



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 117916912 A

(43) 申请公布日 2024. 04. 19

(21) 申请号 202280056378.6

(22) 申请日 2022.05.27

(85) PCT国际申请进入国家阶段日  
2024.02.18

(86) PCT国际申请的申请数据  
PCT/CN2022/095482 2022.05.27

(87) PCT国际申请的公布数据  
W02023/225985 ZH 2023.11.30

(71) 申请人 宁德时代新能源科技股份有限公司  
地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇  
新港路2号

(72) 发明人 陈强 吴奇 倪欢 沈重亨  
桓书星 赵栋 范敬鹏 王婧  
柳娜

(74) 专利代理机构 北京励诚知识产权代理有限公司 11647

专利代理师 王丹丹

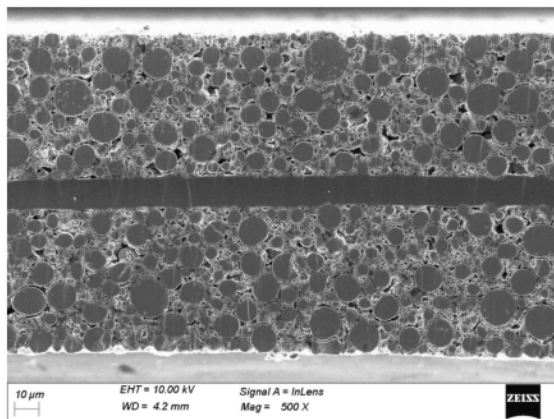
(51) Int. Cl.  
H01M 4/36 (2006.01)  
H01M 4/485 (2006.01)  
H01M 4/525 (2006.01)

(54) 发明名称

正极活性材料及其制备方法、二次电池、电  
池模块、电池包和用电装置

(57) 摘要

本申请提供一种正极活性材料及其制备方法,该正极活性材料包括第一正极活性材料A和第二正极活性材料B,其中,所述第一正极活性材料A为具有化学式(I)  $Li_{1.05-a_1}M_{a_1}(Ni_{b_1}Co_{c_1}Mn_{d_1})_{1-e_1}Q_{e_1}O_{2-f_1}H_{f_1}$  的多晶材料,所述第二正极活性材料B为具有化学式(II)  $Li_{1.05-a_2}M_{a_2}(Ni_{b_2}Co_{c_2}Mn_{d_2})_{1-e_2}Q_{e_2}O_{2-f_2}H_{f_2}$  的单晶材料,并且所述正极活性材料的颗粒分散度S与所述正极活性材料5T压力下的压实密度PD满足:  $5.5 \leq S \times PD \leq 10$ 。本申请的正极活性材料具有高的压实密度,改善的结构稳定性,颗粒间填充度高,分散性好,具有良好的材料加工性能,能够有效提高电池的能量密度,改善电池的循环性能和安全性能。本申请还提供了包括所述正极活性材料的二次电池、电池模块、电池包和用电装置。



(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 11 月 30 日 (30.11.2023)



(10) 国际公布号  
WO 2023/225985 A1

(51) 国际专利分类号:  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)  
H01M 4/485 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/095482

(22) 国际申请日: 2022 年 5 月 27 日 (27.05.2022)

(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: 陈强 (CHEN, Qiang); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。吴奇 (WU, Qi); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇

新港路2号, Fujian 352100 (CN)。倪欢 (NI, Huan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。沈重亨 (SHEN, Chongheng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。桓书星 (HUAN, Shuxing); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。赵栋 (ZHAO, Dong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。范敬鹏 (FAN, Jingpeng); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。王婧 (WANG, Jing); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。柳娜 (LIU, Na); 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: 北京北翔知识产权代理有限公司 (PEKSUNG INTELLECTUAL PROPERTY LTD.); 中

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, SECONDARY BATTERY, BATTERY MODULE, BATTERY PACK, AND ELECTRICAL DEVICE

(54) 发明名称: 正极活性材料及其制备方法、二次电池、电池模块、电池包和用电装置

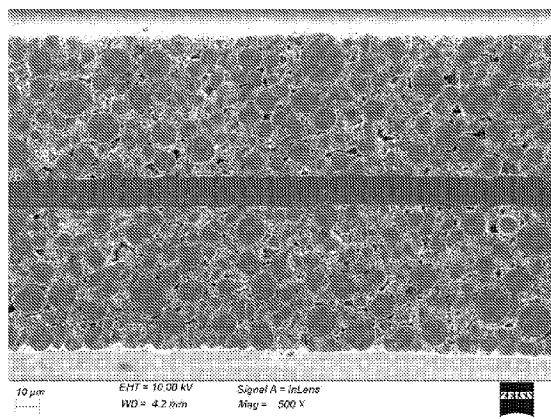


图 2

(57) Abstract: The present application provides a positive electrode active material and a preparation method therefor. The positive electrode active material comprises a first positive electrode active material A and a second positive electrode active material B, wherein the first positive electrode active material A is a polycrystalline material having a chemical formula (I)  $Li_{1.05-a1}M_{a1}(Ni_{b1}Co_{c1}Mn_{d1})_{1-e1}Q_{e1}O_{2-f1}H_{f1}$ , the second positive electrode active material B is a monocrystalline material having a chemical formula (II)  $Li_{1.05-a2}M_{a2}(Ni_{b2}Co_{c2}Mn_{d2})_{1-e2}Q_{e2}O_{2-f2}H_{f2}$ , and the particle dispersity S of the positive electrode active material and the compacted density PD of the positive electrode active material under a pressure of 5T satisfy the expression  $5.5 \leq S \times PD \leq 10$ . The positive electrode active material of the present application has high compacted density, improved structural stability, high degree of filling between particles, and good dispersity, has good material processing performance, can effectively improve the energy density of a battery, and improves the cycle performance and safety



WO 2023/225985 A1

国北京市海淀区学院路30号科大天工大厦  
B座16层01室, Beijing 100083 (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, IQ, IR, IS, IT, JM, 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, 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, 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))。

performance of the battery. The present application further provides a secondary battery comprising the positive electrode active material, a battery module, a battery pack, and an electrical device.

(57) 摘要: 本申请提供一种正极活性材料及其制备方法, 该正极活性材料包括第一正极活性材料A和第二正极活性材料B, 其中, 所述第一正极活性材料A为具有化学式(I) $\text{Li}_{1.05-a_1}\text{M}_{a_1}(\text{Ni}_{b_1}\text{Co}_{c_1}\text{Mn}_{d_1})_{1-e_1}\text{Q}_{e_1}\text{O}_{2-f_1}\text{H}_{f_1}$ 的多晶材料, 所述第二正极活性材料B为具有化学式(II) $\text{Li}_{1.05-a_2}\text{M}_{a_2}(\text{Ni}_{b_2}\text{Co}_{c_2}\text{Mn}_{d_2})_{1-e_2}\text{Q}_{e_2}\text{O}_{2-f_2}\text{H}_{f_2}$ 的单晶材料, 并且所述正极活性材料的颗粒分散度S与所述正极活性材料5T压力下的压实密度PD满足:  $5.5 \leq S \times PD \leq 10$ 。本申请的正极活性材料具有高的压实密度, 改善的结构稳定性, 颗粒间填充度高, 分散性好, 具有良好的材料加工性能, 能够有效提高电池的能量密度, 改善电池的循环性能和安全性能。本申请还提供了包括所述正极活性材料的二次电池、电池模块、电池包和用电装置。

正极活性材料及其制备方法、二次电池、电池模块、电池包和用电装置

### 技术领域

- 5       本申请涉及锂电池技术领域，尤其涉及一种正极活性材料及其制备方法，及包括该正极活性材料的二次电池、电池模块、电池包和用电装置。

### 背景技术

- 10       近年来，随着锂离子电池的应用范围越来越广泛，锂离子电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。由于锂离子电池取得了极大的发展，因此对其能量密度、循环性能和安全性能等也提出了更高的要求。

- 15       正极材料是锂离子电池的重要组成部分，目前常见的正极材料有层状结构材料（例如钴酸锂、锰酸锂、镍酸锂等）、尖晶石结构材料、聚阴离子型材料以及三元材料等。高镍三元材料因其具有较高的能量密度，较低廉的成本以及较可靠的安全性，受到了越来越多的关注。高镍三元材料虽然在能量密度上相比其他材料有了明显提升，但是随着镍含量的  
20       增加，充放电过程中会出现比较严重的容量衰减以及层状结构破坏等问题，这在一定程度上阻碍了高镍三元材料的进一步发展。因此，需要采取一定策略来优化高镍三元材料，从而提高电池的能量密度，改善电池的循环性能和安全性能。

### 发明内容

- 25       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高的压实密度，改善的结构稳定性，且该正极活性材料的颗粒连续分布，分散性好，并提供该正极活性材料的制备方法以及包含本申请正极活性材料的二次电池、电池模块、电池包和  
30       用电装置。

为了达到上述目的，本申请的第一方面提供了一种正极活性材料，该正极活性材料包括：第一正极活性材料 A 和第二正极活性材料 B，其中，

所述第一正极活性材料 A 为多晶材料，其化学式为 (I)：

$\text{Li}_{1.05-a_1}\text{M}_{a_1}(\text{Ni}_{b_1}\text{Co}_{c_1}\text{Mn}_{d_1})_{1-e_1}\text{Q}_{e_1}\text{O}_{2-f_1}\text{H}_{f_1}$ ，式 (I) 中， $0.01 \leq a_1 \leq 0.1$ ， $0.7 \leq b_1 \leq 0.96$ ， $0.03 \leq c_1 \leq 0.2$ ， $0.01 \leq d_1 \leq 0.2$ ， $0 < e_1 \leq 0.05$ ， $0 \leq f_1 \leq 0.1$ ，M 为选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种元素，Q 为选自 Al、Mg、Zr、Ti、W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 和 Sr 中的一种或多种元素，H 为选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种元素，

所述第二正极活性材料 B 为单晶材料，其化学式为 (II)：

$\text{Li}_{1.05-a_2}\text{M}_{a_2}(\text{Ni}_{b_2}\text{Co}_{c_2}\text{Mn}_{d_2})_{1-e_2}\text{Q}_{e_2}\text{O}_{2-f_2}\text{H}_{f_2}$ ，式 (II) 中， $0.01 \leq a_2 \leq 0.1$ ， $0.7 \leq b_2 \leq 0.96$ ， $0.03 \leq c_2 \leq 0.2$ ， $0.01 \leq d_2 \leq 0.2$ ， $0 < e_2 \leq 0.05$ ， $0 \leq f_2 \leq 0.1$ ，M 为选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种元素，Q 为选自 Al、Mg、Zr、Ti、W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 和 Sr 中的一种或多种元素，H 为选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种元素，

