

(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 10 月 3 日 (03.10.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/197826 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/525 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/085514

(22) 国际申请日: 2023 年 3 月 31 日 (31.03.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 云亮 (**YUN, Liang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。孙信 (**SUN, Xin**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港

路2号, Fujian 352100 (CN)。吴李力 (**WU, Lili**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。宋佩东 (**SONG, Peidong**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。陈兴布 (**CHEN, Xingbu**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。董苗苗 (**DONG, Miaomiao**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京市汉坤律师事务所 (**BEIJING HAN KUN LAW OFFICES**); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场C1座9层, Beijing 100738 (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,

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE SHEET, SECONDARY BATTERY AND ELECTRICAL APPARATUS

(54) 发明名称: 正极活性材料、及其制备方法、正极极片、二次电池和用电装置

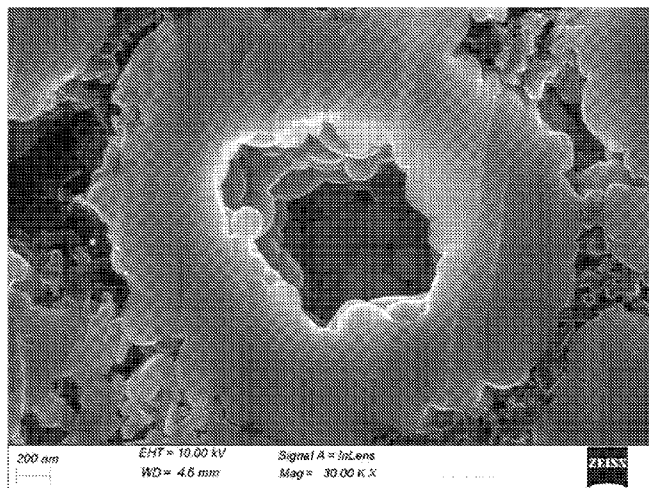


图 1

(57) **Abstract:** The present application provides a positive electrode active material, a preparation method therefor, a secondary battery, and an electrical apparatus. The chemical formula of the positive electrode active material is $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$, where M comprises one or more of Mn, Al, B, Zr, Sr, Y, Sb, W, Ti, Mg and Nb, $0.55 \leq x \leq 1.0$, $0 \leq y \leq 0.45$, $0.8 \leq a \leq 1.2$, the positive electrode active material being a hollow structure, and the inner diameter d1 of the hollow structure being $0.3 \mu\text{m}$ - $5 \mu\text{m}$.

(57) 摘要: 本申请提供了一种正极活性材料、及其制备方法、二次电池和用电装置。正极活性材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$, 其中, M包括Mn、Al、B、Zr、Sr、Y、Sb、W、Ti、Mg、Nb中的一种或多种, $0.55 \leq x \leq 1.0$, $0 \leq y \leq 0.45$, $0.8 \leq a \leq 1.2$, 且正极活性材料为中空结构, 中空结构的内径d1为 $0.3 \mu\text{m}$ - $5 \mu\text{m}$ 。

GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,
MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

- (84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,
TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

正极活性材料、及其制备方法、正极极片、二次电池和用电装置

技术领域

本申请涉及二次电池技术领域，尤其涉及一种正极活性材料、及其制备方法、正极极片、二次电池和用电装置。

背景技术

二次电池具有容量高、寿命长等特性，因此广泛应用于电子设备，例如手机、笔记本电脑、电瓶车、电动汽车、电动飞机、电动轮船、电动玩具汽车、电动玩具轮船、电动玩具飞机和电动工具等等。由于二次电池取得了极大的进展，因此对二次电池的性能提出了更高的要求。为了提高二次电池的性能，通常对二次电池内的材料例如正极活性材料进行优化改善。正极活性材料作为二次电池中金属离子的和电子的载体，起到能量的存储与释放的作用，对二次电池的性能具有不可忽略的影响。然而，目前改进后的正极活性材料在应用于二次电池时，二次电池的循环性能和倍率性能仍较差。

发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于提供一种正极活性材料，该正极活性材料具有中空结构，且中空结构的内径为 $0.3\ \mu\text{m}$ - $5\ \mu\text{m}$ ，能够有效提高电池的循环性能，同时电池具有优异的倍率性能。

本申请的第一方面提供一种正极活性材料，正极活性材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ ，

其中，M 包括 Mn、Al、B、Zr、Sr、Y、Sb、W、Ti、Mg、Nb 中的一种或多种， $0.55 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y \leq 0.45$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ ，且正极活性材料为中空结构，中空结构的内径 d_1 为 $0.3\ \mu\text{m}$ - $5\ \mu\text{m}$ 。

一方面，由于中空结构的存在，可以缓冲正极活性材料在充放电过程中的体积变化，起到稳定结构、改善循环性能的作用。另一方面，具有中空结构的正极活性材料存在较多的三维孔道，扩大材料与电解液的接触面积，缩短锂离子的迁移距离，减小电池内阻，电池具有优异的倍率性能。同时另外具有中空结构的正极活性材料具有更多锂离子的活性位点，提升材料的克容量，提高材料的放电容量和能量密度。

在任意实施方式中，化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中， $0.9 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y \leq 0.1$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ ，可选地 $0.95 \leq x \leq 0.995$ ， $0 \leq y \leq 0.05$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ 。

在任意实施方式中，中空结构的内径 d_1 为 $1.5 \mu\text{m}$ - $5 \mu\text{m}$ ，可以进一步缩短锂离子迁移距离，改善电池的倍率性能。

在任意实施方式中，正极活性材料满足如下关系式： $1 \leq \text{Dv}50 / (d_1 + d_2) \leq 4$ ，

其中 $d_1 \mu\text{m}$ 为中空结构的内径， $d_2 \mu\text{m}$ 为中空结构的外壁厚度， $\text{Dv}50 \mu\text{m}$ 为正极活性材料的 $\text{Dv}50$ 。

通过控制正极活性材料的 $\text{Dv}50$ 与中空结构的内径 d_1 和外壁厚度 d_2 满足： $1 \leq \text{Dv}50 / (d_1 + d_2) \leq 4$ ，可以提高电池的能量密度，改善电池的倍率性能。

在任意实施方式中，中空结构的外壁壁厚 d_2 为 $3 \mu\text{m}$ - $10 \mu\text{m}$ ，可选为 $3 \mu\text{m}$ - $7 \mu\text{m}$ 。

控制中空结构的外壁壁厚 d_2 在合适范围内，可以提高材料的结构稳定性，电池具有高的放电容量和能量密度，具有优异的倍率性能和循环性能，综合改善电池的电化学性能。

在任意实施方式中，正极活性材料的 $\text{Dv}50$ 为 $5 \mu\text{m}$ - $15 \mu\text{m}$ ，可选为 $8 \mu\text{m}$ - $10 \mu\text{m}$ 。

控制正极活性材料的 $\text{Dv}50$ 在合适范围内，可以提高电池的能量密度和倍率性能。

在任意实施方式中，正极活性材料的孔隙率为 0 - 20% ，可选为 2% - 15% 。

控制正极活性材料的孔隙率在合适范围内，电池具有高的放电容量和能量密度，具有优异的倍率性能和循环性能，综合改善电池的电化学性能。

在任意实施方式中，正极活性材料的比表面积为 $0.4\text{m}^2/\text{g}$ - $1.4\text{m}^2/\text{g}$ 。

控制正极活性材料的比表面积在合适范围内，电池具有高的放电容量和能量密度，具有优异的倍率性能和循环性能，综合改善电池的电化学性能。

在任意实施方式中，正极活性材料的 SPAN 为 1-1.5，可选为 1.2-1.4。

控制正极活性材料的 SPAN 在合适范围内，可以提高电池的放电容量。

在任意实施方式中，正极活性材料的 (010) 晶面面积大于等于 $6\mu\text{m}^2$ 。

控制正极活性材料的 (010) 晶面面积大于等于 $6\mu\text{m}^2$ ，电池具有高的放电容量和能量密度，具有优异的倍率性能和循环性能，综合改善电池的电化学性能。

在任意实施方式中，正极活性材料的一次颗粒粒径为 $0.1\text{-}0.8\mu\text{m}$ ，可选为 $0.15\text{-}0.3\mu\text{m}$ 。

控制正极活性材料的一次颗粒粒径在合适范围内，可以提高电池的放电容量和能量密度，改善电池的倍率性能。

本申请的第二方面提供一种正极活性材料的制备方法，包括步骤 (1) 和步骤 (2)：

步骤 (1)：将包含镍源、钴源的混合源与硬模板剂、络合剂、沉淀剂混合，进行共沉淀反应，得到前驱体，可选地，混合源中含有 M 源，

步骤 (2)：将前驱体与锂源煅烧得到正极活性材料，

正极活性材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ ，

其中，M 包括 Mn、Al、B、Zr、Sr、Y、Sb、W、Ti、Mg、Nb

中的一种或多种, $0.55 \leq x \leq 1.0$, $0 \leq y \leq 0.45$, $0.8 \leq a \leq 1.2$, 正极活性材料为中空结构, 中空结构的内径为 $0.3 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 。

利用共沉淀反应在硬模板剂表面包覆一层紧密的镍钴氢氧化物, 形成紧凑的核壳结构, 后续通过煅烧除去硬模板剂, 获得具有中空结构的正极活性材料。上述正极活性材料的制备方法简单, 制作成本低。制备的正极活性材料具有内径为 $0.3 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$ 的中空结构, 有利于锂离子的嵌入和脱出, 同时中空结构可以缓冲正极活性材料在充放电过程中的体积变化, 起到稳定结构、改善循环性能。

在任意实施方式中, 化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中, $0.9 \leq x \leq 1.0$, $0 \leq y \leq 0.1$, $0.8 \leq a \leq 1.2$, 可选地 $0.95 \leq x \leq 0.995$, $0 \leq y \leq 0.05$, $0.8 \leq a \leq 1.2$ 。

在任意实施方式中, 硬模板剂的平均直径为 $0.2 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$, 可选为 $1 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$ 。

控制硬模板剂的平均直径在合适范围内, 进而控制正极活性材料中空结构的内径在合适范围内, 可以兼顾锂离子的扩散路径和中空结构的稳定性, 综合改善电池的循环性能和倍率性能。

在任意实施方式中, 硬模板剂包括碳氮复合球、碳球、酚醛树脂微球、密胺树脂微球中的一种或多种, 可选地包括酚醛树脂球。

在任意实施方式中, 步骤(1)中投入的硬模板剂的重量和混合源中的镍元素和钴元素总重量之比为 1:20-3:4,

或者步骤(1)中投入的硬模板剂的重量和混合源中的镍元素、钴元素和 M 元素总重量之比为 1:20-3:4。

控制硬模板剂与混合源中的镍元素、钴元素和/或 M 元素的总重量在合适范围内, 使得镍钴氢氧化物层在硬模板剂表面的稳定包覆且均匀包覆, 使得中空结构具有合适的内径和外壁厚度, 正极活性材料具有优异的结构性能, 改善电池的循环性能和倍率性能。

