

(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1月9日 (09.01.2025)



(10) 国际公布号
WO 2025/007438 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/525 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) C01G 53/00 (2006.01)
H01M 4/131 (2010.01) C01F 7/021 (2022.01)
H01M 4/1315 (2010.01) C01B 19/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/122870

(22) 国际申请日: 2023年9月28日 (28.09.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202310809840.1 2023年7月4日 (04.07.2023) CN

(71) 申请人: 宁波容百新能源科技股份有限公司
(NINGBO RONBAY NEW ENERGY TECHNOLOGY
CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省宁波市余姚市谭
家岭东路39号, Zhejiang 315402 (CN)。

(72) 发明人: 董亮辰(DONG, Liangchen); 中国浙江省宁
波市余姚市谭家岭东路39号, Zhejiang 315402

(CN)。张闻煦(ZHANG, Wenxu); 中国浙江省宁波市余姚市谭家岭东路39号, Zhejiang 315402 (CN)。尹充(YIN, Chong); 中国浙江省宁波市余姚市谭家岭东路39号, Zhejiang 315402 (CN)。刘磊磊(LIU, Leilei); 中国浙江省宁波市余姚市谭家岭东路39号, Zhejiang 315402 (CN)。陈宇(CHEN, Yu); 中国浙江省宁波市余姚市谭家岭东路39号, Zhejiang 315402 (CN)。冯道言(FENG, Daoyan); 中国浙江省宁波市余姚市谭家岭东路39号, Zhejiang 315402 (CN)。严旭丰(YAN, Xufeng); 中国浙江省宁波市余姚市谭家岭东路39号, Zhejiang 315402 (CN)。刘瑞(LIU, Rui); 中国浙江省宁波市余姚市谭家岭东路39号, Zhejiang 315402 (CN)。李琮熙(LEE, Jonghee); 中国浙江省宁波市余姚市谭家岭东路39号, Zhejiang 315402 (CN)。孙辉(SUN, Hui); 中国浙江省宁波市余姚市谭家岭东路39号, Zhejiang 315402 (CN)。刘相烈(YOU, Sangyul); 中国浙江省宁波市余姚市谭家岭东路39号, Zhejiang 315402 (CN)。

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE SHEET AND SECONDARY BATTERY

(54) 发明名称: 正极活性材料及其制备方法、正极片和二次电池

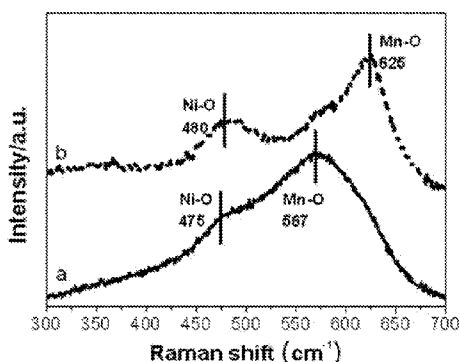


图2

(57) Abstract: The present application relates to a positive electrode active material and a preparation method therefor, a positive electrode sheet and a secondary battery. The chemical formula of the positive electrode active material is $Li_xNa_{1-x}A_yB_{1-y}O_{2-n}D_n$, wherein A is selected from a composition of Ni and Mn, B is selected from at least one non-alkali metal positive-valence element except Ni, Mn, Co and S, D is selected from F and/or S, $0.8 \leq x \leq 0.92$, $0.90 \leq y < 1.0$, $0 < n \leq 0.2$, and a peak difference between a Ni-O bond and a Mn-O bond of the positive electrode active material in a Raman spectrum is greater than 80 cm^{-1} and less than 110 cm^{-1} . The positive electrode active material has high specific capacity and high cycling stability in a high-voltage window, and is relatively low in cost, so that the secondary battery prepared from the positive electrode active material has high cost performance.

(57) 摘要: 本申请涉及一种正极活性材料及其制备方法、正极片和二次电池。所述正极活性材料的组成化学式为 $Li_xNa_{1-x}A_yB_{1-y}O_{2-n}D_n$, 其中, A选自Ni和Mn的组合物, B选自除Ni、Mn、Co、S之外的至少一种非碱金属正价元素, D选自F和/或S, $0.8 \leq x \leq 0.92$, $0.90 \leq y < 1.0$, $0 < n \leq 0.2$, 所述正极活性材料在拉曼光谱中Ni-O键与Mn-O键的峰位差大于 80 cm^{-1} 且小于 110 cm^{-1} 。所述正极活性材料不仅在高电压窗口兼具高比容量和高循环稳定性, 而且成本较低, 使其制得的二次电池具有高性价比。



(74) 代理人: 北京同立钧成知识产权代理有限公司(LEADER PATENT & TRADEMARK FIRM); 中国北京市海淀区西直门北大街32号枫蓝国际A座8F-6, Beijing 100082 (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, 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))。

正极活性材料及其制备方法、正极片和二次电池

本申请要求于 2023 年 07 月 04 日提交中国专利局、申请号为
5 CN202310809840.1、申请名称为“正极活性材料及其制备方法、正极片和二次
电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及锂离子电池技术领域，特别是涉及一种正极活性材料及其制
10 备方法、正极片和二次电池。

背景技术

锂离子电池主体由正极、负极、隔膜、电解液四大部分组成，其中正极
材料性能对电池性能起着决定性作用，提高正极材料性能如比容量、功率性
15 能、电压，并设法降低其成本是正极材料开发的永恒主题。

从晶体结构角度，锂离子电池正极材料主要包括橄榄石结构的磷酸盐体
系和层状过渡金属氧化物体系，其中，磷酸盐体系以磷酸铁锂正极为代表，
成本低廉，但能量密度及功率性能有限；虽然层状过渡金属氧化物体系能量
20 密度高、功率性能优良，但成本相对较高。此外，还有以锰酸锂为代表的尖
晶石正极材料，但其能量密度较低且高温性能较差。

从元素组成角度，传统的三元正极材料虽然具有良好的稳定性和倍率性
能，但其成本难以进一步降低。因此，有必要持续开发新型高能量、低成本的
用于锂离子电池的正极材料。

25 发明内容

基于此，有必要针对上述问题，提供一种正极活性材料及其制备方法、
正极片和二次电池；所述正极活性材料不仅在高电压窗口兼具高比容量和高
循环稳定性，而且成本较低，使其制得的二次电池具有高性价比。

一种正极活性材料，组成化学式为 $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{A}_y\text{B}_{1-y}\text{O}_{2-n}\text{D}_n$ ，其中，A 选自
30 Ni 和 Mn 的组合物，B 选自除 Ni、Mn、Co、S 之外的至少一种非碱金属正价

元素，D选自F和/或S， $0.8 \leq x \leq 0.92$ ， $0.90 \leq y < 1.0$ ， $0 < n \leq 0.2$ ，所述正极活性材料在拉曼光谱中Ni-O键与Mn-O键的峰位差大于 80cm^{-1} 且小于 110cm^{-1} 。

在其中一个实施例中，Ni与Mn的摩尔比为3:7-1:1。

在其中一个实施例中，B选自Mg、Al、Zr、Ce、Cr、La、P、Ti、Ta、
5 Nb、W、Mo、Te中的至少一种。

在其中一个实施例中，B至少包括Nb或者Mo，D至少包括F。

在其中一个实施例中，所述正极活性材料的晶体结构为锂化尖晶石-层状复合型晶体结构。

在其中一个实施例中，所述正极活性材料的晶体结构表面还具有包覆层，
10 所述包覆层选自惰性氧化物包覆层、含锂过渡金属氧化物包覆层、磷酸盐包覆层、氟化物包覆层中的至少一种。

在其中一个实施例中，当所述正极活性材料在拉曼光谱中Ni-O键与Mn-O键的峰位差小于 110cm^{-1} 且大于 100cm^{-1} 时，所述包覆层选自惰性氧化物包覆层、磷酸盐包覆层、氟化物包覆层中的至少一种。

15 在其中一个实施例中，当所述正极活性材料在拉曼光谱中Ni-O键与Mn-O键的峰位差大于 80cm^{-1} ，小于或等于 100cm^{-1} 时，所述包覆层选自含锂过渡金属氧化物包覆层。

在其中一个实施例中，所述包覆层的包覆量为所述正极活性材料质量的
0.5wt%-1wt%；

20 及/或，所述惰性氧化物包覆层选自 Al_2O_3 与 TiO_2 的复合物；

及/或，所述含锂过渡金属氧化物包覆层选自 $\text{Li}_{1+a}\text{ZrO}_{2+a}$ ，其中， $0 < a \leq 1.0$ ；

及/或，所述氟化物包覆层选自 MgF_2 。

一种如上所述的正极活性材料的制备方法，包括如下步骤：

25 制备Ni、Mn复合金属盐前驱体；

以 $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{A}_y\text{B}_{1-y}\text{O}_{2-n}\text{D}_n$ ， $0.8 \leq x \leq 0.92$ ， $0.90 \leq y < 1.0$ ， $0 < n \leq 0.2$ 为基准，
将所述Ni、Mn复合金属盐前驱体与锂盐、钠盐以及含有除Ni、Mn、Co、S
之外任意一种非碱金属正价元素的无机盐混合，得到混合物，其中，所述锂
盐、所述钠盐、所述无机盐中的至少一种含有负价元素D，D选自F和/或S；

30 将所述混合物于 300°C - 500°C 进行烧结，得到正极活性材料。

在其中一个实施例中，所述Ni、Mn复合金属盐前驱体中Ni与Mn的摩

尔比为 3:7-1:1;

及/或, 所述锂盐中锂的摩尔量相对于基准过量 5mol%以内;

及/或, 所述烧结的时间为 10h-30h。

5 在其中一个实施例中, 所述锂盐选自碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂、硝酸锂、氟化锂中的至少两种;

及/或, 所述钠盐选自碳酸钠、草酸钠、硫化钠中的至少一种。

在其中一个实施例中, 所述锂盐选自碳酸锂与草酸锂的组合物时, 所述碳酸锂与所述草酸锂的摩尔比为 1:2-2:1。

10 在其中一个实施例中, 在将所述混合物于 300°C-500°C 烧结 10h-30h 之后, 还包括包覆处理, 所述包覆处理的温度为 300°C-400°C。

