(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
2020 年 3 月 5 日 (05.03.2020)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2020/043151 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/131 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2019/103214

(22) 国际申请日: 2019 年 8 月 29 日 (29.08.2019)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
201811011807.X 2018年8月31日 (31.08.2018) CN

(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: 李志强(**LI, Zhiqiang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 韩昌隆(**HAN, Changlong**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 李奇峰(**LI, Qifeng**); 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责任公司(**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, 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, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, 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,

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE PLATE, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM-ION RECHARGEABLE BATTERY

(54) 发明名称: 正极极片、其制备方法及锂离子二次电池

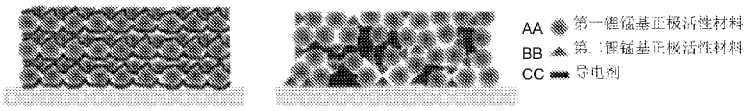


图 1

AA First lithium- and manganese-based positive electrode active material
BB Second lithium- and manganese-based positive electrode active material
CC Conductive agent

(57) **Abstract:** The present application discloses a positive electrode plate, a preparation method therefor, and a lithium-ion rechargeable battery. The positive electrode plate comprises a positive electrode current collector and a positive electrode membrane provided on at least one surface of the positive electrode current collector. The positive electrode membrane comprises a positive electrode active material. The positive electrode active material is a lithium- and manganese-based positive electrode active material. A volume resistivity ρ_{sum} of the positive electrode plate, a powder volume resistivity ρ of the positive electrode active material at a pressure of 20 MPa, and a weight percentage a of the positive electrode active material in the positive electrode membrane satisfy $\rho_{sum}/\rho^{97.5-a} \leq 3$. The positive electrode plate proposed in the present application enables a lithium-ion rechargeable battery to have improved rate, cycling, and safety performances.

(57) 摘要: 本申请公开了一种正极极片、其制备方法及锂离子二次电池，所述正极极片包括正极集流体及设置于正极集流体的至少一个表面上的正极膜片，所述正极膜片包含正极活性物质，所述正极活性物质为锂锰基正极活性材料；其中，正极极片的体积电阻率ρ_{sum}、正极活性物质在20MPa压力下的粉体体积电阻率ρ及正极膜片中正极活性物质的质量百分含量a之间满足$\rho_{sum}/\rho^{97.5-a} \leq 3$。本申请提供的正极极片使得锂离子二次电池具有较高的倍率性能、循环性能及安全性能。

WO 2020/043151 A1

[见续页]

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))。

正极极片、其制备方法及锂离子二次电池

相关申请的交叉引用

本申请要求享有于 2018 年 08 月 31 日提交的名称为“正极极片、其制备方法及锂离子二次电池”的中国专利申请 201811011807.X 的优先权，该申请的全部内容通过引用并入本文中。

技术领域

本申请属于储能装置技术领域，具体涉及一种正极极片、其制备方法及锂离子二次电池。

背景技术

锂离子二次电池能够提供稳定的电压和电流，具有高电压平台、高比能量及宽广的温度使用范围，并且环境友好、携带方便，已成为当前各类电子产品及电动车辆的主流动力源。近年来，随着锂离子二次电池的广泛应用，市场对锂离子二次电池的电化学性能提出了越来越高的要求。

发明内容

本申请提供一种正极极片、其制备方法及锂离子二次电池，旨在使锂离子二次电池同时兼顾较高的安全性能、倍率性能及循环性能。

本申请第一方面提供一种正极极片，包括正极集流体及设置于正极集流体的至少一个表面上的正极膜片，正极膜片包含正极活性物质，正极活性物质为锂锰基正极活性材料；

其中，正极极片满足式（1），

$$\frac{\rho_{sum}}{\rho^{97.5-a}} \leq 3 \qquad \text{式（1）}$$

式（1）中，ρ_{sum} 为正极极片的体积电阻率，单位为 kΩ·cm；ρ 为正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率，单位为 kΩ·cm；a 为正极膜

片中正极活性物质的质量百分含量，单位为 wt%。

本申请第二方面提供一种锂离子二次电池，包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解质，其中正极极片为本申请第一方面的正极极片。

本申请第三方面提供一种正极极片的制备方法，方法包括以下步骤：将第一锂锰基正极活性材料、导电剂、粘结剂及溶剂混合，得到预浆料；将第二锂锰基正极活性材料与预浆料混合，得到正极浆料；将正极浆料涂布于正极集流体的至少一个表面，以形成正极膜片，从而获得正极极片；

其中，正极极片满足式（1），

$$\frac{\rho_{sum}}{\rho^{97.5-a}} \leq 3 \qquad \text{式（1）}$$

式（1）中，ρ_{sum} 为正极极片的体积电阻率，单位为 kΩ·cm；ρ 为正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率，单位为 kΩ·cm；a 为正极膜片中正极活性物质的质量百分含量，单位为 wt%；

