大量的气体，导致结构不稳定继而引发一系列副反应的发生。因此亟需开发加工性能好、补锂效果好的正极补锂添加剂。

技术问题

本申请实施例的目的之一在于：提供一种正极补锂添加剂及其制备方法，以及一种富锂正极，一种二次电池，旨在一定程度上解决传统正极补锂添加剂结构稳定性差，补锂效果差的问题。

5 技术解决方案

为解决上述技术问题，本申请实施例采用的技术方案是：

第一方面，提供了一种正极补锂添加剂，所述正极补锂添加剂包括：富锂铁系材料和原位结合在所述富锂铁系材料外表面的钝化材料；所述钝化材料的化学式为 $a\text{Li}_2\text{O}\cdot b\text{Fe}_x\text{O}_y$ ，其中， $1\leq x\leq 3$ ， $1\leq y\leq 4$ ， $0.0001\leq a\leq 0.01$ ， $0.0001\leq b\leq 0.01$ 。

10 第二方面，提供了一种正极补锂添加剂的制备方法，包括以下步骤：

按照富锂铁系材料中元素化学计量比，将铁源、锂源和掺杂金属源进行混合处理，得到前驱体；

对所述前驱体进行烧结处理，得到富锂铁系材料；

15 对所述富锂铁系材料进行还原处理，在所述富锂铁系材料外表面原位生成钝化材料；所述钝化材料的化学式为 $a\text{Li}_2\text{O}\cdot b\text{Fe}_x\text{O}_y$ ，其中， $1\leq x\leq 3$ ， $1\leq y\leq 4$ ， $0.0001\leq a\leq 0.01$ ， $0.0001\leq b\leq 0.01$ 。

第三方面，提供一种富锂正极，所述富锂正极包括正极活性材料和上述的正极补锂添加剂或者上述方法制备的正极补锂添加剂。

20 第四方面，提供一种二次电池，所述二次电池包括正极、负极、隔膜和电解液，其中所述正极包含有上述的富锂正极。

本申请实施例提供的正极补锂添加剂的有益效果在于：包括富锂铁系材料和结合在富锂铁系材料外表面的钝化材料，其中，钝化材料的化学式为 $a\text{Li}_2\text{O}\cdot b\text{Fe}_x\text{O}_y$ ，该钝化材料结合在富锂铁系材料外表面，不但能够有效防止富

锂铁系材料界面与环境中水和二氧化碳反应导致形成过多的残碱,进而改善补锂材料的耐湿和加工性能,提高正极补锂添加剂的结构稳定性和性能稳定性,进而提高其对正极的补锂效果,提升电池循环性能;而且该钝化材料对载流子的迁移传输影响小。钝化材料中 $0.0001 \leq a \leq 0.01$, $0.0001 \leq b \leq 0.01$, $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 4$,
5 其中,若 a、b 取值过大,则还原强度过高,导致活性成分降低,影响 Li 有效利用率发挥;若 a、b 取值过低,则形成的致密层有限,保护作用减弱;而若 x/y 比值越高,说明 Fe 被还原的越多,在富锂铁系材料外表面结合的钝化材料越多。另外,正极补锂添加剂中富锂铁系内对正极材料有较好的补锂效果,能够及时补充材料在充放电循环过程中锂离子的损耗,从而提高正极材料的循环
10 性能,提高电池使用寿命。

本申请实施例提供的正极补锂添加剂的制备方法的有益效果在于:将铁源、锂源和掺杂金属源按富锂铁系材料中元素化学计量比混合后,通过烧结处理,即可得到富锂铁系材料。然后,对富锂铁系材料进行还原处理,通过将部分富锂铁系材料还原成铁和锂的氧化物,便可在富锂铁系材料外表面原位生成
15 致密的钝化材料,该钝化材料的化学式为 $a\text{Li}_2\text{O} \cdot b\text{Fe}_x\text{O}_y$,其中, $1 \leq x \leq 3$, $1 \leq y \leq 4$, $0.0001 \leq a \leq 0.01$, $0.0001 \leq b \leq 0.01$ 。制备方法工艺简单,且在富锂铁系材料界面原位形成钝化材料,能够有效防止界面与环境中水和二氧化碳反应导致形成过多的残碱,进而改善补锂材料的耐湿和加工性能,提升电池循环性能。

本申请实施例提供的富锂正极的有益效果在于:由于包括正极活性材料和
20 上述的正极补锂添加剂,该正极补锂添加剂结构稳定性好,补锂效果好,导电性好,掺杂在正极活性材料中,能够有效补充电池工作过程中正极的锂损耗,且补锂效果持久。因而,富锂正极循环稳定好,且能量密度高。

本申请实施例提供的二次电池的有益效果在于:包括正极、负极、隔膜和

电解液，由于正极包含有上述的富锂正极，该富锂正极具有循环稳定好，且能量密度高等特性，因而提高了二次电池的循环性能和使用寿命。

附图说明

为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案，下面将对实施例或示范性
5 技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例，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它的附图。

图 1 是本申请实施例提供的正极补锂添加剂的制备方法的流程示意图；

图 2 是本申请实施例提供的一种正极补锂添加剂的结构示意图，其中附图标记
10 为：1—富锂铁系材料，2—钝化层，3—导电层。

本发明的实施方式

为了使本申请要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合实施例，对本申请进行详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

15 本申请中，术语“和/或”，描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A 和/或 B，可以表示：单独存在 A，同时存在 A 和 B，单独存在 B 的情况。其中 A，B 可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

本申请中，“至少一个”是指一个或者多个，“多个”是指两个或两个以上。
20 “以下至少一项(个)”或其类似表达，是指的这些项中的任意组合，包括单项(个)或复数项(个)的任意组合。例如，“a，b 或 c 中的至少一项(个)”，或，“a，b 和 c 中的至少一项(个)”，均可以表示：a，b，c，a-b（即 a 和 b），a-c，b-c，或 a-b-c，其中 a，b，c 分别可以是单个，也可以是多个。

应理解，在本申请的各种实施例中，上述各过程的序号的大小并不意味着执行顺序的先后，部分或全部步骤可以并行执行或先后执行，各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定，而不对本申请实施例的实施过程构成任何限定。

5 在本申请实施例中使用的术语是仅仅出于描述特定实施例的目的，而非旨在限制本申请。在本申请实施例和所附权利要求书中所使用的单数形式的“一种”和“该”也旨在包括多数形式，除非上下文清楚地表示其他含义。

 本申请说明书实施例中所提到的相关成分的重量不仅仅可以指代各组分的具体含量，也可以表示各组分间重量的比例关系，因此，只要是按照本申请说明书实施例相关组分的含量按比例放大或缩小均在本申请说明书实施例公开的范围之内。具体地，本申请说明书实施例中的质量可以是 μg 、 mg 、 g 、 kg 等化工领域公知的质量单位。

