

(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
2025 年 7 月 3 日 (03.07.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/137948 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/60 (2006.01) *H01M 10/42* (2006.01)
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/36 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/142459

(22) 国际申请日: 2023 年 12 月 27 日 (27.12.2023)

(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 352100 (CN)。

(72) 发明人: 景二东 (JING, Erdong); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。谢浩添 (XIE, Haotian); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。张楠楠 (ZHANG, Nannan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。董康宇 (DONG, Kangyu); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。陈晓 (CHEN, Xiao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。孙信 (SUN, Xin); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京市汉坤律师事务所 (BEIJING HAN KUN LAW OFFICES); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场C1座9层 100738 (CN)。

(54) Title: LITHIUM-CONTAINING MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE SHEET, SECONDARY BATTERY AND POWER-CONSUMING DEVICE

(54) 发明名称: 含锂材料、制备方法、正极极片、二次电池及用电装置

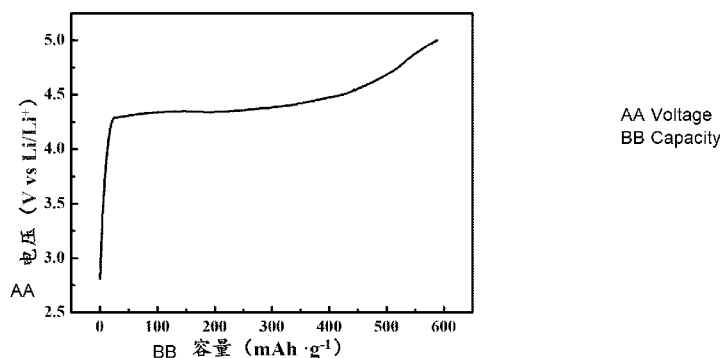


图 3

(57) Abstract: Provided are a lithium-containing material and a preparation method therefor, a positive electrode sheet, a secondary battery and a power-consuming device. The lithium-containing material comprises a component as shown in formula I, wherein M includes one or more of nickel, cobalt, manganese, iron, sodium, potassium, vanadium, titanium, copper, tungsten, zirconium and molybdenum; and Y includes one or more of oxalate anions, squarate anions and carbonate anions; $1 \leq a < 2$, and $0.01 \leq b \leq 0.2$. The lithium-containing material has a low decomposition voltage, and as a lithium supplementing agent, facilitates the improvement of the cycling stability of a battery.

(57) 摘要: 提供了一种含锂材料、制备方法、正极极片、二次电池及用电装置。该含锂材料包括式I所示的组分, 其中, M包括镍、钴、锰、铁、钠、钾、钒、钛、铜、钨、锆、钼中的一种或多种; Y包括草酸根、方酸根、碳酸根中的一种或多种; $1 \leq a < 2$, $0.01 \leq b \leq 0.2$ 。该含锂材料具有低的分解电压, 作为补锂剂有利于提升电池的循环稳定性。



WO 2025/137948 A1

(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, MU, 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))。

含锂材料、制备方法、正极极片、二次电池及用电装置

技术领域

本申请涉及二次电池技术领域，尤其涉及一种含锂材料、制备方法、正极极片、二次电池及用电装置。

背景技术

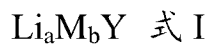
近年来，随着二次电池的应用范围越来越广泛，二次电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。

随着用电装置续航要求的不断提高，业界对二次电池的循环寿命也提出了更高的要求。

发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于，提供一种含锂材料，该含锂材料具有低的分解电压，作为补锂剂添加于二次电池中时，能够有效提升二次电池的循环稳定性。

本申请的第一方面提供了一种含锂材料，含锂材料包括通式如式 I 所示的组分，



其中，M 包括镍、钴、锰、铁、钠、钾、钒、钛、铜、钨、锆、钼中的一种或多种；Y 包括草酸根、方酸根、碳酸根中的一种或多种； $1 \leq a < 2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.2$ 。

本申请实施例中通过含锂材料中的 M 元素对电子的调控能力，提升含锂材料的电化学反应活性，降低其分解电位，提高含锂材料在二次电池电压窗口内的补锂效果，改善电池的循环稳定性。相比于在正极极片中同时加入催化剂与补锂剂，该含锂材料实现了催化

剂与补锂剂在原子层级的均匀混合，能够更加有效地降低含锂材料的分解电位，提升电池循环稳定性的改善效果。

在任意实施方式中， $1.6 \leq a < 2$ ， $0.01 \leq b \leq 0.1$ 。

a 与 b 在合适范围内的含锂材料能够发挥良好的催化效果，有效降低含锂材料的分解电压，提升电池的循环稳定性。

在任意实施方式中，所述含锂材料为锂盐与催化剂盐的共晶材料，所述锂盐与所述催化剂盐具有相同的阴离子 Y，所述催化剂盐的阳离子包括 M 元素。

具有相同阴离子 Y 的锂盐与催化剂盐可能具有相似的晶格结构，使得催化剂盐中的 M 元素易于进入锂盐中，形成锂盐与催化剂盐的共晶材料，提高电化学过程中 M 元素对于锂盐分解的催化作用，使得含锂材料具有低的分解电位，改善其补锂效果和电池的循环稳定性。

在任意实施方式中，所述含锂材料为球形或类球形。

球形或类球形的补锂材料易于在极片中与活性材料形成紧密堆积，利于极片压实密度的保持和提高。

在任意实施方式中，含锂材料颗粒为在外壳的内部具有空腔的空心颗粒。

伴随着含锂材料的不断分解以及锂离子的不断释放，含锂材料体积不断缩小，与正积极片的其它部分出现空隙，含锂材料孤立于正积极片的导电网络中，使得其电化学分解效率大幅度降低，甚至形成于正积极片中的“孤岛”，难以改善电池的循环稳定性。本申请实施例提供的空心颗粒状的含锂材料能够有效提高含锂材料的利用率，使得正积极片中少量含锂材料的添加就能有效改善二次电池的循环稳定性。

在任意实施方式中，含锂材料颗粒的体积分布粒径 $Dv50$ 满足： $0.1\mu\text{m} \leq Dv50 \leq 10\mu\text{m}$ ，可选地， $1\mu\text{m} \leq Dv50 \leq 10\mu\text{m}$ 。

体积分布粒径 $Dv50$ 在合适范围内的含锂材料具有良好的动力学性能和较低的分解电位，有助于提高电池的循环稳定性。

在任意实施方式中，空心颗粒的外壳壁厚与空心颗粒的直径比 s 满足 $10:100 \leq s \leq 30:100$ 。

空心颗粒的外壳壁厚与空心颗粒的直径比 s 在合适的范围内, 有利于提升含锂材料的分解率, 降低生产成本, 提高生产效益。

在任意实施方式中, 含锂材料中还包括导电材料, 可选地, 导电材料包括石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维、乙炔黑、超级炭黑、科琴炭黑中的至少一种。

含锂材料中包括导电材料可以提升含锂材料的导电性, 进一步降低含锂材料的分解电位, 提升锂盐的分解效率, 有利于二次电池循环稳定性的进一步改善。

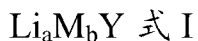
在任意实施方式中, 基于含锂材料的总质量计, 导电材料的质量占比为 1%-10%, 可选为 1%-5%。

导电材料的质量占比在合适的范围内, 含锂材料兼具良好的动力学性能和锂容量, 既能有效降低含锂材料的分解电位, 又能有效提高补锂效率, 进一步改善二次电池的循环稳定性。

