

(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
2023年5月11日 (11.05.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/077373 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/525 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01) *H01M 4/485* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/128772

(22) 国际申请日: 2021年11月4日 (04.11.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 王凯(WANG, Kai); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京柏杉松知识产权代理事务所 (普通合伙) (PATENTSINO IP FIRM); 中国北

京市朝阳区小营北路53号院中源科技大厦3号楼4层, Beijing 100101 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG,

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE PLATE, ELECTROCHEMICAL APPARATUS COMPRISING POSITIVE ELECTRODE PLATE, AND ELECTRONIC APPARATUS

(54) **发明名称:** 正极活性材料、正极极片、包含该正极极片的电化学装置和电子装置

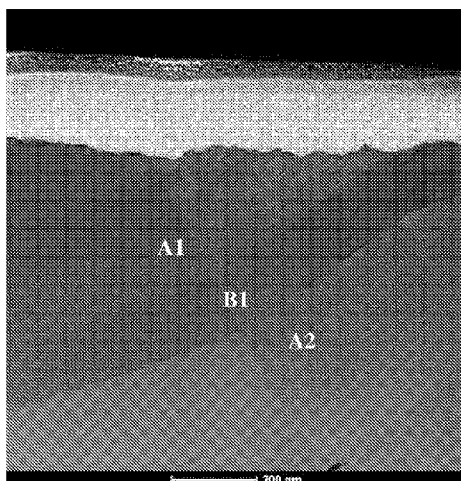


图2

(57) **Abstract:** The present application provides a positive electrode active material, a positive electrode plate, and an electrochemical apparatus comprising the positive electrode plate and an electronic apparatus. The cross section of the positive electrode active material comprises a first region and a second region; the first region has a first structure of a crystal phase structure of P63mc; the second region has a second structure of at least one crystal phase structure of R-3m, P2/m, or P-3m1; an area ratio of the first region to the second region is 1.8 to 5.4. By regulating and controlling the crystal phase structure and the area ratio of the first region and the second region, the problems of volume expansion and shrinkage of the positive electrode active material in a lithium intercalation/deintercalation process can be improved, such that the thickness change rate of the positive electrode plate is decreased, and the cycle performance of the electrochemical apparatus under high voltage is improved.



WO 2023/077373 A1

CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU,
IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,
RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI,
CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要： 本申请提供了一种正极活性材料、正极极片、包含该正极极片的电化学装置和电子装置，正极活性材料的截面中包括第一区域和第二区域，第一区域具有P63mc晶相结构的第一结构，第二区域具有R-3m、P2/m或P-3m1中的至少一种晶相结构的第二结构，第一区域和第二区域的面积比为1.8至5.4。通过调控第一区域和第二区域的晶相结构和面积比，能够改善正极活性材料在脱嵌锂过程中的体积膨胀和收缩问题，从而降低正极极片的厚度变化率、提高电化学装置在高电压下的循环性能。

正极活性材料、正极极片、包含该正极极片的电化学装置和电子装置

技术领域

本申请涉及电化学领域，特别是涉及一种正极活性材料、正极极片、包含该正极极片的电化学装置和电子装置。

背景技术

锂离子电池由于具有高能量密度、长循环寿命及无记忆效应等优点而被广泛应用于穿戴设备、智能手机、无人机、电动汽车及大型储能设备等领域，已成为当今世界最具发展潜力的新型绿色化学电源。为了满足人们对锂离子电池能量密度越来越高的要求，提高锂离子电池的工作电压是一种可行的方式，但同时也对锂离子电池在高电压下的循环性能提出了更高的要求。

发明内容

本申请的目的在于提供一种正极活性材料、正极极片、包含该正极极片的电化学装置和电子装置，以提高电化学装置在高电压下的循环性能。

本申请的第一方面提供了一种正极活性材料，其中，正极活性材料的截面中包括第一区域和第二区域，第一区域具有 P63mc 晶相结构的第一结构，第二区域具有 R-3m、P2/m 或 P-3m1 中的至少一种晶相结构的第二结构，第一区域和第二区域的面积比为 1.8 至 5.4。本申请的发明人研究发现：P63mc 晶相结构虽然具备较好的结构稳定性，不易发生由原子迁移引起的结构相变，能够在高电压下维持较好的稳定性，但其在充放电过程中，由于面相对而产生较强的排斥，从而产生较大的膨胀或收缩，这将不利于正极极片上正极材料层的稳定，导致电化学装置在高电压下的循环性能降低；此时，引入第二结构（如 R-3m 等），其本身的膨胀或收缩程度较低，并且由于其与 P63mc 晶相结构存在一定的脱锂时间差，从而可以有效降低正极活性材料颗粒整体的膨胀或收缩。因此，通过调控第一区域和第二区域的晶相结构和面积比，能够改善正极活性材料在脱嵌锂过程中的体积膨胀和收缩问题，从而提高电化学装置在高电压下的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，第二区域包含 F 元素，第二区域中 F 元素与 O 元素的原子数比为 0.5% 至 5%；由于第二结构（如 R-3m 等）在高电压下的结构稳定性不如具有 P63mc 晶相结构的第一结构，通过引入氟元素，可以稳定其氧骨架，减少氧位移引发的相变，进而可以极大提升正极活性材料整体在高电压下的结构稳定性。

在本申请的一些实施方案中，第一区域包括 Co，基于第一区域中过渡金属元素的摩尔数，第一区域中 Co 的摩尔百分含量 C1 大于或等于 90%；此时，在保证第一区域具有较好的结构稳定性的同时，能够进一步保证第一区域具有较高的容量。

在本申请的一些实施方案中，第二区域包括 Co，基于第二区域中过渡金属元素的摩尔数，第二区域中 Co 的摩尔百分含量 C2 大于或等于 70%。

进一步地，在本申请的一些实施方案中， $|C1-C2| \leq 25\%$ ，此时，能够提高第一区域和第二区域之间的相容性，进而保证正极活性材料整体在高电压下的结构稳定性。

在本申请的一些实施方案中，第一区域包括元素 A 和元素 M，基于第一区域中元素 A 的摩尔数，元素 M 的摩尔百分含量为 0.1%至 10%，其中，元素 A 包括 Co、Mn 或 Ni 中的至少一种；元素 M 包括 Al、Ti、Ni、Nb、Mg、Ca、Zr、Zn、La、Y 或 Na 中的至少一种。在本申请的一些实施方案中，第二区域包括元素 A 和元素 T，基于第二区域中元素 A 的摩尔数，元素 T 的摩尔百分含量为 0.1%至 1%，其中，元素 A 包括 Co、Mn 或 Ni 中的至少一种；元素 T 包括 S、Se、Si 或 C 中的至少一种。正极活性材料满足上述特征中的至少一者，均有利于提高正极活性材料的结构稳定性，进而提高电化学装置的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，第一区域包括区域 A1 和区域 A2，第二区域包括区域 B1，区域 B1 位于区域 A1 和区域 A2 之间；通过将区域 B1（具有 R-3m 等晶相结构）设置在具有 P63mc 晶相结构的区域 A1 和区域 A2 之间，一方面，能够对晶相结构较不稳定的区域 B1 形成更好的保护，降低其在高电压下相变的危险；另一方面，区域 B1 能够为两侧的区域 A1 和区域 A2 提供充分的缓冲作用，降低正极材料颗粒整体的膨胀或收缩。

在本申请的一些实施方案中，第二区域包括区域 B2，区域 B2 与正极活性材料表面的距离 D 满足， $D \leq 200\text{nm}$ ；在正极活性材料近表面区域存在具有 R-3m 等晶相结构的区域 B2，能够降低正极活性材料表面由于第一结构膨胀或收缩所产生的应力，进而降低正极活性材料颗粒破裂的风险。

在本申请的一些实施方案中，第一区域和第二区域之间具有界面层，沿垂直界面层的方向，第一区域中距离界面层 3nm 的区域中的过渡金属层和第二区域中距离界面层 3nm 的区域中的过渡金属层呈平行排列；此时，第一区域和第二区域之间界面相容性较好，能够降低在膨胀或收缩过程中第一区域和第二区域之间开裂的风险。

在本申请的一些实施方案中，正极活性材料的 D_{v50} 为 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。

