

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2024年5月10日 (10.05.2024)



(10) 国际公布号  
**WO 2024/092933 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
*H01M 4/525* (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/135490
- (22) 国际申请日: 2022年11月30日 (30.11.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
202211352231.X 2022年10月31日 (31.10.2022) CN
- (71) 申请人:北京当升材料科技股份有限公司(BEIJING EASPRING MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路188号总部基地18区21号, Beijing 100160 (CN)。
- (72) 发明人:赵甜梦(ZHAO, Tianmeng); 中国北京市丰台区南四环西路188号总部基地18区21号, Beijing 100160 (CN)。宋顺林(SONG, Shunlin); 中国北京市丰台区南四环西路188号总部基地18区21号, Beijing 100160 (CN)。刘亚飞(LIU, Yafei); 中国北京市丰台区南四环西路188号总部基地18区21号, Beijing 100160 (CN)。陈彦彬(CHEN, Yanbin); 中国北京市丰台区南四环西路188号总部基地18区21号, Beijing 100160 (CN)。
- (74) 代理人:北京润平知识产权代理有限公司(RUNPING & PARTNERS); 中国北京市海淀区北四环西路9号银谷大厦515室, Beijing 100190 (CN)。

- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:  
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) Title: AGGLOMERATION-LIKE MULTI-ELEMENT POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREFOR, USE THEREOF, AND LITHIUM-ION BATTERY

(54) 发明名称: 类团聚型多元正极材料及其制备方法、应用和锂离子电池

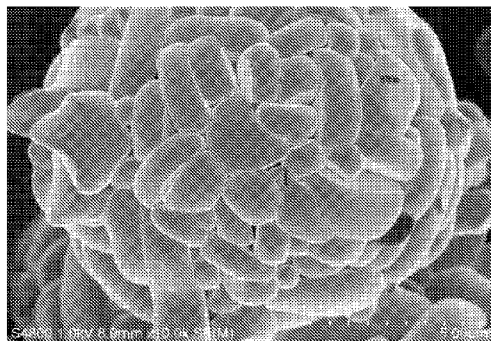


图1

(57) Abstract: An agglomeration-like multi-element positive electrode material, a preparation method therefor, a use thereof, and a lithium-ion battery. The chemical formula of the agglomeration-like multi-element positive electrode material is  $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_b\text{O}_2$ , wherein  $0.9 \leq a \leq 1.1$ ,  $0.5 \leq x < 1$ ,  $0 < y < 0.5$ ,  $0 < z < 0.5$ , and  $0 \leq b < 0.05$ ; and M is at least one of V, Ta, Cr, La, Al, Ce, Er, Ho, Y, Mg, Sr, Ba, Ra, Zr, Fe, Ca, Zn, B, W, Nb, Cd, Pb, Si, Mo, Cu, Sr and Ti. The multi-element positive electrode material is secondary particles formed by agglomeration of primary particles; the primary particles are spherical or spherical-like; the average particle size  $D_S$  of the primary particles is 0.9-2.4  $\mu\text{m}$ ; the average particle size  $D_L$  of the secondary particles is 5-15  $\mu\text{m}$ ; and the value of  $D_L/D_S$  ranges from 5 to 16. The agglomeration-like multi-element positive electrode material has high energy density, good rate capability and excellent cycle stability.

(57) 摘要: 一种类团聚型多元正极材料及其制备方法、应用和锂离子电池。类团聚型多元正极材料的化学式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M}_b\text{O}_2$ ;  $0.9 \leq a \leq 1.1$ ,  $0.5 \leq x < 1$ ,  $0 < y < 0.5$ ,  $0 < z < 0.5$ ,  $0 \leq b < 0.05$ ; M为V、Ta、Cr、La、Al、Ce、Er、Ho、Y、Mg、Sr、Ba、Ra、Zr、Fe、Ca、Zn、B、W、Nb、Cd、Pb、Si、Mo、Cu、Sr和Ti中的至少一种; 其为由一次颗粒团聚而成的二次颗粒; 一次颗粒为球形或类球形; 一次颗粒的平均颗粒大小 $D_s$ 为 $0.9\text{-}2.4\mu\text{m}$ ; 二次颗粒的平均颗粒大小 $D_L$ 为 $5\text{-}15\mu\text{m}$ ;  $D_L/D_s$ 的取值范围为 $5\text{-}16$ 。类团聚型多元正极材料能量密度高、倍率性能好、循环稳定性优良。

## 类团聚型多元正极材料及其制备方法、应用和锂离子电池

### 相关申请的交叉引用

本申请要求 2022 年 10 月 31 日提交的中国专利申请 202211352231.X 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

### 技术领域

本发明涉及锂离子电池技术领域，具体涉及类团聚型多元正极材料及其制备方法和锂离子电池。

### 背景技术

近年来，能源及环境问题越来越受到关注，世界新能源车的发展从混合动力开始，随后逐步进入电池为主的时代，纯电动和插混成为新能源的真正政策支持主力。

高安全、长续航是电动汽车的发展趋势。为了满足电动汽车的更高需求，动力锂电池需要具有更高的能量密度和更好的循环稳定性。锂电池产业链中，市场规模最大、产值最高的环节当属正极材料，并且其性能决定了电池的能量密度、寿命、倍率性能等，正极材料成为锂电池的核心关键材料。

三元材料具有能量密度高，循环稳定性好及安全性好的特点，目前市场主流的三元材料为团聚材料和单晶材料，团聚材料倍率性能好，但循环性能略差，单晶材料循环性能好，但颗粒尺寸较小，生产效率低，并且倍率性能略差。

为了得到能量密度高、结构稳定性强的正极材料，需要通过对材料结构合理设计，同时兼顾材料的能量密度、倍率性能和循环稳定性。

相关技术公开了一种三元正极材料微米级片状单晶结构团聚体及其制备方法，其首先采用改进的化学共沉淀法制备由纳米片紧密叠成的微米球状前驱体，该前驱体的 D50 大小在 6-8 $\mu\text{m}$  之间；然后把上述前驱体依次与适量的助熔剂及锂盐进行充分的混合；最后在高温烧结炉中两步高温烧结，最终得到微米级片状单晶结构团聚体的三元正极材料，其虽然能够结合单晶结构和团聚体结构两者的优势，但片状单晶结构耐压强度较低，且片状结构形成的团聚体较难形成规则球形，一次颗粒间难以紧密堆积，彼此间结合力较弱，电池极片制作过程中容易出现压裂及一次颗粒间滑移，导致结构坍塌，循环性能较差；且片状结构堆积的团聚体晶界间隙较大，晶界及表面没有延展性好的包覆层保护，电池循环过程中电解液容易通过晶界到达一次

颗粒表面，使一次颗粒由表面至内部被电解液侵蚀，导致循环保持率下降。

## 发明内容

本发明的目的是为了克服现有的三元正极材料无法兼顾能量密度、倍率性能和循环稳定性的问题。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供一种类团聚型多元正极材料，所述多元正极材料具有式 I 所示的结构：



式 I 中， $0.9 \leq a \leq 1.1$ ， $0.5 \leq x < 1$ ， $0 < y < 0.5$ ， $0 < z < 0.5$ ， $0 \leq b < 0.05$ ；M 为 V、Ta、Cr、La、Al、Ce、Er、Ho、Y、Mg、Sr、Ba、Ra、Zr、Fe、Ca、Zn、B、W、Nb、Cd、Pb、Si、Mo、Cu、Sr 和 Ti 中的至少一种；

所述多元正极材料为由一次颗粒团聚而成的二次颗粒；其中，所述一次颗粒为球形或类球形；所述一次颗粒的平均颗粒大小  $D_s$  为  $0.9\text{-}2.4\mu\text{m}$ ；所述二次颗粒的平均颗粒大小  $D_L$  为  $5\text{-}15\mu\text{m}$ ；且  $D_L/D_s$  的取值范围为  $5\text{-}16$ 。

本发明第二方面提供一种类团聚型多元正极材料的制备方法，所述制备方法包括：

(1) 将镍源、第一钴源、锰源、络合剂和沉淀剂混合进行共沉淀反应，得到浆料；然后将所述浆料依次进行陈化、压滤、洗涤、干燥，得到镍钴锰三元前驱体；

(2) 将所述镍钴锰三元前驱体与锂源混合进行第一高温烧结，并依次进行破碎、过筛处理，得到类团聚型正极材料过程品；

(3) 将所述类团聚型正极材料过程品与第二钴源混合进行第二高温烧结，并依次进行破碎、过筛处理，得到类团聚型多元正极材料。

本发明第三方面提供一种由第二方面所述的制备方法制得的类团聚型多元正极材料。

本发明第四方面提供第一方面或第三方面所述的类团聚型多元正极材料、或者第二方面所述的制备方法在锂离子电池中的应用。

本发明第五方面提供一种锂离子电池，所述锂离子电池含有第一方面或第三方面所述的类团聚型多元正极材料。

通过上述技术方案，本发明具有如下优势：

1、现有技术的团聚型三元正极材料的一次颗粒的颗粒大小通常为  $0.2\text{-}0.6\mu\text{m}$ ，而本发明提供的类团聚型多元正极材料为由一次颗粒团聚而成的二次颗粒；其中，所述一次颗粒为球形