在任意实施方式中, 含锂材料的分解电压为 3.8V-4.5V, 可选为 4.0V-4.48V。

含锂材料具有较低的分解电压, 有利于充分发挥补锂效果, 进一步改善二次电池的循环稳定性。本申请的第二方面提供一种含锂材料在二次电池中作为补锂剂的应用。

本申请的第三方面提供一种含锂材料的制备方法, 制备方法包括: 通过结晶制备含锂材料, 含锂材料包括通式如式 I 的组分,



其中, M 包括镍、钴、锰、铁、钠、钾、钒、钛、铜、钨、锆、钼中的一种或多种; Y 包括草酸根、方酸根、碳酸根中的一种或多种; $1 \leq a < 2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.2$ 。

通过结晶制备本申请的含锂材料, 过渡金属元素或除锂元素外的碱金属元素在共结晶的过程中取代锂元素, 使得催化元素与锂元素实现原子层级的均匀混合, 形成固溶相效果, 从而有效增强了催化元素的催化能力; 相比于催化剂与补锂剂的物理混合, 能够更加有效地降低含锂材料的分解电位, 有利于进一步提高电池的循环稳定性。

在任意实施方式中, 制备方法具体包括: 将混合液结晶制备含锂

材料，混合液包括锂盐与催化剂盐，锂盐与催化剂盐具有相同的阴离子，阴离子包括草酸根、方酸根、碳酸根中的一种或多种，催化剂盐的阳离子包括 M 元素。

具有相同阴离子的催化剂盐与锂盐具有类似的晶体结构，在混合液结晶过程中催化剂盐的阳离子易于取代锂离子，形成固溶相效果，提升 M 元素的催化效率，有效降低锂盐的分解电压，且可以减少含锂材料制备过程中引入其它杂质离子，从而综合提升电池的循环稳定性。

在任意实施方式中，混合液中还包括导电材料，可选地，导电材料包括导电碳材料。

在含锂材料的制备过程中加入导电碳，有利于形成具有导电网络的含锂材料，增强含锂材料的导电性能，有利于降低含锂材料中锂盐的分解电压，提升电池的循环稳定性。

在任意实施方式中，采用喷雾干燥法进行结晶。

采用喷雾干燥法进行结晶，可以通过调节喷雾干燥的喷雾气压、进风温度、出风温度等工艺条件来调节含锂材料颗粒的颗粒尺寸，提高产品制备的可控性。且喷雾干燥法成本低，适用于工业化生产。在喷雾干燥过程中，溶液先被雾化成小液滴，然后在高温条件下瞬间干燥，使得催化剂盐在自结晶前，更易于在锂盐晶格中形成固溶相，产生共晶。

在任意实施方式中，喷雾干燥的进风温度为 170°C-230°C，出风温度为 100°C-140°C。上述条件利于实现瞬间干燥，有利于含锂材料的制备。

在任意实施方式中，制备方法具体包括：混合包含锂盐的溶液与包含催化剂盐的溶液，得到第一混合液；将第一混合液与包含导电材料的溶液混合后，得到第二混合液；喷雾干燥第二混合液制备含锂材料。

本申请的第四方面提供一种正积极片，正积极片包括集流体以及设置于集流体至少一侧的正极膜层，正极膜层包括补锂剂，补锂剂包括第一方面的含锂材料或第三方面的制备方法制备的含锂材料。

在任意实施方式中，基于正极膜层的总质量计，其中补锂剂的质量占比为 0.5%~20%，可选为 1%~10%。

补锂剂在正极膜层中的质量占比在合适的范围内，可以有效地同步提升电池的循环稳定性和容量。

在任意实施方式中，正极膜层包括正极活性材料，可选地，正极活性材料包括含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性材料；进一步可选地，所述正极活性材料包括含锂磷酸盐及其改性材料。

含锂磷酸盐的电压窗口上限电压较低，使得分解电压较高的常规补锂剂无法应用于包含含锂磷酸盐的极片中。本申请的含锂材料具有低的分解电压，可以在含锂磷酸盐的电压窗口内进行分解补充活性锂，从而提升电池的循环稳定性，匹配以含锂磷酸盐作为正极活性材料的电池对循环稳定性和寿命的需求。

在任意实施方式中，含锂材料的平均粒径大于正极活性材料的平均粒径。本申请的第五方面提供一种二次电池，包括第四方面的正积极片。

本申请的第六方面提供一种用电装置，包括第五方面的二次电池。

附图说明

图 1 是本申请一实施方式的含锂材料的扫描电镜图；

图 2 是本申请一实施方式的正积极片的截面图；

图 3 是本申请实施例 1 的电池在 0.1C 倍率下的恒流充电曲线；

图 4 是本申请对比例 1 的电池在 0.1C 倍率下的恒流充电曲线；

图 5 是本申请一实施方式的二次电池的示意图；

图 6 是图 5 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图；

图 7 是本申请一实施方式的电池模块的示意图；

图 8 是本申请一实施方式的电池包的示意图；

图 9 是图 8 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图；

图 10 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

图 11 是本申请一实施方式的含锂材料的 X 射线衍射图。

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含锂材料、制备方法、正极极片、二次电池及用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明书的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

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）。

目前，补锂材料存在动力学性能较差、分解电位高（直接添加到正极中的分解电位大于 4.5V）的问题，不利于锂离子在正极的工作电压范围内发生有效脱锂，使得补锂剂不能充分发挥补锂效能、实现锂离子在二次电池中的充分释放，且高电位下极片与电解液容易发生副反应，增加电池产气、恶化电池在长期循环过程中的电化学表现。

[含锂材料]

基于此，本申请提出了一种含锂材料，含锂材料包括通式如式 I 的组分，



其中，M 包括镍、钴、锰、铁、钠、钾、钒、钛、铜、钨、锆、钼中的一种或多种；Y 包括草酸根、方酸根、碳酸根中的一种或多种； $1 \leq a < 2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.2$ 。

在本文中，“草酸根”是指草酸失去两个氢原子得到的离子 ($\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$)。

在本文中，“方酸根”是指方酸失去两个氢原子得到的离子 ($\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$)。

在本文中，“碳酸根”是指碳酸失去两个氢原子得到的离子 (CO_3^{2-})。

本申请中含锂材料的组成可以通过本领域任意公知方法进行测试。作为示例，本申请中含锂材料的组成可以通过结构分析法和元素分析法结合加以确定。采用 X 射线衍射仪 (XRD) 测定含锂材料的晶体结构，将 XRD 谱图与物质的标准卡片对比，分析获知含锂材料的主要物相。可以理解，Y 包括草酸根、方酸根、碳酸根中的一种或多种并不代表对其阴离子中碳元素与氧元素比例的严格限定；在制备及其使用过程中，含锂材料可能会出现氧空位等缺陷，但这并不影响对其整体物相和组成的判断。含锂材料中锂元素与 M 元素的含量及其比例可参照 GB/T 30902-2014 法，用 Thermo ICP7400 电感耦合等离子体-发射光谱仪 (ICP-OES) 进行测试得到。或者可以通过透射电镜分析单晶中的金属元素组成及其比例。

草酸锂、碳酸锂、方酸锂这类锂盐具有高理论容量和良好的稳定性，适用于加入正极极片中作为提供活性锂的补锂剂，在化成阶段分解释放活性锂并产生气体，补足电池负极对活性锂的不可逆消耗，提升电池的容量，且生成的气体在化成时会排出，不影响电池的性能。然而此类锂盐具有较高的脱锂电位，高电位下的脱锂一方面不容易实现其补锂效能的充分发挥，另一方面使得极片易于在高电位下与电解液发生副反应恶化电池的长期循环稳定性。

本申请实施例中的含锂材料能够更高效地发挥 M 元素对电子的调控能力，提升含锂材料的电化学反应活性，降低其分解电位，提高含锂材料在二次电池电压窗口内的补锂效果，改善电池的循环稳定性。

相比于在正极极片中同时加入催化剂与补锂剂，该含锂材料实现了催化剂与补锂剂在原子层级的均匀混合，能够更加有效地降低含锂材料的分解电位，提升电池循环稳定性的改善效果。