第一锂锰基正极活性材料为式（3）所示的化合物，第二锂锰基正极活性材料为式（4）所示的化合物，

$$Li_{1+x}Mn_aNi_bM_{1-a-b}O_{2-y}A_y \qquad \text{式（3）}$$

$$Li_{1+z}Mn_eN_{2-e}O_{4-d}B_d \qquad \text{式（4）}$$

式（3）中，$-0.1\leq x\leq 0.2$，$0<a<1$，$0\leq b<1$，$0<a+b<1$，$0\leq y<0.2$，M 为 Co、Fe、Cr、Ti、Zn、V、Al、Zr 及 Ce 中的一种或多种，A 为 S、N、F、Cl、Br 及 I 中的一种或多种，

式（4）中，$-0.1\leq z\leq 0.2$，$0<e\leq 2$，$0\leq d<1$，N 为 Ni、Fe、Cr、Ti、Zn、V、Al、Mg、Zr 及 Ce 中的一种或多种，B 为 S、N、F、Cl、Br 及 I 中的一种或多种。

与现有技术相比，本申请至少具有以下有益效果：

本申请的正极极片采用锂锰基正极活性材料作为正极活性物质，该正极活性物质具有更好的结构稳定性，能够承受更剧烈的结构破坏力，减少材料结构破坏带来的热失控。并且，该正极活性物质表面电解液氧化作用更低，能够减少电解液在正极活性物质表面的副反应，抑制产气、减少产热量。由此，锂离子二次电池具有较高的安全性能。同时，使正极极片的体积电阻率 ρ_{sum}、正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ 及正

极膜片中正极活性物质的质量百分含量 a 之间满足关系式（1），有效降低电池内部阻抗、并减小正极极化，从而使得锂离子二次电池具有较高的倍率性能及循环性能。因此，采用本申请的正极极片能使锂离子二次电池同时兼顾较高的安全性能、倍率性能及循环性能。

附图说明

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例，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。

图 1 为本申请的实施例 1（a）与对比例 2（b）的内部颗粒分布示意图。

具体实施方式

为了使本申请的发明目的、技术方案和有益技术效果更加清晰，以下结合实施例对本申请进行进一步详细说明。应当理解的是，本说明书中描述的实施例仅仅是为了解释本申请，并非为了限定本申请。

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

在本文的描述中，需要说明的是，除非另有说明，“以上”、“以下”为包含本数，“一种或多种”中“多种”的含义是两个以上。

本申请的上述发明内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处，通过一系列实施例提供了指导，这些实施例可以以各种组合

形式使用。在各个实例中，列举仅作为代表性组，不应解释为穷举。

正极极片

本申请实施方式的第一方面提供了一种正极极片，该正极极片包括正极集流体及层合设置于正极集流体上的正极膜片。作为一个具体地示例，正极集流体沿自身厚度方向包括相对的两个表面，正极膜片可以是层合设置于上述两个表面的任意一者上，也可以是分别层合设置于两个表面。

本申请实施例的正极极片中，正极膜片包含正极活性物质，在充放电循环过程中能够进行锂离子的可逆脱嵌/入嵌以及电子的迁移。正极集流体将电流汇集并输出。

正极活性物质为锂锰基正极活性材料。并且，本申请实施例的正极极片满足以下关系式（1）：

$$\frac{\rho_{sum}}{\rho^{97.5-a}} \leq 3 \qquad \text{式（1）}$$

在式（1）中，ρ_{sum} 为正极极片的体积电阻率，单位为 kΩ·cm；ρ 为正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率，单位为 kΩ·cm；a 为正极膜片中正极活性物质的质量百分含量，单位为 wt%。

本申请实施例的正极极片采用锂锰基正极活性材料作为正极活性物质，该正极活性物质具有更好的结构稳定性，能够承受更剧烈的结构破坏力，减少材料结构破坏带来的热失控。并且，该正极活性物质表面电解液氧化作用更低，能够减少电解液在正极活性物质表面的副反应，抑制产气、减少产热量。由此，锂离子二次电池具有较高的安全性能。同时，使正极极片的体积电阻率 ρ_{sum}、正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ 及正极膜片中正极活性物质的质量百分含量 a 之间满足关系式（1），有效降低电池内部阻抗、并减小正极极化，从而使得锂离子二次电池具有较高的倍率性能及循环性能。因此，采用本申请实施例的正极极片能使锂离子二次电池同时兼顾较高的安全性能、倍率性能及循环性能。

优选地，本申请实施例的正极极片满足以下关系式（2）：

$$10^{-10} \leq \frac{\rho_{sum}}{\rho^{97.5-a}} \leq 3 \qquad \text{式（2）}$$

作为优选地，正极活性物质中 Mn 的质量百分含量 ω 与正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ 满足关系式：$3 \leq \omega \cdot \rho/100 \leq 200$。

正极活性物质中 Mn 的质量百分含量 ω 与正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ 满足上述的关系式，使得正极活性物质具有更高的本征电子导电性。这样能更好地改善锂离子二次电池的倍率性能、高低温循环性能及安全性能，并且有利于提高锂离子二次电池的比容量及能量密度。

