

# (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6月8日 (08.06.2023)



(10) 国际公布号  
**WO 2023/097474 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
*H01M 10/054* (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/134499
- (22) 国际申请日: 2021年11月30日 (30.11.2021)
- (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: 傅寒立 (FU, Hanli); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。李振华 (LI, Zhenhua); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。徐佳伟 (XU, Jiawei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。杨子钰 (YANG, Ziyu); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。徐硕言 (XU, Shuoyan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号,

Fujian 352100 (CN)。郭强 (GUO, Qiang); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。李星 (LI, Xing); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。牛少军 (NIU, Shaojun); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。金海族 (JIN, Haizu); 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: 北京东方亿思知识产权代理有限公司 (BEIJING EAST IP LTD.); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场东方经贸城东2座1601室, 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, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) Title: SECONDARY BATTERY, BATTERY MODULE, BATTERY PACK, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 二次电池、电池模块、电池包及用电装置

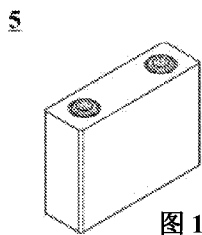


图 1

(57) Abstract: Provided in the present application are a secondary battery, a battery module, a battery pack, and an electric device. The secondary battery comprises a negative electrode sheet and a positive electrode sheet. A negative electrode active material comprises a first negative electrode active material, which is selected from one or more of a silicon-based material and a tin-based material. A positive electrode active material comprises a first positive electrode active material, which has a molecular formula of  $M1_xMn_yM2_zO_aA_b$ , where M1 represents one or two of Mg and Al, M2 represents one or two of Co and Ni, A represents one or more of N, P and S,  $0 < x \leq 3$ ,  $0 < y \leq 6$ ,  $0 \leq z \leq 6$ ,  $0 < y + z \leq 8$ ,  $0 < a \leq 12$ ,  $0 \leq b \leq 12$ , and  $0 < a + b \leq 15$ . The present application enables the secondary battery to have a significantly improved cycle performance and storage performance while also having a high energy density.

(57) 摘要: 本申请提供一种二次电池、电池模块、电池包及用电装置。所述二次电池包括负极极片和正极极片; 所述负极活性材料包括第一负极活性材料, 所述第一负极活性材料选自硅基材料、锡基材料中的一种或几种; 所述正极活性材料包括第一正极活性材料, 所述第一正极活性材料的分子式为  $M1_xMn_yM2_zO_aA_b$ , M1表示Mg、Al中的一种或两种, M2表示Co、Ni中的一种或两种, A表示N、P、S中的一种或几种,  $0 < x \leq 3$ ,  $0 < y \leq 6$ ,  $0 \leq z \leq 6$ ,  $0 < y + z \leq 8$ ,  $0 < a \leq 12$ ,  $0 \leq b \leq 12$ ,  $0 < a + b \leq 15$ 。本申请能使二次电池在具有高能量密度的同时还具有显著提升的循环性能和存储性能。



WO 2023/097474 A1

ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,  
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

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

## 二次电池、电池模块、电池包及用电装置

### 5 技术领域

[0001] 本申请属于电池技术领域，具体涉及一种二次电池、电池模块、电池包及用电装置。

### 背景技术

10 [0002] 近年来，二次电池被广泛应用于水力、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。随着二次电池的应用及推广，其能量密度受到越来越多的关注。二次电池的能量密度与正极活性材料和负极活性材料的克容量关系密切，目前，不管选用何种正极活性材料，对二次电池的能量密度的提升都非常有限。因此，研究者们考虑采用高克容量的负极活性材料来提升二次电池整体的能量密度。石墨是最常用的负极活性材料，但其理论克容量仅为 372mAh/g，已难以满足高能量密度二次电池的实际需求。在非碳负极活性材料中，硅基材料、锡基材料以其超高的容量优势（例如，硅的理论克容量为 4200mAh/g，锡的理论克容量为 990mAh/g）和低廉的成本优势，成为最有前途的负极活性材料之一。然而，硅基材料和锡基材料在充放电过程中会发生巨大的体积变化，导致二次电池的循环性能和存储性能不佳，目前难以被大规模商业化使用。

### 发明内容

[0003] 本申请的目的在于提供一种二次电池、电池模块、电池包及用电装置，旨在使二次电池在具有高能量密度的同时还具有显著提升的循环性能和存储性能。

25 [0004] 本申请第一方面提供一种二次电池，包括负极极片和正极极片，所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面的负极膜层，所述负极膜层包括负极活性材料；所述正极极片包括正极集流体以及设置在所述正极集流体至少一个表面的正极膜层，所述正极膜层包括正极活性材料。其中，所述负极活性材料包括第一负极活性材料，所述第一负极活性材料选自硅基材料、锡基材料中的一种或几种；所述正极活性材料包括第一正极活性材料，所述第一正极活性材料的分子式为  $M1_xMn_yM2_zO_aA_b$ ，M1 表示 Mg、Al 中的一种或两种，M2 表示 Co、Ni 中的一种或两种，A 表示 N、P、S 中的一种或几种， $0 < x \leq 3$ ， $0 < y \leq 6$ ， $0 \leq z \leq 6$ ， $0 < y+z \leq 8$ ， $0 < a \leq 12$ ， $0 \leq b \leq 12$ ， $0 < a+b \leq 15$ 。

35 [0005] 当正极活性材料包括分子式为  $M1_xMn_yM2_zO_aA_b$  的第一正极活性材料时，第一正极活性材料能为硅基材料和锡基材料预留更多的可膨胀空间，从而降低硅基材料和锡基材料体积膨胀的负面影响，进而本申请的二次电池能在具有高能量密度的同时具有显著提升的循环性能和存储性能。

[0006] 在本申请的任意实施方式中，基于所述正极膜层的总质量，所述第一正极活性材料的质量百分含量为 2%~70%。可选地，所述第一正极活性材料的质量百分含量为 2.4%~55%。第一正极活性材料的质量百分含量在适当的范围内时，能够有效降低硅基材料和锡基材料体积膨胀的负面影响，同时进一步提升二次电池的循环性能和存储性能。

5 [0007] 在本申请的任意实施方式中，所述第一正极活性材料与所述第一负极活性材料的质量比为(0.48~0.70):1。第一正极活性材料与第一负极活性材料的质量比为在适当的范围内时，能够保证二次电池具有高能量密度的同时还具有显著提升的循环性能和存储性能。

[0008] 在本申请的任意实施方式中，基于所述负极膜层的总质量，所述第一负极活性材料的质量百分含量为 5%~50%。可选地，所述第一负极活性材料的质量百分含量为  
10 5%~29%。第一负极活性材料的质量百分含量在适当的范围内时，能够保证二次电池具有高能量密度的同时还具有显著提升的循环性能和存储性能。

[0009] 在本申请的任意实施方式中， $0 < y \leq 3$ 。

[0010] 在本申请的任意实施方式中， $0 < z \leq 1$ 。

[0011] 在本申请的任意实施方式中， $0 < a \leq 5$ 。

15 [0012] 在本申请的任意实施方式中， $0 < b \leq 1$ 。

[0013] 在本申请的任意实施方式中，所述第一正极活性材料具有尖晶石结构和/或层状结构，从而有利于 M1 离子的脱出和嵌入。

[0014] 在本申请的任意实施方式中，所述第一正极活性材料包括  $MgMn_2O_4$ 、 $Mg_2Mn_2O_4$ 、 $Al_2Mn_2O_5$ 、 $MgAlMnO_4$ 、 $Mg_2AlMnO_5$ 、 $Mg_2Mn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$ 、 $Mg_2Mn_{1.5}Ni_{0.5}O_{3.2}S_{0.8}$  中的一种或  
20 几种。

[0015] 在本申请的任意实施方式中，所述第一正极活性材料的体积平均粒径  $D_{v50}$  为  $8\mu m \sim 20\mu m$ 。第一正极活性材料的体积平均粒径  $D_{v50}$  在适当的范围内时，能够有效降低硅基材料和锡基材料体积膨胀的负面影响，同时进一步提升二次电池的循环性能和存储性能。

25 [0016] 在本申请的任意实施方式中，所述第一正极活性材料的比表面积为  $0.2m^2/g \sim 0.9m^2/g$ 。第一正极活性材料的比表面积在适当的范围内时，能够有效降低硅基材料和锡基材料体积膨胀的负面影响，同时进一步提升二次电池的循环性能和存储性能。

[0017] 在本申请的任意实施方式中，所述硅基材料包括单质硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物、硅合金材料中的一种或几种。

30 [0018] 在本申请的任意实施方式中，所述锡基材料包括单质锡、锡氧化物、锡碳复合物、锡合金材料中的一种或几种。

[0019] 在本申请的任意实施方式中，所述二次电池为锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、锌离子电池、钙离子电池或钡离子电池。

[0020] 本申请第二方面提供一种电池模块，其包括本申请第一方面的二次电池。

35 [0021] 本申请第三方面提供一种电池包，其包括本申请第一方面的二次电池、第二方面的电池模块中的一种。

[0022] 本申请第四方面提供一种用电装置，其包括本申请第一方面的二次电池、第二方面的电池模块、第三方面的电池包中的至少一种。

[0023] 本申请二次电池的正极极片包括分子式为  $M1_xMn_yM2_zO_aA_b$  的第一正极活性材料，

其能为硅基材料和锡基材料预留更多的可膨胀空间，从而降低硅基材料和锡基材料体积膨胀的负面影响，因此，本申请的二次电池能在具有高能量密度的同时具有显著提升的循环性能和存储性能。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，因而至少具有与所述二次电池相同的优势。

5

## 附图说明

[0024] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单地介绍。显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施方式，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据附图获得其他的附图。