在一些实施方式中，a 为 1、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9 或其间的任意数值。

在一些实施方式中，b 为 0.01、0.04、0.07、0.1、0.12、0.14、0.16、0.18、0.2 或其间的任意数值。

在一些实施方式中，M 包括镍、钴、锰、铁、钠、钾、钒、钛、铜、钨、锆、钼中的一种或多种。

在一些实施方式中，M 包括镍、钴、锰、铁、钠、钾中的一种或多种。

在一些实施方式中， $1.6 \leq a < 2$ ， $0.01 \leq b \leq 0.1$ 。

a 与 b 在合适范围内的含锂材料能够发挥良好的催化效果，有效降低含锂材料的分解电压，提升电池的循环稳定性。

在一些实施方式中，含锂材料为锂盐与催化剂盐的共晶材料，所述锂盐与所述催化剂盐具有相同的阴离子 Y，所述催化剂盐的阳离子包括 M 元素。

共晶是指一种微量组分掺入到一种认为可溶的固相结晶中。在一些实施方式中，共晶为置换固溶体。置换固溶体是指微量物质的离子、分子或小的晶格单位取代常量物质晶格中相应的离子、分子或小的晶格单位形成的物质。

具有相同阴离子 Y 的锂盐与催化剂盐可能具有相似的晶格结构，使得催化剂盐中的 M 元素易于进入锂盐中，形成锂盐与催化剂盐的共晶材料，提高电化学过程中 M 元素对于锂盐分解的催化作用，使得含锂材料具有低的分解电位，改善其补锂效果和电池的循环稳定性。

在一些实施方式中，所述含锂材料为球形或类球形。

含锂材料的表面形貌如图 1 所示，呈现球形或类球形。球形或类球形的补锂材料易于在极片中与活性材料形成紧密堆积，利于极片压实密度的保持和提高。

在一些实施方式中，含锂材料为在外壳的内部具有空腔的空心颗粒。

将含锂材料添加到极片中，采用氩离子束垂直于极片大面将极片切口，采用扫描电镜观测极片的横截面，可以看到含锂材料的内部呈现空腔，如图 2 所示。

伴随着含锂材料的不断分解以及锂离子的不断释放，含锂材料体积不断缩小，与正极极片的其它部分出现空隙，含锂材料孤立于正极极片的导电网络中，使得其电化学分解效率大幅度降低，甚至形成于正极极片中的“孤岛”，难以改善电池的循环稳定性。本申请实施例提供的空心颗粒状的含锂材料能够有效提高含锂材料的利用率，使得

正积极片中少量含锂材料的添加就能有效改善二次电池的循环稳定性。

在一些实施方式中，含锂材料的体积分布粒径 $Dv50$ 满足： $0.1\mu\text{m}\leq Dv50\leq 10\mu\text{m}$ 。

在一些实施方式中，含锂材料的体积分布粒径 $Dv50$ 满足： $1\mu\text{m}\leq Dv50\leq 10\mu\text{m}$ 。

在本文中，术语“ $Dv50$ ”指在粒度分布曲线中，颗粒的累计体积分布数达到 50%时所对应的粒径。

本申请中， $Dv50$ 可以采用本领域已知的方法进行测试，作为示例，参照 GB/T 19077-2016 粒度分布激光衍射法，采用如英国马尔文仪器有限公司的 Mastersizer 2000E 型激光粒度分析仪进行测定。

在一些实施方式中，含锂材料的体积分布粒径 $Dv50$ 为 $0.1\mu\text{m}$ 、 $1\mu\text{m}$ 、 $2\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $4\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $6\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ 、 $8\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 、 $10\mu\text{m}$ 或其间的任意数值。

体积分布粒径 $Dv50$ 在合适范围内的含锂材料具有良好的动力学性能和较低的分解电位，有助于提高电池的循环稳定性。

在一些实施方式中，空心颗粒的外壳壁厚与空心颗粒的直径比 s 满足 $10:100\leq s\leq 30:100$ 。

本申请中，空心颗粒的外壳壁厚与空心颗粒的直径比可以采用扫描电镜进行测量。通过氦离子束垂直于正积极片大面切割极片，暴露出含锂材料的截面，采用扫描电镜测量空心颗粒的外壳壁厚与空心颗粒的直径比。在五个方向上测量空心颗粒的最长距离，取平均值，作为该空心颗粒的直径；在该空心颗粒截面随机取 5 处测量该空心颗粒的外壳壁厚，取 5 次测量结果的平均值作为该空心颗粒的外壳壁厚。通过同一空心颗粒的外壳壁厚的平均值与同一空心颗粒的直径的平均值的比值作为空心颗粒的外壳壁厚与空心颗粒的直径比 s 。

在一些实施方式中，空心颗粒的外壳壁厚与空心颗粒的直径比 s 为 $10:100$ 、 $12:100$ 、 $14:100$ 、 $16:100$ 、 $18:100$ 、 $20:100$ 、 $22:100$ 、 $24:100$ 、 $26:100$ 、 $28:100$ 、 $30:100$ 或其间的任意数值。

空心颗粒的外壳壁厚与空心颗粒的直径比 s 在合适的范围内，有

利于提升含锂材料的分解率，降低生产成本，提高生产效益。

在一些实施方式中，含锂材料中还包括导电材料。

在一些实施方式中，导电材料包括导电碳材料。

在一些实施方式中，导电材料包括石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维、乙炔黑、超级炭黑（Super P）、科琴炭黑中的至少一种。

在一些实施方式中，导电材料包括碳纳米管。

含锂材料中包括导电材料可以提升含锂材料的导电性，进一步降低含锂材料的分解电位，提高含锂材料的分解效率，有利于二次电池循环稳定性的进一步改善。

在一些实施方式中，基于含锂材料的总质量计，导电材料的质量占比为 1%-10%。

在一些实施方式中，基于含锂材料的总质量计，导电材料的质量占比为 1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%或其间的任意数值。

在一些实施方式中，基于含锂材料的总质量计，导电材料的质量占比为 1%-5%。

导电材料的质量占比在合适的范围内时，含锂材料兼具良好的动力学性能和锂容量，既能有效降低含锂材料的分解电位，又能有效提高补锂效率，进一步改善二次电池的循环稳定性。

在一些实施方式中，含锂材料的分解电压为 3.8V-4.5V，可选为 4.0V-4.48V。

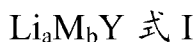
在一些实施方式中，含锂材料的分解电压可选为 3.8V、3.85V、3.9V、3.95V、4.0V、4.05V、4.1V、4.15V、4.2V、4.25V、4.3V、4.35V、4.4V、4.45V、4.48V、4.5V 或任意二者间的数值范围。

补锂剂分解电压可以通过本领域任意公知方法测试得到。作为示例，将补锂剂作为添加剂加入正极极片中，装配成锂电池，测试锂电池首次充电时在 3.65V-4.5V 区间的容量(Q)，以电压数据 V 为横坐标轴，对应的 dQ/dV 作为纵坐标轴作图，即可得到随 V 变化的 dQ/dV 曲线，曲线在 3.65V-4.5V 区间内出峰的位置对应的电压值即为含锂材料的分解电压。为了减少极化，提高测试准确性，在 3.65V-4.5V 区

间以低倍率进行充电，例如 0.05C。

本申请的第二方面提供一种含锂材料在二次电池中作为补锂剂的应用。

本申请的第三方面提供一种含锂材料的制备方法，制备方法包括：通过结晶制备含锂材料，含锂材料包括通式如式 I 的组分，



其中，M 包括镍、钴、锰、铁、钠、钾、钒、钛、铜、钨、锆、钼中的一种或多种；Y 包括草酸根、方酸根、碳酸根中的一种或多种； $1 \leq a \leq 2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.2$ 。