所述正极活性材料的颗粒分散度 S 与所述正极活性材料 5T 压力下的压实密度 PD 满足： $5.5 \leq S \times PD \leq 10$ 。

由此，相对于现有技术，本申请至少包括如下所述的有益效果：1) 本申请的正极活性材料具有高的压实密度，颗粒间填充度高，分散性好，具有良好的材料加工性能，能够有效提高电池的能量密度；2) 本申请的正极活性材料通过 M (即碱金属) 元素掺杂可以拓宽锂离子通道，从而提升材料的放电容量；3) 本申请的正极活性材料通过 Q 元素掺杂可以提升材料的结构稳定性，从而改善电池的循环性能和安全性能；4) 本申请的正极活性材料通过 H 元素掺杂可以改善材料结构稳定性，减少释氧，从而提高电池的安全性能。

在任意实施方式中，所述正极活性材料满足： $6.4 \leq S \times PD \leq 8.0$ 。当所述正极活性材料的颗粒分散度 S 与所述正极活性材料 5T 压力下的压实密度 PD 的之积在该范围之内时，该正极活性材料压实密度高，颗粒间填充度高，从而使得包含该正极活性材料的电池具有高的能量密度以及改善的循环性能和安全性能。

在任意实施方式中，所述正极活性材料的颗粒分散度 S 为 1.5-2.5，可选为 1.75-2.0。当所述正极活性材料的颗粒分散度 S 满足上述范围时，

所述正极活性材料颗粒连续分布，分散性好，有利于提高该正极活性材料的加工性能。

在任意实施方式中，所述正极活性材料的 5T 压力下的压实密度 PD 为  $3.4-4.0 \text{ g/cm}^3$ ，可选为  $3.7-3.9 \text{ g/cm}^3$ 。所述正极活性材料具有高的压实密度高，颗粒间填充度高，不仅有利于提高该正极活性材料的加工性能，而且能够有效提高电池的能量密度。

在任意实施方式中，所述第一正极活性材料 A 和所述第二正极活性材料 B 的质量比为 9:1-1:1，可选为 8:2-6:4。当所述正极活性材料中第一正极活性材料 A 和所述第二正极活性材料 B 的质量比在上述范围时，该正极活性材料具有高的压实密度，改善的结构稳定性，颗粒间填充度高，从而使得由此制备的二次电池具有高的能量密度以及改善的循环性能和安全性能。

在任意实施方式中，所述第一正极活性材料 A 的  $D_{v50}$  为  $6-20 \mu\text{m}$ ，可选为  $8-15 \mu\text{m}$ 。当所述第一正极活性材料 A 的  $D_{v50}$  在上述范围内时，能够使得所述正极活性材料的压实密度最优化，从而使电池获得高的能量密度。

在任意实施方式中，所述第二正极活性材料 B 的  $D_{v50}$  为  $2-5 \mu\text{m}$ ，可选为  $2.5-4 \mu\text{m}$ 。当所述第一正极活性材料 B 的  $D_{v50}$  在上述范围内时，能够使得所述正极活性材料的压实密度最优化，从而使电池获得高的能量密度。

在任意实施方式中，所述正极活性材料的比表面积为  $0.2-1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选为  $0.4-0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。当所述正极活性材料的比表面积在上述范围时，能够有效降低电解液的腐蚀，降低产气，从而改善电池的循环性能并提高电池安全性能。

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以下步骤：

S1) 制备第一正极活性材料 A：按照摩尔比将锂盐、第一正极活性材料 A 的前驱体、含 M 元素的化合物、含 Q 元素的化合物和含 H 元素的化合物混合，烧结；

S2) 制备第二正极活性材料 B：按照摩尔比将锂盐、第二正极活性材料 B 的前驱体、含 M 元素的化合物、含 Q 元素的化合物和含 H 元素的化合物混合，烧结；

S3) 混合所述第一正极活性材料 A 与第二正极活性材料 B, 制得所述正极活性材料;

其中, 所述第一正极活性材料 A 为多晶材料, 其化学式为 (I):  $\text{Li}_{1.05-a_1}\text{M}_{a_1}(\text{Ni}_{b_1}\text{Co}_{c_1}\text{Mn}_{d_1})_{1-e_1}\text{Q}_{e_1}\text{O}_{2-f_1}\text{H}_{f_1}$ , 式 (I) 中,  $0.01 \leq a_1 \leq 0.1$ ,  $0.7 \leq b_1 \leq 0.96$ ,  $0.03 \leq c_1 \leq 0.2$ ,  $0.01 \leq d_1 \leq 0.2$ ,  $0 < e_1 \leq 0.05$ ,  $0 \leq f_1 \leq 0.1$ , M 为选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种元素, Q 为选自 Al、Mg、Zr、Ti、W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 和 Sr 中的一种或多种元素, H 为选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种元素,

所述第二正极活性材料 B 为单晶材料, 其化学式为 (II):  $\text{Li}_{1.05-a_2}\text{M}_{a_2}(\text{Ni}_{b_2}\text{Co}_{c_2}\text{Mn}_{d_2})_{1-e_2}\text{Q}_{e_2}\text{O}_{2-f_2}\text{H}_{f_2}$ , 式 (II) 中,  $0.01 \leq a_2 \leq 0.1$ ,  $0.7 \leq b_2 \leq 0.96$ ,  $0.03 \leq c_2 \leq 0.2$ ,  $0.01 \leq d_2 \leq 0.2$ ,  $0 < e_2 \leq 0.05$ ,  $0 \leq f_2 \leq 0.1$ , M 为选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种元素, Q 为选自 Al、Mg、Zr、Ti、W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 和 Sr 中的一种或多种元素, H 为选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种元素,

所述正极活性材料的颗粒分散度 S 与所述正极活性材料 5T 压力下的压实密度 PD 满足:  $5.5 \leq S \times PD \leq 10$ 。

由此, 通过上述方法制备的正极活性材料, 具有高的压实密度, 改善的结构稳定性, 颗粒间填充度高, 分散性好, 具有良好的材料加工性能, 由此制备的二次电池具有高的能量密度, 改善的循环性能和安全性。

任意实施方式中, 所述第一正极活性材料 A 的前驱体的  $D_{v50}$  为 6-20  $\mu\text{m}$ 、可选为 8-15  $\mu\text{m}$ ; 所述第二正极活性材料 B 的前驱体的  $D_{v50}$  为 2-5  $\mu\text{m}$ 、可选为 2.5-4  $\mu\text{m}$ 。

任意实施方式中, 所述含 M 元素的化合物为含 M 元素的碳酸盐、氧化物或硫酸盐中的一种或多种, 所述 M 元素为 Na、K、Rb 或 Cs 中的一种; 所述含 Q 元素的化合物为含 Q 元素的氧化物、氢氧化物或碳酸盐中的一种或多种, 所述 Q 元素为 Al、Mg、Zr、Ti、W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 或 Sr 中的一种; 所述含 H 元素的化合物为含 H 元素的金属化合物、非金属化合物中的一种或多种, 所述 H 元素为 F、Cl、Br 或 I 中的一种。

任意实施方式中, 在所述步骤 S1) 中, 烧结温度为 500-800 $^{\circ}\text{C}$ ,

烧结时间为 5-20 h。

任意实施方式中，在所述步骤 S2) 中，烧结温度为 600-900℃，烧结时间为 5-20 h。

任意实施方式中，在所述步骤 S3) 中，所述第一正极活性材料 A 与  
5 所述第二正极活性材料 B 以质量比为 9:1-1:1、可选为 4:1-3:2 混合。

本申请的第三方面提供一种二次电池，其包括本申请第一方面的正极活性材料或根据本申请第二方面的制备方法获得的正极活性材料。

本申请的第四方面提供一种电池模块，其包括本申请的第三方面的二次  
10 电池。

本申请的第五方面提供一种电池包，其包括本申请的第四方面的电池模块。

本申请的第六方面提供一种用电装置，其包括选自本申请的第三方面的二次电池、本申请的第四方面的电池模块或本申请的第五方面的电池包中的至少一种。  
15

本申请的电池模块、电池包和用电装置包括本申请提供的二次电池，因此至少具有与所述二次电池相同的优势。

### 附图说明

20 图 1 是本申请实施例 1 的正极活性材料的扫描电子显微镜图片。

图 2 是由本申请实施例 1 的正极活性材料所制成极片的切面的扫描电子显微镜图片。

图 3 是本申请一实施方式的二次电池的示意图。

图 4 是图 3 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。

25 图 5 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

图 6 是本申请一实施方式的电池包的示意图。

图 7 是图 6 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

图 8 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：

30 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 顶盖组件

### 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、电池模块、电池包和电学装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细的情况。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之间的任意实数组合的缩略表示,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 $\geq 2$ 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。

5 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）。

高镍三元正极材料具有  $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub> 型层状结构，属于 R-3m 空间群，  
10 是通过用 Co、Mn 等金属元素取代 LiNiO<sub>2</sub> 中部分 Ni 元素而得到的固溶体氧化物。高镍三元正极材料结合了 Ni-Co-Mn 三种元素协同作用，其中 Ni 元素能够有效增加材料的比容量，提高材料的能量密度；Co 元素具有优良的电化学活性，使材料的 Li<sup>+</sup>与 Ni<sup>2+</sup>阳离子混排减少，同时提高材料的电子电导性，改善循环性能；而 Mn 元素可以降低材料成本，提高电池的  
15 安全性和稳定性，稳定材料的晶体结构。尽管近年来关于高镍三元正极材料的研究取得了重要进展，但仍然存在诸多问题亟待解决：1) 高镍三元材料循环时会出现过 Ni<sup>2+</sup>和 Li<sup>+</sup>混排，Ni<sup>2+</sup>占据 Li<sup>+</sup>位使得 Li<sup>+</sup>在材料放电时无法嵌入锂层，从而造成材料容量的损失和倍率性能降低；2) 由于 Ni<sup>4+</sup>具有还原性，容易生成 Ni<sup>3+</sup>，为了保持电荷平衡，材料中会释放出  
20 氧气，导致材料结构被破坏，热稳定性降低；3) 由于 Li<sup>+</sup>扩散受动力学因素影响，Li 的脱出量增多，使过渡金属离子还原，材料要维持其电中性易在表面形成新相及孔隙，导致高镍材料结构不稳定，在过充电条件下加速了结构的不稳定性，因其伴随着向尖晶石型和 NiO 型岩盐相的部分结构转变，并且有氧气的产生，使得电池的安全性存在一定隐患。目前通常是通过表面包覆、离子掺杂等手段来改善材料的电化学性能。但  
25 仍然希望能够进一步提升高镍三元正极活性材料的放电容量、循环性能、高温稳定性等。