在任意实施方式中, 步骤(1)中的共沉淀反应的 pH 值为 9-13。

合适的共沉淀反应的 pH 值, 共沉淀反应更平稳, 更高效, 使得镍钴氢氧化物层在硬模板剂表面的稳定包覆且均匀包覆, 使得中空结构具有合适的内径和外壁厚度, 正极活性材料具有优异的结构性能。

能，改善电池的循环性能和倍率性能。

在任意实施方式中，步骤（1）中共沉淀反应的反应温度为 60-85°C。

合适的共沉淀反应温度，共沉淀反应更平稳，更高效，使得镍钴氢氧化物层在硬模板剂表面的稳定包覆且均匀包覆，使得中空结构具有合适的内径和外壁厚度，正极活性材料具有优异的结构性能，改善电池的循环性能和倍率性能。

在任意实施方式中，步骤（1）中共沉淀反应的反应时间为 5-20h。

合适的共沉淀反应的反应时间，共沉淀反应更平稳，更高效，使得镍钴氢氧化物层在硬模板剂表面的稳定包覆且均匀包覆，使得中空结构具有合适的内径和外壁厚度，正极活性材料具有优异的结构性能，改善电池的循环性能和倍率性能。

在任意实施方式中，步骤（1）中共沉淀反应搅拌的速度为 200-900rpm。

合适的共沉淀反应搅拌的速度，共沉淀反应更平稳，更高效，使得镍钴氢氧化物层在硬模板剂表面的稳定包覆且均匀包覆，使得中空结构具有合适的内径和外壁厚度，正极活性材料具有优异的结构性能，改善电池的循环性能和倍率性能。

在任意实施方式中，步骤（1）具体包括：

配制质量浓度为 1-10g/L 的硬模板剂溶液、摩尔浓度为 1-2mol/L 的沉淀剂溶液、摩尔浓度为 4-8mol/L 的络合剂溶液、包含镍元素、钴元素总摩尔浓度为 1-2mol/L 的混合盐溶液，可选的混合盐溶液还包含 M 元素；

将沉淀剂溶液、络合剂溶液及所述混合盐溶液合流加至所述硬模板剂溶液中；

进行共沉淀反应，得到前驱体。

控制硬模板剂、沉淀剂、络合剂、混合盐溶液在合适范围内，共沉淀反应更平稳和高效，且在共沉淀反应过程中，镍钴氢氧化物

可以更缓慢稳定且紧密的沉淀在硬模板剂表面，在硬模板剂表面形成更均匀的壳层结构，使得中空结构具有合适的内径、外壁厚度和Dv50，正极活性材料具有优异的结构性能，提高电池的循环性能和倍率性能。

在任意实施方式中，步骤（2）中的煅烧温度为 700-900℃；

步骤（2）中的煅烧时间为 6-18h。

控制煅烧温度和时间在合适范围内，保证能完全除去硬模板剂，形成中空结构，同时还需要保证正极活性材料结构的稳定性，正极活性材料具有稳定的中空结构，提高电池的循环性能和倍率性能。

本申请的第三方面提供一种正极极片，正极极片包括第一方面的正极活性材料或第二方面的制备方法制备的正极活性材料。

本申请的第四方面提供一种二次电池，包括第三方面的正极极片。

本申请的第五方面提供一种用电装置，包括权第四方面的二次电池。

附图说明

图 1 是本申请实施例 4 所示的正极活性材料扫描电镜图；

图 2 是本申请一实施方式的二次电池的示意图；

图 3 是图 2 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图；

图 4 是本申请一实施方式的电池模块的示意图；

图 5 是本申请一实施方式的电池包的示意图；

图 6 是图 5 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图；

图 7 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图；

附图标记说明：

1 电池包；2 上箱体；3 下箱体；4 电池模块；5 二次电池；51 壳体；52 电极组件；53 盖板。

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的正极活性材料、及其制备方法、二次电池和用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明书的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤

(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

现有技术中富镍的三元材料由于具有高的理论比容量，放电平台高、廉价易成为热门的二次电池正极活性材料之一。但是三元材料中 Ni^{+2} 离子半径和 Li^{+} 的半径相近会严重出现阳离子混排的现象，使得材料的电化学性能衰退，尤其在高镍体系中，阳离子混排趋势增加，电池循环性能恶化；另一方面，锂离子电池在充放电过程中也会由于界面副反应的存在，会导致电解液在正负极的界面持续的分解，以及正极活性材料界面相变，从而引起活性 Li 的损失和锂离子电池阻抗的增加，导致材料的倍率性能降低。需要开发一种高比容量、具有优异的循环性能和倍率性能的正极活性材料，以满足新一代电化学体系的应用需要。

[正极活性材料]

基于此，本申请的提出了一种正极活性材料，正极活性材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ ，

其中，M 包括 Mn、Al、B、Zr、Sr、Y、Sb、W、Ti、Mg、Nb 中的一种或多种， $0.55 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y \leq 0.45$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ ，且正极活性材料为中空结构，中空结构的内径 d1 为 $0.3 \mu\text{m}$ - $5 \mu\text{m}$ 。

在本文中，术语“中空结构”是指由明显的壳层围成内部有空腔的固体结构。

在本文中，术语“中空结构的内径”是指正极活性材料的内部空腔的圆形或类圆形的横截面的最长直径。

中空结构的内径可以采用本领域公知的任意手段进行测试。作为示例，将样品台上贴好导电胶，取正极活性材料的粉末状样品平铺于导电胶上，用洗耳球吹走未粘上的粉末，喷金，使用氩气等离子体对粉末状样品的颗粒进行截面切割。使用扫描电子显微镜在加速电压为 10kV，发射电流为 10mA 的条件下，得到粉末状样品的扫描电镜照片。根据扫描电镜照片测量中空结构的内径尺寸，至少测量三个样品，每个样品至少测量 50 个数据，取数均平均值作为样品的中空结构的内径尺寸。

在一些实施方式中，化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中，a 为 0.8、0.9、1.0、1.1、1.2 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

在一些实施方式中，化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中，x 为 0.55、0.6、0.7、0.8、0.9、0.95、0.995 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

在一些实施方式中，化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中，y 为 0、0.1、0.2、0.3、0.4、0.45 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

在一些实施方式中，化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中， $0.90 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y \leq 0.1$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ 。

在一些实施方式中，化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中， $0.95 \leq x \leq 0.995$ ， $0 \leq y \leq 0.05$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ 。

在一些实施方式中，正极活性材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$ ， $0.95 \leq x \leq 0.995$ ， $0 \leq y \leq 0.05$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ 。

在一些实施方式中，正极活性材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Sb}_{1-x-y}\text{O}_2$ ， $0.95 \leq x \leq 0.995$ ， $0 \leq y \leq 0.05$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ 。

在一些实施方式中，正极活性材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ ， $0.95 \leq x \leq 0.995$ ， $0.005 \leq y \leq 0.05$ ， $x+y=1$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ 。

采用上述材料可以确保正极活性材料具有高的克容量，使得电池具有高的放电容量和能量密度。

在一些实施方式中，中空结构的内径 d1 可选为 $0.3\mu\text{m}$ - $0.5\mu\text{m}$ 、

0.3 μm -0.9 μm 、0.3 μm -1 μm 、0.3 μm -2 μm 、0.3 μm -3 μm 、0.3 μm -4 μm 、0.3 μm -5 μm 、1 μm -2 μm 、1 μm -3 μm 、1 μm -4 μm 、1 μm -5 μm 、2 μm -3 μm 、2 μm -4 μm 、2 μm -5 μm 、3 μm -4 μm 、3 μm -5 μm 、4 μm -5 μm 中的任意一种。

一方面，由于中空结构的存在，可以缓冲正极活性材料在充放电过程中的体积变化，起到稳定结构、改善循环性能的作用。另一方面，具有中空结构的正极活性材料存在较多的三维孔道，扩大材料与电解液的接触面积，缩短锂离子的迁移距离，减小电池内阻，电池具有优异的倍率性能。同时另外具有中空结构的正极活性材料具有更多锂离子的活性位点，提升材料的克容量，提高材料的放电容量和能量密度。

在一些实施方式中，中空结构的内径 d_1 为 1.5 μm -5 μm 。在一些实施方式中，中空结构的内径 d_1 可选为 1.5 μm -3 μm 、2 μm -4 μm 、2 μm -5 μm 、3 μm -4 μm 、3 μm -5 μm 、4 μm -5 μm 中的任意一种。

中空结构的内径 d_1 在合适范围内，可以进一步缩短锂离子迁移距离，改善电池的倍率性能。

在一些实施方式中，正极活性材料满足如下关系式： $1 \leq Dv50 / (d_1 + d_2) \leq 4$,

其中 d_1 μm 为中空结构的内径， d_2 μm 为中空结构的外壁厚度， $Dv50$ μm 为正极活性材料的 $Dv50$ 。

在一些实施方式中，正极活性材料满足如下关系式中的任意一种： $1 \leq Dv50 / (d_1 + d_2) \leq 2$ 、 $1 \leq Dv50 / (d_1 + d_2) \leq 3$ 、 $1 \leq Dv50 / (d_1 + d_2) \leq 4$ 、 $2 \leq Dv50 / (d_1 + d_2) \leq 3$ 、 $2 \leq Dv50 / (d_1 + d_2) \leq 4$ 、 $3 \leq Dv50 / (d_1 + d_2) \leq 4$,

其中 d_1 μm 为中空结构的内径， d_2 μm 为中空结构的外壁厚度， $Dv50$ μm 为正极活性材料的 $Dv50$ 。

在本文中，术语“中空结构的外壁厚度”是指中空结构的外部壳层的厚度。

中空结构的外壁厚度可以采用本领域公知的任意手段进行测试。

作为示例，将样品台上贴好导电胶，取正极活性材料的粉末状样品平铺于导电胶上，用洗耳球吹走未粘上的粉末，喷金，使用氩气等离子体对粉末状样品的颗粒进行截面切割。使用扫描电子显微镜在加速电压为 10kV，发射电流为 10mA 的条件下，得到粉末状样品的扫描电镜照片。根据扫描电镜图片测量中空结构的外壁厚度，至少测量三个样品，每个样品至少测量 50 个数据，取数均平均值作为样品的中空结构的外壁厚度。

在本文中，术语“Dv50”是指正极活性材料的中值粒度。具体地，Dv50 表示正极活性材料在体积基准的粒度分布中，从小粒径侧起、达到体积累积 50% 的粒径。

正极活性材料的 Dv50 可以采用本领域公知的任意手段进行测试。作为示例，正极活性材料的 Dv50 数值可以参照 GB/T19077-2016 规定的方法测量。

正极活性材料的 Dv50、中空结构的内径 d1 和外壁厚度 d2 是正极活性材料结构的重要参数，影响着材料的结构性能。正极活性材料的 Dv50、中空结构的内径 d1 和外壁厚度 d2 在合适范围内，材料具有较多的锂离子的活性位点，提升材料克容量，从而提高材料的电池密度，同时可以改善材料的结构稳定性，锂镍混排现象得到有效改善，锂离子和电子的迁移速率明显提高，提高材料的倍率性能。