在本申请的一些实施方案中，在正极活性材料的 XRD 谱图中，位于 16° 至 17.5° 范围

的衍射峰的强度为 I_1 ，位于 44.5° 至 45.5° 范围的衍射峰的强度为 I_2 ；位于 17.5° 至 19° 范围的衍射峰的强度为 I_3 ，位于 49.5° 至 50.5° 范围的衍射峰的强度为 I_4 ，满足： $I_1+I_2>I_3+I_4$ 。其中， I_1 和 I_2 分别对应第一结构的非活性晶面和活性晶面的衍射峰， I_3 和 I_4 分别对应第二结构的非活性晶面和活性晶面的衍射峰，此时，正极活性材料表面的第一结构的晶体含量占比较高，能够提高正极活性材料颗粒的表面稳定性。进一步地，满足： $I_2>I_4$ ，表明在正极活性材料表面，第一结构的活性晶面相对较多，能够提高正极活性材料活性表面的稳定性。

本申请的第二方面提供了一种正极极片，其包括前述任一实施方案中的正极活性材料。本申请提供的正极活性材料在脱嵌锂过程中具有较低的体积膨胀率，从而本申请提供的正极极片在电化学装置循环过程中则具有较低的厚度变化率。

在本申请的一些实施方案中，正极极片包括正极材料层、正极集流体和位于正极材料层和正极集流体之间的中间层，正极材料层包括正极活性材料，中间层与正极集流体之间的剥离力为 F_1 ，正极材料层与中间层之间的剥离力为 F_2 ，满足： F_1 和 F_2 中的较小者大于或等于 10N/m 。进一步地， F_1 和 F_2 中的较小者大于或等于 20N/m ，此时，能够进一步抑制由于正极活性材料的膨胀和收缩导致的正极材料层从集流体上的脱落，提高正极极片的结构稳定性，从而有利于提高电化学装置的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，中间层包括粘结剂和导电剂，基于中间层的质量，粘结剂的质量百分含量为 20% 至 80% 。

在本申请的一些实施方案中，正极材料层的厚度为 T_1 ，中间层的厚度为 T_2 ，满足： $10\leq T_1/T_2\leq 60$ 。

本申请的第三方面提供了一种电化学装置，其包括前述任一实施方案中的正极活性材料或包括前述任一实施方案中的正极极片。本申请提供的正极活性材料在脱嵌锂过程中具有较低的体积膨胀率，本申请提供的正极极片具有良好的结构稳定性，从而本申请提供的电化学装置具有良好的循环性能。

本申请的第四方面提供了一种电子装置，其包括前述任一实施方案中的电化学装置。本申请提供的电化学装置具有良好的循环性能，从而本申请提供的电子装置具有较长的使用寿命。

本申请提供了一种正极活性材料，正极活性材料的截面中包括第一区域和第二区域，第一区域具有 $P63\text{mc}$ 晶相结构的第一结构，第二区域具有 $R-3\text{m}$ 、 $P2/\text{m}$ 或 $P-3\text{m}1$ 中的至少

一种晶相结构的第二结构，第一区域和第二区域的面积比为 1.8 至 5.4。本申请提供的正极活性材料同时包括第一结构和第二结构，由于第一结构和第二结构在脱嵌锂的过程中存在一定的时间差，可以综合第一结构和第二结构在脱嵌锂过程中的结构变化，降低正极活性材料整体的应变，以改善正极活性材料在脱嵌锂过程中的体积膨胀和收缩问题，从而提高正极极片的结构稳定性、进而提高电化学装置在高电压下的循环性能。

附图说明

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

- 10 图 1 为本申请实施例 1-1 中的正极活性材料的扫描电镜照片；
图 2 为本申请实施例 1-1 中的正极活性材料颗粒截面的透射电镜照片；
图 3 为本申请实施例 1-1 中正极活性材料的 X 射线衍射图谱。

具体实施方式

为使本申请的目的、技术方案、及优点更加清楚明白，以下参照附图并举实施例，对本申请进一步详细说明。显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

需要说明的是，本申请的具体实施方式中，以锂离子电池作为电化学装置的例子来解释本申请，但是本申请的电化学装置并不仅限于锂离子电池。

20 本申请的第一方面提供了一种正极活性材料，其中，正极活性材料的截面中包括第一区域和第二区域，第一区域具有 P63mc 晶相结构的第一结构，第二区域具有 R-3m、P2/m 或 P-3m1 中的至少一种晶相结构的第二结构，第一区域和第二区域的面积比为 1.8 至 5.4。不限于任何理论，本申请的发明人发现，本申请提供的正极活性材料同时包括第一结构和第二结构，由于第一结构和第二结构在脱嵌锂的过程中存在一定的时间差，可以综合第一结构和第二结构在脱嵌锂过程中的结构变化，降低正极活性材料整体的应变，以改善正极活性材料在脱嵌锂过程中的体积膨胀问题，从而降低正极极片的厚度变化率、提高电化学装置在高电压下的循环性能。在本申请中，正极极片的厚度变化率是指在电化学装置循环中正极极片的厚度变化率。

25 例如，第一区域和第二区域的面积比可以为 1.8、2、2.5、3、3.5、4、4.5、5、5.4 或

为其间的任意范围。不限于任何理论，本申请的发明人发现，当第一区域和第二区域的面积比过小时（例如小于 1.8），正极活性材料在高电压下的结构稳定性降低，从而影响电化学装置的循环性能。当第一区域和第二区域的面积比过大时（例如大于 5.4），正极活性材料在脱嵌锂过程中的体积膨胀或收缩增大，影响正极极片的结构稳定性和电化学装置在高电压下的循环性能。通过调控第一区域和第二区域的面积比在上述范围内，有利于得到结构稳定且在脱嵌锂过程中体积膨胀或收缩较低的正极活性材料，从而降低正极极片的厚度变化率、提高电化学装置在高电压下的循环性能。

在本申请的一些实施方案中，第二区域包含 F。不限于任何理论，由于第二结构（如 R-3m 等）在高电压下的结构稳定性不如具有 P63mc 晶相结构的第一结构，通过引入氟元素，可以稳定其氧骨架，减少氧位移引发的相变，从而降低其过早劣化导致正极材料整体性能降低的风险。进一步地，第二区域中 F 与 O 的原子数比为 0.5% 至 5%。

在本申请的一些实施方案中，第一区域包括 Co，基于第一区域中过渡金属元素的摩尔数，第一区域中 Co 的摩尔百分含量 C1 大于或等于 90%；例如，第一区域中 Co 的摩尔百分含量可以为 90%、91%、92%、93%、94%、95%、96%、97%、98%、99% 或其间的任意范围。此时，在保证第一区域具有较好的结构稳定性的同时，能够进一步保证第一区域具有较高的容量。

在本申请的一些实施方案中，第二区域包括 Co，基于第二区域中过渡金属元素的摩尔数，第二区域中 Co 的摩尔百分含量大于或等于 70%。第二区域中 Co 的摩尔百分含量可以为 70%、75%、80%、85%、90%、95% 或其间的任意范围。进一步地，在本申请的一些实施方案中， $|C1-C2| \leq 25\%$ ，此时，能够提高第一区域和第二区域之间的相容性，进而保证正极活性材料整体在高电压下的结构稳定性。

在本申请的一些实施方案中，第一区域包括元素 A 和元素 M，基于第一区域中元素 A 的摩尔数，元素 M 的摩尔百分含量为 0.1% 至 10%，其中，元素 A 包括 Co、Mn 或 Ni 中的至少一种；元素 M 包括 Al、Ti、Ni、Nb、Mg、Ca、Zr、Zn、La、Y 或 Na 中的至少一种。在本申请的一些实施方案中，第二区域包括元素 A 和元素 T，基于第二区域中元素 A 的摩尔数，元素 T 的摩尔百分含量为 0.1% 至 1%，其中，元素 A 包括 Co、Mn 或 Ni 中的至少一种；元素 T 包括 S、Se、Si 或 C 中的至少一种。正极活性材料满足上述特征中的至少一者，均有利于提高正极活性材料的结构稳定性，进而提高电化学装置的循环性能。

例如，元素 M 的摩尔百分含量为 0.1%、0.5%、1%、2%、5%、8% 或其间的任意范

围。不限于任何理论，元素 M 的引入可以与 Co 形成掺杂，提高第一区域结构的稳定性，有效改善脱嵌锂过程中第一区域结构坍塌的问题，从而提高正极活性材料整体结构的稳定性。