或类球形，其堆积更加紧密，彼此间结合力强，压实密度高，所形成的二次颗粒也为球形或类球形，在本发明中一次颗粒和二次颗粒的形貌特征有利于提升电池的能量密度和循环性能；所述一次颗粒的平均颗粒大小  $D_s$  为 0.9-2.4 $\mu\text{m}$ ，其与单晶型三元正极材料的大小较接近。

现有的团聚型三元正极材料在极片制作过程中易被压裂，且循环过程中由于颗粒膨胀收缩，一次颗粒间易分离，破坏材料结构，导致电性能下降。而本发明提供的类团聚型多元正极材料，能够弥补团聚型材料的缺陷，抗压能力更强，且即使出现压裂及循环过程中的一次颗粒彼此分离的情况，分离后的一次颗粒性能仍然与单晶型材料相似，能够保证正极材料在循环过程中的电性能稳定；

2、本发明提供的类团聚型多元正极材料中，二次颗粒的平均颗粒大小  $D_L$  为 5-15 $\mu\text{m}$ ，接近团聚型材料，且较单晶型材料的一次颗粒大，制成极片后，其较单晶型材料颗粒间结合紧密，倍率性能更好，需要更少的导电剂和粘结剂，有利于提升活性物质的比例，且极片压实密度更大，可以提升电池的能量密度；

3、本发明提供的类团聚型多元正极材料中，一次颗粒的晶界以及二次颗粒的表面富含 Co，且定义所述一次颗粒的中心的 Co 摩尔含量为  $K_1$ ，所述一次颗粒的晶界的 Co 摩尔含量为  $K_2$ ，所述二次颗粒的表面的 Co 摩尔含量为  $K_3$ ， $K_2-K_1 \geq 0.5\%$ ， $K_3-K_1 \geq 1.5\%$ 。由于本发明的多元正极材料的一次颗粒较大，使得一次颗粒间晶界缝隙较大，类团聚型正极材料过程品包覆延展性较强的含钴化合物后经过高温烧结，钴元素不仅能够包覆在二次颗粒的表面，且能够沿一次颗粒晶界进入到二次颗粒内部，富集在一次颗粒之间的界面，实现一次颗粒和二次颗粒同时包覆钴元素的目的，得到的多元正极材料在极片制作及循环过程中，若二次颗粒破碎，或电解液通过晶界达到一次颗粒表面，暴露出来的一次颗粒表面仍然具有包覆层保护，从而能够提升材料的结构稳定性，抑制电解液的侵蚀，提升循环稳定性和安全性。

## 附图说明

图 1 是本发明实施例 1 制得的类团聚型多元正极材料的 SEM 图；

图 2 是本发明对比例 1 制得的正极材料的 SEM 图；

图 3 是本发明对比例 2 制得的正极材料的 SEM 图；

图 4 是本发明实施例 1 以及对比例 1、对比例 2 制得的正极材料在 1C 倍率下的循环性能图，其中，测试温度为 45 $^{\circ}\text{C}$ ，电压范围为 3.0-4.3 V。

## 具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

在本发明中，在没有明确说明的情况下，“第一”和“第二”均不代表先后次序，也不对各个物料或者操作起到限定作用，仅是为了区分各个物料或者操作，例如，“第一钴源”和“第二钴源”中的“第一”和“第二”仅是为了区分以表示这不是同一钴源；“第一高温烧结”和“第二高温烧结”中的“第一”和“第二”仅是为了区分以表示这不是同一高温烧结操作。

本发明第一方面提供一种类团聚型多元正极材料，所述多元正极材料具有式 I 所示的结构：



式 I 中， $0.9 \leq a \leq 1.1$ ， $0.5 \leq x < 1$ ， $0 < y < 0.5$ ， $0 < z < 0.5$ ， $0 \leq b < 0.05$ ；M 为 V、Ta、Cr、La、Al、Ce、Er、Ho、Y、Mg、Sr、Ba、Ra、Zr、Fe、Ca、Zn、B、W、Nb、Cd、Pb、Si、Mo、Cu、Sr 和 Ti 中的至少一种；

所述多元正极材料为由一次颗粒团聚而成的二次颗粒；其中，所述一次颗粒为球形或类球形；所述一次颗粒的平均颗粒大小  $D_s$  为 0.9-2.4 $\mu\text{m}$ ；所述二次颗粒的平均颗粒大小  $D_L$  为 5-15 $\mu\text{m}$ ；且  $D_L/D_s$  的取值范围为 5-16。

根据本发明的一些实施方式，所述类团聚型多元正极材料通过控制一次颗粒和二次颗粒的大小，结合  $D_L/D_s$  的取值范围，使得形成的多元正极材料形成类团聚型，其能够兼具单晶型材料和团聚型材料的优异性能，能够兼顾正极材料的高能量密度、倍率性能和循环稳定性。

根据本发明的一些实施方式，优选地，所述类团聚型多元正极材料具有球形或类球形的形貌。所述类团聚型多元正极材料的形貌采用扫描电子显微镜（SEM）进行表征得到。

根据本发明的一些实施方式，所述一次颗粒的晶界和所述二次颗粒的表面富含 Co，且定义所述一次颗粒的中心的 Co 摩尔含量为 K1，所述一次颗粒的晶界的 Co 摩尔含量为 K2，所述二次颗粒的表面的 Co 摩尔含量为 K3，其中， $K2-K1 \geq 0.5\%$ ，优选地， $K2-K1 \geq 1\%$ ； $K3-K1 \geq 1.5\%$ ，优选地， $K3-K1 \geq 3\%$ 。其中，所述一次颗粒的中心中的“中心”，不是指正中心，而是指除了一次颗粒的晶界以及二次颗粒的表面之外的其他主体部分。

采用上述优选实施方式有利于在晶界及二次颗粒表面形成均匀包覆层，提升锂离子迁移

率，且抑制电解液侵蚀，提升倍率及循环性能。

根据本发明的一些实施方式，优选地，式 I 中， $1 \leq a \leq 1.1$ ， $0.0005 \leq b \leq 0.01$ 。

根据本发明的一些实施方式，优选地，M 为 Mg、W、V、Ti、La、Nb、Si、Al 和 B 中的至少一种。

根据本发明的一些实施方式，优选地，所述一次颗粒的平均颗粒大小  $D_S$  为 1.2-1.8 $\mu\text{m}$ 。

根据本发明的一些实施方式，优选地，所述二次颗粒的平均颗粒大小  $D_L$  为 7-13 $\mu\text{m}$ 。

根据本发明的一些实施方式，优选地， $D_L/D_S$  的取值范围为 7-12。

采用上述优选实施方式设置  $D_S$  为 1.2-1.8 $\mu\text{m}$ ，若  $D_S$  大于 1.8 $\mu\text{m}$ ，则一次颗粒偏大，会导致材料倍率性能变差，产品性能会趋向单晶材料，若  $D_S$  小于 1.2 $\mu\text{m}$ ，则一次颗粒偏小结构稳定性不好，循环性能变差，产品性能会趋向团聚材料；采用上述优选实施方式设置  $D_L$  为 7-13 $\mu\text{m}$ ，若  $D_L$  大于 13 $\mu\text{m}$ ，则二次颗粒偏大，锂离子迁移率降低，倍率变差，若  $D_L$  小于 7 $\mu\text{m}$ ，则二次颗粒偏小，压实密度低，会导致能量密度降低及循环变差；采用上述优选实施方式设置  $D_L/D_S$  的取值范围为 7-12，若  $D_L/D_S$  大于 12，则二次颗粒中的一次颗粒偏多，会形成较多的晶界，材料抗压性能将会有所下降，产品性能会趋向团聚体，极片在制作过程中易压裂， $D_L/D_S$  小于 7，则二次颗粒中的一次颗粒偏少，所形成的晶界也会偏少，电解液与正极材料接触面积较小，材料容量会有所降低。

根据本发明的一些实施方式，所述一次颗粒的平均颗粒大小  $D_S$  与所述二次颗粒的平均颗粒大小  $D_L$  通过扫描电子显微镜 (SEM) 测得，颗粒大小可以由任意图形分析软件或人工测量获得，并由任意统计软件获得数据统计结果。