10

[0025] 图 1 是本申请的二次电池的一实施方式的示意图。

[0026] 图 2 是图 1 所示的二次电池的实施方式的分解示意图。

[0027] 图 3 是本申请的电池模块的一实施方式的示意图。

[0028] 图 4 是本申请的电池包的一实施方式的示意图。

15 [0029] 图 5 是图 4 所示的电池包的实施方式的分解示意图。

[0030] 图 6 是包含本申请的二次电池作为电源的用电装置的一实施方式的示意图。

[0031] 在附图中，附图未必按照实际的比例绘制。

## 具体实施方式

20 [0032] 以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的二次电池、电池模块、电池包及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。

25 [0033] 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，  
30 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  
35 等。

[0034] 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，并且这样的技术方案应被认为包含在本申请的公开内容中。

[0035] 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，并且这样的技术方案应被认为包含在本申请的公开内容中。

5 [0036] 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。

10 [0037] 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。

[0038] 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）。

15 [0039] 如果没有特别的说明，在本申请中，术语“硅基材料”是指包含硅元素且具有高克容量的一类负极活性材料，可包括但不限于单质硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物、硅合金材料中的一种或几种。

20 [0040] 如果没有特别的说明，在本申请中，术语“锡基材料”是指包含锡元素且具有高克容量的一类负极活性材料，可包括但不限于单质锡、锡氧化物、锡碳复合物、锡合金材料中的一种或几种。

[0041] 如果没有特别的说明，在本申请中，术语“活性离子”是指能在二次电池正负极之间往返嵌入和脱出的离子，包括但不限于锂离子、钠离子、钾离子、锌离子、钙离子或钡离子等。

25 [0042] 二次电池又称为充电电池或蓄电池，是指在电池放电后可通过充电的方式使活性材料激活而继续使用的电池。通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、隔离膜以及电解质。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。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，同时可以使活性离子通过。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导活性离子的作用。目前，二次电池被广泛应用于水力、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。为了更好地适应环境和能源的可持续发展战略，二次电池需要同时满足高能量密度以及优异的循环性能和存储性能。

30 [0043] 硅的理论克容量为 4200mAh/g，锡的理论克容量为 990mAh/g，远高于石墨的理论克容量 372mAh/g，因此，二者均是高能量密度二次电池具有潜在应用价值的负极活性材料。但是，硅和锡在充放电过程中会发生巨大的体积变化，使得负极活性材料颗粒内部产生较大的应力，负极活性材料易粉末化和从负极膜层脱落，二次电池容量易快速衰减，并恶化循环性能。硅和锡在充放电过程中发生巨大的体积变化时还容易挤压极片（例如正极极片、负极极片），从而增加极片断裂的风险。此外，硅和锡在充放电过程中发生巨大的体积变化时，极片由于受到挤压，孔隙率容易降低，从而二次电池内阻增加，活

性离子（例如锂离子等）容易在负极极片表面还原析出，进而严重影响二次电池的安全性能。

5 [0044] 将硅（或锡）制备成氧化物、或者将硅（或锡）与其他材料（例如，碳材料）形成复合物虽然可以在一定程度上抑制充放电过程中的体积变化，但是能起到的技术效果有限，并且对二次电池循环性能的提升不明显。

[0045] 本申请的发明人经过深入研究，提出了一种能有效降低硅基材料和锡基材料体积膨胀的负面影响，并使二次电池具有显著提升的循环性能和存储性能、适合进行大规模商业化使用的技术方案。

10 [0046] 本申请实施方式第一方面提供了一种二次电池，其包括负极极片和正极极片。所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面的负极膜层，所述负极膜层包括负极活性材料；所述正极极片包括正极集流体以及设置在所述正极集流体至少一个表面的正极膜层，所述正极膜层包括正极活性材料。其中，所述负极活性材料包括第一负极活性材料，所述第一负极活性材料选自硅基材料、锡基材料中的一种或几种；所述正极活性材料包括第一正极活性材料，所述第一正极活性材料的分子式为  
15  $M1_xMn_yM2_zO_aA_b$ ，M1 表示 Mg、Al 中的一种或两种，M2 表示 Co、Ni 中的一种或两种，A 表示 N、P、S 中的一种或几种， $0 < x \leq 3$ ， $0 < y \leq 6$ ， $0 \leq z \leq 6$ ， $0 < y+z \leq 8$ ， $0 < a \leq 12$ ， $0 \leq b \leq 12$ ， $0 < a+b \leq 15$ 。

[0047] 本申请对二次电池种类没有特别的限制，例如，二次电池可以为锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、锌离子电池、钙离子电池或钡离子电池。

20 [0048] 在本申请的二次电池中，负极活性材料包括硅基材料、锡基材料中的一种或几种，因此，本申请的二次电池能具有高能量密度优势。

[0049] 在本申请的二次电池中，正极活性材料包括分子式为  $M1_xMn_yM2_zO_aA_b$  的第一正极活性材料，M1 表示 Mg、Al 中的一种或两种，M1 离子半径小于活性离子（例如，锂离子、钠离子、钾离子、锌离子、钙离子或钡离子等）半径。在二次电池充电过程中，M1  
25 离子能优先于活性离子与硅基材料、锡基材料反应生成合金化产物，由于 M1 离子半径小于活性离子半径，因此 M1 离子参与形成的合金化产物能具有较小的体积膨胀，由此负极活性材料不易粉末化，从而能够抑制二次电池容量快速衰减并显著提升二次电池的循环性能、存储性能和安全性能。M1 离子形成的合金化产物具有较小的体积膨胀，能够在活性离子与硅基材料、锡基材料反应生成合金化产物过程中，使得活性离子有更多的可膨胀空间。  
30

[0050] 因此，当正极活性材料包括分子式为  $M1_xMn_yM2_zO_aA_b$  的第一正极活性材料时，第一正极活性材料能为硅基材料和锡基材料预留更多的可膨胀空间，降低硅基材料和锡基材料体积膨胀的负面影响，例如，降低硅基材料和锡基材料的体积变化率、降低硅基材料和锡基材料粉末化概率、降低极片断裂的概率、降低活性离子在负极极片表面还原析出的概率等，从而本申请的二次电池能在具有高能量密度的同时具有显著提升的循环性能和存储性能。  
35

[0051] M1 离子还能优先于活性离子与硅基材料、锡基材料反应生成无电化学活性的 M1-O、M1-N、M1-Si-O、M1-Si-N、M1-Sn-O 等多孔材料（例如，MgO、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 等），这部分多孔材料在后续的循环过程中几乎不参与反应，但是能起到缓冲体积膨胀、

抑制负极活性材料粉末化、稳定负极活性材料表面的固体电解质界面膜（SEI 膜）和降低活性离子持续不可逆消耗的作用，从而提升二次电池的循环性能和存储性能。

[0052] 本申请的二次电池制备工艺简单、能量密度高且循环性能和存储性能优异，适合进行大规模商业化使用。

5 [0053] 在一些实施例中， $0 < y \leq 5$ ， $0 < y \leq 4$ ， $0 < y \leq 3$ ，或  $0 < y \leq 2$ 。

[0054] 在一些实施例中， $z = 0$ 。

[0055] 在一些实施例中， $0 < z \leq 6$ 。可选地， $0 < z \leq 5$ ， $0 < z \leq 4$ ， $0 < z \leq 3$ ， $0 < z \leq 2$ ，或  $0 < z \leq 1$ 。

[0056] 在一些实施例中， $0 < y \leq 6$ ， $z = 0$ 。

10 [0057] 在一些实施例中， $0 < y \leq 3$ ， $z = 0$ 。

[0058] 在一些实施例中， $0 < y \leq 3$ ， $0 < z \leq 1$ ，并且  $0 < y + z \leq 4$ 。

[0059] 在一些实施例中， $0 < y \leq 6$ ， $0 < z \leq 1$ ，并且  $0 < y + z \leq 7$ 。

[0060] 在一些实施例中， $0 < a \leq 10$ ， $0 < a \leq 9$ ， $0 < a \leq 8$ ， $0 < a \leq 7$ ， $0 < a \leq 6$ ， $0 < a \leq 5$ ，或  $0 < a \leq 4$ 。

15 [0061] 在一些实施例中， $b = 0$ 。

[0062] 在一些实施例中， $0 < b \leq 12$ ，可选地， $0 < b \leq 10$ ， $0 < b \leq 8$ ， $0 < b \leq 6$ ，或  $0 < b \leq 4$ ， $0 < b \leq 2$ ，或  $0 < b \leq 1$ 。

[0063] 在一些实施例中， $0 < a \leq 12$ ， $b = 0$ 。

[0064] 在一些实施例中， $0 < a \leq 5$ ， $b = 0$ 。

20 [0065] 在一些实施例中， $0 < a \leq 5$ ， $0 < b \leq 1$ ，并且  $0 < a + b \leq 6$ 。

[0066] 在一些实施例中， $0 < a \leq 12$ ， $0 < b \leq 2$ ，并且  $0 < a + b \leq 14$ 。

[0067] 在一些实施例中， $0 < x \leq 3$ ， $0 < y \leq 3$ ， $z = 0$ ， $0 < a \leq 5$ ， $b = 0$ 。

[0068] 在一些实施例中， $0 < x \leq 3$ ， $0 < y \leq 3$ ， $0 < z \leq 1$ ， $0 < a \leq 5$ ， $b = 0$ 。

[0069] 在一些实施例中， $0 < x \leq 3$ ， $0 < y \leq 3$ ， $z = 0$ ， $0 < a \leq 5$ ， $0 < b \leq 1$ 。

25 [0070] 在一些实施例中， $0 < x \leq 3$ ， $0 < y \leq 3$ ， $0 < z \leq 1$ ， $0 < a \leq 5$ ， $0 < b \leq 1$ 。