 本申请实施例第一方面提供一种正极补锂添加剂，该正极补锂添加剂包括：富锂铁系材料 1 和原位结合在富锂铁系材料 1 外表面的钝化材料；钝化材
15 料的化学式为 $a\text{Li}_2\text{O}\cdot b\text{Fe}_x\text{O}_y$ ，其中， $1\leq x\leq 3$ ， $1\leq y\leq 4$ ， $0.0001\leq a\leq 0.01$ ， $0.0001\leq b\leq 0.01$ 。

 本申请实施例第一方面提供的正极补锂添加剂，包括富锂铁系材料 1 和结合在富锂铁系材料 1 外表面的钝化材料，其中，钝化材料的化学式为 $a\text{Li}_2\text{O}\cdot b\text{Fe}_x\text{O}_y$ ，该钝化材料结合在富锂铁系材料 1 外表面，不但能够有效防止
20 富锂铁系材料 1 界面与环境中水和二氧化碳反应导致形成过多的残碱，进而改善补锂材料的耐湿和加工性能，提高正极补锂添加剂的结构稳定性和性能稳定性，进而提高其对正极的补锂效果，提升电池循环性能；而且该钝化材料对载流子的迁移传输影响小。钝化材料中 $0.0001\leq a\leq 0.01$ ， $0.0001\leq b\leq 0.01$ ， $1\leq x\leq 3$ ，

1≤y≤4, 其中, 若 a、b 取值过大, 则还原强度过高, 导致活性成分降低, 影响 Li 有效利用率发挥; 若 a、b 取值过低, 则形成的致密层有限, 保护作用减弱; 而若 x/y 比值越高, 说明 Fe 被还原的越多, 在富锂铁系材料 1 外表面结合的钝化材料越多。另外, 正极补锂添加剂中富锂铁系内对正极材料有较好的补锂效果, 能够及时补充材料在充放电循环过程中锂离子的损耗, 从而提高正极材料的循环性能, 提高电池使用寿命。

在一些实施例中, 富锂铁系材料 1 的化学式为 $\text{Li}_c\text{Fe}_d\text{M}_e\text{O}_f$, 其中, M 选自 Co、Ni、Mn、V、Cu、Mo、Al、Ti、Mg、Na、Ca、Zr、Si、Zn、Cr、P 中的至少一种金属元素, $1 \leq c \leq 6$, $0 < d \leq 0.99$, $0 \leq e \leq 0.1$, $1 < f < 4$ 。其中, Fe 主要起着稳定结构作用; d 越大, Li_5FeO_4 结构占主体, 结构稳定性越好。M 掺杂金属主要作用在于改善锂离子的体相传输, 同时能够降低充电脱锂过程中释氧的氧活性。e 越大, 对锂离子的体相传输改善效果越好。c 越大, 实际应用中可脱出的锂离子越多, 使得富锂铁系材料 1 的容量越高。

在一些实施例中, 富锂铁系材料 1 的平均粒径为 100nm~50μm; 该粒径大小富锂铁系材料 1 既使其有较好的补锂效果, 而且有利于正极补锂添加剂与正极活性材料复合, 提高其补锂效果。在一些具体实施例中, 富锂铁系材料 1 的平均粒径包括但不限于 100nm~1μm、1~10μm、10~20μm、20~30μm、30~40μm、40~50μm 等。

在一些实施例中, 钝化材料中铁离子的价态比富锂铁系材料 1 中铁离子的价态低, 相对于富锂铁系材料 1, 低价态铁离子的钝化材料有更好的稳定性, 起到钝化效果, 防止富锂铁系材料 1 界面与环境中水和二氧化碳反应导致形成过多的残碱, 提高正极补锂添加剂的结构稳定性和性能稳定性。

在一些实施例中, 钝化材料可直接通过对富锂铁系材料 1 还原制得, 在这

种情况下钝化材料中铁离子的低价态为富锂铁系材料 1 中铁离子相对应的还原价态。通过调节对富锂铁系材料 1 的还原条件，可灵活调控还原生成的钝化材料的量，从而调控钝化材料在富锂铁系材料 1 表面的结合效果。既可以在富锂铁系材料 1 表面还原生成部分钝化材料，也可以使还原生成的钝化材料在富锂铁系材料 1 表面形成完整的包覆层。在另一些实施例中，含低价态铁离子的钝化材料可以与富锂铁系材料 1 直接混合并经高温反应后，直接包覆于富锂铁系材料 1 外表面。

在一些实施例中，钝化材料包覆在富锂铁系材料 1 的外表面形成钝化层 2，钝化材料在富锂铁系材料 1 外表面形成致密且均匀的包覆钝化层 2，能够更有效的防止富锂铁系材料 1 界面与环境中水和二氧化碳反应导致形成过多的残碱，更好的改善补锂材料的耐湿和加工性能，提高正极补锂添加剂的结构稳定性和性能稳定性，进而提高其对正极的补锂效果，提升电池循环性能。

在一些实施例中，钝化层 2 中，钝化材料单独形成连续致密的包覆层；钝化效果好，可显著提高正极补锂添加剂的结构稳定性和性能稳定性。

在另一些实施例中，钝化层 2 中，钝化材料掺杂于其它包覆材料中共同形成致密的包覆层。钝化层 2 中，钝化材料掺杂碳材料形成致密的包覆层。通过在钝化层 2 的钝化材料中掺杂碳材料等材料，使得钝化层 2 具有较好钝化效果的同时能够提高钝化材料的导电性能。

在一些实施例中，钝化层 2 中，低价态的铁离子的浓度沿径向由内至外呈递增趋势。可以理解，可以采用还原气氛对富锂铁系材料 1 进行还原处理，以使得富锂铁系材料 1 外表面原位形成钝化层 2。在该钝化层 2 中，钝化材料 $a\text{Li}_2\text{O}\cdot b\text{Fe}_x\text{O}_y$ 并不是均匀分布的，与还原气氛接触越充分的富锂铁系材料 1 被还原的越充分。因此，沿径向由内至外，钝化材料的含量越来越富集，即低价

态的铁离子的浓度也越来越大，钝化层 2 也越来越致密。该实施例能够确保钝化层 2 的致密性，及对材料界面的钝化效果，保证材料界面相对环境的稳定性。

5 在一些实施例中，钝化层 2 的平均厚度为 3~150nm；该厚度既能够有效避免生成残碱，维持富锂铁系材料 1 的结构稳定性和性能稳定性；又对载流子的迁移传输影响小。若钝化层 2 的平均厚度过高，则会影响富锂铁系材料 1 中活性成分及锂有效利用率的发挥；若钝化层 2 的平均厚度过低，则不利于提高富锂铁系材料 1 的结构稳定性和性能稳定性。在一些具体实施例中，钝化层 2 的平均厚度包括但不限于 3~10nm、10~15nm、15~20nm、20~25nm、25~30nm、30~40nm、40~50nm、50~80nm、80~100nm、100~120nm、120~150nm 等。

