



(12) 发明专利申请



(10) 申请公布号 CN 117581397 A

(43) 申请公布日 2024. 02. 20

(21) 申请号 202280046067.1

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2022.05.31

H01M 4/48 (2006.01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2023.12.27

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/CN2022/096216 2022.05.31

(87) PCT国际申请的公布数据

W02023/230832 ZH 2023.12.07

(71) 申请人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇
新港路2号

(72) 发明人 张振国 王嗣慧 范敬鹏 柳娜

(74) 专利代理机构 北京励诚知识产权代理有限公司 11647

专利代理师 方贵灵

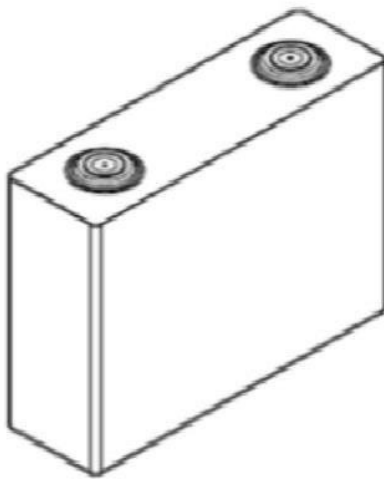
(54) 发明名称

镍锰酸锂正极活性材料及其制备方法、以及
使用其的二次电池

(57) 摘要

本申请提供了一种 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-k}$ 的正极活性材料, $-0.1 \leq x \leq 0.2, 0.4 \leq y \leq 0.6, 0 \leq z \leq 0.2$, M为Cr、Mo、Nb、Ru、P、S、Ta、W、Ti和Ti中的一种或多种, 在所述正极活性材料的半电池的首圈充电曲线中, 3.5V~4.4V的充电容量与3.5V~4.95V充电容量的比值为A, A满足 $0.04 \leq A \leq 0.3$, k与A的乘积满足 $0 \leq kA \leq 0.015$, 所述首圈充电曲线在0.1C的倍率下测得。本申请的正极活性材料兼顾高动力学性能和高化学稳定性, 对应的二次电池兼具高倍率放电能力和长期存储稳定性。

5



(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 12 月 7 日 (07.12.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/230832 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/48 (2010.01)

(21) 国际申请号:

PCT/CN2022/096216

(22) 国际申请日:

2022 年 5 月 31 日 (31.05.2022)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

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

(72) 发明人: 张振国 (**ZHANG, Zhengu**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。王嗣慧 (**WANG, Sihui**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。范敬鹏 (**FAN, Jingpeng**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。柳娜 (**LIU, Na**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京尚诚知识产权代理有限公司 (**SHANGCHENG & PARTNERS**); 中国北京市西城区平安里西大街28号光大国际中心18层1801, Beijing 100034 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

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

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

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(54) **Title:** LITHIUM NICKEL MANGANATE POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, AND PREPARATION METHOD FOR SAME AND SECONDARY BATTERY USING SAME

(54) 发明名称: 镍锰酸锂正极活性材料及其制备方法、以及使用其的二次电池

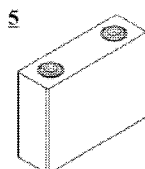


图 1

(57) **Abstract:** The present application provides a $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-k}$ positive electrode active material. $-0.1 \leq x \leq 0.2$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $0 \leq z \leq 0.2$, M is one or more of Cr, Mo, Nb, Ru, P, S, Ta, W, Ti, and Ti, the ratio of the charging capacity of 3.5-4.4 V to the charging capacity of 3.5-4.95 V in a first-cycle charging curve of a half cell of the positive electrode active material is A, A satisfies $0.04 \leq A \leq 0.3$, the product of K and A satisfies $0 \leq KA \leq 0.015$, and the first-cycle charging curve is measured at a magnification of 0.1 C. The positive electrode active material of the present application has both high dynamic performance and high chemical stability, and a corresponding secondary battery has a high rate discharge capability and long-term storage stability.

(57) 摘要: 本申请提供了一种 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-k}$ 的正极活性材料, $-0.1 \leq x \leq 0.2$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $0 \leq z \leq 0.2$, M 为 Cr、Mo、Nb、Ru、P、S、Ta、W、Ti 和 Ti 中的一种或多种, 在所述正极活性材料的半电池的首圈充电曲线中, 3.5V ~ 4.4V 的充电容量与 3.5V ~ 4.95V 充电容量的比值为 A, A 满足 $0.04 \leq A \leq 0.3$, k 与 A 的乘积满足 $0 \leq kA \leq 0.015$, 所述首圈充电曲线在 0.1C 的倍率下测得。本申请的正极活性材料兼顾高动力学性能和高化学稳定性, 对应的二次电池兼具高倍率放电能力和长期存储稳定性。

WO 2023/230832 A1

镍锰酸锂正极活性材料及其制备方法、以及使用其的二次电池

技术领域

本申请涉及一种二次电池用镍锰酸锂正极活性材料及其制备方法、以及使用了该镍锰酸锂正极活性材料的二次电池、电池模块、电池包和用电装置。

背景技术

近年来，二次电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域，使用者对其高倍率放电能力、长期存储稳定性等综合性能提出了更高的要求。

正极活性材料是制约二次电池高倍率放电能力和存储稳定性提升的关键因素，因此亟待开发出一种高动力学性能和高化学稳定性的正极活性材料。

发明内容

本申请是鉴于上述技术问题而进行的，其目的在于，提供一种高动力学性能和高化学稳定性的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料，从而能够兼顾提高使用了该镍锰酸锂正极活性材料的二次电池的高倍率放电能力以及长期存储稳定性。

为了达到上述目的，本申请的第一方面提供一种镍锰酸锂正极活性材料，其中，

所述正极活性材料组成式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-k}$ ， $-0.1 \leq x \leq 0.2$ ， $0.4 \leq y \leq 0.6$ ， $0 \leq z \leq 0.2$ ，M 为 Cr、Mo、Nb、Ru、P、S、Ta、W、Tl 和 Ti 中的一种或多种，

在所述正极活性材料的半电池的首圈充电曲线中，3.5V~4.4V 的充电容量与 3.5V~4.95V 充电容量的比值为 A，A 满足 $0.04 \leq A \leq 0.3$ ，k 与

A 的乘积满足 $0 \leq kA \leq 0.015$ ，其中，所述首圈充电曲线在 0.1C 的倍率下测得。

由此，得到的镍锰酸锂正极活性材料兼顾高动力学性能和高化学稳定性，对应的二次电池兼具高倍率放电能力和长期存储稳定性。

在任意实施实施方式中，本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料进一步满足： $0.11 \leq k+A \leq 0.18$ ，可选 $0.11 \leq k+A \leq 0.15$ 。这是由于当 A 值较大时，对应尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料中 Mn^{3+} 含量更高，易发生过渡金属锰溶出，从而降低材料的化学稳定性，因此较小的 k 值才能提升材料的化学稳定性，使材料兼具良好的动力学性能和化学稳定性，对应的二次电池兼具优良的高倍率放电能力和长期存储稳定性。

在任意实施实施方式中，本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料进一步满足： $0.07 \leq A \leq 0.15$ 。由此，得到的镍锰酸锂正极活性材料具有进一步提高的动力学性能，对应二次电池的高倍率放电能力提高。

在任意实施实施方式中，本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料进一步满足： $0 \leq k \leq 0.1$ ，可选为 $0 \leq k \leq 0.05$ ，可选为 $0 \leq k \leq 0.03$ 。由此，得到的镍锰酸锂正极活性材料具有进一步提高的化学稳定性，对应二次电池的长期存储稳定性提高。

在任意实施实施方式中，本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料进一步满足： $0 < z \leq 0.2$ ，可选为 $0.001 \leq z \leq 0.15$ 。

通过将上述 M 元素的含量控制在适量的范围的 $0 < z \leq 0.2$ ，从而更容易实现全面均匀的掺杂，从而更好地兼顾了材料的动力学性能和长期使用的稳定性。进一步可选为 $0 < z \leq 0.2$ ，可选为 $0.001 \leq z \leq 0.15$ 。

在任意实施方式中，M 进一步为选自 Nb、Ru、P、Ta 和 Tl 中的一种或两种以上。由此，可以进一步降低氧缺陷含量，提高材料化学稳定性，提高使用镍锰酸锂正极活性材料的二次电池的长期存储稳定性。

在任意实施实施方式中，本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料进一步满足：所述镍锰酸锂正极活性材料为单晶和/或类单晶的

颗粒。由此，进一步提高正极活性材料的化学稳定性，进而进一步提高使用了该正极活性材料的二次电池的长期存储性能。

在任意实施实施方式中，本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料进一步满足：所述颗粒的体积中值粒径（ D_{V50} ）满足 $1\mu\text{m} \leq D_{V50} \leq 20\mu\text{m}$ ，可选为 $2\mu\text{m} \leq D_{V50} \leq 15\mu\text{m}$ 。当晶粒越大时，其外露的表面越小，与电解液的接触面积小镍锰酸锂正极活性材料稳定性因此有所提升，但另一方面，晶粒过大会恶化其动力学性能。