正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ 优选为 0~450kΩ·cm。该正极活性物质本征电子导电性较高；且该种正极活性物质表面的杂锂和其他杂质更少，降低电解液与正极活性物质的界面电阻；从而大幅降低电池整体电阻，进而提高电池的倍率性能和循环性能。更优选地，正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ 为 0~400kΩ·cm。

正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ 可以采用已知的粉体体积电阻率测试方法进行测定。作为一个示例，采用四探针法测试正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ。测试方法包括：将正极活性物质粉体加入样品台中，通过压力机对粉体施加 20MPa 的压力；待压力稳定后，通过电阻率仪读取正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ。

优选地，正极活性物质是由一次颗粒聚集形成的二次颗粒，二次颗粒的平均粒径 D_v50 优选为 1μm~20μm，二次颗粒的 BET 比表面积优选为 $0.3m^2/g$~$1.5m^2/g$。

如果正极活性物质的平均粒径过小或者正极活性物质的 BET 比表面积过高，则正极活性物质与电解液的接触面积过大。这样在高电压或强氧化性的作用下，电解液易于在正极活性物质表面发生副反应，恶化产气问题，电池产热量增加，使电池的安全性能及循环性能变差。如果正极活性物质的平均粒径过大或者正极活性物质的 BET 比表面积过低，则充放电过程中锂离子在正极活性物质颗粒内嵌入与脱出的路径过长，电池的动力学性能受到影响。本申请实施例的正极极片采用平均粒径 D_v50 为 1μm~20μm、BET 比表面积为 $0.3m^2/g$~$1.5m^2/g$ 的正极活性物质，有利于提

高锂离子二次电池的倍率性能、安全性能及循环性能。

在一些实施例中，正极活性物质包括第一锂锰基正极活性材料及第二锂锰基正极活性材料中的一种或多种。

第一锂锰基正极活性材料为式（3）所示的化合物：

$Li_{1+x}Mn_aNi_bM_{1-a-b}O_{2-y}A_y$ 式（3）

在式（3）中，$-0.1\leq x\leq 0.2$，$0<a<1$，$0\leq b<1$，$0<a+b<1$，$0\leq y<0.2$，M 为 Co、Fe、Cr、Ti、Zn、V、Al、Zr 及 Ce 中的一种或多种，A 为 S、N、F、Cl、Br 及 I 中的一种或多种。

进一步优选地，在式（3）中，$0.5\leqslant b<1$。

第二锂锰基正极活性材料为式（4）所示的化合物：

$Li_{1+z}Mn_eN_{2-e}O_{4-d}B_d$ 式（4）

在式（4）中，$-0.1\leq z\leq 0.2$，$0<e\leq 2$，$0\leq d<1$，N 为 Ni、Fe、Cr、Ti、Zn、V、Al、Mg、Zr 及 Ce 中的一种或多种，B 为 S、N、F、Cl、Br 及 I 中的一种或多种。

当本申请实施例的正极极片中，锂锰基正极活性材料包括第一锂锰基正极活性材料和第二锂锰基正极活性材料时，能够充分发挥第一锂锰基正极活性材料和第二锂锰基正极活性材料之间的协同效应。该协同效应在保证锂离子二次电池具有较高的比容量及能量密度的前提下，能显著改善锂离子二次电池的倍率性能、循环性能及安全性能。

本申请实施例的正极极片，其体积电阻率 ρ_{sum} 优选为 $\rho_{sum}\leq 450k\Omega\cdot cm$。采用该正极极片有利于降低电池内部直流阻抗，提高锂离子二次电池的循环性能和倍率性能。进一步优选地，正极极片的体积电阻率为 $\rho_{sum}\leq 300k\Omega\cdot cm$。更优选地，正极极片的体积电阻率为 $\rho_{sum}\leq 160k\Omega\cdot cm$。

正极极片的压实密度 P 优选为 $3.1g/cm^3$~$3.65g/cm^3$。正极极片的压实密度适当，使得正极膜片内部颗粒充分接触，减小接触电阻，从而有利于提高锂离子二次电池的倍率性能及循环性能。

本申请实施例的正极极片中，正极膜片中正极活性物质的质量百分含量 a 优选为 80wt%~96.5wt%，更优选为 90wt%~96.5wt%。这能使锂离子二次电池具有预期的比容量及能量密度。

正极膜片还可以包括导电剂，以增加正极活性物质和正极集流体之间以及正极活性物质颗粒之间的导电性，提高正极活性物质的利用率。

正极膜片中导电剂的质量百分含量优选为 1wt%~10wt%。更优选地，正极膜片中导电剂与正极活性物质的重量比大于等于 1.5:95.5。这样有利于获得低极片电阻。

本申请对导电剂没有特别的限制，可以是本领域已知的导电剂。例如石墨、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一种或多种，其中优选为导电炭黑、碳纳米管以及碳纳米纤维中的一种或多种。