[0071] 在一些实施例中，M1 表示 Mg。

[0072] 在一些实施例中，M1 表示 Al。

[0073] 在一些实施例中，M1 表示 Mg 和 Al 的组合。

[0074] 在一些实施例中，作为示例，所述第一正极活性材料包括  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$ 、  
30  $\text{Al}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 、 $\text{MgAlMnO}_4$ 、 $\text{Mg}_2\text{AlMnO}_5$ 、 $\text{Mg}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 、 $\text{Mg}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3.2}\text{S}_{0.8}$  中的一种或几种。

[0075] 在一些实施例中，所述第一正极活性材料具有尖晶石结构和/或层状结构。 $\text{M1}_x\text{Mn}_y\text{M2}_z\text{O}_a\text{A}_b$  具有尖晶石结构或层状结构时，有利于 M1 离子的脱出和嵌入。

[0076] 在一些实施例中，所述第一正极活性材料的体积平均粒径  $D_{v50}$  为  $8\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ 。例如，所述第一正极活性材料的体积平均粒径  $D_{v50}$  为  $8\mu\text{m}$ ， $10\mu\text{m}$ ， $12\mu\text{m}$ ， $14\mu\text{m}$ ， $16\mu\text{m}$ ，  
35  $18\mu\text{m}$ ， $20\mu\text{m}$  或以上任何数值所组成的范围。可选地，所述第一正极活性材料的体积平均粒径  $D_{v50}$  为  $8\mu\text{m} \sim 18\mu\text{m}$ ， $8\mu\text{m} \sim 16\mu\text{m}$ ， $8\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$ ， $8\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ ， $8\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ ， $10\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ， $10\mu\text{m} \sim 18\mu\text{m}$ ， $10\mu\text{m} \sim 16\mu\text{m}$ ， $10\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$ ， $10\mu\text{m} \sim 12\mu\text{m}$ ， $12\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ， $12\mu\text{m} \sim 18\mu\text{m}$ ， $12\mu\text{m} \sim 16\mu\text{m}$ ， $12\mu\text{m} \sim 14\mu\text{m}$ ， $14\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ， $14\mu\text{m} \sim 18\mu\text{m}$ ， $14\mu\text{m} \sim 16\mu\text{m}$ ，

16 $\mu\text{m}$ ~20 $\mu\text{m}$ , 16 $\mu\text{m}$ ~18 $\mu\text{m}$ , 或 18 $\mu\text{m}$ ~20 $\mu\text{m}$ 。第一正极活性材料的体积平均粒径  $Dv_{50}$  较大时, 第一正极活性材料可具有较高的振实密度, 但是此时第一正极活性材料晶体结构易发生形变导致克容量降低, 从而可能降低二次电池循环性能和存储性能。第一正极活性材料的体积平均粒径  $Dv_{50}$  较小时, 第一正极活性材料颗粒之间边界增加, 电子传输难度增加, 从而可能增加二次电池极化、降低二次电池的循环性能和存储性能。第一正极活性材料的体积平均粒径  $Dv_{50}$  在适当的范围内时, 能够有效降低硅基材料和锡基材料体积膨胀的负面影响, 同时进一步提升二次电池的循环性能和存储性能。

[0077] 在本申请中, 第一正极活性材料的体积平均粒径  $Dv_{50}$  为本领域公知的含义, 其表示材料累计体积分布百分数达到 50% 时所对应的粒径, 可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 GB/T 19077-2016 粒度分布激光衍射法, 采用激光粒度分析仪方便地测定, 如英国马尔文仪器有限公司的 Mastersizer 2000E 型激光粒度分析仪。

[0078] 在一些实施例中, 所述第一正极活性材料的比表面积为  $0.2\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.9\text{m}^2/\text{g}$ 。例如, 所述第一正极活性材料的比表面积为  $0.2\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.4\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.5\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.6\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.7\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.8\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.9\text{m}^2/\text{g}$  或以上任何数值所组成的范围。可选地, 所述第一正极活性材料的比表面积为  $0.2\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.8\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.2\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.7\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.2\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.6\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.2\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.5\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.2\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.4\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.2\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.9\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.8\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.7\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.6\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.5\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.3\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.4\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.4\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.9\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.4\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.8\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.4\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.7\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.4\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.6\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.4\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.5\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.5\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.9\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.5\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.8\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.5\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.7\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.5\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.6\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.6\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.9\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.6\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.8\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.6\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.7\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.7\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.9\text{m}^2/\text{g}$ ,  $0.7\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.8\text{m}^2/\text{g}$ , 或  $0.8\text{m}^2/\text{g}$ ~ $0.9\text{m}^2/\text{g}$ 。第一正极活性材料的比表面积较大时, 二次电池循环过程中 M1 离子损耗较多, 从而活性 M1 离子含量降低, 不利于降低硅基材料和锡基材料体积膨胀的负面影响。第一正极活性材料的比表面积较低时, 第一正极活性材料与电解液浸润性较差, 不利于 M1 离子的脱出和嵌入, 从而二次电池的循环性能和存储性能表现不佳。第一正极活性材料的比表面积在适当的范围内时, 能够有效降低硅基材料和锡基材料体积膨胀的负面影响, 同时进一步提升二次电池的循环性能和存储性能。

[0079] 在本申请中, 第一正极活性材料的比表面积为本领域公知的含义, 可以用本领域公知的仪器及方法进行测定。例如可以参照 GB/T 19587-2017, 采用氮气吸附比表面积分析测试方法测试, 并用 BET (Brunauer Emmett Teller) 法计算得出, 其中氮气吸附比表面积分析测试可以通过美国 Micromeritics 公司的 Tri-Star 3020 型比表面积孔径分析测试仪进行。

[0080] 所述第一正极活性材料  $M_1xM_nyM_2zO_aA_b$  可以按照本领域公知的方法制备。示例性的制备方法包括步骤: 将 Mn 源、铵盐按比例混合后, 经过滤、干燥得到前驱体; 将前驱体加入至还原溶剂中进行还原, 得到溶胶; 将溶胶与可选的 M2 元素前驱体在一定温度下老化一定时间, 得到凝胶; 将凝胶与 M1 元素前驱体水溶液进行离子交换反应后, 转移至反应釜中再和可选的 A 元素前驱体在一定温度下继续水热反应一定时间得到沉淀物; 将沉淀物过滤、洗涤、干燥, 即得到分子式为  $M_1xM_nyM_2zO_aA_b$  的第一正极活性材料。

[0081] 作为示例, Mn 源包括但不限于高锰酸钾; 铵盐包括但不限于四甲基溴化铵、四乙基溴化铵、四丙基溴化铵、四丁基溴化铵中的一种或几种; A 元素前驱体包括但不限于硝酸铵、亚硝酸铵、碳酸铵、碳酸氢铵、磷酸铵、磷酸、硫酸铵、硫酸氢铵、亚硫酸氢

铵、亚硫酸铵、硫化氢铵、硫化氢、硫化钠、硫化铵及单质硫中的一种或几种；M1 元素前驱体包括但不限于 M1 元素的盐酸盐、硝酸盐、硫酸盐中的一种或几种，例如包括氯化镁、硝酸镁、硫酸镁、氯化铝、硝酸铝中的一种或几种；M2 元素前驱体包括但不限于 M2 元素的盐酸盐、硝酸盐、硫酸盐、醋酸盐中的一种或几种，例如包括醋酸钴、醋酸镍等中的一种或几种。

[0082] 作为示例，用于还原前驱体的还原溶剂可为水和仲丁醇组成的混合溶剂。可选地，水和仲丁醇的体积比为 1:1~1:5。

[0083] 作为示例，溶胶老化温度为 60°C~80°C，老化时间为 24h~48h。

[0084] 作为示例，凝胶与 M1 元素前驱体水溶液离子交换时间为 1h~8h。

10 [0085] 作为示例，水热反应温度为 100°C~250°C，可选地为 150°C~200°C；水热反应时间为 4h~40h。

[0086] 在一些实施例中，基于所述正极膜层的总质量，所述第一正极活性材料的质量百分含量为 2%~70%。例如，所述第一正极活性材料的质量百分含量为 2%，2.4%，3%，4%，5%，6%，7%，8%，9%，10%，15%，20%，25%，30%，35%，40%，45%，50%，15 55%，60%，65%，70%或以上任何数值所组成的范围。可选地，所述第一正极活性材料的质量百分含量为 2%~65%，2%~60%，2%~55%，2%~50%，2%~45%，2%~40%，2%~35%，2%~30%，2%~25%，2%~20%，2%~15%，2%~10%，2.4%~70%，2.4%~65%，2.4%~60%，2.4%~55%，2.4%~50%，2.4%~45%，2.4%~40%，2.4%~35%，2.4%~30%，2.4%~25%，2.4%~20%，2.4%~15%，2.4%~10%，3%~70%，3%~65%，3%~60%，20 3%~55%，3%~50%，3%~45%，3%~40%，3%~35%，3%~30%，3%~25%，3%~20%，3%~15%，或 3%~10%。第一正极活性材料的质量百分含量较低时，可能无法有效降低硅基材料和锡基材料体积膨胀的负面影响，对二次电池循环性能和存储性能的提升也不明显。第一正极活性材料的质量百分含量较高时，容易在负极活性材料表面形成具有绝缘特性的 SEI 膜，妨碍活性离子的脱出和嵌入，同时，第一正极活性材料与电解液之间的副 25 反应更多，因此也不能有效提升二次电池的循环性能和存储性能。第一正极活性材料的质量百分含量在适当的范围内时，能够有效降低硅基材料和锡基材料体积膨胀的负面影响，同时进一步提升二次电池的循环性能和存储性能。

