

(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
2022年3月3日 (03.03.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/041259 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/13 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/112703

(22) 国际申请日: 2020年8月31日 (31.08.2020)

(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: 刘倩 (LIU, Qian); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。胡霞 (HU, Xia); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。李全国 (LI, Quanguo); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。叶永煌 (YE, Yonghuang); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。李伟 (LI, Wei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京东方亿思知识产权代理有限公司 (BEIJING EAST IP LTD.); 中国北京市东

城区东长安街1号东方广场东方经贸城东2座1601室, Beijing 100738 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, 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, 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: SECONDARY BATTERY AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND BATTERY MODULE, BATTERY PACK AND DEVICE COMPRISING SECONDARY BATTERY

(54) 发明名称: 二次电池及其制备方法与包含二次电池的电池模块、电池包及装置

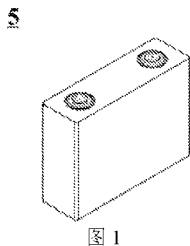


图 1

(57) Abstract: Provided are a secondary battery and a preparation method therefor, and a battery module, a battery pack and a device comprising the secondary battery. The secondary battery comprises a positive electrode plate. The positive electrode plate comprises a positive electrode current collector and a positive electrode film layer arranged on the positive electrode current collector and comprising positive electrode active materials, wherein the positive electrode active materials comprise a first material and a second material. The first material comprises a lithium transition metal oxide, and the second material comprises a lithium transition metal phosphate, with the lithium transition metal phosphate comprising secondary particles formed by means of the aggregation of primary particles. In addition, the second material has a discharge platform voltage lower than that of the first material relative to the same counter electrode.

(57) 摘要: 本申请提供一种二次电池及其制备方法与包含二次电池的电池模块、电池包及装置。二次电池包括正极极片, 正极极片包括正极集流体及设置于正极集流体上且包含正极活性材料正极膜层, 其中, 正极活性材料包括第一材料和第二材料, 第一材料包括锂过渡金属氧化物, 第二材料包括锂过渡金属磷酸盐, 锂过渡金属磷酸盐包括由一次颗粒聚集形成的二次颗粒, 并且相对于同种对电极, 第二材料具有比第一材料低的放电平台电压。



WO 2022/041259 A1

二次电池及其制备方法与包含二次电池的电池模块、电池包及装置

技术领域

本申请属于储能装置技术领域，具体涉及一种二次电池及其制备方法与包含二次电池的电池模块、电池包及装置。

背景技术

二次电池依靠活性离子在正极和负极之间往复脱嵌来进行充电和放电，其具有放电电压高、循环寿命长，以及无污染、无记忆效应等突出特点。因此，二次电池作为清洁能源，已由电子产品逐渐普及到电动汽车等大型装置领域，以适应环境和能源的可持续发展战略。

为了进一步推动电动汽车的快速普及，需要设计一种在高能量密度下，具有较低的直流内阻的二次电池。

发明内容

为了实现上述发明目的，本申请第一方面提供一种二次电池，其包括正极极片，正极极片包括正极集流体及设置于正极集流体上且包含正极活性材料的正极膜层，其中，正极活性材料包括第一材料和第二材料，第一材料包括锂过渡金属氧化物，第二材料包括锂过渡金属磷酸盐，锂过渡金属磷酸盐包括由一次颗粒聚集形成的二次颗粒，并且相对于同种对电极，第二材料具有比第一材料低的放电平台电压。

在本申请的二次电池中，正极极片包括第一材料，第一材料包括锂过渡金属氧化物，其具有较高的放电平台电压和克容量，由此使电池能释放较高的能量。同时，正极极片中还搭配有第二材料，第二材料包括锂过渡金属磷酸盐，锂过渡金属磷酸盐包括二次颗粒，并且第二材料具有比第一材料低的放电平台电压，由此能保证电池在循环过程的直流内阻较低，尤其对电池在低温或低荷电状态（State of charge, SOC）下的直流内阻的改善效果更为明显。

在上述任意实施方式中，锂过渡金属磷酸盐二次颗粒中一次颗粒的粒径为 30 nm ~ 800 nm，可选的为 200 nm ~ 650 nm，进一步可选的为 350 nm ~ 500 nm。锂过渡金属磷酸盐二次颗粒中一次颗粒的粒径在适当范围内，能进一步降低电池的直流内阻，并且降低

电池在循环过程中的体积膨胀率。

在上述任意实施方式中，锂过渡金属磷酸盐二次颗粒的形貌为球形或类球形形貌。二次颗粒具有合适的形貌，颗粒与颗粒之间能形成通畅的电解液浸润孔道，从而进一步降低电池在循环过程直流内阻。

在上述任意实施方式中，第二材料的体积平均粒径 D_{v50} 为 $4\ \mu\text{m} \sim 10\ \mu\text{m}$ ，可选的为 $5\ \mu\text{m} \sim 9\ \mu\text{m}$ 。第二材料的 D_{v50} 在上述范围内，能进一步改善电池的直流内阻和提升电池的能量密度。

在上述任意实施方式中，第一材料相对于石墨在 0.33C 放电倍率下的放电曲线中具有 $3.5\ \text{V} \sim 4.2\ \text{V}$ 的放电平台电压，可选的具有 $3.6\ \text{V} \sim 3.8\ \text{V}$ 的放电平台电压。第一材料具有较高的放电平台电压，有利于提升电池的能量密度。

在上述任意实施方式中，第二材料相对于石墨在 0.33C 放电倍率下的放电曲线中具有 $3.0\ \text{V} \sim 4.0\ \text{V}$ 的放电平台电压，可选的具有 $3.2\ \text{V} \sim 3.7\ \text{V}$ 的放电平台电压，进一步可选的具有 $3.2\ \text{V} \sim 3.5\ \text{V}$ 的放电平台电压。第二材料的放电平台电压在上述范围内，使得电池在放电末期（例如 40%SOC 以下，30%SOC 以下，或 20%SOC 以下），可以在第二材料的放电平台电压继续工作一段时间，由此能进一步降低电池在低 SOC 下的直流内阻。