通过控制正极活性材料的 Dv50 与中空结构的内径 d1 和外壁厚度 d2 满足： $1 \leq Dv50 / (d1 + d2) \leq 4$ ，可以提高电池的能量密度，改善电池的倍率性能。

在一些实施方式中，中空结构的外壁壁厚 d2 为 3 μm -10 μm 。在一些实施方式中，中空结构的外壁壁厚 d2 可选为 3 μm -4 μm 、3 μm -5 μm 、3 μm -6 μm 、3 μm -7 μm 、3 μm -8 μm 、3 μm -9 μm 、3 μm -10 μm 、4 μm -5 μm 、4 μm -6 μm 、4 μm -7 μm 、4 μm -8 μm 、4 μm -9 μm 、4 μm -10 μm 、5 μm -6 μm 、5 μm -7 μm 、5 μm -8 μm 、5 μm -9 μm 、5 μm -10 μm 、6 μm -7 μm 、6 μm -8 μm 、6 μm -9 μm 、6 μm -10 μm 、7 μm -8 μm 、7 μm -9 μm 、7 μm -10 μm 、8 μm -9 μm 、8 μm -10 μm 、9 μm -10 μm 中的

任意一种。

控制中空结构的外壁壁厚 d_2 在合适范围内，可以提高材料的结构稳定性，电池具有高的放电容量和能量密度，具有优异的倍率性能和循环性能，综合改善电池的电化学性能。

在一些实施方式中，中空结构的外壁壁厚 d_2 为 $3\ \mu\text{m}$ - $7\ \mu\text{m}$ 。在一些实施方式中，中空结构的外壁壁厚 d_2 可选为 $3\ \mu\text{m}$ - $4\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ - $5\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ - $6\ \mu\text{m}$ 、 $3\ \mu\text{m}$ - $7\ \mu\text{m}$ 、 $4\ \mu\text{m}$ - $5\ \mu\text{m}$ 、 $4\ \mu\text{m}$ - $6\ \mu\text{m}$ 、 $4\ \mu\text{m}$ - $7\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ - $6\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ - $7\ \mu\text{m}$ 、 $6\ \mu\text{m}$ - $7\ \mu\text{m}$ 中的任意一种。

中空结构的外壁厚度在合适范围内，可以进一步提高电池的循环性能和倍率性能。

在一些实施方式中，正极活性材料的 Dv_{50} 为 $5\ \mu\text{m}$ - $15\ \mu\text{m}$ 。在一些实施方式中，正极活性材料的 Dv_{50} 为 $5\ \mu\text{m}$ - $9\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 、 $5\ \mu\text{m}$ - $15\ \mu\text{m}$ 、 $9\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 、 $9\ \mu\text{m}$ - $15\ \mu\text{m}$ 、 $10\ \mu\text{m}$ - $15\ \mu\text{m}$ 中的任意一种。

不同粒径的颗粒的面积不同，具有不同数量的反应活性位点，因此颗粒粒径的大小会影响到离子的脱嵌和嵌入速度，影响材料的克容量，控制正极活性材料的 Dv_{50} 在合适范围内，可以提高电池的能量密度和倍率性能。

在一些实施方式中，正极活性材料的 Dv_{50} 为 $8\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 。在一些实施方式中，正极活性材料的 Dv_{50} 为 $8\ \mu\text{m}$ - $9\ \mu\text{m}$ 、 $8\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 、 $9\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$ 中的任意一种。

控制正极活性材料的 Dv_{50} 在合适范围内，可以进一步提高电池的能量密度和倍率性能。

在一些实施方式中，正极活性材料的孔隙率为 0-20%。在一些实施方式中，正极活性材料的孔隙率可选为 0-5%、0-10%、0-15%、0-20%、5-10%、5-15%、5-20%、10-15%、10-20%、15-20% 中的任意一种。

在本文中，“孔隙率”是指正极活性材料中的孔体积占据正极活性材料总体积的比率。

正极活性材料的孔隙率可以采用本领域公知的任意手段进行测

试。作为示例，按照 GB/T24586，采用气体置换法测量。孔隙率= $(V1-V2)/V1*100\%$ ，其中 V1 是样品的表观体积，V2 是样品的真实体积。

控制正极活性材料的孔隙率在合适范围内，有利于电解液的浸润，使正极活性材料与电解液充分接触，缩短锂离子传输路径，电池具有高的放电容量和能量密度，具有优异的倍率性能和循环性能，综合改善电池的电化学性能。

在一些实施方式中，正极活性材料的孔隙率为 2-15%。在一些实施方式中，正极活性材料的孔隙率可选为 2-5%、2-10%、2-15%、5-10%、5-15%、10-15%中的任意一种。

控制正极活性材料的孔隙率在合适范围内，可以进一步提高电池的放电容量和能量密度，改善电池的倍率性能和循环性能。

在一些实施方式中，正极活性材料的比表面积为 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ - $1.4\text{ m}^2/\text{g}$ 。在一些实施方式中，正极活性材料的比表面积可选为 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ - $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.4\text{ m}^2/\text{g}$ - $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ - $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ - $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.5\text{ m}^2/\text{g}$ - $1.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ - $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.7\text{ m}^2/\text{g}$ - $1.1\text{ m}^2/\text{g}$ 、 $0.9\text{ m}^2/\text{g}$ - $1.1\text{ m}^2/\text{g}$ 中的任意一种。

正极活性材料的比表面积可以采用本领域公知的任意手段进行测试。作为示例，可以参考 GB/T 19587-2017《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》。采用设备 TriStar II 3020 进行测定，将正极活性材料分散到分散剂中(乙醇)，超声 30 分钟后，将得到的材料放入真空干燥箱中干燥，最后使用比表面积测试仪对正极活性材料比表面积进行测量。

正极活性材料的比表面积越大，正极活性材料中的活性位点越多，正极活性材料与电子进行交换的速度越快，电池的动力学性能越好，但是过多的活性位点会增加正极活性材料与电解液的副反应，恶化电池的循环性能，而过少的活性位点会导致电池体系中的化学反应下降，导致电池容量、循环性能变差。

控制正极活性材料的比表面积在合适范围内，电池具有高的放

电容量和能量密度，具有优异的倍率性能和循环性能，综合改善电池的电化学性能。

在一些实施方式中，正极活性材料的 SPAN 为 1-1.5。在一些实施方式中，正极活性材料的 SPAN 可选为 1-1.1、1-1.2、1-1.3、1-1.4、1-1.5、1.1-1.2、1.1-1.3、1.1-1.4、1.1-1.5、1.2-1.3、1.2-1.4、1.2-1.5、1.3-1.4、1.3-1.5、1.4-1.5 中的任意一种。

在本文中，术语“SPAN”是指分布跨度，SPAN 的计算方式为 $(Dv90-Dv10)/Dv50$ ，其代表正极活性材料的颗粒分布，其中 Dv50 表示正极活性材料在体积基准的粒度分布中，从小粒径侧起、达到体积累积 50% 的粒径；Dv10 表示正极活性材料在体积基准的粒度分布中，从小粒径侧起、达到体积累积 10% 的粒径；Dv90 表示正极活性材料在体积基准的粒度分布中，从小粒径侧起、达到体积累积 90% 的粒径。

参照 GB/T19077-2016 规定的方法测量得到正极活性材料的 Dv50、Dv10、Dv90 数值，进而计算得到，正极活性材料的 SPAN。

SPAN 维持在较宽的范围，可以提高材料的压实密度，可以提高电池的放电容量。

在一些实施方式中，正极活性材料的 SPAN 为 1.2-1.4。在一些实施方式中，正极活性材料的 SPAN 可选为 1.2-1.3、1.2-1.4、1.3-1.4、中的任意一种。

SPAN 维持在较宽的范围，存在粒径不同的大小颗粒，避免了电池循环过程中颗粒的开裂，使得电池具有优异的循环性能；合成的前驱体颗粒大小不均一，颗粒与颗粒之间紧密接触，改善锂离子的传输速度，使得电池具有优异的倍率性能。

控制正极活性材料的 SPAN 在合适范围内，可以兼顾电池的循环性能和倍率性能，综合改善电池的电化学性能。

在一些实施方式中，正极活性材料的 (010) 晶面面积大于等于 $6\mu\text{m}^2$ 。

在一些实施方式中，正极活性材料的 (010) 晶面面积大于等于

$6\mu\text{m}^2$ 、 $20\mu\text{m}^2$ 、 $50\mu\text{m}^2$ 、 $100\mu\text{m}^2$ 、 $150\mu\text{m}^2$ 、 $200\mu\text{m}^2$ 、 $240\mu\text{m}^2$ 、 $250\mu\text{m}^2$ 中的任意一种。

正极活性材料的 (010) 晶面面积的可以采用本领域公知的任意手段进行测试。作为示例, 采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, 仪器型号: Bruker D8 ADVANCE) 测试 (101) 晶面面积, 靶材为 Cu K α ; 电压电流为 40 KV / 40 mA, 扫描角度范围为 5° 至 80° , 扫描步长为 0.00836° , 每步长时间为 0.3s。

(010) 晶面是锂离子传输的优势面, 正极活性材料具有多的 (010) 晶面面积, 正极活性材料具有多的锂离子反应活性位点, 电池具有优异的动力学性能。

控制正极活性材料的 (010) 晶面面积大于等于 $6\mu\text{m}^2$, 电池具有高的放电容量和能量密度, 具有优异的倍率性能和循环性能, 综合改善电池的电化学性能。

在一些实施方式中, 正极活性材料的一次颗粒粒径为 $0.1\text{-}0.8\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中, 正极活性材料的一次颗粒粒径可选为 $0.1\text{-}0.2\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{-}0.3\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{-}0.4\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{-}0.5\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{-}0.6\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{-}0.7\mu\text{m}$ 、 $0.1\text{-}0.8\mu\text{m}$ 、 $0.2\text{-}0.3\mu\text{m}$ 、 $0.2\text{-}0.4\mu\text{m}$ 、 $0.2\text{-}0.5\mu\text{m}$ 、 $0.2\text{-}0.6\mu\text{m}$ 、 $0.2\text{-}0.7\mu\text{m}$ 、 $0.2\text{-}0.8\mu\text{m}$ 、 $0.3\text{-}0.4\mu\text{m}$ 、 $0.3\text{-}0.5\mu\text{m}$ 、 $0.3\text{-}0.6\mu\text{m}$ 、 $0.3\text{-}0.7\mu\text{m}$ 、 $0.3\text{-}0.8\mu\text{m}$ 、 $0.4\text{-}0.5\mu\text{m}$ 、 $0.4\text{-}0.6\mu\text{m}$ 、 $0.4\text{-}0.7\mu\text{m}$ 、 $0.4\text{-}0.8\mu\text{m}$ 、 $0.5\text{-}0.6\mu\text{m}$ 、 $0.5\text{-}0.7\mu\text{m}$ 、 $0.5\text{-}0.8\mu\text{m}$ 、 $0.6\text{-}0.7\mu\text{m}$ 、 $0.6\text{-}0.8\mu\text{m}$ 、 $0.7\text{-}0.8\mu\text{m}$ 中的任意一种。