在一些可选地实施方式中，正极膜片中还包括粘结剂。

对粘结剂没有特别的限制，可以是本领域已知的粘结剂。例如丁苯橡胶（SBR）、水性丙烯酸树脂（water-based acrylic resin）、羧甲基纤维素（CMC）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、乙烯-醋酸乙烯酯共聚物（EVA）及聚乙烯醇（PVA）中的一种或多种。

粘结剂用于正极活性物质颗粒与导电剂的粘接，保证极片内部导电网络具有良好的结构稳定性。由于粘结剂本身的导电性较差，因此粘结剂的用量不能过高。优选地，正极活性物质层中粘结剂的质量百分含量小于等于 2wt%。这样有利于获得低极片电阻。

正极集流体可以采用金属箔材或多孔金属板，例如使用铝、铜、镍、钛或银等金属或它们的合金的箔材或多孔板，如铝箔。

本申请实施例还提供一种正极极片的制备方法。

本申请实施例的正极极片可以采用涂布方式制备。例如先将正极浆料涂布于正极集流体的至少一个表面上，获得正极活性物质涂层；之后将正极活性物质涂层经过烘干、冷压等工序，即在正极集流体上形成正极膜片，获得正极极片。

作为一个具体地示例，正极极片的制备方法包括以下步骤：

S100、将正极活性物质、粘结剂、导电剂及溶剂按照预定比例混合，溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP），将混合物料搅拌至均一体系，获得正极浆料。

正极活性物质为锂锰基正极活性材料。锂锰基正极活性材料可以包括前文所述的第一锂锰基正极活性材料及第二锂锰基正极活性材料中的一种或多种。当正极活性物质中包括第一锂锰基正极活性材料和第二锂锰基正极活性材料时，第一锂锰基正极活性材料和第二锂锰基正极活性材料可以是同时加入的，当然也可以是按先后顺序加入；第一锂锰基正极活性材料和第二锂锰基正极活性材料各自独立地为一次性加入，当然也可以各自独立地为分批次加入。

在一些优选的实施例中，先将第一锂锰基正极活性材料与粘结剂、导电剂及有机溶剂进行搅拌混合，制成预浆料；再在预浆料中加入第二锂锰基正极活性材料，进行搅拌混合，制成正极浆料。该方法能够使正极膜片内部颗粒分布均匀，避免导电剂发生团聚，从而形成均匀分布的导电网络，因此能够大幅度降低极片电阻，提高电池的倍率性能及循环性能。

上述溶剂优选为有机溶剂，例如 N-甲基吡咯烷酮（NMP）。

S200、将正极浆料涂布于正极集流体上，形成正极活性物质涂层，得到正极极片初成品。

S300、将正极极片初成品经过烘干、冷压等工序，得到正极极片。

通过上述制备方法能够实现本申请实施例的正极极片。

锂离子二次电池

本申请实施方式的第二方面提供一种锂离子二次电池，包括正极极片、负极极片、隔离膜和电解液。

正极极片采用本申请实施方式的第一方面提供的正极极片。

负极极片可以是金属锂片，也可以是包括负极集流体及层合设置于负极集流体至少一个表面上的负极膜片。

负极膜片包括负极活性物质以及可选的导电剂、粘结剂和增稠剂。作为示例，负极活性物质可以是天然石墨、人造石墨、中间相微碳球（MCMB）、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、SiO、Li-Sn 合金、Li-Sn-O 合金、Sn、SnO、SnO_2、尖晶石结构的钛酸锂 $Li_4Ti_5O_{12}$、Li-Al 合金及金属锂中的一种或多种；导电剂可以是石墨、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一种或多种；粘结剂可以是丁苯橡胶（SBR）、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、水性丙烯酸树脂（water-based acrylic resin）及羧甲基纤维素（CMC）中的一种或多种；增稠剂可以是羧甲基纤维素（CMC）。但本申请并不限定于这些材料，本申请还可以使用可被用作锂离子二次电池负极活性物质、导电剂、粘结剂和增稠剂的其它材料。

进一步地，负极膜片中还可选的包括其它添加剂，如 PTC 热敏电阻材料等。

负极集流体可以使用金属箔材或多孔金属板，例如使用铜、镍、钛或铁等金属或它们的合金的箔材或多孔板，如铜箔。

负极极片可以按照本领域常规方法制备。通常将负极活性物质及可选的导电剂、粘结剂和增稠剂分散于溶剂中，溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP）或去离子水，形成均匀的负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压、等工序得到负极极片。

本申请对隔离膜没有特别的限制，可以选用任意公知的具有电化学稳定性和化学稳定性的多孔结构隔离膜。例如，隔离膜可以是玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的一种或多种的单层或多层薄膜。

本申请的锂离子二次电池中，电解液包括有机溶剂和电解质锂盐。

对有机溶剂没有特别的限制。例如，有机溶剂可以选自碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（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）、碳酸丁烯酯（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）中的一种或多种，优选为两种以上。