根据本发明的一些实施方式，所述一次颗粒的晶界和所述二次颗粒的表面富含 Co。优选地，当所述类团聚型多元正极材料中用于包覆 Co 的含量相同时， $D_L/D_S$  越大，所述一次颗粒的晶界的 Co 含量越低，所述二次颗粒的表面的 Co 含量越高； $D_L/D_S$  越小，所述一次颗粒的晶界的 Co 含量越高，所述二次颗粒的表面的 Co 含量越低。

根据本发明的一些实施方式，优选地，所述类团聚型多元正极材料的 BET 比表面积为 0.1-0.4 $\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为 0.2-0.3 $\text{m}^2/\text{g}$ 。所述类团聚型多元正极材料的 BET 比表面积通过 Micromeritics 公司的 Tristar 3020 型号的比表面仪测试得到。

根据本发明的一些实施方式，优选地，所述类团聚型多元正极材料 XRD 测试 (104) 特征峰的半峰宽  $\text{FWHM}_{(104)}$  的取值范围为 0.19-0.23，优选为 0.2-0.22。所述类团聚型多元正极材料的半峰宽  $\text{FWHM}_{(104)}$  通过日本理学公司的 Smart Lab 9KW 型号的 X 射线衍射仪测试得到，

其中，半峰宽  $\text{FWHM}_{(104)}$  具体是指所述类团聚型多元正极材料的(104)晶面的半峰宽，上述取值范围表明所述类团聚型多元正极材料的 XRD 所表征的性能具备单晶的性质。

根据本发明的一些实施方式，优选地，所述类团聚型多元正极材料的  $D_{50}$  为 5-15 $\mu\text{m}$ ，优选为 7-13 $\mu\text{m}$ 。所述类团聚型多元正极材料的  $D_{50}$  通过激光粒度仪测试得到。

本发明第二方面提供一种类团聚型多元正极材料的制备方法，所述制备方法包括：

(1) 将镍源、第一钴源、锰源、络合剂和沉淀剂混合进行共沉淀反应，得到浆料；然后将所述浆料依次进行陈化、压滤、洗涤、干燥，得到镍钴锰三元前驱体；

(2) 将所述镍钴锰三元前驱体与锂源混合进行第一高温烧结，并依次进行破碎、过筛处理，得到类团聚型正极材料过程品；

(3) 将所述类团聚型正极材料过程品与第二钴源混合进行第二高温烧结，并依次进行破碎、过筛处理，得到类团聚型多元正极材料。

此处需要说明的是，在本发明中，第一钴源引入的钴用  $\text{Co}^1$  表示，第二钴源引入的钴用  $\text{Co}^2$  表示，以示区分。

根据本发明的一些实施方式，步骤(1)中，所述共沉淀反应的 pH 值为 10-13。所述共沉淀反应的 pH 值高，则得到的一次纤维细，前驱体的 BET 大，后续烧结时易融合，易形成一次颗粒较大的正极材料；相反，所述共沉淀反应的 pH 值低，则得到的一次纤维粗，前驱体的 BET 小，后续烧结时不易融合，易形成一次颗粒较小的正极材料。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤(1)中，所述镍钴锰三元前驱体的 BET 为 7-14 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤(1)中，所述共沉淀反应的条件还包括：温度为 40-80 $^{\circ}\text{C}$ ，时间为 5-40h，转速为 300-900rpm。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤(1)中，所述镍钴锰三元前驱体的  $D_{50}$  为 5-15 $\mu\text{m}$ ，优选为 7-13 $\mu\text{m}$ 。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤(1)中，所述镍源、所述第一钴源和所述锰源各自独立地选自硫酸盐、氯化盐、硝酸盐和醋酸盐中的至少一种，例如，所述镍源可以选自硫酸镍、氯化镍、硝酸镍和醋酸镍中的至少一种；所述第一钴源可以选自硫酸钴、氯化钴、硝酸钴和醋酸钴中的至少一种；所述锰源可以选自硫酸锰、氯化锰、硝酸锰和醋酸锰中的至少一种。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤(1)中，所述混合的步骤包括：将含有所述

镍源、所述第一钴源和所述锰源的混合盐水溶液、所述络合剂和沉淀剂以并流的方式通入反应釜。更优选地，所述混合盐水溶液的浓度为 2-3mol/L。所述混合盐水溶液可以商购得到，也可以按照本领域的常规方法配制得到，对此没有特别的限制。进一步优选地，所述混合在惰性气体的保护下进行。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）中，所述沉淀剂可以为本领域所公知的适用于制备镍钴锰三元前驱体的沉淀剂，对此没有特别的限制，其均能在一定程度上实现本发明的发明目的。优选地，所述沉淀剂选自氢氧化钠和/或氢氧化钾。更优选地，所述沉淀剂以沉淀剂水溶液的形式提供，其中，所述沉淀剂水溶液的浓度为 5-10mol/L。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）中，所述络合剂可以为本领域所公知的适用于制备镍钴锰三元前驱体的络合剂，对此没有特别的限制，其均能在一定程度上实现本发明的发明目的。优选地，所述络合剂选自氨水、乙二胺四乙酸二钠、硝酸铵、氯化铵和硫酸铵中的至少一种。更优选地，所述络合剂以络合剂水溶液的形式提供，其中，所述络合剂水溶液的质量分数为 20-30%。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）中，对所述沉淀剂和所述络合剂的用量没有特别的限制，只要沉淀剂的用量和络合剂的用量使得共沉淀反应满足前驱体生长要求即可。

根据本发明的一些实施方式，步骤（1）中，所述陈化、压滤、洗涤、干燥可以采用本领域技术人员熟知的常规方法进行，对此没有特别的限制。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤（2）中，定义所述第一高温烧结的温度为 T，且 T 的取值范围满足式 II：

$$\frac{1700}{\lg(C_{Ni} \cdot 100)} + 50 * \lg D_L - 100 \leq T \leq \frac{1700}{\lg(C_{Ni} \cdot 100)} + 50 * \lg D_L \quad \text{式 II};$$

优选 T 的取值范围满足式 III：

$$\frac{1700}{\lg(C_{Ni} \cdot 100)} + 25 * \lg D_L - 50 \leq T \leq \frac{1700}{\lg(C_{Ni} \cdot 100)} + 25 * \lg D_L \quad \text{式 III};$$

其中， $C_{Ni}$  为由所述镍源、所述第一钴源和所述锰源组成的混合物中镍元素的摩尔百分比； $D_L$  的定义和数值范围可参照上文进行选用，在此不再赘述。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤（2）中，所述第一高温烧结的温度高，则  $D_L/D_S$  偏小；所述第一高温烧结的温度低，则  $D_L/D_S$  偏大。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤（2）中，所述第一高温烧结的条件还包括：时间为 10-30h，烧结气氛由含氧气体提供。优选地，所述含氧气体中的氧气含量为 1-100vol%。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤（2）中，所述类团聚型正极材料过程品的

D<sub>50</sub> 为 5-15 $\mu\text{m}$ ，优选为 7-13 $\mu\text{m}$ 。

根据本发明的一些实施方式，所述镍钴锰三元前驱体的 D<sub>50</sub> 与所述类团聚型正极材料过程品的 D<sub>50</sub> 通过激光粒度仪测试得到。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤（2）中，按照化学计量比计，所述锂源的用量满足： $0.9 \leq [n(\text{Li})]/[n(\text{Ni})+n(\text{Co}^1)+n(\text{Mn})] \leq 1.1$ ，优选满足： $1.02 \leq [n(\text{Li})]/[n(\text{Ni})+n(\text{Co}^1)+n(\text{Mn})] \leq 1.06$ 。

根据本发明的一些实施方式，步骤（2）中，所述锂源可以为本领域所公知的适用于制备正极材料的锂源，对此没有特别的限制，其均能在一定程度上实现本发明的发明目的。优选地，所述锂源选自碳酸锂、氢氧化锂、氧化锂和醋酸锂中的至少一种。