一种正极片, 包括正极集流体以及设置于所述正极集流体表面的正极材料层, 所述正极材料层包括如上所述的正极活性材料。

一种二次电池, 包括如上所述的正极片。

15 本申请所述的正极活性材料, 通过调控 Li、Na 的原子量之和与 A、B 的原子量之和相同, 达到了 1:1, 同时, 从 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差大于 80cm⁻¹ 且小于 110cm⁻¹ 可知, 在特定配比的 A、B 以及氧元素、负价元素 D 的协同作用下, 能够使正极活性材料具备局部阳离子无序特征, 一方面, 可以使正极活性材料兼具高比容量、高倍率性功能特性; 另一方面, 可以提高正极活性材料的结构稳定性, 降低界面副反应的作用, 改善离子电导率, 进而提高
20 正极活性材料的循环稳定性, 使正极活性材料的比容量和稳定性达到性能平衡, 从而使正极活性材料能够在高电压窗口兼具高比容量和高循环稳定性。此外, 所述正极活性材料还可以使瓦时成本降低 5%左右。

25 因此, 本申请所述的正极活性材料显示出高能量密度和高性价比, 将其用于制备正极片, 并组成二次电池, 能够使二次电池具有更优异的电性能和更高的性价比, 有利于提高所述正极活性材料的市场竞争力。

附图说明

图 1 为实施例 1 制得的正极活性材料的 EDS 能谱图;

30 图 2 为实施例 1 制得的正极活性材料与典型的尖晶石型 LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O₄ 的拉曼光谱对比图, 其中, a 为实施例 1 制得的正极活性材料的拉曼光谱图, b

为典型的尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的拉曼光谱图；

图 3 为实施例 1、实施例 2 和实施例 12 制得的正极活性材料的 XRD 图谱，其中，a 为实施例 1 制得的正极活性材料的衍射图谱，b 为实施例 2 制得的正极活性材料的衍射图谱，c 为实施例 12 制得的正极活性材料的衍射图谱；

5 图 4 为实施例 1 制得的正极活性材料与典型的三元层状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、典型的尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 在首圈 $40\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流下的充放电曲线对比图，其中，a 为实施例 1 制得的正极活性材料，b 为典型的三元层状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ ，c 为典型的尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ ；

图 5 为样品 1 的充放电曲线，其中，a 为首圈 2.5V-4.7V，0.2C 充放电曲线，b 为 2.5V-4.7V，0.5C 充放电曲线；

图 6 为样品 2 的充放电曲线，其中，a 为首圈 2.5V-4.7V，0.2C 充放电曲线，b 为 2.5V-4.7V，0.5C 充放电曲线；

图 7 为样品 16 的充放电曲线，其中，a 为首圈 2.5V-4.7V，0.2C 充放电曲线，b 为 2.5V-4.7V，0.5C 充放电曲线；

15 图 8 为样品 17 的充放电曲线，其中，a 为首圈 2.5V-4.7V，0.2C 充放电曲线，b 为 2.5V-4.7V，0.5C 充放电曲线。

具体实施方式

20 为了便于理解本申请，下面将对本申请进行更详细的描述。但是，应当理解，本申请可以以许多不同的形式来实现，并不限于本文所描述的实施方式或实施例。相反地，提供这些实施方式或实施例的目的是使对本申请的公开内容的理解更加透彻全面。

除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本申请的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施方式或实施例的目的，不是旨在于限制本申请。

30 本申请提供一种正极活性材料，组成化学式为 $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{A}_y\text{B}_{1-y}\text{O}_{2-n}\text{D}_n$ ，其中，A 选自 Ni 和 Mn 的组合物，B 选自除 Ni、Mn、Co、S 之外的至少一种非碱金属正价元素，D 选自 F 和/或 S， $0.8 \leq x \leq 0.92$ ， $0.90 \leq y < 1.0$ ， $0 < n \leq 0.2$ ，所述正极活性材料在拉曼光谱中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差大于 80cm^{-1} 且小于

110 cm^{-1} 。

所述正极活性材料，通过调控 Li、Na 的原子量之和与 A、B 的原子量之和相同，达到了 1:1，同时，从 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差大于 80 cm^{-1} 且小于 110 cm^{-1} 可知，在特定配比的 A、B 以及氧元素、负价元素 D 的协同作用下，
5 能够使正极活性材料具备局部阳离子无序特征，一方面，可以使正极活性材料兼具高比容量、高倍率性功能特性；另一方面，可以提高正极活性材料的结构稳定性，降低界面副反应的作用，改善离子电导率，进而提高正极活性材料的循环稳定性，使正极活性材料的比容量和稳定性达到性能平衡，从而使正极活性材料能够在高电压窗口兼具高比容量和高循环稳定性。此外，
10 所述正极活性材料还可以使瓦时成本降低 5% 左右。因此，将本申请所述的正极活性材料显示出高能量密度和高性价比。

作为优选，所述正极活性材料中 Ni 与 Mn 的摩尔比为 3:7-1:1，不仅可以使正极活性材料的镍含量低于传统三元材料，从而使正极活性材料的安全性更高、成本更低，而且能够保证正极活性材料的电压平台和倍率性能，抑制
15 其电压衰减。

进一步优选，Ni 与 Mn 的摩尔比包括但不限于 3:7、2:3、9:11 或者 1:1。

在本申请中组成化学式的特定配比下，B 有利于稳定结构，降低界面副反应，进而有利于提高正极活性材料的循环稳定性，减少电池产气、降低直流内阻（DCIR）增长、提高高温存储寿命。

20 作为优选，B 选自 Mg、Al、Zr、Ce、Cr、La、P、Ti、Ta、Nb、W、Mo、Te 中的至少一种。

需要说明的是，所述正极活性材料中，B 包括掺杂、包覆或者掺杂包覆共存等多种存在形式，本申请对此不做限定。

当 B 以掺杂的形式存在时，B 优选 Al、Cr、Ti 中的至少一种，更容易进入晶格，有利于增强 Ni-O 键和 Mn-O 键；B 优选 Zr、La、P 中的至少一种，更容易富集于亚表层，有利于抵御电解液侵蚀；B 优选 Ta、Nb、W、Mo、Te、Ce 中的至少一种，更容易富集于晶界处，有利于提高其界面稳定性。

当 B 以包覆的形式存在时，由于所述正极活性材料为由一次粒子团聚构成的二次粒子结构，B 将更多的富集于二次粒子表面，有利于提高界面稳定性，改善离子电导率。
30

进一步地，B 优选+5 价及以上的高价元素，一方面，高价元素与氧具有

较高的结合能，有利于增强充放电过程中阴离子框架稳定性；另一方面，可以降低 Mn 元素价态，使 Mn 同样可提供部分容量，从而补充氧离子活性降低带来的容量损失。此外，高价元素还有利于调控一次粒子的尺寸大小，进而改善正极活性材料的微观结构。

5 在本申请中组成化学式的特定配比下，F、S 也分别包括掺杂、包覆等多种存在形式，其中，F 掺杂可以降低反应过程能垒和无序度，并且由于 F 的电负性强于氧离子，其与阳离子结合能更高，F 掺杂还可以提高材料界面稳定性，从而增强材料框架稳定性；F 包覆可以一定程度防止电解液中 F 离子的侵入，提高电池长循环体系稳定性；S 掺杂虽然对材料的无序度作用有限，但由于 S
10 于高电压下可以为氧离子提供电子，抑制氧离子过度氧化形成氧气，从而避免正极材料衰退及电解液氧化分解，因此 S 的掺杂和包覆同样可以稳定阴离子框架。

 进一步优选，所述正极活性材料中，B 至少包括 Nb 或者 Mo，D 至少包括 F，更有利于提高其界面稳定性，使正极活性材料在高电压窗口下具有更优
15 异的循环稳定性。

 在一实施方式中，所述正极活性材料的晶体结构为锂化尖晶石-层状复合型晶体结构。

 在另一实施方式中，所述正极活性材料的晶体结构表面还具有包覆层，所述包覆层选自惰性氧化物包覆层、含锂过渡金属氧化物包覆层、磷酸盐包
20 覆层、氟化物包覆层中的至少一种，有利于降低正极活性材料在循环过程中的电解液侵蚀，保护表面结构不受破坏，从而提高长循环稳定性。

 当所述正极活性材料在拉曼光谱中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差小于 110cm^{-1} 且大于 100cm^{-1} 时，无序度较高，结构稳定性较高，有利于容量发挥及倍率性能发挥，所述包覆层优选惰性氧化物包覆层、磷酸盐包
25 覆层、氟化物包覆层中的至少一种，可以有效减弱材料表面被电解液侵蚀引起的界面副反应，从而提升电池体系稳定性。

 当所述正极活性材料在拉曼光谱中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差大于 80cm^{-1} ，小于或等于 100cm^{-1} 时，无序度适中，同样具备较高的结构稳定性，所述包覆层优选含锂过渡金属氧化物包覆层，有利于在提高界面稳定性、减少界面副反应的同时，有效提升材料锂离子的输运能力，进一步提升容量和
30 倍率性能的发 挥。

作为优选,所述包覆层的包覆量为所述正极活性材料质量的0.5wt%-1wt%。

具体地,所述惰性氧化物包覆层优选 Al_2O_3 与 TiO_2 的复合物;及/或,所述含锂过渡金属氧化物包覆层优选 $\text{Li}_{1+a}\text{ZrO}_{2+a}$, 其中, $0 < a \leq 1.0$; 及/或,所述氟化物包覆层优选 MgF_2 。

5 因此,所述正极活性材料不仅在高电压窗口兼具高比容量和高循环稳定性,而且成本较低,显示出高能量密度和高性价比,使所述正极活性材料具有更高市场竞争力。

本申请提供一种如上所述的正极活性材料的制备方法,包括如下步骤:

S1, 制备 Ni、Mn 复合金属盐前驱体;

10 S2, 以 $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{A}_y\text{B}_{1-y}\text{O}_{2-n}\text{D}_n$, $0.8 \leq x \leq 0.92$, $0.90 \leq y < 1.0$, $0 < n \leq 0.2$ 为基准,将所述 Ni、Mn 复合金属盐前驱体与锂盐、钠盐以及含有除 Ni、Mn、Co、S 之外任意一种非碱金属正价元素的无机盐混合,得到混合物,其中,所述锂盐、所述钠盐、所述无机盐中的至少一种含有负价元素 D, D 选自 F 和/或 S;

