

# (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2月29日 (29.02.2024)



(10) 国际公布号  
**WO 2024/041531 A1**

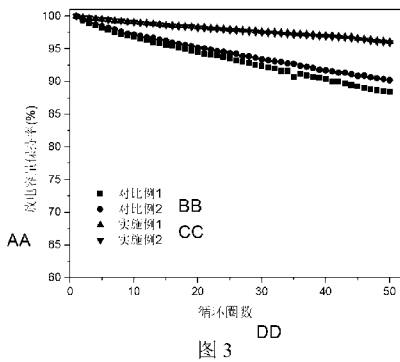
- (51) 国际专利分类号:  
**H01M 4/62** (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/114239
- (22) 国际申请日: 2023年8月22日 (22.08.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
202211035114.0 2022年8月26日 (26.08.2022) CN
- (71) 申请人: 天津巴莫科技有限责任公司 (TIANJIN B&M SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国天津市滨海新区新技术产业园区华苑产业区(环外)海泰大道8号, Tianjin 300384 (CN)。
- (72) 发明人: 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)。 王慧敏 (WANG, Huimin);

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)。 李琪 (LI, Qi); 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)。 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)。 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)。

- (74) 代理人: 北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙) (CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY); 中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社1215-1218室, Beijing 100080 (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: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE SHEET, SECONDARY BATTERY, AND ELECTRONIC DEVICE

(54) 发明名称: 正极活性材料及其制备方法、正极极片、二次电池和电子设备



AA Rapport de rétention de capacité de décharge (%)  
BB Exemple comparatif  
CC Mode de réalisation  
DD Nombre de cycles

(57) Abstract: A positive electrode active material and a preparation method therefor, a positive electrode sheet, a secondary battery, and an electronic device. The positive electrode active material comprises: a fluorine-doped ternary positive electrode material matrix; and a coating structure covering at least part of the surface of the fluorine-doped ternary positive electrode material matrix, wherein the coating structure comprises an aluminum-rich inner coating layer close to the surface of the fluorine-doped ternary positive electrode material matrix and a titanium-rich outer coating layer distant from the surface of the fluorine-doped ternary positive electrode material matrix. The positive electrode active material can improve the structural stability and cycle performance of the secondary battery.

(57) 摘要: 一种正极活性材料及其制备方法、正极极片、二次电池和电子设备, 正极活性材料包括: 氟掺杂的三元正极材料基体; 和覆于氟掺杂的三元正极材料基体的至少部分表面的包覆结构, 其中, 包覆结构包括靠近氟掺杂的三元正极材料基体表面的富铝内包覆层和远离氟掺杂的三元正极材料基体表面的富钛外包覆层。该正极活性材料能够提升二次电池的结构稳定性及循环性能。

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))。

## 正极活性材料及其制备方法、正极极片、二次电池和电子设备

### 相关申请的交叉引用

本申请要求于2022年08月26日提交中国国家知识产权局的申请号为202211035114.0、名称为“正极活性材料及其制备方法、正极极片、二次电池和电子设备”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。

### 技术领域

本申请涉及电化学技术领域，特别是涉及一种正极活性材料及其制备方法、正极极片、二次电池和电子设备。

### 背景技术

以锂离子电池为代表的二次电池具有工作电压高、能量密度高、安全性好和无记忆效应等优点，已在便携式电子设备、电动汽车和混合动力汽车等领域获得了巨大的成功。目前，在传统的二次电池中，镍钴锰等三元材料因具有较高的容量和能量密度等优势而被广泛应用于正极材料，但是包含镍钴锰等三元正极材料的二次电池在进行深度充放电时的结构稳定性较差，导致其循环性能不佳。

### 发明内容

基于此，本申请提供一种正极活性材料及其制备方法、正极极片、二次电池和电子设备，旨在提升二次电池的结构稳定性及循环性能。

本申请的第一个方面提供了一种正极活性材料，包括：

氟掺杂的三元正极材料基体；和

覆于氟掺杂的三元正极材料基体的至少部分表面的包覆结构，其中，包覆结构包括相对靠近氟掺杂的三元正极材料基体表面的富铝内包覆层和相对远离氟掺杂的三元正极材料基体表面的富钛外包覆层。

根据本申请第一方面的任一实施方式，所述正极活性材料满足如下条件（1）至（2）中的至少一个：

（1）所述氟掺杂的三元正极材料基体包括过渡区，所述过渡区分布于所述氟掺杂的三元正极材料基体的靠近所述包覆结构的浅表层，所述过渡区内包含  $\text{AlF}_3$ ；

（2）所述包覆结构还包括过渡层，所述过渡层位于所述富铝内包覆层和所述富钛外包覆层之间，所述过渡层内分布有  $\text{Li-Al-O-Ti}$  固溶体结构。

根据本申请第一方面的任一实施方式，正极活性材料满足如下条件（1）至（4）中的至少一个：

（1）正极活性材料的粒子的平均粒径为  $3\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ ；

(2) 氟掺杂的三元正极材料基体的粒子的平均粒径为  $3\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ ;

(3) 富铝内包覆层的厚度为  $5\text{nm}\sim 100\text{nm}$ ;

(4) 富钛外包覆层的厚度为  $5\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

根据本申请第一方面的任一实施方式, 所述正极活性材料满足如下条件 (1) 至 (3) 中的至少一个:

(1) 氟掺杂的三元正极材料基体的分子式为  $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ , 其中,  $0.95\leq w\leq 1.05$ ,  $0.33\leq x<0.95$ ,  $0.05<y\leq 0.77$ ,  $0<z<1$ , 当  $w=1$  时, 所述氟掺杂的三元正极材料基体的分子式为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ ;

(2) 基于正极活性材料的总质量, 富铝内包覆层中铝元素的质量百分含量为  $0.002\%\sim 20\%$ ;

(3) 基于正极活性材料的总质量, 富钛外包覆层中钛元素的质量百分含量为  $0.002\%\sim 20\%$ 。

本申请的第二方面提供了一种正极活性材料的制备方法, 包括:

提供含氟三元前驱体的溶胶;

对含氟三元前驱体的溶胶与锂盐进行混合处理, 进行一次烧结处理, 得到氟掺杂的三元正极材料基体;

对氟掺杂的三元正极材料基体与含 MAX 型化合物包覆剂混合处理后, 进行二次烧结处理, 以形成覆于氟掺杂的三元正极材料基体的至少部分表面的包覆结构, 其中, 包覆结构包括相对靠近氟掺杂的三元正极材料基体表面的富铝内包覆层和相对远离氟掺杂的三元正极材料基体表面的富钛外包覆层。

根据本申请第二方面的任一实施方式, 对含氟三元前驱体的溶胶与锂盐进行混合处理, 进行一次烧结处理包括:

将含氟三元前驱体的溶胶与锂盐混合均匀后进行球磨处理, 得到预掺杂料;

在  $300^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 、优选为  $350^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$  下, 对预掺杂料进行  $10\text{h}\sim 30\text{h}$ 、优选为  $15\text{h}\sim 25\text{h}$  的一次烧结处理。

根据本申请第二方面的任一实施方式, 制备方法满足如下条件 (1) 至 (3) 中的至少一者:

(1) 氟掺杂的三元正极材料基体的分子式为  $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ , 其中,  $0.95\leq w\leq 1.05$ ,  $0.33\leq x<0.95$ ,  $0.05<y\leq 0.77$ ,  $0<z<1$ , 当  $w=1$  时, 所述氟掺杂的三元正极材料基体的分子式为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ ;

(2) 锂盐包括碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂或醋酸锂中的一种或多种;

(3) 锂盐中的锂元素与氟掺杂的三元正极材料基体中的所有过渡金属元素的摩尔比为

(1.0~1.1):1。

根据本申请第二方面的任一实施方式，对氟掺杂的三元正极材料基体与含 MAX 型化合物包覆剂混合处理后，进行二次烧结处理包括：

对氟掺杂的三元正极材料基体与含 MAX 型化合物包覆剂混合均匀后进行球磨处理，得到预包覆料；

对预包覆料进行分段烧结处理，以形成覆于氟掺杂的三元正极材料基体的至少部分表面的包覆结构，得到正极活性材料。

根据本申请第二方面的任一实施方式，对预包覆料进行分段烧结处理包括：

在 5°C~400°C、优选为 50°C~350°C 下，对预包覆料进行 1h~10h、优选为 2h~8h 的烧结处理，得到第一烧结料；

在 400°C~700°C、优选为 450°C~650°C 下，对第一烧结料进行 5h~30h、优选为 10h~25h 的烧结处理，得到正极活性材料。

根据本申请第二方面的任一实施方式，所述制备方法满足如下条件（1）至（3）中的至少一者：

（1）含 MAX 型化合物包覆剂的分子式为  $Ti_mAlC_n$ ，其中， $0 < m < 5$ ， $0 < n < 5$ ；

（2）含 MAX 型化合物包覆剂包括 MAX 型化合物的纳米粒子，纳米粒子的平均粒径为 10nm~2000nm；

（3）氟掺杂的三元正极材料基体与含 MAX 型化合物包覆剂的质量比为 1:(0.0005~0.1)。

根据本申请第二方面的任一实施方式，提供含氟三元前驱体的溶胶包括：

使三元前驱体、分散剂与含氟化盐的水溶液接触并混合，得到混合液；

对混合液进行球磨处理，以提供含氟三元前驱体的溶胶。

根据本申请第二方面的任一实施方式，制备方法满足如下条件（1）至（3）中的至少一者：

（1）含氟三元前驱体的溶胶的固含量为 5%~50%；

（2）含氟化盐的水溶液的浓度为 0.05mol/L~5mol/L；

（3）三元前驱体、所述分散剂及所述氟化盐的质量比为 1:(0.001~1.0):(0.001~0.1)。

根据本申请第二方面的任一实施方式，制备方法满足如下条件（1）至（4）中的至少一者：

（1）三元前驱体的分子式为  $Ni_aCo_bMn_{1-a-b}(OH)_2$ ，其中， $0.33 \leq a < 0.95$ ， $0.05 < b \leq 0.77$ ；