根据本发明的一些实施方式，步骤（2）中，所述破碎、过筛处理可以采用本领域技术人员熟知的常规方法进行，对此没有特别的限制，只要能够得到 D<sub>50</sub> 满足上述要求的类团聚型正极材料过程品即可。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤（3）中，所述第二高温烧结的条件包括：温度为 200-1000 $^{\circ}\text{C}$ ，时间为 5-20h，烧结气氛由含氧气体提供。优选地，所述含氧气体中的氧气含量为 1-100vol%。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤（3）中，所述第二钴源选自氧化钴、氢氧化钴、羟基氧化钴、氟化钴、氢氧化亚钴、四氧化三钴、碳酸钴和醋酸钴中的至少一种，优选为氧化钴、氢氧化钴、四氧化三钴、羟基氧化钴和氢氧化亚钴中的至少一种。采用上述优选实施方式有利于实现均匀包覆并控制表面残碱。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤（3）中，按照化学计量比计，所述第二钴源的用量满足： $0.005 \leq [n(\text{Co}^2)]/[n(\text{Ni})+n(\text{Co}^1)+n(\text{Mn})] \leq 0.1$ ，优选满足： $0.01 \leq [n(\text{Co}^2)]/[n(\text{Ni})+n(\text{Co}^1)+n(\text{Mn})] \leq 0.06$ 。

根据本发明的一些实施方式，所述第一钴源与所述第二钴源的用量使得所述类团聚型多元正极材料中的 Co 的总含量满足： $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn}) = x:y:z$ ，其中， $n(\text{Co}) = n(\text{Co}^1)+n(\text{Co}^2)$ ， $x$ 、 $y$ 、 $z$  的取值可参照上文进行定义和选用，在此不再赘述。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤（3）中，所述类团聚型多元正极材料的 D<sub>50</sub> 为 5-15 $\mu\text{m}$ ，优选为 7-13 $\mu\text{m}$ 。

根据本发明的一些实施方式，步骤（3）中，所述破碎、过筛处理可以采用本领域技术人员熟知的常规方法进行，对此没有特别的限制，只要能够得到 D<sub>50</sub> 满足上述要求的类团聚型多

元正极材料即可。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤（1）中所述混合的原料还包括添加剂。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤（2）中所述混合的原料还包括掺杂剂。

根据本发明的一些实施方式，优选地，步骤（3）中所述混合的原料还包括包覆剂。

根据本发明的一些实施方式，所述添加剂、所述掺杂剂和所述包覆剂相同或不同，各自独立地选自含有 M 的化合物，优选地，选自含有 M 的氧化物、氟化物、氢氧化物、羟基氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐和醋酸盐中的至少一种。

根据本发明的一些实施方式，优选地，所述掺杂剂选自 MgO、WO<sub>3</sub>、TiO<sub>2</sub>、Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 和 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的至少一种。

根据本发明的一些实施方式，优选地，所述包覆剂选自 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub> 和 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 中的至少一种。

根据本发明的一些实施方式，优选地，所述添加剂的用量满足：以 M 元素计的所述添加剂占 Ni、Co、Mn 总摩尔量的摩尔分数为 0.01%-3%。

根据本发明的一些实施方式，优选地，所述掺杂剂的用量满足：以 M 元素计的所述掺杂剂占 Ni、Co、Mn 总摩尔量的摩尔分数为 0.01%-3%。

根据本发明的一些实施方式，优选地，所述包覆剂的用量满足：以 M 元素计的所述包覆剂占 Ni、Co、Mn 总摩尔量的摩尔分数为 0.01%-3%。

根据本发明的一些实施方式，所述添加剂、所述掺杂剂和所述包覆剂的总用量使得得到的多元正极材料中，n(Ni): n(Co): n(Mn): n(M) = x: y: z: b，其中，x、y、z、b 的取值可参照上文进行定义和选用，在此不再赘述。

根据本发明的一些实施方式，所述制备方法制得的类团聚型多元正极材料具有式 I 所示的结构：



式 I 中， $0.9 \leq a \leq 1.1$ ， $0.5 \leq x < 1$ ， $0 < y < 0.5$ ， $0 < z < 0.5$ ， $0 \leq b < 0.05$ ；M 为 V、Ta、Cr、La、Al、Ce、Er、Ho、Y、Mg、Sr、Ba、Ra、Zr、Fe、Ca、Zn、B、W、Nb、Cd、Pb、Si、Mo、Cu、Sr 和 Ti 中的至少一种；

所述多元正极材料为由一次颗粒团聚而成的二次颗粒；其中，所述一次颗粒为球形或类球形；所述一次颗粒的平均颗粒大小  $D_s$  为 0.9-2.4 $\mu\text{m}$ ；所述二次颗粒的平均颗粒大小  $D_L$  为 5-15 $\mu\text{m}$ ；且  $D_L/D_s$  的取值范围为 5-16。

本发明第三方面提供一种由第二方面所述的制备方法制得的类团聚型多元正极材料。

本发明第四方面提供第一方面或第三方面所述的类团聚型多元正极材料，或者第二方面所述的制备方法在锂离子电池中的应用。

本发明第五方面提供一种锂离子电池，所述锂离子电池含有第一方面或第三方面所述的类团聚型多元正极材料。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实施例和对比例中，在没有特别说明的情况下，所有原料均为市售品。

在没有特别说明的情况下，室温是指  $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 。

以下实施例和对比例中，相关参数通过以下方法测试得到：

(1) 形貌测试：通过日本日立 HITACHI 公司的 S-4800 型号的扫描电子显微镜测试得到的；

(2) BET 测试：通过 Micromeritics 公司的 Tristar 3020 型号的比表面仪测试得到的；

(3) XRD 测试：通过日本理学公司的 Smart Lab 9KW 型号的 X 射线衍射仪测试得到的；

(4)  $D_{50}$  粒度测试：通过 Marvern 公司的 Hydro 2000mu 型号的激光粒度仪测试得到的；

(5) 电化学性能测试：

以下实施例和对比例中，多元正极材料的电化学性能采用 2025 型扣式电池进行测试。

2025 型扣式电池的制备过程具体如下：

极片制备：将多元正极材料、乙炔黑和聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按照 95: 3: 2 的质量比与适量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 充分混合形成均匀的浆料，将浆料涂覆在铝箔上于  $120^\circ\text{C}$  干燥 12 h 后，使用 100 MPa 的压力将其冲压成型，制成直径为 12 mm、厚度为  $120 \mu\text{m}$  的正极极片，其中，所述多元正极材料的负载量为  $15\text{-}16 \text{ mg/cm}^2$ 。

电池组装：在水含量与氧含量均小于 5 ppm 的充有氩气的气手套箱内，将正极极片、隔膜、负极极片以及电解液组装成 2025 型扣式电池后，静置 6h。其中，负极极片使用直径为 17 mm、厚度为 1 mm 的金属锂片；隔膜使用厚度为  $25 \mu\text{m}$  的聚乙烯多孔膜 (Celgard 2325)；电解液为含  $1 \text{ mol/L LiPF}_6$  的碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的等量混合液。

电化学性能测试：

以下实施例和对比例中，采用深圳新威尔电池测试系统对 2025 型扣式电池进行电化学性能测试，0.1C 的充放电电流密度为  $200 \text{ mA/g}$ 。

控制充放电电压区间为 3.0-4.3 V，在室温下，将扣式电池在 0.1C 下进行充放电测试，评

估多元正极材料的首次充放电比容量和首次充放电效率。

循环性能测试：控制充放电电压区间为 3.0-4.3 V，在恒温 45℃下，将扣式电池在 0.1C 下充放电循环 2 次，然后在 1C 下充放电循环 80 次，评估多元正极材料的高温容量保持率。

倍率性能测试：控制充放电电压区间为 3.0-4.3 V，在室温下，将扣式电池在 0.1C 下充放电循环 2 次，然后在 0.2C、0.33C、0.5C 和 1C 下分别充放电循环 1 次，以 0.1C 首次放电比容量与 1C 放电比容量的比值评估多元正极材料的倍率性能。其中，0.1C 首次放电比容量为扣式电池第 1 周循环的放电比容量，1C 放电比容量为扣式电池第 6 周循环的放电比容量。

### 实施例 1

(1) 将镍源、第一钴源、锰源、络合剂和沉淀剂混合进行共沉淀反应，得到浆料；再将浆料依次进行陈化、压滤、洗涤、干燥，得到镍钴锰三元前驱体；其中：

镍源为硫酸镍；第一钴源为硫酸钴；锰源为硫酸锰；络合剂以络合剂水溶液的形式提供，其为质量分数为 25% 的氨水；沉淀剂以沉淀剂水溶液的形式提供，其为 8mol/L 的 NaOH 水溶液；

混合的步骤具体为：在氮气的保护下，将含有上述镍源、第一钴源、锰源的水溶液、络合剂水溶液和沉淀剂水溶液以并流的方式通入反应釜中，其中，Ni: Co<sup>1</sup>: Mn 的摩尔比见表 1；