15 S3, 将所述混合物于 300°C - 500°C 进行烧结,得到正极活性材料。

步骤 S1 中,制备 Ni、Mn 复合金属盐前驱体的方法采用现有制备工艺,包括但不限于共沉淀法,本申请对此不再赘述,本领域技术人员可以根据实际制备需求自行选择。

作为优选,所述 Ni、Mn 复合金属盐前驱体中 Ni 与 Mn 的摩尔比为 3:7-1:1。

20 步骤 S2 中,采用锂盐、钠盐两种碱金属盐复合,不仅可以降低体系的熔融温度,有利于促进低温条件下碱金属与过渡金属盐的充分融合与反应,提高结构一致性、稳定性,而且可以保证体系在 300°C - 500°C 的烧结温度下具有一定的局部阳离子无序度,进而保证其高容量及高电压稳定的特性。

25 考虑到制备过程中存在一定的锂损失,优选所述锂盐中锂的摩尔量相对于基准过量 5mol% 以内。

具体地,所述锂盐选自碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂、硝酸锂、氟化锂中的至少两种,不同种类的锂盐组成的共融体系,较单一锂盐熔点更低,一方面有助于减短烧结时间,另一方面,多种锂盐的灵活组合以获取具备不同熔点的混合锂盐体系,可以达到调控材料无序度的效果。

30 当优选碳酸锂作为主要锂盐时,由于碳酸锂在 300°C - 500°C 的烧结温度下,分解较缓慢,分解能较高,反应体系能量不足以推动阳离子由无序态快速转

变为有序态，因此，配合 10h-30h 的烧结时间可以使碳酸锂反应完全但不会降低阳离子无序度，从而保证制得的正极活性材料具备较高的无序度。

进一步优选，所述锂盐选自碳酸锂与草酸锂的组合物，且所述碳酸锂与所述草酸锂的摩尔比为 1:2-2:1，可以使正极活性材料的性能更佳。

5 所述钠盐选自碳酸钠、草酸钠、硫化钠中的至少一种，优选为草酸钠，由于锂盐和钠盐熔点较低，可以有效降低烧结温度，提高材料的无序度，并促进碱金属的快速渗入，有效降低一次烧结样品表面的残碱量，使其满足工业化应用要求，消除匀浆果冻等加工问题。

步骤 S3 中，通过调控烧结温度，不仅可以使 Li、Na 碱金属完全渗入 Ni、
10 Mn 复合金属盐前驱体内部并且反应均匀，降低锂损失，而且能够确保阳离子具有一定的无序度，使正极活性材料中局部阳离子无序，从而提高正极活性材料的性能。作为优选，烧结温度为 350°C-400°C 或者 400°C-450°C。

作为优选，所述烧结的时间为 10h-30h，更优选为 15h-25h，可以使正极活性材料具有更合适的无序度。

15 在一实施方式中，在将所述混合物于 300°C-500°C 烧结 10h-30h 之后，进行水洗和/或二次反烧，可以去除烧结物表面残留的碱性杂质，

在另一实施方式中，在将所述混合物于 300°C-500°C 烧结 10h-30h 之后，还包括包覆处理，所述包覆处理的温度为 300°C-400°C。

20 当烧结物表面残留锂时，通过包覆处理可以将残锂直接进行含锂过渡金属氧化物的包覆，从而实现残锂的直接转化利用。

需要说明的是，可以将混合物烧结完先进行水洗或者二次反烧，再进行包覆处理，也可以将混合物烧结完直接进行包覆处理，本申请对此不做限定。

可以理解的是，制备得到的正极活性材料中，LiNa 原子量之和、AB 原子量之和、负价原子量之和的比值，与理论值 1:1:2 存在±3%以内的数据波动。

25 本申请还提供一种正极片，包括正极集流体以及设置于所述正极集流体表面的正极材料层，所述正极材料层包括如上所述的正极活性材料。

在一实施方式中，所述正极材料层还包括导电剂和粘结剂。

本申请还提供一种二次电池，包括如上所述的正极片。

在一实施方式中，所述二次电池还包括负极片、隔膜以及电解液。

30 以下，将通过以下具体实施例对所述正极活性材料及其制备方法、正极片和二次电池做进一步的说明。

实施例 1

采用共沉淀法制备复合金属盐前驱体 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ 。

以 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 的化学计量比为基准，将

5 $\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7}(\text{OH})_2$ 与 Li_2CO_3 、 LiF 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Nb_2O_5 充分混合，得到混合物，其中， Li_2CO_3 和 LiF 中 Li 的总摩尔量相对于基准过量 3mol%。

将混合物置于空气气氛于 425°C 进行烧结 25h。烧结完成后，将烧结得到的材料进行水洗，以清除表面残留的碱性杂质，并于空气气氛进行烘干。然后将水洗后的材料与 Al_2O_3 混合进行包覆处理，包覆处理的温度为 350°C ，得到正极活性材料，所述正极活性材料具有 Al_2O_3 包覆层， Al_2O_3 的包覆量为所述正极活性材料质量的 0.5wt%。

将制得的正极活性材料进行 EDS 能谱分析，结果如图 1 所示，由于 EDS 无法对锂元素质量占比进行精确定量，进一步结合表 1 的 ICP 元素分析（需要说明的是，EDS 与 ICP 元素质量占比计算方式存在差别，EDS 以选定元素质量占比为 100%，而 ICP 以分子式所示的整个样品质量总和为 100%），通过各元素质量占比进行相应的原子量占比换算，基于各元素组成与理论成品元素的原子量配比差距均在 $\pm 3\%$ 以内，可以证明制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ ，与设计值一致。

将制得的正极活性材料与典型的尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 进行拉曼光谱对比分析，结果如图 2 所示，其中，a 为制得的正极活性材料的拉曼光谱图，b 为典型的尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 的拉曼光谱图。根据图 2 可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键峰位是 475cm^{-1} ，与典型的尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 相比， Ni-O 键峰位几乎没有变化；而 Mn-O 键峰位是 567cm^{-1} ，出现明显偏移，峰位显著左移靠近 Ni-O 键且几乎与 Ni-O 键峰形成一个大的胞峰，表明 Mn 、 Ni 与锂的相对位置差异减小，无序度降低，此时 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 90cm^{-1} ，较典型的尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 降低了约 50cm^{-1} ，以使其与尖晶石传统尖晶石材料进行区分。并且，在传统层状材料中，镍与锰交替排布在过渡金属层中，其与锂的相对排布无显著差别，因此其核外 Ni-O 键与 Mn-O 键通常为一个胞峰，难以区分，而本实施例制得的正极活性材料的 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 90cm^{-1} ，与传统的有序层状材料进行区分，证明本实施例为具备部分阳离子无序特征的锂化尖晶石-层状复合结构材料，可同时提供尖晶石结构的高稳定性及层状结构的高容量特性。

将制得的正极活性材料进行 X 射线衍射测试，结果图 3 所示。

将制得的正极活性材料与典型的三元层状 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、典型的尖晶石型 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 进行充放电性能对比分析，结果如图 4 所示。

实施例 2

5 实施例 2 与实施例 1 的区别在于，制得复合金属盐前驱体 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ ，以 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 的化学计量比为基准，制备正极活性材料。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正
10 极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 106cm^{-1} 。

将制得的正极活性材料进行 X 射线衍射测试，结果图 3 所示。

实施例 3

15 实施例 3 与实施例 1 的区别在于，制得复合金属盐前驱体 $\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.55}(\text{OH})_2$ ，以 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.55})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 的化学计量比为基准，制备正极活性材料。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.45}\text{Mn}_{0.55})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正
极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 103cm^{-1} 。

实施例 4

20 实施例 4 与实施例 1 的区别在于，制得复合金属盐前驱体 $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}(\text{OH})_2$ ，以 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 的化学计量比为基准，制备正极活性材料。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正
25 极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 105cm^{-1} 。

实施例 5

采用共沉淀法制备复合金属盐前驱体 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 。

以 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 的化学计量比为基准，将
 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 与 Li_2CO_3 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 LiF 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Nb_2O_5 充分混合，得到混
30 合物，其中， Li_2CO_3 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 LiF 中 Li 的总摩尔量相对于基准过量 3mol%， Li_2CO_3 与 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的摩尔比为 2:1。

将混合物置于空气气氛于 425℃进行烧结 20h。烧结完成后，将烧结得到的材料进行水洗，以清除表面残留的碱性杂质，并于空气气氛进行烘干。然后将水洗后的材料与 Al₂O₃ 混合进行包覆处理，包覆处理的温度为 350℃，得到正极活性材料，所述正极活性材料具有 Al₂O₃ 包覆层，Al₂O₃ 的包覆量为所述正极活性材料质量的 0.5wt%。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al₂O₃ 包覆层的 Li_{0.9}Na_{0.1}(Ni_{0.4}Mn_{0.6})_{0.98}Nb_{0.02}O_{1.8}F_{0.2}。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 101cm⁻¹。

实施例 6

10 采用共沉淀法制备复合金属盐前驱体 Ni_{0.4}Mn_{0.6}(OH)₂。

以 Li_{0.9}Na_{0.1}(Ni_{0.4}Mn_{0.6})_{0.98}Nb_{0.02}O_{1.8}F_{0.1}S_{0.1} 的化学计量比为基准，将 Ni_{0.4}Mn_{0.6}(OH)₂ 与 Li₂CO₃、LiF、Na₂C₂O₄、Nb₂O₅、Na₂S 充分混合，得到混合物，其中，Li₂CO₃ 和 LiF 中 Li 的总摩尔量相对于基准过量 3mol%。

15 将混合物置于空气气氛于 425℃进行烧结 20h。烧结完成后，将烧结得到的材料进行水洗，以清除表面残留的碱性杂质，并于空气气氛进行烘干。然后将水洗后的材料与 Al₂O₃ 混合进行包覆处理，包覆处理的温度为 350℃，得到正极活性材料，所述正极活性材料具有 Al₂O₃ 包覆层，Al₂O₃ 的包覆量为所述正极活性材料质量的 0.5wt%。