例如，元素 T 的摩尔百分含量为 0.1%、0.3%、0.5%、0.7%、0.8%或为其间的任意范围。不限于任何理论，元素 T 的引入可以对部分氧缺陷形成弥补，提升局域的结构稳定性；此外，元素 T 可以作为牺牲剂，优先消耗活性氧，从而抑制不可控的氧化反应的发生，提升体系的稳定性。

在本申请的一些实施方案中，第一区域包括区域 A1 和区域 A2，第二区域包括区域 B1，区域 B1 位于区域 A1 和区域 A2 之间；通过将区域 B1（具有 R-3m 等晶相结构）设置在具有 P63mc 晶相结构的区域 A1 和区域 A2 之间，一方面，能够对晶相结构较不稳定的区域 B1 形成更好的保护，降低其在高电压下相变的风险；另一方面，区域 B1 能够为两侧的区域 A1 和区域 A2 提供充分的缓冲作用，降低正极材料颗粒整体的膨胀或收缩。

在本申请的一些实施方案中，第二区域包括区域 B2，区域 B2 与正极活性材料表面的距离 D 满足， $D \leq 200\text{nm}$ ；在正极活性材料近表面区域存在具有 R-3m 等晶相结构的区域 B2，能够降低正极活性材料表面由于第一结构膨胀所产生的应力，进而降低正极活性材料颗粒破裂的风险。

在本申请的一些实施方案中，第一区域和第二区域之间具有界面层，沿垂直界面层的方向，第一区域中距离界面层 3nm 的区域中的过渡金属层和第二区域中距离界面层 3nm 的区域中的过渡金属层呈平行排列；此时，第一区域和第二区域之间界面相容性较好，能够降低在膨胀收缩过程中第一区域和第二区域之间开裂的风险。

在本申请的一些实施方案中，正极活性材料的 D_{v50} 为 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。例如，正极活性材料的 D_{v50} 可以为 $5\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 、 $12\mu\text{m}$ 、 $15\mu\text{m}$ 、 $17\mu\text{m}$ 、 $20\mu\text{m}$ 或为其间的任意范围。不限于任何理论，正极活性材料的 D_{v50} 在上述范围内，能够降低与电解液的副反应，提高电化学装置的循环性能。同时，能够具有充足的活性表面，保证电化学装置的动力学性能。

在本申请的一些实施方案中，在正极活性材料的 XRD 谱图中，位于 16° 至 17.5° 范围的衍射峰的强度为 I_1 ，位于 44.5° 至 45.5° 范围的衍射峰的强度为 I_2 ；位于 17.5° 至 19° 范围的衍射峰的强度为 I_3 ，位于 49.5° 至 50.5° 范围的衍射峰的强度为 I_4 ，满足： $I_1+I_2>I_3+I_4$ 。此时，正极活性材料表面的第一结构的晶体含量占比较高，能够提高正极活性材料颗粒的

表面稳定性。其中， 16° 至 17.5° 范围的衍射峰和 44.5° 至 45.5° 范围的衍射峰为第一结构对应的衍射峰， 17.5° 至 19° 范围的衍射峰和 49.5° 至 50.5° 范围的衍射峰为第二结构对应的衍射峰。进一步地，满足： $I_2>I_4$ ，表明在正极活性材料表面，第一结构的活性晶面相对较多，能够提高正极活性材料活性表面的稳定性。

5 本申请对正极活性材料的制备方法没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，正极活性材料的制备方法可以包括但不限于以下步骤：将第一结构的原料混合，先通过共沉淀法制得第一前驱体；将第二结构的原料混合，通过共沉淀法制得第二前驱体；并对第一前驱体或第二前驱体选择性进行煅烧，然后混合后煅烧得到正极活性材料。本申请对获得第一前驱体或第二前驱体的煅烧温度和时间没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，煅烧温度为 $500-1100^{\circ}\text{C}$ ，煅烧时间为 $1-12\text{h}$ 。本申请对第一前驱体和第二前驱体混合后煅烧的温度和时间没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如煅烧温度为 $500-1100^{\circ}\text{C}$ ，煅烧时间为 $1-12\text{h}$ 。

15 本申请对制备第一结构的原料和第二结构的原料没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可。例如，第一结构的原料可包括但不限于 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoCl_2 、 CoSO_4 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 NiCl_2 、 NiSO_4 或 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 中的至少一种。例如，第二结构的原料可包括但不限于 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、 Ni_2SO_4 、 CoCl_2 、 CoSO_4 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 NiCl_2 、 NiSO_4 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnCl_2 、 MnSO_4 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 或 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 中的至少一种。

20 本申请对于在正极活性材料中引入上述元素M或元素T的方法没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，将含有元素M的化合物作为第一结构的原料加入然后制备第一前驱体，或者煅烧第一前驱体时加入；将含有元素T的化合物作为第二结构的原料加入然后制备第二前驱体，或者煅烧第二前驱体时加入。本申请对含有元素M的化合物和含有元素T的化合物没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可。例如，含有元素M的化合物可包括但不限于 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 TiO_2 、 Al_2O_3 、 MgO 、 Y_2O_3 、 La_2O_3 、 Nb_2O_5 或 W_2O_3 中的至少一种。例如，含有元素T的化合物可包括但不限于 NH_4F 、Se粉或S粉中的至少一

25 种。

在本申请中，正极活性材料包括 $\text{Li}_x\text{Na}_z\text{Co}_{1-y}\text{X}_y\text{O}_{2-\delta}\text{R}_\delta$ ，其中，X元素包括Mn、Ni、Nb、B、Mg、Al、Si、P、S、Ti、Cr、Fe、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Mo、Ag、W、In、Sn、Pb、Sb、Se或Ce中的至少一种，R为卤素， $0.6\leq x\leq 1.2$ ， $0\leq y<0.15$ ， $0\leq z<0.03$ ， $0\leq\delta\leq 0.1$ 。

本申请的第二方面提供了一种正极极片，其包括前述任一实施方案中的正极活性材料。

本申请提供的正极活性材料在脱嵌锂过程中具有较低的体积膨胀或收缩，从而本申请提供的正极极片在电化学装置循环过程中则具有较低的厚度变化率。

在本申请的一些实施方案中，正极极片包括正极材料层、正极集流体和位于正极材料层和正极集流体之间的中间层，正极材料层包括正极活性材料，中间层与正极集流体之间的剥离力为 F1，正极材料层与中间层之间的剥离力为 F2，满足：F1 和 F2 中的较小者大于或等于 10N/m。进一步地，F1 和 F2 中的较小者大于或等于 20N/m，中间层与正极集流体之间的剥离力 F1 和正极材料层与中间层之间的剥离力 F2 中的较小者在上述范围内，说明正极材料层与中间层之间具有良好的粘结力，能够降低正极材料层从集流体表面脱落的风险，有利于提高正极极片的结构稳定性，从而有利于提高电化学装置的循环性能。

10 在本申请的一些实施方案中，中间层包括粘结剂和导电剂，基于中间层的质量，粘结剂的质量百分含量为 20%至 80%；例如，粘结剂的质量百分含量可以为 30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、75%、70%、75%或为其间的任意范围。不限于任何理论，通过调控粘结剂的质量百分含量在上述范围内，有利于得到具有良好的结构稳定性的正极极片，进而提高电化学装置的循环性能。本申请对粘结剂的种类没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，粘结剂可以包括但不限于聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一种。

20 中间层中包括导电剂，以利于正极材料层与正极集流体层之间的电子传导。本申请对导电剂没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如可以包括但不限于导电炭黑（Super P）、碳纳米管（CNTs）、碳纤维、鳞片石墨、科琴黑、石墨烯、金属材料或导电聚合物中的至少一种。上述碳纳米管可以包括但不限于单壁碳纳米管和/或多壁碳纳米管。上述碳纤维可以包括但不限于气相生长碳纤维（VGCF）和/或纳米碳纤维。上述金属材料可以包括但不限于金属粉和/或金属纤维，具体地，金属可以包括但不限于铜、镍、铝或银中的至少一种。上述导电聚合物可以包括但不限于聚亚苯基衍生物、聚苯胺、聚噻吩、聚乙炔或聚吡咯中的至少一种。

25 在本申请的一些实施方案中，正极材料层的厚度为 T1，中间层的厚度为 T2，满足： $10 \leq T1/T2 \leq 60$ 。

本申请对正极材料层的厚度 T1 和中间层的厚度 T2 的大小没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，正极材料层的厚度 T1 为 40 μ m 至 60 μ m，中间层的厚度 T2 为