（2）三元前驱体包含微米粒子，微米粒子的平均粒径为 4 $\mu$ m~20 $\mu$ m；

（3）分散剂包括十六烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基氯化吡啶和苯磺酸钠中的一种或几种；

(4) 氟化盐包括氟化铵、氟化钠、氟化镁和氟化铝中的一种或几种，优选为氟化铵。

本申请的第三方面提供了一种正极极片，包括本申请第一方面提供的正极活性材料或采用根据本申请第二方面提供的制备方法制得的正极活性材料。

本申请的第四方面提供了一种二次电池，包括本申请第三方面提供的正极极片。

本申请的第五方面提供了一种电子设备，包括本申请第四方面提供的二次电池。

本申请的电子设备包括本申请提供的二次电池，因而至少具有与所述二次电池相同的优势。

本申请提供的正极活性材料中进行了氟元素的掺杂，掺杂的氟元素能够进入正极活性材料体相的晶格内，抑制循环过程中因氧元素的迁移而导致的晶格畸变，从而提升晶体结构的稳定性，减少晶体结构中由于活性离子（如锂离子）的脱嵌而造成的晶界裂纹和结构坍塌，提升正极活性材料的结构稳定性，进而提升二次电池的循环性能。

此外，正极活性材料中由富铝内包覆层和富钛外包覆层组成的包覆结构均匀且致密、机械强度较高，能够有效稳定二次电池正极的电极/电解液界面，隔绝正极活性材料中高氧化态的过渡金属元素与电解液的反应通路，从而减少氢氟酸的形成，降低因氢氟酸腐蚀正极活性材料表面而产生的过渡金属元素的溶出，减弱因过渡金属元素溶出而导致的正极活性材料表面结构的畸变，从而提升二次电池三元正极的界面稳定性，进一步提升二次电池的循环性能。

#### 附图说明

图 1 为实施例 1~2 和对比例 1 的正极活性材料的 XRD 图。

图 2 为实施例 1 的正极活性材料的 SEM 图和 EDS 图。

图 3 为实施例 1~2 和对比例 1~2 的正极活性材料的循环性能对比图。。

#### 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。

为了简便，本申请仅明确地公开了一些数值范围。然而，任意下限可以与任何上限组合形成未明确记载的范围；以及任意下限可以与其它下限组合形成未明确记载的范围，同样任意上限可以与任意其它上限组合形成未明确记载的范围。此外，尽管未明确记载，但是范围端点间的每个点或单个数值都包含在该范围内。因而，每个点或单个数值可以作为自身的下限或上限与任意其它点或单个数值组合或与其它下限或上限组合形成未明确记载的范围。

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。需要说明的是，除非另有说明，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，“以上”、“以下”为包含本数，“一种或多种”中的“多种”的含义是两种以上。

本申请的上述申请内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处，通过一系列实施例提供了指导，这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实例中，列举仅作为代表性组，不应解释为穷举。

发明人在研究过程中发现，包含镍钴锰等三元正极材料的二次电池在循环过程中存在两个主要的问题：（1）二次电池在循环过程中由于活性离子（如锂离子）的不断嵌入和脱出，会使得三元正极材料内产生晶格的膨胀和收缩，由此易导致三元正极材料内出现晶界裂纹和晶体结构的坍塌，降低电池的循环性能；（2）二次电池的正极存在电极/电解液界面反应，特别是在高温环境下，电解液易与电极界面处的三元正极材料中高氧化态的  $\text{Ni}^{4+}$  反应产生氢氟酸，从而腐蚀电极界面，导致过渡金属元素的大量溶出，造成二次电池循环性能的进一步下降。

为了解决前述技术问题，传统的方法是对三元材料进行元素的固相掺杂改性，例如掺杂单一纳米氧化物或共掺杂多种元素，可以在一定程度上改善三元材料晶体结构的稳定性，从而提升其循环性能；以及利用无机金属氧化物，如氧化铝、氧化镁、氧化钛和氧化硼等为包覆剂，对三元材料进行包覆改性，在一定程度上避免三元材料与电解液的直接接触，减少过渡金属离子的溶出，提升二次电池的循环性能。

但发明人经过进一步的研究发现，常规的固相掺杂法在高温时大部分掺杂元素会分布在三元材料的浅表层和表面，无法进入到材料的晶格内部，而且掺杂元素的分布不均匀，无法有效抑制循环过程中锂离子脱嵌造成的晶界裂纹和晶体结构的坍塌，导致二次电池循环性能的下降。此外，利用常规的无机金属氧化物对三元材料进行包覆改性时，也存在包覆层强度低且不均匀、呈现岛状分布的问题，继而在电极制作碾压和循环过程中，容易出现包覆层的开裂和溶解问题，导致形成新的暴露界面，引起界面持续发生结构的劣化和性能的衰减，最终也会导致二次电池循环性能的下降。为至少在一定程度上解决前述技术问题，发明人提出了如下的技术方案。

本申请实施方式的第一方面提供了一种正极活性材料，包括：氟掺杂的三元正极材料基体；和覆于氟掺杂的三元正极材料基体的至少部分表面的包覆结构，其中，包覆结构包括相对靠近氟掺杂的三元正极材料基体表面的富铝内包覆层和相对远离氟掺杂的三元正极

材料基体表面的富钛外包覆层。

本申请提供的正极活性材料中进行了氟元素的掺杂，掺杂的氟元素一方面能够进入正极活性材料的体相晶格内，代替部分氧原子形成相较于 M-O 化学键而言键能更强的 M-F 化学键（M 为 Ni, Co 或 Mn），减弱深度充放电循环过程中氧元素的迁移，并抑制因氧元素迁移而导致的晶格畸变，从而提升晶体结构的稳定性，减少晶体结构中由于活性离子（如锂离子）的脱嵌而造成的晶界裂纹和晶体结构的坍塌，提升正极活性材料的结构稳定性，进而提升二次电池的循环性能。另一方面，掺杂的氟元素还会有部分残留在正极活性材料的浅表层，在正极的界面层中形成  $\text{AlF}_3$  和  $\text{TiF}_3$  等氟化物，这部分氟化物能够更好的隔绝二次电池的电极/电解液界面，有利于增强界面稳定性，提升循环性能。

在一些实施方式中，氟掺杂的三元正极材料基体包括过渡区，过渡区分布于氟掺杂的三元正极材料基体的靠近包覆结构的浅表层，过渡区内包含  $\text{AlF}_3$ 。

本申请中，由于进入正极活性材料体相内掺杂的氟原子的半径小于氧原子的半径，因此，氟元素掺杂后一方面会使正极活性材料的晶格的四面体空间体积增加，由此可在一定程度上增大层间距，拓宽活性离子（如锂离子）的扩散通道，加快活性离子在晶格中的脱嵌速率，减少活性离子由于在脱嵌过程中的停留甚至累积而造成的晶界裂纹和晶体结构坍塌，进一步提升正极活性材料结构的稳定性及二次电池的循环性能。另一方面，氟元素掺杂后形成的键能更强的 Ni-F 键可以降低  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  的混排程度，使正极活性材料的层状结构更加有序和完整，从而提升其结构稳定性，进一步提升二次电池的循环性能。更为重要的是，氟掺杂与包覆结构之间存在协同效应，这归因于在晶体浅表层的 F 原子能够与富铝内包覆层内的氧化铝发生反应，生产耐 HF 腐蚀的  $\text{AlF}_3$ ，进一步增强电极/电解液界面的稳定性，同时也在一定程度上抑制了浅表层在循环过程的结构劣化（形成岩盐相和氧缺陷等），增强晶体结构稳定性。