20 结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al₂O₃ 包覆层的 Li_{0.9}Na_{0.1}(Ni_{0.4}Mn_{0.6})_{0.98}Nb_{0.02}O_{1.8}F_{0.1}S_{0.1}。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 102cm⁻¹。

实施例 7

采用共沉淀法制备复合金属盐前驱体 Ni_{0.4}Mn_{0.6}(OH)₂。

25 以 Li_{0.9}Na_{0.1}(Ni_{0.4}Mn_{0.6})_{0.98}Mo_{0.02}O_{1.8}F_{0.2} 的化学计量比为基准，将 Ni_{0.4}Mn_{0.6}(OH)₂ 与 Li₂CO₃、LiF、Na₂C₂O₄、Mo₂O₅ 充分混合，得到混合物，其中，Li₂CO₃ 和 LiF 中 Li 的总摩尔量相对于基准过量 3mol%。

30 将混合物置于空气气氛于 425℃进行烧结 20h。烧结完成后，将烧结得到的材料进行水洗，以清除表面残留的碱性杂质，并于空气气氛进行烘干。然后将水洗后的材料与 Al₂O₃ 混合进行包覆处理，包覆处理的温度为 350℃，得到正极活性材料，所述正极活性材料具有 Al₂O₃ 包覆层，Al₂O₃ 的包覆量为所述正极活性材料质量的 0.5wt%。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Mo}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 103cm^{-1} 。

实施例 8

5 采用共沉淀法制备复合金属盐前驱体 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 。

以 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.9}\text{Mo}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{Te}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 的化学计量比为基准，将 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 与 Li_2CO_3 、 LiF 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Mo_2O_5 、 Nb_2O_5 、 TeO_2 、 TiO_2 充分混合，得到混合物，其中， Li_2CO_3 和 LiF 中 Li 的总摩尔量相对于基准过量 3mol%。

10 将混合物置于空气气氛于 425°C 进行烧结 22h。烧结完成后，将烧结得到的材料进行水洗，以清除表面残留的碱性杂质，并于空气气氛进行烘干。然后将水洗后的材料与 Al_2O_3 混合进行包覆处理，包覆处理的温度为 350°C ，得到正极活性材料，所述正极活性材料具有 Al_2O_3 包覆层， Al_2O_3 的包覆量为所述正极活性材料质量的 0.5wt%。

15 结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.9}\text{Mo}_{0.02}\text{Nb}_{0.02}\text{Te}_{0.02}\text{Ti}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 106cm^{-1} 。

实施例 9

采用共沉淀法制备复合金属盐前驱体 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 。

20 以 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 的化学计量比为基准，将 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 与 Li_2CO_3 、 LiF 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Nb_2O_5 充分混合，得到混合物，其中， Li_2CO_3 和 LiF 中 Li 的总摩尔量相对于基准过量 3mol%。

25 将混合物置于空气气氛于 425°C 进行烧结 22h。烧结完成后，将烧结得到的材料进行水洗，以清除表面残留的碱性杂质，并于空气气氛进行烘干，并于 350°C 进行反烧，得到正极活性材料。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 96cm^{-1} 。

实施例 10

30 采用共沉淀法制备复合金属盐前驱体 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 。

以 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 的化学计量比为基准，将

$\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 与 Li_2CO_3 、 LiF 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Nb_2O_5 充分混合，得到混合物，其中， Li_2CO_3 和 LiF 中 Li 的总摩尔量相对于基准过量 3mol%。

将混合物置于空气气氛于 425℃ 进行烧结 20h。烧结完成后，将烧结得到的材料进行水洗，以清除表面残留的碱性杂质，并于空气气氛进行烘干。然后将水洗后的材料与 Al_2O_3 、 MgF_2 混合进行包覆处理，包覆处理的温度为 350℃，得到正极活性材料，所述正极活性材料具有 Al_2O_3 包覆层和 MgF_2 包覆层， Al_2O_3 的包覆量为所述正极活性材料质量的 0.5wt%， MgF_2 的包覆量为所述正极活性材料质量的 0.5wt%。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 、 MgF_2 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 103cm^{-1} 。

实施例 11

采用共沉淀法制备复合金属盐前驱体 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 。

以 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 的化学计量比为基准，将 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 与 Li_2CO_3 、 LiF 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Nb_2O_5 充分混合，得到混合物，其中， Li_2CO_3 和 LiF 中 Li 的总摩尔量相对于基准过量 3mol%。

将混合物置于空气气氛于 425℃ 进行烧结 20h。烧结完成后，将烧结得到的材料进行水洗，以清除表面残留的碱性杂质，并于空气气氛进行烘干。然后将水洗后的材料与 MgF_2 、 Li_2ZrO_3 混合进行包覆处理，包覆处理的温度为 350℃，得到正极活性材料，所述正极活性材料具有 MgF_2 包覆层和 Li_2ZrO_3 包覆层， MgF_2 的包覆量为所述正极活性材料质量的 0.5wt%， Li_2ZrO_3 的包覆量为所述正极活性材料质量的 0.5wt%。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 MgF_2 、 Li_2ZrO_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 100cm^{-1} 。

实施例 12

采用共沉淀法制备复合金属盐前驱体 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 。

以 $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 的化学计量比为基准，将 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 与 Li_2CO_3 、 LiF 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Nb_2O_5 充分混合，得到混合物，其中， Li_2CO_3 和 LiF 中 Li 的总摩尔量相对于基准过量 3mol%。

将混合物置于空气气氛于 425℃ 进行烧结 22h。烧结完成后，将烧结得到

的材料进行水洗，以清除表面残留的碱性杂质，并于空气气氛进行烘干。然后将水洗后的材料与 Al_2O_3 混合进行包覆处理，包覆处理的温度为 350°C ，得到正极活性材料，所述正极活性材料具有 Al_2O_3 包覆层， Al_2O_3 的包覆量为所述正极活性材料质量的 $0.5\text{wt}\%$ 。

- 5 结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.8}\text{Na}_{0.2}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 101cm^{-1} 。

将制得的正极活性材料进行 X 射线衍射测试，结果图 3 所示。

实施例 13

- 10 实施例 13 与实施例 2 的区别在于，烧结温度为 450°C 。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料的组成化学式为 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 106cm^{-1} 。

实施例 14

- 15 实施例 14 与实施例 2 的区别在于，制备的复合金属盐前驱体为 $\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}(\text{OH})_2$ 。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.8})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 102cm^{-1} 。

- 20 实施例 15

采用共沉淀法制备复合金属盐前驱体 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 。

以 $\text{Li}_{0.92}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.9}\text{Nb}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ 的化学计量比为基准，将 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 与 Li_2CO_3 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 LiF 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Nb_2O_5 充分混合，得到混合物，其中， Li_2CO_3 、 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 和 LiF 中 Li 的总摩尔量相对于基准过量 $5\text{mol}\%$ ，

- 25 Li_2CO_3 与 $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 的摩尔比为 1:2。

将混合物置于空气气氛于 350°C 进行烧结 30h。烧结完成后，将烧结得到的材料进行水洗，以清除表面残留的碱性杂质，并于空气气氛进行烘干。然后将水洗后的材料与 Al_2O_3 混合进行包覆处理，包覆处理的温度为 300°C ，得到正极活性材料，所述正极活性材料具有 Al_2O_3 包覆层， Al_2O_3 的包覆量为所述正极活性材料质量的 $0.5\text{wt}\%$ 。

- 30 结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆

层的 $\text{Li}_{0.92}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.9}\text{Nb}_{0.05}\text{Al}_{0.05}\text{O}_{1.9}\text{F}_{0.1}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 103cm^{-1} 。

5 根据图 3 可知，实施例 1 制得的正极活性材料的衍射峰位置与传统尖晶石结构正极材料一致，但结晶度远低于高温烧结所得的传统尖晶石，特征峰的半高宽显著更宽，表明其具有尖晶石结构特征，同时，其主峰位置与层状正极一致，表明其同样具备层状正极的晶体结构，但其位于层状正极(006)/(102)与(108)/(110)两处分裂峰衍射角度的两处衍射峰并未显著分裂开来，表明其并非传统的阳离子高度有序的层状正极，阳离子无序导致该两处分裂峰表现为单一胞峰。因此，图 3 可以证明本方案提供的正极活性材料存在局部阳离子
10 无序特征。

此外，对比图 3 中实施例 1、实施例 2 和实施例 12 制得的正极活性材料的衍射图谱可知，实施例 1、实施例 2 和实施例 12 制得的正极活性材料具有相近的特征峰位置及相对强度，并且，对比实施例 2 和实施例 12 制得的正极活性材料可知，当 Na 的比例由 10mol%提升至 20mol%时，出现位于 15° - 17°
15 的特征峰，因此，本申请所述的正极活性材料中 Na 含量不同会呈现不同的 Na 相特征峰。

根据图 4 可知，于 2.5V - 4.7V vs Li/Li^+ ，首圈以 40mAhg^{-1} 进行充放电，实施例 1 制得的正极活性材料于放电电压 3.0V - 2.5V 具有显著高于普通非富锂层状正极 ($<3\text{mAhg}^{-1}$) 的容量发挥，其容量 $>8\text{mAhg}^{-1}$ ，表明该材料具有尖晶石结构的 Mn^{4+} 还原为低价 Mn 离子并提供容量的电化学特征，同时，其于首圈
20 放电曲线于 3.5V - 4.5V 之间表现为显著的类似层状的固溶体反应的向上开口抛物线型斜坡状放电曲线，而非尖晶石的平台状两相反应曲线，表明该材料兼具层状结构的特征。因此，图 4 能够进一步证明本方案提供的正极活性材料存在局部阳离子无序特征。

25 对比例 1

对比例 1 与实施例 1 的区别在于，未加入 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 进行烧结。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.3}\text{Mn}_{0.7})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 116cm^{-1} 。

30 对比例 2

对比例 2 与实施例 2 的区别在于，未加入 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 进行烧结。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 118cm^{-1} 。

对比例 3

- 5 对比例 3 与实施例 4 的区别在于，未加入 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 进行烧结。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}(\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 126cm^{-1} 。

对比例 4

- 10 对比例 4 与实施例 2 的区别在于，烧结温度为 600°C 。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 65cm^{-1} 。

对比例 5

- 15 对比例 5 与实施例 2 的区别在于，未加入 LiF 进行烧结。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_2$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 121cm^{-1} 。