在任意实施实施方式中，本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料进一步满足： $0.06 \leq (k+A)/(D_{V50}^{0.3}) \leq 0.12$ ，可选为 $0.06 \leq (k+A)/(D_{V50}^{0.3}) \leq 0.10$ ，其中 $(k+A)/(D_{V50}^{0.3})$ 单位为 $\mu\text{m}^{-0.3}$ 。通过如上述关系式平衡 k 、 A 和 D_{V50} ，更有利于兼顾尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料的二次电池的高倍率放电性能和长期存储稳定性。

在任意实施实施方式中，本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料进一步满足：基于 M 元素的总重量，沿所述正极活性材料颗粒的表层向其几何中心的径向方向，80%以上的 M 元素位于所述正极活性材料的颗粒的前 50% 体积内；可选为前 30% 体积以内。由此，通过将掺杂元素集中于表层，能够进一步提高掺杂元素对正极活性材料的表面稳定作用，进一步降低氧缺陷含量，提高材料表面稳定性，提高使用该正极活性材料的二次电池的长期存储稳定性。

本申请第二方面还提供一种镍锰酸锂正极活性材料的制备方法，包括如下步骤，

S1：提供含锂、镍、锰的化合物或混合物，可选地，所述化合物或混合物中含有 M 元素；

S2：将所述化合物或混合物在炉内气压相对于大气压为正压且氧分压占比 $> 50\%$ 的炉内气氛中，升温到 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 热处理 $5 \sim 20\text{h}$ ，得到所述正极活性材料，其中，

所述正极活性材料组成式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-k}$ ， $-0.1 \leq x \leq 0.2$ ， $0.4 \leq y \leq 0.6$ ， $0 \leq z \leq 0.2$ ， M 为 Cr 、 Mo 、 Nb 、 Ru 、 P 、 S 、 Ta 、 W 、 Tl 和 Ti 中的一种或多种，

在所述正极活性材料的半电池的首圈充电曲线中， $3.5\text{V} \sim 4.4\text{V}$ 的充

电容量与 3.5V~4.95V 充电容量的比值 $0.04 \leq A \leq 0.3$ ，且 k 与 A 的乘积 $0 \leq kA \leq 0.015$ ，其中，所述充电曲线在 0.1C 的倍率下测得。

在任意实施方式中，在所述 S2 中，所述氧分压占比为 80%~100%。

在任意实施方式中，在所述 S1 中，所述含锂、镍、锰的化合物或混合物在含氧气氛中以 800~1100°C 热处理 5~50h。

在任意实施方式中，所述含锂、镍、锰的混合物中的镍锰原材料选自 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}(\text{OH})_{4-2x-2z}$ 、 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}(\text{CO}_3)_{2-x-z}$ 、 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{2-x-z}$ 、 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-2x-2z}$ 、 $(\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z})_3\text{O}_{4-2x-2z}$ 、 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}[\text{O}(\text{OH})]_{2-x-z}$ 中的一种或两种以上， $-0.1 \leq x \leq 0.2$ ， $0.4 \leq y \leq 0.6$ ， $0 \leq z \leq 0.2$ 。

本申请上述制备方法制备的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料具有优良的动力学性能和化学稳定性。

本申请的第三方面还提供一种二次电池，其包括第一方面的镍锰酸锂正极活性材料或通过第二方面的制备方法获得的镍锰酸锂正极活性材料，该二次电池的高倍率放电能力以及长期存储稳定性显著提高。

本申请的第四方面还提供一种电池模块，其包括第三方面的二次电池。

本申请的第五方面提供一种电池包，包括本申请的第四方面的电池模块。

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

本申请的电池模组、电池包、用电装置因包括本申请的二次电池单体，故具有与本申请二次电池单体具有同样的优势。

附图说明

图 1 是本申请一个实施方式的二次电池的示意图。

图 2 是图 1 所示的本申请一个实施方式的二次电池的分解图。

图 3 是本申请一个实施方式的电池模块的示意图。

图 4 是本申请一个实施方式的电池包的示意图。

图 5 是图 4 所示的本申请一个实施方式的电池包的分解图。

图6是本申请一个实施方式的用电装置的示意图。

附图标记说明：

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

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的二次电池、电池模块、电池包和电学装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

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

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

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

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

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

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

镍锰酸锂正极活性材料，特别是尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料，是具有高电压特性的优良正极活性材料，具有重大商业价值。根据本领域技术人员当前的认知规律，现有技术的镍锰酸锂正极活性材料具有如下特点：尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料内部存在镍锰无序相 Fd3m 和镍锰有序相 P4₃32 两种空间群结构，因 Fd3m 空间群结构的无序性以及含有较多的+3 价锰元素，故当 Fd3m 结构占比较高时，尖晶石结构的锰酸锂材料的锂离子导电能力更强，进而在高倍率下的放电能力更强。但是，当 Fd3m 结构占比较高时，尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料的表面氧缺陷多。根据本领域技术人员当前的认知规律，当尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料的表面氧缺陷越多，镍锰酸锂正极活性材料与电解液之间的副反应（比如过渡金属锰溶出、消耗电解液而产气等）越显著，进而导致二次电池的长期存储性能差。也就是说，现有技术的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料始终无法兼顾高动力学性能和高化学稳定性。

基于此，本申请通过合理调控制备工艺，开发出一种高动力学性能和高化学稳定性的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料，使使用该

正极活性材料的二次电池兼具高倍率放电能力和长期存储稳定性性能。

【正极活性材料】

基于此，本申请实施方式的第一方面提出一种镍锰酸锂正极活性材料，所述正极活性材料组成式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4+k}$ ， $-0.1 \leq x \leq 0.2$ ， $0.4 \leq y \leq 0.6$ ， $0 \leq z \leq 0.2$ ，M 为 Cr、Mo、Nb、Ru、P、S、Ta、W、Tl 和 Ti 中的一种或多种，

在所述正极活性材料的半电池的首圈充电曲线中，3.5V~4.4V 的充电容量与 3.5V~4.95V 充电容量的比值为 A，A 满足 $0.04 \leq A \leq 0.3$ ，k 与 A 的乘积满足 $0 \leq kA \leq 0.015$ ，其中，所述首圈充电曲线在 0.1C 的倍率下测得。

如前所述，尖晶石结构的锰酸锂材料中 Fd3m 结构占比较高时，尖晶石结构的锰酸锂材料在高倍率下的放电能力更强，本申请第一方面所述的尖晶石结构的锰酸锂材料中将 Fd3m 结构的占比显著提高，由此显著提高尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料的锂离子导电能力，显著提高尖晶石结构的锰酸锂正极活性材料的动力学性能，从而显著提高由所述尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料制备的二次电池的高倍率放电能力。

本申请中，发明人创造性地发现，Fd3m 结构在镍锰酸锂正极活性材料中的占比能够用 A 来表示。所述 A 的测定方法如下：在所述正极活性材料的半电池的首圈充电曲线中，3.5V~4.4V 的充电容量与 3.5V~4.95V 充电容量的比值，其中，在测试首圈充电曲线时，首先以锂作为负极，以本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料作为正极制备成扣式半电池，然后以 0.1C 的倍率充电至 4.95V 电压，进而得到首圈充电曲线。利用得到的首圈充电曲线，计算 3.5V~4.4V 的充电容量以及 3.5V~4.95V 充电容量，A 的值即为 3.5V~4.4V 的充电容量占 3.5V~4.95V 的充电容量的比值。

A 的值能够表征 Fd3m 结构在镍锰酸锂正极活性材料中的占比进一步原因如下：在 Fd3m 结构中，因含有较多 Mn^{3+} ，故在充电过程中除发生所有镍锰酸锂正极材料均可能发生的 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{4+}$ 的价态变化之外，还会发生 Fd3m 结构镍锰酸锂中独有的 $\text{Mn}^{3+}/\text{Mn}^{4+}$ 的价态变化，

这种元素价态之间的变化使得充电曲线中在 3.5V~4.4V 范围内出现电压平台, 因此所述电压平台对应的充电容量与 3.5V~4.95V 对应的充电容量的比值 A 能够表征 Fd3m 结构在镍锰酸锂正极活性材料中的占比。

进一步地, 本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料的 A 值满足 $0.04 \leq A \leq 0.3$ 。当 A 满足 $0.04 \leq A \leq 0.3$ 时, 尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料几乎全为 Fd3m 结构, 尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料中 Fd3m 结构占比提高, 尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料具有显著提高的动力学性能, 由所述尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料制备的二次电池的高倍率放电能力得到显著提升。

本申请的正极活性材料具有 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-k}$, $-0.1 \leq x \leq 0.2$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $0 \leq z \leq 0.2$ 的组成式。在所述组成式中, “1+x”表示锂原子在所述组成式中的摩尔数, “y”表示镍原子在所述组成式中的摩尔数, “z”代表 M 原子在所述组成式中的摩尔数。“4-k”表示氧原子在所述组成式中的摩尔数。