在一些实施方式中，包覆结构还包括过渡层，过渡层位于富铝内包覆层和富钛外包覆层之间，过渡层内分布有 Li-Al-O-Ti 固溶体结构。

本申请中，正极活性材料中由富铝内包覆层和富钛外包覆层组成的包覆结构具备较高的均匀性和致密性，机械强度较高，能够有效稳定二次电池正极的电极/电解液界面，隔绝正极活性材料中高氧化态的过渡金属元素与电解液的反应通路，从而减少氢氟酸的形成，降低因氢氟酸腐蚀正极活性材料表面而产生的过渡金属元素的溶出，减弱因过渡金属元素溶出而导致的正极活性材料表面结构的畸变，从而提升二次电池三元正极的界面稳定性，提升其循环性能。另一方面，在富铝内包覆层和富钛外包覆层间存在一层类似固体电解质的 Li-Al-O-Ti 的固溶体结构(如图 1-2 所示)，相比于相对“松散”的常规氧化物包覆层结构，Al 和 Ti 元素形成的固溶体具有更为致密，其具有更高的锂离子和电子电导率，能够更好抑

制材料表面过渡金属的溶出，以及提升材料的倍率性能。

在一些实施方式中，正极活性材料的粒子的平均粒径为  $3\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。正极活性材料的平均粒径在合适范围内，有利于粒子之间混合更均匀，减小粒子间进行混合时的间隙，提升正极的压实密度，提升二次电池的倍率性能。

在一些实施方式中，氟掺杂的三元正极材料基体的粒子的平均粒径为  $3\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ 。氟掺杂的三元正极材料基体的粒子的平均粒径控制在上述范围内，有利于提升其与含 MAX 型化合物包覆剂接触混合的均匀性，并提升含 MAX 型化合物包覆剂对其包覆的均匀性，进而提升包覆结构的均匀性及致密性。

在一些实施方式中，富铝内包覆层的厚度为  $5\text{nm}\sim 100\text{nm}$ ，例如，富铝内包覆层的厚度为  $5\text{nm}$ ， $10\text{nm}$ ， $20\text{nm}$ ， $30\text{nm}$ ， $40\text{nm}$ ， $50\text{nm}$ ， $60\text{nm}$ ， $70\text{nm}$ ， $80\text{nm}$ ， $90\text{nm}$ 、 $100\text{nm}$  或处于以上任何数值所组成的范围内。

在一些实施方式中，富钛外包覆层的厚度为  $5\text{nm}\sim 100\text{nm}$ ，例如，富钛外包覆层的厚度为  $5\text{nm}$ 、 $10\text{nm}$ ， $20\text{nm}$ ， $30\text{nm}$ ， $40\text{nm}$ ， $50\text{nm}$ ， $60\text{nm}$ ， $70\text{nm}$ ， $80\text{nm}$ ， $90\text{nm}$ 、 $100\text{nm}$  或处于以上任何数值所组成的范围内。

本申请实施方式中，富铝内包覆层和富钛外包覆层的厚度低于  $5\text{nm}$  会使得包覆效果不佳，包覆不到位；包覆层的厚度高于  $100\text{nm}$  会导致二次电池的容量和循环性能下降，因而需将包覆层厚度控制在上述范围内。

在一些实施方式中，氟掺杂的三元正极材料基体的分子式为  $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ ，其中， $0.95\leq w\leq 1.05$ ， $0.33\leq x<0.95$ ， $0.05<y\leq 0.77$ ， $0<z<1$ ，当  $w=1$  时，所述氟掺杂的三元正极材料基体的分子式为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ 。

在一些实施方式中，基于正极活性材料的总质量，富铝内包覆层中铝元素的质量百分含量为  $0.002\%\sim 20\%$ 。

在一些实施方式中，基于正极活性材料的总质量，富钛外包覆层中钛元素的质量百分含量为  $0.002\%\sim 20\%$ 。

本申请实施方式的第二方面提供了一种正极活性材料的制备方法，包括如下步骤：

S10、提供含氟三元前驱体的溶胶；

S20、对含氟三元前驱体的溶胶与锂盐进行混合处理，进行一次烧结处理，得到氟掺杂的三元正极材料基体；

S30、对氟掺杂的三元正极材料基体与含 MAX 型化合物包覆剂混合处理后，进行二次烧结处理，以形成覆于氟掺杂的三元正极材料基体的至少部分表面的包覆结构，其中，包覆结构包括相对靠近氟掺杂的三元正极材料基体表面的富铝内包覆层和相对远离氟掺杂的三元正极材料基体表面的富钛外包覆层。

本申请提供的正极活性材料的制备方法中，通过利用含氟三元前驱体的溶胶与锂盐进行液相混合及烧结后实现氟元素的掺杂（湿法掺杂），能够增大氟元素对三元前驱体的包覆接触面积，使得在一次烧结处理的过程中氟元素更易进入三元材料的晶格内，并实现在材料晶格内部的有序掺杂分布，在晶格内形成强键能的 M-F 化学键（M 为 Ni, Co 或 Mn），减弱深度充放电循环过程中氧元素的迁移，并抑制因氧元素迁移而导致的晶格畸变，从而提升晶体结构的稳定性，减少晶体结构中由于活性离子（如锂离子）的脱嵌而造成的晶界裂纹和晶体结构的坍塌，提升正极活性材料的结构稳定性，进而提升二次电池的循环性能。

此外，二次烧结处理能够形成富铝内包覆层和富钛外包覆层组成的包覆结构，该包覆结构具备较高的均匀性和致密性，机械强度较高，能够有效稳定二次电池正极的电极/电解液界面，隔绝正极活性材料中高氧化态的过渡金属元素与电解液的反应通路，从而减少氢氟酸的形成，降低因氢氟酸腐蚀正极活性材料表面而产生的过渡金属元素的溶出，减弱因过渡金属元素溶出而导致的正极活性材料表面结构的畸变，从而提升二次电池三元正极的界面稳定性，提升其循环性能。

在一些实施方式中，步骤 S10 中提供含氟三元前驱体的溶胶包括如下步骤：

S100、使三元前驱体、分散剂与含氟化盐的水溶液接触并混合，得到混合液；

S110、对混合液进行球磨处理，以提供含氟三元前驱体的溶胶。

在一些实施例中，含氟三元前驱体的溶胶的固含量为 5%~50%，例如，固含量可以为 5%，10%，15%，20%，25%，30%，35%，40%，45%，50%或处于以上任何数值所组成的范围内。将固含量控制在合适范围内，有利于提高含氟三元前驱体的利用率，同时可以避免出现较多的团聚和沉淀。

具体地，若三元前驱体、分散剂和含氟化盐的水溶液混合后的固含量正好在 5~50% 范围内则可不用蒸发水；若得到的混合液较稀，或者要获得目标固含量的溶胶，可将混合液置于旋转蒸发仪中蒸发溶剂得到目标固含量的溶胶。

在一些实施例中，三元前驱体的分子式为  $\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{Mn}_{1-a-b}(\text{OH})_2$ ，其中， $0.33 \leq a < 0.95$ ， $0.05 < b \leq 0.77$ 。

在一些实施例中，三元前驱体包含微米粒子，微米粒子的平均粒径为  $4\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ，例如，微米粒子的平均粒径为  $4\mu\text{m}$ ， $7\mu\text{m}$ ， $10\mu\text{m}$ ， $13\mu\text{m}$ ， $16\mu\text{m}$ ， $19\mu\text{m}$ ， $20\mu\text{m}$  或处于以上任何数值所组成的范围内。

三元前驱体包含的微米粒子的平均粒径为本领域公知的含义，可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 GB/T 19077-2016 粒度分布激光衍射法，采用激光粒度分析仪方便地测定，如英国马尔文仪器有限公司 Mastersizer 2000E 型激光粒度分析仪。

在一些实施例中，含氟化盐的水溶液的浓度为  $0.05\text{mol/L} \sim 5\text{mol/L}$ ，例如，浓度可以为

0.05 mol/L, 0.1mol/L, 0.5mol/L, 1mol/L, 1.5mol/L, 2mol/L, 2.5mol/L, 3mol/L, 3.5mol/L, 4mol/L, 4.5mol/L, 5 mol/L 或处于以上任何数值所组成的范围内。氟化盐的水溶液的浓度控制在合适范围内, 有利于获得氟元素浓度适宜的含氟三元前驱体, 从而在后续的一次烧结过程中实现更好的氟元素掺杂效果。

在一些实施例中, 氟化盐的种类没有具体的限定, 可根据实际需求进行选择。例如, 氟化盐可以包括氟化铵、氟化钠、氟化镁和氟化铝中的一种或几种, 优选为氟化铵。

本申请中选用氟化盐作为掺杂剂可以起到的作用包括: 一方面, 氟掺杂的电负性要高于氧原子, 因此掺杂后能够增强三元材料中金属原子与阴离子的键能, 有利于稳定结构; 更为重要的是, 氟原子掺杂后, 在浅层掺杂的氟原子能够与富铝层发生反应形成稳定性更佳的  $\text{AlF}_3$ , 有效稳定浅表层的结构, 抑制了其在循环过程中出现的结构重构现象。