共沉淀反应的条件包括：温度为 60℃，时间为 20h，转速为 800rpm；共沉淀反应的 pH 值见表 1；

得到的镍钴锰三元前驱体的化学式组成、BET 和 D<sub>50</sub> 见表 2。

(2) 将镍钴锰三元前驱体与锂源和掺杂剂混合进行第一高温烧结，并依次进行破碎、过筛处理，得到类团聚型正极材料过程品；其中：

锂源为氢氧化锂；掺杂剂的种类和各原料的用量摩尔比见表 1；

第一高温烧结的条件包括：时间为 18h，烧结气氛由氧气提供；第一高温烧结的温度见表 1；进行破碎、过筛处理前，将第一高温烧结的产物自然冷却至室温；

得到的类团聚型正极材料过程品的化学式组成和 D<sub>50</sub> 见表 2。

(3) 将类团聚型正极材料过程品与第二钴源混合进行第二高温烧结，并依次进行破碎、过筛处理，得到类团聚型多元正极材料；其中：

第二钴源的种类和各原料的用量摩尔比见表 1；

第二高温烧结的条件包括：温度为 720℃，时间为 10h，烧结气氛由氧气提供；进行破碎、

过筛处理前，将第二高温烧结的产物自然冷却至室温；

得到的类团聚型多元正极材料的化学式组成和  $D_{50}$  见表 2。

#### 实施例 2-5

按照实施例 1 的方法，不同的是，采用的原料和工艺参数不同，具体如表 1 所示，其余均与实施例 1 相同，制备得到类团聚型多元正极材料。其中，各产物的化学式组成和特性参数测试数据见表 2。

#### 对比例 1

按照实施例 1 的方法，不同的是，步骤（1）中，共沉淀反应的 pH 值为 11.2；步骤（2）中，第一高温烧结的温度为 790℃；其余均与实施例 1 相同，制备得到正极材料。其中，各产物的化学式组成和特性参数测试数据见表 2。

#### 对比例 2

按照实施例 1 的方法，不同的是，步骤（1）中，共沉淀反应的 pH 值为 13.2；步骤（2）中，第一高温烧结的温度为 970℃；其余均与实施例 1 相同，制备得到正极材料。其中，各产物的化学式组成和特性参数测试数据见表 2。

#### 对比例 3

按照实施例 1 的方法，不同的是，不进行步骤（3）；其余均与实施例 1 相同，直接将类团聚型正极材料过程品作为正极材料。其中，各产物的化学式组成和特性参数测试数据见表 2。

表 1

项目	实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
Ni: Co <sup>1</sup> : Mn	80:10:10	80:10:10	80:10:10	80:10:10	95:3:2
共沉淀反应 pH 值	12.3	11.5	12.9	12.3	11.8
Li/(Ni+Co <sup>1</sup> +Mn)	1.05	1.05	1.05	1.04	1.06
掺杂剂种类	MgO	WO <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
掺杂剂用量	Mg/(Ni+Co <sup>1</sup> +Mn) = 0.001:1	W/(Ni+Co <sup>1</sup> +Mn) = 0.0005:1	Ti/(Ni+Co <sup>1</sup> +Mn) = 0.002:1	Nb/(Ni+Co <sup>1</sup> +Mn) = 0.003:1	Al/(Ni+Co <sup>1</sup> +Mn) = 0.0015:1
第一高温烧结温度	880℃	850℃	920℃	880℃	840℃

第二钴源种类	氢氧化钴	四氧化三钴	氧化钴	氢氧化钴	氢氧化亚钴
Co <sup>2+</sup> /(Ni+Co <sup>1+</sup> +Mn)	0.03	0.03	0.03	0.005	0.04
包覆剂种类	/	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
包覆剂用量	/	V/(Ni+Co <sup>1+</sup> +Mn) )=0.0001:1	La/(Ni+Co <sup>1+</sup> +Mn) )=0.0003:1	Si/(Ni+Co <sup>1+</sup> +Mn) )=0.002:1	B/(Ni+Co <sup>1+</sup> +Mn) )=0.001:1
第二高温烧结温度	720	700	740	720	680

注：各元素的比例以摩尔比计

## 测试例

### (1) 形貌测试

本发明测试了上述实施例和对比例制备得到的正极材料的扫描电子显微镜 (SEM) 图像，其中，图 1 是本发明实施例 1 制得的类团聚型多元正极材料的 SEM 图；图 2 是本发明对比例 1 制得的正极材料的 SEM 图；图 3 是本发明对比例 2 制得的正极材料的 SEM 图。从图中可以看出实施例 1 得到的正极材料中的一次颗粒较团聚型对比例 1 大，较单晶型对比例 2 小，实施例 1 得到的正极材料中的一次颗粒间缝隙较大，二次颗粒为圆润球形。

### (2) 物性测试

本发明测试了上述实施例和对比例制备得到的正极材料的 D<sub>50</sub>、BET、XRD (半峰宽 FWHM<sub>(104)</sub>)、一次颗粒的平均颗粒大小 D<sub>S</sub> 和二次颗粒的平均颗粒大小 D<sub>L</sub>，具体测试结果如表 2 所示。

表 2

项目		实施例 1	对比例 1	对比例 2	对比例 3
前驱体*	化学式组成	Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> (OH) <sub>2</sub>	Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> (OH) <sub>2</sub>	Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> (OH) <sub>2</sub>	Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> (OH) <sub>2</sub>
	BET/(m <sup>2</sup> /g)	10.1	7.5	14.5	10.1
	D <sub>50</sub> (μm)	10.2	10.2	10.2	10.2
过程品**	化学式组成	Li <sub>1.05</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.05</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.05</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.05</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>
	D <sub>50</sub> (μm)	10	10.1	9.9	10
正极材料***	化学式组成	Li <sub>1.05</sub> Ni <sub>0.77</sub> Co <sub>0.13</sub> Mn <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.05</sub> Ni <sub>0.77</sub> Co <sub>0.13</sub> Mn <sub>0.10</sub> Mg <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.05</sub> Ni <sub>0.77</sub> Co <sub>0.13</sub> Mn <sub>0.10</sub> Mg <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>	Li <sub>1.05</sub> Ni <sub>0.8</sub> Co <sub>0.1</sub> Mn <sub>0.1</sub> Mg <sub>0.001</sub> O <sub>2</sub>
	BET/(m <sup>2</sup> /g)	0.23	0.17	0.19	0.19

	$D_{50}/(\mu\text{m})$	10.1	10.1	6.4	10
	$\text{FWHM}_{(104)}$	0.212	0.244	0.197	0.211
	$D_s/(\mu\text{m})$	1.32	0.36	4.42	1.32
	$D_l/(\mu\text{m})$	10.3	10.2	/	10.3
	$D_l/D_s$	7.8	28.3	/	7.8

注：前驱体\*即为镍钴锰三元前驱体；过程品\*\*即为类团聚型正极材料过程品；正极材料\*\*\*即为实施例制得的类团聚型多元正极材料或对比例制得的正极材料。

表 2 (续)

项目		实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5
前驱体*	化学式组成	$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{O}\text{H})_2$	$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{O}\text{H})_2$	$\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{O}\text{H})_2$	$\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.03}\text{Mn}_{0.02}(\text{O}\text{H})_2$
	BET/(m <sup>2</sup> /g)	8.2	13.2	10.1	9.6
	$D_{50}/(\mu\text{m})$	10.2	10.2	10.2	10.1
过程品**	化学式组成	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{W}_{0.0005}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.002}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{0.003}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Al}_{0.0015}\text{O}_2$
	$D_{50}/(\mu\text{m})$	9.9	10.1	10	9.9
正极材料***	化学式组成	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.1}\text{W}_{0.0005}\text{V}_{0.0001}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.77}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.1}\text{Ti}_{0.002}\text{La}_{0.0003}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.795}\text{Co}_{0.105}\text{Mn}_{0.1}\text{Nb}_{0.003}\text{Si}_{0.002}\text{O}_2$	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.91}\text{Co}_{0.07}\text{Mn}_{0.02}\text{Al}_{0.0015}\text{B}_{0.001}\text{O}_2$
	BET/(m <sup>2</sup> /g)	0.17	0.26	0.22	0.24
	$D_{50}/(\mu\text{m})$	10	10.2	10	10
	$\text{FWHM}_{(104)}$	0.224	0.202	0.212	0.213
	$D_s/(\mu\text{m})$	0.91	2.02	1.32	1.45
	$D_l/(\mu\text{m})$	10.2	10.5	10.1	10.3
	$D_l/D_s$	11.2	5.2	7.7	7.1

注：前驱体\*即为镍钴锰三元前驱体；过程品\*\*即为类团聚型正极材料过程品；正极材料\*\*\*即为类团聚型多元正极材料。

通过表 1 和表 2 的结果可以看出，类团聚型多元正极材料的制备过程中，升高一次烧结温度，正极材料的  $\text{FWHM}_{(104)}$  变小，温度升高一次颗粒的平均尺寸增大，当一次颗粒长到一定尺寸时会彼此分离，成为独立的颗粒。