[0087] 在一些实施例中，所述第一正极活性材料与所述第一负极活性材料的质量比为 (0.48~0.70):1。例如，所述第一正极活性材料与所述第一负极活性材料的质量比为 0.48:1，30 0.50:1，0.52:1，0.54:1，0.56:1，0.58:1，0.60:1，0.62:1，0.64:1，0.66:1，0.68:1，0.70:1 或以上任何数值所组成的范围。可选地，所述第一正极活性材料与所述第一负极活性材料的质量比为(0.48~0.68):1，(0.48~0.66):1，(0.48~0.64):1，(0.48~0.62):1，(0.48~0.60):1，(0.48~0.58):1，(0.48~0.56):1，(0.48~0.54):1，(0.48~0.52):1，(0.50~0.70):1，(0.50~0.68):1，(0.50~0.66):1，(0.50~0.64):1，(0.50~0.62):1，(0.50~0.60):1，(0.50~0.58):1，(0.50~0.56):1，35 (0.50~0.54):1，(0.52~0.70):1，(0.52~0.68):1，(0.52~0.66):1，(0.52~0.64):1，(0.52~0.62):1，(0.52~0.60):1，(0.52~0.58):1，(0.52~0.56):1，(0.54~0.70):1，(0.54~0.68):1，(0.54~0.66):1，(0.54~0.64):1，(0.54~0.62):1，(0.54~0.60):1，或(0.54~0.58):1。第一正极活性材料与第一负极活性材料的质量比在适当的范围内时，第一正极活性材料和第一负极活性材料具有更好的协同作用，从而能够保证二次电池具有高能量密度的同时还具有显著提升的循环性

能和存储性能。

[0088] 在一些实施例中，所述第一负极活性材料为硅基材料，所述第一正极活性材料与  
所述硅基材料的质量比为(0.48~0.70):1。

5 [0089] 在一些实施例中，所述第一负极活性材料为锡基材料，所述第一正极活性材料与  
所述硅基材料的质量比为(0.48~0.70):1。

[0090] 在一些实施例中，所述第一负极活性材料为硅基材料和锡基材料的组合，所述第  
一正极活性材料的质量与所述硅基材料和所述锡基材料的质量之和的比值为(0.48~0.70):1。

[0091] 在一些实施例中，基于所述负极膜层的总质量，所述第一负极活性材料的质量百  
分含量为 5%~50%。例如，所述第一负极活性材料的质量百分含量为 5%，6%，7%，8%，  
10 9%，10%，11%，12%，13%，14%，15%，16%，17%，18%，19%，20%，21%，22%，  
23%，24%，25%，26%，27%，28%，29%，30%，35%，40%，45%，50%或以上任何  
数值所组成的范围。可选地，所述第一负极活性材料的质量百分含量为 5%~45%，  
5%~40%，5%~35%，5%~30%，5%~29%，5%~28%，5%~27%，5%~26%，5%~25%，  
5%~24%，5%~23%，5%~22%，5%~21%，5%~20%，5%~19%，5%~18%，5%~17%，  
15 5%~16%，5%~15%，5%~14%，5%~13%，5%~12%，5%~11%，或 5%~10%。第一负极  
活性材料的质量百分含量在适当的范围内时，能够保证二次电池具有高能量密度的同时  
还具有显著提升的循环性能和存储性能。

[0092] 在一些实施例中，所述正极活性材料还包括第二正极活性材料。所述第二正极活  
性材料选自能够脱出和嵌入活性离子（例如，锂离子、钠离子、钾离子、锌离子、钙离  
子或钡离子等）的材料。本申请对第二正极活性材料的种类没有特别地限制，可采用本  
20 领域公知的用于二次电池的正极活性材料，例如，采用能用于锂离子电池、钠离子电  
池、钾离子电池、锌离子电池、钙离子电池或钡离子电池的正极活性材料。作为示例，所述  
第二正极活性材料包括但不限于锂过渡金属氧化物、含锂磷酸盐、钠过渡金属氧化物、  
钾过渡金属氧化物、聚阴离子材料、普鲁士蓝材料及其各自的改性化合物中的一种或几  
25 种。这些第二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。

[0093] 锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、  
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、锂镍钴铝氧化物、富  
锂锰基材料及其改性化合物中的一种或几种。含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁  
30 锂、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂、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及其各自的改性化合物中的一种或几种。

[0094] 例如，当本申请的二次电池为锂离子电池时，所述第二正极活性材料可包括但不  
限于  $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiNiO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 、  
 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、 $m\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-m)\text{LiMnO}_2$   
（ $0 < m < 1$ ）、 $\text{LiFePO}_4$  及  $\text{LiMnPO}_4$  中的一种或几种。当本申请的二次电池为钠离子电  
35 池时，所述第二正极活性材料可包括但不限于  $\text{NaFeO}_2$ 、 $\text{NaCoO}_2$ 、 $\text{NaCrO}_2$ 、 $\text{NaMnO}_2$ 、  
 $\text{NaNiO}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Ti}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_{2/3}\text{Fe}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}\text{O}_2$ 、 $\text{NaNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、  
 $\text{NaFePO}_4$ 、 $\text{NaMnPO}_4$ 、 $\text{NaCoPO}_4$ 、 $\text{Ba}_1\text{M}_b\text{I}(\text{PO}_4)_c\text{O}_x\text{Y}_{3-x}$ （其中 B 选自  $\text{H}^+$ 、 $\text{Li}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$   
及  $\text{NH}_4^+$  中的一种或几种，M 为过渡金属阳离子，优选自 V、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu 及  
Zn 中的一种或几种，Y 为卤素阴离子，优选自 F、Cl 及 Br 中的一种或几种， $0 < a_1 \leq 4$ ，0

$b1 \leq 2, 1 \leq c1 \leq 3, 0 \leq x1 \leq 2$ ) 中的一种或几种。

[0095] 在本申请中, 上述各第二正极活性材料的改性化合物可以是对第二正极活性材料进行掺杂改性、表面包覆改性、或掺杂同时表面包覆改性。

5 [0096] 在一些实施例中, 基于所述正极膜层的总质量, 所述第二正极活性材料的质量百分含量为 20%~95%。可选地, 所述第二正极活性材料的质量百分含量为 25%~95%, 30%~95%, 35%~95%, 40%~95%, 45%~95%, 50%~95%, 55%~95%, 60%~95%, 65%~95%, 70%~95%, 75%~95%, 80%~95%, 85%~95%, 或 90%~95%。第二正极活性材料的质量百分含量在适当的范围内时, 能够有效降低硅基材料和锡基材料体积膨胀的负面影响, 同时进一步提升二次电池的循环性能和存储性能。

10 [0097] 在一些实施例中, 所述第一正极活性材料与所述第二正极活性材料的物质的量之比为 1:m,  $1 \leq m \leq 65$ 。可选地,  $1 \leq m \leq 60, 1 \leq m \leq 55, 1 \leq m \leq 50, 1 \leq m \leq 45, 1 \leq m \leq 40, 1 \leq m \leq 35, 1 \leq m \leq 30, 1 \leq m \leq 25, 1 \leq m \leq 20, 1 \leq m \leq 15, 2 \leq m \leq 65, 2 \leq m \leq 60, 2 \leq m \leq 55, 2 \leq m \leq 50, 2 \leq m \leq 45, 2 \leq m \leq 40, 2 \leq m \leq 35, 2 \leq m \leq 30, 2 \leq m \leq 25, 2 \leq m \leq 20, 2 \leq m \leq 15, 3 \leq m \leq 65, 3 \leq m \leq 60, 3 \leq m \leq 55, 3 \leq m \leq 50, 3 \leq m \leq 45, 3 \leq m \leq 40, 3 \leq m \leq 35, 3 \leq m \leq 30, 3 \leq m \leq 25, 3 \leq m \leq 20$ , 或  $3 \leq m \leq 15$ 。第一正极活性材料与第二正极活性材料的物质的量之比在适当的范围内时, 能够进一步提升二次电池的循环性能和存储性能。

15 [0098] 在一些实施例中, 所述正极膜层还可选地包括正极导电剂。本申请对所述正极导电剂的种类没有特别的限制, 作为示例, 所述正极导电剂包括超导碳、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维中的一种或几种。在一些实施例中, 基于所述正极膜层的总质量, 所述正极导电剂的质量百分含量  $\leq 5\%$ 。可选地, 所述正极导电剂的质量百分含量为 0.5%~5%, 0.5%~4%, 0.5%~3%, 0.5%~2%, 或 0.5%~1%。

20 [0099] 在一些实施例中, 所述正极膜层还可选地包括正极粘结剂。本申请对所述正极粘结剂的种类没有特别的限制, 作为示例, 所述正极粘结剂可包括聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物、含氟丙烯酸酯树脂中的一种或几种。在一些实施例中, 基于所述正极膜层的总质量, 所述正极粘结剂的质量百分含量  $\leq 5\%$ 。可选地, 所述正极粘结剂的质量百分含量为 0.5%~5%, 0.5%~4%, 0.5%~3%, 0.5%~2%, 或 0.5%~1%。

25 [00100] 正极膜层通常是将正极浆料涂布在正极集流体上, 经干燥、冷压而成的。正极浆料通常是将正极活性材料、可选的导电剂、可选的粘结剂以及任意的其他组分分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 但不限于此。

30 [00101] 在一些实施例中, 所述正极膜层同时包括第一正极活性材料、第二正极活性材料、正极导电剂和正极粘结剂。

[00102] 所述正极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面, 所述正极膜层设置于所述正极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。在一些实施例中, 所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为金属箔片的示例, 可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例,

金属材料可选自铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银、银合金中的一种或几种。作为示例，高分子材料基层可选自聚丙烯（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。

5 [00103] 在一些实施例中，所述硅基材料包括单质硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物、硅合金材料中的一种或几种。可选地，所述硅基材料包括硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物、硅合金材料中的一种或几种。进一步地，所述硅基材料包括硅氧化物、硅氮复合物中的一种或几种。