在本文中, 术语“一次颗粒”是指正极活性材料未团聚之前的颗粒。

正极活性材料的一次颗粒粒径的可以采用本领域公知的任意手段进行测试。作为示例, 通过 500 倍的扫描电子显微镜成像后, 在其电子显微图像中随机选取 200 至 600 个形状完整且无遮挡的正极活性材料的一次颗粒, 并计录一次颗粒在显微图像中最长直径的平均值作为平均粒径。

控制正极活性材料的一次颗粒粒径在合适范围内, 缩短锂离子

扩散路径，加快锂离子嵌入和脱出速率，可以提高电池的放电容量和能量密度，改善电池的倍率性能。

在一些实施方式中，正极活性材料的一次颗粒粒径为 0.15-0.3 μm 。在一些实施方式中，正极活性材料的一次颗粒粒径可选为 0.15-0.2 μm 、0.15-0.3 μm 、0.2-0.3 μm 中的任意一种。

控制正极活性材料的一次颗粒粒径在合适范围内，一次颗粒具有优异的结构稳定性，在循环充放电的过程中，随着锂离子反复地脱出和嵌入该一次颗粒，一次颗粒仍然能够保持完整的结构，减少一次颗粒内部的过渡金属脱离该一次颗粒而溶出到电解液中的现象，从而提高了电池的循环稳定性。

在一些实施例 中，正极活性材料的克容量为 238mAh/g-250mAh/g。

正极活性材料中的克容量可以采用本领域公知的任意手段进行测试。作为示例，在 25 $^{\circ}\text{C}$ 、常压环境下，将扣式电池以 0.02C 倍率恒流充电至电压为 3.5V，接著 0.1C 倍率恒流充电至电压为 4.3V 再以 4.3V 恒压充电至电流降到 0.05C，记录此时的充电比容量，即为首次脱锂容量；之后以 0.1C 倍率恒流放电至电压为 2.5V，记录此时的放电比容量，为首次嵌锂容量。正极活性材料的克容量即为首次嵌锂容量。

本申请还提出一种正极活性材料的制备方法，包括步骤 (1) 和步骤 (2)：

步骤 (1)：将包含镍源、钴源的混合源与硬模板剂、络合剂、沉淀剂混合，进行共沉淀反应，得到前驱体，可选地，混合源中含有 M 源，

步骤 (2)：将前驱体与锂源煅烧得到正极活性材料，

正极活性材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ ，

其中，M 包括 Mn、Al、B、Zr、Sr、Y、Sb、W、Ti、Mg、Nb 中的一种或多种， $0.55 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y \leq 0.45$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ ，正极活性材料为中空结构，中空结构的内径为 0.3 μm ~5 μm 。

在本文中，术语“共沉淀反应”是指金属溶液、沉淀剂、络合剂共同在一定温度下进行沉淀反应。

在一些实施方式中，M源为锰源或锑源。

在一些实施方式中，正极活性材料的制备方法，包括步骤（1）和步骤（2）：

步骤（1）：将包含镍源、钴源的混合源与硬模板剂、络合剂、沉淀剂混合，进行共沉淀反应，得到前驱体，

步骤（2）：将前驱体与锂源煅烧得到正极活性材料。

在一些实施方式中，镍源包括硫酸镍、盐酸镍、硝酸镍、醋酸镍中的一种或多种。

在一些实施方式中，钴源包括硫酸钴、盐酸钴、硝酸钴、醋酸钴中的一种或多种。

在一些实施方式中，锰源包括硫酸锰、盐酸锰、硝酸锰、醋酸锰中的一种或多种。

在一些实施方式中，锑源包括硫酸锑、盐酸锑、硝酸锑、醋酸锑中的一种或多种。

利用共沉淀反应在硬模板剂表面包覆一层紧密的镍钴氢氧化物，形成紧凑的核壳结构，后续通过煅烧除去硬模板剂，获得具有中空结构的正极活性材料。上述正极活性材料的制备方法简单，制作成本低。制备的正极活性材料具有内径为 $0.3\mu\text{m}$ ~ $5\mu\text{m}$ 的中空结构，有利于锂离子的嵌入和脱出，同时中空结构可以缓冲正极活性材料在充放电过程中的体积变化，起到稳定结构、改善循环性能。

在一些实施方式中，化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中， $0.9 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y \leq 0.1$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ 。

在一些实施方式中，化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中， $0.95 \leq x \leq 0.995$ ， $0 \leq y \leq 0.05$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ 。

在一些实施方式中，硬模板剂的平均直径为 $0.2\mu\text{m}$ ~ $3\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中，硬模板剂的平均直径可选为 $0.2\mu\text{m}$ ~ $1\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$ 、 $0.2\mu\text{m}$ ~ $3\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ ~ $2\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ ~ $3\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ ~ $3\mu\text{m}$ 中的任意一种。

在一些实施方式中，硬模板剂的平均直径为 $1\mu\text{m}$ - $3\mu\text{m}$ 。在一些实施方式中，硬模板剂的平均直径可选为 $1\mu\text{m}$ - $2\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ - $3\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ - $3\mu\text{m}$ 中的任意一种。

控制硬模板剂的平均直径在合适范围内，进而控制正极活性材料中空结构的内径在合适范围内，可以兼顾锂离子的扩散路径和中空结构的稳定性，综合改善电池的循环性能和倍率性能。

在一些实施方式中，硬模板剂包括碳氮复合球、碳球、酚醛树脂微球、密胺树脂微球中的一种或多种。

在一些实施方式中，硬模板剂包括酚醛树脂球。

合适的硬模板剂具有优异的吸附性，使得在共沉淀反应中，可以在硬模板剂表面形成一层致密的镍钴氢氧化物，正极活性材料具有优异的结构性能，改善电池的循环性能和倍率性能。

在一些实施方式中，步骤（1）中投入的硬模板剂的重量和混合源中的镍元素和钴元素总重量之比为 1:20-3:4，

在一些实施方式中，步骤（1）中投入的硬模板剂的重量和混合源中的镍元素、钴元素和 M 元素总重量之比为 1:20-3:4。

在一些实施方式中，步骤（1）中投入的硬模板剂的重量和混合源中的镍元素和钴元素总重量之比为 1:20、1:15、1:10、1:5、1:4、2:4、3:4 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

在一些实施方式中，步骤（1）中投入的硬模板剂的重量和混合源中的镍元素、钴元素和 M 元素总重量之比为 1:20、1:15、1:10、1:5、1:4、2:4、3:4 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

在一些实施方式中，步骤（1）中投入的硬模板剂的重量和混合源中的镍元素、钴元素和锰元素总重量之比为 1:20、1:15、1:10、1:5、1:4、2:4、3:4 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

控制硬模板剂与混合源中的镍元素、钴元素和/或 M 元素的总重量在合适范围内，使得镍钴氢氧化物层在硬模板剂表面的稳定包覆且均匀包覆，使得中空结构具有合适的内径和外壁厚度，正极活性材料具有优异的结构性能，改善电池的循环性能和倍率性能。

在一些实施方式中，步骤（1）中的共沉淀反应的 pH 值为 9-13。

在一些实施方式中，pH 值为 9、10、11、12、13 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

合适的共沉淀反应的 pH 值，共沉淀反应更平稳，更高效，使得镍钴氢氧化物层在硬模板剂表面的稳定包覆且均匀包覆，使得中空结构具有合适的内径和外壁厚度，正极活性材料具有优异的结构性能，改善电池的循环性能和倍率性能。

在一些实施方式中，步骤（1）中共沉淀反应的反应温度为 60-85°C。

在一些实施方式中，反应温度为 60°C、70°C、80°C、85°C 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

合适的共沉淀反应温度，共沉淀反应更平稳，更高效，使得镍钴氢氧化物层在硬模板剂表面的稳定包覆且均匀包覆，使得中空结构具有合适的内径和外壁厚度，正极活性材料具有优异的结构性能，改善电池的循环性能和倍率性能。

在一些实施方式中，步骤（1）中共沉淀反应的反应时间为 5-20h。

在一些实施方式中，反应时间为 5h、10h、15h、20h 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

合适的共沉淀反应的反应时间，共沉淀反应更平稳，更高效，使得镍钴氢氧化物层在硬模板剂表面的稳定包覆且均匀包覆，使得中空结构具有合适的内径和外壁厚度，正极活性材料具有优异的结构性能，改善电池的循环性能和倍率性能。

在一些实施方式中，步骤（1）中共沉淀反应搅拌的速度为 200-900rpm。

在一些实施方式中，反应搅拌的速度为 200 rpm、300 rpm、400rpm、500 rpm、600rpm、700rpm、800 rpm、900 rpm 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

合适的共沉淀反应搅拌的速度，共沉淀反应更平稳，更高效，

使得镍钴氢氧化物层在硬模板剂表面的稳定包覆且均匀包覆，使得中空结构具有合适的内径和外壁厚度，正极活性材料具有优异的结构性能，改善电池的循环性能和倍率性能。

在一些实施方式中，步骤（1）具体包括：

配制质量浓度为 1-10g/L 的硬模板剂溶液、摩尔浓度为 1-2mol/L 的沉淀剂溶液、摩尔浓度为 4-8mol/L 的络合剂溶液、包含镍元素、钴元素总摩尔浓度为 1-2mol/L 的混合盐溶液，可选的混合盐溶液还包含 M 元素；

将沉淀剂溶液、络合剂溶液及混合盐溶液合流加至所述硬模板剂溶液中；

进行共沉淀反应，得到前驱体。

在一些实施方式中，沉淀剂包括氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、碳酸氢铵、的一种或多种，可选为碳酸氢铵。

在一些实施方式中，络合剂包括氨水、乳酸、聚乙烯吡咯烷酮、的一种或多种，可选为氨水。

在一些实施方式中，硬模板剂溶液的质量浓度为 1 g/L、2g/L、3 g/L、4 g/L、5g/L、6 g/L、7g/L、8g/L、9 g/L、10g/L 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

在一些实施方式中，沉淀剂溶液的摩尔浓度为 1 mol/L、1.5mol/L、2 mol/L 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

在一些实施方式中，络合剂溶液的摩尔浓度为 4 mol/L、5mol/L、6 mol/L、7 mol/L、8mol/L 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

在一些实施方式中，混合盐的摩尔浓度为 1 mol/L、1.5mol/L、2 mol/L 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