1μm 至 4μm。通过调控正极材料层的厚度 T1 和中间层的厚度 T2 在上述范围内，有利于得到具有良好的结构稳定性的正极极片，进而提高电化学装置的循环性能。

本申请对正极极片的制备方法没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，正极极片的制备方法可以包括但不限于以下步骤：将中间层的浆料涂覆在正极集流体的一个表面，烘干处理后在中间层上继续涂覆正极材料层的浆料，烘干处理后得到单面涂覆中间层和正极材料层的正极极片。重复上述步骤，得到双面涂覆中间层和正极材料层的正极极片。需要说明，上述“表面”可以是正极集流体的全部区域，也可以是正极集流体的部分区域，本申请没有特别限制，只要能实现本申请目的即可。

本申请的第三方面提供了一种电化学装置，其包括前述任一实施方案中的正极活性材料或包括前述任一实施方案中的正极极片。本申请提供的正极活性材料在脱嵌锂过程中具有较低的体积膨胀率，本申请提供的正极极片具有良好的结构稳定性，从而本申请提供的电化学装置具有良好的循环性能。

本申请的电化学装置还包括负极极片，负极极片通常包括负极集流体和设置在负极集流体表面的负极材料层，本申请对负极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包括但不限于铜箔、铜合金箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜或复合集流体等。在本申请中，对负极集流体的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如厚度为 4μm 至 12μm。在本申请中，负极材料层可以设置于负极集流体厚度方向上的一个表面上，也可以设置于负极集流体厚度方向上的两个表面上。需要说明，这里的“表面”可以是负极集流体的全部区域，也可以是负极集流体的部分区域，本申请没有特别限制，只要能实现本申请目的即可。

本申请中，负极材料层包括负极活性材料，其中，负极活性材料没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如可以包括但不限于天然石墨、人造石墨、中间相微碳球、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、Li-Sn 合金、Li-Sn-O 合金、Sn、SnO、SnO₂、尖晶石结构的锂化 TiO₂-Li₄Ti₅O₁₂ 或 Li-Al 合金中的至少一种。

在本申请中，负极材料层中还可以包括导电剂，本申请对导电剂没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如可以包括但不限于上述导电剂中的至少一种。

在本申请中，负极材料层中还可以包括粘结剂，本申请对粘结剂没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如可以包括但不限于上述粘结剂中的至少一种。

任选地，负极极片还可以包括导电层，导电层位于负极集流体和负极材料层之间。本

申请对导电层的组成没有特别限制，可以是本领域常用的导电层，导电层可以包括但不限于上述导电剂和上述粘结剂。

本申请的电化学装置还包括隔离膜，本申请对隔离膜没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如可以包括但不限于聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）、聚四氟乙烯为主的聚烯烃（PO）类隔膜、聚酯膜（例如聚对苯二甲酸二乙酯（PET）膜）、纤维素膜、聚酰亚胺膜（PI）、聚酰胺膜（PA）、氨纶、芳纶膜、织造膜、非织造膜（无纺布）、微孔膜、复合膜、隔膜纸、碾压膜或纺丝膜中的至少一种，优选为PP。本申请的隔离膜可以具有多孔结构，孔径的尺寸没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，孔径的尺寸可以为0.01 μm 至1 μm 。在本申请中，隔离膜的厚度没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如厚度可以为5 μm 至500 μm 。

例如，隔离膜可以包括基材层和表面处理层。基材层可以为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜，基材层的材料可以包括但不限于聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯或聚酰亚胺中的至少一种。任选地，可以使用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。任选地，基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，表面处理层可以是聚合物层或无机物层，也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。

无机物层可以包括但不限于无机颗粒和无机物层粘结剂，本申请对无机颗粒没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，可以包括但不限于氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铪、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙或硫酸钡中的至少一种。本申请对无机物层粘结剂没有特别限制，例如，可以包括但不限于聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯或聚六氟丙烯中的至少一种。聚合物层中包含聚合物，聚合物的材料可以包括但不限于聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯或聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)中的至少一种。

本申请的电化学装置还包括电解液，本申请对电解液没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如电解液可以包括非水溶剂和锂盐。

本申请对非水溶剂没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，可以包括但不限于碳酸酯化合物、羧酸酯化合物、醚化合物或其它有机溶剂中的至少一种。上述碳酸

酯化合物可以包括但不限于链状碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物或氟代碳酸酯化合物中的至少一种。上述链状碳酸酯化合物可以包括但不限于碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯(DEC)、碳酸二丙酯(DPC)、碳酸甲丙酯(MPC)、碳酸乙丙酯(EPC)或碳酸甲乙酯(MEC)中的至少一种。上述环状碳酸酯可以包括但不限于碳酸乙烯酯(EC)、碳酸亚丙酯(PC)、碳酸亚丁酯(BC)或碳酸乙烯基亚乙酯(VEC)中的至少一种。氟代碳酸酯化合物可以包括但不限于氟代碳酸乙烯酯(FEC)、碳酸 1,2-二氟亚乙酯、碳酸 1,1-二氟亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸 1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸 1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸 1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟-2-甲基亚乙酯或碳酸三氟甲基亚乙酯中的至少一种。上述羧酸酯化合物可以包括但不限于甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯或己内酯中的至少一种。上述醚化合物可以包括但不限于二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、1,2-二甲氧基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃或四氢呋喃中的至少一种。上述其它有机溶剂可以包括但不限于二甲亚砷、1,2-二氧戊环、环丁砷、甲基环丁砷、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三辛酯或磷酸酯中的至少一种。

本申请对锂盐没有特别限制，只要能实现本申请的目的即可，例如，可以包括但不限于 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiSiF_6 、 LiBOB 或二氟硼酸锂中的至少一种。优选地，锂盐包括 LiPF_6 。

本申请的电化学装置没有特别限制，其可以包括发生电化学反应的任何装置。在一些实施方案中，电化学装置可以包括但不限于：锂金属二次电池、锂离子二次电池（锂离子电池）、锂聚合物二次电池或锂离子聚合物二次电池等。

电化学装置的制备过程为本领域技术人员所熟知的，本申请没有特别的限制，例如，可以包括但不限于以下步骤：将正极极片、隔离膜和负极极片按顺序堆叠，并根据需要将其卷绕、折叠等操作得到卷绕结构的电极组件，将电极组件放入包装袋内，将电解液注入包装袋并封口，得到电化学装置；或者，将正极极片、隔离膜和负极极片按顺序堆叠，然后用胶带将整个叠片结构的四个角固定好得到叠片结构的电极组件，将电极组件置入包装袋内，将电解液注入包装袋并封口，得到电化学装置。此外，也可以根据需要将防过电流元件、导板等置于包装袋中，从而防止电化学装置内部的压力上升、过充放电。

本申请的第四方面提供了一种电子装置，其包括前述任一实施方案中的电化学装置。

本申请提供的电化学装置具有良好的循环性能，从而本申请提供的电子装置具有较长的使用寿命。

本申请的电子装置没有特别限定，其可以是用于现有技术中已知的任何电子装置。在一些实施例中，电子装置可以包括，但不限于，笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携 CD 机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

10 实施例

以下，举出实施例及对比例来对本申请的实施方式进行更具体地说明。各种的试验及评价按照下述的方法进行。另外，只要无特别说明，“份”、“%”为质量基准。

测试方法和设备：

第一区域和第二区域的面积比测试：

15 采用透射电子显微镜拍摄正极活性材料颗粒截面的照片，确定截面照片中具有 P63mc 晶相结构的第一区域和具有第二结构的第二区域，通过图像解析软件，测量第一区域的面积大小为 S1、第二区域的面积大小为 S2，则第一区域和第二区域的面积比为 S1/S2。

元素含量的测试：

采用电感耦合等离子光谱发生仪测试正极活性材料中不同元素的含量。

20 将锂离子电池在 $30\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流密度下满放至 3.5V 以下，并且静置 10min 后在手套箱内拆解获得正极极片；将正极极片转移至配备聚焦离子束的扫描电镜（型号：FEI Vion Plasma FIB）腔体内，加工得到可用于透射扫描电镜（STEM，型号：FEI Titan3 G2 60-300）分析的样品，要求样品表面用 Pt 保护，并且用 Ga 离子束加工，样品厚度不超过 100nm；并且用低电压模式进行清洗，除去样品加工的残留表面。将样品在 STEM 下观察，在合适的倍率下利用 X 射线能谱分析（EDS）功能进行数据采集，获得正极活性材料第一区域或
25 第二区域内的元素含量。采集至少 3 处不同位置，取平均值作为最终结果。