对比例 6

- 20 对比例 6 与实施例 2 的区别在于，未加入 Nb_2O_5 进行烧结。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 125cm^{-1} 。

对比例 7

- 25 对比例 7 与实施例 2 的区别在于，以 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.8}\text{Nb}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 的化学计量比为基准，将 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 与 Li_2CO_3 、LiF、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Nb_2O_5 进行混合烧结。

- 30 结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.8}\text{Nb}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 128cm^{-1} 。

对比例 8

对比例 8 与实施例 2 的区别在于, 以 $\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.3}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 的化学计量比为基准, 将 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 与 Li_2CO_3 、 LiF 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Nb_2O_5 进行混合烧结。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知, 制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.7}\text{Na}_{0.3}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知, 制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 126cm^{-1} 。

对比例 9

对比例 9 与实施例 2 的区别在于, 以 $\text{Li}_{0.98}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 的化学计量比为基准, 将 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 与 Li_2CO_3 、 LiF 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Nb_2O_5 进行混合烧结。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知, 制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.98}\text{Na}_{0.02}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知, 制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 118cm^{-1} 。

对比例 10

对比例 10 与实施例 2 的区别在于, 以 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ 的化学计量比为基准, 将 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 与 Li_2CO_3 、 LiF 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Nb_2O_5 进行混合烧结。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知, 制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.5}\text{F}_{0.5}$ 。根据拉曼光谱分析可知, 制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 116cm^{-1} 。

对比例 11

对比例 11 与实施例 2 的区别在于, 以 $\text{Li}_{1.1}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 的化学计量比为基准, 将 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 与 Li_2CO_3 、 LiF 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Nb_2O_5 进行混合烧结。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知, 制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{1.1}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_{0.98}\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知, 制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 73cm^{-1} , 这是由于锂配比过高, 导致材料更快的由无序向有序态过度, 因此在相同的烧结条件下, 无序度显著降低。

对比例 12

对比例 12 与实施例 2 的区别在于, 以 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_1\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$

的化学计量比为基准，将 $\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}(\text{OH})_2$ 与 Li_2CO_3 、 LiF 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 Nb_2O_5 进行混合烧结。

结合 EDS 能谱和 ICP 分析可知，制得的正极活性材料为具有 Al_2O_3 包覆层的 $\text{Li}_{0.9}\text{Na}_{0.1}(\text{Ni}_{0.4}\text{Mn}_{0.6})_1\text{Nb}_{0.02}\text{O}_{1.8}\text{F}_{0.2}$ 。根据拉曼光谱分析可知，制得的正极活性材料中 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差约为 116cm^{-1} 。

其中，实施例 1 至实施例 15 和对比例 1 至对比例 12 制得的正极活性材料的 ICP 分析结果如表 1 所示，表 1 为正极活性材料中各元素的质量分数（其余为氧元素的质量分数），且各元素的质量分数与氧元素的质量分数之和为 100%。

表 1

	Ni	Mn	Li	Na	Al	Nb	Mo	Te	Ti	Zr	Mg	F	S
实施例 1	17.53	38.29	6.34	2.34	0.26	1.89	-	-	-	-	-	3.86	-
实施例 2	23.28	32.69	6.32	2.33	0.26	1.88	-	-	-	-	-	3.85	-
实施例 3	26.15	29.91	6.31	2.32	0.26	1.88	-	-	-	-	-	3.84	-
实施例 4	29.00	27.14	6.30	2.32	0.26	1.87	-	-	-	-	-	3.83	-
实施例 5	23.28	32.82	6.34	2.34	0.26	1.89	-	-	-	-	-	3.86	-
实施例 6	17.24	38.29	6.34	2.34	0.26	1.89	-	-	-	-	-	1.93	3.25
实施例 7	23.27	32.67	6.32	2.33	0.26	-	1.94	-	-	-	-	3.84	-
实施例 8	21.07	29.59	6.23	2.29	0.80	1.85	1.91	2.55	0.96	-	-	3.79	-
实施例 9	23.40	32.86	6.35	2.34	-	1.89	-	-	-	-	-	3.87	-
实施例 10	23.20	32.58	6.30	2.32	0.26	1.87	-	-	-	-	0.12	4.03	-
实施例 11	23.14	32.49	6.35	2.31	-	1.87	-	-	-	0.46	0.12	4.01	-
实施例 12	22.91	32.17	5.53	4.58	0.26	1.85	-	-	-	-	-	3.78	-
实施例 13	23.28	32.69	6.32	2.33	0.26	1.88	-	-	-	-	-	3.85	-
实施例 14	11.73	43.92	6.37	2.35	0.27	1.89	-	-	-	-	-	3.87	-
实施例 15	21.81	30.63	6.92	0.47	1.66	4.80	-	-	-	-	-	1.96	-
对比例 1	17.81	38.90	7.16	-	0.27	1.92	-	-	-	-	-	3.92	-
对比例 2	23.65	33.21	7.14	-	0.27	1.91	-	-	-	-	-	3.91	-
对比例 3	29.46	27.57	7.11	-	0.27	1.90	-	-	-	-	-	3.89	-
对比例 4	23.28	32.69	6.32	2.33	0.26	1.88	-	-	-	-	-	3.85	-
对比例 5	23.41	32.87	6.36	2.34	0.27	1.89	-	-	-	-	-	-	-
对比例 6	23.72	33.31	6.44	2.37	0.27	-	-	-	-	-	-	3.84	-
对比例 7	23.29	32.70	6.32	2.33	3.00	9.40	-	-	-	-	-	3.85	-
对比例 8	22.55	31.66	4.76	6.76	0.26	1.82	-	-	-	-	-	3.72	-
对比例 9	23.59	33.12	6.97	0.47	0.27	1.91	-	-	-	-	-	3.90	-
对比例 10	23.07	32.40	6.26	2.31	0.26	1.86	-	-	-	-	-	9.53	-
对比例 11	22.96	32.24	7.62	2.30	0.26	1.85	-	-	-	-	-	3.79	-
对比例 12	23.02	32.32	6.25	2.30	0.26	1.86	-	-	-	-	-	3.80	-

根据表 1，通过各元素质量占比进行相应的原子量占比换算，基于正极活性材料中各元素组成与理论成品元素的原子量配比差距均在 $\pm 3\%$ 以内，可以证明制得的正极活性材料与设计值一致。

5 应用实施例

将实施例 1 至实施例 15 制得的正极活性材料依次用于制备二次电池样品 1 至样品 15。

应用对比例

将对比例 1 至对比例 12 制得的正极活性材料依次用于制备二次电池样品 16 至样品 27。

上述样品均采用相同的制备方法，具体步骤包括：将正极活性材料与导电剂 Super-P、粘结剂 PVDF 按照质量比 92:4:4 混合，加入适量 NMP 溶液形成浆料，将其涂敷于铝箔上，干燥后于真空烘箱 150℃ 烘烤 12h，然后在 Ar 气氛手套箱中进行二次电池装配，以金属锂作为负极，以 1mol/L 的 LiPF_6 溶于体积比 EC:EMC=3:7 的混合有机溶剂中作为电解液，装配成扣式 CR2032 电池。

采用恒流恒压充电+恒流放电充放电模式，以 $1\text{C}=200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度，在 0.2C 及 0.5C 两种电流密度下，于电压窗口 2.5V-4.7V 分别对样品 1、样品 2、样品 16 和样品 17 进行性能测试，测试结果如图 5 至图 8 所示。根据图 5 至图 8 可知，样品 1 和样品 2 的放电容量分别显著高于样品 16 和样品 17。

采用恒流恒压充电+恒流放电充放电模式，以 $1\text{C}=200\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$ 电流密度，在 0.2C 倍率下，于电压窗口 2.5V-4.7V 对样品 1 至样品 27 进行首圈充放电激活并进行倍率测试，随后于 2.5V-4.5V，以 0.5C 进行 100 周循环测试，测试结果如表 2 所示，其中，首次库伦效率：用于量化锂离子电池负极材料的性能指标之一，定义为锂离子电池在首次充放电循环中放电容量与充电容量的比值；电池容量：在一定条件下（放电率、温度、终止电压等）电池放出的电量。

表 2

	2.5V-4.7V 首圈 0.2C 放电比容量 (mAhg ⁻¹)	首次 库伦效率 (%)	2.5V-4.7V 0.5C 放电比容量 (mAhg ⁻¹)	2.5V-4.7V, 0.5C 循环 100 圈容量 保持率 (%)
样品 1	227.1	104.6	192.4	92.1
样品 2	214.1	95.5	187.3	91.0
样品 3	213.8	96.5	186.2	91.5
样品 4	210.3	95.4	164.5	92.2
样品 5	212.3	94.6	189.6	91.6
样品 6	214.2	95.1	190.2	92.5
样品 7	218.5	97.2	194.4	92.6
样品 8	211.5	93.0	187.2	94.3
样品 9	215.3	96.8	191.4	92.6
样品 10	214.6	96.1	193.5	93.0
样品 11	213.1	96.0	193.6	93.2
样品 12	225.6	97.9	200.3	92.8
样品 13	211.1	95.5	189.2	91.3
样品 14	214.5	96.6	196.8	92.3
样品 15	209.6	94.8	190.4	91.5
样品 16	206.2	98.2	184.9	89.8
样品 17	195.5	92.0	165.6	87.6
样品 18	186.2	90.8	160.8	86.5
样品 19	165.5	82.8	146.5	80.8
样品 20	200.8	88.1	174.8	88.5
样品 21	198.6	89.2	176.5	86.5
样品 22	205.8	91.6	185.5	84.6
样品 23	203.9	90.3	184.0	87.2
样品 24	198.7	87.5	179.7	85.5
样品 25	204.5	93.2	186.6	83.8
样品 26	200.3	91.3	180.2	85.6
样品 27	203.1	91.0	184.2	82.8

根据表 2 可知，本申请提供的正极活性材料制得的二次电池不仅在高电压窗口兼具高比容量和高循环稳定性，在 2.5V-4.7V、0.5C 下循环 100 圈容量保持率高达约 91% 以上，而且成本较低，使其制得的二次电池具有高性价比。