在一些实施例中, 三元前驱体、分散剂及氟化盐的质量比为  $1:(0.001\sim 1.0):(0.001\sim 0.1)$ 。

在一些实施例中, 分散剂的种类没有具体的限定, 可根据实际需求进行选择。例如, 分散剂可以包括十六烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基氯化吡啶和苯磺酸钠中的一种或几种。

在一些实施方式中, 步骤 S20 中对含氟三元前驱体的溶胶与锂盐进行混合处理, 进行一次烧结处理包括如下步骤:

S200、将含氟三元前驱体的溶胶与锂盐混合均匀后进行球磨处理, 得到预掺杂料;

S210、在  $300^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ 、优选为  $350^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$  下, 对预掺杂料进行 10h~30h、优选为 15h~25h 的一次烧结处理, 得到氟掺杂的三元正极材料基体。

在一些实施例中, 氟掺杂的三元正极材料基体的分子式为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ , 其中,  $0.33\leq x<0.95$ ,  $0.05< y\leq 0.77$ ,  $0< z< 1$ 。

在一些实施例中, 锂盐中的锂元素与氟掺杂的三元正极材料基体中的所有过渡金属元素的摩尔比为  $(1.0\sim 1.1):1$ 。

在一些实施例中, 锂盐的种类没有具体的限定, 可根据实际需求进行选择。例如, 锂盐可以包括碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂和醋酸锂中的一种或几种。

在一些实施例中, 第一次烧结处理的温度为  $300^\circ\text{C}\sim 1000^\circ\text{C}$ , 例如, 可以为  $300^\circ\text{C}$ ,  $400^\circ\text{C}$ ,  $500^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$ ,  $700^\circ\text{C}$ ,  $800^\circ\text{C}$ ,  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  或处于以上任何数值所组成的范围内。优选的, 第一次烧结处理的温度为  $350^\circ\text{C}\sim 950^\circ\text{C}$ 。

在一些实施例中, 第一次烧结处理的时间为 10h~30h, 例如, 可以为 10h, 15h, 20h, 25h, 30h 或处于以上任何数值所组成的范围内。优选的, 第一次烧结处理的时间为 15h~25h。

在一些实施例中, 第一次烧结处理的烧结气氛没有特别的限制, 可根据实际需求进行选择。例如, 烧结气氛可以为空气、氧气或空气与氧气的混合气氛。

本申请实施例中，第一次烧结处理的温度和时间均控制在合适范围内，通过温度与时间的配合，一方面能使大部分的氟元素进入正极活性材料的体相晶格内，代替部分氧原子形成相较于 M-O 化学键而言键能更强的 M-F 化学键（M 为 Ni, Co 或 Mn），减弱深度充放电循环过程中氧元素的迁移，并抑制因氧元素迁移而导致的晶格畸变，从而提升晶体结构的稳定性，减少晶体结构中由于活性离子（如锂离子）的脱嵌而造成的晶界裂纹和晶体结构的坍塌，提升正极活性材料的结构稳定性，进而提升二次电池的循环性能。另一方面，还有部分氟元素会残留在正极活性材料的浅表层，在正极的界面层中形成  $\text{AlF}_3$  和  $\text{TiF}_3$  等氟化物，这部分氟化物能够更好的隔绝二次电池的电极/电解液界面，有利于增强界面稳定性，提升其循环性能。

在一些实施方式中，步骤 S30 中对氟掺杂的三元正极材料基体与含 MAX 型化合物包覆剂混合处理后，进行二次烧结处理包括如下步骤：

S300、对氟掺杂的三元正极材料基体与含 MAX 型化合物包覆剂混合均匀后进行球磨处理，得到预包覆料；

S310、对预包覆料进行分段烧结处理，以形成覆于氟掺杂的三元正极材料基体的至少部分表面的包覆结构，得到正极活性材料。

在一些实施例中，含 MAX 型化合物包覆剂的分子式为  $\text{Ti}_m\text{AlC}_n$ ，其中， $0 < m < 5$ ， $0 < n < 5$ 。优选的，含 MAX 型化合物包覆剂为  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ 。

本申请选择 MAX 型化合物作为包覆剂主要包括以下原因：（1）MAX 型化合物中 M 和 X 形成层状结构，A 为层间插层元素，其结构上的特点决定了 M 和 A 元素的活性上会有区别；（2）MAX 型化合物为层状结构，与三元材料结构上相似性较大，另外其电子电导率高，远高于常规的氧化物包覆层（常规氧化物包覆层的电子电导率约为  $10^{-4}\text{cm/s}$ ），包覆后既能够抑制界面反应，又能够提升包覆后材料的电化学活性如倍率等；（3）MAX 型化合物制备简单，由常见的元素组成，成本可控易于工业化。

在一些实施例中，含 MAX 型化合物包覆剂包括 MAX 型化合物的纳米粒子，纳米粒子的平均粒径为 10nm~2000nm。例如，纳米粒子的平均粒径为 100nm, 400nm, 700nm, 1000nm, 1300nm, 1600nm, 1900nm 或处于以上任何数值所组成的范围内。MAX 型化合物的纳米粒子的平均粒径在合适范围内，能够实现均匀包覆，有利于后续形成的包覆层的致密性。

在一些实施例中，氟掺杂的三元正极材料基体与含 MAX 型化合物包覆剂的质量比为 1:(0.0005~0.1)。

需要说明的是，为了使正极活性材料中形成由富铝内包覆层和富钛外包覆层组成的包覆结构，需要对预掺杂料进行如下步骤 S3100 和步骤 S3110 中的分段烧结处理，并且需要控制分段烧结处理过程中的升温速率。

在一些实施方式中，步骤 S310 中对预包覆料进行分段烧结处理包括如下步骤：

S3100、在 5°C~400°C、优选为 50°C~350°C 下，对预掺杂料进行 1h~10h、优选为 2h~8h 的烧结处理，得到第一烧结料；

S3110、在 400°C~700°C、优选为 450°C~650°C 下，对第一烧结料进行 5h~30h、优选为 10h~25h 的烧结处理，得到正极活性材料。

在一些实施例中，步骤 S3100 先进行低温段烧结处理。低温段烧结处理的温度需控制在 5°C~400°C，例如，50°C，100°C，150°C，200°C，250°C，300°C，350°C 或处于以上任何数值所组成的范围内；时间需控制在 1h~10h，例如，2h，4h，8h 或处于以上任何数值所组成的范围内；升温速率 $\leq 3^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

在低温段烧结处理时，通过将温度、时间和升温速率均控制在合适范围内，即通过温度、时间和升温速率的配合，能够使含 MAX 型化合物包覆剂中活性较高的 Al 元素迁移至表面形成  $\text{Al}_2\text{O}_3$  纳米颗粒，并首先实现在三元材料表面的包覆，形成富铝内包覆层，此时包覆层呈现岛状结构，结构较为疏松。

在一些实施例中，步骤 S3110 进行高温段烧结处理。高温段烧结处理的温度需控制在 400°C~700°C，例如，450°C，500°C，550°C，600°C，650°C 或处于以上任何数值所组成的范围内；时间需控制在 5h~30h，例如，10h，15h，20h，25h 或处于以上任何数值所组成的范围内；升温速率 $\leq 5^\circ\text{C}/\text{min}$ 。

在高温段烧结处理时，通过将温度、时间和升温速率均控制在合适范围内，即通过温度、时间和升温速率的配合，能够使 MAX 型化合物掺杂剂分解完全形成  $\text{TiO}_2$ ，并在富铝内包覆层基础上进行包覆，形成富钛外包覆层，得到由富铝内包覆层和富钛外包覆层组成的双层包覆结构。由于得到的包覆结构形成了  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  固溶体，因此其结构致密且均匀，具有较高机械的强度。

在一些实施例中，低温段烧结处理和高温段烧结处理的烧结气氛没有特别的限制，可根据实际需求进行选择。例如，烧结气氛可以为空气、氧气或空气与氧气的混合气氛。

由此，通过进行分段烧结处理，能够形成富铝内包覆层和富钛外包覆层组成的包覆结构，该包覆结构具备较高的均匀性和致密性，机械强度较高，能够有效稳定二次电池正极的电极/电解液界面，隔绝正极活性材料中高氧化态的过渡金属元素与电解液的反应通路，从而减少氢氟酸的形成，降低因氢氟酸腐蚀正极活性材料表面而产生的过渡金属元素的溶出，减弱因过渡金属元素溶出而导致的正极活性材料表面结构的畸变，从而提升二次电池三元正极的界面稳定性，提升其循环性能。

本申请实施方式的第三方面提供了一种正极极片，包括本申请第一方面提供的正极活性材料或采用根据本申请第二方面提供的制备方法制得的正极活性材料。

在一些实施方式中，正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，正极膜层包括本申请第二方面的正极活性材料。

作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

在一些实施方式中，正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（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-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正极极片。