10 在一些实施例中，钝化材料的质量占富锂铁系材料 1 和钝化材料总质量的 0.01~10wt%；正极补锂添加剂中该质量百分含量的钝化材料既能够有效避免生成残碱，维持富锂铁系材料 1 的结构稳定性和性能稳定性；又对载流子的迁移传输影响小。若钝化材料含量过低，则无法起到较好的保护；若钝化材料比例过高，则整体磁性较强，无法顺利应用于后端电池。该配比既确保了正极补
15 锂添加剂的补锂效果，又能够有效维持正极补锂添加剂的结构稳定性和补锂稳定性，有利于提高正极材料及电池的循环性能。在一些具体实施例中，钝化材料的质量占富锂铁系材料 1 和钝化材料总质量的 0.01~0.1wt%、0.1~1wt%、1~3wt%、3~5wt%、5~8wt%、8~10wt%等。

20 在一些实施例中，正极补锂添加剂还包括包覆在钝化层 2 外表面的导电层 3，通过在钝化层 2 外面包覆导电层 3，提高正极补锂添加剂的导电效果。其结构示意图如附图 2 所示。

在一些实施例中，导电层 3 包括石墨烯、碳纳米管、导电碳黑、导电石墨中的至少一种；这些碳材料均有较好的导电效果，能有效提高正极补锂添加剂

的电子传输效率。

在一些实施例中，导电层 3 的平均厚度为 50~150nm；示例性的为 60~120nm，示例性的为 70~100nm，该厚度的导电层 3 能够有效提高电子传输效率。

5 在一些实施例中，正极补锂添加剂中，导电层 3 的质量百分含量为 0.5~10wt%。该质量百分含量的导电层 3 能够有效提高电子传输效率。若导电层 3 质量百分含量过高，则降低了正极补锂添加剂中富锂铁系材料 1 的含量，从而会影响补锂效果；若导电层 3 质量百分含量过低，则对正极补锂添加剂导电性能的提升效果有限。在一些具体实施例中，正极补锂添加剂中导电层 3
10 的质量百分含量包括但不限于 0.5~1wt%、1~2wt%、2~5wt%、5~8wt%、8~10wt% 等。

如附图 1 所示，本申请实施例第二方面提供一种正极补锂添加剂的制备方法，包括以下步骤：

S10. 按照富锂铁系材料 1 中元素化学计量比，将铁源、锂源和掺杂金属
15 源进行混合处理，得到前驱体；

S20. 对前驱体进行烧结处理，得到富锂铁系材料 1；

S30. 对富锂铁系材料 1 进行还原处理，在富锂铁系材料 1 外表面原位生成钝化材料；钝化材料的化学式为 $a\text{Li}_2\text{O}\cdot b\text{Fe}_x\text{O}_y$ ，其中， $1\leq x\leq 3$ ， $1\leq y\leq 4$ ， $0.0001\leq a\leq 0.01$ ， $0.0001\leq b\leq 0.01$ 。

20 本申请实施例第二方面提供的正极补锂添加剂的制备方法，将铁源、锂源和掺杂金属源按富锂铁系材料 1 中元素化学计量比混合后，通过烧结处理，即可得到富锂铁系材料 1。然后，对富锂铁系材料 1 进行还原处理，通过将部分富锂铁系材料 1 还原成铁和锂的氧化物，便可在富锂铁系材料 1 外表面原位生

成致密的钝化材料,该钝化材料的化学式为 $a\text{Li}_2\text{O}\cdot b\text{Fe}_x\text{O}_y$, 其中, $1\leq x\leq 3$, $1\leq y\leq 4$, $0.0001\leq a\leq 0.01$, $0.0001\leq b\leq 0.01$ 。本申请实施例制备方法工艺简单,且在富锂铁系材料 1 界面原位形成钝化材料,能够有效防止界面与环境中水和二氧化碳反应导致形成过多的残碱,进而改善补锂材料的耐湿和加工性能,提升电池循环性能。

在一些实施例中,上述步骤 S10 中,富锂铁系材料 1 的化学式为 $\text{Li}_c\text{Fe}_d\text{M}_e\text{O}_f$, 其中, M 选自 Co、Ni、Mn、V、Cu、Mo、Al、Ti、Mg、Na、Ca、Zr、Si、Zn、Cr、P 中的至少一种金属元素, $1\leq c\leq 6$, $0<d\leq 0.99$, $0\leq e\leq 0.1$, $1<f<4$ 。

10 在一些实施例中,锂源包括硝酸锂、碳酸锂、醋酸锂、草酸锂、硼酸锂、磷酸锂、氯化锂、氢氧化锂、过氧化锂、氧化锂中的至少一种。

在一些实施例中,铁源包括铁盐;包括但不限于氯化铁、硫酸铁、硝酸铁、磷酸铁等。

15 在一些实施例中,掺杂金属元素源包括 Co 源、Ni 源、Mn 源、V 源、Cu 源、Mo 源、Al 源、Ti 源、Mg 源、Na 源、Ca 源、Zr 源、Si 源、Zn 源、Cr 源、P 源中的至少一种。掺杂金属元素源的形式包括但不限于氯化物、硝酸盐、磷酸盐、硫酸盐等。

本申请上述实施例采用的锂源、铁源以及掺杂金属元素源,均有较好的溶解性,有利于通过液相烧结等处理方式制备富锂铁系材料 1。

20 在一些实施例中,上述步骤 S20 中,对前驱体进行烧结处理采用液相烧结处理,液相烧结过程中有液相与固相颗粒共同存在,此时烧结温度高于烧结体中低熔成分或低熔共晶的熔点低于高熔点成分的熔点。由于物质液相迁移比固相扩散要快得多,烧结体的致密化速度和最终密度均大大提高。液相烧结处理

包括条件：在氧气浓度为 0~1000ppm 的气氛中，以 100~400°C/h 的升温速率升温至温度为 350~900°C 后反应 10~20 小时。其中，升温速率、温度条件、反应时长等有效确保了铁源、锂源和掺杂金属源等各原料之间的反应，各原料组分在高温条件下烧结反应生成富锂铁系材料 1 颗粒。

5 在一些实施例中，上述步骤 S30 中，对富锂铁系材料 1 进行还原处理的条件包括：在温度为 350~900°C 的还原气氛中处理 0.1~8 小时，使富锂铁系材料 1 界面的富锂铁系材料 1 部分还原成氧化锂和氧化铁，在富锂铁酸锂界面形成致密的钝化材料，从而防止界面与环境中水和二氧化碳反应导致形成过多的残碱，进而改善补锂材料的耐湿和加工性能，提高正极补锂添加剂的稳定性，
10 高其补锂效果，提升电池循环性能。

在一些实施例中，还原气氛中包括氢气、烃类气体、醇类气体、醚类气体、醛类气体、酮类气体中的至少一种还原气体；本申请实施例采用的这些氢气或气态分子的烃类、醇类、醚类、醛类、酮类等均具有还原性能，在一定的温度和气氛条件下均能够将富锂铁系材料 1 界面的富锂铁系材料 1 部分还原成氧化
15 锂和氧化铁，在富锂铁酸锂界面形成致密的钝化材料。