本文中，结晶是指溶质析出，形成晶体的方法。

在一些实施方式中，结晶过程中微量物质的离子、分子或小的晶格单位取代沉淀物晶格上的常量物质，并进入到晶格内部而从液相转移到固相形成共晶。采用结晶法制备本申请的含锂材料，M 元素在结晶的过程中进入含锂材料中，使得 M 元素与锂元素实现原子层级的均匀混合，形成固溶相效果，从而有效增强了 M 元素的催化能力；相比于催化剂与补锂剂的物理混合，能够更加有效地降低含锂材料的分解电位，有利于进一步提高电池的循环稳定性。

在一些实施方式中，制备方法具体包括：将混合液结晶制备含锂材料，所述混合液包括锂盐与催化剂盐，所述锂盐与所述催化剂盐具有相同的阴离子，所述阴离子包括草酸根、方酸根、碳酸根中的一种或多种，所述催化剂盐的阳离子包括 M 元素。

具有相同阴离子的催化剂盐与锂盐可能具有类似的晶体结构，在结晶过程中催化剂盐的 M 元素易于进入锂盐中，形成固溶相效果，提升 M 元素的催化效率，有效降低锂盐的分解电压，且可以减少含锂材料制备过程中引入其它杂质离子，从而综合提升电池的循环稳定性。

在一些实施方式中，混合液中还包括导电材料，可选地，导电材料包括导电碳材料。

在含锂材料的制备过程中加入导电材料，有利于形成具有导电网络的含锂材料，增强含锂材料的导电性能，有利于降低含锂材料的分

解电压，提升电池的循环稳定性。

在一些实施方式中，采用喷雾干燥法进行所述结晶。

在本文中，“喷雾干燥法”是指将粉浆或溶液喷入造粒塔，在喷雾热风的作用下，粉浆或溶液干燥，从而得到球状团粒的造粒方法。该方法制备的材料颗粒精度高，尺寸均匀。

采用喷雾干燥法进行结晶，可以通过调节喷雾干燥的喷雾气压、进风温度、出风温度等工艺条件来调节含锂材料的颗粒尺寸，提高产品制备的可控性。且喷雾干燥法成本低，适用于工业化生产。

在喷雾干燥过程中，溶液先被雾化成小液滴，然后在高温条件下瞬间干燥，使得催化剂盐在自结晶前，更易于在锂盐晶格中形成固溶相。

在一些实施方式中，喷雾干燥的进风温度为 170°C-230°C，和/或，出风温度为 100°C-140°C。

在一些实施方式中，喷雾干燥的进风温度可选为 170°C、180°C、190°C、200°C、210°C、220°C、230°C 或任意二者间的数值范围。

在一些实施方式中，喷雾干燥的出风温度可选为 100°C、110°C、120°C、130°C、140°C 或任意二者间的数值范围。上述条件利于实现瞬间干燥，有利于含锂材料的制备。

在一些实施方式中，制备方法具体包括：混合包含锂盐的溶液与包含催化剂盐的溶液，得到第一混合液；将第一混合液与包含导电材料的溶液混合后，得到第二混合液；喷雾干燥第二混合液制备含锂材料。

在一些实施方式中，包含催化剂盐的溶液中包含络合剂。

在一些实施方式中，络合剂包括氨水、乙醇胺、氨三乙酸钠、二乙烯三胺五羧酸盐、酒石酸、庚糖酸盐、葡萄糖酸钠、海藻酸钠、聚丙烯酸中的一种或多种。

络合剂可以与催化剂盐中的阳离子络合，提高 M 元素在锂盐中的固溶效果。以下适当参照附图对本申请的二次电池、电池模块、电池包和用电装置进行说明。

本申请的一个实施方式中，提供一种二次电池。

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。

[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。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，正极膜层包括补锂剂，补锂剂包括第一方面的含锂材料或第三方面的制备方法制备的含锂材料。

在一些实施方式中，基于正极膜层的总质量计，补锂剂的质量占比为 0.5%~20%。

在一些实施方式中，基于正极膜层的总质量计，补锂剂的质量占比为 0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%或其间的任意数值。

在一些实施方式中，基于正极膜层的总质量计，补锂剂的质量占比为 1%~10%。

补锂剂在正极膜层中的质量占比在合适的范围内，可以有效地同步提升电池的循环稳定性和容量。

在一些实施方式中，正极膜层包括正极活性材料。

在一些实施方式中，正极活性材料包括含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性材料。

正极活性材料可采用本领域公知的用于电池的正极活性材料。作为示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上

组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂钴氧化物（如 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、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物（如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （也可以简称为 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 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂（如 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中的至少一种。

在一些实施方式中，正极活性材料包括含锂磷酸盐。

含锂磷酸盐的电压窗口上限电压较低，使得分解电压较高的常规补锂剂无法应用于包含含锂磷酸盐的极片中。本申请的含锂材料具有低的分解电压，可以在含锂磷酸盐的电压窗口内分解补充活性锂，从而提升电池的循环稳定性，匹配以含锂磷酸盐作为正极活性材料的电池对循环稳定性和寿命的需求。

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

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

[负极极片]

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

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

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

在一些实施方式中, 所述电解质采用电解液。所述电解液包括电解质盐和溶剂。

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, 所述电解液还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂, 还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂, 例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池

高温或低温性能的添加剂等。

[隔离膜]

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狀没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 5 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 6，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

在一些实施方式中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

图 7 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 7, 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为一个或多个, 具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

图 8 和图 9 是作为一个示例的电池包 1。参照图 8 和图 9, 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 10 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。

制备方法

实施例 1

(1) 补锂剂的制备

在 25°C 下，将 0.03mol 的草酸镍溶解于 100g 的去离子水中，加入 3.5mL 氨水，搅拌 20min 后再超声 20min 进一步分散，得到包含催化剂盐的溶液；将 1mol 的草酸锂溶解于 300g 的去离子水中，搅拌 20min 后再超声 20min 进一步分散，得到包含锂盐的溶液；将质量浓度为 0.9% 的碳纳米管（CNT）浆料加入 500mL 去离子水中后搅拌 60min，得到包含导电材料的溶液；先将包含催化剂盐的溶液加入包含锂盐的溶液中，搅拌 20min 后得到第一混合液，然后将第一混合液加入包含导电材料的溶液中，得到第二混合液，搅拌 1h 后再超声 1h，最后将得到的溶液喷雾干燥，喷雾干燥的进风温度为 200°C，喷雾干燥的出风温度为 120°C，在喷雾干燥过程中发生共结晶反应，即可得到草酸锂-草酸镍共晶材料，通式为 $\text{Li}_{1.94}\text{Ni}_{0.03}\text{C}_2\text{O}_4$ 、Dv50 为 3 μm 、外壳壁厚与空心颗粒的直径比 s 为 20: 100 的含锂材料，含锂材料中碳纳米管的质量含量为 3%。

(2) 正极极片的制备

将上述得到的含锂材料、磷酸铁锂材料、导电剂碳黑、粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF）按重量比为 5: 92: 1: 2，在 N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶剂体系中充分搅拌混合均匀，得到正极浆料；之后将正极浆料均匀涂覆于正极集流体上，之后经过烘干、冷压、分切，得到正极极片。磷酸铁锂的 Dv50 为 1.5 μm 。

(3) 负极极片的制备

将活性物质人造石墨、导电剂碳黑、粘结剂丁苯橡胶（SBR）、增稠剂羟甲基纤维素钠（CMC）按照重量比为 96.2: 0.8: 0.8: 1.2 溶于溶剂去离子水中，混合均匀后制备成负极浆料；将负极浆料一次或多