针对上述问题，本申请第一方面提供了一种正极活性材料，所述正极活性材料包括：第一正极活性材料 A 和第二正极活性材料 B，其中，

30 所述第一正极活性材料 A 为多晶材料，其化学式为 (I)：  
 $\text{Li}_{1.05-a1}\text{M}_{a1}(\text{Ni}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{Mn}_{d1})_{1-c1}\text{Q}_{e1}\text{O}_{2-f1}\text{H}_{f1}$ ，式 (I) 中， $0.01 \leq a1 \leq 0.1$ ，

$0.7 \leq b_1 \leq 0.96$ ,  $0.03 \leq c_1 \leq 0.2$ ,  $0.01 \leq d_1 \leq 0.2$ ,  $0 < e_1 \leq 0.05$ ,  $0 \leq f_1 \leq 0.1$ , M 为选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种元素, Q 为选自 Al、Mg、Zr、Ti、W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 和 Sr 中的一种或多种元素, H 为选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种元素,

- 5 所述第二正极活性材料 B 为单晶材料, 其化学式为 (II):  $\text{Li}_{1.05-a_2}\text{M}_{a_2}(\text{Ni}_{b_2}\text{Co}_{c_2}\text{Mn}_{d_2})_{1-e_2}\text{Q}_{e_2}\text{O}_{2-f_2}\text{H}_{f_2}$ , 式 (II) 中,  $0.01 \leq a_2 \leq 0.1$ ,  $0.7 \leq b_2 \leq 0.96$ ,  $0.03 \leq c_2 \leq 0.2$ ,  $0.01 \leq d_2 \leq 0.2$ ,  $0 < e_2 \leq 0.05$ ,  $0 \leq f_2 \leq 0.1$ , M 为选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种元素, Q 为选自 Al、Mg、Zr、Ti、W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 和 Sr 中的一种或多种元素, H 为选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种元素,

所述正极活性材料的颗粒分散度 S 与所述正极活性材料 5T 压力下的压实密度 PD 满足:  $5.5 \leq S \times \text{PD} \leq 10$ 。

- 虽然机理尚不明确, 但本申请人意外地发现: 本申请的正极活性材料具有高的压实密度, 改善的结构稳定性, 颗粒间填充度高, 分散性好, 具有良好的材料加工性能, 能够有效提高电池的能量密度。此外, 本申请的正极活性材料 1) 通过 M (即碱金属) 元素掺杂而拓宽锂离子通道, 有利于锂离子的嵌入与脱嵌, 提高锂离子传输速率, 从而提升材料的放电容量; 2) 通过 Q 元素掺杂而提高材料的结构稳定性, 能够有效抑制该正极活性材料与电解液之间的界面副反应, 降低产气, 从而改善电池的循环性能和安全性能; 3) 通过 H 元素掺杂有效改善材料结构稳定性, 减少释氧, 从而提高电池的安全性能。

- 在本申请中, 所述 PD 为所述三元正极活性材料根据 GB/T 24533-2009 测定的 5T 压力下的压实密度, 所述 S 为所述正极活性材料经体积粒度分布测量的粒径并按照公式  $S = (\text{Dv}90 - \text{Dv}10) / \text{Dv}50$  计算得出的颗粒分散性, 其中所述 Dv10 为样品的体积累计百分数达到 10% 时对应的粒径, 所述 Dv50 为样品的体积累计百分数达到 50% 时对应的粒径, 所述 Dv90 为样品的体积累计百分数达到 90% 时对应的粒径。

- 在本申请中, 所述多晶是指二次颗粒, 由多个一次颗粒聚集在一起形成球状颗粒的状态; 所述单晶是指一次颗粒的尺寸大于  $1 \mu\text{m}$ , 为单个颗粒且无明显团聚的状态。

除非另有说明, 否则上述化学式, 例如化学式 I 中, 当 M 为两种以

上元素时,上述对于 a1 数值范围的限定不仅是对每种作为 M 的元素的化学计量数的限定,也是对各个作为 M 的元素的化学计量数之和的限定。也即,当 M 为两种以上元素 M1、M2……Mn 时, M1、M2……Mn 各自的化学计量数 a11、a12……a1n 各自均需落入本申请对 a1 限定的数值范围  
5 范围内,且 a11、a12……a1n 之和也需落入该数值范围内;对于 Q 和 H 为两种以上元素的情况,本申请中对 Q 和 H 化学计量数的数值范围的限定也具有上述含义。类似的,对于化学式 II 中的 M、Q 和 H 的化学计量数的数值范围的限定也具有上述含义。

在一些实施方式中,所述正极活性材料满足:  $6.4 \leq S \times PD \leq 8.0$ 。当所述正极活性材料的颗粒分散度 S 与所述正极活性材料 5T 压力下的压实密度 PD 的之积在该范围之内时,该正极活性材料压实密度进一步得到提高,颗粒间填充度高,结构稳定性好,从而使得包含该正极活性材料的  
10 电池的能量密度、循环性能和安全性能得到进一步改善。

在一些实施方式中,所述正极活性材料的颗粒分散度 S 为 1.5-2.5,可选为 1.75-2.0。当所述正极活性材料的颗粒分散度 S 满足上述范围时,所述正极活性材料颗粒连续分布,分散性好,有利于进一步提高该正极活性材料的加工性能。  
15

在一些实施方式中,所述正极活性材料的 5T 压力下的压实密度 PD 为  $3.4-4.0 \text{ g/cm}^3$ ,可选为  $3.7-3.9 \text{ g/cm}^3$ 。压实密度越高,单位体积活性材料的重量越大,因此提高压实密度有利于提高电芯的体积能量密度。所述正极活性材料具有高的压实密度高,颗粒间填充度高,不仅有利于进一步  
20 提高该正极活性材料的加工性能,而且能够进一步提高电池的能量密度。压实密度可依据 GB/T 24533-2009 测量。

在一些实施方式中,所述第一正极活性材料 A 和所述第二正极活性材料 B 的质量比为 9:1-1:1,可选为 8:2-6:4。当所述正极活性材料中第一正极活性材料 A 和所述第二正极活性材料 B 的质量比在上述范围  
25 时,该正极活性材料具有高的压实密度,改善的结构稳定性,颗粒间填充度高,从而使得由此制备的二次电池具有高的能量密度和改善的循环性能和/或安全性能。

在一些实施方式中,所述第一正极活性材料 A 的  $D_{v50}$  为  $6-20 \mu\text{m}$ ,可选为  $8-15 \mu\text{m}$ 。当所述第一正极活性材料 A 的粒径在上述范围内时,能  
30

够使得所述正极活性材料的压实密度最优化，从而使电池的能量密度得到进一步提高。

5 在一些实施方式中，所述第一正极活性材料 A 的  $D_{v10}$  为 2-7  $\mu\text{m}$ ， $D_{v90}$  为 14-28  $\mu\text{m}$ 。当所述第一正极活性材料 A 的粒径在上述范围内时，能够使得所述正极活性材料的压实密度最优化，从而使电池的能量密度得到进一步提高。

10 在一些实施方式中，所述第二正极活性材料 B 的  $D_{v50}$  为 2-5  $\mu\text{m}$ ，可选为 2.5-4  $\mu\text{m}$ 。当所述第一正极活性材料 B 的粒径在上述范围内时，能够使得所述正极活性材料的压实密度最优化，从而使电池的能量密度得到进一步提高。

15 在一些实施方式中，所述第二正极活性材料 B 的  $D_{v10}$  为 1-3  $\mu\text{m}$ ， $D_{v90}$  为 5-9  $\mu\text{m}$ 。当所述第一正极活性材料 B 的粒径在上述范围内时，能够使得所述正极活性材料的压实密度最优化，从而使电池的能量密度得到进一步提高。

20 在一些实施方式中，所述正极活性材料的比表面积为 0.2-1.2  $\text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 0.4-0.7  $\text{m}^2/\text{g}$ 。当所述正极活性材料的比表面积为上述范围时，能够有效降低电解液的腐蚀，降低副反应从而减少产气，进一步改善电池的存储性能和循环性能。

本申请第二方面提供一种正极活性材料的制备方法，包括以下步骤：

25 S1) 制备第一正极活性材料 A：按照摩尔比将锂盐、第一正极活性材料 A 的前驱体、含 M 元素的化合物、含 Q 元素的化合物、含 H 元素的化合物混合，烧结；

S2) 制备第二正极活性材料 B：按照摩尔比将锂盐、第二正极活性材料 B 的前驱体、含 M 元素的化合物、含 Q 元素的化合物、含 H 元素的化合物混合，烧结；

S3) 混合所述第一正极活性材料 A 与第二正极活性材料 B，制得所述正极活性材料；

其中，所述第一正极活性材料 A 为多晶材料，其化学式为 (I)：  
30  $\text{Li}_{1.05-a1}\text{M}_{a1}(\text{Ni}_{b1}\text{Co}_{c1}\text{Mn}_{d1})_{1-e1}\text{Q}_{e1}\text{O}_{2-f1}\text{H}_{f1}$ ，式 (I) 中， $0.01 \leq a1 \leq 0.1$ ， $0.7 \leq b1 \leq 0.96$ ， $0.03 \leq c1 \leq 0.2$ ， $0.01 \leq d1 \leq 0.2$ ， $0 < e1 \leq 0.05$ ， $0 \leq f1 \leq 0.1$ ，M 为选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种元素，Q 为选自 Al、Mg、Zr、Ti、

W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 和 Sr 中的一种或多种元素，H 为选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种元素，