在一些实施例中，还原气氛中，还原气体的体积百分含量为 0.5~60%；该还原气氛能够有效确保对富锂铁系材料 1 界面层的还原，使富锂铁系材料 1 界面的富锂铁系材料 1 部分还原成氧化锂和氧化铁，在富锂铁酸锂界面形成致密的钝化材料。若还原气体含量过高，则会导致对富锂铁系材料 1 还原比例过
20 高，降低正极补锂添加剂中补锂材料的占比，影响补锂效果。在一些具体实施例中，还原气氛中，还原气体的体积百分含量包括但不限于 0.5~10%、10~20%、20~40%、40~60% 等。

在一些实施例中，生成的钝化材料在富锂铁系材料 1 的外表面形成钝化层

2。

5 在一些实施例中，生成钝化层 2 后，还包括步骤：S40，将包括富锂铁系材料 1 和钝化材料的复合材料与导电材料混合后，进行加热处理，在复合材料表面原位生成导电层 3。本申请实施例在复合材料表面制备导电层 3 有利于提

10 高正极补锂添加剂的电导性能。

在一些实施例中，导电材料包括碳源、半碳化碳源中的至少一种。在一些具体实施例中，碳源包括有机碳源和无机碳源，其中，有机碳源包括葡萄糖、蔗糖等，也可以是其他种类的有机糖类，通过对有机碳源的热解，对钝化材料表面进行包覆形成导电碳包覆层。无机碳源包括石墨烯、导电碳纤维、碳纳米管等。在一些实施例中，碳源同时包括有机碳源和无机碳源，有机碳源热解的过程中夹杂了导电效果更好的无机碳源，从而降低了导电层 3 碳含量，提高导电效果。在一些实施例中，半碳化碳源是指通过对碳源在惰性气氛中高温处理一段时间使部分碳源碳化，在半碳化碳源表面形成羟基、羧基等活性官能团，这些活性官能团，可以与复合材料中 Fe-O 之间形成更好的键合，结合效果更

15 好，从而更好的提高正极补锂添加剂的结构稳定性。

20 在一些实施例中，导电层 3 包括石墨烯、碳纳米管、导电碳黑、导电石墨中的至少一种。

在一些实施例中，加热处理的条件包括：在温度为 300~400°C 的惰性气氛中热处理 2~6 小时；使导电材料在复合材料表面形成导电包覆层。

20 在一些实施例中，正极补锂添加剂中，富锂铁系材料 1、钝化材料和导电层 3 的质量比为 (93~99) : (0.01~1) : (0.5~8)；其中，富锂铁系材料 1 作为内核主要提供容量，比例过低则可提供的活性锂较低；比例过高则钝化不足，或者导电性不足，无法较好的完成脱锂过程；钝化材料过低则无法起到较

好的保护；比例过高则整体磁性较强，无法顺利应用于后端电池；导电层 3 比例过低则无法提供完整导电性，比例过高则占用无效的质量。正极补锂添加剂中，富锂铁系材料 1、钝化材料和导电层 3 的该配比，既确保了添加剂的补锂效果，又能够有效维持添加剂的结构稳定性和补锂稳定性，且导电效果好，
5 有利于提高正极材料及电池的循环性能。

在一些实施例中，富锂铁系材料 1 的平均粒径为 100nm~50 μ m；该粒径大小的富锂铁系材料 1 既使其有较好的补锂效果，而且有利于正极补锂添加剂与正极活性材料复合，提高其补锂效。

在一些实施例中，钝化层 2 的平均厚度为 3~150nm；该厚度既能够有效避免生成残碱，维持富锂铁系材料 1 的结构稳定性和性能稳定性；又对载流子的迁移传输影响小。
10

在一些实施例中，导电层 3 的平均厚度为 50~150nm；示例性的为 60~120nm，示例性的为 70~100nm，该厚度的导电层 3 能够有效提高电子传输效率。

15 本申请实施例第三方面提供一种富锂正极，该富锂正极包括正极活性材料和上述的正极补锂添加剂或者上述方法制备的正极补锂添加剂。

本申请实施例第三方面提供的富锂正极，由于包括正极活性材料和上述的正极补锂添加剂，该正极补锂添加剂结构稳定性好，补锂效果好，导电性好，掺杂在正极活性材料中，能够有效补充电池工作过程中正极的锂损耗，且补锂
20 效果持久。因而，富锂正极循环稳定好，且能量密度高。

在一些实施例中，正极活性材料包括但不限于锂镍钴锰、锂镍钴铝、锂镍锰、氧化钴锂、磷酸锂铁、镍钴锰铝等中的至少一种。

在一些实施例中，将富锂正极与导电剂、粘结剂等按比例混合制成正极浆

料后，涂覆在正集流体表面，辊压、干燥，得到正极片。

本申请实施例第四方面一种二次电池，该二次电池包括正极、负极、隔膜和电解液，其中正极包含有上述的富锂正极。

本申请实施例第四方面提供的二次电池，包括正极、负极、隔膜和电解液，
5 由于正极包含有上述的富锂正极，该富锂正极具有循环稳定好，且能量密度高等特性，因而提高了二次电池的循环性能和使用寿命。

在一些实施例中，二次电池的负极包括但不限于石墨、软碳（如焦炭等）、硬碳等碳素材料，或者氮化物、锡基氧化物、锡基氧化物、锡合金，以及纳米
10 负极材料等。

在一些实施例中，隔膜包括聚丙烯纤维、聚丙烯腈纤维、聚乙烯醇缩甲醛纤维、聚(乙二醇对苯二甲酸酯)、聚对苯二甲酸乙二醇酯、聚酰胺纤维、聚对
10 苯二甲酰对苯二胺中的至少一种材料。

在一些实施例中，电解液包括含 Na^+ 、 K^+ 、 NH_4^+ 中至少一种的可溶性盐的水溶液。

为使本申请上述实施细节和操作能清楚地被本领域技术人员理解，以及本
15 申请实施例正极补锂添加剂及其制备方法的进步性能显著的体现，以下通过多个实施例来举例说明上述技术方案。

实施例 1

一种正极补锂添加剂，其结构如附图 2 所示，包含富锂铁系材料 1 内核、
20 钝化层 2 和导电层 3，其中，内核的化学式为 $\text{Li}_{4.975}\text{Fe}_{0.965}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{3.98}$ ，钝化层 2 中钝化材料的化学式为 $0.0125\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.005\text{FeO}$ ($x=1$, $y=1$)，钝化层 2 的厚度为：20nm，导电层 3 的原材料选自含有羟基的半成品碳源。

其制备包括步骤：

① 制备过氧化锂：将过氧化氢/无水氢氧化锂按照摩尔比例为 1.1: 1 进行搅拌混合，反应温度为 100°C，反应时间为 30min。之后向反应器中加入定量无水乙醇。无水乙醇和过氧化氢的体积比例为 1.2；最终得到带有结晶水的过氧化锂沉淀。结晶体按照 420°C 焙烧 5h 脱出结晶水得到 Li_2O_2 ；