本申请实施方式的第四方面提供了一种二次电池，包括本申请第三方面提供的正极极片。

在一些实施方式中，二次电池的种类不做具体的限定，可以包括其中发生电化学反应以将化学能与电能互相转化的任何电池，例如可以为锂离子电池或钠离子电池。

在一些实施方式中，二次电池还包括负极极片、电解质和隔离膜。在电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使离子通过。

本申请实施方式的第五方面提供了一种电子设备，包括本申请第四方面提供的二次电池。其中，二次电池可在所述电子设备中作为电源使用。

在一些实施方式中，电子设备的种类没有特别限定，其可以是用于现有技术中已知的任何电子设备。例如，电子设备可以包括但不限于，笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴

式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携 CD 机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

### 实施例

以下为具体实施例，下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明，以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计，而且实施例中使用的的所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

#### 实施例 1

(1) 将 2.5kg 4.0 $\mu$ m Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.3</sub>(OH)<sub>2</sub> 三元前驱体、50g 十六烷基三甲基氯化铵加入到 6L 0.005mol/L 氟化铵水溶液中球磨 2h，形成一定固含量的溶胶，混合均匀后控制固含量为 40%，得到含氟三元前驱体的溶胶；

(2) 取 2.0kg 含氟三元前驱体的溶胶与 0.958kg 碳酸锂混合，球磨 2h 后进行烧结，其中，碳酸锂中的锂元素与三元前驱体中的过渡金属元素的摩尔比为 Li/(Ni+Co+Mn)=1.053，控制烧结温度为 960 $^{\circ}$ C，烧结时间为 12h，烧结气氛为空气，烧结后得到氟掺杂的三元正极材料基体；

(3) 取 2.0kg 氟掺杂的三元正极材料基体与 12.5g 30nm 的 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 混合，球磨 2h 后进行分段烧结，低温段烧结温度为 400 $^{\circ}$ C，烧结时间为 4h，升温速率为 1.5 $^{\circ}$ C/min；高温段烧结温度为 650 $^{\circ}$ C，烧结时间为 8h，升温速率为 4 $^{\circ}$ C/min，烧结气氛为空气，烧结后得到氟掺杂以及富铝内层、富钛外层双层包覆的正极活性材料。

#### 实施例 2

(1) 将 2.5kg 4.0 $\mu$ m Ni<sub>0.6</sub>Co<sub>0.1</sub>Mn<sub>0.3</sub>(OH)<sub>2</sub> 三元前驱体、50g 十六烷基三甲基氯化铵加入到 6L 0.005mol/L 氟化铵水溶液中球磨 2h，形成一定固含量的溶胶，混合均匀后控制固含量为 40%，得到含氟三元前驱体的溶胶；

(2) 取 2.0kg 含氟三元前驱体的溶胶与 0.958kg 碳酸锂混合，球磨 2h 后进行烧结，其中，碳酸锂中的锂元素与三元前驱体中的过渡金属元素的摩尔比为 Li/(Ni+Co+Mn)=1.053，控制烧结温度为 960 $^{\circ}$ C，烧结时间为 12h，烧结气氛为空气，烧结后得到氟掺杂的三元正极材料基体；

(3) 取 2.0kg 氟掺杂的三元正极材料基体与 25g 30nm 的 Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> 混合，球磨 2h 后进行分段烧结，低温段烧结温度为 400 $^{\circ}$ C，烧结时间为 4h，升温速率为 1.5 $^{\circ}$ C/min；高温段烧

结温度为 650℃，烧结时间为 8h，升温速率为 4℃/min，烧结气氛为空气，烧结后得到氟掺杂以及富铝内层、富钛外层双层包覆的正极活性材料。

### 实施例 3

(1) 将 2.5kg 4.0μm  $\text{Ni}_{0.60}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.28}(\text{OH})_2$  三元前驱体、50g 十六烷基三甲基氯化铵加入到 6L 0.005mol/L 氟化铵水溶液中球磨 2h，形成一定固含量的溶胶，混合均匀后控制固含量为 40%，得到含氟三元前驱体的溶胶；

(2) 取 2.0kg 含氟三元前驱体的溶胶与 0.970kg 碳酸锂混合，球磨 2h 后进行烧结，其中，碳酸锂中的锂元素与三元前驱体中的过渡金属元素的摩尔比为  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.060$ ，控制烧结温度为 960℃，烧结时间为 12h，烧结气氛为空气，烧结后得到氟掺杂的三元正极材料基体；

(3) 取 2.0kg 氟掺杂的三元正极材料基体与 25g 30nm 的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  混合，球磨 2h 后进行分段烧结，低温段烧结温度为 400℃，烧结时间为 4h，升温速率为 1.0℃/min；高温段烧结温度为 650℃，烧结时间为 8h，升温速率为 10℃/min，烧结气氛为空气，烧结后得到氟掺杂以及富铝内层、富钛外层双层包覆的正极活性材料。

### 实施例 4

(1) 将 2.5kg 15μm  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$  三元前驱体、50g 十六烷基三甲基氯化铵加入到 12L 0.005mol/L 氟化铵水溶液中球磨 2h，形成一定固含量的溶胶，混合均匀后控制固含量为 20%，得到含氟三元前驱体的溶胶；

(2) 取 2.0kg 含氟三元前驱体的溶胶与 0.998kg 碳酸锂混合，球磨 2h 后进行烧结，其中，碳酸锂中的锂元素与三元前驱体中的过渡金属元素的摩尔比为  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.070$ ，烧结温度为 750℃，烧结时间为 15h，烧结气氛为空气，烧结后得到氟掺杂的三元正极材料基体；

(3) 取 2.0kg 氟掺杂的三元正极材料基体与 125g 30nm 的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  混合，球磨 2h 后进行分段烧结，低温段烧结温度为 350℃，烧结时间为 3h，升温速率为 2.5℃/min；高温段烧结温度为 680℃，烧结时间为 10h，升温速率为 5℃/min，烧结气氛为空气，烧结后得到氟掺杂以及富铝内层、富钛外层双层包覆的正极活性材料。

### 对比例 1

对比例 1 的制备方法与实施例 1 的制备方法相似，不同之处在于：对正极活性材料不做掺杂和包覆处理，即将  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$  三元前驱体与氢氧化锂按照锂元素与过渡金属元素的摩尔比为  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.053$  的比例混合均匀后，在箱式炉氧气气氛下进行烧结，升温速率为 10℃/min，烧结温度为 960℃，烧结时间为 12h，经鄂破、对辊和气流粉碎后得到未掺杂和包覆的正极活性材料  $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 。

## 对比例 2

对比例 2 的制备方法与实施例 2 的制备方法相似，不同之处在于：对正极活性材料不做氟元素的掺杂处理，但利用本申请中的分段烧结进行富铝内层、富钛外层的双层包覆处理，具体实现方式如下：

(1) 取 2.0kg 三元前驱体的溶胶与 0.958kg 碳酸锂混合，球磨 2h 后进行烧结，其中，碳酸锂中的锂元素与三元前驱体中的过渡金属元素的摩尔比为  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.053$ ，控制烧结温度为  $960^{\circ}\text{C}$ ，烧结时间为 12h，烧结气氛为空气，烧结后得到三元正极材料基体；

(2) 取 2.0kg 三元正极材料基体与 12.5g 30nm 的  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$  混合，球磨 2h 后进行分段烧结，低温段烧结温度为  $400^{\circ}\text{C}$ ，烧结时间为 4h，升温速率为  $1.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ；高温段烧结温度为  $650^{\circ}\text{C}$ ，烧结时间为 8h，升温速率为  $4^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，烧结气氛为空气，烧结后得到富铝内层、富钛外层双层包覆的正极活性材料。

## 对比例 3

对比例 3 的制备方法与实施例 1 的制备方法相似，不同之处在于：对正极活性材料只做本申请中的氟元素的液相掺杂处理，但不进行包覆处理，即省略了实施例 1 中的步骤(3)。具体实现方式如下：

(1) 将 2.5kg  $4.0\mu\text{m}$   $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$  三元前驱体、50g 十六烷基三甲基氯化铵加入到 6L 0.005mol/L 氟化铵水溶液中球磨 2h，形成一定固含量的溶胶，混合均匀后控制固含量为 40%，得到含氟三元前驱体的溶胶；

(2) 取 2.0kg 含氟三元前驱体的溶胶与 0.958kg 碳酸锂混合，球磨 2h 后进行烧结，其中，碳酸锂中的锂元素与三元前驱体中的过渡金属元素的摩尔比为  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.053$ ，控制烧结温度为  $960^{\circ}\text{C}$ ，烧结时间为 12h，烧结气氛为空气，烧结后得到氟掺杂的三元正极材料；