[00104] 与单质硅相比，硅氧化物、硅氮复合物的体积膨胀较小，并且由于氧原子和氮原子的存在，硅氧化物、硅氮复合物还能与 M1 离子反应生成无电化学活性的 M1-O、M1-N、M1-Si-O、M1-Si-N 等多孔材料（例如，MgO、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>、Mg<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> 等）并包覆在负极活性材料表面形成核壳结构的负极活性材料。这部分多孔材料在后续的循环过程中几乎不参与反应，但是能起到缓冲体积膨胀、抑制负极活性材料粉末化、稳定负极活性材料表面的 SEI 膜和降低活性离子持续不可逆消耗的作用，从而提升二次电池的循环性能和存储性能。此外，核壳结构的负极活性材料还给了 M1 离子以及活性离子与硅氧化物、硅氮复合物结合形成合金化产物时更多的可膨胀空间。因此，二次电池能具有显著提升的循环性能和存储性能。

[00105] 在一些实施例中，所述锡基材料包括单质锡、锡氧化物、锡碳复合物、锡合金材料中的一种或几种。可选地，所述锡基材料包括锡氧化物、锡碳复合物、锡合金材料中的一种或几种。进一步地，所述锡基材料包括锡氧化物中的一种或几种。

20 [00106] 与单质锡相比，锡氧化物的体积膨胀较小，并且由于氧原子的存在，锡氧化物还能与 M1 离子反应生成无电化学活性的 M1-O、M1-Sn-O 等多孔材料并包覆在负极活性材料表面形成核壳结构的负极活性材料。这部分多孔材料在后续的循环过程中几乎不参与反应，但是能起到缓冲体积膨胀、抑制负极活性材料粉末化、稳定负极活性材料表面的 SEI 膜和降低活性离子持续不可逆消耗的作用，从而提升二次电池的循环性能和存储性能。此外，核壳结构的负极活性材料还给了 M1 离子以及活性离子与锡氧化物结合形成合金化产物时更多的可膨胀空间。因此，二次电池能具有显著提升的循环性能和存储性能。

[00107] 在本申请中，所述负极活性材料并不排除除了硅基材料、锡基材料以外的其他负极活性材料。在一些实施例中，所述负极活性材料还包括第二负极活性材料。所述第二负极活性材料选自能够脱出和嵌入活性离子（例如，锂离子、钠离子、钾离子、锌离子、钙离子或钡离子等）的材料。本申请对所述第二负极活性材料的种类没有特别地限制，可采用本领域公知的用于二次电池的负极活性材料。例如，采用能用于锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、锌离子电池、钙离子电池或钡离子电池的负极活性材料。作为示例，所述第二负极活性材料包括但不限于天然石墨、人造石墨、软炭、硬炭、钛酸锂中的一种或几种。这些第二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。

35 [00108] 在一些实施例中，基于所述负极膜层的总质量，所述第二负极活性材料的质量百分含量为40%~90%。例如，所述第二负极活性材料的质量百分含量为40%，45%，50%，55%，60%，65%，70%，75%，80%，85%，90%或以上任何数值所组成的范围。可选地，所述第二负极活性材料的质量百分含量为45%~90%，50%~90%，55%~90%，60%~90%，

62.5%~90%，65%~90%，67.5%~90%，70%~90%，72.5%~90%，75%~90%，77.5%~90%，80%~90%，82.5%~90%，或85%~90%。第二负极活性材料的质量百分含量在适当的范围内时，能够保证二次电池具有高能量密度的同时还具有显著提升的循环性能和存储性能。

[00109] 在一些实施例中，所述负极膜层还可选地包括负极导电剂。本申请对所述负极导电剂的种类没有特别的限制，作为示例，所述负极导电剂可包括超导碳、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维中的一种或几种。在一些实施例中，基于所述负极膜层的总质量，所述负极导电剂的质量百分含量 $\leq 5\%$ 。可选地，所述负极导电剂的质量百分含量为0.5%~5%，0.5%~4%，0.5%~3%，0.5%~2%，或0.5%~1%。

10 [00110] 在一些实施例中，所述负极膜层还可选地包括负极粘结剂。本申请对所述负极粘结剂的种类没有特别的限制，作为示例，所述负极粘结剂可包括丁苯橡胶（SBR）、水溶性不饱和树脂 SR-1B、水性丙烯酸树脂（例如，聚丙烯酸 PAA、聚甲基丙烯酸 PMAA、聚丙烯酸钠 PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）、羧甲基壳聚糖（CMCS）中的一种或几种。在一些实施例中，基于所述负极膜层的总质量，  
15 所述负极粘结剂的质量百分含量 $\leq 5\%$ 。可选地，所述负极粘结剂的质量百分含量为0.5%~5%，0.5%~4%，0.5%~3%，0.5%~2%，或0.5%~1%。

[00111] 在一些实施例中，所述负极膜层还可选地包括其他助剂。作为示例，其他助剂可包括增稠剂，例如，羧甲基纤维素钠（CMC-Na）、PTC 热敏电阻材料等。在一些实施例中，基于所述负极膜层的总质量，所述其他助剂的质量百分含量 $\leq 2\%$ 。可选地，所述其他  
20 助剂的质量百分含量为0.1%~2%，0.1%~1.5%，0.1%~1%，或0.1%~0.5%。

[00112] 负极膜层通常是将负极浆料涂布在负极集流体上，经干燥、冷压而成的。负极浆料涂布通常是将负极活性材料、可选的导电剂、可选地粘结剂、可选的其他助剂分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP）或去离子水，但不限于此。

25 [00113] 在一些实施例中，所述负极膜层包括第一负极活性材料、负极导电剂、负极粘结剂和增稠剂。

[00114] 在一些实施例中，所述负极膜层包括第一负极活性材料、第二负极活性材料、负极导电剂、负极粘结剂和增稠剂。

[00115] 所述负极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面，所述负极膜层设置在所述  
30 负极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。在一些实施例中，所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为金属箔片的示例，可采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例，金属材料可选自铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银、银合金中的一种或几种。作为示例，高分子材料基层可选自聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对  
35 苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等。

[00116] 在本申请中，所述负极极片并不排除除了负极膜层之外的其他附加功能层。例如在一些实施例中，本申请的负极极片还包括夹在负极集流体和负极膜层之间、设置于负极集流体表面的导电底涂层（例如由导电剂和粘结剂组成）。在另外一些实施例中，本申请的负极极片还包括覆盖在负极膜层表面的保护层。

[00117] 本申请的二次电池还包括电解质，电解质在正极极片和负极极片之间起到传导活性离子的作用。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，电解质可以选自固态电解质及液态电解质（即电解液）中的至少一种。

[00118] 在一些实施例中，电解质采用电解液。电解液包括电解质盐和溶剂。

5 [00119] 所述电解质盐的种类不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。在一些实施例中，所述电解质盐包括但不限于锂盐、钠盐中的一种或几种。可选地，所述锂盐包括六氟磷酸锂（ $\text{LiPF}_6$ ）、四氟硼酸锂（ $\text{LiBF}_4$ ）、高氯酸锂（ $\text{LiClO}_4$ ）、六氟砷酸锂（ $\text{LiAsF}_6$ ）、双氟磺酰亚胺锂（ $\text{LiFSI}$ ）、双三氟甲磺酰亚胺锂（ $\text{LiTFSI}$ ）、三氟甲磺酸锂（ $\text{LiTFS}$ ）、二氟草酸硼酸锂（ $\text{LiDFOB}$ ）、二草酸硼酸锂（ $\text{LiBOB}$ ）、二氟磷酸锂（ $\text{LiPO}_2\text{F}_2$ ）、二氟二草酸磷酸锂（ $\text{LiDFOP}$ ）、四氟草酸磷酸锂（ $\text{LiTFOP}$ ）中的一种或几种。可选地，所述钠盐包括  $\text{NaPF}_6$ 、 $\text{NaClO}_4$ 、 $\text{NaBCl}_4$ 、 $\text{NaSO}_3\text{CF}_3$ 、 $\text{Na}(\text{CH}_3)\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3$  中的一种或几种。

[00120] 所述溶剂的种类不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。在一些实施例中，作为示例，所述溶剂可包括碳酸乙烯酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲丙酯（MPC）、碳酸乙丙酯（EPC）、碳酸亚丁酯（BC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、甲酸甲酯（MF）、乙酸甲酯（MA）、乙酸乙酯（EA）、乙酸丙酯（PA）、丙酸甲酯（MP）、丙酸乙酯（EP）、丙酸丙酯（PP）、丁酸甲酯（MB）、丁酸乙酯（EB）、1,4-丁内酯（GBL）、环丁砜（SF）、二甲砜（MSM）、甲乙砜（EMS）及二乙砜（ESE）中的一种或几种。

[00121] 在一些实施例中，所述电解液中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，也可以包括正极成膜添加剂，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、改善电池高温性能的添加剂、改善电池低温功率性能的添加剂等。

25 [00122] 采用电解液的二次电池、以及一些采用固态电解质的二次电池中，还包括隔离膜。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，起到隔离的作用。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。在一些实施例中，所述隔离膜的材质可以选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的一种或几种。所述隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜。当所述隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料相同或不同。

[00123] 在一些实施例中，正极极片、隔离膜和负极极片可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

[00124] 在一些实施例中，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。

35 [00125] 在一些实施例中，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，如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）等中的一种或几种。

[00126] 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。如图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

[00127] 在一些实施例中，如图 2 所示，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 用于盖设所述开口，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。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几个，可根据需求来调节。

[00128] 本申请的二次电池的制备方法是公知的。在一些实施例中，可将正极极片、隔离膜、负极极片经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件，将电极组件置于外包装中，烘干后注入电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，得到二次电池。

## 10 电池模块及电池包

[00129] 在本申请的一些实施例中，根据本申请的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多个，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

[00130] 图 3 是作为一个示例的电池模块 4 的示意图。如图 3 所示，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。

[00131] 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。

[00132] 在一些实施例中，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根据电池包的应用和容量进行调节。

[00133] 图 4 和图 5 是作为一个示例的电池包 1 的示意图。如图 4 和图 5 所示，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 用于盖设下箱体 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。