5 ② 按照分子式中 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$ 元素化学计量比，提供摩尔比为 0.97: 1: 2: 0.03 的用 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 、 LiNO_3 、 Li_2O_2 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 进行高速剪切混合，得到前驱体；

③ 在氮气气氛中，转入刚玉匣钵，将前驱体以 300°C/h 的速率升温至 850°C 并保温 15h，冷却后对产物进行机械破碎分级得到 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$ 含锂内核；

10 ④ 将上述 $\text{Li}_5\text{Fe}_{0.97}\text{Al}_{0.03}\text{O}_4$ 以 100°C/h 的速率升温至 500°C，通 5% H_2/N_2 并保温 5h，得到内核为 $\text{Li}_{4.975}\text{Fe}_{0.965}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{3.98}$ ，钝化层 2 为 $0.0125\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.005\text{FeO}$ 的核壳结构粉体；

⑤ 以上述粉体的 20wt% 比例称取葡萄糖，于氮气气氛中升温至 350°C 保温 5h，得到半碳化碳源，该半碳化碳源表面含有羟基；

15 ⑥ 在氮气气氛下，将上述核壳结构粉体与半碳化碳源进行融合处理，融合处理的速度为 2000rpm，融合时间为 30min；在核壳结构粉体的表面形成导电碳包覆层，得到正极补锂添加剂。

实施例 2

一种正极补锂添加剂，其结构如附图 2 所示，包含富锂铁系材料 1 内核、
20 钝化层 2 和导电层 3，其中，内核的化学式为 $\text{Li}_{4.95}\text{Fe}_{0.96}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{3.96}$ ，钝化层 2 中钝化材料的化学式为 $0.025\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.01\text{FeO}$ ，钝化层 2 的厚度为：25nm，导电层 3 的原材料选自含有羟基的半成品碳源。

其制备方法与实施例 1 的区别在于：步骤 4 中还原性气氛更改为

5%CO/N₂，其他步骤保持一致。

实施例 3

一种正极补锂添加剂，其结构如附图 2 所示，包含富锂铁系材料 1 内核、钝化层 2 和导电层 3，其中，内核的化学式为 $\text{Li}_{4.985}\text{Fe}_{0.967}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{3.988}$ ，钝化层 2 中钝化材料的化学式为 $0.0075\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.003\text{FeO}$ ，钝化层 2 的厚度为：4nm，导电层 3 的原材料选自含有羟基的半成品碳源。

其制备方法与实施例 1 的区别在于：步骤 4 中还原性气氛更改为 5%SO/N₂，其他步骤保持一致。

实施例 4

10 一种正极补锂添加剂，其结构如附图 2 所示，包含富锂铁系材料 1 内核、钝化层 2 和导电层 3，其中，内核的化学式为 $\text{Li}_{4.99}\text{Fe}_{0.966}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{3.989}$ ，钝化层 2 中钝化材料的化学式为 $0.01\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.004\text{FeO}$ ，钝化层 2 的厚度为：8nm，导电层 3 的原材料选自含有羟基的半成品碳源。

其制备方法与实施例 1 的区别在于：步骤 4 中还原性气氛更改为 15 5%H₂S/N₂，其他步骤保持一致。

实施例 5

一种正极补锂添加剂，其结构如附图 2 所示，包含富锂铁系材料 1 内核、钝化层 2 和导电层 3，其中，内核的化学式为 $\text{Li}_{4.9625}\text{Fe}_{0.9325}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{3.925}$ ，钝化层 2 中钝化材料的化学式为 $0.0375\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.015\text{FeO}$ ，钝化层 2 的厚度为：35nm，导电层 3 的原材料选自含有羟基的半成品碳源。

其制备方法与实施例 1 的区别在于：步骤 4 中还原性气氛更改为 5%C₂H₂/N₂，其他步骤保持一致。

实施例 6

一种正极补锂添加剂，包含富锂铁系材料 1 内核、钝化层 2 和导电层 3，其中，内核的化学式为 $\text{Li}_{4.975}\text{Fe}_{0.965}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{3.98}$ ，钝化层 2 中钝化材料的化学式为 $0.0125\text{Li}_2\text{O}\cdot 0.005\text{FeO}$ ，钝化层 2 的厚度为：20nm。

其制备方法与实施例 1 的区别在于：不进行步骤 5 处理，其他步骤保持一致。

对比例 1

一种正极补锂添加剂，包含富锂铁系材料 1 内核和包覆导电层 3，其中，内核的化学式为 $\text{Li}_{4.975}\text{Fe}_{0.965}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{3.98}$ ，导电层 3 的原材料选自含有羟基的半成品碳源。

其制备方法与实施例 1 的区别在于：不进行步骤 4 处理，其他步骤保持一致。

对比例 2

一种正极补锂添加剂，包含富锂铁系材料 1 内核、钝化层 2 和导电层 3，其中，内核的化学式为 $\text{Li}_{4.975}\text{Fe}_{0.965}\text{Al}_{0.03}\text{O}_{3.98}$ ，钝化层 2 中钝化材料的化学式为 Li_2CO_3 ，钝化层 2 的厚度为：50nm，导电层 3 的原材料选自含有羟基的半成品碳源。

其制备方法与实施例 1 的区别在于：步骤 4 通入的气体为 1% CO_2/N_2 ，此时形成的钝化材料为 Li_2CO_3 钝化材料；厚度为 50nm。

为了验证本申请实施例的进步性，对实施例和对比例进行如下性能测试：

1、吸附速率评估方法：

① 在标准大气压下，控制房间湿度在 25°C，相对湿度为 20-25%；

② 从手套箱中取出 0.3-0.5g 样品，每次取一个样品，测试完再从手套箱取下一个样品；

③ 将称量瓶置于十万分之一精度分析天平中，关闭舱门，清零；

④ 称取 0.17-0.19 克的待测样品于容器中，用勺子把物料摊开，使摊开的面积尽量薄而均匀，以保证测试面积不影响材料的吸水率，关闭舱门，稳定 3-5s 打开计时器，记录分析天平质量作为 0min 的数值。接下来分别记录 5，
5 10，15，20min 数值，计算 10-20 分钟的平均吸收数据，计算含包覆层的含锂内核的吸水率。