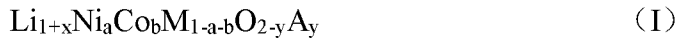
在上述任意实施方式中，正极极片相对于石墨对电极在 0.33C 放电倍率下在放电曲线中，第二材料的放电平台容量占正极活性材料的总放电容量的比例 $W \leq 30\%$ ；可选的， $2\% \leq W \leq 15\%$ ；进一步可选的， $3\% \leq W \leq 8\%$ 。正极极片满足上述的条件，能保证电池具有较低的直流内阻的同时，进一步提高电池的能量密度。此外，当正极极片满足上述的条件时，还可以降低电池循环膨胀力增长率，从而提升循环寿命。

在上述任意实施方式中，锂过渡金属磷酸盐选自 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiMn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、和它们的改性材料中的一种或几种，可选的包括 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 、和它们的改性材料中的一种或几种，其中， $0 < z < 1$ ，可选的为 $0.05 \leq z \leq 0.5$ 。当锂过渡金属磷酸盐选自上述物质时，由于该锂过渡金属磷酸盐的晶体结构稳定性较好，且在充电时能分担电流，由此能进一步改善电池的循环体积膨胀率，还能提升安全性。

在上述任意实施方式中，第二材料包括锂过渡金属磷酸盐与碳的复合材料，且复合材料中碳的质量占比为 $0.8\% \sim 2.0\%$ ，可选的为 $1.0\% \sim 1.7\%$ ，进一步可选的为 $1.4\% \sim 1.6\%$ 。由于复合材料中具有适量的碳，有利于提升正极极片中第一材料与第二材料颗粒之前的电子导电性，由此可以进一步降低电池的直流内阻。

在上述任意实施方式中，锂过渡金属氧化物选自式 (I) 所示的锂过渡金属氧化物及

其改性材料中的一种或几种，



其中， $-0.1 \leq x \leq 0.2$ ， $0.5 \leq a < 0.95$ ， $0 < b < 0.2$ ， $0 < a+b < 1$ ， $0 \leq y < 0.2$ ，M 选自 Mn、Fe、Cr、Ti、Zn、V、Al、W、Mg、B、Cu、Y、Si、Sr、Zr 和 Ce 中的一种或几种，A 选自 S、F、Cl、 PO_4^{3-} 和 I 中的一种或几种；可选的， $0.5 \leq a \leq 0.7$ ， $0.01 \leq b \leq 0.15$ 。

采用该锂过渡金属氧化物与第二材料配合，能使电池具有较低直流内阻的同时，进一步提高电池的能量密度。尤其当二次电池中的正极同时包含 Ni 元素的含量在 0.5~0.7、Co 元素的含量在 0.01~0.15 的锂过渡金属氧化物、以及上述第二材料时，电池在低温和低 SOC 下直流内阻过高的问题能够明显改善，有效提升电池的循环寿命。

在上述任意实施方式中，第一材料包括单颗粒。可选的，单颗粒在第一材料中的数量占比 $\geq 70\%$ ，进一步可选的为 80%~100%，再可选的为 90%~100%。单颗粒形貌的第一材料含量在上述范围内时，可以在保证电池直流内阻较低的同时，有利于提高电池的工作电压，从而提升电池的能量密度；此外还能减少电解液与材料之间的副反应，有利于降低电池在循环过程中的体积膨胀率。

在上述任意实施方式中，第一材料的体积平均粒径 D_{V50} 为 0.5 μm ~20 μm ，可选的为 2 μm ~15 μm ，进一步可选的为 3 μm ~6 μm 。第一材料的 D_{V50} 在适当范围内，能改善电池在低 SOC 下的直流内阻；同时还能降低电池在循环过程的体积膨胀率。另外，第一材料具有适当的 D_{V50} 还有利于提升电池的能量密度。

在上述任意实施方式中，第一材料的数量粒径分布 D_{N10} 为 0.2 μm ~5 μm ，可选的为 0.5 μm ~3 μm ，进一步可选的为 0.5 μm ~0.8 μm 。第一材料的 D_{N10} 在适当范围内，能使电池的直流内阻较低，同时还能改善电池的产气性能。

在上述任意实施方式中，第一材料的体积粒径分布 D_{V99} 与 D_{V10} 之间满足 $1 \leq D_{V99}/D_{V10} \leq 10$ ；可选的， $3 \leq D_{V99}/D_{V10} \leq 7$ 。第一材料的粒径分布满足上述关系，能进一步改善电池的直流内阻和提升电池的能量密度。另外，第一材料中的小颗粒含量较少，有利于使电池获得较低的循环膨胀和良好的存储性能。

在上述任意实施方式中，第一材料的 pH 为 9~13，可选的为 10~12。第一材料呈适当的碱性，能改善电池的直流内阻和提升电池的高温存储性能。

在一些实施方式中，在正极极片中任意两个单位面积区域的极片重量分别为 m_1 和 m_2 ，其中满足：

$$\frac{|m_1 - m_2|}{m_1} \times 100\% \leq 0.1\%。$$

正极极片的整体一致性较好，能改善正极极片各个区域的性能，从而进一步改善电池的直流内阻、降低电池在循环过程的体积膨胀率。

本申请第二方面提供一种二次电池的制造方法，其包括采用如下方法制备正极极片的步骤：提供正极活性材料，正极活性材料包括第一材料和第二材料，第一材料包括锂过渡金属氧化物，第二材料包括锂过渡金属磷酸盐，锂过渡金属磷酸盐包括由一次颗粒聚集形成的二次颗粒，并且相对于同种对电极，第二材料具有比第一材料低的放电平台电压；使正极活性材料形成正极浆料；将正极浆料涂覆于正极集流体上，形成正极膜层，得到正极极片。

本申请提供的制造方法使得二次电池中，正极极片包括第一材料和第二材料，第一材料包括锂过渡金属氧化物，第二材料包括锂过渡金属磷酸盐，锂过渡金属磷酸盐包括二次颗粒，并且第二材料具有比第一材料低的放电平台电压，由此能使电池在高能量密度下，大幅度降低电池的直流内阻，尤其对电池在低温或低 SOC 下直流内阻的改善效果更为明显。