次均匀涂覆在负极集流体铜箔上，经过烘干、冷压、分切得到负极极片。

(4) 电解液的制备

在氩气气氛手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 0.1\text{ppm}$, $\text{O}_2 < 0.1\text{ppm}$)，将有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC) / 碳酸甲乙酯 (EMC) 按照体积比 3/7 混合均匀，加入 12.5% LiPF_6 锂盐溶解于有机溶剂中，搅拌均匀，得到电解液。

(5) 隔离膜

以聚丙烯膜作为隔离膜。

(6) 锂离子电池的制备

将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯，给裸电芯焊接极耳，并将裸电芯装入铝壳中，并在 80°C 下烘烤除水，随即注入电解液并封口，得到不带电的电池。不带电的电池再依次经过静置、热冷压。并进行化成处理，先以 0.1C 恒流充电 10min，再以 1/3C 恒流充电至 3.65V，然后在 3.65V 恒压充电至 0.05C，搁置 5min，最后以 0.05C 恒流充电至截至上限电压 4.5V。然后经过整形、容量测试等工序，获得锂离子电池产品。

实施例 2-9 的制备方法与实施例 1 基本相同，区别在于调整了催化剂盐或锂盐的种类，或催化剂盐与锂盐的摩尔比。

实施例 10 的制备方法与实施例 1 基本相同，区别在于在补锂剂制备过程中不加入 CNT。

对比例 1

对比例 1 的制备方法与实施例 1 基本相同，区别在于在补锂剂制备过程中不加入草酸镍和 CNT。

对比例 2

对比例 2 中电池的制备方法与实施例 1 基本相同，区别在于对比例 2 中补锂剂的制备方法为：

按照 3: 100 的摩尔比称取草酸镍与草酸锂材料，通过球磨使二者混合均匀，得到复合材料。

性能测试

(1) XRD 检测

采用 X 射线衍射仪对含锂材料以及原料进行检测，获得 X 射线衍射图谱。

(2) 补锂剂分解电压测试

补锂剂分解电压在电芯化成过程中测得。将制备的电池，先以 0.1C 恒流充电 10min，再以 1/3C 恒流充电至 3.65V，然后在 3.65V 恒压充电至 0.05C，搁置 5min，最后以 0.05C 恒流充电至截至上限电压 4.5V，记录设备中得到的电压 (V) 和容量 (Q) 数据，通过计算处理得到 dQ/dV 数据。以电压数据 V 为横坐标轴，对应的 dQ/dV 作为纵坐标轴作图，即可得到随 V 变化的 dQ/dV 曲线，曲线在 3.65V-4.5V 区间内出峰的位置对应的电压值即为补锂剂分解电压。

(3) 二次电池循环容量保持率测试

在 60℃下，将制备的电池，以 1/3C 恒流充电至 3.65V，再以 3.65V 恒压充电至 0.05C，搁置 5min，再以 1/3C 放电至 2.5V，所得容量记为初始容量 C0。对上述同一个电池重复以上步骤，并同时记录循环第 n 次后电池的放电容量 Cn，则每次循环后电池容量保持率 $P_n = C_n / C_0 \times 100\%$ 。该测试过程中，第一次循环对应 n=1、第二次循环对应 n=2、.....第 100 次循环对应 n=100。在上述测试条件下循环 100 次之后测得循环容量保持率，即 P100 的值。

结果分析

按照上述方法分别制备各实施例和对比例的电池，并测量各项性能参数，结果见表 1。

表 1

序号	含锂材料						电池
	催化剂盐	锂盐	导电材料	催化剂盐与锂盐摩尔比	通式	分解电压 /V	循环 100 次后容量保持率
实施例 1	草酸镍	草酸锂	CNT	0.03: 1	$Li_{1.94}Ni_{0.03}C_2O_4$	4.30	98.20%
实施例 2	方酸镍	方酸锂	CNT	0.03: 1	$Li_{1.94}Ni_{0.03}C_4O_4$	4.03	99.00%
实施例 3	碳酸镍	碳酸锂	CNT	0.03: 1	$Li_{1.94}Ni_{0.03}CO_3$	4.41	97.40%
实施例 4	草酸铁	草酸锂	CNT	0.03: 1	$Li_{1.94}Fe_{0.03}C_2O_4$	4.45	96.90%
实施例 5	草酸钠	草酸锂	CNT	0.03: 1	$Li_{1.94}Na_{0.06}C_2O_4$	4.44	97.10%

实施例 6	草酸镍	草酸锂	CNT	0.01: 1	$\text{Li}_{1.98}\text{Ni}_{0.01}\text{C}_2\text{O}_4$	4.45	97.00%
实施例 7	草酸镍	草酸锂	CNT	0.02: 1	$\text{Li}_{1.96}\text{Ni}_{0.02}\text{C}_2\text{O}_4$	4.41	97.60%
实施例 8	草酸镍	草酸锂	CNT	0.05: 1	$\text{Li}_{1.9}\text{Ni}_{0.05}\text{C}_2\text{O}_4$	4.31	98.00%
实施例 9	草酸镍	草酸锂	CNT	0.1: 1	$\text{Li}_{1.8}\text{Ni}_{0.1}\text{C}_2\text{O}_4$	4.36	97.60%
实施例 10	草酸镍	草酸锂	/	0.03: 1	$\text{Li}_{1.94}\text{Ni}_{0.03}\text{C}_2\text{O}_4$	4.42	97.50%
对比例 1	/	草酸锂	/	/	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	4.6	95.80%
对比例 2	草酸镍	草酸锂	/	0.03: 1	草酸镍与草酸锂的混合物	4.55	96.10%

图 11 是本申请实施例 1 的补锂剂含锂材料的 X 射线衍射图谱。由图可见, 含锂材料的 X 射线衍射峰与草酸锂基本一致, 未表现出明显的草酸镍特征峰, 说明含锂材料具有草酸锂的晶格结构, 实现了镍在草酸锂中的固溶。

图 3 是本申请实施例 1 的电池在 0.1C 倍率下的恒流充电曲线; 图 4 是本申请对比例 1 的电池在 0.1C 倍率下的恒流充电曲线。由图可见, 本申请提供的含锂材料能够显著提高电池的容量。

实施例 1-10 的正极极片均包括 $\text{Li}_a\text{M}_b\text{Y}$ 的含锂材料, M 包括过渡金属元素、除锂元素外的碱金属元素中的一种或多种; Y 包括草酸根、方酸根、碳酸根中的一种或多种; $1 \leq a \leq 2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.2$ 。由实施例和对比例的对比可见, 本申请的含锂材料具有更低的分解电压, 还能够有效提高电池的循环寿命。

由实施例 1-3 可见, 含锂材料的阴离子为草酸根、方酸根、碳酸根时, 含锂材料具有低的分解电压, 电池具有良好的循环稳定性。含锂材料的阴离子为方酸根时, 可以进一步降低含锂材料的分解电压, 提升电池的循环稳定性。

由实施例 1 和实施例 4-5 可见, 催化剂盐的金属离子为镍、铁、钠时, 含锂材料具有低的分解电压, 电池具有良好的循环稳定性。 $\text{Li}_{1.94}\text{Ni}_{0.03}\text{C}_2\text{O}_4$ 相对于 $\text{Li}_{1.94}\text{Fe}_{0.03}\text{C}_2\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{1.94}\text{Na}_{0.06}\text{C}_2\text{O}_4$, 具有更低的分解电压, 提升电池的循环稳定性。

由实施例 1 和实施例 10 的对比可见, 含锂材料中包括导电材料可以进一步降低含锂材料的分解电压, 提升电池的循环稳定性。

需要说明的是, 本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例, 在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同

的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

权 利 要 求 书

1.一种含锂材料，其特征在于，所述含锂材料包括通式如式 I 的组分，

$\text{Li}_a\text{M}_b\text{Y}$ 式 I

其中，M 包括镍、钴、锰、铁、钠、钾、钪、钛、铜、钨、锆、钼中的一种或多种；Y 包括草酸根、方酸根、碳酸根中的一种或多种； $1 \leq a < 2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.2$ 。