⑤ 选择吸水率为 0~50ppm/s 的含包覆层的含锂内核作为正极补锂添加剂。

测试结果如下表 1 所示：

表 1

样品	还原气氛	结构	吸水性速率 ppm/s	相对湿度 %
实施例 1	5% H ₂ /N ₂	内核 Li _{4.975} Fe _{0.965} Al _{0.03} O _{3.98} ， 钝化层 0.0125Li ₂ O·0.005FeO， 碳层	0.9	30
实施例 2	5% CO/N ₂	内核 Li _{4.95} Fe _{0.96} Al _{0.03} O _{3.96} ， 钝化层 0.025Li ₂ O·0.01FeO， 碳层	5.8	30
实施例 3	5% SO/N ₂	内核 Li _{4.985} Fe _{0.967} Al _{0.03} O _{3.988} ， 钝化层 0.0075Li ₂ O·0.003FeO， 碳层	6.0	30
实施例 4	5% H ₂ S/N ₂	内核 Li _{4.99} Fe _{0.966} Al _{0.03} O _{3.989} ， 钝化层 0.01Li ₂ O·0.004FeO， 碳层	3.8	30
实施例 5	5% C ₂ H ₂ /N ₂	内核 Li _{4.9625} Fe _{0.9325} Al _{0.03} O _{3.925} ， 钝化层 0.0375Li ₂ O·0.015FeO， 碳层	8.1	30
实施例 6	5% H ₂ /N ₂	内核 Li _{4.975} Fe _{0.965} Al _{0.03} O _{3.98} ， 钝化层 0.0125Li ₂ O·0.005FeO	15	30
对比例 1	5% H ₂ /N ₂	内核 Li _{4.975} Fe _{0.965} Al _{0.03} O _{3.98} ， 碳层	78	30
对比例 2	1%CO ₂ /N ₂	内核 Li _{4.975} Fe _{0.965} Al _{0.03} O _{3.98} ， 钝化层 Li ₂ CO ₃ ， 碳层	18	30

10 由上述测试结果可知，相对于无钝化层 2 的对比例 1，以及采用 Li₂CO₃钝化层 2 的对比例 2，本申请实施例 1~6 制备的正极补锂添加剂，通过对富锂

铁系材料 1 直接还原处理形成钝化层 2，以及包覆有碳层的正极补锂添加剂，在相同检测条件下均表现出更低的吸水性，提高了正极补锂添加剂的稳定性。

并且，正极补锂添加剂表面形成的钝化层 2，降低正极补锂添加剂的吸水性，提高了正极补锂添加剂的界面稳定性，有利于阻隔空气中的水/CO₂ 等对补锂材料的接触，降低正极补锂添加剂中补锂材料的环境损耗，充分确保正极补锂添加剂对正极的补锂效果，通过正极补锂添加剂对正极充分且有效的补锂，提高正极的循环性能。

2、扣电评估方法：

A 电池组装：

① 正极极片：将实施例和对比例制备的正极补锂添加剂与钴酸锂按照 5：95 的质量比混合得到混合物，将混合物与聚偏氟乙烯和 SP-Li 以 93：3：4 的质量比混合球磨搅拌得到正极浆料，将正极浆料涂覆在铝箔表面，辊压后，110°C 下真空干燥过夜，得到正极极片；

② 负极：锂金属片；

③ 电解液：将碳酸乙烯酯和碳酸甲乙酯以 3:7 的体积比混合，并加入 LiPF₆，形成电解液，LiPF₆ 的浓度为 1mol/L；

④ 隔膜：聚丙烯微孔隔。

⑤ 锂离子电池组装：按照锂金属片-隔膜-电解液-正极片的组装顺序在惰性气氛手套箱内组装得到锂离子电池，实施例 1~6 正极补锂添加剂对应的锂离子电池依次为电池 A1~A6，对比例 1~2 正极补锂添加剂对应的锂离子电池依次为电池 B1~B2。

B 性能测试：

① 根据实施例 A1~A6、对比例 A1~A2 的制备过程，观察产物与匣钵粘接

情况以及匣钵稳定性。

② 对实施例 A1~A6、对比例 A1~A2 的锂离子电池的电化学性能进行测试，测试条件为：将装配好的电池在室温下放置 24h 后进行充放电测试，充放电电压为 2.7V-4.3V。

5 测试结果如下表 2 所示：

表 2

样品	0h 首次充电比容量 (mAh/g)	24 h 首次充电比容量 (mAh/g)
实施例 A1	658	657
实施例 A2	698	652
实施例 A3	629	627
实施例 A4	649	639
实施例 A5	668	653
实施例 A6	624	550
对比例 B1	389	69
对比例 B2	569	126

由上述测试结果可知，相对于无钝化层的对比例 B1，以及采用 Li_2CO_3 形成的钝化层的对比例 B2，本申请实施例 A1~A6 采用通过对富锂铁系材料直接还原处理形成钝化层后，包覆有碳层的正极补锂添加剂制备的锂离子电池实施
10 例 A1~A5，表现出优异的首次充电比容量，且 24 小时后仍表现出较高的首次充电比容量，说明电池稳定性好。实施例 A6 由于未进行碳包覆，24 小时后首次充电比容量有所下降。而对比例 B1 由于采用的正极补锂添加剂无钝化层，对比例 B2 采用的正极补锂添加剂 Li_2CO_3 钝化层，首次充电比容量显著降低，24 小时首次充电比容量显著下降。

15 以上仅为本申请的可选实施例而已，并不用于限制本申请。对于本领域的技术人员来说，本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内，所作的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请的权利要求范围之内。

权 利 要 求 书

1. 一种正极补锂添加剂，其特征在于，所述正极补锂添加剂包括：富锂铁系材料和原位结合在所述富锂铁系材料外表面的钝化材料；所述钝化材料的化学式为 $a\text{Li}_2\text{O}\cdot b\text{Fe}_x\text{O}_y$ ，其中， $1\leq x\leq 3$ ， $1\leq y\leq 4$ ， $0.0001\leq a\leq 0.01$ ， $0.0001\leq b\leq 0.01$ 。
- 5 2. 如权利要求 1 所述的正极补锂添加剂，其特征在于，所述富锂铁系材料的化学式为 $\text{Li}_c\text{Fe}_d\text{M}_e\text{O}_f$ ，其中，M 选自 Co、Ni、Mn、V、Cu、Mo、Al、Ti、Mg、Na、Ca、Zr、Si、Zn、Cr、P 中的至少一种金属元素， $1\leq c\leq 6$ ， $0<d\leq 0.99$ ， $0\leq e\leq 0.1$ ， $1<f<4$ 。
3. 如权利要求 1 所述的正极补锂添加剂，其特征在于，所述钝化材料中
10 铁离子的价态比所述富锂铁系材料中铁离子的价态低。
4. 如权利要求 1 所述的正极补锂添加剂，其特征在于，所述钝化材料的质量占所述富锂铁系材料和所述钝化材料总质量的 0.01~10wt%。
5. 如权利要求 3 所述的正极补锂添加剂，其特征在于，所述钝化材料包
覆在所述富锂铁系材料的外表面形成钝化层。
- 15 6. 如权利要求 5 所述的正极补锂添加剂，其特征在于，所述钝化层中，所述钝化材料单独形成连续致密的包覆层。
7. 如权利要求 6 所述的正极补锂添加剂，其特征在于，所述钝化层中低价态的铁离子的浓度沿径向由内至外递增。
8. 如权利要求 5 所述的正极补锂添加剂，其特征在于，所述钝化层中，
20 所述钝化材料掺杂形成致密的包覆层。
9. 如权利要求 8 所述的正极补锂添加剂，其特征在于，所述钝化层中，所述钝化材料掺杂碳材料形成致密的包覆层。