控制硬模板剂、沉淀剂、络合剂、混合盐溶液在合适范围内，共沉淀反应更平稳和高效，且在共沉淀反应过程中，镍钴氢氧化物可以更缓慢稳定且紧密的沉淀在硬模板剂表面，在硬模板剂表面形成更均匀的壳层结构，使得中空结构具有合适的内径、外壁厚度和 Dv50，正极活性材料具有优异的结构性能，提高电池的循环性能和

倍率性能。

在一些实施方式中，步骤（2）中的煅烧温度为 700-900°C；

步骤（2）中的煅烧时间为 6-18h。

在一些实施方式中，步骤（2）中的煅烧温度为 700°C、800°C、900°C中的任意值或其中任意两值组成的范围。

在一些实施方式中，步骤（2）中的煅烧时间为 6h、7h、8h、9h、10h、11h、12h、13h、14h、15h、16h、17h、18h 中的任意值或其中任意两值组成的范围。

控制煅烧温度和时间在合适范围内，保证能完全除去硬模板剂，形成中空结构，同时还需要保证正极活性材料结构的稳定性，正极活性材料具有稳定的中空结构，提高电池的循环性能和倍率性能。

[正极极片]

正极极片包括正极集流体及形成于正极集流体的至少部分表面上的正极膜层，正极膜层包括一些实施方式中的正极活性材料。

在一些实施方式中，正极膜层的面密度为 24~46mg/cm²。

正极膜层的涂布面密度是通过测量单侧的正极膜层的涂布重量(g)和单侧正极膜层的涂布面积(cm²)(采集点数>14)确定的。具体的，正极膜层的涂布面密度=单侧的正极膜层的涂布重量(g)/正极膜层的涂布面积(cm²)。

正极膜层还可以包括导电剂，以改善正极的导电性能。导电剂可选为 Super P、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或几种。

正极膜层还可以包括粘结剂，以将正极活性材料和可选的导电剂牢固地粘结在正极集流体上。粘结剂可选为聚偏氟乙烯(PVDF)、聚四氟乙烯(PTFE)、聚丙烯酸(PAA)、聚乙烯醇(PVA)、乙烯 醋酸乙烯酯共聚物(EVA)、丁苯橡胶(SBR)、羧甲基纤维素(CMC)、海藻酸钠(SA)、聚甲基丙烯酸(PMA)及羧甲基壳聚糖(CMCS)中的至少一种。

正极集流体可以采用导电碳片、金属箔材、涂炭金属箔材、多孔金属板或复合集流体。导电碳片的导电碳材质可选为 Super P、炭

黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或几种，金属箔材、涂炭金属箔材和多孔金属板的金属材质各自独立地选自铜、铝、镍及不锈钢中的至少一种，复合集流体可以为金属箔材与高分子基膜复合形成的复合集流体。

在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正积极片：将上述用于制备正积极片的组分，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，即可得到正积极片。

[负积极片]

负积极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层。负极膜层包括负极活性材料。

作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

在一些实施方式中，所述负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，可以采用铜箔。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材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、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，负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极材料。作为示例，负极活性材料可包括以下材料中的至少一种：人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。所述硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池负极材料的传统材料。这些负极材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

在一些实施方式中，负极活性材料的克容量为 600 mAh/g -2500 mAh/g。

在一些实施方式中，负极活性材料包括氧化亚硅。

在一些实施方式中，基于负极活性材料的总质量计，氧化亚硅的质量含量为 20%-100%，可选为 50%-100%。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括粘结剂。所述粘结剂可选自丁苯橡胶 (SBR)、聚丙烯酸 (PAA)、聚丙烯酸钠 (PAAS)、聚丙烯酰胺 (PAM)、聚乙烯醇 (PVA)、海藻酸钠 (SA)、聚甲基丙烯酸 (PMAA) 及羧甲基壳聚糖 (CMCS) 中的至少一种。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括导电剂。导电剂可选自超导碳、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，负极膜层还可选地包括其他助剂，例如增稠剂（如羧甲基纤维素钠 (CMC-Na)）等。

在一些实施方式中，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极膜层的组分，例如负极材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

[电解质]

电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

在一些实施方式中，所述电解质采用电解液。所述电解液包括电解质盐和溶剂。

在一些实施方式中，电解质盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、二

氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂中的至少一种。

在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

在一些实施方式中，所述电解液还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[隔离膜]

在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

在一些实施方式中，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施方式中，二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

在一些实施方式中，二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 2 是作为一个示例的方形结构的

二次电池 5。

在一些实施方式中，二次电池的能量密度为 380-500Wh/Kg。

在一些实施方式中，参照图 3，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

在一些实施方式中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

图 4 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 4，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

图 5 和图 6 是作为一个示例的电池包 1。参照图 5 和图 6，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

另外，本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请提供的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。所述二次电

池、电池模块、或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

图 7 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

实施例

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

一、制备方法

实施例 1

1) 正极活性材料的制备

配制镍、钴、锰元素摩尔比为 97:2:1 的镍钴锰溶液，浓度调整到 2mol/L，其中可溶性镍钴锰的原料分别为硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰；配制 2mol/L 的氢氧化钠溶液；配制 6mol/L 的氨水溶液；配制质量浓度为 10g/L 的碳球分散液，置于反应釜中，800rpm 搅拌 120min 至分散均匀。碳球规格：直径 0.25 μ m。

将上述镍钴锰溶液、氢氧化钠溶液及氨水溶液同时加入到反应

釜中进行共沉淀反应，控制转速 800rpm，温度 60°C，时间 6h。调节三种溶液的流量，氢氧化钠溶液的流速为 0.5L/min；氨水溶液的流速为 0.7L/min；镍钴锰溶液的流速为 0.2L/min，控制体系的 pH 为 10.8。其中，碳球的重量和镍钴锰溶液中镍钴锰的总重量之比为 1:19。

共沉淀反应完成后，反应物料溢流到陈化釜，加入洗涤添加剂若干，搅拌 1 小时，然后对物料进行脱水、水洗、二次脱水、烘干筛分、除磁后得到中心为碳球的正极活性材料前驱体。

将该正极活性材料前驱体、碳酸锂按一定比例均匀混合，其中 Li/Me 摩尔比为 1.02；Me 为镍元素、钴元素、锰元素总摩尔含量。

将混合均匀的物料放入氧气气氛炉中，升温速率设为 5°C/min，在 705°C 下保温 6h，气氛要求为氧气含量 $\geq 98\%$ ，然后随炉冷却。

将煅烧后得到的物料进行对辊破碎、超离心研磨粉碎，然后 400 目筛网过筛，即得到正极活性材料。

2) 正极极片的制备

将上述正极活性材料、导电剂碳黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按质量比为 97:1:2，加入 N-甲基吡咯烷酮，混合搅拌 3 h，得到正极浆料；之后将其均匀涂覆于正极集流体铝箔上，经烘干、冷压、分切，得到正极极片。

3) 负极极片的制备

将掺杂氧化亚硅的人造石墨、导电剂碳黑、碳纳米管 (CNT)、粘结剂丁苯橡胶 (SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC)，按照重量比为 94.5:1:0.375:2.8:1.325，其中氧化亚硅的质量分数为 70%，基于人造石墨和氧化亚硅的质量计，加入去离子水中，混合搅拌 0.5-6 h，得到负极浆料；将负极浆料分层均匀涂覆在负极集流体铜箔上，经烘干，冷压、分切，得到负极极片。

4) 电解液

在氩气气氛手套箱中 ($H_2O < 0.1ppm$, $O_2 < 0.1ppm$)，将锂盐 $LiPF_6/LIFSI$ 溶于有机溶剂碳酸乙烯酯/碳酸甲乙酯/碳酸二乙酯/氟代碳酸乙烯酯 (体积比为 1:1:1:1) 的溶剂中，搅拌均匀，得到锂盐浓

度 1mol/L 的电解液。

5) 隔离膜

以聚丙烯膜作为基膜，在基膜上涂 1 微米氧化铝和 1 微米聚偏氟乙烯。

6) 电池的制备

将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯，给裸电芯焊接极耳，并将裸电芯装入铝壳中，并在 80°C 下烘烤除水，随即注入电解液并封口，得到不带电的电池。不带电的电池再依次经过静置、热冷压、化成、整形、容量测试等工序，获得实施例 1 的锂电池产品。

实施例 2~24

实施例 2~24 的电池与实施例 1 的电池制备方法相似，但是调整了正极活性材料的组分及其制备方法，具体参数如表 1 所示。

对比例 1

对比例 1 的电池与实施例 1 的电池制备方法相似，但是共沉淀反应过程中不加入碳球的硬模板剂，制备方法具体如下：

对比例 2~3

对比例 2~3 的电池与实施例 1 的电池制备方法相似，但是调整正极活性材料的制备方法的参数，具体参数如表 1 所示。

对比例 4

对比例 4 与实施例 21 的电池制备方法相似，但是反应过程不加入碳球的硬模板剂，具体参数如表 1 所示。

对比例 5~6

对比例 5~6 与实施例 21 的电池制备方法相似，但是调整正极活性材料的制备方法的参数，具体参数如表 1 所示。

二、性能测试

1、正极活性材料性能测试

1) 中空结构的内径测试

将样品台上贴好导电胶，取各实施例和对比例中的正极活性材料的粉末状样品平铺于导电胶上，用洗耳球吹走未粘上的粉末，喷金，使用氩气等离子体对粉末状样品的颗粒进行截面切割。使用扫描电子显微镜（例如 ZEISS Sigma 300）在加速电压为 10kV，发射电流为 10mA 的条件下，得到粉末状样品的扫描电镜照片。根据 SEM 图片测量中空结构的内径尺寸，至少测量三个样品，每个样品至少测量 50 个数据，取数均平均值作为样品的中空结构的内径尺寸。

2) 孔隙率测试

正极活性材料的孔隙率可以采用本领域公知的任意手段进行测试。作为示例，按照 GB/T24586，采用气体置换法测量。孔隙率 = $(V_1 - V_2) / V_1 \times 100\%$ ，其中 V_1 是样品的表观体积， V_2 是样品的真实体积。

3) 中空结构的外壁厚度

将样品台上贴好导电胶，取各实施例和对比例中的正极活性材料的粉末状样品平铺于导电胶上，用洗耳球吹走未粘上的粉末，喷金，使用氩气等离子体对粉末状样品的颗粒进行截面切割。使用扫描电子显微镜（例如 ZEISS Sigma 300）在加速电压为 10kV，发射电流为 10mA 的条件下，得到粉末状样品的扫描电镜照片。根据 SEM 图片测量中空结构的外壁厚度，至少测量三个样品，每个样品至少测量 50 个数据，取数均平均值作为样品的中空结构的外壁厚度。

4) 比表面积测试

参考 GB/T 19587-2017《气体吸附 BET 法测定固态物质比表面积》。采用设备 TriStar II 3020 进行测定，将正极活性材料分散到分散剂中(乙醇)，超声 30 分钟后，将得到的材料放入真空干燥箱中干燥，最后使用比表面积测试仪对正极活性材料比表面积进行测量。