在上述任意实施方式中，正极浆料的粘度为 $3000 \text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 30000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ ，可选的为 $6000 \text{ mPa}\cdot\text{s} \sim 15000 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ 。正极浆料的粘度在上述范围内，能改善二次电池的加工效率及其电化学性能。

在上述任意实施方式中，正极浆料静置 48 小时内，不发生或基本不发生凝胶、分层、或沉降。正极浆料具有良好的稳定性，便于制备均一的正极膜层。

本申请第三方面提供一种电池模块，其包括本申请第一方面的二次电池、或根据本申请第二方面的制备方法得到的二次电池。

本申请第四方面提供一种电池包，其包括本申请第一方面的二次电池、或本申请第三方面的电池模块。

本申请第五方面提供一种装置，其包括本申请第一方面的二次电池、本申请第三方面的电池模块、或本申请第四方面的电池包中的至少一种。

本申请提供的电池模块、电池包和装置包括本申请的二次电池，因而至少具有与二次电池相同的优势。

附图说明

图 1 是二次电池的一实施方式的示意图。

图 2 是图 1 的分解图。

图 3 是电池模块的一实施方式的示意图。

图 4 是电池包的一实施方式的示意图。

图 5 是图 4 的分解图。

图 6 是二次电池用作电源的装置的一实施方式的示意图。

图 7 是二次电池膨胀力检测装置的一实施方式的示意图。

图 8 是二次电池膨胀力检测装置的一实施方式的另一视角示意图。

具体实施方式

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

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

在本文的描述中，需要说明的是，除非另有说明，“以上”、“以下”为包含本数，“一种或几种”中“几种”的含义是两种或两种以上。

在本文的描述中，除非另有说明，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）。

本申请的上述发明内容并不意欲描述本申请中的每个公开的实施方式或每种实现方式。如下描述更具体地举例说明示例性实施方式。在整篇申请中的多处，通过一系列实施例提供了指导，这些实施例可以以各种组合形式使用。在各个实施例中，列举仅作为代表性组，不应解释为穷举。

二次电池包括正极极片、负极极片和电解质。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。

正极极片

本申请的二次电池中，正极极片包括正极集流体及设置于正极集流体上且包含正极

活性材料的正极膜层，其中，正极活性材料包括第一材料和第二材料，第一材料包括锂过渡金属氧化物，第二材料包括锂过渡金属磷酸盐，锂过渡金属磷酸盐包括由一次颗粒聚集形成的二次颗粒，并且相对于同种对电极，第二材料具有比第一材料低的放电平台电压。

在第二材料中，二次颗粒是由多个一次颗粒聚集而成的颗粒形态，其中一次颗粒的粒径 <1 微米(μm)，例如 ≤ 800 纳米(nm)。

正极活性材料的放电平台电压是本领域公知的含义，其表示正极活性材料放电容量一半所对应的电压值。放电平台电压可采用本领域已知的方法测试。作为具体的示例，可以用待测试的正极活性材料制备正极极片，与对电极组成测试电池；在充放电电压范围内对该测试电池进行满充后满放，绘制电池的放电容量相对于电压的变化曲线（也可以称放电曲线），由此得到放电容量一半所对应的电压即是放电平台电压。

测试中，对电极可以采用本领域已知的用作二次电池负极的电极。例如，对电极可以是金属锂片、石墨电极等，再例如为石墨对电极。正极极片、对电极和测试电池的制备均可参考国家标准或行业规范。以第一材料的放电平台电压的测试举例说明：将第一材料与导电剂（例如导电炭黑 Super P）、粘结剂（例如，聚偏氟乙烯 PVDF）按 95:3:2 的重量比分散在溶剂 NMP 中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体铝箔的表面，经烘干、冷压后，得到正极极片。将负极活性材料（例如石墨，可以是人造石墨、天然石墨、或人造石墨和天然石墨的混合石墨）与导电剂（例如导电炭黑 Super P）、粘结剂（例如丁苯橡胶 SBR）及增稠剂（例如羧甲基纤维素钠 CMC-Na）按重量比 95:2:2:1 分散在溶剂去离子水中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体铜箔的表面，经烘干、冷压后，得到负极极片。将正极极片、负极极片与隔离膜经叠片工艺或卷绕工艺形成电极组件。将电极组件置于外包装中，加入电解液，制成测试电池。其中可采用本领域惯用的电解液。例如，将等体积的碳酸亚乙酯 EC 和碳酸亚丙酯 PC 混合均匀，在加入电解质锂盐 LiPF_6 ，得到电解液。电解液中 LiPF_6 的浓度可以为 1 mol/L 。第二材料的放电平台电压的测试中，可按照上述类似的方法制备测试电池。

测试中，充放电电压范围为电池自身的特性，例如可以根据正极活性材料的种类来确定。作为示例，充放电制度可以为：在 25°C 下，将测试电池以 0.33 C 倍率恒流充电至上限截止电压，再恒压充电至电流 $\leq 0.05\text{C}$ ，此时电池为满充状态（100%SOC）；静置 5 min ，再将电池以 0.33 C 倍率恒流放电至下限截止电压，此时电池为满放状态（0%SOC）；绘制电池的放电曲线，得到放电平台电压。

发明人经大量研究发现，在本申请的二次电池中，正极极片包括第一材料，第一材

料包括锂过渡金属氧化物，其具有较高的放电平台电压，由此使电池能释放较高的能量。同时，正极极片中还搭配有第二材料，第二材料包括锂过渡金属磷酸盐，锂过渡金属磷酸盐包括二次颗粒，并且第二材料具有比第一材料低的放电平台电压，由此能大幅度降低电池在循环过程的直流内阻，尤其对电池在低温或低 SOC 下直流内阻的改善效果更为明显。前述低温例如是 $-30^{\circ}\text{C} \sim 10^{\circ}\text{C}$ ，再例如是 $-20^{\circ}\text{C} \sim 0^{\circ}\text{C}$ 。前述低 SOC 例如是 $2\%\text{SOC} \sim 20\%\text{SOC}$ ，再例如是 $5\%\text{SOC} \sim 15\%\text{SOC}$ 。