2.根据权利要求 1 所述的含锂材料，其特征在于，

$1.6 \leq a < 2$ ， $0.01 \leq b \leq 0.1$ 。

3.根据权利要求 1 或 2 所述的含锂材料，其特征在于，

所述含锂材料为锂盐与催化剂盐的共晶材料，所述锂盐与所述催化剂盐具有相同的阴离子 Y，所述催化剂盐的阳离子包括 M 元素。

4.根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的含锂材料，其特征在于，所述含锂材料为球形或类球形。

5.根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的含锂材料，其特征在于，所述含锂材料为在外壳的内部具有空腔的空心颗粒。

6.根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的含锂材料，其特征在于，所述含锂材料的体积分布粒径 Dv_{50} 满足： $0.1\mu\text{m} \leq Dv_{50} \leq 10\mu\text{m}$ ，可选地， $1\mu\text{m} \leq Dv_{50} \leq 10\mu\text{m}$ 。

7. 根据权利要求 5 或 6 所述的含锂材料，其特征在于，

所述空心颗粒的外壳壁厚与所述空心颗粒的直径比 s 满足 $10: 100 \leq s \leq 30: 100$ 。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的含锂材料，其特征在于，

所述含锂材料中还包括导电材料，可选地，所述导电材料包括石墨烯、碳纳米管、碳纳米纤维、乙炔黑、超级炭黑、科琴炭黑中的至少一种。

9. 根据权利要求 8 所述的含锂材料，其特征在于，
基于所述含锂材料的总质量计，所述导电材料的质量占比为 1%-10%，可选为 1%-5%。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的含锂材料，其特征在于，
所述含锂材料的分解电压为 3.8V-4.5V，可选为 4.0V-4.48V。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的含锂材料在二次电池中作为补锂剂的应用。

12. 一种含锂材料的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括：
通过结晶制备含锂材料，
所述含锂材料包括通式如式 I 的组分，

$\text{Li}_a\text{M}_b\text{Y}$ 式 I

其中，M 包括镍、钴、锰、铁、钠、钾、钒、钛、铜、钨、锆、钼中的一种或多种；Y 包括草酸根、方酸根、碳酸根中的一种或多种；
 $1 \leq a \leq 2$ 、 $0.01 \leq b \leq 0.2$ 。

13. 根据权利要求 12 所述的制备方法，其特征在于，所述制备方法具体包括：

将混合液结晶制备含锂材料，所述混合液包括锂盐与催化剂盐，所述锂盐与所述催化剂盐具有相同的阴离子，所述阴离子包括草酸根、方酸根、碳酸根中的一种或多种，所述催化剂盐的阳离子包括 M 元素。

14. 根据权利要求 12 或 13 所述的制备方法，其特征在于，所述混合液中还包括导电材料，可选地，导电材料包括导电碳材料。

15.根据权利要求 12 至 14 中任一项所述的制备方法，其特征在于，采用喷雾干燥法进行所述结晶。

16.根据权利要求 15 所述的制备方法，其特征在于，
所述喷雾干燥的进风温度为 170°C-230°C，和/或，出风温度为 100°C-140°C。

17.根据权利要求 12 至 16 中任一项所述的制备方法，其特征在于，所述制备方法具体包括：

混合包含锂盐的溶液与包含催化剂盐的溶液，得到第一混合液；
将所述第一混合液与包含所述导电材料的溶液混合后，得到第二混合液；

喷雾干燥所述第二混合液制备所述含锂材料。

18.一种正极极片，其特征在于，所述正极极片包括集流体以及设置于所述集流体至少一侧的正极膜层，所述正极膜层包括补锂剂，所述补锂剂包括权利要求 1 至 9 中任一项所述的含锂材料或权利要求 11 至 17 中任一项所述的制备方法制备的含锂材料。

19.根据权利要求 18 所述的正极极片，其特征在于，基于所述正极膜层的总质量计，所述补锂剂的质量占比为 0.5%~20%，可选为 1%~10%。

20.根据权利要求 18 或 19 所述的正极极片，其特征在于，所述正极膜层包括正极活性材料；可选地，所述正极活性材料包括含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性材料；进一步可选地，所述正极活性材料包括含锂磷酸盐及其改性材料。