其中, “k”表示在具有所述组成式的尖晶石结构的镍锰酸锂中的表面氧缺陷的量化指标, 也即, k 的大小能够表征本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料的化学稳定性, 进一步地, 能够影响由所述尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料制备的二次电池的长期存储稳定性。

进一步地, 本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料的 k 值满足以下条件: k 与 A 的乘积满足 $0 \leq kA \leq 0.015$ 。k 与 A 的乘积 kA 能够综合表征尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料在化学稳定性和动力学性能的综合性能, 具体地, 当 A 较大时, 说明尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料中 Fd3m 结构占比高, 动力学性能好, 但是此时若 k 值过大, 则对应尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料的表面氧缺陷多, 材料的化学稳定性差, 无法综合兼顾材料动力学性能和化学稳定性。经过大量实验, 当晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料满足 $0 \leq kA \leq 0.015$ 关系时, 尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料综合性能优良, 兼具良好的动力学性能和化学稳定性, 由此制备的二次电池具有极佳的高倍率放电性能和长期存储稳定性。

在一些实施方式中, 本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材

料进一步满足： $0.11 \leq k+A \leq 0.18$ ，可选 $0.11 \leq k+A \leq 0.15$ 。这是由于当 A 值较大时，对应尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料中 Mn^{3+} 含量更高，易发生过渡金属锰溶出，从而降低材料的化学稳定性，因此较小的 k 值才能提升材料的化学稳定性，使材料兼具良好的动力学性能和化学稳定性，对应的二次电池兼具优良的高倍率放电能力和长期存储稳定性。

在一些实施方式中，本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料进一步满足： $0 \leq k \leq 0.1$ ，可选为 $0 \leq k \leq 0.05$ ，可选为 $0 \leq k \leq 0.03$ 。k 值越小，尖晶石锰酸锂的表面氧缺陷越少，通过减少氧缺陷，从而可以显著提高材料的化学稳定性，减缓正极材料与电解液间的副反应，减缓 Mn 溶出和电解液消耗，提高二次电池的长期存储稳定性。

在一些实施方式中，当 z 不为 0 时，尖晶石结构的锰酸锂材料中包含掺杂元素 M，掺杂元素 M 可与氧形成强键，不仅有利于合成低氧缺陷 Fd3m 结构，而且能够进一步提高材料的结构稳定性，从而在兼顾高动力学性能的同时，更好地提升了二次电池长期使用的稳定性。

进一步地，通过将上述 M 元素的含量控制在适量的范围的 $0 < z \leq 0.2$ ，从而更容易实现全面均匀的掺杂，从而更好地兼顾了材料的动力学性能和长期使用的稳定性。进一步可选为 $0.001 \leq z \leq 0.15$ 。

在一些实施方式中，M 进一步选自 Nb、Ru、P、Ta 和 Tl 中的一种或两种以上。由此，可以进一步降低氧缺陷含量，提高材料表面稳定性，提高使用镍锰酸锂正极活性材料的二次电池的长期存储稳定性。

在一些实施方式中，本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料进一步满足： $0.07 \leq A \leq 0.15$ 。

随着 A 的增大，尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料中具有更高占比的 Fd3m 结构，材料的动力学性能提高，从而提高了二次电池的高倍率充放电能力。但是当 A 过大，尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料 Fd3m 结构占比过高，导致使用该正极活性材料的二次电池的总能量密度降低。

在一些实施方式中，镍锰酸锂正极活性材料为单晶和/或类单晶的颗粒。“类单晶”是指由几个至十几个晶粒形成类团聚体形貌的黏连结

构的材料，这种类单晶形貌的材料具有易于合成，减少二次球颗粒的晶界等优势。

由于多晶的颗粒内部存在大量晶界，晶界处受力后容易开裂，从而暴露不稳定的表面，加剧与电解液的副反应，导致性能恶化，所以单晶或类单晶的镍锰酸锂材料能够有效避免或减少这些问题，从而进一步提高正极活性材料的表面稳定性，进而进一步提高使用了该正极活性材料的二次电池的长期存储性能。

在一些实施方式中，从更容易兼顾较低的 k 值和较高的 A 值的观点出发，尖晶石结构的镍锰酸锂材料颗粒的体积中值粒径 (D_{V50}) 满足 $1\mu\text{m} \leq D_{V50} \leq 20\mu\text{m}$ ，可选为 $2\mu\text{m} \leq D_{V50} \leq 15\mu\text{m}$ 。当晶粒越大时，其外露的表面越小，与电解液的接触面积小镍锰酸锂正极活性材料稳定性因此有所提升，但另一方面，晶粒过大会恶化其动力学性能。

在一些实施方式中，本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料进一步满足 $0.06 \leq (k+A)/(D_{V50}^{0.3}) \leq 0.12$ ，可选为 $0.06 \leq (k+A)/(D_{V50}^{0.3}) \leq 0.10$ ，其中 $(k+A)/(D_{V50}^{0.3})$ 单位为 $\mu\text{m}^{-0.3}$ 。当晶粒越大时，其外露的表面越小，与电解液的接触面积小镍锰酸锂正极活性材料稳定性因此有所提升；但另一方面，晶粒过大会恶化其动力学性能，因此尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料需更高占比的 Fd3m 结构；此外，若在颗粒内部（非表层）存在少量的对离子传递有促进作用的氧缺陷（体现为 k 值增大）也会对整体的动力学性能有一定促进作用。实验发现，通过如上述关系式平衡 k 、 A 和 D_{V50} ，更有利于兼顾尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料的二次电池的高倍率放电性能和长期存储稳定性。

在一些实施方式中，本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料，基于 M 元素的总重量，沿所述正极活性材料的颗粒的表层向其几何中心的径向方向，80%以上的 M 元素位于所述正极活性材料的颗粒的前 50% 体积内；可选为前 30% 体积以内。

由此，通过将掺杂元素集中于表层，能够进一步提高掺杂元素对正极活性材料的表面稳定作用，进一步降低氧缺陷含量，提高材料表面稳定性，提高使用该正极活性材料的二次电池的长期存储稳定性。

在一些实施方式中，镍锰酸锂正极活性材料的晶粒外形为八面体、截角八面体或八面体削尖去棱的规则外形。所谓截角八面体或八面体削尖去棱的规则外形是指将八面体的顶角截去、或者把八面体的棱边削平，但保留八面体的主要晶面取向的形状。八面体或八面体削尖去棱的晶粒形状表明晶粒表面为动力学性能最优且较稳定的晶面，由此提高正极活性材料的动力学性能和减少正极活性材料表面副反应，从而进一步提高使用了该正极活性材料的二次电池的高倍率放电能力。

【正极活性材料的制备方法】

本申请实施方式的第二方面提出一种镍锰酸锂正极活性材料的制备方法，该制备方法包括以下工序 S1 和 S2。

S1：提供含锂、镍、锰的化合物或混合物，可选地，所述化合物或混合物中含有 M 元素；

S2：将所述化合物或混合物在炉内气压相对于大气压为正压且氧分压占比>50%的炉内气氛中，升温到 800~900°C 热处理 5~20h，得到所述正极活性材料，其中，

所述正极活性材料组成式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-k}$ ， $-0.1 \leq x \leq 0.2$ ， $0.4 \leq y \leq 0.6$ ， $0 \leq z \leq 0.2$ ，M 为 Cr、Mo、Nb、Ru、P、S、Ta、W、Tl 和 Ti 中的一种或多种，

在所述正极活性材料的半电池的首圈充电曲线中，3.5V~4.4V 的充电容量与 3.5V~4.95V 充电容量的比值 $0.04 \leq A \leq 0.3$ ，且 k 与 A 的乘积 $0 \leq kA \leq 0.015$ ，其中，所述充电曲线在 0.1C 的倍率下测得。

在步骤 S1 中，“锂、镍、锰的化合物”是指同时包含锂、镍、锰的原材料；“锂、镍、锰的混合物”是指含锂原材料、含镍原材料、含锰原材料、或者含锂镍锰中任意两种元素的原材料物理混合形成的同时含有锂、镍、锰三种元素的混合材料。

步骤 S2 中，热处理温度越高，越有利于 Fd3m 空间群结构的形成，但是也更容易形成表面氧缺陷，因此限定热处理温度为在 800~900°C 温度下处理 5~20h；另外，通过在炉内气压相对于大气压为正压并且氧分压占比>50%的炉内气氛中进行热处理，能够尽量减少表面氧缺陷的形成；进一步通过合适的热处理时间能够得到具有较高含量占比的 Fd3m

结构但是低含量表面氧缺陷的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料。

在一些实施方式中，在步骤 S1 中，进一步混合含有 M 源的粉末，所述 M 为 Cr、Mo、Nb、Ru、P、S、Ta、W、Tl 和 Ti 中的一种或多种。这些 M 元素可与氧形成强键，从而不仅有利于合成低氧缺陷 Fd3m 结构，而且进一步提高了材料的结构稳定性，从而在兼顾动力学性能的同时，更好地提升了电池长期使用的稳定性。从进一步降低氧缺陷含量的观点出发，M 元素优选为选自 Nb、Ru、P、Ta 和 Tl 中的一种或两种以上。