不期望受任何理论限制，锂过渡金属磷酸盐包括一次颗粒聚集成的二次颗粒，既能缩短活性锂离子和电子的传输路径，还能提升正极浆料的加工性能，便于正极膜层减少粘结剂用量，并且形成连续、稳定的离子和电子传输网络，从而能使正极膜层整体具有良好的电子传导性和活性锂离子扩散性，起到降低电池直流内阻的作用。尤其在低温或低 SOC 下，由于具有二次颗粒形态的第二材料仍然具有较高的离子和电子导通能力，因此，在正极极片中，通过将具有二次颗粒形态的第二材料与第一材料紧密相邻，即使在低温或低 SOC 下电池的直流内阻仍然可维持在较低水平。在一些实施例中，锂过渡金属磷酸盐中，二次颗粒的数量占比 $\geq 80\%$ ，例如为 $90\% \sim 100\%$ 。

在一些实施例中，锂过渡金属磷酸盐二次颗粒中一次颗粒的粒径为 $30 \text{ nm} \sim 800 \text{ nm}$ ，例如 $100 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ ， $200 \text{ nm} \sim 650 \text{ nm}$ ， $300 \text{ nm} \sim 550 \text{ nm}$ ， $350 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ ，或 $400 \text{ nm} \sim 500 \text{ nm}$ 等。锂过渡金属磷酸盐二次颗粒中一次颗粒的粒径在适当范围内，能提升颗粒的电子和离子传输性能，同时能改善正极浆料的加工性能，使其制成的正极膜层整体具有良好的导电性和导离子性，从而能进一步降低电池的直流内阻，还可以降低电池在循环过程中的体积膨胀率。

在一些实施方式中，第二材料的体积平均粒径 D_{V50} 为 $4 \mu\text{m} \sim 10 \mu\text{m}$ ，例如 $4 \mu\text{m} \sim 7 \mu\text{m}$ ， $5 \mu\text{m} \sim 9 \mu\text{m}$ ，或 $5 \mu\text{m} \sim 8 \mu\text{m}$ 。第二材料的 D_{V50} 在适当范围内，活性锂离子和电子在第一材料、第二材料的颗粒中传输路径较短，并且能进一步改善正极浆料的加工性能，还使正极膜层获得较高的压实密度，从而能进一步改善电池的直流内阻和提升电池的能量密度。

在一些实施例中，二次颗粒的形貌为球形或类球形形貌。二次颗粒具有合适的形貌，颗粒与颗粒之间能形成通畅的电解液浸润孔道，由此能使正极膜层内具有良好的反应界面，从而进一步降低电池的直流内阻。

不期望受任何理论限制，电池在充电过程中，第二材料能分担一部分电流，降低充电极化，从而可以减小电池的直流内阻。在放电过程中，电池可以在第二材料的放电平台电压稳定工作一定的 SOC 区间，缓解电池因放电电压的不断降低带来的直流内阻增

大。

本申请的二次电池由于在循环过程中具有更低的直流内阻，能具有较好的大电流放电能力，同时能提升正极活性材料的容量发挥，使电池获得更高的能量密度。并且，电池的循环寿命也可以得到明显提升。

在一些实施例中，第一材料相对于石墨在 0.33C 放电倍率下的放电曲线中具有 3.5 V ~ 4.2 V 的放电平台电压，例如具有 3.6 V ~ 3.8 V，3.7 V ~ 4.0 V，或 3.7 V ~ 3.8 V 的放电平台电压。第一材料具有较高的放电平台电压，有利于使电池具有较高的工作电压，从而提升电池的能量密度。本申请的二次电池中，第一材料包括锂过渡金属氧化物，锂过渡金属氧化物一般具有例如 2.5 V ~ 4.2 V，2.8 V ~ 4.4 V，2.8 V ~ 4.35 V，2.8 V ~ 4.3 V，或 2.8 V ~ 4.25 V 等充放电电压范围。

在一些实施例中，第二材料相对于石墨在 0.33C 放电倍率下的放电曲线中具有 3.0 V ~ 4.0 V 的放电平台电压，例如具有 3.0 V ~ 3.5 V，3.0 V ~ 3.3 V，3.0 V ~ 3.25 V，3.15 V ~ 3.25V，3.2V ~ 3.3V，3.2 V ~ 3.5 V，3.2 V ~ 3.7 V，或 3.35V ~ 3.45V 的放电平台电压。电池在放电初期，主要由第一材料提供高工作电压和高容量，在放电末期（例如 40%SOC 以下，30%SOC 以下，或 20%SOC 以下），可以在第二材料的放电平台电压继续工作一段时间，由此能避免电池电压急速下降，进一步降低电池在低 SOC 下的直流内阻。

在一些实施方式中，锂过渡金属磷酸盐是以其与碳的复合材料形式存在。锂过渡金属磷酸盐与碳的复合材料可以是包覆型复合材料或嵌入型复合材料。包覆型复合材料是在锂过渡金属磷酸盐的表面覆盖有碳包覆层。嵌入型复合材料可以是锂过渡金属磷酸盐嵌入碳材料骨架结构中。采用锂过渡金属磷酸盐与碳的复合材料，能进一步提高正极活性材料的导电性，从而进一步降低电池的直流内阻。

在一些实施例中，锂过渡金属磷酸盐与碳的复合材料中，碳的质量占比为 0.8% ~ 2.0%，例如 1.0% ~ 1.7%，1.4% ~ 1.6%，或 1.45% ~ 1.55%。由于复合材料中具有适量的碳，有利于提升正极极片中第一材料与第二材料颗粒间的电子导电性，由此可以进一步降低电池的直流内阻。

在一些实施方式中，锂过渡金属磷酸盐可选自 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiMn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、和它们的改性材料中的一种或几种。例如，锂过渡金属磷酸盐包括 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiMn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 、和它们的改性材料中的一种或几种。例如，锂过渡金属磷酸盐包括 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 、和它们的改性材料中的一种或几种。其中， $0 < z < 1$ ，可选的为 $0.05 \leq z \leq 0.5$ 。当锂过渡金属磷酸盐选自上述物质时，由于该锂过渡金属磷酸盐的晶体结构稳定性较好，且在充电时能分担电流，由此能缓解高放电电压平台