对电解质锂盐没有特别的限制。例如，电解质锂盐可以选自 $LiPF_6$（六氟磷酸锂）、$LiBF_4$(四氟硼酸锂)、$LiClO_4$（高氯酸锂）、$LiAsF_6$（六

氟砷酸锂）、LiFSI（双氟磺酰亚胺锂）、LiTFSI（双三氟甲磺酰亚胺锂）、LiTFS（三氟甲磺酸锂）、LiDFOB（二氟草酸硼酸锂）、LiBOB（二草酸硼酸锂）、$LiPO_2F_2$（二氟磷酸锂）、LiDFOP（二氟二草酸磷酸锂）及LiTFOP（四氟草酸磷酸锂）中的一种或多种。电解液中电解质锂盐的浓度可以为0.5 mol/L ~ 1.5 mol/L，如0.8 mol/L ~ 1.2 mol/L。

电解液中还可选地包括添加剂，例如碳酸亚乙烯酯（VC）、碳酸乙烯亚乙酯（VEC）、氟代碳酸乙烯酯（FEC）、丁二腈（SN）、己二腈（ADN）、1,3-丙烯磺酸内酯（PST）、磺酸酯环状季铵盐、三(三甲基硅烷)磷酸酯（TMSP）及三(三甲基硅烷)硼酸酯（TMSB）中的一种或多种。

电解液可以按照本领域常规的方法制备。可以是将有机溶剂和电解质锂盐及可选的添加剂混合均匀，得到电解液。其中各物料的添加顺序并没有特别的限制。例如，将电解质锂盐及可选的添加剂加入到有机溶剂中混合均匀，得到电解液。其中可以是先将电解质锂盐加入有机溶剂中，然后再将可选的添加剂分别或同时加入有机溶剂中。

将正极极片、隔离膜及负极极片按顺序堆叠好，使隔离膜处于正极极片与负极极片之间起到隔离的作用，得到电芯，也可以是经卷绕后得到电芯；将电芯置于包装外壳中，注入电解液并封口，得到锂离子二次电池。

由于使用了本申请实施方式第一方面的正极极片，本申请的锂离子二次电池能同时兼顾较高的倍率性能、循环性能及安全性能。

实施例

下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明，以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计，而且实施例中使用的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

正极极片的制备

将第一锂锰基正极活性材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$、粘结剂 PVDF、导电炭黑及溶剂 NMP 进行混合打浆，制成稳定的预浆料；在预浆料中加入第二锂锰基正极活性材料 $LiMn_2O_4$ 进行混合打浆，制成正极浆料；将正极浆料均匀涂覆于正极集流体铝箔上，经烘干、辊压后，得到正极极片。其中第一锂锰基正极活性材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$、第二锂锰基正极活性材料 $LiMn_2O_4$、导电炭黑及粘结剂 PVDF 的重量比 Wr 为 76:20.5:1.5:2。

如图 1a 所示，本实施例的正极膜片内部颗粒分布均匀，形成均匀分布的导电网络。

负极极片的制备

将负极活性物质石墨、导电炭黑、粘结剂 SBR 及增稠剂 CMC 按照重量比 96:1:2:1 加入到溶剂去离子水中充分搅拌混合，使其形成均匀的负极浆料；将负极浆料均匀涂覆在负极集流体铜箔上，经烘干、辊压后，得到负极极片。

电解液的制备

将碳酸乙烯酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）及碳酸二乙酯（DEC）按照体积比为 30:50:20 混合均匀，得到有机溶剂。将充分干燥的 $LiPF_6$ 溶解于上述有机溶剂中，得到电解液。其中，$LiPF_6$ 的浓度为 1 mol/L。

锂离子二次电池的制备

将正极极片、隔离膜、负极极片依次层叠设置，隔离膜采用 PP/PE/PP 复合薄膜，其处于正极极片和负极极片之间起到隔离作用，然后卷绕成电芯并装入软包外壳中，经顶侧封、注入电解液等工序，得到锂离子二次电池。

实施例 2~10

与实施例 1 不同的是，调整正极极片的相关参数。具体参数详见表 1。

实施例 11

与实施例 1 不同的是，正极极片的制备步骤中，将锂锰基正极活性材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$、导电炭黑、粘结剂 PVDF 及溶剂 NMP 进行混合打

浆，制成正极浆料。

实施例 12

与实施例 1 不同的是，正极极片的制备步骤中，将锂锰基正极活性材料 $LiMn_2O_4$、导电炭黑、粘结剂 PVDF 及溶剂 NMP 进行混合打浆，制成正极浆料。

对比例 1

与实施例 1 不同的是，调整正极极片的相关参数。具体参数详见表 1。

对比例 2

与实施例 1 不同的是，正极极片的制备步骤中，将第一锂锰基正极活性材料 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$、第二锂锰基正极活性材料 $LiMn_2O_4$、导电炭黑、粘结剂 PVDF 及溶剂 NMP 进行混合打浆，制成正极浆料。