在一些实施方式中，为了能够更好地降低氧缺陷，在步骤 S2 中，氧分压占比可选为 80%~100%。

在一些实施方式中，在步骤 S1 中包括预烧成工艺。将含锂、镍、锰的化合物或混合物在含氧气氛中以 800~1100°C 热处理 5~50h。由于步骤 S2 中，需精确地控制温度、气氛以及烧成的时间，因此，不一定能够达到目标晶粒尺寸的需求，尤其是大尺寸晶粒的需求。因此为了得到目标尺寸的晶粒，可以在含氧气氛中以 800~1100°C 热处理 5~50h 进行预烧成，从而先制得符合目标晶粒大小的产品，然后再进行正式烧成工艺，从而得到表面氧缺陷含量低且具有较高的 Fd3m 结构占比的镍锰酸锂正极活性材料。

在一些实施方式中，在进行步骤 S2 之前，还可以对含锂、镍、锰的化合物或混合物或者经过预烧成的粉体使用粉碎机破碎，得到破碎后粉体。破碎过程可以减小粉体的粒径，提高分散性，从而可以将类单晶分散为更接近单晶的颗粒。

在一些实施方式中，所述含锂、镍、锰的混合物中的镍锰原材料选自 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}(\text{OH})_{4-2x-2z}$ 、 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}(\text{CO}_3)_{2-x-z}$ 、 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{2-x-z}$ 、 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-2x-2z}$ 、 $(\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z})_3\text{O}_{4-2x-2z}$ 、 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}[\text{O}(\text{OH})]_{2-x-z}$ 中的一种或两种以上， $-0.1 \leq x \leq 0.2$ ， $0.4 \leq y \leq 0.6$ ， $0 \leq z \leq 0.2$ 。

【二次电池】

本申请的一个实施方式中，提供一种二次电池。

通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、电解质和隔离膜。在电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返

嵌入和脱出。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使离子通过，所述二次电池可以为锂离子电池。

[正极极片]

正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，该正极膜层包括以上所述的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料或按照上述制备方法制备的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料。

作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

在一些实施方式中，正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在一些实施方式中，本申请的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料还可以与本领域公知的用于电池的其他正极活性材料混合使用，以提高二次电池的电性能。作为示例，其他正极活性材料可包括以下材料中的任意种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物（如 LiCoO_2 ）、锂镍氧化物（如 LiNiO_2 ）、锂锰氧化物（如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 ）、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍钴锰氧化物（如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{333} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{523} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{211} ）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{622} ）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{811} ）、锂镍钴铝氧化物（如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）及其改性化合物等。橄榄石结构的含锂磷酸盐的

示例可包括但不限于磷酸铁锂（如 LiFePO_4 （也可以简称为 LFP））、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂（如 LiMnPO_4 ）、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料等。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，所述粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，所述导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正积极片：将上述用于制备正积极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、补锂剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正积极片。

[负积极片]

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

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

在一些实施方式中，负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在一些实施方式中，负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极活性材料。作为示例，负极活性材料可包括以下材料中的至少一种：人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛

酸锂等。所述硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

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

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括导电剂。导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

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

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

[电解质]

电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。

在一些实施方式中，电解质采用电解液。其中，电解液包括电解质盐和溶剂。

在一些实施方式中，电解质盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂中的至少一种。

在一些实施方式中，溶剂可选自非氟代溶剂和/或氟代溶剂，所述非氟代溶剂包含碳酸酯、羧酸酯、砜类、醚类中的一种或者多种。所述氟代溶剂为氟代碳酸酯、氟代羧酸酯、氟代砜、氟代醚中的一种或

者多种。具体地如碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

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

[隔离膜]

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

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

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

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

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

本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

在一些实施方式中，参照图 2，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形

成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以是一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

在一些实施方式中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以是一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

图 3 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 3，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

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

在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以是一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

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

另外，本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请提供的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。所述二次电池、电池模块、或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池

模块或电池包。

图 6 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

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

实施例

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

【尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料的制备及产品参数测试】

实施例 1

按目标成分 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{4-k}$ 称取对应化学计量比的 Li_2CO_3 、和 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}(\text{OH})_4$ 粉体，然后混合均匀，得到原料混合物粉体。将原料混合物粉体在空气气氛中，升温到 1000°C 保温 8 小时进行预烧，得到预烧后粉体。

将上述预烧后粉体在相对于大气压为 0.05Mpa 的正压、且含有 50% 氧分压的氧气+氮气的混合气氛下，升温到 800°C 保温 10h，得到成品尖晶石镍锰酸锂。

实施例 2-10、比较例 1-3

使用与上述实施例 1 中同样得到的预烧后粉体，在相对于大气压为 0.05Mpa 的正压的氧气+氮气混合气体或空气气氛中，按照表 1 调整烧成温度和氧分压，得到成品尖晶石镍锰酸锂。

实施例 11-17

分别按照表 1 所示的目标成分 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{M}_{0.05}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_{4-k}$ 称取对应化学计量比的 Li_2CO_3 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.45}(\text{OH})_{3.9}$ 和 Cr_2O_3 、 MoO_3 、 Nb_2O_5 、 RuO_2 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 、 Ta_2O_5 、 Ti_2O_3 粉体，然后混合均匀，得到原料混合物粉体。将原料混合物粉体在空气气氛中，升温到 1000°C 保温 8 小时进行预烧，

得到预烧后粉体。

将上述预烧后粉体，在相对于大气压为 0.05Mpa 的正压、氧分压为 80%的氧气+氮气混合气体气氛中，升温到 860℃保温 10 小时，得到各实施例的成品尖晶石镍锰酸锂。

实施例 18-21、比较例 4

分别按照表 1 所示的目标成分 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Nb}_z\text{Mn}_{1.5-z}\text{O}_{4-k}$ 称取对应化学计量比的 Li_2CO_3 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5-z}\text{O}_{2-z}$ 和 Nb_2O_5 粉体，然后混合均匀，得到原料混合物粉体。将原料混合物粉体在空气气氛中，升温到 1000℃保温 8 小时进行预烧，得到预烧后粉体。

将上述预烧后粉体在相对于大气压为 0.05Mpa 的正压、氧分压为 80%的氧气+氮气混合气体气氛中，升温到 860℃保温 10 小时，得到各实施例和比较例的成品尖晶石镍锰酸锂。

实施例 22-25

分别按照表 1 所示的目标成分 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y}\text{O}_{4-k}$ 称取对应化学计量比的 Li_2CO_3 、 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y}(\text{CO}_3)_{2-x}$ 粉体，然后混合均匀，得到原料混合物粉体。将原料混合物粉体在空气气氛中，升温到 1000℃保温 8 小时进行预烧，得到预烧后粉体。

将上述预烧后粉体在相对于大气压为 0.05Mpa 的正压、氧分压为 80%的氧气+氮气混合气体气氛中，升温到 860℃保温 10 小时，得到各实施例的镍锰酸锂。

实施例 26-30

按照表 1 所示的目标成分 $\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{4-k}$ 称取对应化学计量比的 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}(\text{OH})_4$ 、粉体，然后混合均匀，得到原料混合物粉体。除实施例 26 外，其它实施例中都将原料混合物粉体在空气气氛中，升温到表 1 所示温度保温相应时间，进行预烧，得到预烧后粉体。实施例 26-28 中，在烧成之前，对预烧后粉体（实施例 27、28）或原料混合粉体（实施例 26），使用气流式粉碎机进行破碎，得到破碎后粉体。

将所得到的预烧后粉体（实施例 29、30）或破碎后粉体（实施例 26-28），在相对于大气压为 0.05Mpa 的正压、氧分压为 80%的氧气+氮

气混合气体气氛中，升温到表 1 所示烧成温度保温相应时间后制得成品镍锰酸锂。

实施例 31

按目标成分 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.51}\text{Nb}_{0.03}\text{Ru}_{0.02}\text{Mn}_{1.41}\text{O}_{4-k}$ 称取对应化学计量比的 Li_2CO_3 、 $\text{Ni}_{0.51}\text{Mn}_{1.41}(\text{OH})_{3.84}$ 、 Nb_2O_5 、 RuO_2 粉体，然后混合均匀，得到原料混合物粉体。将原料混合物粉体在空气气氛中，升温到 1000°C 保温 8 小时进行预烧，得到预烧后粉体。

在相对于大气压为 0.05Mpa 的正压、氧分压为 99% 的氧气+氮气混合气体气氛中，升温到 860°C 保温 20 小时，得到尖晶石结构镍锰酸锂的正极活性材料。