的第一材料（例如含 Ni 或 Co 的锂过渡金属氧化物）存在的氧释出问题和表面电解液的副反应，从而还能进一步改善电池的循环体积膨胀率，还能提升安全性。

在本申请的上下文中，“改性材料”可以是对材料进行掺杂改性或包覆改性。

第一材料中，锂过渡金属氧化物可包括但不限于锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、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、锂镍钴铝氧化物、锂镍钴钨氧化物、及它们的改性化合物中的一种或几种。例如，锂过渡金属氧化物可包括锂钴氧化物、锂镍钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、锂镍钴钨氧化物、及它们的改性化合物中的一种或几种。再例如，锂过渡金属氧化物可包括锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物、锂镍钴钨氧化物、及它们的改性化合物中的一种或几种。该锂过渡金属氧化物具有较高的放电电压，同时克容量也较高，能提升电池的能量密度。

在一些实施方式中，锂过渡金属氧化物选自锂过渡金属氧化物 $\text{Li}_{1+x}\text{Ni}_a\text{Co}_b\text{M}_{1-a-b}\text{O}_{2-y}\text{A}_y$ 及其改性材料中的一种或几种，其中， $-0.1 \leq x \leq 0.2$ ， $0.5 \leq a < 0.95$ ， $0 < b < 0.2$ ， $0 < a+b < 1$ ， $0 \leq y < 0.2$ ，M 选自 Mn、Fe、Cr、Ti、Zn、V、Al、W、Mg、B、Cu、Y、Si、Sr、Zr 和 Ce 中的一种或几种，A 选自 S、F、Cl、 PO_4^{3-} 和 I 中的一种或几种。该锂过渡金属氧化物具有较高的克容量，能提高电池的能量密度。在该锂过渡金属氧化物中减少了稀有资源钴的含量。由于正极活性材料中还混合了第二材料，可以弥补因钴含量降低带来的动力学性能减小和直流内阻增大，从而有利于使电池具有较高的大电流充放电能力和循环性能。

在一些实施例中，例如， $0.5 \leq a \leq 0.8$ ， $0.6 \leq a \leq 0.8$ ， $0.7 \leq a \leq 0.8$ ， $0.6 \leq a \leq 0.7$ ，或 $0.5 \leq a \leq 0.7$ 。并且例如， $0.01 \leq b \leq 0.15$ 。再例如， $0.01 \leq b \leq 0.10$ ， $0.03 \leq b \leq 0.10$ ， $0.07 \leq b \leq 0.15$ ， $0.05 \leq b \leq 0.10$ ，或 $0.05 \leq b \leq 0.07$ 。该锂过渡金属氧化物具有较高的克容量和结构稳定性，能使电池具有较高的能量密度、较低的循环膨胀和较高的循环寿命。当二次电池中的正极同时包含 Ni 元素的含量在 0.5 ~ 0.7、Co 元素的含量在 0.01 ~ 0.15 的锂过渡金属氧化物、以及上述第二材料时，电池在低温和低 SOC 下直流内阻过高的问题能够明显改善，有效提升电池的循环寿命。

采用合适的 M 或 A，能进一步提升锂过渡金属氧化物的结构稳定性和克容量。在一些实施例中，M 可包括 Mn、Al、W、Mg、B、Zr 和 Ce 中的一种或几种。例如 M 可包括 Mn、Al、W 中的一种或几种。在一些实施例中，A 可包括 F。

在一些实施方式中，第一材料包括单颗粒。在本申请的第一材料中，单颗粒为独立分散的一次颗粒、或由一次颗粒少量（例如 2 ~ 5 个）团聚而成的颗粒形态。在一些实施

例中，单颗粒中一次颗粒的粒径 $\geq 1\mu\text{m}$ 。单颗粒形貌的第一材料在高电压下具有较高的稳定性，不易破碎、且比表面积较小，有利于提高电池的工作电压，从而提升电池的能量密度；此外还能减少电解液与材料之间的副反应，有利于降低电池在循环过程中的体积膨胀率。

在一些实施例中，单颗粒在第一材料中的数量占比 $\geq 70\%$ ，例如为 $80\% \sim 100\%$ ， $85\% \sim 100\%$ ，或 $90\% \sim 100\%$ 。第一材料中的单颗粒数量占比较高，能进一步提升电池的能量密度、降低电池在循环过程中的体积膨胀率。

在一些实施例中，单颗粒在第一材料中的数量占比为 $70\% \sim 97\%$ ， $85\% \sim 95\%$ ，或 $80\% \sim 90\%$ 。第一材料中还含有适量的二次颗粒，能进一步提高正极极片的压实密度，在提升电池能量密度的同时，还可以有效缩短第一材料与第二材料颗粒间活性锂离子和电子的传输路径，从而进一步改善电池的直流内阻。第一材料中，二次颗粒是由一次颗粒聚集形成的颗粒形态，其具有比第一材料中单颗粒多的一次颗粒数量。在一些示例中，第一材料的二次颗粒中，一次颗粒的粒径 $< 1\mu\text{m}$ ，例如为 $200\text{ nm} \sim 900\text{ nm}$ ，或 $300\text{ nm} \sim 800\text{ nm}$ 。

在一些实施方式中，第一材料的体积平均粒径 D_{V50} 为 $0.5\mu\text{m} \sim 20\mu\text{m}$ ，例如 $2\mu\text{m} \sim 15\mu\text{m}$ ， $2.5\mu\text{m} \sim 10\mu\text{m}$ ， $3\mu\text{m} \sim 8\mu\text{m}$ ，或 $3\mu\text{m} \sim 6\mu\text{m}$ 。第一材料的 D_{V50} 在适当范围内，能提高正极极片中活性材料的导离子性和导电子性，改善电池在低SOC下的直流内阻；同时还能减少材料与电解液的副反应，降低产气量，降低电池在循环过程的体积膨胀率。另外，第一材料具有适当的 D_{V50} 还有利于使正极膜层具有更高的压实密度，从而提升电池的能量密度。