循环容量保持率测试：

采用电池测试仪（Land CT2001A）在 25°C 下将锂离子电池先 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 恒流充电至 4.6V，然后恒压充电至电流小于 $50\mu\text{A}$ ；此后再用 $20\text{mA}/\text{cm}^2$ 的电流恒流放电至 3.0 V，此

为一个循环，记录首次循环的放电容量；重复上述循环 200 次，记录第 200 次循环的放电容量，循环容量保持率=第 200 次循环的放电容量/首次循环的放电容量×100%。

剥离力 F 测试：

5 采用表界面切割拉伸系统(型号: Model: SAICAS-DN)进行测试；先取一片 2cm×0.5cm 的平整极片，放置于仪器腔体内的样品台，底部固定。然后刀片以 0.2mm/分钟的速度进行移动，读取测量数值，将中间层与正极集流体之间的剥离力 F1 和正极材料层与中间层之间的剥离力 F2 中的较小者确定为剥离力 F。

厚度测试：

10 先将锂离子电池在常温下，10mA/cm² 放电至 3.5V 以下，并静置 0.5h。拆解锂离子电池，并按照部件依次放好，防止正极极片和负极极片接触。此后，利用扫描电镜拍摄正极极片的横断面照片，随机选取边缘、中心等不同的 10 个位置测量，分别获得 10 个正极极片的总厚度数据、10 个正极集流体和中间层的总厚度数据、10 个正极集流体的厚度数据，将 10 个数据计算平均值即获得正极极片总厚度 T0、正极集流体和中间层的总厚度 T0'、正极集流体的厚度 TA。

15 若为单面涂覆，正极材料层的厚度 $T1=T0-T0'$ ，中间层的厚度 $T2=T0'-TA$ ；

若为双面涂覆，正极材料层的厚度 $T1=(T0-T0')/2$ ，中间层的厚度 $T2=(T0'-TA)/2$ 。

扫描电镜和透射电镜测试：

20 如图 1 所示，为实施例 1-1 中的正极活性材料的扫描电镜照片，从图中可以看出，实施例 1-1 中的正极活性材料的颗粒以片状为主。图 2 为实施例 1-1 中的正极活性材料颗粒截面的透射电镜照片，其中，区域 A1 和区域 A2 的晶相结构为 P63mc，区域 B1 的晶相结构为 R-3m，可以看出，区域 B1 位于区域 A1 和区域 A2 之间，且区域 B1 与区域 A1 和区域 A2 之间均存在界面层，沿垂直区域 B1 与区域 A1 之间界面层的方向，区域 B1 中距离界面层 3nm 的区域中的过渡金属层和区域 A1 中距离界面层 3nm 的区域中的过渡金属层呈
25 平行排列。同时，区域 B1 包括与正极活性材料表面的距离小于或等于 200nm 的区域，从而能够降低正极活性材料表面由于第一结构膨胀或收缩所产生的应力，进而降低正极活性材料颗粒破裂的风险。

X 射线衍射图谱测试：

30 首先将锂离子电池在 10mA/s 的电流密度下放电至 3.0V，静置 5min 后，在手套箱或者干燥房拆解锂离子电池。选取正极极片的中心部位，裁剪得到 3×3cm 大小的试样。在布鲁克 X 射线粉末衍射仪上进行表征，采集 10°至 80°范围的衍射峰，采集速度是 1°/min。

如图3所示,为实施例1-1中的正极活性材料的X射线衍射图谱,16°至17.5°范围的衍射峰的强度I1为100,44.5°至45.5°范围的衍射峰的强度I2为30,17.5°至19°范围的衍射峰的强度I3为57,49.5°至50.5°范围的衍射峰的强度I4为23,满足:I1+I2>I3+I4。同时,I2>I4。

5 实施例 1-1

<正极活性材料的制备>

(1)将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 按照Co和Ni的摩尔比为95:5进行混合配置成水溶液,加入氨水和NaOH,调节pH至8.6以上,通过共沉淀法获得 $\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}(\text{OH})_2$ 沉淀,然后在空气氛围中进行一次煅烧得到第一前驱体,煅烧温度为600°C,煅烧时间为3h。

10 (2)将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、 NiSO_4 按照Co、Mn和Ni摩尔比为80:10:10进行混合配置成水溶液,然后加入Co摩尔量3%的 NH_4F ,并利用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 调节pH至8.6以上,形成碳酸盐共沉淀作为第二前驱体。

(3)将第一前驱体和第二前驱体按照质量比为3:1进行混合,并且加入 Li_2CO_3 ,然后在空气氛围中进行二次煅烧,产物经研磨过筛得到Dv50为17 μm 的正极活性材料,煅烧
15 温度为1000°C,煅烧时间为12h,空气流速为8L/min。第一前驱体和第二前驱体中过渡金属元素(Co、Mn和Ni)总的摩尔数与 Li_2CO_3 中Li的摩尔数比为1:1.05。

<正极极片的制备>

将上述正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按照质量比为97:1.4:1.6进行混合,加入N-甲基吡咯烷酮(NMP),在真空搅拌机作用下搅拌均匀,获得
20 正极浆料,其中正极浆料的固含量为70wt%。采用铝箔作为正极集流体,将正极浆料均匀涂覆于正极集流体上,经过干燥、冷压、裁切后得到正极极片。

<负极极片的制备>

将负极活性材料人造石墨、粘结剂丁苯橡胶(SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)按照质量比为97:2:1进行混合,加入去离子水,在真空搅拌机作用下搅拌均匀,获得
25 浆料,其中负极浆料的固含量为75%。采用铜箔作为负极集流体,将负极浆料均匀涂覆于负极集流体上,经过干燥、冷压、裁切后得到负极极片。

<电解液的制备>

在干燥的氩气气氛手套箱中,将碳酸亚丙酯(PC)、EC、DEC按照质量比为1:1:1进行混合得到有机溶剂,然后向有机溶剂中加入锂盐 LiPF_6 溶解并混合均匀,得到电解液。

其中, LiPF_6 在电解液中的质量浓度为 12.5%。

<隔离膜的制备>

采用厚度为 $7\mu\text{m}$ 的多孔 PE 薄膜。

<锂离子电池的制备>

- 5 将上述制备得到的正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好, 卷绕得到电极组件。将电极组件置于铝塑膜包装袋中, 干燥后注入电解液, 经过真空封装、静置、化成、脱气、切边等工序得到锂离子电池。

实施例 1-2 和实施例 1-3 中, 除了将<正极活性材料的制备>的步骤 (2) 中 Co、Mn 和 Ni 摩尔比分别调整为 90:5:5、70:15:15 以外, 其余与实施例 1-1 相同。

- 10 **实施例 1-4** 中, 除了将<正极活性材料的制备>的步骤 (1) 中 Co、Mn 和 Ni 摩尔比分别调整为 88:6:6、步骤 (2) 中 Co、Mn 和 Ni 摩尔比分别调整为 60:20:20 以外, 其余与实施例 1-1 相同。

实施例 1-5 和实施例 1-6 中, 除了将<正极活性材料的制备>的步骤 (3) 中第一前驱体和第二前驱体的质量比分别调整为 1.5:1、4.5:1 以外, 其余与实施例 1-1 相同。

- 15 **实施例 1-7 和实施例 1-8** 中, 除了将<正极活性材料的制备>的步骤 (1) 中 Co 和 Ni 的摩尔比分别调整为 90:10、98:2 以外, 其余与实施例 1-1 相同。

实施例 1-9 中, 除了<正极活性材料的制备>按照以下步骤进行以外, 其余与实施例 1-1 相同:

- 20 (1) 将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 按照 Co 和 Ni 的摩尔比为 95:5 进行混合配置成水溶液, 加入氨水和 NaOH, 调节 pH 至 8.6 以上, 通过共沉淀法获得 $\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}(\text{OH})_2$ 沉淀作为第一前驱体。

- 25 (2) 将 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 按照 Co、Mn 和 Ni 摩尔比为 80:10:10 进行混合配置成水溶液, 并利用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和氨水调节 pH 至 8.6 以上并使其形成沉淀, 沉淀老化 24 小时后, 加入 Co 摩尔量 5% 的 Li 元素的 Li_2CO_3 在空气氛围中进行一次煅烧得到第二前驱体, 煅烧温度为 650°C , 煅烧时间为 4h。