21.根据权利要求 20 所述的正极极片，其特征在于，

所述含锂材料的平均粒径大于所述正极活性材料的平均粒径。

22.一种二次电池，其特征在于，包括权利要求 18 至 21 中任一项所述的正极极片。

23.一种用电装置，其特征在于，包括权利要求 22 所述的二次电池。

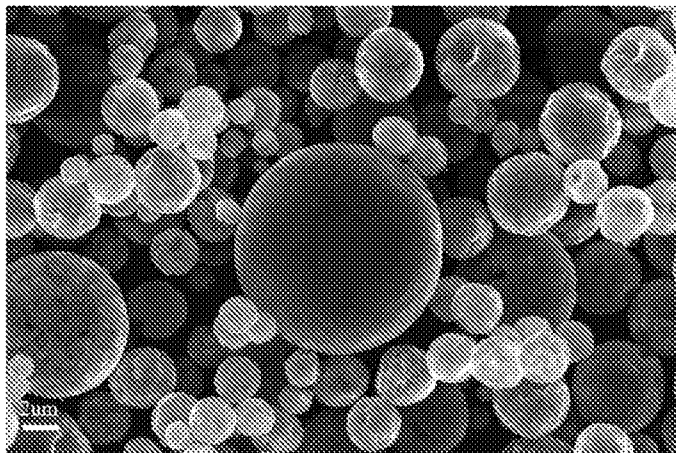


图 1

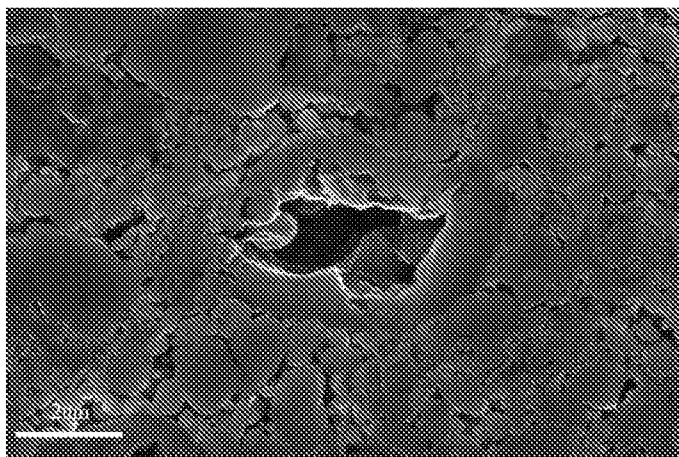


图 2

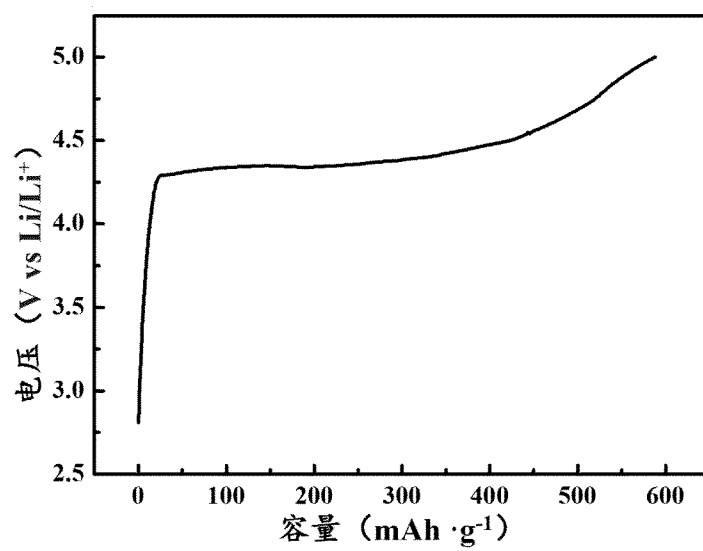


图 3

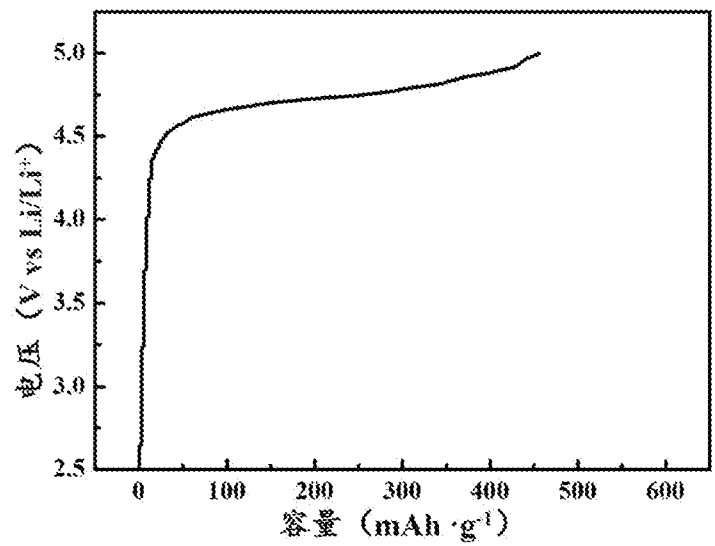


图 4

5

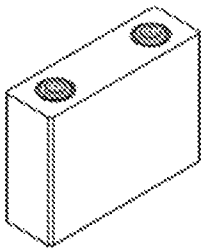


图 5

5

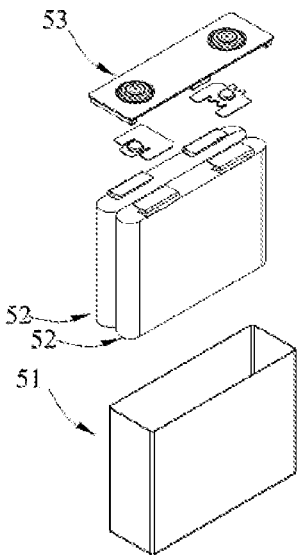


图 6

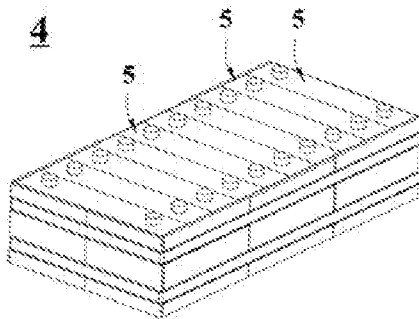


图 7

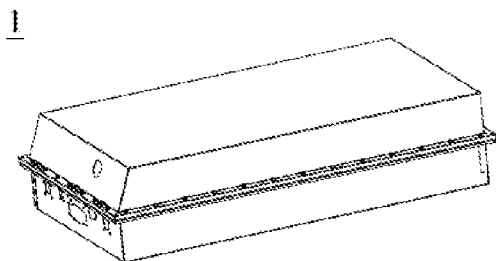


图 8

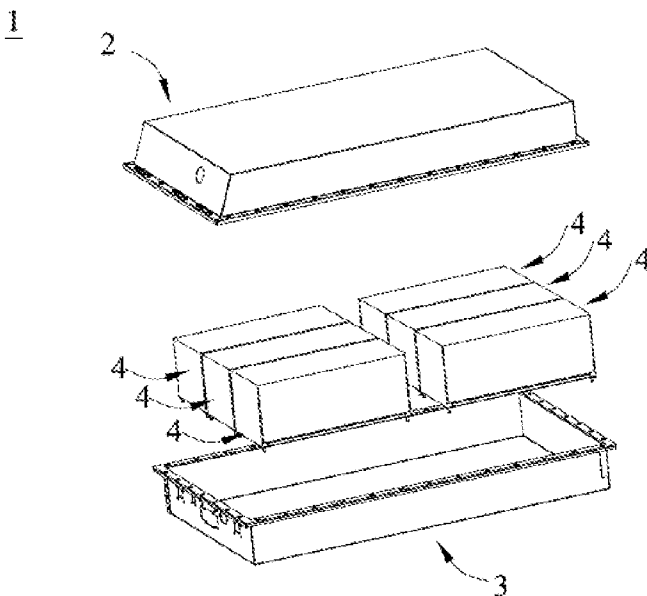


图 9

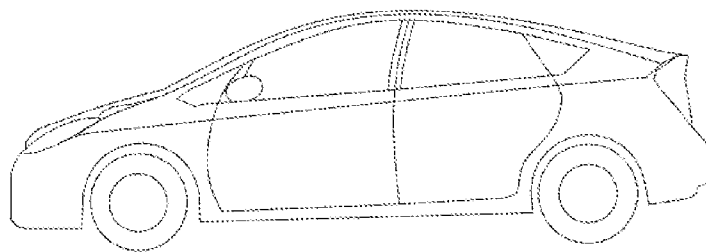


图 10

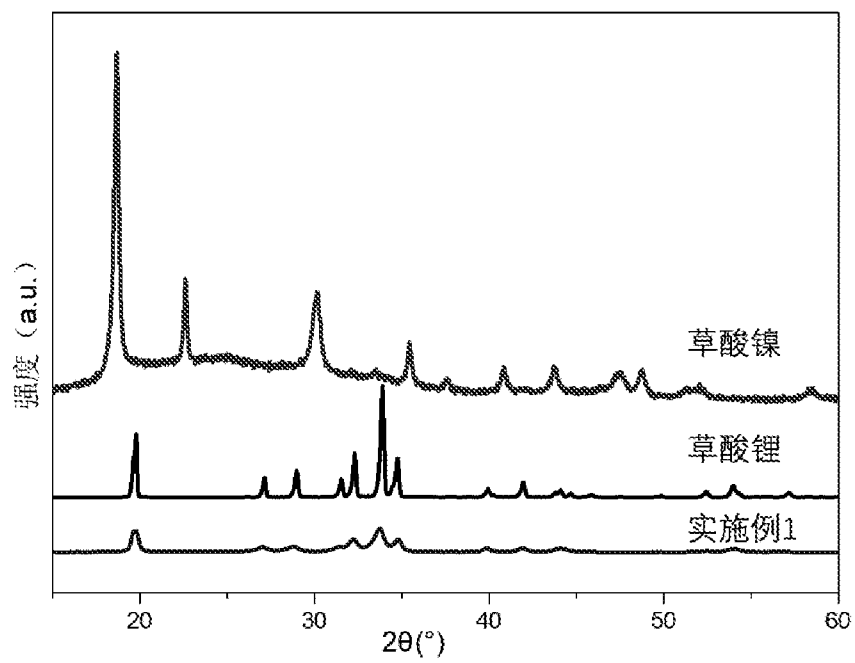


图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/142459

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/60(2006.01)i; H01M4/62(2006.01)i; H01M4/36(2006.01)i; H01M10/42(2006.01)i; H01M10/0525(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)

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)

CNXTX, ENTXT, ENTXTC, VEN, CNKI, ISI Web of science: 补锂, 预锂化, 预嵌锂, 碳酸锂, 草酸锂, 方酸锂, 掺杂, 镍, 钴, 锰, 铁, 钠, 钾, 钒, 钛, 铜, 钨, 锆, 钼, 共晶, 结晶, 晶格, 分解电位, 分解电压, lithium, carbonate, oxalate, squarate, doping, nickel, cobalt, manganese, iron, sodium, potassium, vanadium, titanium, copper, tungsten, zirconium, molybdenum, eutectic, crystalline, crystalline lattice, decomposition potential, decomposition voltage, prelithiation, preintercalation, lithium supplementation