对比例 1 的正极材料的  $D_L/D_S$  较大，为团聚型材料，对比例 2 为单晶型材料，本发明的类团聚型多元正极材料的  $FWHM_{(104)}$  在单晶型材料与团聚型材料之间，接近单晶型材料。

### (3) 组成测试

本发明测试了上述实施例和对比例制备得到的正极材料的一次颗粒的中心，一次颗粒的晶界及二次颗粒的表面的 Ni、Co、Mn 组成，从而得到 Co 含量差异，具体测试结果如表 3 所示。其中，Ni、Co、Mn 组成为多点测试的平均结果。

表 3 (Ni、Co、Mn 的总含量以 100 摩尔%计)

正极材料	一次颗粒的中心			一次颗粒的晶界			二次颗粒的表面			K2-K1	K3-K1
	Ni	Co(K1)	Mn	Ni	Co(K2)	Mn	Ni	Co(K3)	Mn		
以摩尔%计	Ni	Co(K1)	Mn	Ni	Co(K2)	Mn	Ni	Co(K3)	Mn	/	/
实施例 1	80	10	10	78.9	11.5	9.6	74.8	15.9	9.3	1.5	5.9
实施例 2	80	10	10	79.4	10.8	9.8	74.2	17.1	8.7	0.8	7.1
实施例 3	80	10	10	78.3	12.3	9.4	76.2	14.3	9.5	2.3	4.3
实施例 4	80	10	10	79.6	10.5	9.9	78.8	11.7	9.5	0.5	1.7
实施例 5	95	3	2	93.7	4.6	1.7	89.4	8.1	2.5	1.6	5.1
对比例 1	80	10	10	79.8	10.2	10	72.2	18.5	9.3	0.2	8.5
对比例 2	80	10	10	/	/	/	72.3	18.6	9.1	/	8.6
对比例 3	80	10	10	/	/	/	/	/	/	/	/

通过表 3 可以看出，正极材料中的一次颗粒大，则一次颗粒间的晶界较大，进入晶界的 Co 较多，一次颗粒小，则 Co 不易进入晶界，大多包覆在材料二次颗粒表面。

### (4) 电化学性能测试

本发明测试了上述实施例和对比例制备得到的正极材料的电化学性能，包括 0.1C 首次放电比容量、1C 放电比容量、倍率性能以及循环性能，具体测试结果如表 4 所示；其中，1C 倍率下的放电比容量的测试温度为 25°C。

表 4

项目	首次放电比容量	放电比容量	倍率性能	容量保持率
单位	0.1C / mAh/g	1.0C / mAh/g	1.0C/0.1C	45°C循环 80 次/%

实施例 1	202.1	187.3	0.927	95.4
实施例 2	202.5	187.2	0.924	94.3
实施例 3	201.5	185.7	0.922	96.1
实施例 4	203.2	186.2	0.916	93.6
实施例 5	218.5	201.8	0.924	91.1
对比例 1	201.1	184.3	0.916	89.2
对比例 2	196.8	179.5	0.912	94.6
对比例 3	200.2	181.4	0.906	89.1

通过表 4 可以看出，实施例 2 比实施例 1 的烧结温度低，一次颗粒小，晶界 Co 较实施例 1 少，外部 Co 较多，材料循环较差；

实施例 3 比实施例 1 烧结温度高，一次颗粒大，晶界 Co 较实施例 1 多，外部 Co 较少，材料容量倍率略差；

实施例 4 比实施例 1 包覆 Co 少，晶界及表面 Co 较少，材料倍率差，循环差；

对比例 1 为团聚型材料，一次颗粒小，结构紧密，Co 不能够延晶界进入到二次颗粒内部，晶界 Co 很少，材料容量倍率差，循环差；

对比例 2 为单晶型材料，一次颗粒大，一次颗粒彼此分离独立，Co 富集在材料表面，材料容量倍率差；

对比例 3 没有包覆 Co，材料倍率差，循环差。

以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

## 权利要求书

1、一种类团聚型多元正极材料，其特征在于，所述多元正极材料具有式 I 所示的结构：



式 I 中， $0.9 \leq a \leq 1.1$ ， $0.5 \leq x < 1$ ， $0 < y < 0.5$ ， $0 < z < 0.5$ ， $0 \leq b < 0.05$ ；M 为 V、Ta、Cr、La、Al、Ce、Er、Ho、Y、Mg、Sr、Ba、Ra、Zr、Fe、Ca、Zn、B、W、Nb、Cd、Pb、Si、Mo、Cu、Sr 和 Ti 中的至少一种；

所述多元正极材料为由一次颗粒团聚而成的二次颗粒；其中，所述一次颗粒为球形或类球形；所述一次颗粒的平均颗粒大小  $D_S$  为  $0.9-2.4\mu\text{m}$ ；所述二次颗粒的平均颗粒大小  $D_L$  为  $5-15\mu\text{m}$ ；且  $D_L/D_S$  的取值范围为 5-16。

2、根据权利要求 1 所述的类团聚型多元正极材料，所述一次颗粒的晶界和所述二次颗粒的表面富含 Co，且定义所述一次颗粒的中心的 Co 摩尔含量为  $K_1$ ，所述一次颗粒的晶界的 Co 摩尔含量为  $K_2$ ，所述二次颗粒的表面的 Co 摩尔含量为  $K_3$ ，其中， $K_2-K_1 \geq 0.5\%$ ，优选地， $K_2-K_1 \geq 1\%$ ； $K_3-K_1 \geq 1.5\%$ ，优选地， $K_3-K_1 \geq 3\%$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的类团聚型多元正极材料，其中，式 I 中， $1 \leq a \leq 1.1$ ， $0.0005 \leq b \leq 0.01$ ；和/或，M 为 Mg、W、V、Ti、La、Nb、Si、Al 和 B 中的至少一种；和/或，所述一次颗粒的平均颗粒大小  $D_S$  为  $1.2-1.8\mu\text{m}$ ；和/或，所述二次颗粒的平均颗粒大小  $D_L$  为  $7-13\mu\text{m}$ ；和/或， $D_L/D_S$  的取值范围为 7-12。

4、根据权利要求 1 或 2 所述的类团聚型多元正极材料，其中，所述类团聚型多元正极材料的 BET 比表面积为  $0.1-0.4\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为  $0.2-0.3\text{m}^2/\text{g}$ ；

和/或，所述类团聚型多元正极材料 XRD 测试（104）特征峰的半峰宽  $\text{FWHM}_{(104)}$  的取值范围为  $0.19-0.23$ ，优选为  $0.2-0.22$ ；

和/或，所述类团聚型多元正极材料的  $D_{50}$  为  $5-15\mu\text{m}$ ，优选为  $7-13\mu\text{m}$ 。

5、一种类团聚型多元正极材料的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括：

(1) 将镍源、第一钴源、锰源、络合剂和沉淀剂混合进行共沉淀反应，得到浆料；然后将所述浆料依次进行陈化、压滤、洗涤、干燥，得到镍钴锰三元前驱体；

(2) 将所述镍钴锰三元前驱体与锂源混合进行第一高温烧结，并依次进行破碎、过筛处理，得到类团聚型正极材料过程品；

(3) 将所述类团聚型正极材料过程品与第二钴源混合进行第二高温烧结，并依次进行破碎、过筛处理，得到类团聚型多元正极材料。

6、根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，步骤(1)中，所述共沉淀反应的 pH 值为 10-13；

和/或，所述共沉淀反应的温度为 40-80°C，时间为 5-40h，转速为 300-900rpm；

和/或，所述镍钴锰三元前驱体的 BET 比表面积为 7-14m<sup>2</sup>/g；

和/或，所述镍钴锰三元前驱体的 D<sub>50</sub> 为 5-15μm，优选为 7-13μm。

7、根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，步骤(2)中，定义所述第一高温烧结的温度为 T，且 T 的取值范围满足式 II：

$$\frac{1700}{\lg(C_{Ni} * 100)} + 50 * \lg D_L - 100 \leq T \leq \frac{1700}{\lg(C_{Ni} * 100)} + 50 * \lg D_L \quad \text{式 II；}$$

优选 T 的取值范围满足式 III：

$$\frac{1700}{\lg(C_{Ni} * 100)} + 25 * \lg D_L - 50 \leq T \leq \frac{1700}{\lg(C_{Ni} * 100)} + 25 * \lg D_L \quad \text{式 III；}$$