10. 如权利要求 1~9 任一项所述的正极补锂添加剂，其特征在于，所述富锂铁系材料的平均粒径为 100nm~50 μ m。

11. 如权利要求 1~9 任一项所述的正极补锂添加剂，其特征在于，所述钝化层的平均厚度为 3~150nm。

5 12. 如权利要求 1~9 任一项所述的正极补锂添加剂，其特征在于，所述正极补锂添加剂还包括包覆在所述钝化层外表面的导电层。

13. 如权利要求 12 所述的正极补锂添加剂，其特征在于，所述导电层包括石墨烯、碳纳米管、导电碳黑、导电石墨中的至少一种。

10 14. 如权利要求 12 所述的正极补锂添加剂，其特征在于，所述导电层的平均厚度为 50~150nm。

15. 如权利要求 12 所述的正极补锂添加剂，其特征在于，所述正极补锂添加剂中，所述导电层的质量百分含量为 0.5~10wt%。

16. 一种正极补锂添加剂的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

15 按照富锂铁系材料中元素化学计量比，将铁源、锂源和掺杂金属源进行混合处理，得到前驱体；

对所述前驱体进行烧结处理，得到富锂铁系材料；

对所述富锂铁系材料进行还原处理，在所述富锂铁系材料外表面原位生成钝化材料；所述钝化材料的化学式为 $a\text{Li}_2\text{O}\cdot b\text{Fe}_x\text{O}_y$ ，其中， $1\leq x\leq 3$ ， $1\leq y\leq 4$ ， $0.0001\leq a\leq 0.01$ ， $0.0001\leq b\leq 0.01$ 。

20 17. 如权利要求 16 所述的正极补锂添加剂的制备方法，其特征在于，所述富锂铁系材料的化学式为 $\text{Li}_c\text{Fe}_d\text{M}_e\text{O}_f$ ，其中，M 选自 Co、Ni、Mn、V、Cu、Mo、Al、Ti、Mg、Na、Ca、Zr、Si、Zn、Cr、P 中的至少一种金属元素， $1\leq c\leq 6$ ， $0<d\leq 0.99$ ， $0\leq e\leq 0.1$ ， $1<f<4$ 。

18. 如权利要求 17 所述的正极补锂添加剂的制备方法，其特征在于，所述烧结处理采用液相烧结处理，包括条件：在氧气浓度为 0~1000ppm 的气氛中，以 100~400°C/h 的升温速率升温至温度为 350~900°C 后反应 10~20 小时。

19. 如权利要求 17 所述的正极补锂添加剂的制备方法，其特征在于，所述还原处理的条件包括：在温度为 350~900°C 的还原气氛中处理 0.1~8 小时。

20. 一种富锂正极，其特征在于，所述富锂正极包括正极活性材料和如权利要求 1~15 任一项所述的正极补锂添加剂或者如权利要求 16~19 任一项所述方法制备的正极补锂添加剂。