在一些实施方式中，第一材料的数量粒径分布 D_{N10} 为 $0.2\mu\text{m} \sim 5\mu\text{m}$ ，例如 $0.5\mu\text{m} \sim 3\mu\text{m}$ ， $0.3\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$ ， $0.4\mu\text{m} \sim 1\mu\text{m}$ ，或 $0.5\mu\text{m} \sim 0.8\mu\text{m}$ 。第一材料的 D_{N10} 在适当范围内，能使电池的直流内阻较低，同时还能减少第一材料中微粉的含量，抑制电解液与第一材料的副反应，从而改善电池的产气性能。另外，采用该第一材料的正极浆料稳定性更高，提高了正极材料加工性能，有利于提高正极膜层压实密度，从而能提高电池的能量密度。

在一些实施方式中，第一材料的体积粒径分布 D_{V99} 与 D_{V10} 之间满足 $1 \leq D_{V99}/D_{V10} \leq 10$ 。例如， $3 \leq D_{V99}/D_{V10} \leq 7$ ， $4 \leq D_{V99}/D_{V10} \leq 8$ ，或 $5 \leq D_{V99}/D_{V10} \leq 7$ 。第一材料的粒径分布满足上述关系，正极材料颗粒间具有良好的堆积性能，使得第一材料与第二材料颗粒间具有较高的离子和电子传输性能，并且使正极膜层具有较高的压实密度，同时形成更为通畅的电解液浸润通道，由此可进一步改善电池的直流内阻和提升电池的能量

密度。另外，第一材料中的小颗粒含量较少，有利于降低电池内的产气，获得较低的循环膨胀和良好的存储性能。

在一些实施方式中，第一材料的 pH 为 9~13，例如 10~12，或 11~13。第一材料呈碱性，可以消耗掉电池中产生的 HF 等酸性副产物，由此能减少第二材料的过渡金属离子（例如 Fe）溶出，从而提高正极活性材料的稳定性，还能减少溶出的金属对负极稳定性的影响，进而起到改善电池直流内阻的作用。第一材料的 pH 在适当范围内，还能使正极浆料具有较高的加工性能，并且减少第一材料表面的杂质分解产气，从而改善电池的低产气性能和高温存储性能。

在一些实施方式中，正极极片相对于石墨对电极在 0.33C 放电倍率下在放电曲线中，第二材料的放电平台容量占正极活性材料的总放电容量的比例 $W \leq 30\%$ 。例如， $1\% \leq W \leq 30\%$ ， $2\% \leq W \leq 15\%$ ， $3\% \leq W \leq 10\%$ ， $3\% \leq W \leq 8\%$ ，或 $4\% \leq W \leq 7\%$ 。

在本申请中，可以通过调整第一材料的种类、第二材料的种类、第一材料与第二材料的比例，来将 W 控制在所需范围内。

在本申请中，可以按照前文所述的方法，以石墨为负极活性材料制备负极极片，采用正极极片和负极极片制成待测电池。对待测电池按照前文所述的充放电制度测得放电曲线，获取放电曲线中第二材料的放电平台电压对应的放电容量，计算该容量占正极活性材料的总放电容量的比例。

本申请的二次电池中，正极极片满足上述的条件，正极活性材料中第一材料和第二材料合理匹配，同时还能具有良好的正极浆料加工性能，提升正极膜层的压实密度，使颗粒之间形成良好的离子导通和电子导通能力，从而更大程度地发挥第二材料改善电池的直流内阻的作用，并且有效发挥第一材料的高放电电压特性，保证电池具有较高的能量密度。第二材料还可以改善正极活性材料整体的稳定性，降低电池在循环过程中的体积膨胀力率，从而提升循环寿命。

在一些实施方式中，在正极极片中任意两个单位面积区域，分别记为第一区域和第二区域，第一区域的极片重量为 m_1 ，第二区域的极片重量为 m_2 ，其中满足：

$$\frac{|m_1 - m_2|}{m_1} \times 100\% \leq 0.1\%。$$

正极极片的整体一致性较好，能改善正极极片各个区域的电化学性能，从而进一步降低电池的直流内阻、降低电池在循环过程的体积膨胀率。

本申请的二次电池中，所述正极膜层通常包含正极活性材料以及可选的粘结剂和可选的导电剂，通常是由正极浆料涂布，并经干燥、冷压而成的。正极浆料通常是将正极

活性材料以及可选的导电剂和粘结剂等分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是N-甲基吡咯烷酮（NMP）。

作为示例，用于正极膜层的粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）和聚四氟乙烯（PTFE）中的一种或几种。

作为示例，用于正极膜层的导电剂可以包括超导碳、炭黑（例如，乙炔黑、科琴黑）、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种或几种。

本申请的二次电池中，所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体（可以将金属材料设置在高分子基材上形成复合集流体）。作为示例，正极集流体可采用铝箔。

在本申请中，正极活性材料的形貌（单颗粒或二次颗粒）可采用本领域已知的方法进行测试。示例性测试方法如下：将第一材料铺设并粘于导电胶上，制成长6 cm × 宽1.1 cm的待测样品；使用扫描电镜&能谱仪（例如 ZEISS Sigma 300）对待测样品中颗粒的形貌进行测试。测试可参考 JY/T010-1996。为了确保测试结果的准确性，可以在待测样品中随机选取10个不同区域进行扫描测试，并在5000倍放大倍率下，根据颗粒形态特征，统计测试区域中单颗粒的数量占比，取平均值即为单颗粒在第一材料中的数量占比。同样地可测得二次颗粒在第二材料中的数量占比。

在本申请中，二次颗粒中一次颗粒的粒径为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法进行测试。示例性测试方法如下：取干燥的第二材料粉末分散在导电银胶或导电纸上，并置于场发射扫描电镜（例如 ZEISS Sigma 300）内，电子束轰击在样品表面，检测器接收所激发出的二次电子或背散电子信号产生灰度图像，得到显示颗粒表面形貌的扫描电镜图片。在扫描电镜图片上，采用长径统计法对一次颗粒的粒径进行统计（以SEM图片中单独一个一次颗粒所能测量到的最长径定义为一次颗粒的粒径）。每组样品至少测量10个区域里的一次颗粒粒径，并取三组样品的一次颗粒粒径的平均值，即为锂过渡金属磷酸盐中一次颗粒的粒径。