表 1. 镍锰酸锂正极活性材料制备工艺参数表

试样编号	$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-k}$				预烧			是否有 破碎	烧成		
	x	y	z	M	温度 /°C	保温时间 /h	气氛		温度 /°C	保温时间 /h	气氛 氧含量
比较例 1	0	0.5	0	-	1000	8	空气	-	670	10	50%
实施例 1	0	0.5	0	-	1000	8	空气	-	800	10	50%
实施例 2	0	0.5	0	-	1000	8	空气	-	820	10	55%
实施例 3	0	0.5	0	-	1000	8	空气	-	840	10	60%
实施例 4	0	0.5	0	-	1000	8	空气	-	860	10	70%
实施例 5	0	0.5	0	-	1000	8	空气	-	880	10	80%
实施例 6	0	0.5	0	-	1000	8	空气	-	900	10	90%
比较例 2	0	0.5	0	-	1000	8	空气	-	950	10	70%
比较例 3	0	0.5	0	-	1000	8	空气	-	860	10	空气
实施例 7	0	0.5	0	-	1000	8	空气	-	860	10	90%
实施例 8	0	0.5	0	-	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 9	0	0.5	0	-	1000	8	空气	-	860	5	70%
实施例 10	0	0.5	0	-	1000	8	空气	-	860	5	50%
实施例 11	0	0.5	0.05	Cr	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 12	0	0.5	0.05	Mo	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 13	0	0.5	0.05	Nb	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 14	0	0.5	0.05	Ru	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 15	0	0.5	0.05	P	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 16	0	0.5	0.05	Ta	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 17	0	0.5	0.05	Tl	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 18	0	0.5	0.001	Nb	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 19	0	0.5	0.1	Nb	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 20	0	0.5	0.15	Nb	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 21	0	0.5	0.2	Nb	1000	8	空气	-	860	10	80%
比较例 4	0	0.5	0.3	Nb	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 22	-0.1	0.5	0	-	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 23	0.2	0.5	0	-	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 24	0	0.4	0	-	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 25	0	0.6	0	-	1000	8	空气	-	860	10	80%
实施例 26	0	0.5	0	-	-	-	-	破碎	800	20	80%
实施例 27	0	0.5	0	-	850	30	空气	破碎	800	15	80%
实施例 28	0	0.5	0	-	900	50	空气	破碎	800	20	80%
实施例 29	0	0.5	0	-	1050	20	空气	-	880	15	80%
实施例 30	0	0.5	0	-	1100	30	空气	-	880	20	80%
实施例 31	0.03	0.51	0.05	Nb、Ru	1000	8	空气	-	860	20	99%

对各实施例和对比比例的物化参数进行以下测试表征，并将结果汇

总于表 2 中。

(1) 参照 EPA 6010D-2014 电感耦合等离子体原子发射光谱法, 测量所得到的各实施例和对比例正极活性材料中各元素的含量, 并计算其 k 值。另外, 也可通过 XRD 分析、XRF 分析等确定元素含量、材料结构等。

(2) 参照 JY/T010-1996 测试, 使用 ZEISS sigma 300 扫描电子显微镜观察所得到的各实施例和对比例的正极活性材料的形貌, 并判断其颗粒形貌为单晶、类单晶或多晶。本发明实施例的粉体颗粒形貌均为单晶或类单晶。

(3) 参照 GB/T 19077-2016 粒度分析激光衍射法, 使用 Mastersizer 3000 激光粒度仪测量各实施例和对比例的正极活性材料粉体的体积中值粒径 D_{V50} 。

(4) 对各实施和比较例所得到的正极活性材料进行以下扣电测试, 得到首圈充电曲线并计算 A 值, 将所得到的 A 值示于表 2。

首先, 以锂片为对电极, 按照下述步骤将各实施例或比较例的尖晶石结构的镍锰酸锂正极活性材料组装为半电池 (扣式电池):

- 将各实施例或比较例的镍锰酸锂正极活性材料与导电炭黑、PVDF 按重量比 90:5:5 混合, 加入适量 N-甲基吡咯烷酮, 搅拌均匀, 获得正极浆料。将所得到的正极浆料涂布在铝箔上, 涂布后烘干, 获得正积极片。其中正积极片上锂镍锰复合氧化物的负载量为 $0.015\text{g}/\text{cm}^2$ 。

- 以含有 $1\text{mol}/\text{L}$ LiPF_6 的碳酸脂、氟代碳酸酯、氟代醚等的混合溶液作为电解液。

- 以厚度 $12\mu\text{m}$ 的聚丙烯薄膜($\phi 16\text{mm}$)作为隔离膜, 将锂片、隔离膜、正积极片按顺序放好, 使隔离膜处于金属锂片与复合负积极片中起到隔离的作用。

- 注入电解液, 组装成 CR2030 扣式电池, 静置 24h, 得半电池。

然后, 在 25°C 下, 将各实施例和比较例的正极活性材料制备的扣式半电池以 0.1C 恒流充电至电压为 4.95V , 从原始充电数据中截取 $4.4\sim 3.5\text{V}$ 的充电容量 (C1) 和 $4.95\sim 3.5\text{V}$ 充电容量 (C2)。

其中, $A=\text{C1}/\text{C2}$ 。

表 2. 尖晶石结构的正极活性材料产品参数表

试样编号	$\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-k}$		改性参数				
	化学式	k	A	kA	k+A	$D_{V50}/\mu\text{m}$	$P/(\mu\text{m}^{-0.3})^{[*]}$
比较例 1	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.93}$	0.07	0.032	0.0022	0.102	6.6	0.058
实施例 1	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.93}$	0.07	0.040	0.0028	0.110	6.4	0.063
实施例 2	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.93}$	0.07	0.054	0.0038	0.124	6.7	0.070
实施例 3	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.93}$	0.07	0.070	0.0049	0.140	6.5	0.080
实施例 4	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.93}$	0.07	0.105	0.0074	0.175	6.9	0.098
实施例 5	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.93}$	0.07	0.150	0.0105	0.220	6.4	0.126
实施例 6	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.93}$	0.07	0.214	0.0150	0.284	6.6	0.161
比较例 2	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.91}$	0.09	0.225	0.0203	0.315	7.5	0.172
比较例 3	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.83}$	0.17	0.110	0.0187	0.280	6.6	0.159
实施例 7	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.97}$	0.03	0.106	0.0032	0.136	6.6	0.077
实施例 8	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.95}$	0.05	0.108	0.0054	0.158	6.6	0.090
实施例 9	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.90}$	0.10	0.109	0.0109	0.209	6.6	0.119
实施例 10	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.87}$	0.13	0.108	0.0140	0.238	6.6	0.135
实施例 11	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Cr}_{0.05}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_{3.96}$	0.04	0.101	0.0040	0.141	6.3	0.081
实施例 12	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mo}_{0.05}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_{3.95}$	0.05	0.102	0.0051	0.152	6.2	0.088
实施例 13	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Nb}_{0.05}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_{3.97}$	0.03	0.100	0.0030	0.130	6.8	0.073
实施例 14	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Ru}_{0.05}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_{3.98}$	0.02	0.104	0.0021	0.124	6.4	0.071
实施例 15	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{P}_{0.05}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_{3.98}$	0.02	0.108	0.0022	0.128	6.5	0.073
实施例 16	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Ta}_{0.05}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_{3.98}$	0.02	0.105	0.0021	0.125	6.7	0.071
实施例 17	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Tl}_{0.05}\text{Mn}_{1.45}\text{O}_{3.98}$	0.02	0.104	0.0021	0.124	6.3	0.071
实施例 18	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Nb}_{0.001}\text{Mn}_{1.499}\text{O}_{3.94}$	0.06	0.106	0.0064	0.166	6.6	0.094
实施例 19	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Nb}_{0.1}\text{Mn}_{1.40}\text{O}_{3.98}$	0.02	0.102	0.0020	0.122	6.9	0.068
实施例 20	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Nb}_{0.15}\text{Mn}_{1.35}\text{O}_{3.98}$	0.02	0.103	0.0021	0.123	6.7	0.070
实施例 21	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Nb}_{0.2}\text{Mn}_{1.30}\text{O}_{3.98}$	0.02	0.105	0.0021	0.125	6.5	0.071
比较例 4	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Nb}_{0.3}\text{Mn}_{1.20}\text{O}_{3.98}$	0.02	0.092	0.0018	0.112	6.8	0.063
实施例 22	$\text{Li}_{0.90}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.60}\text{O}_{3.87}$	0.13	0.114	0.0148	0.244	6.2	0.141
实施例 23	$\text{Li}_{1.20}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.30}\text{O}_{3.97}$	0.03	0.072	0.0022	0.102	6.1	0.059
实施例 24	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.40}\text{Mn}_{1.60}\text{O}_{3.92}$	0.08	0.126	0.0101	0.206	6.1	0.120
实施例 25	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.60}\text{Mn}_{1.40}\text{O}_{3.93}$	0.07	0.081	0.0057	0.151	6.9	0.085
实施例 26	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.94}$	0.06	0.041	0.0025	0.101	0.5	0.124
实施例 27	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.93}$	0.07	0.044	0.0031	0.114	1.2	0.108
实施例 28	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.92}$	0.08	0.048	0.0038	0.128	2.3	0.100
实施例 29	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.88}$	0.12	0.123	0.0148	0.243	14.8	0.108
实施例 30	$\text{Li}_{1.00}\text{Ni}_{0.50}\text{Mn}_{1.50}\text{O}_{3.87}$	0.13	0.124	0.0161	0.254	19.3	0.105
实施例 31	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.51}\text{Nb}_{0.03}\text{Ru}_{0.02}\text{Mn}_{1.41}\text{O}_{4.00}$	0	0.101	0.0000	0.101	6.7	0.057