21. 一种二次电池，其特征在于，所述二次电池包括正极、负极、隔膜和电解液，其中所述正极包含有如权利要求 20 所述的富锂正极。

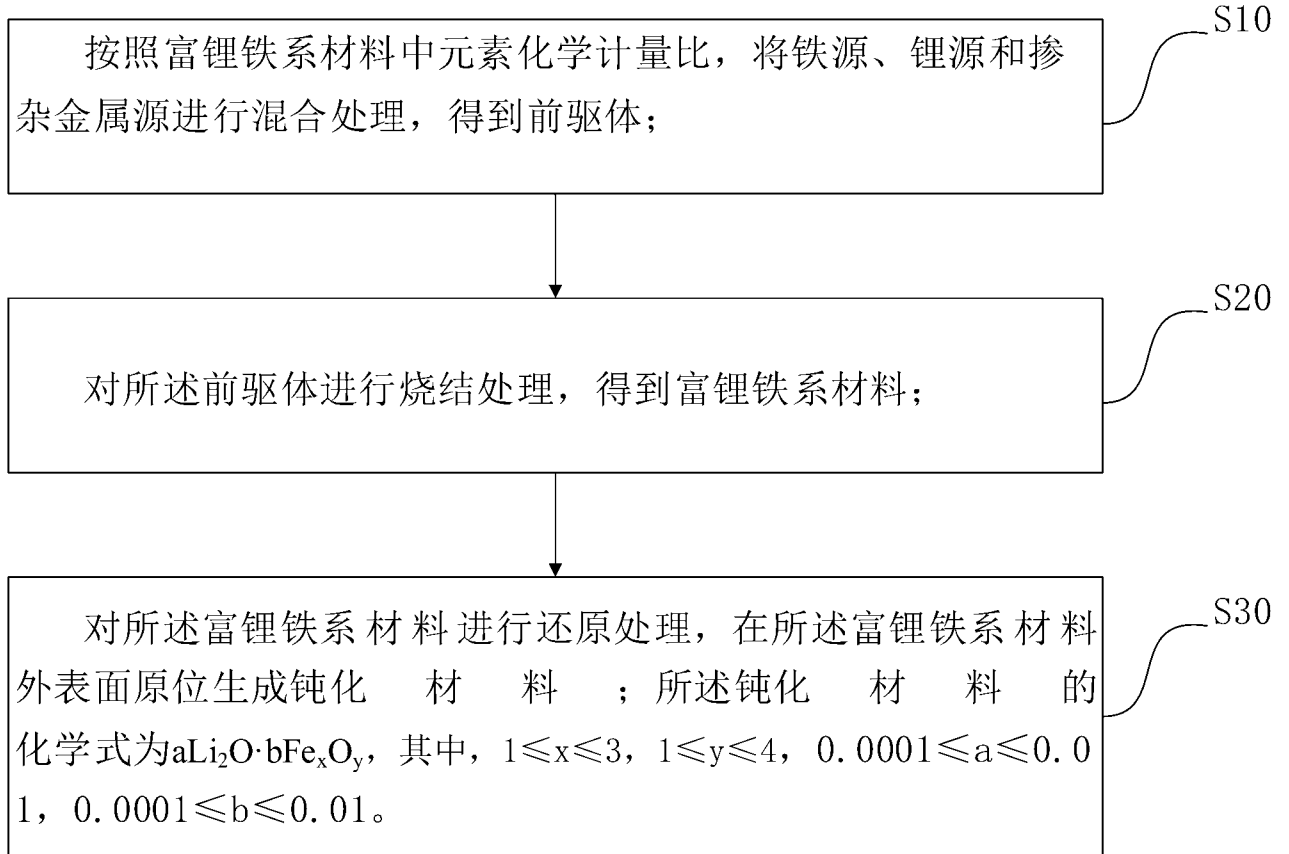


图 1

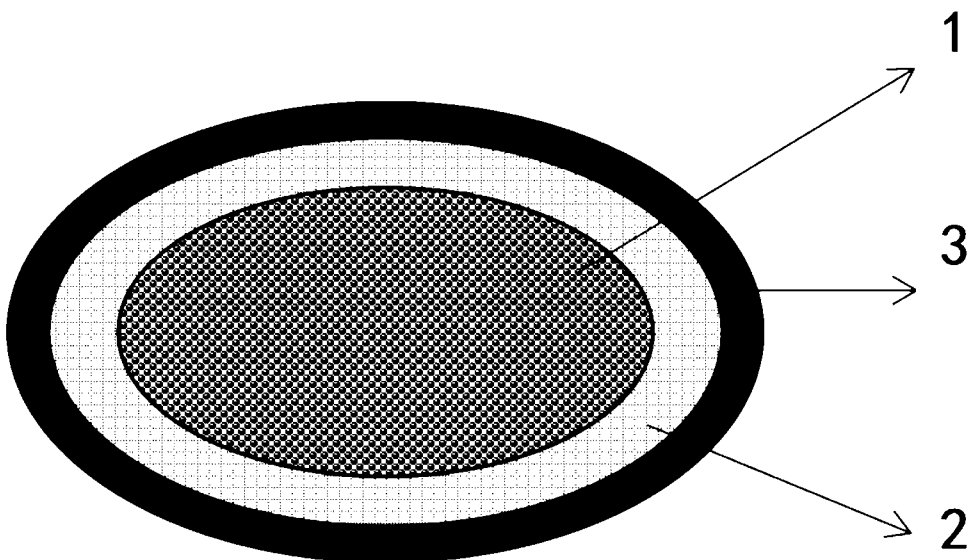


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/123383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M10/42(2006.01)i; H01M4/13(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC: H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNTXT, ENTXT, CNKI, ISI: 锂, 铁, 富锂铁, 还原, 二价, 还原, Li, Fe, lithium, iron, ferrous, rich, reduction, reducing, reduced, reduce		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 112490415 A (HUNAN SHANSHAN ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 March 2021 (2021-03-12) description, paragraphs [0008]-[0010]	1-21
A	CN 105702961 A (BYD CO., LTD.) 22 June 2016 (2016-06-22) description, paragraph [0006]	1-21
A	CN 105826568 A (HARBIN INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 03 August 2016 (2016-08-03) claims 1-9	1-21
A	CN 114725369 A (CHINA FAW GROUP CO., LTD.) 08 July 2022 (2022-07-08) claims 1-10	1-21
A	CN 108232343 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 29 June 2018 (2018-06-29) claims 1-10	1-21
A	KR 20220045700 A (LG ENERGY SOLUTION LTD.) 13 April 2022 (2022-04-13) claims 1-16	1-21
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
04 December 2023		08 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. PCT/CN2023/123383

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 112490415 A	12 March 2021	CN 112490415 B	28 June 2022
CN 105702961 A	22 June 2016	CN 105702961 B	29 March 2019
CN 105826568 A	03 August 2016	None	
CN 114725369 A	08 July 2022	None	
CN 108232343 A	29 June 2018	CN 108232343 B	14 February 2020
KR 20220045700 A	13 April 2022	None	
CN 116544533 A	04 August 2023	None	

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M10/42(2006.01)i; H01M4/13(2010.01)i; H01M10/0525(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: 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>CNXT, ENTXT, CNKI, ISI: 锂, 铁, 富锂铁, 还原, 二价, 还原, Li, Fe, lithium, iron, ferrous, rich, reduction, reducing, reduced, reduce</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>A</td> <td>CN 112490415 A (湖南杉杉能源科技股份有限公司) 2021年3月12日 (2021 - 03 - 12) 说明书第[0008]-[0010]段</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105702961 A (比亚迪股份有限公司) 2016年6月22日 (2016 - 06 - 22) 说明书第[0006]段</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105826568 A (哈尔滨工业大学) 2016年8月3日 (2016 - 08 - 03) 权利要求1-9</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 114725369 A (中国第一汽车股份有限公司) 2022年7月8日 (2022 - 07 - 08) 权利要求1-10</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108232343 A (中南大学) 2018年6月29日 (2018 - 06 - 29) 权利要求1-10</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20220045700 A (LG ENERGY SOLUTION LTD.) 2022年4月13日 (2022 - 04 - 13) 权利要求1-16</td> <td>1-21</td> </tr> <tr> <td>PX</td> <td>CN 116544533 A (深圳市德方创域新能源科技有限公司等) 2023年8月4日 (2023 - 08 - 04) 权利要求1-11</td> <td>1-21</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 “&” 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	A	CN 112490415 A (湖南杉杉能源科技股份有限公司) 2021年3月12日 (2021 - 03 - 12) 说明书第[0008]-[0010]段	1-21	A	CN 105702961 A (比亚迪股份有限公司) 2016年6月22日 (2016 - 06 - 22) 说明书第[0006]段	1-21	A	CN 105826568 A (哈尔滨工业大学) 2016年8月3日 (2016 - 08 - 03) 权利要求1-9	1-21	A	CN 114725369 A (中国第一汽车股份有限公司) 2022年7月8日 (2022 - 07 - 08) 权利要求1-10	1-21	A	CN 108232343 A (中南大学) 2018年6月29日 (2018 - 06 - 29) 权利要求1-10	1-21	A	KR 20220045700 A (LG ENERGY SOLUTION LTD.) 2022年4月13日 (2022 - 04 - 13) 权利要求1-16	1-21	PX	CN 116544533 A (深圳市德方创域新能源科技有限公司等) 2023年8月4日 (2023 - 08 - 04) 权利要求1-11	1-21
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
A	CN 112490415 A (湖南杉杉能源科技股份有限公司) 2021年3月12日 (2021 - 03 - 12) 说明书第[0008]-[0010]段	1-21																								
A	CN 105702961 A (比亚迪股份有限公司) 2016年6月22日 (2016 - 06 - 22) 说明书第[0006]段	1-21																								
A	CN 105826568 A (哈尔滨工业大学) 2016年8月3日 (2016 - 08 - 03) 权利要求1-9	1-21																								
A	CN 114725369 A (中国第一汽车股份有限公司) 2022年7月8日 (2022 - 07 - 08) 权利要求1-10	1-21																								
A	CN 108232343 A (中南大学) 2018年6月29日 (2018 - 06 - 29) 权利要求1-10	1-21																								
A	KR 20220045700 A (LG ENERGY SOLUTION LTD.) 2022年4月13日 (2022 - 04 - 13) 权利要求1-16	1-21																								
PX	CN 116544533 A (深圳市德方创域新能源科技有限公司等) 2023年8月4日 (2023 - 08 - 04) 权利要求1-11	1-21																								
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2023年12月4日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年12月8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>张旭</p> <p>电话号码 (+86) 010-53962269</p>																									

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/123383

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	112490415	A	2021年3月12日	CN 112490415 B	2022年6月28日
CN	105702961	A	2016年6月22日	CN 105702961 B	2019年3月29日
CN	105826568	A	2016年8月3日	无	
CN	114725369	A	2022年7月8日	无	
CN	108232343	A	2018年6月29日	CN 108232343 B	2020年2月14日
KR	20220045700	A	2022年4月13日	无	
CN	116544533	A	2023年8月4日	无	