所述第二正极活性材料 B 为单晶材料，其化学式为 (II)：

$\text{Li}_{1.05-a_2}\text{M}_{a_2}(\text{Ni}_{b_2}\text{Co}_{c_2}\text{Mn}_{d_2})_{1-e_2}\text{Q}_{e_2}\text{O}_{2-f_2}\text{H}_{f_2}$ ，式 (II) 中， $0.01 \leq a_2 \leq 0.1$ ，  
5  $0.7 \leq b_2 \leq 0.96$ ， $0.03 \leq c_2 \leq 0.2$ ， $0.01 \leq d_2 \leq 0.2$ ， $0 < e_2 \leq 0.05$ ， $0 \leq f_2 \leq 0.1$ ，M 为选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种元素，Q 为选自 Al、Mg、Zr、Ti、W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 和 Sr 中的一种或多种元素，H 为选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种元素，

所述正极活性材料的颗粒分散度 S 与所述正极活性材料 5T 压力下的  
10 压实密度 PD 满足： $5.5 \leq S \times PD \leq 10$ 。

通过上述方法制备的正极活性材料，具有高的压实密度，改善的结构稳定性，颗粒间填充度高，分散性好，具有良好的材料加工性能，由此制备的二次电池具有高的能量密度，改善的循环性能和安全性能。

在本申请中，所述第一正极活性材料 A 的前驱体和所述第二正极活性材料 B 的前驱体的制备可以通过现有技术中已知的方法例如氢氧化物共沉淀法制得，例如通过 CN 111384372 A 中记载方法制得。更具体地，所述第一正极活性材料 A 的前驱体可以是包括但不限于  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.01}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 。所述第二正极活性材料 B  
20 的前驱体可以是包括但不限于  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.01}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.75}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.15}(\text{OH})_2$ 。

在一些实施方式中，所述第一正极活性材料 A 的前驱体的  $D_{v10}$  为 2-7  $\mu\text{m}$ ， $D_{v90}$  为 14-28  $\mu\text{m}$ ， $D_{v50}$  为 6-20  $\mu\text{m}$ 、可选为 8-15  $\mu\text{m}$ ；所述第二正极活性材料 B 的前驱体的  $D_{v10}$  为 1-3  $\mu\text{m}$ ， $D_{v90}$  为 5-9  $\mu\text{m}$ ， $D_{v50}$  为 2-5  $\mu\text{m}$ 、可选为 2.5-4  $\mu\text{m}$ 。通过调控正极活性材料前驱体 A 和前驱体 B 的粒径分布，可以获得所需粒径分布的正极活性材料，以使由此得到的正极活性材料颗粒间填充度高，分散性好，具有高的压实密度和良好的材料加工性能。  
25

在一些实施方式中，所述含 M 元素的化合物为含 M 元素的碳酸盐、氧化物或硫酸盐中的一种或多种，所述 M 元素为 Na、K、Rb 或 Cs 中的  
30

一种；所述含 Q 元素的化合物为含 Q 元素的氧化物、氢氧化物或碳酸盐中的一种或多种，所述 Q 元素为 Al、Mg、Zr、Ti、W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 或 Sr 中的一种；所述含 H 元素的化合物为含 H 元素的金属化合物、非金属化合物中的一种或多种，所述 H 元素为 F、Cl、Br 或 I 中的一种。通过选择各 M、Q 和 H 元素的来源，能够提高掺杂元素分布的均匀性，从而改善材料的性能。

在一些实施方式中，在所述步骤 S1) 中，烧结温度为 500-800℃，烧结时间为 5-20 h。在一些实施方式中，烧结可以在例如氧气气氛下进行。通过控制烧结温度和烧结时间，能够使 M、Q 和 H 元素均匀分布，并且烧结后材料的结晶度更高，从而可提升材料的克容量和倍率性能等。

在一些实施方式中，在所述步骤 S2) 中，烧结温度为 600-900℃，烧结时间为 5-20 h。在一些实施方式中，烧结可以在在例如氧气气氛下进行。通过控制烧结温度和烧结时间，能够使 M、Q 和 H 元素均匀分布，并且烧结后材料的结晶度更高，从而可提升材料的克容量和倍率性能等。

在一些实施方式中，在所述步骤 S3) 中，所述第一正极活性材料 A 与所述第二正极活性材料 B 以质量比为 9:1-1:1、可选为 4:1-3:2 混合。通过控制所述第一正极活性材料 A 与所述第二正极活性材料 B 的质量比，可以使得到的正极活性材料具有高的压实密度，颗粒间填充度高，从而使得由此制备的二次电池具有高的能量密度以及改善的循环性能和安全性。

在一些实施方式中，所述第一正极活性材料 A 可以例如为

$$\begin{aligned} & \text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.01})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2 & 、 \\ & \text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2 & 、 \\ & \text{Li}_{1.04}\text{Na}_{0.01}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2 & 、 \\ & \text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2 & 、 \\ & \text{Li}_{1.03}\text{K}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2 & 、 \\ & \text{Li}_{1.03}\text{K}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2 & 、 \\ & \text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{1.97}\text{F}_{0.03}。 \end{aligned}$$

所述第二正极活性材料 B 可以例如为

$$\begin{aligned} & \text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.2})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2 & 、 \\ & \text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2 & 、 \end{aligned}$$

$\text{Li}_{1.04}\text{Na}_{0.01}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$  、

$\text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$  、

$\text{Li}_{1.03}\text{K}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$  、

$\text{Li}_{1.03}\text{K}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$  、

5  $\text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{1.97}\text{F}_{0.03}$ 。

在一些实施方式中，在所述化学式 ( I ) :  $\text{Li}_{1.05-a_1}\text{M}_{a_1}(\text{Ni}_{b_1}\text{Co}_{c_1}\text{Mn}_{d_1})_{1-e_1}\text{Q}_{e_1}\text{O}_{2-f_1}\text{H}_{f_1}$  中，所述  $a_1$  与  $e_1$  之比 (即  $a_1/e_1$ ) 为 1-4:1、可选为 1.5-2.5:1。

10 在一些实施方式中，在所述化学式 ( II ) :  $\text{Li}_{1.05-a_2}\text{M}_{a_2}(\text{Ni}_{b_2}\text{Co}_{c_2}\text{Mn}_{d_2})_{1-e_2}\text{Q}_{e_2}\text{O}_{2-f_2}\text{H}_{f_2}$  中，所述  $a_2$  与  $e_2$  之比 (即  $a_2/e_2$ ) 为 1-4:1、可选为 1.5-2.5:1。

在一些实施方式中，在所述正极活性材料中，所述  $a_1$  与  $a_2$  之比 (即  $a_1/a_2$ ) 为 1:1，所述  $e_1$  与  $e_2$  之比 (即  $e_1/e_2$ ) 为 1:1，所述  $f_1$  与  $f_2$  之比 (即  $f_1/f_2$ ) 为 1:1。

15 另外，以下适当参照附图对本申请的二次电池、电池模块、电池包和用电装置进行说明。

本申请的一个实施方式中，提供一种二次电池。

20 通常情况下，二次电池包括正极极片、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。在本申请中，电池群裕度为 90-95%。

[正极极片]

25 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，所述正极膜层包括本申请第一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。

30 在一些实施方式中，所述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。

5 在一些实施方式中，除了本申请第一方面的正极活性材料之外，正极活性材料还可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。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正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物（如  $\text{LiCoO}_2$ ）、锂镍氧化物（如  $\text{LiNiO}_2$ ）、锂锰氧化物（如  $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ ）、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物（如  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （也可以简称为  $\text{NCM}_{333}$ ）、  
10  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （也可以简称为  $\text{NCM}_{523}$ ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （也可以简称为  $\text{NCM}_{211}$ ）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （也可以简称为  $\text{NCM}_{622}$ ）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （也可以简称为  $\text{NCM}_{811}$ ）、锂镍钴铝氧化物（如  $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂（如  
20  $\text{LiFePO}_4$ （也可以简称为 LFP））、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂（如  $\text{LiMnPO}_4$ ）、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

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，所述粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、  
25 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，所述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。  
30

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，例如本申请第一方面的正极活性材料、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。

#### 5 [负极极片]

负极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，所述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。

10 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）、  
15 聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

20 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活性材料。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活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。所述负极  
25 极活性材料可以具有 1  $\mu\text{m}$ -15  $\mu\text{m}$ 、可选 4  $\mu\text{m}$ -9  $\mu\text{m}$  的平均粒径( $D_{10}$ )，具有 12  $\mu\text{m}$ -22  $\mu\text{m}$ 、可选 14  $\mu\text{m}$ -17  $\mu\text{m}$  的平均粒径( $D_{50}$ )，并且具有 26  $\mu\text{m}$  至 40  $\mu\text{m}$ 、可选 30  $\mu\text{m}$ -37  $\mu\text{m}$  的平均粒径( $D_{90}$ )。  $D_{10}$  为样品的体积累计分布百分数达到 10% 时对应的粒径；  $D_{50}$  为样品的体积累计分布百分数达到 50% 时对应的粒径；  $D_{90}$  为样品的体积累计分布百分数达到 90% 时对应的  
30 粒径。

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。

5 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。

10 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极片的组分, 例如负极活性材料、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]

15 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。

20 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。

25 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。

30 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]

5 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。

10 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。

15 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3是作为一个示例的方形结构的二次电池5。

20 在一些实施方式中，参照图4，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。

30 图5是作为一个示例的电池模块4。参照图5，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。

5 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。

10 图 6 和图 7 是作为一个示例的电池包 1。参照图 6 和图 7，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。

15 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。

20 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 8 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。

25 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

30 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、二次电池的制备

### 实施例 1

#### 5 1. 正极活性材料的制备

##### 1) 第一正极活性材料 A 的前驱体的制备

将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰按摩尔比 8:1:1 配置成 2 mol/L 金属盐溶液，随后将该金属盐溶液、8 mol/L 的氨水、5 mol/L 的 NaOH 溶液连续加入反应釜中进行反应，通过控制反应过程中的 pH 值为 11.30、氨浓度为 4.0 g/L、反应时间 20 h、搅拌速率 300 r/min，利用氢氧化物共沉淀法，  
10 制备第一正极活性材料 A 的前驱体 ( $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ )，粒径  $D_{v50}$  为 10  $\mu\text{m}$ ；