4) Dv50 测试

参照 GB/T 19077-2016 粒度分布激光衍射法，用 50 mL 烧杯称量 0.1g~0.13g 待测正极活性材料样品，加入 5g 无水乙醇，放入约

2.5mm 搅拌子后用保鲜膜密封。样品超声处理 5min 后转移到磁力搅拌机，500 转/分钟搅拌 20min 以上，每批次产品抽取 2 个样品测试。采用英国马尔文仪器有限公司 Mastersizer 2000E 型激光粒度分析仪进行测试。其中，Dv50 为正极活性材料的二次粒子累计体积分布百分数达到 50% 所对应的粒径。

5) SPAN 测试

参照 GB/T 19077-2016 粒度分布激光衍射法，用 50 mL 烧杯称量 0.1g~0.13g 待测正极活性材料样品，加入 5g 无水乙醇，放入约 2.5mm 搅拌子后用保鲜膜密封。样品超声处理 5min 后转移到磁力搅拌机，500 转/分钟搅拌 20min 以上，每批次产品抽取 2 个样品测试。采用英国马尔文仪器有限公司 Mastersizer 2000E 型激光粒度分析仪进行测试。其中， $SPAN = (Dv90 - Dv10) / Dv50$ ，二次粒子的 Dv90 为正极活性材料的二次粒子累计体积分布百分数达到 90% 所对应的粒径，二次粒子的 Dv50 为正极活性材料的二次粒子累计体积分布百分数达到 50% 所对应的粒径，二次粒子的 Dv10 为正极活性材料的二次粒子累计体积分布百分数达到 10% 所对应的粒径。

6) (101) 晶面面积

采用 X 射线粉末衍射仪 (XRD, 仪器型号: Bruker D8 ADVANCE) 测试 (101) 晶面面积，靶材为 Cu K α ；电压电流为 40 KV / 40 mA，扫描角度范围为 5°至 80°，扫描步长为 0.00836°，每步长时间为 0.3s。

7) 一次颗粒粒径的测试方法

通过 500 倍的扫描电子显微镜 (德国 ZEISS Sigma-02-33) 成像后，在其电子显微图像中随机选取 200 至 600 个形状完整且无遮挡的正极活性材料的一次颗粒，并计录一次颗粒在显微图像中最长直径的平均值作为平均粒径。

2、电池性能测试

1) 放电容量的测试

将电池单体在 25°C 静置 2h，确保电池单体的温度为 25°C。在

25°C下，以 0.1C 将电池单体充电至充电截止电压 4.3V 后，继续以该充电截止电压进行恒压充电，直至电流为 0.02C，充电截止（其中，C 表示电池单体额定容量）。将电池单体在 25°C 静置 0.5h。在 25°C 下，以 0.1C 将电池单体放电至放电截止电压 2.5V，记录电池单体放出的总放电容量 C0。

2) 能量密度测试

电池单体的容量测试：将电池单体在 25°C 静置 2h，确保电池单体的温度为 25°C。在 25°C 下，以 0.1C 将电池单体充电至充电截止电压后，继续以该充电截止电压进行恒压充电，直至电流为 0.05C，充电截止（其中，C 表示电池单体额定容量）。将电池单体在 25°C 静置 1h。在 25°C 下，以 0.1C 将电池单体放电至放电截止电压，记录电池单体放出的总放电容量 C0，总放电能量为 E0。

电池单体重量测量：将电池单体放置在电子天平上至重量稳定，读取电池单体重量数值 M0。

能量密度计算：电池单体放电能量 E0/电池单体重量 M0 即为电池单体的能量密度。

3) 10~80%SOC 充电时间测试

电压标定：将电池相同设计的叠片三电极电芯 25°C 静置 30min；在 25°C 下，以 0.33C 将电池单体充电至充电截止电压后，继续以该充电截止电压进行恒压充电，直至电流为 0.05C，充电截止（其中，C 表示电池单体额定容量）；25°C 静置 1h；在 25°C 下，以 0.33C 将电池单体放电至放电截止电压，记录电池单体放出的总放电容量 C1；25°C 静置 1h。

充电测试：叠片三电极电芯 25°C 静置 30min；0.33C1 DC to 放电截止电压；静置 5min；xC1 CC to 充电截止电压（三电极监控阳极电位，阳极电位为 0V 时跳转下一步；重复上述步骤 9 次，x 取值依次为 5、4、4.5、3、2、1、0.8、0.5、0.33；取阳极电位为 0V 时对应的 x 数值和充电容量 Cx。

4) 电池循环容量保持率测试

将各实施例和对比例制备得到的二次电池以 0.5 C 倍率恒流充电至充电截止电压 4.25V，之后恒压充电至电流 $\leq 0.05C$ ，静置 5min，再以 0.33 C 倍率恒流放电至放电截止电压 2V，静置 5min，此为一个充放电循环。按照此方法对电池进行循环充放电测试，直至电池容量衰减至 80%。此时的循环圈数即为电池在 25°C 下的循环寿命。

三、各实施例、对比例测试结果分析

按照上述方法分别制备各实施例和对比例的电池，并测量各项性能参数，结果见下表 1、表 2 和表 3。

表 1

序号	共沉淀						煅烧	
	硬模板剂的直径/ μm	硬模板剂的重量和镍元素、钴元素和M元素总重量之比	pH	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/h	搅拌速度/rmp	温度/ $^{\circ}\text{C}$	时间/h
实施例1	0.25	1:19	10.8	60	6	800	705	6
实施例2	1.75	5:15	11.2	65	12	750	720	7
实施例3	2.2	6:14	11.4	70	14	700	730	8
实施例4	2.35	8:12	11.8	75	18	650	750	10
实施例5	0.6	8:12	10.8	60	6	800	705	6
实施例6	0.9	3:17	11	63	10	760	715	7.5
实施例7	2.35	8:12	11.8	75	18	650	750	10
实施例8	2.5	4:16	12.4	78	19	670	735	11
实施例9	2.35	8:12	11.2	68	12	610	720	10
实施例10	2.35	8:12	11.4	70	14	620	730	10
实施例11	2.35	8:12	11.6	73	15	630	740	10
实施例12	2.35	8:12	11.2	75	18	650	750	10
实施例13	2.35	8:12	11.3	76	18	680	753	10
实施例14	2.35	8:12	11.2	78	18	670	755	10

实施例15	2.35	8:12	11.5	79	18	660	758	10
实施例16	2.35	8:12	11.6	81	18	690	761	10
实施例17	2.35	8:12	11.8	82	18	750	763	10
实施例18	2.35	8:12	11.9	80	18	720	765	10
实施例19	2.35	8:12	11.7	83	18	710	768	10
实施例20	2.35	8:12	12	82	18	705	769	10
实施例21	2.35	8:12	11.8	75	18	650	750	10
实施例22	2.35	8:12	12.8	75	16	680	750	10
实施例23	2.35	8:12	12.2	75	15	690	750	10
实施例24	2.35	8:12	11.8	75	18	650	750	10
对比例1	/	/	10.8	60	6	800	705	6
对比例2	0.15	0.5: 19.5	10.9	62	6	850	705	6
对比例3	7	8:12	11.8	75	18	650	750	10
对比例4	/	/	11.8	75	18	650	750	10
对比例5	0.1	1:19	12.2	70	16	680	750	10
对比例6	7	2:18	11.8	74	18	640	750	10

表 2

序号	正极活性材料									
	化学式	内径d1 (μm)	Dv50/ (d1-d2)	外壁厚度 d2 (μm)	Dv50 (μm)	孔隙率	比表面 积m ² /g	SPAN	(010)晶 面面积 (μm ²)	一次颗 粒粒径 (μm)
实施例1	LiNi _{0.97} Co _{0.02} Mn _{0.01} O ₂	0.3	1.08	8	9	1%	0.4	1.23	20	0.8
实施例2	LiNi _{0.97} Co _{0.02} Mn _{0.01} O ₂	2	1.13	6	9	6%	0.9	1.23	180	0.5
实施例3	LiNi _{0.97} Co _{0.02} Mn _{0.01} O ₂	2.5	1.13	5.5	9	8%	1.1	1.23	200	0.4
实施例4	LiNi _{0.97} Co _{0.02} Mn _{0.01} O ₂	3	1.29	4	9	10%	1.4	1.23	240	0.2
实施例5	LiNi _{0.97} Co _{0.02} Mn _{0.01} O ₂	0.5	1.06	8	9	0.50%	0.5	1.23	30	0.25
实施例6	LiNi _{0.97} Co _{0.02} Mn _{0.01} O ₂	1.6	1.07	6.8	9	3%	1.26	1.23	234	0.35
实施例7	LiNi _{0.97} Co _{0.02} Mn _{0.01} O ₂	3	1.29	4	9	9%	1.4	1.23	240	0.2
实施例8	LiNi _{0.97} Co _{0.02} Mn _{0.01} O ₂	5	1.13	3	9	15%	1.8	1.23	252	0.24
实施例9	LiNi _{0.97} Co _{0.02} Mn _{0.01} O ₂	3	0.43	4	3	10%	0.7	0.78	210	0.2
实施例10	LiNi _{0.97} Co _{0.02} Mn _{0.01} O ₂	3	0.71	4	5	10%	0.9	0.9	220	0.2
实施例11	LiNi _{0.97} Co _{0.02} Mn _{0.01} O ₂	3	1.43	4	10	10%	1.25	1.12	230	0.2
实施例12	LiNi _{0.97} Co _{0.02} Mn _{0.01} O ₂	3	2.14	4	15	10%	1.4	1.23	240	0.2
实施例13	LiNi _{0.97} Co _{0.02} Mn _{0.01} O ₂	3	1.29	4	9	10%	1.4	0.4	220	0.2
实施例14	LiNi _{0.97} Co _{0.02} Mn _{0.01} O ₂	3	1.29	4	9	10%	1.4	0.7	227	0.2

实施例15	$\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	3	1.29	4	9	10%	1.4	1.4	235	0.2
实施例16	$\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	3	1.29	4	9	10%	1.4	2	240	0.2
实施例17	$\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	3	1.29	4	9	10%	1.4	1.2	242	0.1
实施例18	$\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	3	1.29	4	9	10%	1.4	1.2	242	0.15
实施例19	$\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	3	1.29	4	9	10%	1.4	1.2	242	0.5
实施例20	$\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	3	1.29	4	9	10%	1.4	1.2	242	0.9
实施例21	$\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$	3	1.29	4	9	10%	1.4	1.25	240	0.22
实施例22	$\text{LiNi}_{0.995}\text{Co}_{0.004}\text{Mn}_{0.001}\text{O}_2$	3	1.29	4	9	10%	1.6	1.25	241	0.18
实施例23	$\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	3	1.29	4	9	10%	1.4	1.25	241	0.2
实施例24	$\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.02}\text{Sb}_{0.01}\text{O}_2$	3	1.29	4	9	10%	1.4	1.2	242	0.2
对比例1	$\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	/	/	/	9	/	1.4	1.23	220	0.2
对比例2	$\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	0.1	1.11	8	9	0.30%	0.45	1.23	18	0.8
对比例3	$\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$	6	0.9	4	9	10%	1.4	1.23	240	0.2
对比例4	$\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$	/	/	/	9	/	0.4	1.23	240	0.2
对比例5	$\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$	0.1	2.20	4	9	0.50%	1.4	1.23	32	0.2
对比例6	$\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$	6	0.9	4	9	0.7%	1.4	1.23	60	0.2