如图 1b 所示，对比例 2 的正极膜片内部颗粒分布不均，导电剂团聚严重，导电网络很不均匀。

对比例 3

与实施例 11 不同的是，调整正极极片的相关参数。具体参数详见表 1。

对比例 4

与实施例 12 不同的是，调整正极极片的相关参数。具体参数详见表 1。

测试部分

（1）正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ 测试

采用四探针法测试正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率：将正极活性物质粉体加入样品台中，通过压力机对粉体施加 20MPa 压力；待压力稳定后，即可从电阻率仪读取正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ。

（2）正极极片的体积电阻率 ρ_{sum} 测试

采用日置 BT3562 型内阻测试仪进行正极极片的电阻：将正极极片裁

取规格为 10cm×10cm 的极片样品；将极片样品夹持于内阻测试仪的两个导电端子之间，并施加预定的压力，测试极片样品的电阻 R，其中导电端子的直径为 14mm，施加压力为 15MPa~27MPa，采点时间窗口为 5s~17s。

然后根据 $\rho_{sum}=R\cdot\alpha/l$ 计算正极极片的体积电阻率 ρ_{sum}，其中 α 为检测面积，本测试中等于导电端子的面积；l 为极片样品的厚度，也即正极极片的厚度。

（3）锂离子二次电池的高温循环性能测试

在 45℃下，将新鲜锂离子二次电池搁置 5 分钟，以 1C 倍率恒流充电至 4.2V，再恒压充电至电流小于等于 0.05C，之后搁置 5 分钟，再以 1C 倍率恒流放电至 3.0V，此为一个充放电循环，此次的放电容量记为锂离子二次电池第 1 次循环的放电容量。将锂离子二次电池按照上述方法进行 500 次充放电循环，记录每一次循环的放电容量。

锂离子二次电池 45℃、1C/1C 循环 500 次后的容量保持率（%）=第 500 次循环的放电容量/第 1 次循环的放电容量×100%。

（4）锂离子二次电池的倍率性能测试

在 25℃下，将新鲜锂离子二次电池搁置 5 分钟，以 1C 的倍率恒流充电至 4.2V，再恒压充电至电流小于等于 0.05C，之后搁置 5 分钟，再以 1C 倍率恒流放电至 3.0V，测试得到锂离子二次电池 1C 倍率放电容量。

在 25℃下，将新鲜锂离子二次电池搁置 5 分钟，以 1C 的倍率恒流充电至 4.2V，再恒压充电至电流小于等于 0.05C，之后搁置 5 分钟，再以 5C 倍率恒流放电至 3.0V，测试得到锂离子二次电池 5C 倍率放电容量。

锂离子二次电池 5C 倍率放电容量保持率（%）=5C 倍率放电容量/1C 倍率放电容量×100%。

（5）锂离子二次电池的安全性能测试

在 25℃下，将新鲜锂离子二次电池搁置 5 分钟，以 1C 的倍率恒流充电至 4.2V，再恒压充电至电流小于等于 0.05C。

在 25℃下，将新鲜锂离子二次电池固定于穿钉板上，取 5mm 直径的穿钉针，以 3mm/s 的速度穿透锂离子二次电池。穿钉过程监控电池的表面温度，记录表面最大温升。

实施例 1~12 和对比例 1~4 的测试结果示于下面的表 2。

表 1

	正极活性物质	Wr	ρ_{sum} kΩ·cm	ρ kΩ·cm
实施例 1	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2/LiMn_2O_4$	76:20.5:1.5:2	154.8	90.1
实施例 2	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2/LiMn_2O_4$	46.5:50:1.5:2	298.6	280.3
实施例 3	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2/LiMn_2O_4$	36.5:60:1.5:2	409.5	398.7
实施例 4	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2/LiMn_2O_4$	29:67.5:1.5:2	475.8	467.9
实施例 5	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2/LiMn_2O_4$	29:67:2:2	447.9	441.2
实施例 6	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2/LiMn_2O_4$	94.5:2:1.5:2	159.3	58.0
实施例 7	$LiNi_{0.6}Co_{0.2}Mn_{0.2}O_2/LiMn_2O_4$	76:20.5:1.5:2	135.6	67.3
实施例 8	$LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2/LiMn_2O_4$	76:20.5:1.5:2	142.1	71.2
实施例 9	$LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O_2/LiMn_2O_4$	76:20.5:1.5:2	139.8	69.8
实施例 10	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2/LiMn_2O_4$	16:80:2:2	380.0	512.3
实施例 11	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$	96.5:1.5:2	143.3	53.4
实施例 12	$LiMn_2O_4$	96.5:1.5:2	492.3	475.2
对比例 1	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2/LiMn_2O_4$	76:21:1:2	433.0	91.2
对比例 2	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2/LiMn_2O_4$	76:20.5:1.5:2	587.1	88.5
对比例 3	$LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$	97.2:0.8:2	284.3	53.4
对比例 4	$LiMn_2O_4$	97.2:0.8:2	593.6	475.2