##### 2) 第二正极活性材料 B 的前驱体的制备

将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰按摩尔比 8:1:1 配置成 2 mol/L 金属盐溶液，随后将该金属盐溶液、8 mol/L 的氨水、5 mol/L 的 NaOH 溶液连续  
15 加入反应釜中进行反应，通过控制反应过程中的 pH 值为 11.60、氨浓度为 3.0 g/L、反应时间 20 h、搅拌速率 400 r/min，利用氢氧化物共沉淀法，制备第二正极活性材料 B 的前驱体 ( $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ )，粒径  $D_{v50}$  为 4  $\mu\text{m}$  ( $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ )。

##### 20 3) 第一正极活性材料 A 的制备

将氢氧化锂、碳酸钠、第一正极活性材料 A 的前驱体、氧化铝按照摩尔比为 1.03:0.02:0.99:0.01，置于犁刀混合机中混合均匀，随后将该混合的物料放入窑炉中烧结，烧结温度为 750 $^{\circ}\text{C}$ ，烧结时间为 15 h，烧结气氛为氧气，冷却后，通过机械破碎得到第一正极活性材料 A  
25 ( $\text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ )，粒径  $D_{v50}$  为 10  $\mu\text{m}$ ；

##### 4) 第二正极活性材料 B 的制备

将氢氧化锂、碳酸钠、第二正极活性材料 B 的前驱体、氧化铝按照摩尔比为 1.03:0.02:0.99:0.01，置于犁刀混合机中混合均匀，随后将该混合的物料放入窑炉中烧结，烧结温度为 800 $^{\circ}\text{C}$ ，烧结时间为 14 h，烧结气氛为氧气，冷却后，通过气流粉碎得到第二正极活性材料 B  
30 ( $\text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_2$ )，粒径  $D_{v50}$  为 4  $\mu\text{m}$ ；

5) 将上述第一正极活性材料 A 与第二正极活性材料 B 以质量比 8:2 放入混料机中混合, 混合时间为 1 h, 得到正极活性材料。

## 2. 扣式电池的制备

5 【正极极片】将上述获得的正极活性材料、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、乙炔黑以 90: 5: 5 的重量比加入至 NMP 中, 在干燥房中搅拌制成浆料。在铝箔上涂覆上述浆料, 干燥、冷压制成正极极片。涂覆量为  $0.01 \text{ g/cm}^2$ , 压实密度为  $3.5 \text{ g/cm}^3$ 。

【负极极片】将 0.5 mm 锂金属片作为负极极片。

10 【电解液】将碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二乙酯 (DEC) 体积比 1:1:1 混合, 然后将  $\text{LiPF}_6$  均匀溶解在上述溶液中得到电解液, 其中  $\text{LiPF}_6$  的浓度为 1 mol/L。

### 【隔离膜】

隔离膜采购自 Cellgard 企业, 型号为 cellgard 2400。

15 将上述制备的正极极片、负极极片、隔离膜和电解液在扣电箱中组装成 CR2032 型扣式电池 (下文也称“扣电”)。

## 3. 全电池的制备

20 【正极极片】将上述获得的正极活性材料与乙炔黑、聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按重量比 94:3:3 在 N-甲基吡咯烷酮溶剂体系中混合均匀后, 涂覆于铝箔上并烘干、冷压, 得到正极极片。涂覆量为  $0.02 \text{ g/cm}^2$ , 压实密度为  $3.5 \text{ g/cm}^3$ 。

25 【负极极片】将负极活性材料人造石墨、硬碳、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶 (SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC-Na) 按照重量比 90:5:2:2:1 在去离子水中混合均匀后, 涂覆于铜箔上烘干、冷压, 得到负极极片。涂覆量为  $0.015 \text{ g/cm}^2$ , 压实密度为  $1.6 \text{ g/cm}^3$ 。

【电解液】将碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、碳酸二乙酯 (DEC) 体积比 1:1:1 混合, 然后将  $\text{LiPF}_6$  均匀溶解在上述溶液中得到电解液, 其中  $\text{LiPF}_6$  的浓度为 1 mol/L。

30 【隔离膜】以 PE 多孔聚合薄膜作为隔离膜。

将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好, 使隔离膜处于

正负极中间起到隔离的作用，并卷绕得到裸电芯。将裸电芯置于外包装中，注入电解液并封装，得到全电池（下文也称“全电”）。全电池的长×宽×高=90 mm×30 mm×60 mm，电池的群裕度为91.0%。

5 实施例 2-5

与实施例 1 相同，区别在于：第一正极活性材料 A 的前驱体 ( $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ ) 的粒径  $D_{v50}$  分别为 6  $\mu\text{m}$ 、8  $\mu\text{m}$ 、15  $\mu\text{m}$ 、20  $\mu\text{m}$ ，由此得到的第一正极活性材料 A 的粒径  $D_{v50}$  分别为 6  $\mu\text{m}$ 、8  $\mu\text{m}$ 、15  $\mu\text{m}$ 、20  $\mu\text{m}$ 。

10

实施例 6-8

与实施例 1 相同，区别在于：第二正极活性材料 B 的前驱体 ( $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ ) 的粒径  $D_{v50}$  分别为 2  $\mu\text{m}$ 、2.5  $\mu\text{m}$ 、5  $\mu\text{m}$ ，由此得到的第二正极活性材料 B 的粒径  $D_{v50}$  分别为 2  $\mu\text{m}$ 、2.5  $\mu\text{m}$ 、5  $\mu\text{m}$ 。

15

实施例 9-12

与实施例 1 相同，区别在于：第一正极活性材料 A 与第二正极活性材料 B 的混合质量比分别为 5:5、6:4、7:3、9:1。

20

实施例 13-23

与实施例 1 相同，区别在于：第一正极活性材料 A 与第二正极活性材料 B 的组成不同，具体参见表 1。

对比例 1

25

与实施例 1 相同，区别在于：

将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰按摩尔比 8:1:1 配置成 2 mol/L 金属盐溶液，将该金属盐溶液、8 mol/L 的氨水、5 mol/L 的 NaOH 容量连续加入反应釜中进行反应，通过控制反应过程中的 pH 值为 11.30、氨浓度为 4.0 g/L、反应时间 20 h、搅拌速率 300 r/min，利用氢氧化物共沉淀法，制得

30  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ ，粒径  $D_{v50}$  为 10  $\mu\text{m}$ ；

将上述  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$  与氢氧化锂按摩尔比 1:1.05，置于犁刀混

中混合均匀，随后将该混合的物料放入窑炉中烧结，烧结温度为 750℃，烧结时间为 15 h，烧结气氛为氧气，冷却后，通过机械破碎得到  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ，粒径  $D_{v50}$  为 10  $\mu\text{m}$ 。

### 5 对比例 2

与实施例 1 相同，区别在于：

将硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰按摩尔比 8:1:1 配置成 2 mol/L 金属盐溶液，将该金属盐溶液、8 mol/L 的氨水、5 mol/L 的 NaOH 容量连续加入反应釜中进行反应，通过控制反应过程中的 pH 值为 11.60、氨浓度为 3.0 g/L、反应时间 20 h、搅拌速率 400 r/min，利用氢氧化物共沉淀法，制得  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ ，粒径  $D_{v50}$  为 4  $\mu\text{m}$ 。

将上述  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$  与氢氧化锂按摩尔比 1:1.05，置于犁刀混中混合均匀，随后将该混合的物料放入窑炉中烧结，烧结温度为 800℃，烧结时间为 14 h，烧结气氛为氧气，冷却后，通过气流粉碎机破碎得到  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ，粒径  $D_{v50}$  为 4  $\mu\text{m}$ 。

### 对比例 3

与实施例 1 相同，区别在于：

将上述对比例 1 的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （粒径  $D_{v50}$  为 10  $\mu\text{m}$ ）与对比例 2 的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （粒径  $D_{v50}$  为 4  $\mu\text{m}$ ）以质量比 8:2 放入混料机中混合，混合时间为 1 h，得到正极活性材料。

## 二、相关参数的测试

### (1) 压实密度测试

根据 GB/T 24533-2009 测定正极活性材料 5T 压力下的压实密度。取一定量的正极活性材料的粉末放于压实专用模具中，然后将模具放在压实密度仪器上。施加 5T 的压力，在设备上读出 5T 压力下粉末的厚度（卸压后的厚度），通过  $\rho=m/v$ ，计算出压实密度。

测试结果参见表 1。

### (2) 颗粒分散度测试——粒径测试

根据 GB/T 19077.1-2016/ISO 13320:2009 (粒度分布激光衍射法) 测定正极活性材料的粒径。取一洁净烧杯, 加入适量的上述正极活性材料, 加入适量纯水, 超声 120 W/5 min 确保材料粉末在水中完全分散。溶液倒入激光粒度分析仪 (马尔文公司, 型号: Mastersizer3000) 的进样塔后  
5 随溶液循环到测试光路系统, 颗粒在激光束的照射下, 通过接受和测量散向光的能量分布可得到颗粒的粒度分布特征 (遮光度: 8-12%), 读取 Dv10、Dv50、Dv90 的相应数值。

按照公式  $S=(Dv90-Dv10)/Dv50$  计算得出的颗粒分散度, 结果参见表 1。

10

### (3) 比表面积测试

比表面积的测试参照 GB/T 19587-2017, 通过美国 Micromeritics 公司的 Tri-Star 3020 型比表面积孔径分析测试仪进行氮气吸附比表面积分析测试方法测试, 并用 BET (Brunauer Emmett Teller) 法计算出材料的比表面积。  
15

结果参见表 1。

### 三、样品形貌表征

采用德国 ZEISS 公司的场发射扫描电子显微镜 (Sigma300) 表征 (1) 实施例 1 的正极活性材料的表面形貌, 结果如图 1 所示; (2) 由实施例 1 的正极活性材料所制成极片的切面的形貌, 结果如图 2 所示。  
20

### 四、电池的性能测试

#### (1) 扣式电池初始克容量及首效测试

在 2.8~4.3V 下, 将扣式电池按照 0.1C 充电至 4.3V, 然后在 4.3V 下恒压充电至电流 $\leq 0.05\text{mA}$ , 静置 2min, 此时的充电容量记为 C0, 然后按照 0.1C 放电至 2.8V, 此时的放电容量为初始克容量记为 D0。  
25