表 3

序号	电池性能			
	放电容量 (mAh)	能量密度 (Wh/kg)	充电时间 (min)	循环圈数
实施例1	241	413	18	800
实施例2	247	421	15	1000
实施例3	249	423	10	1500
实施例4	251	428	9	1200
实施例5	243	420	16	950
实施例6	250	426	10	1480
实施例7	251	428	9	1500
实施例8	252	429	9	1000
实施例9	248	425	12	1350
实施例10	249	426	11	1400
实施例11	250	427	10	1550
实施例12	251	428	9	1500
实施例13	246	427	10	1250
实施例14	247	427	10	1350
实施例15	250	427	10	1500
实施例16	250	427	10	1250
实施例17	251	421	9	1050
实施例18	251	421	10	1500
实施例19	250	420	11	1480
实施例20	249	419	12	1150
实施例21	250	420	10	1000
实施例22	252	425	16	1100
实施例23	243	416	15	1250
实施例24	247	418	14	1100
对比例1	232	400	25	500
对比例2	236	405	22	550
对比例3	251	426	9.5	700
对比例4	230	396	28	395
对比例5	228	397	26	300
对比例6	229	399	24	380

根据上述结果, 实施例 1~24 中的正极活性材料的化学式为 $\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.02}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.03}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.995}\text{Co}_{0.004}\text{Mn}_{0.001}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.95}\text{Co}_{0.04}\text{Mn}_{0.01}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.97}\text{Co}_{0.02}\text{Sb}_{0.01}\text{O}_2$ 中的任意一种。

采用扫描电子显微镜 SEM 进行实施例 4 中的正极活性材料的形貌测试, 测试结果见图 1, 从图中可以看出正极活性材料为中空结构。实施例 1~24 中的正极活性材料的均具有中空结构, 且中空结构的内径 d_1 为 $0.3\ \mu\text{m}$ - $5\ \mu\text{m}$ 。

从实施例 1~20 与对比例 1, 实施例 21 与对比例 4 对比可见, 正极活性材料具有中空结构, 可以提高电池的放电容量和能量密度, 缩短电池的充电时间, 提高电池的倍率性能, 提高电池的循环性能。

从实施例 1~20 与对比例 2~3, 实施例 21 与对比例 5~6 对比可见, 中空结构的内径 d_1 为 $0.3\ \mu\text{m}$ - $5\ \mu\text{m}$, 可以提高电池的循环性能, 同时电池具有高的放电容量和能量密度, 具有优异的倍率性能, 综合改善电池的电化学性能。

从实施例 2~4、6~20 与实施例 1、5 对比可见, 中空结构的内径 d_1 为 $1.5\ \mu\text{m}$ - $5\ \mu\text{m}$, 可以进一步提高电池的循环性能和倍率性能。

从实施例 4、7、11~16 与实施例 9~10 对比可见, 通过控制正极活性材料的 D_{v50} 与中空结构的内径 d_1 和外壁厚度 d_2 满足: $1 \leq D_{v50}/(d_1+d_2) \leq 4$, 可以提高电池的能量密度, 改善电池的倍率性能。

从实施例 1~24 中可见, 中空结构的外壁壁厚 d_2 为 $3\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$, 电池具有高的放电容量和能量密度, 具有优异的倍率性能和循环性能, 综合改善电池的电化学性能。从实施例 2~4、6~20 与实施例 1、5 对比可见, 中空结构的外壁厚度 d_2 为 $3\ \mu\text{m}$ - $7\ \mu\text{m}$, 可以进一步提高电池的循环性能和倍率性能。

从实施例 4、7、10~16 与实施例 9 对比可见, 正极活性材料的 D_{v50} 为 $5\ \mu\text{m}$ - $15\ \mu\text{m}$, 可以提高电池的能量密度和倍率性能。从实施例 4、7、11~16 与实施例 9~10 对比可见, 正极活性材料的 D_{v50} 为 $8\ \mu\text{m}$ - $10\ \mu\text{m}$, 可以进一步提高电池的能量密度和倍率性能。

从实施例 1~24 中可见, 正极活性材料的孔隙率为 0-20%, 电池具有高的放电容量和能量密度, 具有优异的倍率性能和循环性能, 综合改善电池的电化学性能。从实施例 2~4、6~8、13~16 与实施例 1、5 对比可见, 正极活性材料的孔隙率为 2%-15%, 能够提高电池的放电容量和能量密度, 改善电池的倍率性能和循环性能。

从实施例 1~24 中可见, 正极活性材料的比表面积为 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$, 电池具有高的放电容量和能量密度, 具有优异的倍率性能和循环性能, 综合改善电池的电化学性能

从实施例 4、15~16 与实施例 13~14 对比可见, 正极活性材料的 SPAN 为 1-1.5, 可以提高电池的放电容量。从实施例 4、15 与实施例 13~14、16 对比可见, 正极活性材料的 SPAN 为 1.2-1.4, 可以兼顾电池的循环性能和倍率性能, 综合改善电池的电化学性能。

从实施例 1~24 中可见, 正极活性材料的 (010) 晶面面积大于等于 $6 \mu\text{m}^2$, 电池具有高的放电容量和能量密度, 具有优异的倍率性能和循环性能, 综合改善电池的电化学性能。

从实施例 17~19 与实施例 20 对比可见, 正极活性材料的一次颗粒粒径为 $0.1\text{-}0.8 \mu\text{m}$, 可以提高电池的放电容量和能量密度, 改善电池的倍率性能。从实施例 18~19 与实施例 17、20 对比可见, 正极活性材料的一次颗粒粒径为 $0.15\text{-}0.3 \mu\text{m}$, 可以改善电池的循环性能。

权利要求书

1、一种正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ ，

其中，M 包括 Mn、Al、B、Zr、Sr、Y、Sb、W、Ti、Mg、Nb 中的一种或多种， $0.55 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y \leq 0.45$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ ，且所述正极活性材料为中空结构，所述中空结构的内径 d_1 为 $0.3 \mu\text{m}$ - $5 \mu\text{m}$ 。

2、根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其特征在于，所述化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中， $0.9 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y \leq 0.1$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ ，可选地 $0.95 \leq x \leq 0.995$ ， $0 \leq y \leq 0.05$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的正极活性材料，其特征在于，所述中空结构的内径 d_1 为 $1.5 \mu\text{m}$ - $5 \mu\text{m}$ 。

4、根据权利要求 1 至 3 中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关系式： $1 \leq Dv50 / (d_1 + d_2) \leq 4$ ，

其中 $d_1 \mu\text{m}$ 为所述中空结构的内径， $d_2 \mu\text{m}$ 为所述中空结构的外壁厚度， $Dv50 \mu\text{m}$ 为所述正极活性材料的 $Dv50$ 。

5、根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的正极活性材料，其特征在于，所述中空结构的外壁壁厚 d_2 为 $3 \mu\text{m}$ - $10 \mu\text{m}$ ，可选为 $3 \mu\text{m}$ - $7 \mu\text{m}$ 。

6、根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料的 $Dv50$ 为 $5 \mu\text{m}$ - $15 \mu\text{m}$ ，可选为 $8 \mu\text{m}$ - $10 \mu\text{m}$ 。

7、根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料的孔隙率为 0-20%，可选为 2%-15%。

8、根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料的比表面积为 $0.4 \text{ m}^2/\text{g}$ - $1.4 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

9、根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料的 SPAN 为 1-1.5，可选为 1.2-1.4。

10、根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料的 (010) 晶面面积大于等于 $6 \mu\text{m}^2$ 。

11、根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料的一次颗粒粒径为 $0.1\text{-}0.8 \mu\text{m}$ ，可选为 $0.15\text{-}0.3 \mu\text{m}$ 。

12、一种正极活性材料的制备方法，其特征在于，包括步骤 (1) 和步骤 (2)：

步骤 (1)：将包含镍源、钴源的混合源与硬模板剂、络合剂、沉淀剂混合，进行共沉淀反应，得到前驱体，可选地，所述混合源中含有 M 源

步骤 (2)：将前驱体与锂源煅烧得到正极活性材料，

所述正极活性材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ ，

其中，M 包括 Mn、Al、B、Zr、Sr、Y、Sb、W、Ti、Mg、Nb 中的一种或多种， $0.55 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y \leq 0.45$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ ，所述正极活性材料为中空结构，所述中空结构的内径为 $0.3 \mu\text{m}$ ~ $5 \mu\text{m}$ 。

13、根据权利要求 12 所述的制备方法，其特征在于，所述化学式 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中， $0.9 \leq x \leq 1.0$ ， $0 \leq y \leq 0.1$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ ，可选地 $0.95 \leq x \leq 0.995$ ， $0 \leq y \leq 0.05$ ， $0.8 \leq a \leq 1.2$ 。

14、根据权利要求 12 或 13 所述的制备方法，其特征在于，所述硬模板剂的平均直径为 $0.2\mu\text{m}$ - $3\mu\text{m}$ ，可选为 $1\mu\text{m}$ - $3\mu\text{m}$ 。

15、根据权利要求 12 至 14 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述硬模板剂包括碳氮复合球、碳球、酚醛树脂微球、密胺树脂微球中的一种或多种，可选地包括酚醛树脂球。

16、根据权利要求 12 至 15 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤（1）中投入的所述硬模板剂的重量和所述混合源中的镍元素和钴元素总重量之比为 1:20-3:4，

或者所述步骤（1）中投入的所述硬模板剂的重量和所述混合源中的镍元素、钴元素和 M 元素总重量之比为 1:20-3:4。

17、根据权利要求 12 至 16 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤（1）中的共沉淀反应的 pH 值为 9-13。

18、根据权利要求 12 至 17 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤（1）中共沉淀反应的反应温度为 $60-85^{\circ}\text{C}$ 。

19、根据权利要求 12 至 18 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤（1）中共沉淀反应的反应时间为 5-20h。

20、根据权利要求 12 至 19 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤（1）中共沉淀反应搅拌的速度为 200-900rpm。

21、根据权利要求 12 至 20 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤（1）具体包括：

配制质量浓度为 1-10g/L 的硬模板剂溶液、摩尔浓度为 1-2mol/L 的沉淀剂溶液、摩尔浓度为 4-8mol/L 的络合剂溶液、包含

镍元素、钴元素总摩尔浓度为 1-2mol/L 的混合盐溶液，可选的所述混合盐溶液还包含 M 元素；

将所述沉淀剂溶液、所述络合剂溶液及所述混合盐溶液合流加至所述硬模板剂溶液中；

进行所述共沉淀反应，得到所述前驱体。

22、根据权利要求 12 至 21 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述步骤（2）中的所述煅烧温度为 700-900℃；