## 对比例 4

对比例 4 的制备方法与实施例 1 的制备方法相似，不同之处在于：先利用传统干法对正极活性材料进行氟元素的掺杂处理，然后包覆无机金属氧化物。

(1) 将 2.5kg  $4.0\mu\text{m}$   $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}(\text{OH})_2$  三元前驱体、0.958kg 碳酸锂、2.2g 氟化铵混合后干法球磨 2h 后，碳酸锂中的锂元素与三元前驱体中的过渡金属元素的摩尔比为  $\text{Li}/(\text{Ni}+\text{Co}+\text{Mn})=1.053$ ，控制烧结温度为  $960^{\circ}\text{C}$ ，烧结时间为 12h，烧结气氛为空气，烧结后得到氟掺杂的三元正极材料基体；

(3) 取 2.0kg 氟掺杂的三元正极材料基体与 12.5g 纳米氧化铝和 10g 纳米氧化钛混合，球磨 2h 后进行分段烧结，烧结温度为  $600^{\circ}\text{C}$  烧结时间为 8h，升温速率为  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，烧结气氛为空气，烧结后得到氟掺杂以及铝钛包覆的正极活性材料。

### 对比例 5

对比例 5 的制备方法与实施例 1 的制备方法相似，不同之处在于：步骤（3）中只进行一次烧结处理，烧结温度为 650℃，烧结时间为 10h，升温速率为 10℃/min。

将实施例 1~4 及对比例 1~5 制得的正极活性材料或进一步制成的锂离子进行相关性能测试，测试结果如下表 1-3 所示。

其中，各项性能测试项目的测试条件或测试标准如下：

#### （1）正极活性材料 XRD 测试

先将实施例 1~2 和对比例 1 中的正极活性材料在 2.8V-4.4V 电压、0.1C/0.1C 倍率下循环 200 圈，然后将循环后的正极活性材料粉末放置在 XRD 测试仪器（型号布鲁克 D8）样品台中，使用 2°/min 的扫描速率，扫描角度范围 10°至 90°，得到如附图 1 所示的 XRD 衍射图。并将实施例 1~2 和对比例 1 的样品进行 XRD 精修，得到如下表 1 中的精修数据；XRD 精修是指采用 Rietveld 方法对 XRD 数据进行精修。

#### （2）正极活性材料 SEM 及 EDS 测试

将正极活性材料用 ZEISS sigma 300 扫描电子显微镜进行测试，参照标准 JY/T010-1996 对样品形貌进行观测，得到如附图 2 所示的形貌图及 EDS 能谱图。

#### （3）锂离子电池的金属溶出量测试

针对实施例 1-4 和对比例 1-5 制得的正极材料，考察在电池满电状态下，于 80℃分别存储 30 天、60 天后，Ni、Co、Mn 三种元素的金属溶出量对比。测试方法如下：将制得的三元正极材料组装成扣式电池，在电池满电（4.4V）时，在 80℃下存储 30 天和 60 天后分别拆开电池，DMC 清洗正极极片，刮下正极极片活性物质层，然后将其在王水中加热 15min-30min 溶解，溶液进行 ICP 测试 Ni、Co、Mn 含量，得到表 1 的数据。对 Ni、Co、Mn 三种元素的金属溶出量进行测试，测试结果如下表 2 所示。

#### （4）锂离子电池的高温循环性能测试

锂离子电池在 45℃下以 1C 恒流充电至 4.4V，然后恒压充电至电流为 0.1C，静置 5min，然后以 1C 恒流放电至 2.8V，此为一圈充放电循环，并测试记录此时的放电容量为 D01；按照上述充放电过程使锂离子电池进行 200 圈循环，测试记录第 200 圈循环的放电容量为 D1，将测试数据记录在如下表 3 中。

表 1

组别	$\Theta(003)$	FWHN(104)	$I_{003/104}$	$c/\text{Å}$	$a/\text{Å}$	$c/a$	$V/\text{Å}^3$
实施例 1	18.613	0.172	1.472	14.268	2.876	4.961	102.35
实施例 2	18.615	0.171	1.470	14.270	2.877	4.960	102.39
对比例 1	18.638	0.154	1.401	14.240	2.873	4.955	102.20

从附图 1 可以看出，与对比例 1 相比，实施例 1~2 中的样品经循环后并无杂峰出现，

说明氟元素掺杂和富铝、富钛层包覆后并未改变正极活性材料的晶体结构，同时材料的结构有较好的稳定性，没有出现结构异变。

此外，从上表 1 中的 XRD 精修结果可以看出，实施例 1~2 的样品经循环后  $I_{003/104}$  强度比要大于对比例 1，这是因为正极活性材料经 F 掺杂后形成的 M-F 键的键能要高于原来的 M-O 键（M 为 Ni, Co 或 Mn），键能更强的 M-F 化学键能够增强晶体结构的稳定性，并且降低  $\text{Li}^+/\text{Ni}^{2+}$  混排程度，使材料的层状结构更加有序和完整，进而提升正极活性材料的结构稳定性；另外晶胞参数 c、a、c/a 和晶胞体积的值都增大了，这是因为 F 原子比 O 原子的半径小，F 掺杂后能够增大晶格的四面体空间的体积，从而可在一定程度上增大层间距，拓宽活性离子（如锂离子）的扩散通道，加快活性离子在晶格中的脱嵌速率，由此进一步提升正极活性材料结构的稳定性。更为重要的是，F 掺杂增强了晶胞结构稳定性，抑制了循环过程中结构畸变，直接体现是实施例 1~2 的 (104) 晶面的半峰宽要明显高于对比例 1；而表面富铝和富钛包覆层的协同作用形成致密的 Li-Al-Ti-O 固溶体结构，减少了材料的“表观体积”或“表观大小”，进一步增强电极/电解液界面的稳定性，直接体现是实施例 1~2 的 (003) 晶面的峰位置向小于对比例 1。

表 2

组别	Ni 溶出量(ppm)	Co 溶出量(ppm)	Mn 溶出量(ppm)
实施例 1	1085	548	571
实施例 2	965	561	588
实施例 3	1033	608	612
实施例 4	1023	615	621
对比例 1	17434	9302	9540
对比例 2	2322	1012	989
对比例 3	13255	7012	6802
对比例 4	6433	2879	3021
对比例 5	18422	10009	9867

从表 2 可以看出，实施例 1~4 中利用本申请提供的制备方法得到的三元正极材料经长时间的高温存储后，金属元素的溶出量明显低于对比例 1~5。表明通 F 掺杂能够更好的稳定晶体结构，提高材料的首次效率，同时本申请提供的制备方法获得的包覆的氟掺杂和 Al 和 Ti 包覆的三元正极材料在锂离子电池中能够形成有效稳定的界面，可以显著降低电极/电解液的界面反应，减少氢氟酸的形成，从而减少氢氟酸对三元正极材料表面的腐蚀导致的过渡金属 Ni/Co/Mn 元素的溶出，有利于提升锂离子电池的高温存储性能。

从附图 2 中的左图可以看出，本申请制备的正极活性材料具有良好的分散性，单晶形貌圆润，在材料表面可以看到有一层均匀的包覆层。从附图 2 中的右图可以看出，在材料表面可以检测到 Al、Ti 和 F 元素，包覆层包括 Al 和 Ti 的氧化物形成的固溶体。

表 3

组别	0.1C 充电容量 (mAh/g)	效率(%)	0.1C 放电容量 (mAh/g)	25°C, 50 圈容量 保持率(%)	45°C, 50 圈容量 保持率(%)
实施例 1	215.9	88.80	191.7	97.19	95.51
实施例 2	215.7	88.82	191.6	97.67	95.30
实施例 3	216.0	88.77	191.7	97.55	95.29
实施例 4	216.2	88.65	191.5	97.41	95.33
对比例 1	212.9	88.29	188.0	90.02	88.35
对比例 2	214.5	88.55	189.9	96.02	93.34
对比例 3	213.3	88.56	188.9	94.30	91.90
对比例 4	213.7	88.50	189.1	94.56	92.01
对比例 5	2115	88.30	186.7	89.67	88.45

从表 3 可以看出, 实施例 1~4 与对比例 1~5 具有差异化的电化学性能, 利用本申请提供的方法制备得到的三元正极材料, 其充放电容量、首次效率和循环性能更优, 说明通过对比实施例 1、2 和对比例 4 可知, 本申请提供的制备方法得到的三元正极材料, 其充放电容量、首次效率和循环性能均高于空白样品、只进行氟掺杂或只进行富铝和富钛包覆工艺获得的产品性能。

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, 都应当认为是本申请书记载的范围。

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发明专利范围的限制。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。

## 权利要求书

1.一种正极活性材料，其特征在于，包括：

氟掺杂的三元正极材料基体；和

覆于所述氟掺杂的三元正极材料基体的至少部分表面的包覆结构，其中，所述包覆结构包括相对靠近所述氟掺杂的三元正极材料基体表面的富铝内包覆层和相对远离所述氟掺杂的三元正极材料基体表面的富钛外包覆层。

2.根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料满足如下条件（1）至（2）中的至少一个：

（1）所述氟掺杂的三元正极材料基体包括过渡区，所述过渡区分布于所述氟掺杂的三元正极材料基体的靠近所述包覆结构的浅表层，所述过渡区内包含  $\text{AlF}_3$ ；