- 5 对比例 1 至对比例 3、对比例 5 至对比例 10 以及对比例 12，由于 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差大于 110cm^{-1} ，材料的无序度过高，导致其界面副反应加重，并且制备的电极片压实密度下降，因此电池的稳定性下降、实用性较差；对比例 4 和对比例 11 由于 Ni-O 键与 Mn-O 键的峰位差小于 80cm^{-1} ，材料的无序度过低，导致材料在高电压下的结构稳定性较差，功率性能显著下

降，因此电池在高倍率下容量发挥不足。

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

- 5 以上所述实施例仅表达了本申请的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对申请专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本申请的保护范围。因此，本申请专利的保护范围应以所附权利要求为准。

权利要求书

- 1.一种正极活性材料，其中，所述正极活性材料的组成化学式为 $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{A}_y\text{B}_{1-y}\text{O}_{2-n}\text{D}_n$ ，其中，A选自Ni和Mn的组合物，B选自除Ni、Mn、Co、S之外的至少一种非碱金属正价元素，D选自F和/或S， $0.8 \leq x \leq 0.92$ ， $0.90 \leq y < 1.0$ ， $0 < n \leq 0.2$ ，所述正极活性材料在拉曼光谱中Ni-O键与Mn-O键的峰位差大于 80cm^{-1} 且小于 110cm^{-1} 。
- 2.根据权利要求1所述的正极活性材料，其中，Ni与Mn的摩尔比为3:7-1:1。
- 3.根据权利要求1或权利要求2所述的正极活性材料，其中，B选自Mg、Al、Zr、Ce、Cr、La、P、Ti、Ta、Nb、W、Mo、Te中的至少一种。
- 4.根据权利要求1-3任一项所述的正极活性材料，其中，所述B以掺杂形式存在，选自Al、Cr、Ti中的至少一种。
- 5.根据权利要求1-3任一项所述的正极活性材料，其中，所述B以掺杂形式存在，选自Zr、La、P中的至少一种。
- 6.根据权利要求1-3任一项所述的正极活性材料，其中，所述B以掺杂形式存在，选自Ta、Nb、W、Mo、Te、Ce中的至少一种。
- 7.根据权利要求1-3任一项所述的正极活性材料，其中，所述B选自+5价及以上的高价元素。
- 8.根据权利要求1-7任一项所述的正极活性材料，其中，B至少包括Nb或者Mo，D至少包括F。
- 9.根据权利要求1-8任一项所述的正极活性材料，其中，所述正极活性材料的晶体结构为锂化尖晶石-层状复合型晶体结构。
- 10.根据权利要求9所述的正极活性材料，其中，所述正极活性材料的晶体结构表面还具有包覆层，所述包覆层选自惰性氧化物包覆层、含锂过渡金属氧化物包覆层、磷酸盐包覆层、氟化物包覆层中的至少一种。
- 11.根据权利要求10所述的正极活性材料，其中，当所述正极活性材料在拉曼光谱中Ni-O键与Mn-O键的峰位差小于 110cm^{-1} 且大于 100cm^{-1} 时，所述包覆层选自惰性氧化物包覆层、磷酸盐包覆层、氟化物包覆层中的至少一种。
- 12.根据权利要求10所述的正极活性材料，其中，当所述正极活性材料在拉曼光谱中Ni-O键与Mn-O键的峰位差大于 80cm^{-1} ，小于或等于 100cm^{-1} 时，所述包覆层选自含锂过渡金属氧化物包覆层。

13.根据权利要求 10-12 任一项所述的正极活性材料，其中，所述包覆层的包覆量为所述正极活性材料质量的 0.5wt%-1wt%。

14.根据权利要求 10-13 任一项所述的正极活性材料，其中，所述惰性氧化物包覆层选自 Al_2O_3 与 TiO_2 的复合物。

5 15.根据权利要求 10 所述的正极活性材料，其中，所述含锂过渡金属氧化物包覆层选自 $\text{Li}_{1+a}\text{ZrO}_{2+a}$ ，其中， $0 < a \leq 1.0$ 。

16.根据权利要求 10-15 任一项所述的正极活性材料，其中，所述氟化物包覆层选自 MgF_2 。

10 17.一种如权利要求 1 至权利要求 16 任一项所述的正极活性材料的制备方法，其中，包括如下步骤：

制备 Ni、Mn 复合金属盐前驱体；

15 以 $\text{Li}_x\text{Na}_{1-x}\text{A}_y\text{B}_{1-y}\text{O}_{2-n}\text{D}_n$ ， $0.8 \leq x \leq 0.92$ ， $0.90 \leq y < 1.0$ ， $0 < n \leq 0.2$ 为基准，将所述 Ni、Mn 复合金属盐前驱体与锂盐、钠盐以及含有除 Ni、Mn、Co、S 之外任意一种非碱金属正价元素的无机盐混合，得到混合物，其中，所述锂

15 盐、所述钠盐、所述无机盐中的至少一种含有负价元素 D，D 选自 F 和/或 S；将所述混合物于 300°C - 500°C 进行烧结，得到正极活性材料。

18.根据权利要求 17 所述的正极活性材料的制备方法，其中，所述 Ni、Mn 复合金属盐前驱体中 Ni 与 Mn 的摩尔比为 3:7-1:1。

20 19.根据权利要求 17 或 18 所述的正极活性材料的制备方法，其中，所述锂盐中锂的摩尔量相对于基准过量 5mol% 以内。

20.根据权利要求 17-19 任一项所述的正极活性材料的制备方法，其中，所述烧结的时间为 10h-30h。

21.根据权利要求 17-20 任一项所述的正极活性材料的制备方法，其中，所述锂盐选自碳酸锂、氢氧化锂、草酸锂、硝酸锂、氟化锂中的至少两种。

25 22.根据权利要求 17-21 任一项所述的正极活性材料的制备方法，其中，所述钠盐选自碳酸钠、草酸钠、硫化钠中的至少一种。

23.根据权利要求 21 所述的正极活性材料的制备方法，其中，所述锂盐选自碳酸锂与草酸锂的组合物时，所述碳酸锂与所述草酸锂的摩尔比为 1:2-2:1。

30 24.根据权利要求 17-23 任一项所述的正极活性材料的制备方法，其中，在将所述混合物于 300°C - 500°C 烧结 10h-30h 之后，还包括包覆处理，所述包覆处理的温度为 300°C - 400°C 。

25.根据权利要求 24 所述的正极活性材料的制备方法，其中，所述烧结温度为 350°C-400°C。

26.根据权利要求 24 所述的正极活性材料的制备方法，其中，所述烧结温度为 400°C-450°C。

5 27.根据权利要求 24-26 任一项所述的正极活性材料的制备方法，其中，所述烧结时间为 15h-25h。

28.根据权利要求 24-26 任一项所述的正极活性材料的制备方法，其中，当烧结物表面残留锂时，通过包覆处理将残锂直接进行含锂过渡金属氧化物的包覆。

10 29.一种正极片，其中，包括正极集流体以及设置于所述正极集流体表面的正极材料层，所述正极材料层包括如权利要求 1 至权利要求 16 任一项所述的正极活性材料。