(3) 将第一前驱体和第二前驱体按照质量比为 3:1 进行混合, 并且加入 Li_2CO_3 和 NaOH, 然后在空气氛围中进行二次煅烧, 煅烧温度为 850°C , 煅烧时间为 12h, 空气流速为 6L/min。第一前驱体和第二前驱体中过渡金属元素总的摩尔数、 Li_2CO_3 中 Li 的摩尔数和 NaOH 中 Na 的摩尔数比为 1:0.8:0.2。

(4) 将(3)中得到的产物与草酸锂、溴化锂和硝酸锂以重量比 1:0.2:0.3:0.3 混合均匀,并在 250℃反应 4 小时,反应产物用水洗涤 3 次以上并抽滤,在 80℃真空烘箱内烘 12h,产物经研磨过筛得到正极活性材料。

5 实施例 1-10 中,除了<正极活性材料的制备>按照以下步骤进行以外,其余与实施例 1-1 相同:

(1)将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 按照 Co 和 Ni 的摩尔比为 95:5 进行混合配置成水溶液,加入氨水和 NaOH,调节 pH 至 8.6 以上,通过共沉淀法获得 $\text{Co}_{0.97}\text{Ni}_{0.03}(\text{OH})_2$ 沉淀作为第一前驱体。

10 (2) 将 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 按照 Co、Mn 和 Ni 摩尔比为 80:10:10 进行混合配置成水溶液,并利用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 和氨水调节 pH 至 8.6 以上并使其形成沉淀,沉淀老化 24 小时后,在空气氛围中进行一次煅烧得到第二前驱体,煅烧温度为 800℃,煅烧时间为 8h。

15 (3)将第一前驱体和第二前驱体按照质量比为 3:1 进行混合,并且加入 Li_2CO_3 和 NaOH,然后在空气氛围中进行二次煅烧,煅烧温度为 850℃,煅烧时间为 12h,空气流速为 6L/min。第一前驱体和第二前驱体中过渡金属元素总的摩尔数、 Li_2CO_3 中 Li 的摩尔数和 NaOH 中 Na 的摩尔数比为 1:0.85:0.2。

(4)将(3)中得到的产物、醋酸锂和硝酸锂按照质量比 1:0.5:0.5 混合均匀,并在 260℃反应 3 小时,反应产物用水洗涤 3 次以上并抽滤,在 80℃真空烘箱内烘 12h,产物经研磨过筛得到正极活性材料。

20 实施例 2-1 中,除了按下述步骤先在正极集流体表面涂覆中间层以外,其余与实施例 1-1 相同。

25 将粘结剂 PVDF、导电炭黑 (Super P)、碳纳米管 (CNT) 按照质量比为 35:55:10 进行混合,加入 NMP,在真空搅拌机作用下搅拌均匀,获得中间层浆料。将中间层浆料均匀涂布于正极集流体表面,涂覆量为 $0.002\text{mg}/\text{mm}^2$,干燥后即在正极集流体的表面形成中间层。最终,正极极片中正极材料层的厚度为 $54\mu\text{m}$ 、中间层的厚度为 $1\mu\text{m}$ 。

实施例 2-2 中,除了粘结剂 PVDF、导电炭黑 (Super P)、碳纳米管 (CNT) 的质量比分别为 60:35:5、正极材料层厚度为 $42\mu\text{m}$ 、中间层厚度为 $3\mu\text{m}$ 以外,其余与实施例 2-1 相同。

实施例 2-3 中,除了粘结剂 PVDF、导电炭黑 (Super P)、碳纳米管 (CNT) 的质量比

分别为 60:35:5、正极材料层厚度为 42 μm 、中间层厚度为 2 μm 以外，其余与实施例 2-1 相同。

实施例 3-1 至实施例 3-4 中，除了<正极活性材料的制备>的步骤（2）中加入的 NH_4F 分别为 Co 摩尔量 1%、0.6%、6%、10% 以外，其余与实施例 1-1 相同。

5 **实施例 4-1** 中，除了<正极活性材料的制备>中的步骤（1）和（2）按照以下步骤进行以外，其余与实施例 1-1 相同：

（1）将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 和 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 按照 Co、Ni 和 Al 的摩尔比为 95:5:0.2 进行混合配置成水溶液，加入氨水和 NaOH，调节 pH 至 8.6 以上，通过共沉淀法获得沉淀，然后与 TiO_2 混合在空气氛围中进行一次煅烧得到第一前驱体，煅烧温度为 600 $^\circ\text{C}$ ，煅烧时间为 3h。基于 Co 和 Ni 的摩尔总数， TiO_2 中 Ti 的摩尔百分含量为 0.1%。

（2）将 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 、 MnSO_4 、 NiSO_4 按照 Co、Mn 和 Ni 摩尔比为 80:10:10 进行混合配置成水溶液，然后加入 Co 摩尔量 3% 的 NH_4F ，并利用 $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 调节 pH 至 8.6 以上并使其形成碳酸盐共沉淀，然后与 Se 单质以 $(\text{Co}+\text{Mn}+\text{Ni}):\text{Se}=1:0.005$ 的摩尔比混合，在 350 $^\circ\text{C}$ 下反应 2h 得到第二前驱体。

15 **实施例 4-2** 中，除了<正极活性材料的制备>的步骤（1）中 Co、Ni 和 Al 的摩尔比为 95:5:0.1 以外，其余与实施例 3-1 相同。

实施例 4-3 中，除了<正极活性材料的制备>的步骤（1）中 Co、Ni 和 Al 的摩尔比为 95:5:10 以外，其余与实施例 3-1 相同。

20 **实施例 4-4** 中，除了<正极活性材料的制备>的步骤（2）中加入 Co、Mn 和 Ni 总摩尔量 0.1% 的 Se 以外，其余与实施例 3-1 相同。

实施例 4-5 中，除了<正极活性材料的制备>的步骤（2）中加入 Co、Mn 和 Ni 总摩尔量 1% 的 Se 以外，其余与实施例 3-1 相同。

对比例 1-1 中，除了将<正极活性材料的制备>的步骤（3）中第一前驱体和第二前驱体按照质量比调整为 1:1:1 以外，其余与实施例 1-1 相同。

25 **对比例 1-2** 中，除了<正极活性材料的制备>中利用步骤（1）制备得到的第一前驱体按照以下步骤制备正极活性材料以外，其余与实施例 1-1 相同：

将第一前驱体与 Na_2CO_3 以过渡金属与 Na 的摩尔比为 1:1.05 混合，然后在空气氛围中煅烧得到中间产物，煅烧温度为 1000 $^\circ\text{C}$ ，煅烧时间为 12h，空气流速为 8L/min。将中间产物和硝酸锂按照质量比 1:3 混合均匀，并在 260 $^\circ\text{C}$ 反应 6 小时，然后用水洗涤并烘干，产

物经研磨过筛得到正极活性材料。

表 1

	第二结构	第一区域 和第二区 域的面积 比	第一区域中 Co 的摩尔百 分含量 C1(%)	第二区域中 Co 的摩尔百 分含量 C2(%)	C1-C2(%)	容量保持 率(%)
实施例 1-1	R-3m	3.6	95	80	15	77.4
实施例 1-2	R-3m	3.6	95	90	5	70.1
实施例 1-3	R-3m	3.6	95	70	25	64.4
实施例 1-4	R-3m	3.6	88	60	28	61.2
实施例 1-5	R-3m	1.8	95	80	15	64.2
实施例 1-6	R-3m	5.4	95	80	15	61.8
实施例 1-7	R-3m	3.6	90	80	10	67.9
实施例 1-8	R-3m	3.6	98	80	18	64.5
实施例 1-9	P2/m	3.6	95	90	15	63.6
实施例 1-10	P-3m1	3.6	95	90	15	60.3
对比例 1-1	R-3m	1.1	95	80	15	57.4
对比例 1-2	/	/	95	/	/	18.1

注：表 1 中的“/”表示不存在对应的参数或物质。

从实施例 1-1 至实施例 1-10、对比例 1-1 和对比例 1-2 可以看出，当第一区域和第二区域的面积比在本申请的范围内时，得到的锂离子电池具有更好的高电压循环性能。这是由于第一结构和第二结构在脱嵌锂的过程中存在一定的时间差，可以综合第一结构和第二结构在脱嵌锂过程中的结构变化，降低正极活性材料在脱嵌锂过程中的体积膨胀和收缩，从而提高正极材料层在循环过程中的结构稳定性。进一步地，从实施例 1-1 至实施例 1-4 可以看出，当 $C1-C2 \leq 25\%$ 时，得到的锂离子电池具有更好的循环性能。可能的原因在于：第一区域和第二区域之间的 Co 含量差异较小，能够提高第一区域和第二区域之间的相容性，进而保证正极活性材料整体在高电压下的结构稳定性。