*: $P=(k+A)/(D_{V50}^{0.3})$

由所有实施例和对比例可知,通过以 800~900°C 的温度、采用相对于大气压为正压且氧分压占比 >50% 的炉内气氛中保温 5~20h 的条件下对满足条件的原料混合物进行烧成,可以得到 $0.04 \leq A \leq 0.3$ 且 $0 \leq kA \leq 0.015$ 的镍锰酸锂正极活性材料,镍锰酸锂正极活性材料中 Fd3m 空间群结构占比较高且氧缺陷较少。

由实施例 1-6 可知,通过调整烧成温度在 800~900°C、搭配合适的氧分压,可控制成品尖晶石镍锰酸锂具有适宜的 A 值和 kA 值,即尖晶石镍锰酸锂具有低的氧缺陷和适宜含量的 Fd3m 结构,使用其成品的锂离子电池可以兼顾动力学性能和长期存储性能。烧成温度不在上述区间时,无法兼顾适宜的 A 值和 kA 值。当温度低于 800°C 时, A 值明显降低,如比较例 1 烧成温度为 670°C,其 A 值仅为 0.032,即 Fd3m 含量过少,不利于动力学性能。而当温度过高时,有利于氧缺陷的产生,因此 k 值和 kA 值很难降低,会加剧正极材料与电解液的副反应和 Mn 溶出、降低电池的使用寿命。

由实施例 7-10、比较例 2 可知,通过延长保温时间和增大氧分压,可以保持 A 值不变(Fd3m 结构含量不变)的情况下,减小 k 值和 kA 值,即减少氧缺陷,将有利于尖晶石镍锰酸锂的结构稳定性和电池的使用寿命。

由实施例 11-17 可知,掺杂元素 Cr、Mo、Nb、Ru、P、Ta、Tl 可进一步使 k 值减小(降低氧缺陷)。这是因为这些元素可与氧形成强健,所以减缓了尖晶石镍锰酸锂在高温下的释氧。其中实施例 13-17 的 k 值更小一些,可知掺杂元素 Nb、Ru、P、Ta、Tl 对抑制氧缺陷的作用更显著。

由实施例 18-21、比较例 3 可知,通过掺杂元素含量在适宜范围内从而能够更好地兼顾 A 值和 kA 值。而当掺杂元素含量过高,即 $z > 0.2$ 时,对氧缺陷的降低不再有进一步效果,但因掺杂量过大而使得材料的实际活性物质明显减少,因为这些掺杂物质对应的尖晶石结构 LiM_2O_4 是几乎无活性的,影响电池的充放电容量。

由实施例 22-25 可知,适当调整 Li、Ni、Mn 的含量均可得到 A 值和 kA 值适宜的尖晶石镍锰酸锂。这是因为尖晶石镍锰酸锂中 Li、Ni、

Mn 元素是可以进入相互的位置部分替换的。

由实施例 26-30 可知,通过调整制备工艺,可以控制颗粒的粒径大小。随着制备工艺中预烧成和正式烧成中最高温度的升高和保温时间延长,更容易生成单晶且晶粒更容易增大,A 值和 kA 值也会随之变化。另外,正式烧成前的破碎工序可以减小粒径 D_{V50} ,提高分散性,从而将类单晶分散为更接近单晶的类单晶或单晶。

由实施例 31 可知,通过综合调整烧结工艺、掺杂改性、主要元素 (Li、Ni、Mn) 含量,可以得到 $k=0$ (无氧缺陷)、A 值 ($A=0.109$, $kA=0$) 适宜且粒径适宜 ($D_{V50}=6.7\mu\text{m}$) 的单晶型尖晶石镍锰酸锂正极活性材料。

【二次电池的制备以及性能测试】

将各实施例以及比较例的镍锰酸锂正极活性材料分别按照下述方法制备成石墨负极软包电池,测试 5C 倍率下的放电能量密度 E5C (Wh/Kg) 和常温满充存储时间 t_s (月),将结果示于表 3。

石墨负极软包电池的制备:

(1) 将各实施例和比较例的镍锰酸锂正极活性材料与导电炭黑、PVDF 按重量比 96: 2.5: 1.5 混合,加入适量 N-甲基吡咯烷酮,搅拌均匀,获得正极浆料。将正极浆料涂布在铝箔上,涂布后烘干,获得正极极片。正极极片上锂镍锰复合氧化物的载量为 $0.02\text{g}/\text{cm}^2$ 。

(2) 将负极活性材料人造石墨、导电剂炭黑 (Super P)、粘结剂丁苯橡胶、增稠剂羧甲基纤维素钠按照质量比 96: 1: 1: 2 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。负极集流体单侧上负极活性材料的负载量为 $0.008\text{g}/\text{cm}^2$ 。

(3) 以含有 $1\text{mol}/\text{L}$ LiPF_6 的碳酸脂、氟代碳酸酯、氟代醚等的混合溶液作为电解液。

(4) 以厚度 $12\mu\text{m}$ 的聚丙烯薄膜 ($\phi 16\text{mm}$) 作为隔离膜,将上述制得的正极极片、隔离膜,负极极片按顺序放好,使隔离膜处于正负极片中间起到隔离的作用,卷绕成型,用铝塑袋包装。注入电解液,封装后进行化成容量,制得石墨负极软包电池。

石墨负极软包电池电性能测试：

(1) 正极活性材料在石墨负极软包电池的 5C 放电克容量与 5C 放电能量密度测试：

在 25°C 下，将各实施例或比较例的石墨负极软包电池以 0.3C 恒流充电至电压为 4.9V，然后以 4.9V 恒压充电至电流为 0.05C，静置 5 min 之后，将软包电池以 5C 恒流放电至电压为 3.5V。提取对应的放电容量和放电能量即为该软包电池的 5C 放电容量和 5C 放电能量。用该容量与该能量除以电池中的正极活性物质的质量 (g) 即为正极活性物质的 5C 放电克容量和 5C 放电能量密度，并分别示于表 3 中。相比于常规的小倍率 0.33C 或 1C 的充放电，5C 是大倍率电流，更能体现材料及电池动力学性能的优劣，所以 5C 放电容量和放电能量密度反映了电极材料用于二次电池的动力学性能。

(2) 二次电池软包常温满充存储性能测试：

在 25°C 下，将各实施例或比较例的石墨负极软包电池以 0.3C 恒流充电至电压为 4.9V，然后以 4.9V 恒压充电至电流为 0.05C。然后将二次电池在 25°C 下放置，每隔 10d 做一次满充满放再满充，提取该放电容量值，直至提取的放电容量衰减为初始值的 80%，则存储结束。满充后在 25°C 下存储的总时长即为常温满充存储时长 t_s ，并分别示于表 3 中。本申请中用常温满充存储时间 t_s 代表材料用于二次电池的长期稳定性。

(3) 电性能综合评价系数 R 计算：

依照“全寿命里程=单次续航×总寿命”的逻辑，设定电性能综合评价系数 $R=(E_{5C}-440) \times (t_s-12)/100$ ，其中两个常数分别表示能量密度 440Wh/kg 和满充存储 1 年，是当前该材料体系有应用价值的基本条件。其中 R 值为负数时亦记为 0。由该评价系数可直观地综合评价电池性能的差异性。通过计算将各实施例和比较例的综合评价系数值，并将结果示于表 3。

表 3. 二次电池性能表

试样编号	5C 放电能量密度 E/(Wh/Kg)	常温满充存储 ts/(月)	综合评价系数 R
比较例 1	443	25.1	0.4
实施例 1	486	28.3	7.5
实施例 2	497	27.2	8.7
实施例 3	515	25.9	10.4
实施例 4	532	23.4	10.5
实施例 5	523	18.8	5.6
实施例 6	521	16.5	3.6
比较例 2	512	14.3	1.7
比较例 3	531	11.6	0.0
实施例 7	534	25.9	13.1
实施例 8	545	24.8	13.4
实施例 9	536	18.8	6.5
实施例 10	533	16.2	3.9
实施例 11	567	24.1	15.4
实施例 12	541	27.8	15.9
实施例 13	537	30.7	18.1
实施例 14	541	31.2	19.4
实施例 15	531	32.8	18.9
实施例 16	523	33.7	18.0
实施例 17	526	34.3	19.2
实施例 18	533	26.8	13.8
实施例 19	527	34.9	19.9
实施例 20	498	35.8	13.8
实施例 21	478	33.2	8.1
比较例 4	405	31.5	0
实施例 22	528	18.3	5.5
实施例 23	502	27.9	9.9
实施例 24	523	20.1	6.7
实施例 25	508	27.4	10.5
实施例 26	553	15.6	4.1
实施例 27	545	18.1	6.4
实施例 28	542	19.2	7.3
实施例 29	518	21.0	7.0
实施例 30	513	21.2	6.7
实施例 31	537	37.8	25.0