首效按照  $D0/C0*100\%$  计算得到。

结果参见表 2。

30

#### (2) 全电初始克容量测试

在 25°C 恒温环境下，静置 5min，按照 1/3C 放电至 2.8V，静置 5min，按照 1/3C 充电至 4.25V，然后在 4.25V 下恒压充电至电流 $\leq 0.05C$ ，静置 5min，然后按照 1/3C 放电至 2.8V，此时的放电容量为初始克容量，记为 D0。

结果参见表 2。

5

### (3) 25°C 下全电池容量保持率

在 25°C 下，以 1C 的恒定电流充电至 4.25 V，后以 4.25 V 恒压充电至电流降到 0.05C，再以 1C 的恒定电流放电至 2.8 V，得首周放电比容量 ( $C_{d1}$ )；如此反复充放电至第 300 周，得锂离子电池循环 n 周后的放电比容量记为  $C_{dn}$ 。容量保持率=循环 n 周后的放电比容量 ( $C_{dn}$ ) / 首周放电比容量 ( $C_{d1}$ )。

结果参见表 2。

### (4) 45°C 下全电池容量保持率

在 45°C 下，以 1C 的恒定电流充电至 4.25 V，后以 4.25 V 恒压充电至电流降到 0.05C，再以 1C 的恒定电流放电至 2.8 V，得首周放电比容量 ( $C_{d1}$ )；如此反复充放电至第 300 周，得锂离子电池循环 n 周后的放电比容量记为  $C_{dn}$ 。容量保持率=循环 n 周后的放电比容量 ( $C_{dn}$ ) / 首周放电比容量 ( $C_{d1}$ )。

结果参见表 2。

20

### (5) 全电池 70°C 胀气测试

在 70°C 下，存储 100% 充电状态 (SOC) 的全电池。在存储前后及过程中测量电芯的开路电压 (OCV) 和交流内阻 (IMP) 以监控 SOC，并测量电芯的体积。其中在每存储 48 h 后取出全电池，静置 1h 后测试 OCV、IMP，并在冷却至室温后用排水法测量电芯体积。排水法即先用表盘数据自动进行单位转换的天平单独测量电芯的重力 F1，然后将电芯完全置于去离子水 (密度已知为 1g/cm<sup>3</sup>) 中，测量此时的电芯的重力 F2，电芯受到的浮力 F 浮即为 F1-F2，然后根据阿基米德原理  $F_{浮} = \rho g V_{排}$ ，计算得到电芯体积  $V = (F1 - F2) / \rho g$ 。

每次测试完体积后，对电芯进行补电，以 1C 的恒定电流充电至 4.25 V，后以 4.25 V 恒压充电至电流降到 0.05C，补电完成后入炉继续测试。

存储 30 天后，测量电芯体积，并计算相对于存储前的电芯体积，存储

后的电芯体积增加量，即产气量。

结果参见表 2。

表 1 实施例 1-23 和对比比例 1-3 的正极活性材料组成及相关参数

实施例编号	第一正极活性材料 A		粒径 Dv50 (μm)	第二正极活性材料 B		混合质量比 A:B	比表面积 (m <sup>2</sup> /g)	5T 下压实密度 PD (g/cm <sup>3</sup> )	颗粒分散度 S	PD×S
	化学式 I	化学式 II		化学式 II	粒径 Dv50 (μm)					
1	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	10	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	4	8:2	0.48	3.898	1.844	7.188
2	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	6	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	4	8:2	0.66	3.713	1.839	6.828
3	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	8	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	4	8:2	0.61	3.855	1.87	7.209
4	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	15	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	4	8:2	0.56	3.815	1.918	7.317
5	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	20	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	4	8:2	0.42	3.768	1.957	7.374
6	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	10	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	2	8:2	0.53	3.756	1.906	7.159
7	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	10	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	2.5	8:2	0.53	3.83	1.917	7.342
8	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	10	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	5	8:2	0.49	3.762	1.856	6.982
9	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	10	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	4	5:5	0.67	3.776	1.812	6.842
10	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	10	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	4	6:4	0.63	3.806	1.881	7.159
11	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	10	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	4	7:3	0.58	3.971	1.921	7.628
12	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	10	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	4	9:1	0.45	3.841	1.864	7.160
13	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.9</sub> Co <sub>0.03</sub> Mn <sub>0.05</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.9</sub> Co <sub>0.03</sub> Mn <sub>0.05</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	10	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.9</sub> Co <sub>0.03</sub> Mn <sub>0.05</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	4	8:2	0.45	3.873	1.873	7.254
14	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.96</sub> Co <sub>0.03</sub> Mn <sub>0.01</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.96</sub> Co <sub>0.03</sub> Mn <sub>0.01</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	10	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.96</sub> Co <sub>0.03</sub> Mn <sub>0.01</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	4	8:2	0.51	3.849	1.896	7.298
15	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.9</sub> Co <sub>0.03</sub> Mn <sub>0.05</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.9</sub> Co <sub>0.03</sub> Mn <sub>0.05</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	10	Li <sub>1.03</sub> Na <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.96</sub> Co <sub>0.03</sub> Mn <sub>0.01</sub> ) <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	4	8:2	0.44	3.828	1.924	7.365
16	Li <sub>1.03</sub> Rb <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Y <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.03</sub> Rb <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Y <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	10	Li <sub>1.03</sub> Rb <sub>0.02</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.99</sub> Y <sub>0.01</sub> O <sub>2</sub>	4	8:2	0.44	3.901	1.932	7.537
17	LiK <sub>0.05</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.97</sub> Zr <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	LiK <sub>0.05</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.97</sub> Zr <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	10	LiK <sub>0.05</sub> (Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> ) <sub>0.97</sub> Zr <sub>0.03</sub> O <sub>2</sub>	4	8:2	0.53	3.831	1.878	7.195

18	$\text{Li}_{0.95}\text{K}_{0.1}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.98}\text{W}_{0.02}\text{O}_2$	10	$\text{Li}_{0.95}\text{K}_{0.1}(\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1})_{0.98}\text{W}_{0.02}\text{O}_2$	4	8:2	0.5	3.933	1.853	7.288
19	$\text{Li}_{1.04}\text{Na}_{0.01}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$	10	$\text{Li}_{1.04}\text{Na}_{0.01}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.95}\text{Sb}_{0.05}\text{O}_2$	4	8:2	0.47	3.888	1.804	7.014
20	$\text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$	10	$\text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Nb}_{0.01}\text{O}_2$	4	8:2	0.48	3.848	1.822	7.011
21	$\text{Li}_{1.03}\text{K}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$	10	$\text{Li}_{1.03}\text{K}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_2$	4	8:2	0.43	3.893	1.814	7.062
22	$\text{Li}_{1.03}\text{K}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$	10	$\text{Li}_{1.03}\text{K}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Mo}_{0.01}\text{O}_2$	4	8:2	0.49	3.874	1.843	7.140
23	$\text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{1.97}\text{F}_{0.03}$	10	$\text{Li}_{1.03}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_{0.99}\text{Al}_{0.01}\text{O}_{1.97}\text{F}_{0.03}$	4	8:2	0.46	3.884	1.938	7.527
对比例 1	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	10	/	/	/	0.35	3.397	1.182	4.015
对比例 2	/	/	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	4	/	1.35	3.213	0.852	2.737
对比例 3	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	10	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	4	8:2	0.51	3.554	1.392	4.947

表 2 实施例 1-23 和对比例 1-3 的二次电池的性能测试结果

实施例编号	0.1C 扣电克容量 (mAh/g)	扣电首效 (%)	1/3C 全电克容量 (mAh/g)	25℃循环 300 圈 (%)	45℃循环 300 圈 (%)	70℃下 30 天产气 (mL/Ah)
1	212	93.83	207	95.75	93.28	4.84
2	212	93.28	207	95.39	93.32	5.16
3	210	93.84	206	95.29	93.75	4.68
4	210	94.19	207	95.88	93.67	4.81
5	209	93.74	204	95.83	93.58	4.93
6	209	93.53	205	95.39	93.78	4.78
7	211	94.25	206	95.84	93.65	4.71
8	212	93.07	207	95.59	93.82	3.83
9	208	93.22	203	96.14	93.77	4.95
10	210	93.86	204	95.66	93.52	4.44
11	212	94.44	206	95.47	93.33	4.02
12	211	94.2	206	95.27	93.93	3.69
13	222	94.05	214	95.14	93.54	5.85
14	235	94.72	220	94.17	93.06	6.26
15	206	94.92	203	96.33	93.67	4.79
16	213	94.64	207	96.07	93.75	4.69
17	211	93.33	206	95.68	93.55	3.31
18	212	93.96	206	96.44	94.38	3.8

19	225	94.63	216	95.48	93.81	4.29
20	222	93.39	213	95.29	93.37	4.77
21	224	93.78	215	95.11	93.49	4.14
22	224	93.59	214	95.72	93.44	3.86
23	220	92.84	213	95.36	93.71	3.26
对比例 1	207	92.33	200	94.26	92.3	7.84
对比例 2	204	90.98	196	92.05	90.19	9.26
对比例 3	206	91.71	199	93.28	91.58	8.06

图 1 示出了实施例 1 的正极活性材料的扫描电子显微镜图片，从图中可以看出，粒径较大的第一正极活性材料 A 和粒径较小的第二正极活性材料 B 均匀分散，且两者均呈现出较为规则的球形形状。图 2 示出了由实施例 1 的正极活性材料所制成极片的切面的扫描电子显微镜图片，从图中可以看出，本申请的正极活性材料颗粒间填充度高，减少颗粒破碎，分散性好，极片压实密度高。

从表 1 和表 2 中可以看出，与对比例 1-3 的正极活性材料相比，本申请的正极活性材料具有高的压实密度，分散性好，比表面积小，由此制得的电池具有高的能量密度，改善的循环性能，产气现象降低，电池的安全性能得到改善。

需要说明的是，本申请不限定于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

## 权 利 要 求 书

1. 一种正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料包括：第一正极活性材料 A 和第二正极活性材料 B，其中，