表 2

	中间层中粘结剂 的质量百分含量	T1(μm)	T2(μm)	T1/T2	F(N/m)	容量保持率 (%)
实施例 1-1	/	54	/	/	10	77.4
实施例 2-1	35%	54	1	54	23	92.6
实施例 2-2	60%	42	3	14	52	84.1
实施例 2-3	40%	42	2	21	45	87.4

注：表 2 中的“/”表示不存在对应的参数或物质。

从实施例 1-1、实施例 2-1 至实施例 2-3 可以看出，当中间层与正极集流体之间的剥离力和正极材料层与中间层之间的剥离力中的较小者 F 大于或等于 20N/m 时，正极极片中的中间层与正极集流体和正极材料层之间均具有较强的粘结力，能够进一步提升正极极片中正极材料层的稳定性，从而提高锂离子电池的循环性能。

表 3

	元素 M	元素 M 的摩尔百分含量 (%)	元素 T	元素 T 的摩尔百分含量 (%)	第二区域 F 和 O 的原子数比 (%)	容量保持率 (%)
实施例 1-1	/	/	/	/	1.5	77.4
实施例 3-1	/	/	/	/	0.5	70.4
实施例 3-2	/	/	/	/	0.3	67.1
实施例 3-3	/	/	/	/	3	74.6
实施例 3-4	/	/	/	/	5	68.5
实施例 4-1	Al+Ti	0.3	Se	0.5	3	82.9
实施例 4-2	Al	0.1	Se	0.5	3	79.1
实施例 4-3	Al	10	Se	0.5	3	82.1
实施例 4-4	Al+Ti	0.3	Se	0.1	3	77.9
实施例 4-5	Al+Ti	0.3	Se	1	3	78.9

注：表 3 中的“/”表示不存在对应的参数或物质。

从实施例 1-1、实施例 3-1 至实施例 3-4 可以看出，第二区域中 F 与 O 的原子数比在 0.5%至 5%具有更加优异的循环稳定性，这是由于第二结构（如 R-3m 等）在高电压下的结构稳定性不如具有 P63mc 晶相结构的第一结构，通过引入氟元素，可以稳定其氧骨架，减少氧位移引发的相变，从而降低其过早劣化导致正极活性材料整体性能降低的风险。从实施例 1-1、实施例 4-1 至实施例 4-5 可以看出，在第一结构中进一步掺杂元素 M（如 Al、Ti）、在第二结构中掺杂元素 T（如 Se），能够进一步提高第一结构和第二结构在高电压下的结构稳定性，进而提升锂离子电池的高电压循环性能。

以上所述仅为本申请的较佳实施例，并不用以限制本申请，凡在本申请的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请保护的范围之内。

权 利 要 求

1、一种正极活性材料，其中，所述正极活性材料的截面中包括第一区域和第二区域，所述第一区域具有 P63mc 晶相结构的第一结构，所述第二区域具有 R-3m、P2/m 或 P-3m1 中的至少一种晶相结构的第二结构，所述第一区域和所述第二区域的面积比为 1.8 至 5.4。

5 2、根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其中，所述第二区域包含 F 元素，所述第二区域中 F 元素与 O 元素的原子数比为 0.5%至 5%。

3、根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其中，所述正极活性材料满足以下特征中的至少一者：

(i) 所述第一区域包括 Co，基于所述第一区域中过渡金属元素的摩尔数，所述第一区域中 Co 的摩尔百分含量 C1 大于或等于 90%；

(ii) 所述第二区域包括 Co，基于所述第二区域中过渡金属元素的摩尔数，所述第二区域中 Co 的摩尔百分含量 C2 大于或等于 70%；

(iii) 所述第一区域包括元素 A 和元素 M，基于第一区域中元素 A 的摩尔数，元素 M 的摩尔百分含量为 0.1%至 10%，其中，所述元素 A 包括 Co、Mn 或 Ni 中的至少一种；所述元素 M 包括 Al、Ti、Ni、Nb、Mg、Ca、Zr、Zn、La、Y 或 Na 中的至少一种；

(iv) 所述第二区域包括元素 A 和元素 T，基于第二区域中元素 A 的摩尔数，元素 T 的摩尔百分含量为 0.1%至 1%，其中，所述元素 A 包括 Co、Mn 或 Ni 中的至少一种；所述元素 T 包括 S、Se、Si 或 C 中的至少一种。

4、根据权利要求 3 所述的正极活性材料，其中， $|C1-C2| \leq 25\%$ 。

20 5、根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其中，所述正极活性材料满足以下特征中的至少一者：

(v) 所述第一区域包括区域 A1 和区域 A2，所述第二区域包括区域 B1，所述区域 B1 位于所述区域 A1 和所述区域 A2 之间；

(vi) 所述第二区域包括区域 B2，所述区域 B2 与所述正极活性材料表面的距离 D 满足， $D \leq 200\text{nm}$ ；

(vii) 所述第一区域和所述第二区域之间具有界面层，沿垂直所述界面层的方向，所述第一区域中距离所述界面层 3nm 的区域中的过渡金属层和所述第二区域中距离所述界面层 3nm 的区域中的过渡金属层呈平行排列；

(viii) 所述正极活性材料的 Dv_{50} 为 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。

- 6、根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其中，在所述正极活性材料的 XRD 谱图中，位于 16° 至 17.5° 范围的衍射峰的强度为 I1，位于 44.5° 至 45.5° 范围的衍射峰的强度为 I2；位于 17.5° 至 19° 范围的衍射峰的强度为 I3，位于 49.5° 至 50.5° 范围的衍射峰的强度为 I4，满足： $I1+I2>I3+I4$ 。
- 5 7、根据权利要求 6 所述的正极活性材料，其中， $I2>I4$ 。
- 8、一种正极极片，其包括权利要求 1 至 7 中任一项所述的正极活性材料。
- 9、根据权利要求 8 所述的正极极片，所述正极极片包括正极材料层、正极集流体和位于所述正极材料层和所述正极集流体之间的中间层，所述正极材料层包括所述正极活性材料，所述中间层与所述正极集流体之间的剥离力为 F1，所述正极材料层与所述中间层之间的剥离力为 F2，满足：F1 和 F2 中的较小者大于或等于 20N/m。
- 10 10、根据权利要求 9 所述的正极极片，其中，所述正极极片满足以下特征中的至少一者：
- (xi) 所述中间层包括粘结剂和导电剂，基于所述中间层的质量，所述粘结剂的质量百分含量为 20%至 80%；
- 15 (xii) 所述正极材料层的厚度为 T1，所述中间层的厚度为 T2，满足 $10\leq T1/T2\leq 60$ 。
- 11、一种电化学装置，其包括权利要求 1 至 7 中任一项所述的正极活性材料或权利要求 8 至 10 中任一项所述的正极极片。
- 12、一种电子装置，其包括权利要求 11 所述的电化学装置。