## 用电装置

[00134] 本申请实施方式还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请的二次电池、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。所述用电装置可以但不限于移动设备（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。

[00135] 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。

[00136] 图 6 是作为一个示例的用电装置的示意图。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高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

[00137] 作为另一个示例的用电装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该用电装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

## 实施例

[00138] 下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显

的。除非另有声明，以下实施例中所述的所有份、百分比、和比值都是基于重量计，而且实施例中使用的的所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

### 实施例 1

#### 5 [00139] 第一正极活性材料的制备

[00140] 将高锰酸钾、四乙基溴化铵按照等物质的量比混合，经过滤、室温干燥得到前驱体；将前驱体加入至水和仲丁醇按照等体积比混合的还原溶剂中进行还原，得到溶胶；将溶胶在 80℃老化 48h，得到凝胶；将凝胶与氯化镁水溶液按照等物质的量比进行离子交换，强烈搅拌 8h 后转移至反应釜中在 180℃水热反应 6h 得到沉淀物；将沉淀物过滤、洗  
10 涤、干燥，得到  $Mg_2Mn_2O_4$ ，其中  $Mg_2Mn_2O_4$  的体积平均粒径  $Dv50$  为 14 $\mu m$ 、比表面积为 0.4 $m^2/g$ 。

#### [00141] 正极极片的制备

[00142] 将上述第一正极活性材料  $Mg_2Mn_2O_4$ 、第二正极活性材料  $LiFePO_4$ 、导电剂炭黑（Super P）、粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF）按照质量比 70.8:25.2:2:2 在适量的溶剂 NMP 中充分搅拌混合，形成均匀的正极浆料，正极浆料粘度控制在 100Pa.s~20000mPa.s；将正极  
15 浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔的表面上，经干燥、冷压后，得到正极极片。

#### [00143] 负极极片的制备

[00144] 将第一负极活性材料硅氧化物、第二负极活性材料石墨、导电剂炭黑（Super P）、粘结剂丁苯橡胶（SBR）、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC-Na）按照质量比  
20 14.5:82.0:1.0:1.5:1.0 在适量的溶剂去离子水中充分搅拌混合，形成均匀的负极浆料；将负极浆料均匀涂覆于负极集流体铜箔的表面上，经干燥、冷压后，得到负极极片。其中，第一正极活性材料  $Mg_2Mn_2O_4$  与第一负极活性材料硅氧化物的质量比为 0.55:1。

#### [00145] 电解液的制备

[00146] 将碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸二乙酯（DEC）按照质量比  
25 30:30:40 进行混合得到有机溶剂，接着将充分干燥的  $LiPF_6$  溶解于上述有机溶剂中，配制成浓度为 1mol/L 的电解液。

#### [00147] 隔离膜的制备

[00148] 采用厚度为 12 $\mu m$  的多孔聚丙烯膜作为隔离膜。

#### [00149] 二次电池的制备

[00150] 将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序堆叠并卷绕，得到厚度为 8mm、宽度为 60mm、长度为 130mm 的电极组件；将电极组件置于外包装中，75℃下真空烘烤 10h 后注入电解液，经过真空封装、静置、化成等工序，得到二次电池。

### 实施例 2~40 和对比例 1~3

[00151] 二次电池的制备方法与实施例 1 类似，不同之处在于调整了第一正极活性材料与  
35 第二正极活性材料的种类、第一正极活性材料与第二正极活性材料的质量百分含量、以及第一正极活性材料与第一负极活性材料的质量比等参数，具体参数详见表 1 和表 2。其中，通过调节各个实施例中第一负极活性材料的种类和质量、第二负极活性材料的种类和质量、以及负极极片的总质量等参数，可以得到各个实施例的第一正极活性材料与第一负极活性材料的质量比，并同时控制各个实施例的负极极片总容量与正极极片总容量

的比值（即 N/P 比）为 1.07~1.20。负极极片总容量=负极极片中第一负极活性材料的总质量×第一负极活性材料的可逆克容量+负极极片中第二负极活性材料的总质量×第二负极活性材料的可逆克容量，正极极片总容量=正极极片中第一正极活性材料的总质量×第一正极活性材料的可逆克容量+正极极片中第二正极活性材料的总质量×第二正极活性材料的可逆克容量。

5 [00152] 实施例 19~26 采用的第一正极活性材料的制备方法类似，不同之处在于：实施例 19 的制备方法中水热反应温度为 180℃，水热反应时间为 4h；实施例 20 的制备方法中水热反应温度为 180℃，水热反应时间为 12h；实施例 21 的制备方法中水热反应温度为 180℃，水热反应时间为 3h；实施例 22 的制备方法中水热反应温度为 180℃，水热反应时间为 14h；实施例 23 的制备方法中水热反应温度为 200℃，水热反应时间为 6h；实施例 24 的制备方法中水热反应温度为 150℃，水热反应时间为 6h；实施例 25 的制备方法中水热反应温度为 210℃，水热反应时间为 6h；实施例 26 的制备方法中水热反应温度为 120℃，水热反应时间为 6h。

15 [00153] 实施例 27~29 采用的第一正极活性材料的制备方法包括步骤：将高锰酸钾、四乙基溴化铵按照等物质的量比混合，经过滤、室温干燥得到前驱体；将前驱体加入至水和仲丁醇按照等体积比混合的还原溶剂中进行还原，得到溶胶；将溶胶在 80℃老化 48h，得到凝胶；将凝胶与氯化铝水溶液按照等物质的量比进行离子交换，强烈搅拌 8h 后转移至反应釜中在 180℃水热反应 6h 得到沉淀物；将沉淀物过滤、洗涤、干燥，得到  $\text{Al}_2\text{Mn}_2\text{O}_5$ 。

20 [00154] 实施例 39 采用的第一正极活性材料的制备方法包括步骤：将高锰酸钾、四乙基溴化铵按照等物质的量比混合，经过滤、室温干燥得到前驱体；将前驱体加入至水和仲丁醇按照等体积比混合的还原溶剂中进行还原，得到溶胶；将溶胶与醋酸镍水溶液按照化学计量比（Mn 和 Ni 的摩尔比为 1.5:0.5）均匀混合，将混合物在 80℃老化 48h，得到凝胶；将凝胶与氯化镁水溶液按照等物质的量比进行离子交换，强烈搅拌 8h 后转移至反应釜中在 180℃水热反应 6h，得到沉淀物；将沉淀物过滤、洗涤、干燥，得到  $\text{Mg}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ 。

30 [00155] 实施例 40 采用的第一正极活性材料的制备方法包括步骤：将高锰酸钾、四乙基溴化铵按照等物质的量比混合，经过滤、室温干燥得到前驱体；将前驱体加入至水和仲丁醇按照等体积比混合的还原溶剂中进行还原，得到溶胶；将溶胶与醋酸镍水溶液按照化学计量比均匀混合，将混合物在 80℃老化 48h，得到凝胶；将凝胶与氯化镁水溶液按照等物质的量比进行离子交换，强烈搅拌 8h 后转移至反应釜中在 180℃水热反应 6h，得到沉淀物；将沉淀物过滤后与硫化钠按化学计量比（Mn 和 S 的摩尔比为 1.5:0.8）在 100℃水热反应 6h，之后经过滤、洗涤、干燥，得到  $\text{Mg}_2\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{3.2}\text{S}_{0.8}$ 。

表 1

序号	第一正极活性材料			第二正极活性材料
	分子式	Dv50 ( $\mu\text{m}$ )	比表面积 ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	
实施例 1	$\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$	14	0.4	$\text{LiFePO}_4$
实施例 2	$\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$	14	0.4	$\text{LiFePO}_4$
实施例 3	$\text{Mg}_2\text{Mn}_2\text{O}_4$	14	0.4	$\text{LiFePO}_4$

实施例 4	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 5	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 6	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 7	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 8	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 9	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 10	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 11	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 12	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 13	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 14	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 15	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 16	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 17	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 18	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 19	$Mg_2Mn_2O_4$	8	0.4	$LiFePO_4$
实施例 20	$Mg_2Mn_2O_4$	20	0.4	$LiFePO_4$
实施例 21	$Mg_2Mn_2O_4$	6.5	0.4	$LiFePO_4$
实施例 22	$Mg_2Mn_2O_4$	22	0.4	$LiFePO_4$
实施例 23	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.2	$LiFePO_4$
实施例 24	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.9	$LiFePO_4$
实施例 25	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.1	$LiFePO_4$
实施例 26	$Mg_2Mn_2O_4$	14	1.1	$LiFePO_4$
实施例 27	$Al_2Mn_2O_5$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 28	$Al_2Mn_2O_5$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 29	$Al_2Mn_2O_5$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 30	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$
实施例 31	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$
实施例 32	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$
实施例 33	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$
实施例 34	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$
实施例 35	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiMnO_2$
实施例 36	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiMnO_2$
实施例 37	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiMnO_2$
实施例 38	$Mg_2Mn_2O_4$	14	0.4	$0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiMnO_2$
实施例 39	$Mg_2Mn_{1.5}Ni_{0.5}O_4$	14	0.4	$LiFePO_4$
实施例 40	$Mg_2Mn_{1.5}Ni_{0.5}O_{3.2}S_{0.8}$	14	0.4	$LiFePO_4$
对比例 1	/	/	/	$LiFePO_4$
对比例 2	/	/	/	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$
对比例 3	/	/	/	$0.5Li_2MnO_3 \cdot 0.5LiMnO_2$