30.根据权利要求 29 任一项所述的正极片，其中，所述正极材料层还包括导电剂和粘结剂。

15 31.一种二次电池，其中，包括如权利要求 29 或 30 所述的正极片。

32.根据权利要求 31 所述的二次电池，其中，还包括负极片、隔膜以及电解液。

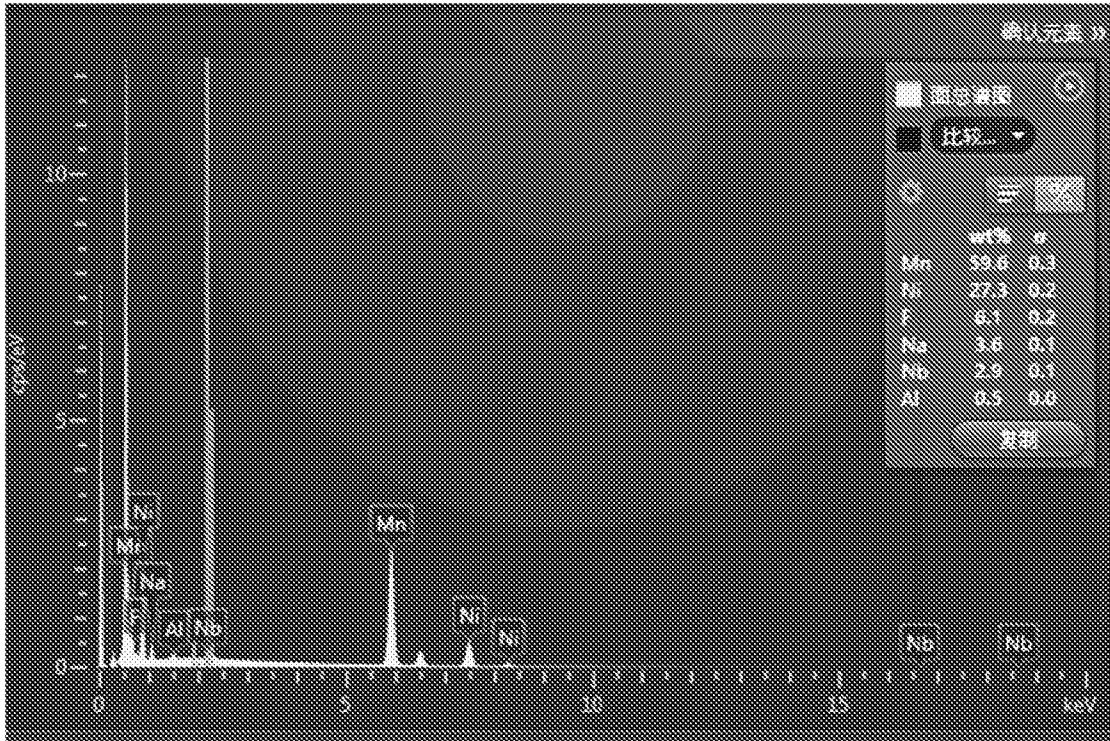


图 1

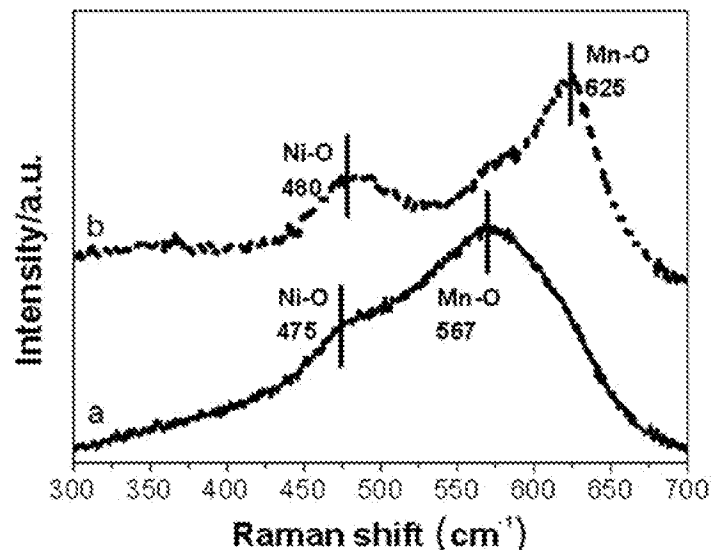


图 2

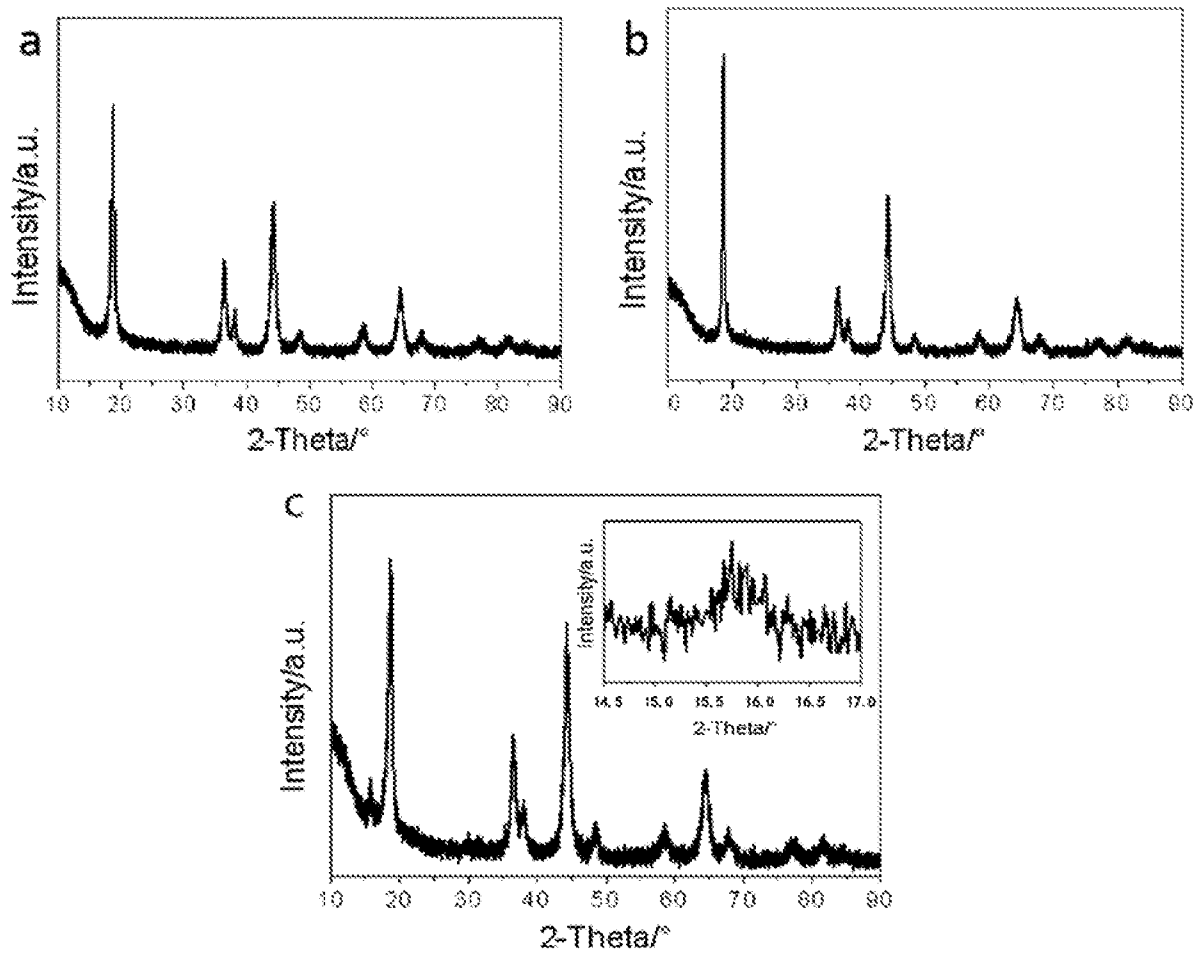


图 3

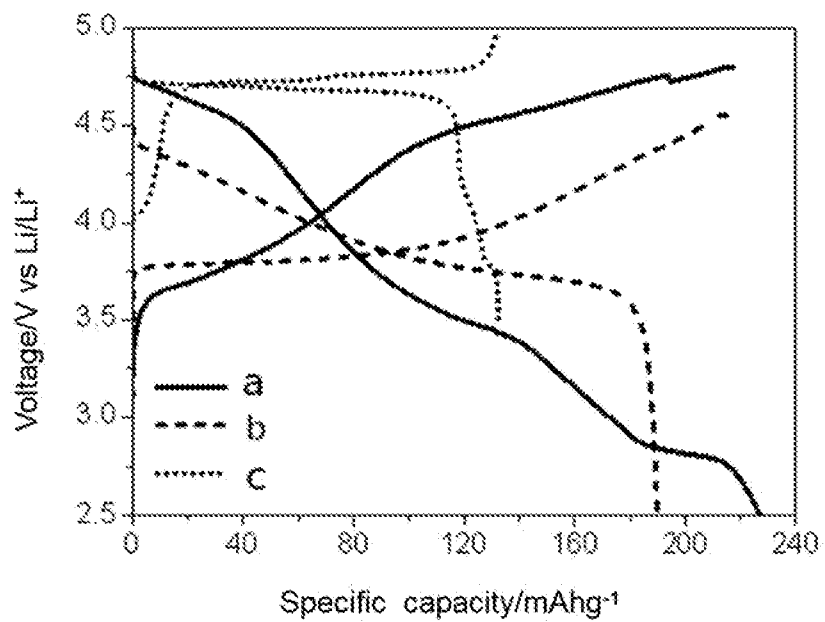


图 4

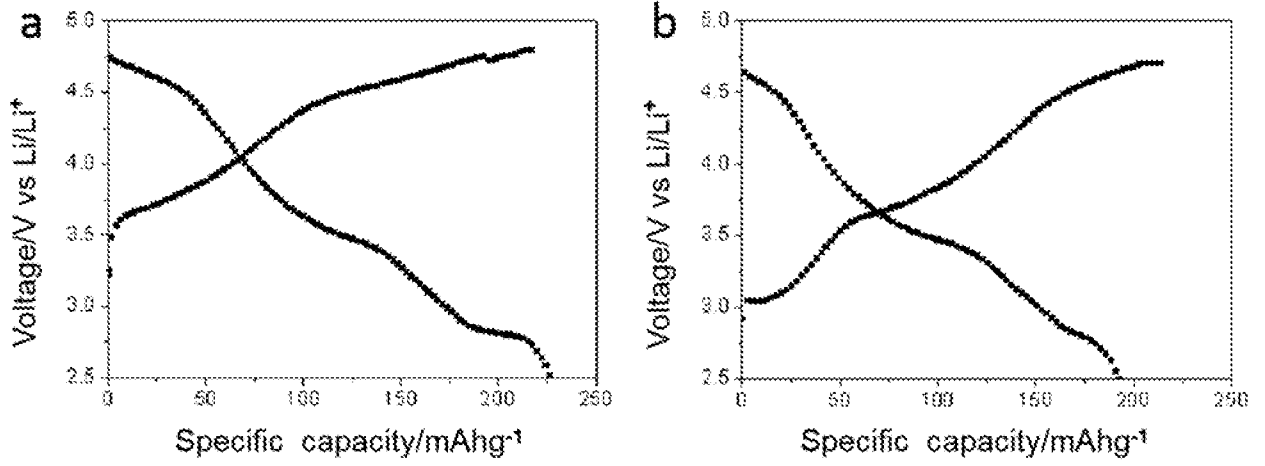


图 5

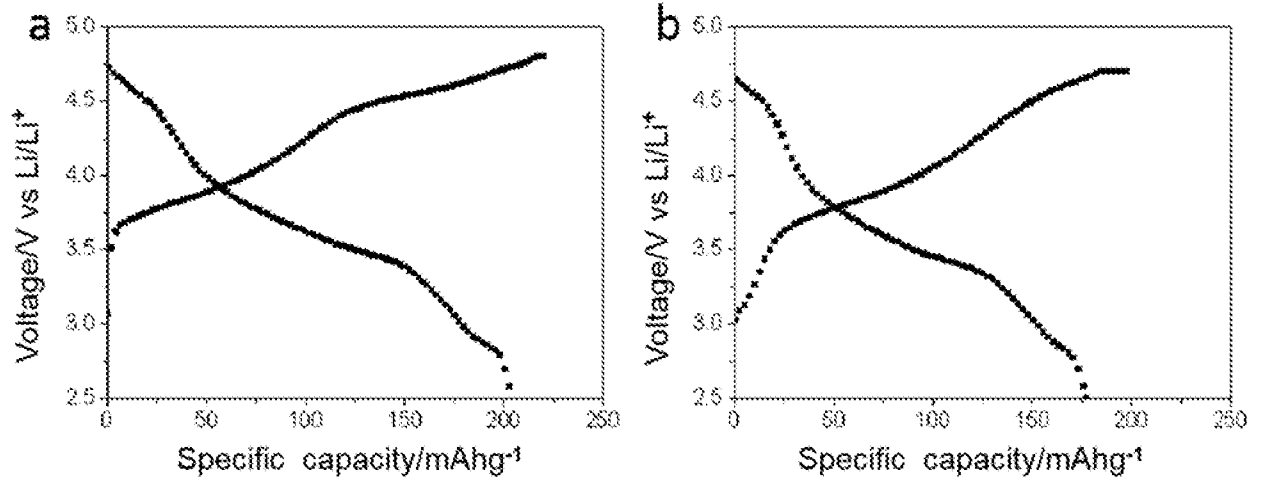


图 6

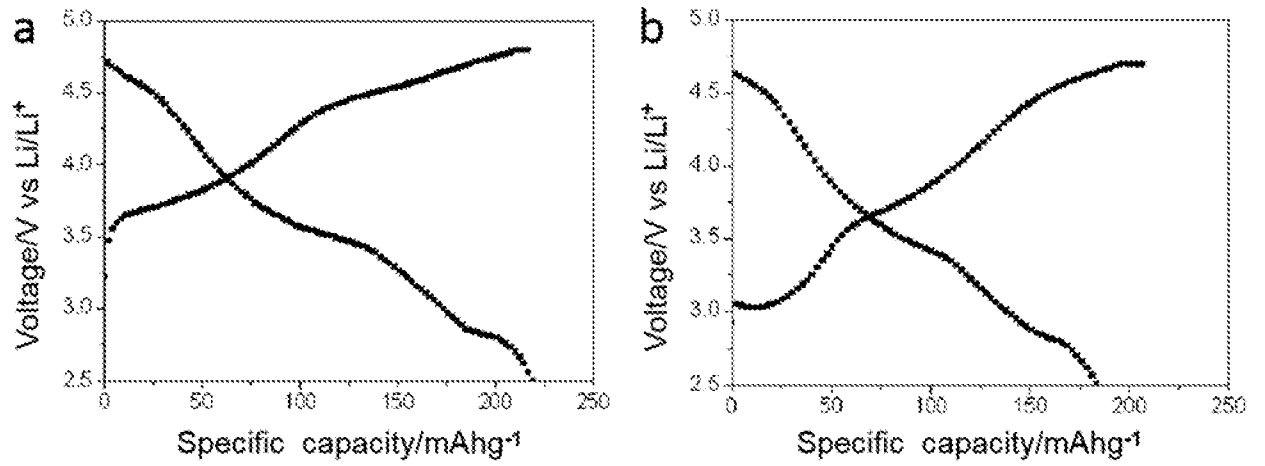


图 7

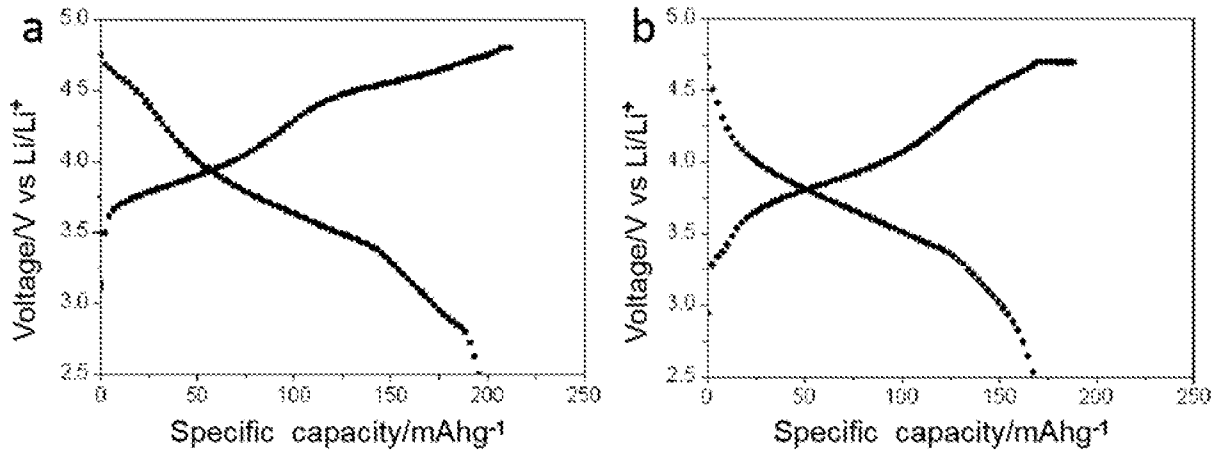


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/122870

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M4/525(2010.01)i; H01M4/505(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)i; H01M4/1315(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; C01G53/00(2006.01)i; C01F7/021(2022.01)i; C01B19/00(2006.01)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 C01G C01F C01B		
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; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; ISI; CNKI: 正极, 阴极, 锂, 钠, 镍, 锰, 掺, 位, 阳离子, 阴离子, cathode, positive, Li, Na, Ni, Mn, lithium, sodium, nickel, manganese, dop+, cation, anion		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 116525817 A (NINGBO RONBAY NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 01 August 2023 (2023-08-01) description, paragraphs [0005]-[0158]	1-32
A	CN 112701264 A (HUIZHOU EVE ENERGY CO., LTD.) 23 April 2021 (2021-04-23) description, paragraphs [0008]-[0113]	1-32
A	CN 115939372 A (NINGBO RONBAY NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 April 2023 (2023-04-07) entire document	1-32
A	CN 113921816 A (BYD CO., LTD.) 11 January 2022 (2022-01-11) entire document	1-32
A	CN 115440981 A (TIANJIN B&M SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.) 06 December 2022 (2022-12-06) entire document	1-32
<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 05 December 2023		Date of mailing of the international search report 08 February 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/CN2023/122870

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 116093303 A (CHONGQING CHANG'AN NEW ENERGY AUTOMOBILE TECHNOLOGY CO., LTD.) 09 May 2023 (2023-05-09) entire document	1-32
A	WO 2023027499 A1 (SM LAB CO., LTD.) 02 March 2023 (2023-03-02) entire document	1-32

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2023/122870

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	116525817	A	01 August 2023	CN 116525817 B	28 November 2023
CN	112701264	A	23 April 2021	None	
CN	115939372	A	07 April 2023	None	
CN	113921816	A	11 January 2022	CN 113921816 B	08 August 2023
CN	115440981	A	06 December 2022	None	
CN	116093303	A	09 May 2023	None	
WO	2023027499	A1	02 March 2023	KR 20230030539 A	06 March 2023

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M4/525(2010.01)i; H01M4/505(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)i; H01M4/1315(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; C01G53/00(2006.01)i; C01F7/021(2022.01)i; C01B19/00(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. 检索领域</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 C01G C01F C01B</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;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;ISI;CNKI: 正极, 阴极, 锂, 钠, 镍, 锰, 掺, 位, 阳离子, 阴离子, cathode, positive, Li, Na, Ni, Mn, lithium, sodium, nickel, manganese, dop+, cation, anion</p>																										