在本申请中，正极活性材料的 D_{v10} 、 D_{v50} 、 D_{v90} 、 D_{v99} 、 D_{N10} 为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法进行测试。例如激光粒度分析仪。示例性测试方法如下：将待测样品均匀分散在分散介质（例如水、酒精、或 NMP，再例如水）中，使用激光粒度分析仪（如 Malvern Master Size 3000）测试。为了达到均匀分散的效果，可适当进行超声后测试。测试可参照 GB/T 19077.1-2016。其中：

D_{v10} 表示所述正极活性材料累计体积分布百分数达到10%时所对应的粒径；

D_{v50} 表示所述正极活性材料累计体积分布百分数达到50%时所对应的粒径；

D_{v90} 表示所述正极活性材料累计体积分布百分数达到90%时所对应的粒径；

D_{V99} 表示所述正极活性材料累计体积分布百分数达到 99%时所对应的粒径；

D_{N10} 表示所述正极活性材料累计数量分布百分数达到 10%时所对应的粒径。

在本申请中，第二材料的碳含量为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法进行测试。例如碳硫分析仪（如德凯 HCS-140）。示例性测试方法如下：将第二材料样品在氧气中燃烧，使碳转化成 CO_2 ；燃烧产物进入吸收池后由探测器转化成对应的信号，并由计算机采样，经线性校正后转换成与 CO_2 浓度成正比的数值，然后把整个分析过程的取值累加；分析结束后，累加值除以重量值，再乘以校正系数，扣除空白，即可获得样品的碳含量。

在本申请中，第一材料的 pH 为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法测试。例如 pH 计（如雷磁 PHS-3C）。将适量待测样品与去离子水按固定比例（例如 1:9 重量比）混合，搅拌 30 min，25°C 恒温静置 1.5 h 后，获得待测液；同时也对 pH 校准液进行 25°C 恒温静置。用去离子水（简称为 DI 水）清洗电极，无尘纸吸干电极上的水，用 pH = 6.86 的校准液进行定位确认，随后按上述步骤再次清洗电极，再用 pH = 4.00、9.18、12.00 的校准液进行斜率确认校准，清洗电极。然后取待测液的上清液，使用雷磁 PHS-3C 型 pH 计、搭配 E-201-C 型玻璃电极，在 25°C 恒温下测试上清液的 pH 值，测试三次取平均值，即为第一材料的 pH 值。

在本申请中，正极活性材料的元素组成为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法测试。例如可以使用电感耦合等离子体发射光谱仪（例如 THERMO SCIENTIFIC，iCAP 7400）测试待测样品中 Li、Fe、P、Ni、Co、Mn 以及其他金属元素的含量。

负极极片

本申请的二次电池中，负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面上的负极膜层。

在本申请的负极极片中，所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体（可以将金属材料设置在高分子基材上形成复合集流体）。作为示例，负极集流体可采用铜箔。

负极膜层通常包含负极活性材料以及可选的粘结剂、可选的导电剂和其它可选助剂。其通常是由负极浆料涂布在负极集流体上，经干燥、冷压而成的。负极浆料涂通常是将负极活性材料以及可选的导电剂、可选的粘结剂、可选助剂等分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP）或去离子水。

在一些实施方式中，负极活性材料可包括人造石墨、天然石墨、硅基材料和锡基材料中的一种或几种。这些负极材料具有较高的克容量，可使二次电池获得较高的能量密度。可选的，负极活性材料包括人造石墨和天然石墨中的一种或几种。石墨材料不仅具

有较高的克容量，还具有较高的离子和电子传输性能，还具有较高的循环稳定性和较低的循环膨胀，因而能使二次电池获得较高的能量密度和循环性能。

在一些实施方式中，负极膜层包含导电剂。导电剂能改善负极极片的导电性。作为示例，导电剂可包括超导碳、炭黑（例如 Super P、乙炔黑、科琴黑）、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中一种或几种。

在一些实施方式中，负极膜层包含粘结剂。粘结剂将负极活性材料及可选的导电剂等牢固地粘结于负极集流体。作为示例，粘结剂可包括丁苯橡胶（SBR）、水性丙烯酸树脂、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的一种或几种。

在一些实施方式中，负极膜层还可包含其它可选助剂，来改善负极膜层的性能。其它可选助剂例如是增稠剂（例如羧甲基纤维素钠 CMC-Na）、PTC 热敏电阻材料等。

隔离膜

隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，起到隔离的作用。本申请的二次电池对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的用于二次电池的多孔结构隔离膜。例如，隔离膜可选自玻璃纤维薄膜、无纺布薄膜、聚乙烯薄膜、聚丙烯薄膜、聚偏二氟乙烯薄膜、以及包含它们中的一种或两种以上的多层复合薄膜中的一种或几种。

电解质

电解质在二次电池中起到传输离子的作用。本申请的二次电池中，电解质可采用固体电解质膜，或液态电解质（即电解液）。在一些实施方式中，电解质采用电解液。电解液包括电解质锂盐、溶剂和可选的添加剂。

在一些实施例中，锂盐可选自 LiPF_6 （六氟磷酸锂）、 LiBF_4 （四氟硼酸锂）、 LiClO_4 （高氯酸锂）、 LiAsF_6 （六氟砷酸锂）、 LiFSI （双氟磺酰亚胺锂）、 LiTFSI （双三氟甲磺酰亚胺锂）、 LiTFS （三氟甲磺酸锂）、 LiDFOB （二氟草酸硼酸锂）、 LiBOB （二草酸硼酸锂）、 LiPO_2F_2 （二氟磷酸锂）、 LiDFOP （二氟二草酸磷酸锂）及 LiTFOP （四氟草酸磷酸锂）中的一种或几种。