所述第一正极活性材料 A 为多晶材料，其化学式为 (I)：

5  $\text{Li}_{1.05-a_1}\text{M}_{a_1}(\text{Ni}_{b_1}\text{Co}_{c_1}\text{Mn}_{d_1})_{1-e_1}\text{Q}_{e_1}\text{O}_{2-f_1}\text{H}_{f_1}$ ，式 (I) 中， $0.01 \leq a_1 \leq 0.1$ ， $0.7 \leq b_1 \leq 0.96$ ， $0.03 \leq c_1 \leq 0.2$ ， $0.01 \leq d_1 \leq 0.2$ ， $0 < e_1 \leq 0.05$ ， $0 \leq f_1 \leq 0.1$ ，M 为选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种元素，Q 为选自 Al、Mg、Zr、Ti、W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 和 Sr 中的一种或多种元素，H 为选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种元素，

10 所述第二正极活性材料 B 为单晶材料，其化学式为 (II)：

$\text{Li}_{1.05-a_2}\text{M}_{a_2}(\text{Ni}_{b_2}\text{Co}_{c_2}\text{Mn}_{d_2})_{1-e_2}\text{Q}_{e_2}\text{O}_{2-f_2}\text{H}_{f_2}$ ，式 (II) 中， $0.01 \leq a_2 \leq 0.1$ ， $0.7 \leq b_2 \leq 0.96$ ， $0.03 \leq c_2 \leq 0.2$ ， $0.01 \leq d_2 \leq 0.2$ ， $0 < e_2 \leq 0.05$ ， $0 \leq f_2 \leq 0.1$ ，M 为选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种元素，Q 为选自 Al、Mg、Zr、Ti、W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 和 Sr 中的一种或多种元素，H 为选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种元素，

所述正极活性材料的颗粒分散度 S 与所述正极活性材料 5T 压力下的压实密度 PD 满足： $5.5 \leq S \times PD \leq 10$ 。

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： $6.4 \leq S \times PD \leq 8.0$ 。

20 3. 根据权利要求 1 或 2 所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料的颗粒分散度 S 为 1.5-2.5，可选为 1.75-2.0。

4. 根据权利要求 1 或 2 所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料的 5T 压力下的压实密度 PD 为 3.4-4.0 g/cm<sup>3</sup>，可选为 3.7-3.9 g/cm<sup>3</sup>。

25 5. 根据权利要求 1 或 2 所述的正极活性材料，其特征在于，所述第一正极活性材料 A 和所述第二正极活性材料 B 的质量比为 9:1-1:1，可选为 8:2-6:4。

6. 根据权利要求 1 或 2 所述的正极活性材料，其特征在于，所述第一正极活性材料 A 的 Dv50 为 6-20 μm，可选为 8-15 μm。

30 7. 根据权利要求 1 或 2 所述的正极活性材料，其特征在于，所述第二正极活性材料 B 的 Dv50 为 2-5 μm，可选为 2.5-4 μm。

8. 根据权利要求 1 或 2 所述的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料的比表面积为  $0.2-1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ ，可选为  $0.4-0.7 \text{ m}^2/\text{g}$ 。

9. 一种正极活性材料的制备方法，其特征在于，包括以下步骤：

S1) 制备第一正极活性材料 A：按照摩尔比将锂盐、第一正极活性材料 A 的前驱体、含 M 元素的化合物、含 Q 元素的化合物、含 H 元素的化合物混合，烧结；

S2) 制备第二正极活性材料 B：按照摩尔比将锂盐、第二正极活性材料 B 的前驱体、含 M 元素的化合物、含 Q 元素的化合物、含 H 元素的化合物混合，烧结；

S3) 混合所述第一正极活性材料 A 与第二正极活性材料 B，制得所述正极活性材料；

其中，所述第一正极活性材料 A 为多晶材料，其化学式为 (I)：  
 $\text{Li}_{1.05-a_1}\text{M}_{a_1}(\text{Ni}_{b_1}\text{Co}_{c_1}\text{Mn}_{d_1})_{1-e_1}\text{Q}_{e_1}\text{O}_{2-f_1}\text{H}_{f_1}$ ，式 (I) 中， $0.01 \leq a_1 \leq 0.1$ ， $0.7 \leq b_1 \leq 0.96$ ， $0.03 \leq c_1 \leq 0.2$ ， $0.01 \leq d_1 \leq 0.2$ ， $0 < e_1 \leq 0.05$ ， $0 \leq f_1 \leq 0.1$ ，M 为选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种元素，Q 为选自 Al、Mg、Zr、Ti、W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 和 Sr 中的一种或多种元素，H 为选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种元素，

所述第二正极活性材料 B 为单晶材料，其化学式为 (II)：  
 $\text{Li}_{1.05-a_2}\text{M}_{a_2}(\text{Ni}_{b_2}\text{Co}_{c_2}\text{Mn}_{d_2})_{1-e_2}\text{Q}_{e_2}\text{O}_{2-f_2}\text{H}_{f_2}$ ，式 (II) 中， $0.01 \leq a_2 \leq 0.1$ ， $0.7 \leq b_2 \leq 0.96$ ， $0.03 \leq c_2 \leq 0.2$ ， $0.01 \leq d_2 \leq 0.2$ ， $0 < e_2 \leq 0.05$ ， $0 \leq f_2 \leq 0.1$ ，M 为选自 Na、K、Rb 和 Cs 中的一种或多种元素，Q 为选自 Al、Mg、Zr、Ti、W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 和 Sr 中的一种或多种元素，H 为选自 F、Cl、Br 和 I 中的一种或多种元素，

所述正极活性材料的颗粒分散度 S 与所述正极活性材料 5T 压力下的压实密度 PD 满足： $5.5 \leq S \times PD \leq 10$ 。

10. 根据权利要求 9 所述的正极活性材料的制备方法，其特征在于，所述第一正极活性材料 A 的前驱体的  $D_{v50}$  为  $6-20 \mu\text{m}$ 、可选为  $8-15 \mu\text{m}$ ；所述第二正极活性材料 B 的前驱体的  $D_{v50}$  为  $2-5 \mu\text{m}$ 、可选为  $2.5-4 \mu\text{m}$ 。

11. 根据权利要求 9 所述的正极活性材料的制备方法，其特征在于，所述含 M 元素的化合物为含 M 元素的碳酸盐、氧化物或硫酸盐中的一种或多种，所述 M 元素为 Na、K、Rb 或 Cs 中的一种；所述含 Q 元素的

化合物为含 Q 元素的氧化物、氢氧化物或碳酸盐中的一种或多种，所述 Q 元素为 Al、Mg、Zr、Ti、W、Y、B、Co、Nb、Mo、Sb 或 Sr 中的一种；所述含 H 元素的化合物为含 H 元素的金属化合物、非金属化合物中的一种或多种，所述 H 元素为 F、Cl、Br 或 I 中的一种。

5 12. 根据权利要求 9-11 中任一项所述的正极活性材料的制备方法，其特征在于，在所述步骤 S1) 中，烧结温度为 500-800℃，烧结时间为 5-20 h。

13. 根据权利要求 9-11 中任一项所述的正极活性材料的制备方法，其特征在于，在所述步骤 S2) 中，烧结温度为 600-900℃，烧结时间为  
10 5-20 h。

14. 根据权利要求 9-11 中任一项所述的正极活性材料的制备方法，其特征在于，在所述步骤 S3) 中，所述第一正极活性材料 A 与所述第二正极活性材料 B 以质量比为 9:1-1:1、可选为 4:1-3:2 混合。