<p>C. 相关文件</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>PX</td> <td>CN 116525817 A (宁波容百新能源科技股份有限公司) 2023年8月1日 (2023 - 08 - 01) 说明书第[0005]-[0158]段</td> <td>1-32</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112701264 A (惠州亿纬锂能股份有限公司) 2021年4月23日 (2021 - 04 - 23) 说明书第[0008]-[0113]段</td> <td>1-32</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 115939372 A (宁波容百新能源科技股份有限公司) 2023年4月7日 (2023 - 04 - 07) 全文</td> <td>1-32</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113921816 A (比亚迪股份有限公司) 2022年1月11日 (2022 - 01 - 11) 全文</td> <td>1-32</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 115440981 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2022年12月6日 (2022 - 12 - 06) 全文</td> <td>1-32</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 116093303 A (重庆长安新能源汽车科技有限公司) 2023年5月9日 (2023 - 05 - 09) 全文</td> <td>1-32</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2023027499 A1 (SM LAB CO LTD) 2023年3月2日 (2023 - 03 - 02) 全文</td> <td>1-32</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 “&” 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	PX	CN 116525817 A (宁波容百新能源科技股份有限公司) 2023年8月1日 (2023 - 08 - 01) 说明书第[0005]-[0158]段	1-32	A	CN 112701264 A (惠州亿纬锂能股份有限公司) 2021年4月23日 (2021 - 04 - 23) 说明书第[0008]-[0113]段	1-32	A	CN 115939372 A (宁波容百新能源科技股份有限公司) 2023年4月7日 (2023 - 04 - 07) 全文	1-32	A	CN 113921816 A (比亚迪股份有限公司) 2022年1月11日 (2022 - 01 - 11) 全文	1-32	A	CN 115440981 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2022年12月6日 (2022 - 12 - 06) 全文	1-32	A	CN 116093303 A (重庆长安新能源汽车科技有限公司) 2023年5月9日 (2023 - 05 - 09) 全文	1-32	A	WO 2023027499 A1 (SM LAB CO LTD) 2023年3月2日 (2023 - 03 - 02) 全文	1-32
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 116525817 A (宁波容百新能源科技股份有限公司) 2023年8月1日 (2023 - 08 - 01) 说明书第[0005]-[0158]段	1-32																								
A	CN 112701264 A (惠州亿纬锂能股份有限公司) 2021年4月23日 (2021 - 04 - 23) 说明书第[0008]-[0113]段	1-32																								
A	CN 115939372 A (宁波容百新能源科技股份有限公司) 2023年4月7日 (2023 - 04 - 07) 全文	1-32																								
A	CN 113921816 A (比亚迪股份有限公司) 2022年1月11日 (2022 - 01 - 11) 全文	1-32																								
A	CN 115440981 A (天津巴莫科技有限责任公司) 2022年12月6日 (2022 - 12 - 06) 全文	1-32																								
A	CN 116093303 A (重庆长安新能源汽车科技有限公司) 2023年5月9日 (2023 - 05 - 09) 全文	1-32																								
A	WO 2023027499 A1 (SM LAB CO LTD) 2023年3月2日 (2023 - 03 - 02) 全文	1-32																								
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2023年12月5日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2024年2月8日</p>																									
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p>	<p>授权官员</p> <p>王臻</p> <p>电话号码 (+86) 0512-88996049</p>																									

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/122870

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	116525817	A	2023年8月1日	CN 116525817 B	2023年11月28日
CN	112701264	A	2021年4月23日	无	
CN	115939372	A	2023年4月7日	无	
CN	113921816	A	2022年1月11日	CN 113921816 B	2023年8月8日
CN	115440981	A	2022年12月6日	无	
CN	116093303	A	2023年5月9日	无	
WO	2023027499	A1	2023年3月2日	KR 20230030539 A	2023年3月6日