其中，C<sub>Ni</sub>为由所述镍源、所述第一钴源和所述锰源组成的混合物中镍元素的摩尔百分比；

和/或，所述第一高温烧结的时间为 10-30h，烧结气氛由含氧气体提供；

和/或，所述类团聚型正极材料过程品的 D<sub>50</sub> 为 5-15μm，优选为 7-13μm；

和/或，按照化学计量比计，所述锂源的用量满足：0.9≤[n(Li)]/[n(Ni)+n(Co<sup>1</sup>)+n(Mn)]≤1.1，  
优选满足：1.02≤[n(Li)]/[n(Ni)+n(Co<sup>1</sup>)+n(Mn)]≤1.06。

8、根据权利要求 5-7 中任意一项所述的制备方法，其中，步骤(3)中，所述第二高温烧结的条件包括：温度为 200-1000°C，时间为 5-20h，烧结气氛由含氧气体提供；

和/或，所述第二钴源选自氧化钴、氢氧化钴、羟基氧化钴、氟化钴、氢氧化亚钴、四氧化三钴、碳酸钴和醋酸钴中的至少一种，优选为氧化钴、氢氧化钴、四氧化三钴、羟基氧化钴和氢氧化亚钴中的至少一种；

和/或，按照化学计量比计，所述第二钴源的用量满足：

$0.005 \leq [n(\text{Co}^{2+})]/[n(\text{Ni})+n(\text{Co}^{1+})+n(\text{Mn})] \leq 0.1$ , 优选满足:  $0.01 \leq [n(\text{Co}^{2+})]/[n(\text{Ni})+n(\text{Co}^{1+})+n(\text{Mn})] \leq 0.06$ 。

9、根据权利要求 5-8 中任意一项所述的制备方法, 其中, 步骤 (1) 中所述混合的原料还包括添加剂; 和/或, 步骤 (2) 中所述混合的原料还包括掺杂剂; 和/或, 步骤 (3) 中所述混合的原料还包括包覆剂;

其中, 所述添加剂、所述掺杂剂和所述包覆剂相同或不同, 各自独立地选自含有 M 的化合物, 优选地, 选自含有 M 的氧化物、氟化物、氢氧化物、羟基氧化物、碳酸盐、硝酸盐、硫酸盐和醋酸盐中的至少一种;

优选地, 所述掺杂剂选自  $\text{MgO}$ 、 $\text{WO}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Nb}_2\text{O}_5$  和  $\text{Al}_2\text{O}_3$  中的至少一种; 和/或, 所述包覆剂选自  $\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiO}_2$  和  $\text{B}_2\text{O}_3$  中的至少一种。