（2）所述包覆结构还包括过渡层，所述过渡层位于所述富铝内包覆层和所述富钛外包覆层之间，所述过渡层内分布有  $\text{Li-Al-O-Ti}$  固溶体结构。

3.根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料满足如下条件（1）至（4）中的至少一个：

（1）所述正极活性材料的粒子的平均粒径为  $3\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ ；

（2）所述氟掺杂的三元正极材料基体的粒子的平均粒径为  $3\mu\text{m}\sim 15\mu\text{m}$ ；

（3）所述富铝内包覆层的厚度为  $5\text{nm}\sim 100\text{nm}$ ；

（4）所述富钛外包覆层的厚度为  $5\text{nm}\sim 100\text{nm}$ 。

4.根据权利要求 1-3 任一项所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料满足如下条件（1）至（3）中的至少一个：

（1）所述氟掺杂的三元正极材料基体的分子式为  $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ ，其中， $0.95 \leq w \leq 1.05$ ， $0.33 \leq x < 0.95$ ， $0.05 < y \leq 0.77$ ， $0 < z < 1$ ，当  $w=1$  时，所述氟掺杂的三元正极材料基体的分子式为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ ；

（2）基于所述正极活性材料的总质量，所述富铝内包覆层中铝元素的质量百分含量为  $0.002\%\sim 20\%$ ；

（3）基于所述正极活性材料的总质量，所述富钛外包覆层中钛元素的质量百分含量为  $0.002\%\sim 20\%$ 。

5.一种正极活性材料的制备方法，其特征在于，包括：

提供含氟三元前驱体的溶胶；

对所述含氟三元前驱体的溶胶与锂盐进行混合处理，进行一次烧结处理，得到氟掺杂的三元正极材料基体；

对所述氟掺杂的三元正极材料基体与含 MAX 型化合物包覆剂混合处理后, 进行二次烧结处理, 以形成覆于所述氟掺杂的三元正极材料基体的至少部分表面的包覆结构, 其中, 所述包覆结构包括相对靠近所述氟掺杂的三元正极材料基体表面的富铝内包覆层和相对远离所述氟掺杂的三元正极材料基体表面的富钛外包覆层。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于, 对所述含氟三元前驱体的溶胶与锂盐进行混合处理, 进行一次烧结处理包括:

将所述含氟三元前驱体的溶胶与锂盐混合均匀后进行球磨处理, 得到预掺杂料;

在  $300^{\circ}\text{C}\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、优选为  $350^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$  下, 对所述预掺杂料进行 10h~30h、优选为 15h~25h 的一次烧结处理。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法满足如下条件(1)至(3)中的至少一者:

(1) 所述氟掺杂的三元正极材料基体的分子式为  $\text{Li}_w\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ , 其中,  $0.95 \leq w \leq 1.05$ ,  $0.33 \leq x < 0.95$ ,  $0.05 < y \leq 0.77$ ,  $0 < z < 1$ , 当  $w=1$  时, 所述氟掺杂的三元正极材料基体的分子式为  $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_{2-z}\text{F}_z$ ;

(2) 所述锂盐包括碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂或醋酸锂中的一种或多种;

(3) 所述锂盐中的锂元素与所述氟掺杂的三元正极材料基体中的所有过渡元素的摩尔比为(1.0~1.1):1。

8. 根据权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于, 对所述氟掺杂的三元正极材料基体与含 MAX 型化合物包覆剂混合处理后, 进行二次烧结处理包括:

对所述氟掺杂的三元正极材料基体与所述含 MAX 型化合物包覆剂混合均匀后进行球磨处理, 得到预包覆料;

对所述预包覆料进行分段烧结处理, 以形成所述覆于所述氟掺杂的三元正极材料基体的至少部分表面的包覆结构, 得到所述正极活性材料。

9. 根据权利要求 8 所述的制备方法, 其特征在于, 对所述预包覆料进行分段烧结处理包括:

在  $5^{\circ}\text{C}\sim 400^{\circ}\text{C}$ 、优选为  $50^{\circ}\text{C}\sim 350^{\circ}\text{C}$  下, 对所述预包覆料进行 1h~10h、优选为 2h~8h 的烧结处理, 得到第一烧结料;

在  $400^{\circ}\text{C}\sim 700^{\circ}\text{C}$ 、优选为  $450^{\circ}\text{C}\sim 650^{\circ}\text{C}$  下, 对所述第一烧结料进行 5h~30h、优选为 10h~25h 的烧结处理, 得到所述正极活性材料。

10. 根据权利要求 5 或 8 所述的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法满足如下条件(1)至(3)中的至少一者:

(1) 所述含 MAX 型化合物包覆剂的分子式为  $\text{Ti}_m\text{AlC}_n$ , 其中,  $0 < m < 5$ ,  $0 < n < 5$ ;

(2) 所述含 MAX 型化合物包覆剂包括 MAX 型化合物的纳米粒子, 所述纳米粒子的平均粒径为 10nm~2000nm;

(3) 所述氟掺杂的三元正极材料基体与所述含 MAX 型化合物包覆剂的质量比为 1:(0.0005~0.1)。

11. 根据权利要求 5 所述的制备方法, 其特征在于, 所述提供含氟三元前驱体的溶胶包括:

使三元前驱体、分散剂与含氟化盐的水溶液接触并混合, 得到混合液;

对所述混合液进行球磨处理, 以提供所述含氟三元前驱体的溶胶。

12. 根据权利要求 11 所述的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法满足如下条件(1)至(3)中的至少一者:

(1) 所述含氟三元前驱体的溶胶的固含量为 5%~50%;

(2) 所述含氟化盐的水溶液的浓度为 0.05mol/L~5mol/L;

(3) 所述三元前驱体、所述分散剂及所述氟化盐的质量比为 1:(0.001~1.0):(0.001~0.1)。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的制备方法, 其特征在于, 所述制备方法满足如下条件(1)至(4)中的至少一者:

(1) 所述三元前驱体的分子式为  $Ni_aCo_bMn_{1-a-b}(OH)_2$ , 其中,  $0.33 \leq a < 0.95$ ,  $0.05 < b \leq 0.77$ ;

(2) 所述三元前驱体包含微米粒子, 所述微米粒子的平均粒径为  $4\mu m \sim 20\mu m$ ;

(3) 所述分散剂包括十六烷基三甲基氯化铵、十二烷基三甲基氯化铵、十六烷基氯化吡啶或苯磺酸钠中的一种或多种;

(4) 所述氟化盐包括氟化铵、氟化钠、氟化镁或氟化铝中的一种或多种, 优选为氟化铵。

14. 一种正极极片, 其特征在于, 包括权利要求 1-4 任一项所述的正极活性材料或采用根据权利要求 5-13 任一项所述的制备方法制得的正极活性材料;