表 2

	$\frac{\rho_{sum}}{\rho^{97.5-a}} \leq 3$	ω·ρ/100	5C 倍率放电容量保持率/%	45℃ 1C/1C 循环 500 次后的容量保持率/%	满充穿钉过程最大温升/℃
实施例 1	1.718	15.64	77.4	91.1	213.0
实施例 2	1.065	95.89	76.8	90.9	201.7
实施例 3	1.027	159.16	76.2	89.0	198.5
实施例 4	1.017	206.81	72.8	85.7	184.5
实施例 5	0.048	194.66	75.3	88.8	180.3
实施例 6	2.747	3.94	78.1	91.2	250.1
实施例 7	2.015	14.70	78.5	90.8	208.0
实施例 8	1.996	18.76	77.9	91.6	211.6
实施例 9	2.003	19.45	77.5	91.3	208.7
实施例 10	0.033	264.24	63.7	83.9	121.3
实施例 11	2.684	3.02	78.6	90.7	359.2
实施例 12	1.036	288.78	59.8	80.3	108.7
对比例 1	45.341	16.03	62.4	82.1	208.5
对比例 2	6.634	15.36	54.3	81.9	217.6
对比例 3	86.201	3.02	59.3	79.4	387.2
对比例 4	93.418	288.78	50.1	77.3	201.3

对比分析实施例 1 至 10 与对比例 1 至 2、实施例 11 与对比例 3、实施例 12 与对比例 4，实施例 1 至 12 的锂离子二次电池 45℃、1C/1C 循环 500 次后的容量保持率及 5C 倍率放电容量均得到提高。可见，通过使正极极片的体积电阻率 ρ_{sum}、正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ 及正极膜片中正极活性物质的质量百分含量 a 之间满足关系式（1），使得锂离子二次电池的倍率性能和循环性能均得到了提高。

相较于实施例 11，实施例 1 至 10、12 的锂离子二次电池在满充穿钉过程中，表面最大温升均显著降低。可见，当正极活性物质中 Mn 的质量百分含量 ω 大于等于 6wt%时，锂离子二次电池的安全性能得到了提高。相较于实施例 10 和 12，实施例 1 至 9、11 的锂离子二次电池 45℃、1C/1C 循环 500 次后的容量保持率及 5C 倍率放电容量均得到了提高。可见，当正极活性物质中 Mn 的质量百分含量 ω 小于等于 45wt%时，锂离子二次电池的倍率性能及循环性能得到了提高。

相较于实施例 4、10、12，实施例 1 至 3、5 至 9、11 的锂离子二次电池 45℃、1C/1C 循环 500 次后的容量保持率及 5C 倍率放电容量均得到了提高。可见，当正极活性物质中 Mn 的质量百分含量 ω 与正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ 满足关系式 $3 \leq \omega \cdot \rho/100 \leq 200$ 时，锂离子二次电池的倍率性能及循环性能得到了提高。

以上所述，仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本申请揭露的技术范围内，可轻易想到各种等效的修改或替换，这些修改或替换都应涵盖在本申请的保护范围之内。因此，本申请的保护范围应以权利要求的保护范围为准。

权 利 要 求 书

1．一种正极极片，包括正极集流体及设置于所述正极集流体的至少一个表面上的正极膜片，所述正极膜片包含正极活性物质，所述正极活性物质为锂锰基正极活性材料；

其中，所述正极极片满足式（1），

$$\frac{\rho_{sum}}{\rho^{97.5-a}} \leq 3 \qquad \text{式（1）}$$

所述式（1）中，ρ_{sum}为所述正极极片的体积电阻率，单位为 kΩ·cm；ρ 为所述正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率，单位为 kΩ·cm；a 为所述正极膜片中所述正极活性物质的质量百分含量，单位为 wt%。

2．根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述正极极片满足式（2），

$$10^{-10} \leq \frac{\rho_{sum}}{\rho^{97.5-a}} \leq 3 \qquad \text{式（2）。}$$

3．根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述正极极片的体积电阻率 ρ_{sum} 为 ρ_{sum}≤450kΩ·cm，优选为 ρ_{sum}≤300kΩ·cm，更优选为 ρ_{sum}≤160kΩ·cm。

4．根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ 为 0~450kΩ·cm，优选为 0~400kΩ·cm。

5．根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述正极膜片中所述正极活性物质的质量百分含量为 80wt%~96.5wt%。

6．根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述锂锰基正极活性材料包括式（3）所示的第一锂锰基正极活性材料及式（4）所示的第二锂锰基正极活性材料中的一种或多种，

$Li_{1+x}Mn_aNi_bM_{1-a-b}O_{2-y}A_y$ 式（3）

$Li_{1+z}Mn_eN_{2-e}O_{4-d}B_d$ 式（4）

所述式（3）中，-0.1≤x≤0.2，0<a<1，0≤b<1，0<a+b<1，0≤y<0.2，M 为 Co、Fe、Cr、Ti、Zn、V、Al、Zr 及 Ce 中的一种或多种，A 为 S、N、