10、一种由权利要求 5-9 中任意一项所述的制备方法制得的类团聚型多元正极材料。

11、权利要求 1-4 或 10 中任意一项所述的类团聚型多元正极材料, 或者权利要求 5-9 所述的制备方法在锂离子电池中的应用。

12、一种锂离子电池, 其特征在于, 所述锂离子电池含有权利要求 1-4 或 10 中任意一项所述的类团聚型多元正极材料。

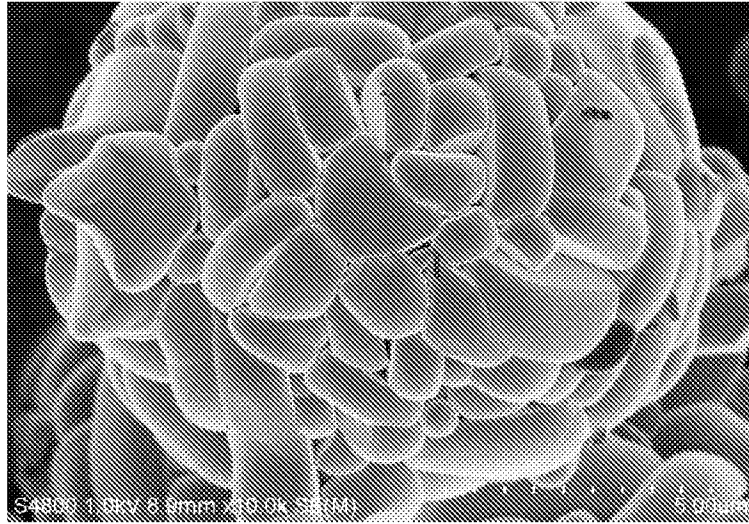


图 1

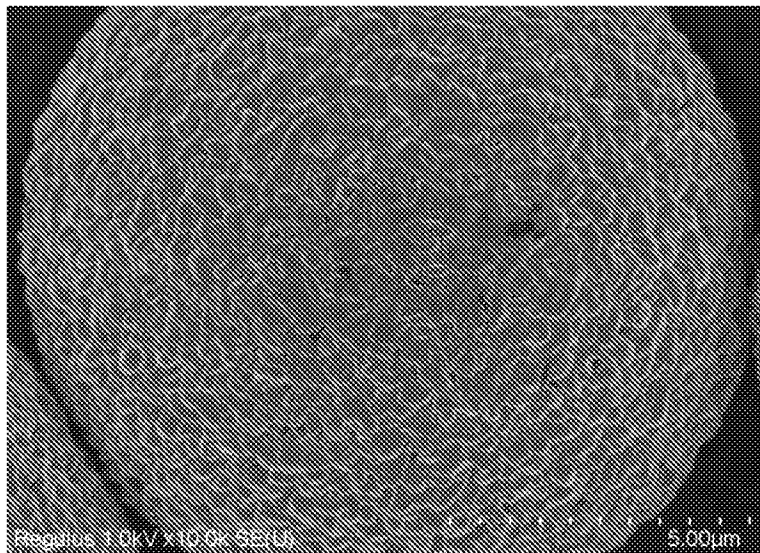


图 2

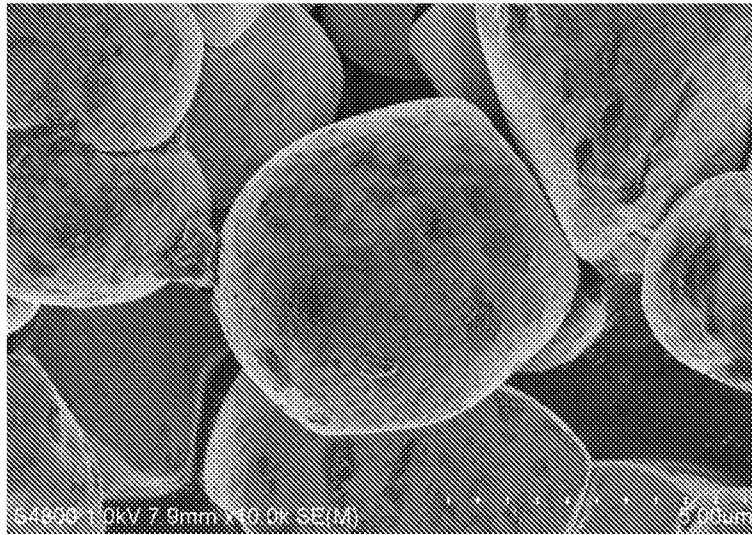


图 3

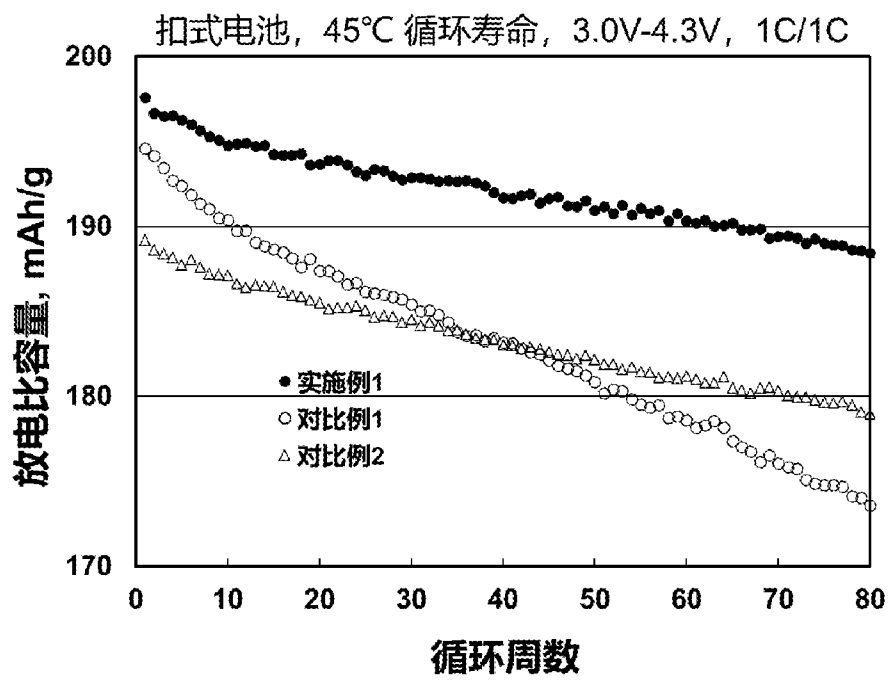


图 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/135490

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M4/525(2010.01)i; H01M4/62(2006.01)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)		
IPC: H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNABS; CNTXT; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI: 正极, 钴, 包覆, 掺杂, 一次颗粒, 二次颗粒, cathode, cobalt, coat, dope, primary particle, secondary particle		
<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 103296249 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 11 September 2013 (2013-09-11) description, paragraphs 2-72, and figure 1	1, 3-4, 11-12
Y	CN 103296249 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 11 September 2013 (2013-09-11) description, paragraphs 2-72, and figure 1	2-12
Y	CN 111370677 A (JIANGMEN KANHOO INDUSTRY CO., LTD.) 03 July 2020 (2020-07-03) description, paragraphs [0003]-[0058]	2-12
X	CN 1581543 A (BYD CO., LTD.) 16 February 2005 (2005-02-16) description, page 1, paragraph 2, and page 2, paragraph 4-page 6, paragraph 3	1, 3-4, 11-12
Y	CN 1581543 A (BYD CO., LTD.) 16 February 2005 (2005-02-16) description, page 1, paragraph 2, and page 2, paragraph 4-page 6, paragraph 3	2-12
A	CN 112750999 A (BEIJING EASPRING MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 04 May 2021 (2021-05-04) entire document	1-12
<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
17 July 2023		18 July 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		
		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2022/135490**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2008130287 A (MATSUSHITA BATTERY INDUSTRIAL CO., LTD.) 05 June 2008 (2008-06-05) entire document	1-12
-----		

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

International application No.

**PCT/CN2022/135490**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	103296249	A	11 September 2013	CN	103296249	B	29 May 2018
CN	111370677	A	03 July 2020	None			
CN	1581543	A	16 February 2005	US	2004191161	A1	30 September 2004
				CN	1538542	A	20 October 2004
				CN	1549365	A	24 November 2004
				WO	2004114452	A1	29 December 2004
				CN	1581561	A	16 February 2005
				CN	1612401	A	04 May 2005
				WO	2005043667	A1	12 May 2005
				KR	20060035631	A	26 April 2006
				EP	1683226	A1	26 July 2006
				CN	1274041	C	06 September 2006
				KR	20060096455	A	11 September 2006
				JP	2006527467	A	30 November 2006
				CN	1294665	C	10 January 2007
				JP	2007510259	A	19 April 2007
				KR	749567	B1	16 August 2007
				CN	1321477	C	13 June 2007
				CN	1331267	C	08 August 2007
				CN	100417595	C	10 September 2008
				CN	100420087	C	17 September 2008
				JP	4423290	B2	03 March 2010
				JP	4478687	B2	09 June 2010
				EP	1683226	B1	15 December 2010
				DE	602004030612	D1	27 January 2011
				CN	1500732	A	02 June 2004
				CN	1567640	A	19 January 2005
CN	112750999	A	04 May 2021	CN	112750999	B	21 June 2022
JP	2008130287	A	05 June 2008	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/135490

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>H01M4/525 (2010.01) i; H01M4/62 (2006.01) 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>IPC: 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:正极, 钴, 包覆, 掺杂, 一次颗粒, 二次颗粒, cathode, cobalt, coat, dope, primary particle, secondary particle</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 103296249 A (宁德新能源科技有限公司) 2013年9月11日 (2013 - 09 - 11) 说明书第2-72段、图1</td> <td>1、3-4、11-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103296249 A (宁德新能源科技有限公司) 2013年9月11日 (2013 - 09 - 11) 说明书第2-72段、图1</td> <td>2-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111370677 A (江门市科恒实业股份有限公司) 2020年7月3日 (2020 - 07 - 03) 说明书第3-58段</td> <td>2-12</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 1581543 A (比亚迪股份有限公司) 2005年2月16日 (2005 - 02 - 16) 说明书第1页第2段、第2页第4段-第6页第3段</td> <td>1、3-4、11-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 1581543 A (比亚迪股份有限公司) 2005年2月16日 (2005 - 02 - 16) 说明书第1页第2段、第2页第4段-第6页第3段</td> <td>2-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112750999 A (北京当升材料科技股份有限公司) 2021年5月4日 (2021 - 05 - 04) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2008130287 A (MATSUSHITA BATTERY IND CO LTD) 2008年6月5日 (2008 - 06 - 05) 全文</td> <td>1-12</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	X	CN 103296249 A (宁德新能源科技有限公司) 2013年9月11日 (2013 - 09 - 11) 说明书第2-72段、图1	1、3-4、11-12	Y	CN 103296249 A (宁德新能源科技有限公司) 2013年9月11日 (2013 - 09 - 11) 说明书第2-72段、图1	2-12	Y	CN 111370677 A (江门市科恒实业股份有限公司) 2020年7月3日 (2020 - 07 - 03) 说明书第3-58段	2-12	X	CN 1581543 A (比亚迪股份有限公司) 2005年2月16日 (2005 - 02 - 16) 说明书第1页第2段、第2页第4段-第6页第3段	1、3-4、11-12	Y	CN 1581543 A (比亚迪股份有限公司) 2005年2月16日 (2005 - 02 - 16) 说明书第1页第2段、第2页第4段-第6页第3段	2-12	A	CN 112750999 A (北京当升材料科技股份有限公司) 2021年5月4日 (2021 - 05 - 04) 全文	1-12	A	JP 2008130287 A (MATSUSHITA BATTERY IND CO LTD) 2008年6月5日 (2008 - 06 - 05) 全文	1-12
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 103296249 A (宁德新能源科技有限公司) 2013年9月11日 (2013 - 09 - 11) 说明书第2-72段、图1	1、3-4、11-12																								
Y	CN 103296249 A (宁德新能源科技有限公司) 2013年9月11日 (2013 - 09 - 11) 说明书第2-72段、图1	2-12																								
Y	CN 111370677 A (江门市科恒实业股份有限公司) 2020年7月3日 (2020 - 07 - 03) 说明书第3-58段	2-12																								
X	CN 1581543 A (比亚迪股份有限公司) 2005年2月16日 (2005 - 02 - 16) 说明书第1页第2段、第2页第4段-第6页第3段	1、3-4、11-12																								
Y	CN 1581543 A (比亚迪股份有限公司) 2005年2月16日 (2005 - 02 - 16) 说明书第1页第2段、第2页第4段-第6页第3段	2-12																								
A	CN 112750999 A (北京当升材料科技股份有限公司) 2021年5月4日 (2021 - 05 - 04) 全文	1-12																								
A	JP 2008130287 A (MATSUSHITA BATTERY IND CO LTD) 2008年6月5日 (2008 - 06 - 05) 全文	1-12																								
国际检索实际完成的日期	2023年7月17日	国际检索报告邮寄日期	2023年7月18日																							
ISA/CN的名称和邮寄地址	中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	授权官员	何姣 电话号码 (+86) 020-28958160																							

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/135490

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	103296249	A	2013年9月11日	CN	103296249	B	2018年5月29日
CN	111370677	A	2020年7月3日	无			
CN	1581543	A	2005年2月16日	US	2004191161	A1	2004年9月30日
				CN	1538542	A	2004年10月20日
				CN	1549365	A	2004年11月24日
				WO	2004114452	A1	2004年12月29日
				CN	1581561	A	2005年2月16日
				CN	1612401	A	2005年5月4日
				WO	2005043667	A1	2005年5月12日
				KR	20060035631	A	2006年4月26日
				EP	1683226	A1	2006年7月26日
				CN	1274041	C	2006年9月6日
				KR	20060096455	A	2006年9月11日
				JP	2006527467	A	2006年11月30日
				CN	1294665	C	2007年1月10日
				JP	2007510259	A	2007年4月19日
				KR	749567	B1	2007年8月16日
				CN	1321477	C	2007年6月13日
				CN	1331267	C	2007年8月8日
				CN	100417595	C	2008年9月10日
				CN	100420087	C	2008年9月17日
				JP	4423290	B2	2010年3月3日
				JP	4478687	B2	2010年6月9日
				EP	1683226	B1	2010年12月15日
				DE	602004030612	D1	2011年1月27日
				CN	1500732	A	2004年6月2日
				CN	1567640	A	2005年1月19日
CN	112750999	A	2021年5月4日	CN	112750999	B	2022年6月21日
JP	2008130287	A	2008年6月5日	无			