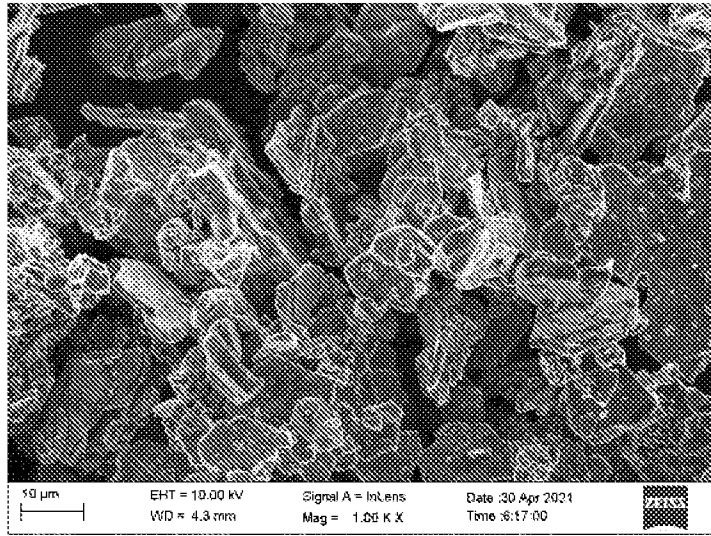


图 1

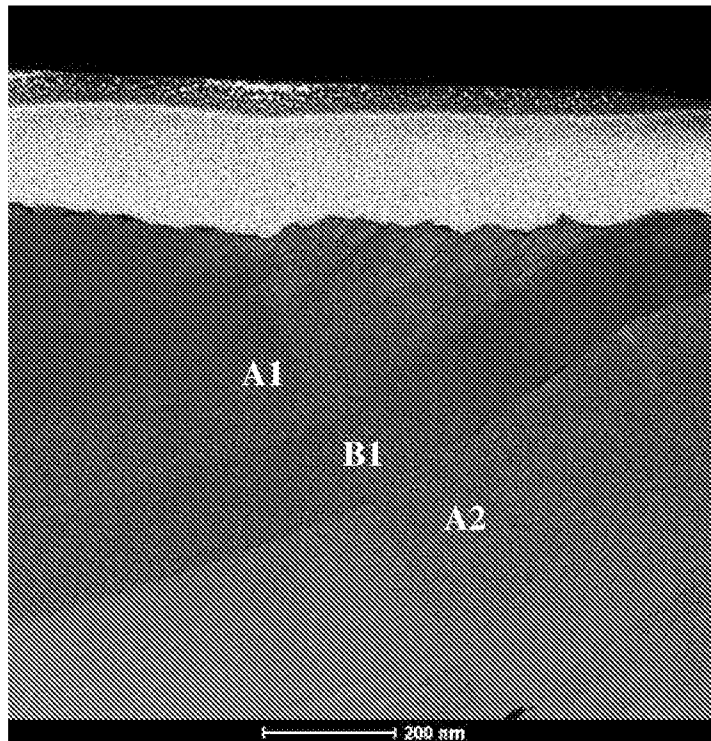


图 2

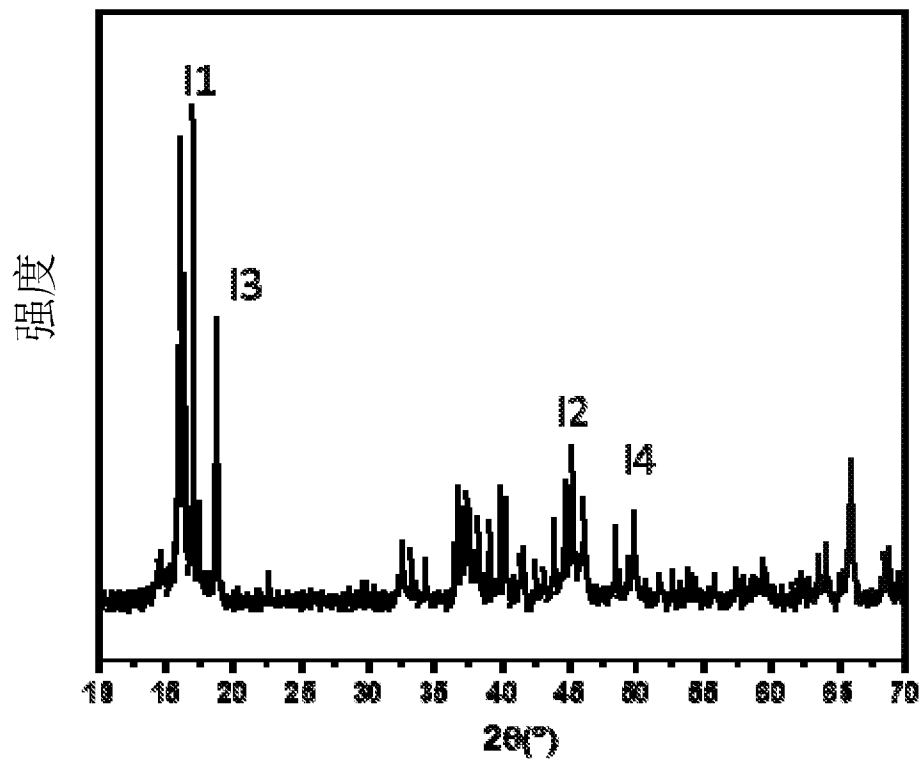


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/128772

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/525(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/485(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)		
H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNABS; CNTXT; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; ISI; CNKI: 宁德时代, 锂, 电池, 正极, 阴极, 空间群, 晶体, 晶型, 晶相, 混晶, 多相, O2, O3, 结构, 六方, 三方, 单斜, lithium, li, batter+, cell?, cathode, crystal structure, space group, "p63mc", "R-3m", "p2/m", "p-3ml"		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112768645 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 07 May 2021 (2021-05-07) description, paragraphs [0034]-[0109], and figure 1	1-12
X	CN 112758989 A (TOYOTA MOTOR CORP.) 07 May 2021 (2021-05-07) description, paragraphs [0033]-[0107], and figure 1	1-12
X	JP 2010129509 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 10 June 2010 (2010-06-10) description, paragraphs [0008]-[0033]	1-12
A	CN 112670492 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 16 April 2021 (2021-04-16) entire document	1-12
A	CN 101541684 A (SUMITOMO CHEMICAL CO., LTD. et al.) 23 September 2009 (2009-09-23) entire document	1-12
<input 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 "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
28 April 2022		23 May 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/128772

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112768645	A	07 May 2021	US	2021119207	A1	22 April 2021
				JP	2021068556	A	30 April 2021
CN	112758989	A	07 May 2021	US	2021119199	A1	22 April 2021
				JP	2021068555	A	30 April 2021
JP	2010129509	A	10 June 2010	JP	5405091	B2	05 February 2014
CN	112670492	A	16 April 2021	None			
CN	101541684	A	23 September 2009	US	2009280412	A1	12 November 2009
				TW	200830604	A	16 July 2008
				WO	2008032754	A1	20 March 2008
				EP	2062858	A1	27 May 2009
				JP	2008098154	A	24 April 2008
				JP	5176441	B2	03 April 2013
				EP	2062858	A4	29 May 2013
				US	9178247	B2	03 November 2015

A. 主题的分类 H01M 4/525 (2010.01)i; H01M 10/0525 (2010.01)i; H01M 4/36 (2006.01)i; H01M 4/485 (2010.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS;CNTXT;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;ISI;CNKI; 宁德新能源, 锂, 电池, 正极, 阴极, 空间群, 晶体, 晶型, 晶相, 混晶, 多相, 02, 03, 结构, 六方, 三方, 单斜, lithium, li, batter+, cell?, cathode, crystal structure, space group, "p63mc", "R-3m", "p2/m", "p-3m1"		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 112768645 A (丰田自动车株式会社) 2021年5月7日 (2021 - 05 - 07) 说明书第[0034]-[0109]段, 附图1	1-12
X	CN 112758989 A (丰田自动车株式会社) 2021年5月7日 (2021 - 05 - 07) 说明书第[0033]-[0107]段, 附图1	1-12
X	JP 2010129509 A (SANYO ELECTRIC CO) 2010年6月10日 (2010 - 06 - 10) 说明书第[0008]-[0033]段	1-12
A	CN 112670492 A (宁德新能源科技有限公司) 2021年4月16日 (2021 - 04 - 16) 全文	1-12
A	CN 101541684 A (住友化学株式会社 等) 2009年9月23日 (2009 - 09 - 23) 全文	1-12
<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。		
* 引用文件的具体类型: "A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 "E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 "L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) "O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 "P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 "T" 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 "X" 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 "Y" 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 "&" 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期	
2022年4月28日	2022年5月23日	
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员	
中国知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	余志敏 电话号码 (86-512)88995716	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/128772

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	112768645	A	2021年5月7日	US	2021119207	A1	2021年4月22日
				JP	2021068556	A	2021年4月30日
CN	112758989	A	2021年5月7日	US	2021119199	A1	2021年4月22日
				JP	2021068555	A	2021年4月30日
JP	2010129509	A	2010年6月10日	JP	5405091	B2	2014年2月5日
CN	112670492	A	2021年4月16日	无			
CN	101541684	A	2009年9月23日	US	2009280412	A1	2009年11月12日
				TW	200830604	A	2008年7月16日
				WO	2008032754	A1	2008年3月20日
				EP	2062858	A1	2009年5月27日
				JP	2008098154	A	2008年4月24日
				JP	5176441	B2	2013年4月3日
				EP	2062858	A4	2013年5月29日
				US	9178247	B2	2015年11月3日