F、Cl、Br 及 I 中的一种或多种，

所述式（4）中，$-0.1\leq z\leq 0.2$，$0<e\leq 2$，$0\leq d<1$，N 为 Ni、Fe、Cr、Ti、Zn、V、Al、Mg、Zr 及 Ce 中的一种或多种，B 为 S、N、F、Cl、Br 及 I 中的一种或多种。

7．根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述正极活性物质中 Mn 的质量百分含量 ω 与所述正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率 ρ 满足关系式：$3\leq\omega\cdot\rho/100\leq 200$。

8．根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述正极活性物质的粒径 D_v50 为 1μm~20μm，所述正极活性物质的 BET 比表面积为 $0.3m^2/g$~$1.5m^2/g$。

9．根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，所述正极极片的压实密度 P 为 $3.1g/cm^3$~$3.65g/cm^3$。

10．一种锂离子二次电池，其中，包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解质，所述正极极片为如权利要求 1 至 9 任一项所述的正极极片。

11．一种正极极片的制备方法，其中，包括以下步骤：

将第一锂锰基正极活性材料、导电剂、粘结剂及溶剂混合，得到预浆料；

将第二锂锰基正极活性材料与所述预浆料混合，得到正极浆料；

将所述正极浆料涂布于正极集流体的至少一个表面，以形成正极膜片，获得所述正极极片；

其中，所述正极极片满足式（1），

$$\frac{\rho_{sum}}{\rho^{97.5-a}}\leq 3 \qquad \text{式（1）}$$

所述式（1）中，ρ_{sum} 为所述正极极片的体积电阻率，单位为 kΩ·cm；ρ 为所述正极活性物质在 20MPa 压力下的粉体体积电阻率，单位为 kΩ·cm；a 为所述正极膜片中所述正极活性物质的质量百分含量，单位为 wt%；

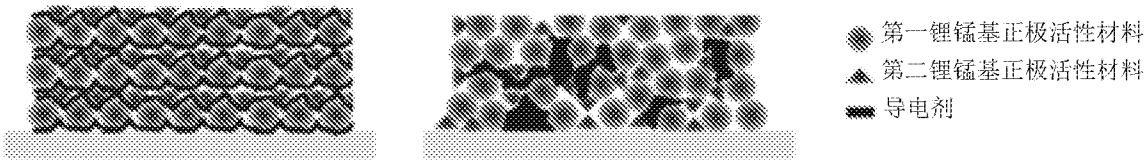
所述第一锂锰基正极活性材料为式（3）所示的化合物，所述第二锂锰基正极活性材料为式（4）所示的化合物，

$$Li_{1+x}Mn_aNi_bM_{1-a-b}O_{2-y}A_y \qquad \text{式（3）}$$

$Li_{1+z}Mn_eN_{2-e}O_{4-d}B_d$ 式（4）

所述式（3）中，$-0.1\leq x\leq 0.2$，$0<a<1$，$0\leq b<1$，$0<a+b<1$，$0\leq y<0.2$，M为Co、Fe、Cr、Ti、Zn、V、Al、Zr及Ce中的一种或多种，A为S、N、F、Cl、Br及I中的一种或多种，

所述式（4）中，$-0.1\leq z\leq 0.2$，$0<e\leq 2$，$0\leq d<1$，N为Ni、Fe、Cr、Ti、Zn、V、Al、Mg、Zr及Ce中的一种或多种，B为S、N、F、Cl、Br及I中的一种或多种。



a b

图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2019/103214

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/131(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNABS, CNTXT, DWPI, SIPOABS: 正极, 体积电阻率, 粉体, 锂, 锰, 结构, 稳定, 热失控, cathod, volume resistivity, powder, lithium, manganese, structure, stable, thermorunaway

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 105470494 A (BYD COMPANY LIMITED) 06 April 2016 (2016-04-06) description, paragraphs [0018]-[0026]	1-11

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"D" document cited by the applicant in the international application

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
28 November 2019	**04 December 2019**

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/CN2019/103214

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 105470494 A	06 April 2016	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2019/103214

A. 主题的分类

H01M 4/131(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNKI,CNABS,CNTXT,DWPI,SIPOABS,正极，体积电阻率，粉体，锂，锰，结构，稳定，热失控，cathod, volume resistivity, powder,lithium, manganese, structure, stable, thermorunaway

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 105470494 A (比亚迪股份有限公司) 2016年 4月 6日 (2016-04-06) 说明书第[0018]-[0026]段	1-11

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2019年 11月 28日	2019年 12月 4日

ISA/CN的名称和邮寄地址	受权官员
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 传真号 (86-10)62019451	张颖 电话号码 62412321

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2019/103214

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 105470494 A	2016年 4月 6日	无	