通过对比实施例和对比例可知，满足 A 值在 $0.04 \leq A \leq 0.3$ ，且 $0 \leq kA \leq 0.015$ 的镍锰酸锂正极活性材料 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-k}$ ， $0.1 \leq x \leq 0.2$ ， $0.4 \leq y \leq 0.6$ ， $0 \leq z \leq 0.2$ ，其兼具良好的 5C 放电能量密度和常温满充存储

性能。由比较例 1 可知, 当 A 小于 0.04 时, 5C 放电能量密度较低; 由比较例 2 和比较例 3 可知, kA 的值大于 0.015 时, 无法兼顾良好的 5C 放电能量密度和常温满充存储性能; 由比较例 4 可知, 当掺杂元素 M 含量过高时, 也无法兼顾良好的 5C 放电能量密度和常温满充存储性能。

对比实施例 1-10, 当 $0.11 \leq k \leq 0.22$ 时, 综合评价系数 $R > 5$, 较好地兼顾良好的 5C 放电能量密度和常温满充存储性能; 进一步的 $0.11 \leq k+A \leq 0.18$ 时, $R > 6$, 综合性能进一步提升。

对比实施例 1-3 与实施例 11-17, 掺杂 M 元素提高了材料的 5C 放电能量密度和/或常温满充存储性能, 提高了综合评价系数 R 的值; 掺杂元素 Nb、Ru、P、Ta 和 Tl 的改性效果更显著。

对比实施例 13、实施例 18-21, 掺杂 Nb 元素的含量满足 $z \leq 0.2$ 的镍锰酸锂的常温存储得到了显著改善, 且综合评价系数 $R > 8$, 良好地兼顾了良好的 5C 放电能量密度和常温满充存储性能; 掺杂 Nb 元素的含量 $0.001 \leq z \leq 0.15$ 的镍锰酸锂的综合评价系数 $R > 10$, 综合性能更优。

对比实施例 4、实施例 26-30, 体积中值粒径 D_{V50} 满足 $1\mu\text{m} \leq D_{V50} \leq 20\mu\text{m}$ 的镍锰酸锂均 $R > 6$, 较好地兼顾了良好的 5C 放电能量密度和常温满充存储性能; $2\mu\text{m} \leq D_{V50} \leq 15\mu\text{m}$ 的镍锰酸锂正极活性材料的 $R > 7$, 综合性能更优。

对比实施例 1-10、实施例 27-30, 当 $P=(k+A)/(D_{V50}^{0.3})$ 满足 $0.06 \leq P \leq 0.12$ 时, 综合评价系数 $R > 6$, 兼顾良好的 5C 放电能量密度和常温满充存储性能; 进一步的 $0.06 \leq P \leq 0.10$ 时, $R > 7$, 综合性能进一步提升。

对比实施例 31 与其他实施例, 经过综合调控 A 、 kA 、掺杂元素与掺杂量、粒径的镍锰酸锂活性材料兼顾良好的 5C 放电能量密度和常温满充存储性能。

权 利 要 求 书

1. 一种镍锰酸锂正极活性材料，其中，

所述正极活性材料组成式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-k}$ ， $-0.1 \leq x \leq 0.2$ ， $0.4 \leq y \leq 0.6$ ， $0 \leq z \leq 0.2$ ，M 为 Cr、Mo、Nb、Ru、P、S、Ta、W、Tl 和 Ti 中的一种或多种，

在所述正极活性材料的半电池的恒流充电曲线中，3.5V~4.4V 的充电容量与 3.5V~4.95V 充电容量的比值为 A，A 满足 $0.04 \leq A \leq 0.3$ ，k 与 A 的乘积满足 $0 \leq kA \leq 0.015$ ，其中，所述恒流充电曲线在 0.1C 的倍率下测得。

2. 根据权利要求 1 所述的镍锰酸锂正极活性材料，其中，所述 A 和 k 满足如下关系：

$0.11 \leq k+A \leq 0.18$ ，可选 $0.11 \leq k+A \leq 0.15$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的镍锰酸锂正极活性材料，其中， $0.07 \leq A \leq 0.15$ 。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的镍锰酸锂正极活性材料，其中，

所述 k 满足 $0 \leq k \leq 0.1$ ，可选为 $0 \leq k \leq 0.05$ 。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的镍锰酸锂正极活性材料，其中，所述 z 满足如下关系：

$0 < z \leq 0.2$ ，可选为 $0.001 \leq z \leq 0.15$ 。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的镍锰酸锂正极活性材料，其中，

M 为选自 Nb、Ru、P、Ta 和 Tl 中的一种或两种以上。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的镍锰酸锂正极活性材料，其中，

所述镍锰酸锂正极活性材料为单晶和/或类单晶的颗粒。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的镍锰酸锂正极活性材料，其中，

所述正极活性材料的颗粒的体积中值粒径 D_{V50} 满足 $1\mu\text{m} \leq D_{V50} \leq 20\mu\text{m}$ ，可选为 $2\mu\text{m} \leq D_{V50} \leq 15\mu\text{m}$ 。

9. 根据权利要求 8 所述的镍锰酸锂正极活性材料，其中，

$0.06 \leq (k+A)/(D_{V50}^{0.3}) \leq 0.12$ ，可选为 $0.06 \leq (k+A)/(D_{V50}^{0.3}) \leq 0.10$ ，其中 $(k+A)/(D_{V50}^{0.3})$ 单位为 $\mu\text{m}^{-0.3}$ 。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的镍锰酸锂正极活性材料，其中，

基于 M 元素的总重量，沿正极活性材料的颗粒的表层向其几何中心的径向方向，80%以上的 M 元素位于所述颗粒的前 50%体积内；可选为前 30%体积以内。

11. 一种镍锰酸锂正极活性材料的制备方法，包括如下步骤，

S1：提供含锂、镍、锰的化合物或混合物，可选地，所述化合物或混合物中含有 M 元素；

S2：将所述化合物或混合物在炉内气压相对于大气压为正压且氧分压占比 $> 50\%$ 的炉内气氛中，升温到 $800 \sim 900^\circ\text{C}$ 热处理 $5 \sim 20\text{h}$ ，得到所述正极活性材料，其中，

所述正极活性材料组成式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_y\text{M}_z\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-k}$ ， $-0.1 \leq x \leq 0.2$ ， $0.4 \leq y \leq 0.6$ ， $0 \leq z \leq 0.2$ ，M 为 Cr、Mo、Nb、Ru、P、S、Ta、W、Tl 和 Ti 中的一种或多种，

在所述正极活性材料的半电池的首圈充电曲线中， $3.5\text{V} \sim 4.4\text{V}$ 的充电容量与 $3.5\text{V} \sim 4.95\text{V}$ 充电容量的比值 A 满足 $0.04 \leq A \leq 0.3$ ，且 k 与 A

的乘积 kA 满足 $0 \leq kA \leq 0.015$, 其中, 所述首圈充电曲线在 $0.1C$ 的倍率下测得。

12. 根据权利要求 11 中所述的制备方法, 其中,
在所述 S2 中, 所述氧分压占比为 80%~100%。

13. 根据权利要求 11 或 12 所述的制备方法, 其中,
在所述 S1 中, 将所述含锂、镍、锰的化合物或混合物在含氧气氛中以 $800 \sim 1100^\circ\text{C}$ 热处理 $5 \sim 50\text{h}$ 。

14. 根据权利要求 11-13 中任一项所述的制备方法, 其中,
所述含锂、镍、锰的混合物中的镍锰原材料选自 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}(\text{OH})_{4-2x-2z}$ 、 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}(\text{CO}_3)_{2-x-z}$ 、 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{2-x-z}$ 、 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}\text{O}_{4-2x-2z}$ 、 $(\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z})_3\text{O}_{4-2x-2z}$ 、 $\text{Ni}_y\text{Mn}_{2-x-y-z}[\text{O}(\text{OH})]_{2-x-z}$ 中的一种或两种以上, $-0.1 \leq x \leq 0.2$, $0.4 \leq y \leq 0.6$, $0 \leq z \leq 0.2$ 。

15. 一种二次电池, 其中, 包含权利要求 1-10 中任一项所述的镍锰酸锂正极活性材料或者通过权利要求 11-14 中任一项所述的制备方法制得的镍锰酸锂正极活性材料。