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 116417611 A (BYD CO., LTD. et al.) 11 July 2023 (2023-07-11) description, paragraph 24, and embodiments 3 and 11-12	1-7, 10-11, 18-23
Y	CN 116417611 A (BYD CO., LTD. et al.) 11 July 2023 (2023-07-11) description, paragraph 24, and embodiments 3 and 11-12	8-9, 12-17
X	CN 116417612 A (BYD CO., LTD. et al.) 11 July 2023 (2023-07-11) description, paragraphs 28-33, and embodiments 7 and 9	1-7, 10-11, 18-23
Y	CN 116417612 A (BYD CO., LTD. et al.) 11 July 2023 (2023-07-11) description, paragraphs 28-33, and embodiments 7 and 9	8-9, 12-17
Y	CN 116799210 A (TONGJI UNIVERSITY) 22 September 2023 (2023-09-22) description, paragraphs 13, 46, and 96	8-9, 14
A	CN 116799210 A (TONGJI UNIVERSITY) 22 September 2023 (2023-09-22) description, paragraphs 13, 46, and 96	1-7, 10-13, 15-23



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

08 September 2024

Date of mailing of the international search report

13 September 2024

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/142459

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 101222042 A (SAMSUNG SDI CO., LTD. et al.) 16 July 2008 (2008-07-16) description, page 4, paragraph 4	1-2, 4-7, 10, 12, 15-16
A	CN 101222042 A (SAMSUNG SDI CO., LTD. et al.) 16 July 2008 (2008-07-16) description, page 4, paragraphs 4-5	3, 8-9, 11, 13-14, 17-23
X	US 2013143142 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORP. et al.) 06 June 2013 (2013-06-06) description, paragraphs 25 and 48	1-2, 4-7, 10, 12, 15-16
A	US 2013143142 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORP. et al.) 06 June 2013 (2013-06-06) description, paragraphs 25 and 48	3, 8-9, 11, 13-14, 17-23
Y	李传等 (LI, Chuan et al.). "碳酸锂钠共晶盐复合相变材料的储放热特性 (Charging and Discharging Behavior of Carbonate-based Salt Composite Phase Change Material Modules)" <i>储能科学与技术 (Energy Storage Science and Technology)</i> , Vol. 6, No. 4, 01 July 2017 (2017-07-01), 655-661 section 1.1	12-17
A	李传等 (LI, Chuan et al.). "碳酸锂钠共晶盐复合相变材料的储放热特性 (Charging and Discharging Behavior of Carbonate-based Salt Composite Phase Change Material Modules)" <i>储能科学与技术 (Energy Storage Science and Technology)</i> , Vol. 6, No. 4, 01 July 2017 (2017-07-01), 655-661 section 1.1	1-11, 18-23

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/142459

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	116417611	A	11 July 2023	None			
CN	116417612	A	11 July 2023	None			
CN	116799210	A	22 September 2023	None			
CN	101222042	A	16 July 2008	JP	2008153045	A	03 July 2008
				JP	5270089	B2	21 August 2013
				KR	20080056637	A	23 June 2008
				KR	101009623	B1	21 January 2011
				CN	101222042	B	02 June 2010
				US	2008182171	A1	31 July 2008
				EP	1935850	A2	25 June 2008
				EP	1935850	A3	02 July 2008
US	2013143142	A1	06 June 2013	KR	20140088861	A	11 July 2014
				EP	2761691	A1	06 August 2014
				EP	2761691	A4	22 April 2015
				WO	2013048654	A1	04 April 2013

A. 主题的分类

H01M4/60(2006.01)i; H01M4/62(2006.01)i; H01M4/36(2006.01)i; H01M10/42(2006.01)i; H01M10/0525(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)

IPC: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))

CNTEXT,ENTEXT,ENTXTC,VEN,CNKI,ISI Web of science:补锂,预锂化,预嵌锂,碳酸锂,草酸锂,方酸锂,掺杂,镍,钴,锰,铁,钠,钾,钒,钛,铜,钨,钼,共晶,结晶,晶格,分解电位,分解电压, lithium, carbonate, oxalate, squarate, doping, nickel, cobalt, manganese, iron, sodium, potassium, vanadium, titanium, copper, tungsten, zirconium, molybdenum, eutectic, crystalline, crystalline lattice, decomposition potential, decomposition voltage, prelithiation, preintercalation, lithium supplementation

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
X	CN 116417611 A (比亚迪股份有限公司等) 2023年7月11日 (2023 - 07 - 11) 说明书第24段, 实施例3、11-12	1-7,10-11,18-23
Y	CN 116417611 A (比亚迪股份有限公司等) 2023年7月11日 (2023 - 07 - 11) 说明书第24段, 实施例3、11-12	8-9,12-17
X	CN 116417612 A (比亚迪股份有限公司等) 2023年7月11日 (2023 - 07 - 11) 说明书第28-33段, 实施例7、9	1-7,10-11,18-23
Y	CN 116417612 A (比亚迪股份有限公司等) 2023年7月11日 (2023 - 07 - 11) 说明书第28-33段, 实施例7、9	8-9,12-17
Y	CN 116799210 A (同济大学) 2023年9月22日 (2023 - 09 - 22) 说明书第13、46、96段	8-9,14
A	CN 116799210 A (同济大学) 2023年9月22日 (2023 - 09 - 22) 说明书第13、46、96段	1-7,10-13,15-23

☒ 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

2024年9月8日

国际检索报告邮寄日期

2024年9月13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

马玉玲

电话号码 (+86) 010-53962270

PCT/ISA/210 表(第2页) (2022年7月)

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
X	CN 101222042 A (三星SDI株式会社等) 2008年7月16日 (2008 - 07 - 16) 说明书第4页第4段	1-2,4-7,10,12,15-16
A	CN 101222042 A (三星SDI株式会社等) 2008年7月16日 (2008 - 07 - 16) 说明书第4页第4-5段	3,8-9,11,13-14,17-23
X	US 2013143142 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION等) 2013年6月6日 (2013 - 06 - 06) 说明书第25,48段	1-2,4-7,10,12,15-16
A	US 2013143142 A1 (GEORGIA TECH RESEARCH CORPORATION等) 2013年6月6日 (2013 - 06 - 06) 说明书第25,48段	3,8-9,11,13-14,17-23
Y	李传等. "碳酸锂钠共晶盐复合相变材料的储放热特性" 《储能科学与技术》, 第6卷, 第4期, 2017年7月1日 (2017 - 07 - 01), 655-661 第1.1节	12-17
A	李传等. "碳酸锂钠共晶盐复合相变材料的储放热特性" 《储能科学与技术》, 第6卷, 第4期, 2017年7月1日 (2017 - 07 - 01), 655-661 第1.1节	1-11,18-23

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/142459

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	116417611	A	2023年7月11日	无			
CN	116417612	A	2023年7月11日	无			
CN	116799210	A	2023年9月22日	无			
CN	101222042	A	2008年7月16日	JP	2008153045	A	2008年7月3日
				JP	5270089	B2	2013年8月21日
				KR	20080056637	A	2008年6月23日
				KR	101009623	B1	2011年1月21日
				CN	101222042	B	2010年6月2日
				US	2008182171	A1	2008年7月31日
				EP	1935850	A2	2008年6月25日
				EP	1935850	A3	2008年7月2日
US	2013143142	A1	2013年6月6日	KR	20140088861	A	2014年7月11日
				EP	2761691	A1	2014年8月6日
				EP	2761691	A4	2015年4月22日
				WO	2013048654	A1	2013年4月4日