表 2

序号	第一正极活性材料与第一负极活性材料的质量比	正极膜层组成	
		第一正极活性材料质量百分含量	第二正极活性材料质量百分含量
实施例 1	0.55:1	70.8%	25.2%
实施例 2	0.55:1	70.0%	26.0%
实施例 3	0.55:1	60.0%	36.0%
实施例 4	0.55:1	55.1%	40.9%
实施例 5	0.55:1	30.6%	65.4%
实施例 6	0.55:1	21.1%	74.9%
实施例 7	0.55:1	11.8%	84.2%
实施例 8	0.55:1	6.3%	89.7%
实施例 9	0.55:1	4.3%	91.7%
实施例 10	0.55:1	3.3%	92.7%
实施例 11	0.55:1	2.6%	93.4%
实施例 12	0.55:1	2.4%	93.6%
实施例 13	0.55:1	2.0%	94.0%
实施例 14	0.55:1	1.9%	94.1%
实施例 15	0.3:1	6.3%	89.7%
实施例 16	0.48:1	11.8%	84.2%
实施例 17	0.7:1	11.8%	84.2%
实施例 18	0.85:1	30.6%	65.4%
实施例 19	0.55:1	11.8%	84.2%
实施例 20	0.55:1	11.8%	84.2%
实施例 21	0.55:1	11.8%	84.2%
实施例 22	0.55:1	11.8%	84.2%
实施例 23	0.55:1	11.8%	84.2%
实施例 24	0.55:1	11.8%	84.2%
实施例 25	0.55:1	11.8%	84.2%
实施例 26	0.55:1	11.8%	84.2%
实施例 27	0.55:1	32.6%	63.4%
实施例 28	0.55:1	12.8%	83.2%
实施例 29	0.55:1	2.9%	93.1%
实施例 30	0.55:1	65.0%	31.0%
实施例 31	0.55:1	39.6%	56.4%
实施例 32	0.55:1	16.7%	79.3%
实施例 33	0.55:1	11.8%	84.2%
实施例 34	0.55:1	3.9%	92.1%
实施例 35	0.55:1	67.0%	29.0%
实施例 36	0.55:1	41.6%	54.4%

实施例 37	0.55:1	17.9%	78.1%
实施例 38	0.55:1	11.8%	84.2%
实施例 39	0.55:1	11.8%	84.2%
实施例 40	0.55:1	11.8%	84.2%
对比例 1	/	/	96.0%
对比例 2	/	/	96.0%
对比例 3	/	/	96.0%

**测试部分**

[00156] (1) 25°C循环性能测试

[00157] 在 25°C下，将二次电池以 1C 恒流充电至充电截止电压，继续恒压充电至电流为 0.05C，此时二次电池为满充状态，记录此时的充电容量，即为第 1 圈充电容量；将二次  
5 电池静置 5min 后，以 1C 恒流放电至放电截止电压，此为一个循环充放电过程，记录此时的放电容量，即为第 1 圈放电容量。将二次电池按照上述方法进行循环充放电测试，记录每圈循环后的放电容量，直至二次电池的放电容量衰减为第 1 圈放电容量的 80%，用此时的循环圈数表征二次电池的循环性能。二次电池的循环圈数越高，循环性能越好。

[00158] 实施例 1~29、39~40 和对比例 1 的充电截止电压为 3.65V，放电截止电压为 2.8V。

10 [00159] 实施例 30~38 和对比例 2~3 的充电截止电压为 4.35V，放电截止电压为 2.8V。

[00160] (2) 45°C循环性能测试

[00161] 在 45°C下，将二次电池以 1C 恒流充电至充电截止电压，继续恒压充电至电流为 0.05C，此时二次电池为满充状态，记录此时的充电容量，即为第 1 圈充电容量；将二次  
15 电池静置 5min 后，以 1C 恒流放电至放电截止电压，此为一个循环充放电过程，记录此时的放电容量，即为第 1 圈放电容量。将二次电池按照上述方法进行循环充放电测试，记录每圈循环后的放电容量，直至二次电池的放电容量衰减为第 1 圈放电容量的 80%，用此时的循环圈数表征二次电池的循环性能。二次电池的循环圈数越高，循环性能越好。

[00162] 实施例 1~29、39~40 和对比例 1 的充电截止电压为 3.65V，放电截止电压为 2.8V。

[00163] 实施例 30~38 和对比例 2~3 的充电截止电压为 4.35V，放电截止电压为 2.8V。

20 [00164] (3) 60°C存储性能测试

[00165] 在 25°C下，将二次电池以 1C 恒流充电至充电截止电压，继续恒压充电至电流为 0.05C；将二次电池静置 5min 后，以 1C 恒流放电至放电截止电压，记录此时的放电容量，即为二次电池初始放电容量。将二次电池以 1C 恒流充电至充电截止电压，继续恒压  
25 充电至电流为 0.05C，此时二次电池为满充状态，将满充状态的二次电池置于 60°C下环境下存储，每 5 天取出一次并测试二次电池的放电容量，直至二次电池的放电容量衰减为初始放电容量的 80%，用此时的存储天数表征二次电池的存储性能。二次电池的存储天数越高，存储性能越好。

[00166] 实施例 1~29、39~40 和对比例 1 的充电截止电压为 3.65V，放电截止电压为 2.8V。

[00167] 实施例 30~38 和对比例 2~3 的充电截止电压为 4.35V，放电截止电压为 2.8V。

30 [00168] 表 3 给出实施例 1~40 和对比例 1~3 的性能测试结果。

表 3

序号	25°C循环圈数	45°C循环圈数	60°C存储天数
----	----------	----------	----------

实施例 1	1700 圈	900 圈	255 天
实施例 2	1800 圈	920 圈	260 天
实施例 3	1900 圈	950 圈	265 天
实施例 4	2000 圈	1000 圈	270 天
实施例 5	2500 圈	1500 圈	350 天
实施例 6	2650 圈	1600 圈	370 天
实施例 7	3000 圈	1700 圈	400 天
实施例 8	2800 圈	1650 圈	345 天
实施例 9	2700 圈	1600 圈	355 天
实施例 10	2500 圈	1500 圈	355 天
实施例 11	2400 圈	1600 圈	360 天
实施例 12	2000 圈	1400 圈	300 天
实施例 13	1850 圈	1400 圈	280 天
实施例 14	1750 圈	1200 圈	270 天
实施例 15	1500 圈	850 圈	250 天
实施例 16	2900 圈	1670 圈	360 天
实施例 17	2800 圈	1650 圈	380 天
实施例 18	2100 圈	1000 圈	255 天
实施例 19	2500 圈	1500 圈	355 天
实施例 20	2650 圈	1450 圈	365 天
实施例 21	2200 圈	1100 圈	280 天
实施例 22	2100 圈	1300 圈	300 天
实施例 23	2550 圈	1450 圈	330 天
实施例 24	2600 圈	1500 圈	360 天
实施例 25	1900 圈	1000 圈	290 天
实施例 26	2250 圈	1100 圈	285 天
实施例 27	2200 圈	1300 圈	320 天
实施例 28	2600 圈	1650 圈	340 天
实施例 29	2100 圈	1100 圈	290 天
实施例 30	1200 圈	1000 圈	210 天
实施例 31	1300 圈	1200 圈	200 天
实施例 32	1700 圈	1300 圈	240 天
实施例 33	2000 圈	1400 圈	270 天
实施例 34	1250 圈	1150 圈	190 天
实施例 35	1000 圈	800 圈	132 天
实施例 36	1200 圈	900 圈	145 天
实施例 37	1500 圈	1000 圈	160 天
实施例 38	1600 圈	1200 圈	170 天
实施例 39	2500 圈	1400 圈	390 天
实施例 40	2800 圈	1500 圈	380 天

对比例 1	1600 圈	800 圈	250 天
对比例 2	1100 圈	800 圈	190 天
对比例 3	800 圈	500 圈	120 天

[00169] 从表 3 的测试结果可以看出，当正极活性材料包括分子式为  $M1_xMn_yM2_zO_aA_b$  的第一正极活性材料时，能够降低硅基材料和锡基材料体积膨胀的负面影响，从而二次电池能具有显著提升的循环性能和存储性能。

5 [00170] 此外，当二次电池还满足第一正极活性材料的质量百分含量为 2%~70%、第一正极活性材料与第一负极活性材料的质量比为(0.48~0.70):1 中的一者或两者时，二次电池能在具有高能量密度的同时具有进一步提升的循环性能和存储性能。

10 [00171] 需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。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. 一种二次电池，包括负极极片和正极极片，所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面的负极膜层，所述负极膜层包括负极活性材料；所述  
5 正极极片包括正极集流体以及设置在所述正极集流体至少一个表面的正极膜层，所述正极膜层包括正极活性材料，  
其中，  
所述负极活性材料包括第一负极活性材料，所述第一负极活性材料选自硅基材料、锡基材料中的一种或几种；  
10 所述正极活性材料包括第一正极活性材料，所述第一正极活性材料的分子式为  $M1_xMn_yM2_zO_aA_b$ ，M1 表示 Mg、Al 中的一种或两种，M2 表示 Co、Ni 中的一种或两种，A 表示 N、P、S 中的一种或几种， $0 < x \leq 3$ ， $0 < y \leq 6$ ， $0 \leq z \leq 6$ ， $0 < y+z \leq 8$ ， $0 < a \leq 12$ ， $0 \leq b \leq 12$ ， $0 < a+b \leq 15$ 。  
2. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其中，基于所述正极膜层的总质量，所述第一  
15 正极活性材料的质量百分含量为 2%~70%，可选地为 2.4%~55%。  
3. 根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其中，所述第一正极活性材料与所述第一  
负极活性材料的质量比为(0.48~0.70):1。  
4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的二次电池，其中，基于所述负极膜层的总质  
量，所述第一负极活性材料的质量百分含量为 5%~50%，可选地为 5%~29%。  
20 5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的二次电池，其中，所述第一正极活性材料满足  
条件 (1) 至 (4) 中的至少一者：  
(1)  $0 < y \leq 3$ ，  
(2)  $0 < z \leq 1$ ，  
(3)  $0 < a \leq 5$ ，  
25 (4)  $0 < b \leq 1$ 。  
6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的二次电池，其中，所述第一正极活性材料具有  
尖晶石结构和/或层状结构。  
7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的二次电池，其中，所述第一正极活性材料包括  
MgMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Mg<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、Al<sub>2</sub>Mn<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、MgAlMnO<sub>4</sub>、Mg<sub>2</sub>AlMnO<sub>5</sub>、Mg<sub>2</sub>Mn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>4</sub>、  
30 Mg<sub>2</sub>Mn<sub>1.5</sub>Ni<sub>0.5</sub>O<sub>3.2</sub>S<sub>0.8</sub> 中的一种或几种。  
8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的二次电池，其中，所述第一正极活性材料的体  
积平均粒径 D<sub>v50</sub> 为 8μm~20μm。  
9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的二次电池，其中，所述第一正极活性材料的比  
表面积为 0.2m<sup>2</sup>/g~0.9m<sup>2</sup>/g。  
35 10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的二次电池，其中，  
所述硅基材料包括单质硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物、硅合金材料中的  
一种或几种，和/或，  
所述锡基材料包括单质锡、锡氧化物、锡碳复合物、锡合金材料中的一种或几种。  
11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的二次电池，其中，所述二次电池为锂离子电