15 15. 一种二次电池，其特征在于，包括权利要求 1-8 中任一项所述的正极活性材料或通过权利要求 9-14 中任一项所述的制备方法获得的正极活性材料。

16. 一种电池模块，其特征在于，包括权利要求 15 所述的二次电池。

17. 一种电池包，其特征在于，包括权利要求 16 所述的电池模块。

18. 一种用电装置，其特征在于，包括选自权利要求 15 所述的二次  
20 电池、权利要求 16 所述的电池模块或权利要求 17 所述的电池包中的至少一种。

25

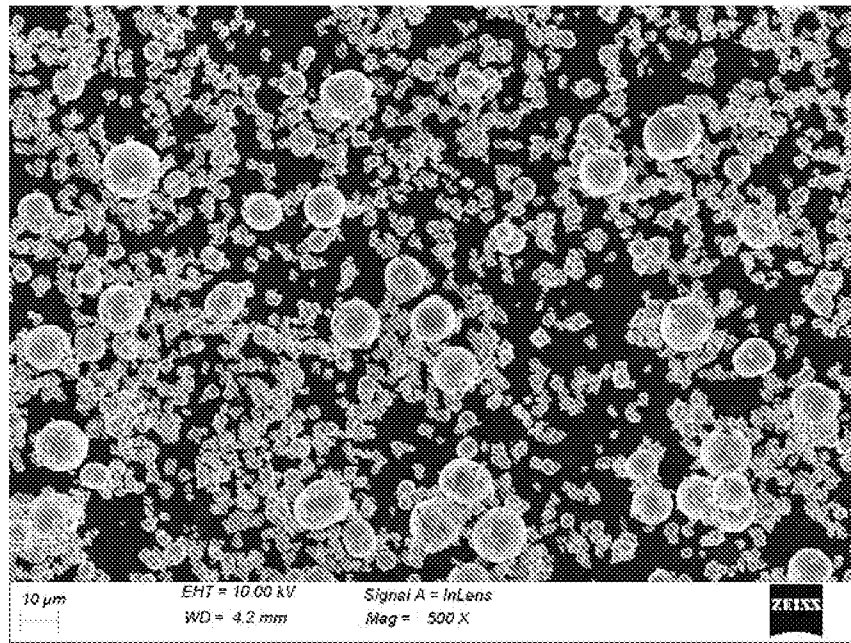


图 1

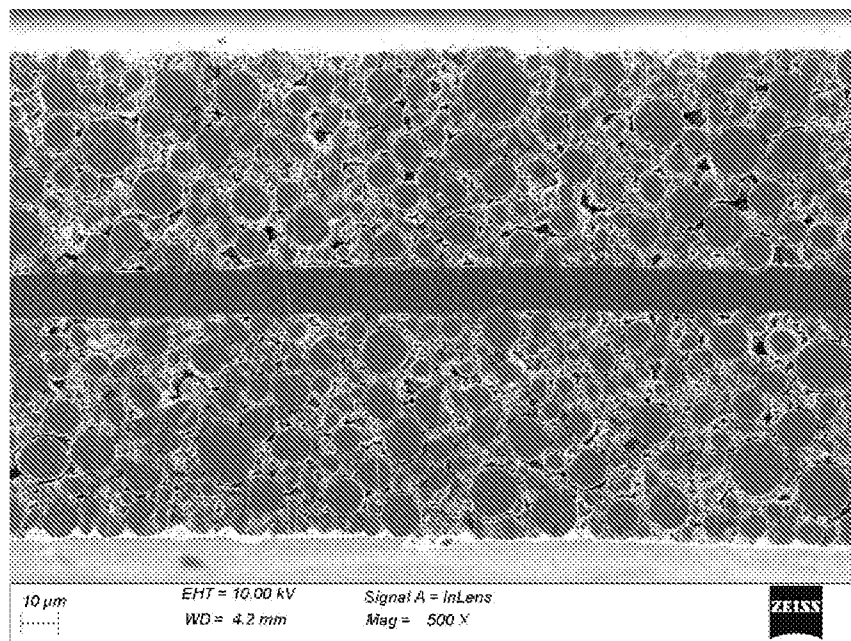


图 2

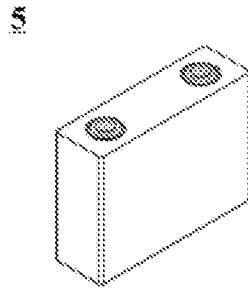


图 3

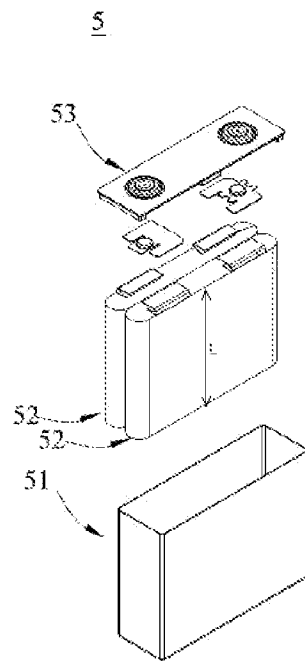


图 4

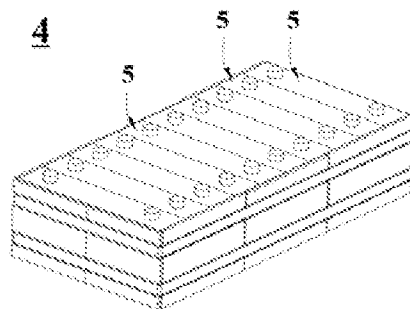


图 5

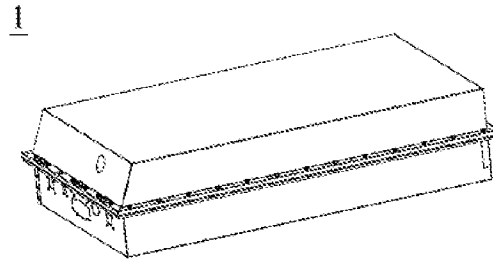


图 6

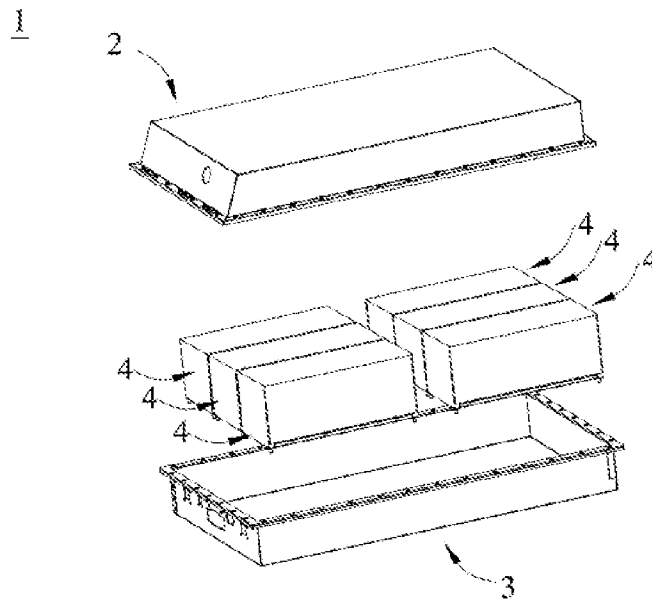


图 7

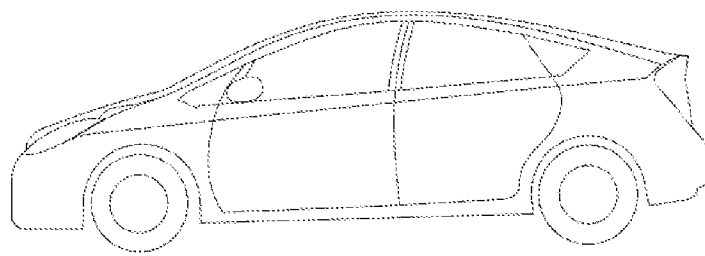


图 8

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/095482

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M4/36(2006.01)i;H01M4/485(2010.01)i;H01M4/525(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
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; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI; WEB OF SCIENCE: 正极, 第一, 第二, 单晶, 多晶, 分散度, 压实密度, positive electrode, first, second, single crystal, polycrystal, dispersity, compaction density		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 111384372 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 July 2020 (2020-07-07) description, paragraphs 18-66 and 74-177	1-18
Y	CN 112447966 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 March 2021 (2021-03-05) description, paragraphs 31-107	1-18
Y	CN 113972369 A (NINGBO RONBAY NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 January 2022 (2022-01-25) description, paragraphs 4-98	1-18
Y	CN 110265631 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 September 2019 (2019-09-20) description, paragraphs 6-103	1-18
A	CN 113437288 A (BTR (JIANGSU) NEW MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 September 2021 (2021-09-24) entire document	1-18
<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
21 February 2023		23 February 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		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.



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

International application No.

**PCT/CN2022/095482**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111384372	A	07 July 2020	WO	2020134781	A1	02 July 2020
				EP	3800710	A1	07 April 2021
				US	2021126242	A1	29 April 2021
				US	11177468	B2	16 November 2021
				CN	111384372	B	23 March 2021
-----							
CN	112447966	A	05 March 2021	WO	2021042981	A1	11 March 2021
				EP	3944379	A1	26 January 2022
				US	2022185698	A1	16 June 2022
-----							
CN	113972369	A	25 January 2022	None			
-----							
CN	110265631	A	20 September 2019	EP	3587353	A1	01 January 2020
				US	2020006766	A1	02 January 2020
				US	11177475	B2	16 November 2021
				CN	110265631	B	07 December 2021
-----							
CN	113437288	A	24 September 2021	CN	113437288	B	10 June 2022
-----							
US	2015270545	A1	24 September 2015	US	10290869	B2	14 May 2019
-----							

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/095482

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>H01M4/36(2006.01)i;H01M4/485(2010.01)i;H01M4/525(2010.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p><b>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS;CNTXT;DWPI;VEN;ENTXT;CNKI;WEB OF SCIENCE: 正极, 第一, 第二, 单晶, 多晶, 分散度, 压实密度, positive electrode, first, second, single crystal, polycrystal, dispersity, compaction density</p>																							
<p><b>C. 相关文件</b></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>Y</td> <td>CN 111384372 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年7月7日 (2020-07-07) 说明书第18-66、74-177段</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112447966 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年3月5日 (2021-03-05) 说明书第31-107段</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 113972369 A (宁波容百新能源科技股份有限公司) 2022年1月25日 (2022-01-25) 说明书第4-98段</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110265631 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年9月20日 (2019-09-20) 说明书第6-103段</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113437288 A (贝特瑞(江苏)新材料科技有限公司) 2021年9月24日 (2021-09-24) 全文</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2015270545 A1 (UNIV WASHINGTON) 2015年9月24日 (2015-09-24) 全文</td> <td>1-18</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型:          “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件          “D” 申请人在国际申请中引证的文件          “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利          “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)          “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件          “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件          “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件          “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性          “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性          “&amp;” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 111384372 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年7月7日 (2020-07-07) 说明书第18-66、74-177段	1-18	Y	CN 112447966 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年3月5日 (2021-03-05) 说明书第31-107段	1-18	Y	CN 113972369 A (宁波容百新能源科技股份有限公司) 2022年1月25日 (2022-01-25) 说明书第4-98段	1-18	Y	CN 110265631 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年9月20日 (2019-09-20) 说明书第6-103段	1-18	A	CN 113437288 A (贝特瑞(江苏)新材料科技有限公司) 2021年9月24日 (2021-09-24) 全文	1-18	A	US 2015270545 A1 (UNIV WASHINGTON) 2015年9月24日 (2015-09-24) 全文	1-18
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	CN 111384372 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年7月7日 (2020-07-07) 说明书第18-66、74-177段	1-18																					
Y	CN 112447966 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年3月5日 (2021-03-05) 说明书第31-107段	1-18																					
Y	CN 113972369 A (宁波容百新能源科技股份有限公司) 2022年1月25日 (2022-01-25) 说明书第4-98段	1-18																					
Y	CN 110265631 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2019年9月20日 (2019-09-20) 说明书第6-103段	1-18																					
A	CN 113437288 A (贝特瑞(江苏)新材料科技有限公司) 2021年9月24日 (2021-09-24) 全文	1-18																					
A	US 2015270545 A1 (UNIV WASHINGTON) 2015年9月24日 (2015-09-24) 全文	1-18																					
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																						
2023年2月21日	2023年2月23日																						
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员																						
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 传真号 (86-10)62019451	何小丽 电话号码 (+86) 020-28958968																						

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/095482

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	111384372	A	2020年7月7日	WO	2020134781	A1	2020年7月2日
				EP	3800710	A1	2021年4月7日
				US	2021126242	A1	2021年4月29日
				US	11177468	B2	2021年11月16日
				CN	111384372	B	2021年3月23日
CN	112447966	A	2021年3月5日	WO	2021042981	A1	2021年3月11日
				EP	3944379	A1	2022年1月26日
				US	2022185698	A1	2022年6月16日
CN	113972369	A	2022年1月25日	无			
CN	110265631	A	2019年9月20日	EP	3587353	A1	2020年1月1日
				US	2020006766	A1	2020年1月2日
				US	11177475	B2	2021年11月16日
				CN	110265631	B	2021年12月7日
CN	113437288	A	2021年9月24日	CN	113437288	B	2022年6月10日
US	2015270545	A1	2015年9月24日	US	10290869	B2	2019年5月14日