所述步骤（2）中的所述煅烧时间为 6-18h。

23、一种正积极片，其特征在于，所述正积极片包括权利要求 1 至 10 中任一项所述的正极活性材料或权利要求 12 至 22 中任一项所述的制备方法制备的正极活性材料。

24、一种二次电池，其特征在于，包括权利要求 23 所述的正积极片。

25、一种用电装置，其特征在于，包括权利要求 24 所述的二次电池。

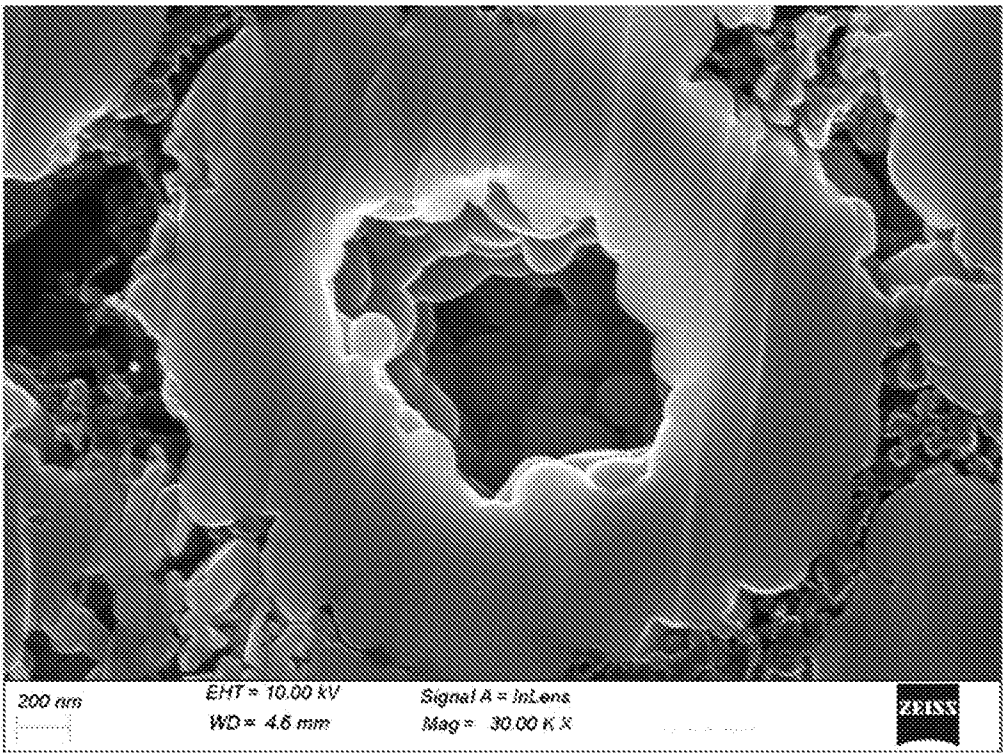


图 1

5

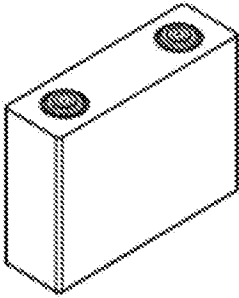


图 2

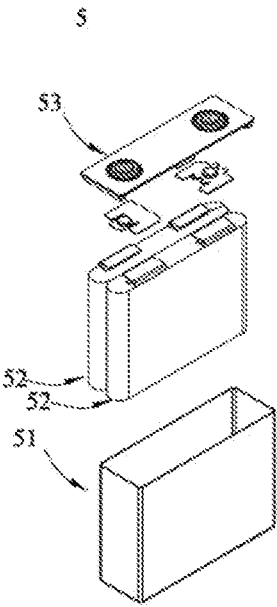


图 3

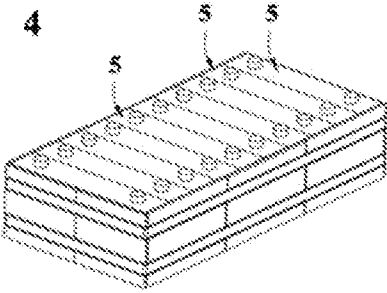


图 4

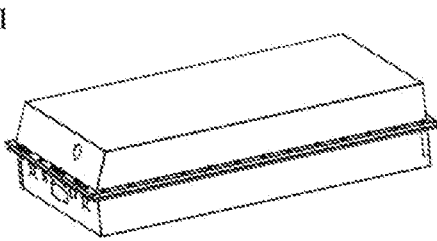


图 5

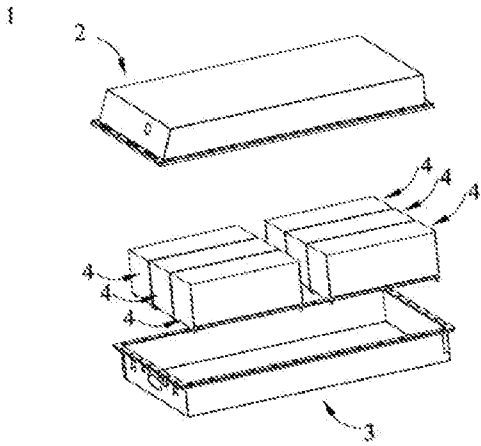


图 6

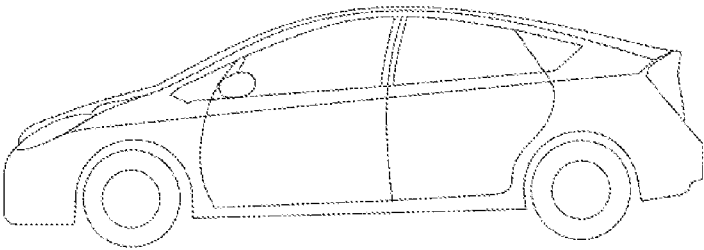


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/085514

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(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)

CNABS, VEN, CNTXT, USTXT, EPTXT, WOTXT, CNKI, IEEE: 电池, 正极, 阴极, 三元, 镍钴锰, 镍, 空腔, 空心, 中空, 内径, 直径, 晶面, 010, 面积, 模板, 造孔, 致孔, 制孔, 树脂球, 树脂微球, battery, positive, cathode, ternary, nickel, cavity, hollow, inner, diameter, crystal, plane, area, template, pore, hole, resin w ???sphere

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 113830844 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 December 2021 (2021-12-24) description, paragraphs 6-92 and 134-143, and figures 3-4	1-9, 11-25
Y	CN 113830844 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 December 2021 (2021-12-24) description, paragraphs 6-92 and 134-143, and figures 3-4	10
Y	CN 112086616 A (SICHUAN ENGINEERING TECHNICAL COLLEGE) 15 December 2020 (2020-12-15) description, paragraphs 3 and 21-30	10
X	CN 111498915 A (ZHUSHOU SHENGHUA TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 August 2020 (2020-08-07) description, paragraphs 6-79	1-9, 11-25
X	KR 20190038490 A (KOREA NATIONAL UNIVERSITY OF TRANSPORTATION INDUSTRY ACADEMIC COOPERATION FOUNDATION) 08 April 2019 (2019-04-08) description, paragraphs 8-101	1-9, 11-25



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

18 August 2023

Date of mailing of the international search report

25 December 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/085514

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111689528 A (EVE ENERGY CO., LTD.) 22 September 2020 (2020-09-22) description, paragraphs 6-102	1-9, 11, 23-25
X	CN 115020697 A (BEIJING EASPRING MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 September 2022 (2022-09-06) description, paragraphs 8-160	1-9, 11, 23-25
X	CN 112768685 A (HUNAN CHANGYUAN LICO CO., LTD. et al.) 07 May 2021 (2021-05-07) description, paragraphs 4-67	1-9, 11, 23-25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/085514

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113830844	A	24 December 2021	None			
CN	112086616	A	15 December 2020	CN	112086616	B	08 October 2021
CN	111498915	A	07 August 2020	CN	111498915	B	05 August 2022
KR	20190038490	A	08 April 2019	KR	102182561	B1	24 November 2020
CN	111689528	A	22 September 2020	CN	111689528	B	31 March 2023
CN	115020697	A	06 September 2022	None			
CN	112768685	A	07 May 2021	CN	112768685	B	13 July 2021

A. 主题的分类 H01M4/525(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) IPC: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, VEN, CNTXT, USTXT, EPTXT, WOTXT, CNKI, IEEE: 电池, 正极, 阴极, 三元, 镍钴锰, 镍, 空腔, 空心, 中空, 内径, 直径, 晶面, 010, 面积, 模板, 造孔, 致孔, 制孔, 树脂球, 树脂微球, battery, positive, cathode, ternary, nickel, cavity, hollow, inner, diameter, crystal, plane, area, template, pore, hole, resin w ???sphere		
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 113830844 A (蜂巢能源科技有限公司) 2021年12月24日 (2021 - 12 - 24) 说明书第6-92、134-143段, 图3-4	1-9,11-25
Y	CN 113830844 A (蜂巢能源科技有限公司) 2021年12月24日 (2021 - 12 - 24) 说明书第6-92、134-143段, 图3-4	10
Y	CN 112086616 A (四川工程职业技术学院) 2020年12月15日 (2020 - 12 - 15) 说明书第3、21-30段	10
X	CN 111498915 A (株洲升华科技有限公司) 2020年8月7日 (2020 - 08 - 07) 说明书第6-79段	1-9,11-25
X	KR 20190038490 A (UNIV. KOREA NATIONAL TRANSPORTATION IACF.) 2019年4月8日 (2019 - 04 - 08) 说明书第8-101段	1-9,11-25
X	CN 111689528 A (湖北亿纬动力有限公司) 2020年9月22日 (2020 - 09 - 22) 说明书第6-102段	1-9,11,23-25
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 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 “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		
国际检索实际完成的日期 2023年8月18日		国际检索报告邮寄日期 2023年12月25日
ISA/CN的名称和邮寄地址 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		授权官员 张瑞雪 电话号码 (+86) 010-53961476

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 115020697 A (北京当升材料科技股份有限公司) 2022年9月6日 (2022 - 09 - 06) 说明书第8-160段	1-9,11,23-25
X	CN 112768685 A (湖南长远锂科股份有限公司 等) 2021年5月7日 (2021 - 05 - 07) 说明书第4-67段	1-9,11,23-25

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/085514

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	113830844	A	2021年12月24日	无	
CN	112086616	A	2020年12月15日	CN	112086616 B 2021年10月8日
CN	111498915	A	2020年8月7日	CN	111498915 B 2022年8月5日
KR	20190038490	A	2019年4月8日	KR	102182561 B1 2020年11月24日
CN	111689528	A	2020年9月22日	CN	111689528 B 2023年3月31日
CN	115020697	A	2022年9月6日	无	
CN	112768685	A	2021年5月7日	CN	112768685 B 2021年7月13日