16. 一种电池模块, 其特征在于, 包括权利要求 15 所述的二次电池。

17. 一种电池包, 其特征在于, 包括权利要求 16 所述的电池模块。

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

5

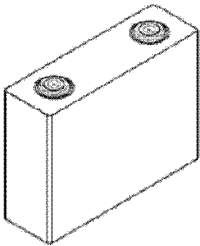


图 1

5

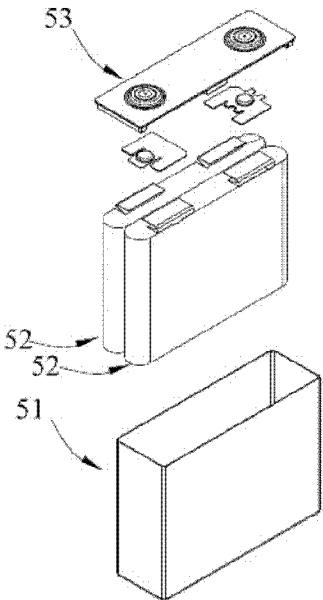


图 2

4

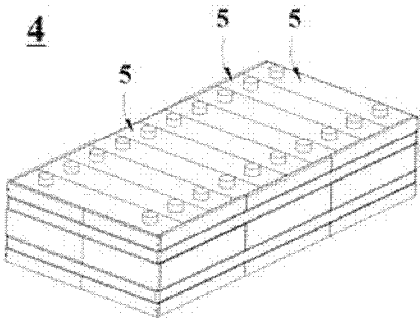


图 3

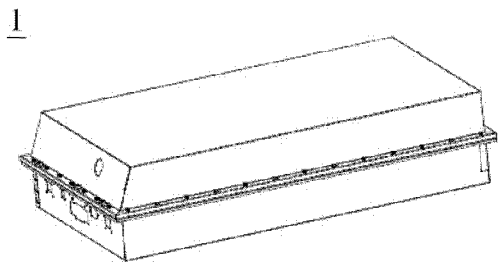


图 4

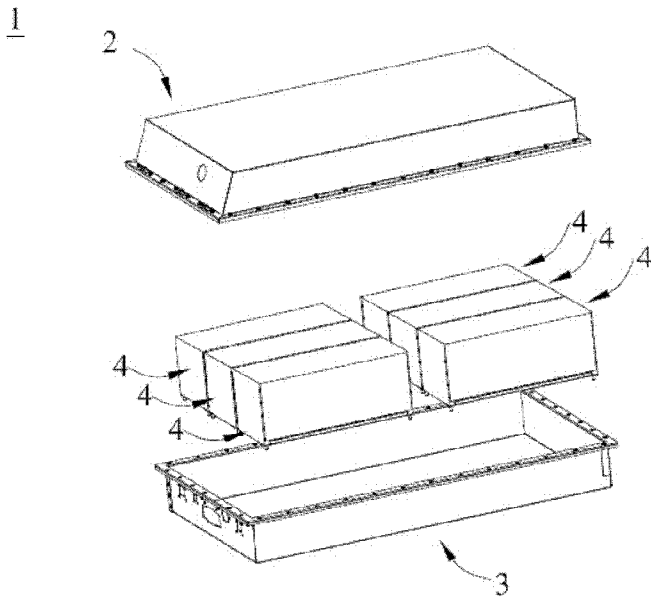


图 5

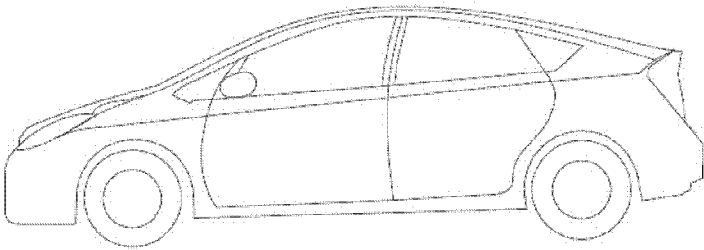


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/096216

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/48(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)

CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 镍锰酸锂, 正极, 活性, Ni, Mn, Li, 氧气, 氧分压, 氧缺陷, lithium nickel manganate, positive, active, oxygen

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 114506877 A (SONGSHAN LAKE MATERIALS LABORATORY) 17 May 2022 (2022-05-17) description, paragraphs 4-35	1-18
Y	CN 104051709 A (CHERY AUTOMOBILE CO., LTD.) 17 September 2014 (2014-09-17) description, paragraphs 47-80	1-18
Y	CN 102420320 A (SOOCHOW UNIVERSITY) 18 April 2012 (2012-04-18) description, paragraphs 34-60	1-18
A	CN 103474638 A (XIAMEN TUNGSTEN CO., LTD. et al.) 25 December 2013 (2013-12-25) entire document	1-18
A	CN 113165904 A (HALDOR TOPSOE A/S) 23 July 2021 (2021-07-23) entire document	1-18
A	JP 2017168218 A (TOSOH CORP.) 21 September 2017 (2017-09-21) entire document	1-18

☐ 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

“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

21 September 2022

Date of mailing of the international search report

08 October 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/096216

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114506877	A	17 May 2022	None			
CN	104051709	A	17 September 2014	None			
CN	102420320	A	18 April 2012	None			
CN	103474638	A	25 December 2013	WO	2015027826	A1	05 March 2015
CN	113165904	A	23 July 2021	WO	2020127534	A1	25 June 2020
				EP	3898524	A1	27 October 2021
				KR	20210104035	A	24 August 2021
				US	2021399298	A1	23 December 2021
				JP	2022514405	A	10 February 2022
				BR	112021012164	A2	28 September 2021
				IN	202117020515	A	22 October 2021
JP	2017168218	A	21 September 2017	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/096216

A. 主题的分类 H01M 4/48(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)) CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 镍锰酸锂, 正极, 活性, Ni, Mn, Li, 氧气, 氧分压, 氧缺陷, lithium nickel manganate, positive, active, oxygen																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 114506877 A (松山湖材料实验室) 2022年5月17日 (2022 - 05 - 17) 说明书第4-35段</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104051709 A (奇瑞汽车股份有限公司) 2014年9月17日 (2014 - 09 - 17) 说明书第47-80段</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102420320 A (苏州大学) 2012年4月18日 (2012 - 04 - 18) 说明书第34-60段</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103474638 A (厦门钨业股份有限公司 等) 2013年12月25日 (2013 - 12 - 25) 全文</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113165904 A (托普索公司) 2021年7月23日 (2021 - 07 - 23) 全文</td> <td>1-18</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017168218 A (TOSOH CORP) 2017年9月21日 (2017 - 09 - 21) 全文</td> <td>1-18</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	Y	CN 114506877 A (松山湖材料实验室) 2022年5月17日 (2022 - 05 - 17) 说明书第4-35段	1-18	Y	CN 104051709 A (奇瑞汽车股份有限公司) 2014年9月17日 (2014 - 09 - 17) 说明书第47-80段	1-18	Y	CN 102420320 A (苏州大学) 2012年4月18日 (2012 - 04 - 18) 说明书第34-60段	1-18	A	CN 103474638 A (厦门钨业股份有限公司 等) 2013年12月25日 (2013 - 12 - 25) 全文	1-18	A	CN 113165904 A (托普索公司) 2021年7月23日 (2021 - 07 - 23) 全文	1-18	A	JP 2017168218 A (TOSOH CORP) 2017年9月21日 (2017 - 09 - 21) 全文	1-18
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	CN 114506877 A (松山湖材料实验室) 2022年5月17日 (2022 - 05 - 17) 说明书第4-35段	1-18																					
Y	CN 104051709 A (奇瑞汽车股份有限公司) 2014年9月17日 (2014 - 09 - 17) 说明书第47-80段	1-18																					
Y	CN 102420320 A (苏州大学) 2012年4月18日 (2012 - 04 - 18) 说明书第34-60段	1-18																					
A	CN 103474638 A (厦门钨业股份有限公司 等) 2013年12月25日 (2013 - 12 - 25) 全文	1-18																					
A	CN 113165904 A (托普索公司) 2021年7月23日 (2021 - 07 - 23) 全文	1-18																					
A	JP 2017168218 A (TOSOH CORP) 2017年9月21日 (2017 - 09 - 21) 全文	1-18																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
<table border="0"> <tr> <td> * 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 “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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 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 “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																			
* 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 “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 2022年9月21日		国际检索报告邮寄日期 2022年10月8日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 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		受权官员 汤文 电话号码 86-010-62412177																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/096216

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	114506877	A	2022年5月17日	无			
CN	104051709	A	2014年9月17日	无			
CN	102420320	A	2012年4月18日	无			
CN	103474638	A	2013年12月25日	WO	2015027826	A1	2015年3月5日
CN	113165904	A	2021年7月23日	WO	2020127534	A1	2020年6月25日
				EP	3898524	A1	2021年10月27日
				KR	20210104035	A	2021年8月24日
				US	2021399298	A1	2021年12月23日
				JP	2022514405	A	2022年2月10日
				BR	112021012164	A2	2021年9月28日
				IN	202117020515	A	2021年10月22日
JP	2017168218	A	2017年9月21日	无			