池、钠离子电池、钾离子电池、锌离子电池、钙离子电池或钡离子电池。

12. 一种电池模块，包括根据权利要求 1-11 中任一项所述的二次电池。

13. 一种电池包，包括根据权利要求 1-11 中任一项所述的二次电池、根据权利要求 12 所述的电池模块中的一种。

5 14. 一种用电装置，包括根据权利要求 1-11 中任一项所述的二次电池、根据权利要求 12 所述的电池模块、根据权利要求 13 所述的电池包中的至少一种。

1/2

5

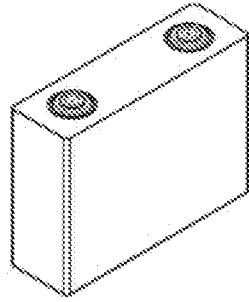


图 1

5

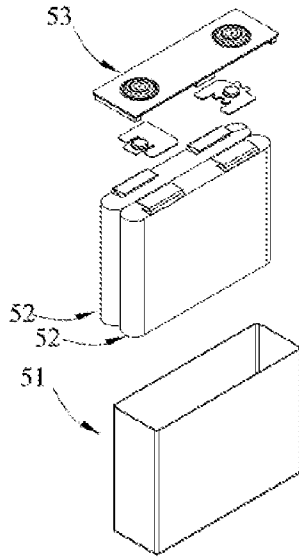


图 2

4

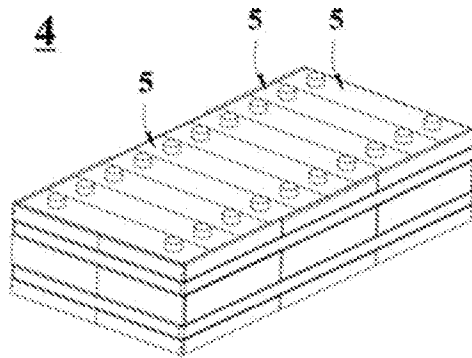


图 3

2/2

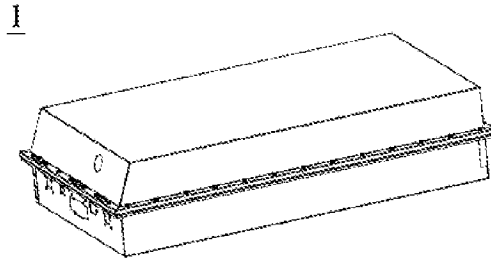


图 4

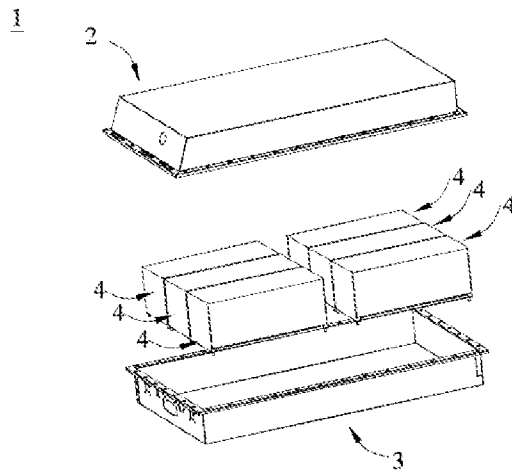


图 5

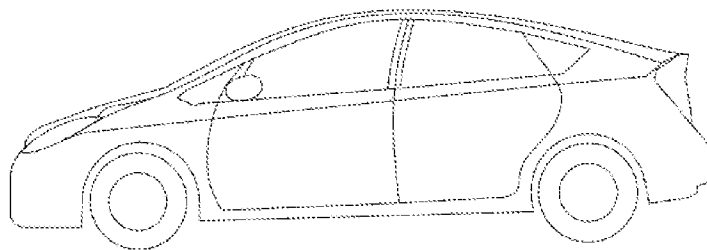


图 6

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/134499

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 10/054(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)		
CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 电池, 正极, 阴极, 镁, 铝, 离子半径, 硅, 锡, 锰, batter+, cell?, cathode, Mg, Al, ionic, radius, Si, Sn, Mn, MgMn2O4		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110880617 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 13 March 2020 (2020-03-13) description, paragraphs 78-119	1-14
X	CN 107534180 A (NATIONAL INSTITUTE OF ADVANCED INDUSTRIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY) 02 January 2018 (2018-01-02) description, paragraphs [0014]-[0017]	1-14
A	CN 111129450 A (HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD. et al.) 08 May 2020 (2020-05-08) entire document	1-14
A	CN 110137457 A (GUIZHOU PIPIPI ELECTRONIC TECHNOLOGY CO., LTD.) 16 August 2019 (2019-08-16) entire document	1-14
A	WO 2009141850 A1 (PANASONIC CORPORATION) 26 November 2009 (2009-11-26) entire document	1-14
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
16 August 2022		26 August 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

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

International application No.

**PCT/CN2021/134499**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110880617	A	13 March 2020	JP	2020043054	A	19 March 2020
				US	2020083566	A1	12 March 2020
CN	107534180	A	02 January 2018	JP	WO2016056629	A1	10 August 2017
				KR	20170057397	A	24 May 2017
				US	2017294675	A1	12 October 2017
				EP	3206249	A1	16 August 2017
				WO	2016056629	A1	14 April 2016
				EP	3206249	A4	08 August 2018
				JP	6414997	B2	31 October 2018
				CN	107534180	B	27 April 2021
				US	10998574	B2	04 May 2021
CN	111129450	A	08 May 2020	WO	2021109676	A1	10 June 2021
CN	110137457	A	16 August 2019	None			
WO	2009141850	A1	26 November 2009	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/134499

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>H01M 10/054(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>CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 电池, 正极, 阴极, 镁, 铝, 离子半径, 硅, 锡, 锰, batter+, cell?, cathode, Mg, Al, ionic, radius, Si, Sn, Mn, MgMn204</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>X</td> <td>CN 110880617 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年3月13日 (2020 - 03 - 13) 说明书第78-119段</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 107534180 A (国立研究开发法人产业技术综合研究所) 2018年1月2日 (2018 - 01 - 02) 说明书第14-17段</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111129450 A (华为技术有限公司 等) 2020年5月8日 (2020 - 05 - 08) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110137457 A (贵州丕丕丕电子科技有限公司) 2019年8月16日 (2019 - 08 - 16) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2009141850 A1 (PANASONIC CORPORATION) 2009年11月26日 (2009 - 11 - 26) 全文</td> <td>1-14</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 110880617 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年3月13日 (2020 - 03 - 13) 说明书第78-119段	1-14	X	CN 107534180 A (国立研究开发法人产业技术综合研究所) 2018年1月2日 (2018 - 01 - 02) 说明书第14-17段	1-14	A	CN 111129450 A (华为技术有限公司 等) 2020年5月8日 (2020 - 05 - 08) 全文	1-14	A	CN 110137457 A (贵州丕丕丕电子科技有限公司) 2019年8月16日 (2019 - 08 - 16) 全文	1-14	A	WO 2009141850 A1 (PANASONIC CORPORATION) 2009年11月26日 (2009 - 11 - 26) 全文	1-14
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	CN 110880617 A (松下知识产权经营株式会社) 2020年3月13日 (2020 - 03 - 13) 说明书第78-119段	1-14																		
X	CN 107534180 A (国立研究开发法人产业技术综合研究所) 2018年1月2日 (2018 - 01 - 02) 说明书第14-17段	1-14																		
A	CN 111129450 A (华为技术有限公司 等) 2020年5月8日 (2020 - 05 - 08) 全文	1-14																		
A	CN 110137457 A (贵州丕丕丕电子科技有限公司) 2019年8月16日 (2019 - 08 - 16) 全文	1-14																		
A	WO 2009141850 A1 (PANASONIC CORPORATION) 2009年11月26日 (2009 - 11 - 26) 全文	1-14																		
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																				
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>																				
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年8月16日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年8月26日</p>																		
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>严薇</p> <p>电话号码 86-(10)-53961283</p>																		

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/134499

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	110880617	A	2020年3月13日	JP	2020043054	A	2020年3月19日
				US	2020083566	A1	2020年3月12日
CN	107534180	A	2018年1月2日	JP	W02016056629	A1	2017年8月10日
				KR	20170057397	A	2017年5月24日
				US	2017294675	A1	2017年10月12日
				EP	3206249	A1	2017年8月16日
				WO	2016056629	A1	2016年4月14日
				EP	3206249	A4	2018年8月8日
				JP	6414997	B2	2018年10月31日
				CN	107534180	B	2021年4月27日
				US	10998574	B2	2021年5月4日
CN	111129450	A	2020年5月8日	WO	2021109676	A1	2021年6月10日
CN	110137457	A	2019年8月16日		无		
WO	2009141850	A1	2009年11月26日		无		