15. 一种二次电池, 其特征在于, 包括权利要求 14 所述的正极极片。

16. 一种电子设备, 其特征在于, 包括权利要求 15 所述的二次电池。

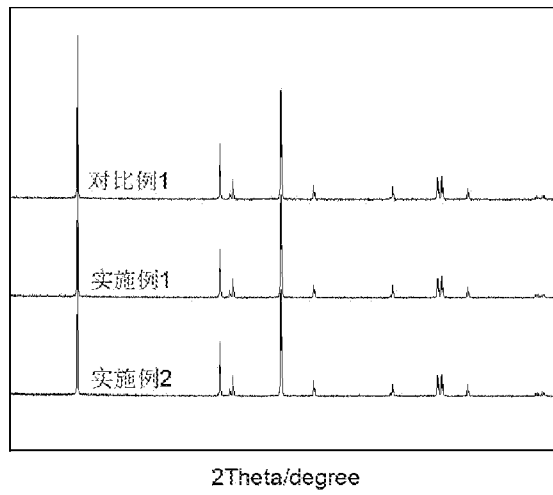


图 1

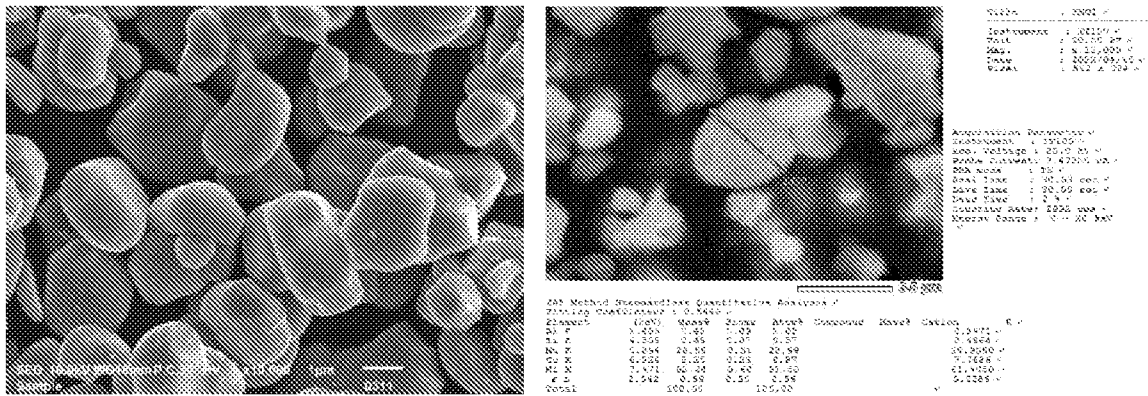


图 2

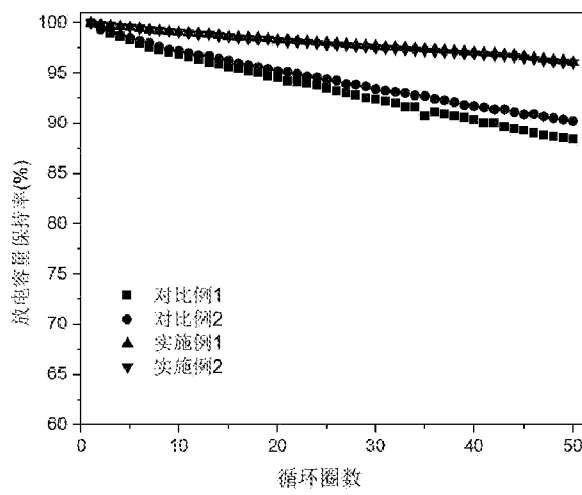


图 3

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/114239

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M4/62(2006.01)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/-		
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, DWPL, ENTXTC, CJFD, WFNPL, ISI Web of Science: 天津巴莫科技有限责任公司, 陈德贤, 王慧敏, 李琪, 吕菲, 徐宁, 三元, 正极, 包覆, 包裹, 被覆, max型化合物, max相材料, maxenes, 二维金属碳化物, Ti3AlC2, 富铝层, 富钛层, ALF3, 氟化盐, 氟化铵, 氟化钠, 氟化镁, 掺杂, Ti, Al, 双包覆		
<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 115440981 A (TIANJIN B&M SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 December 2022 (2022-12-06) claims 1-16, and description, paragraphs 3-194, and figures 1-3	1-16
A	CN 109860574 A (SOUNDON NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 June 2019 (2019-06-07) claims 1-10, and description, paragraphs 4-69, and figures 1-2	1-16
A	US 2018183045 A1 (SICHUAN FUHUA NEW ENERGY HIGH-TECH. CO., LTD.) 28 June 2018 (2018-06-28) claims 1-10, and description, paragraphs 6-41, and figures 1-6	1-16
A	US 2020006766 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 January 2020 (2020-01-02) claims 1-9, and description, paragraphs 27-94, and figures 1-3	1-16
A	CN 108847477 A (CAIHONG GROUP NEW ENERGY COMPANY LIMITED) 20 November 2018 (2018-11-20) claims 1-9, and description, paragraphs 5-87	1-16
<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
12 November 2023		16 November 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

International application No.

**PCT/CN2023/114239**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 114242976 A (CHINA GREATPOWER JINCHUAN ADVANCED ENERGY MATERIALS CORP.) 25 March 2022 (2022-03-25) claims 1-7, and description, paragraphs 5-21, and figures 1-3	1-16
A	CN 107170968 A (YANSHAN UNIVERSITY) 15 September 2017 (2017-09-15) claims 1-2, and description, paragraphs 6-39, and figures 1-5	1-16
A	CN 112010306 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 01 December 2020 (2020-12-01) claims 1-10, and description, paragraphs 6-128, and figures 1-3	1-16

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

International application No. <b>PCT/CN2023/114239</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	115440981	A	06 December 2022	None			
CN	109860574	A	07 June 2019	None			
US	2018183045	A1	28 June 2018	US	10446830	B2	15 October 2019
US	2020006766	A1	02 January 2020	EP	3587353	A1	01 January 2020
				US	11177475	B2	16 November 2021
CN	108847477	A	20 November 2018	None			
CN	114242976	A	25 March 2022	None			
CN	107170968	A	15 September 2017	None			
CN	112010306	A	01 December 2020	None			

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M4/62(2006.01)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/-</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, DWPI, ENTXTTC, CJFD, WFNPL, ISI Web of Science, 天津巴莫科技有限责任公司, 陈德贤, 王慧敏, 李琪, 吕菲, 徐宁, 三元, 正极, 包覆, 包裹, 被覆, max型化合物, max相材料, maxenes, 二维金属碳化物, Ti3AlC2, 富铝层, 富钛层, ALF3, 氟化盐, 氟化铵, 氟化钠, 氟化镁, 掺杂, Ti, Al, 双包覆</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 115440981 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2022年12月6日 (2022 - 12 - 06) 权利要求1-16, 说明书第3-194段, 图1-3</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109860574 A (桑顿新能源科技有限公司) 2019年6月7日 (2019 - 06 - 07) 权利要求1-10, 说明书第4-69段, 图1-2</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2018183045 A1 (SICHUAN FUHUA NEW ENERGY HIGH TECH. CO., LTD.) 2018年6月28日 (2018 - 06 - 28) 权利要求1-10, 说明书第6-41段, 图1-6</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2020006766 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 2020年1月2日 (2020 - 01 - 02) 权利要求1-9, 说明书第27-94段, 图1-3</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108847477 A (彩虹集团新能源股份有限公司) 2018年11月20日 (2018 - 11 - 20) 权利要求1-9, 说明书第5-87段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 114242976 A (浙江中金格派锂电产业股份有限公司) 2022年3月25日 (2022 - 03 - 25) 权利要求1-7, 说明书第5-21段, 图1-3</td> <td>1-16</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 115440981 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2022年12月6日 (2022 - 12 - 06) 权利要求1-16, 说明书第3-194段, 图1-3	1-16	A	CN 109860574 A (桑顿新能源科技有限公司) 2019年6月7日 (2019 - 06 - 07) 权利要求1-10, 说明书第4-69段, 图1-2	1-16	A	US 2018183045 A1 (SICHUAN FUHUA NEW ENERGY HIGH TECH. CO., LTD.) 2018年6月28日 (2018 - 06 - 28) 权利要求1-10, 说明书第6-41段, 图1-6	1-16	A	US 2020006766 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 2020年1月2日 (2020 - 01 - 02) 权利要求1-9, 说明书第27-94段, 图1-3	1-16	A	CN 108847477 A (彩虹集团新能源股份有限公司) 2018年11月20日 (2018 - 11 - 20) 权利要求1-9, 说明书第5-87段	1-16	A	CN 114242976 A (浙江中金格派锂电产业股份有限公司) 2022年3月25日 (2022 - 03 - 25) 权利要求1-7, 说明书第5-21段, 图1-3	1-16
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
PX	CN 115440981 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2022年12月6日 (2022 - 12 - 06) 权利要求1-16, 说明书第3-194段, 图1-3	1-16																					
A	CN 109860574 A (桑顿新能源科技有限公司) 2019年6月7日 (2019 - 06 - 07) 权利要求1-10, 说明书第4-69段, 图1-2	1-16																					
A	US 2018183045 A1 (SICHUAN FUHUA NEW ENERGY HIGH TECH. CO., LTD.) 2018年6月28日 (2018 - 06 - 28) 权利要求1-10, 说明书第6-41段, 图1-6	1-16																					
A	US 2020006766 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 2020年1月2日 (2020 - 01 - 02) 权利要求1-9, 说明书第27-94段, 图1-3	1-16																					
A	CN 108847477 A (彩虹集团新能源股份有限公司) 2018年11月20日 (2018 - 11 - 20) 权利要求1-9, 说明书第5-87段	1-16																					
A	CN 114242976 A (浙江中金格派锂电产业股份有限公司) 2022年3月25日 (2022 - 03 - 25) 权利要求1-7, 说明书第5-21段, 图1-3	1-16																					
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><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>“D” 申请人在国际申请中引证的文件</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, 但为了理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>2023年11月12日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年11月16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>王兢</p> <p>电话号码 (+86) 010-53962209</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
A	CN 107170968 A (燕山大学) 2017年9月15日 (2017 - 09 - 15) 权利要求1-2, 说明书第6-39段, 图1-5	1-16
A	CN 112010306 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2020年12月1日 (2020 - 12 - 01) 权利要求1-10, 说明书第6-128段, 图1-3	1-16

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/114239

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	115440981	A	2022年12月6日	无			
CN	109860574	A	2019年6月7日	无			
US	2018183045	A1	2018年6月28日	US	10446830	B2	2019年10月15日
US	2020006766	A1	2020年1月2日	EP	3587353	A1	2020年1月1日
				US	11177475	B2	2021年11月16日
CN	108847477	A	2018年11月20日	无			
CN	114242976	A	2022年3月25日	无			
CN	107170968	A	2017年9月15日	无			
CN	112010306	A	2020年12月1日	无			