在一些实施例中，溶剂可选自碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙基酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲丙酯（MPC）、碳酸乙丙酯（EPC）、碳酸亚丁酯（BC）、氟代碳酸亚乙酯（FEC）、甲酸甲酯（MF）、乙酸甲酯（MA）、乙酸乙酯（EA）、乙酸丙酯（PA）、丙酸甲酯（MP）、丙酸乙酯（EP）、丙酸丙酯（PP）、丁酸甲酯（MB）、丁酸乙酯（EB）、1,4-丁内酯（GBL）、环丁砜（SF）、二甲砜（MSM）、甲乙砜（EMS）及二乙砜（ESE）中的一种或几种。

在一些实施例中，添加剂可选的包括负极成膜添加剂，也可选的包括正极成膜添加剂，还可选的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、改善电池高温性能的添加剂、改善电池低温性能的添加剂等。

本申请的二次电池中，正极极片、负极极片和隔离膜可以通过叠片工艺或卷绕工艺形成电极组件，隔离膜介于正极极片和负极极片之间起到隔离的作用。

本申请的二次电池中可包括外包装。外包装用于封装电极组件和电解液。

在一些实施例中，外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。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，如可包括聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）等中的一种或几种。

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。如图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。如图 2 所示，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。电极组件 52 封装于所述容纳腔。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几个，可根据需求来调节。

在一些实施例中，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多个，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

图 3 是作为一个示例的电池模块 4。如图 3 所示，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。

在一些实施例中，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根据电池包的应用和容量进行调节。

图 4 和图 5 是作为一个示例的电池包 1。如图 4 和图 5 所示，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。

本申请还提供一种二次电池的制备方法。制备方法包括如下制备正极极片的步骤：提供正极活性材料，所述正极活性材料包括第一材料和第二材料，所述第一材料包括锂过渡金属氧化物，所述第二材料包括锂过渡金属磷酸盐，所述锂过渡金属磷酸盐包括由

一次颗粒聚集形成的二次颗粒，并且相对于同种对电极，所述第二材料具有比所述第一材料低的放电平台电压；使所述正极活性材料形成正极浆料；将所述正极浆料涂覆于正极集流体上，形成正极膜层，得到正极极片。

在上述制备方法中，第一材料和第二材料可采用本文所述的材料。

在一些实施例中，可以将正极活性材料以及可选的导电剂和可选的粘结剂分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮 NMP）中，搅拌均匀，形成正极浆料。之后可采用本领域已知的涂布方法将正极浆料涂覆于正极集流体的至少一个表面。对正极浆料涂层进行干燥、冷压，即形成正极膜层，得到正极极片。

在一些实施方式中，正极浆料的粘度为 3000 mPa·s ~ 30000 mPa·s，例如 3000 mPa·s ~ 20000 mPa·s，4000 mPa·s ~ 15000 mPa·s，6000 mPa·s ~ 15000 mPa·s，或 6000 mPa·s ~ 10000 mPa·s。正极浆料的粘度在上述范围内，能改善浆料和膜层的加工性能，从而能改善二次电池的加工效率及其电化学性能。

在一些实施例中，正极浆料静置 48 小时内，不发生或基本不发生凝胶、分层、或沉降。其中，可以挑起浆料（例如采用不锈钢尺或不锈钢平板），浆料自然流下，若肉眼观察浆料不断流，且其中没有团聚物，则浆料不凝胶。可以通过肉眼观察正极浆料是否发生分层、沉降。正极浆料具有良好的稳定性，便于制备均一的正极膜层。

本申请的制备方法还可包括制备二次电池的其它公知的步骤，在此不再赘述。

除了本申请正极极片的制备方法外，本申请的二次电池的其它构造和制备方法是公知的。例如本申请的负极极片可以按如下制备方法：将负极活性材料以及可选的导电剂、粘结剂和其它可选助剂混合后分散于溶剂（例如 NMP 或去离子水）中，搅拌均匀后涂覆在负极集流体上，烘干、冷压后，即得到负极极片。

本申请中，制备二次电池的正极活性材料、负极活性材料等材料均可商购获得或采用本领域已知的方法制备得到。本领域技术人员可以根据实际使用需求做出恰当选择。

在一些实施方式中，可将正极极片、负极极片、隔离膜和电解液组装形成二次电池。作为示例，可将正极极片、隔离膜、负极极片经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件；将电极组件置于外包装中，注入电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，得到二次电池。

本申请的二次电池的优选技术特征也同样适用于本申请的制备方法中，并产生相应的有益效果。

本申请还提供一种装置，所述装置包括本申请所述的二次电池、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装置的电源，也可以

作为所述装置的能量存储单元。所述装置可以但不限于移动设备（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。

所述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是作为一个示例的装置。该装置为纯电动车、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。

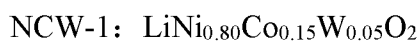
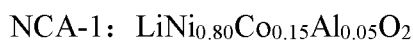
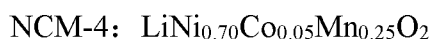
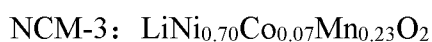
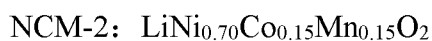
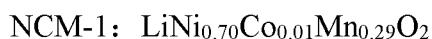
实施例

下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明，以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于重量计，而且实施例中使用的试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

（一）正极活性材料

用于以下实施例和对比例的正极活性材料均可以商购获得。

1、第一材料：



2、第二材料：

表面包覆碳的 LiFePO_4 ，简称为 LFP/C；

表面包覆碳的 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ ，简称为 LMFP/C；

表面包覆碳的 LiMnPO_4 ，简称为 LiMnPO_4/C 。

（二）二次电池的制备

实施例 1

正极极片的制备

将第一材料 NCM-1 和第二材料 LFP/C 混合，得到正极活性材料；将正极活性材料、导电剂导电炭黑、粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF）按重量比 95:3:2 混合，在溶剂 NMP 中充分搅拌混合，使其形成均匀的正极浆料。将正极浆料涂覆于正极集流体铝箔的两侧表面，经烘干、冷压后，得到正极极片。其中，正极膜层的压实密度为 3.22 g/cm^3 。

负极极片的制备

将负极活性材料人造石墨、导电剂导电炭黑、粘结剂丁苯橡胶（SBR）及增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC-Na）按重量比 95:2:2:1 在去离子水溶剂中充分搅拌混合，使其形成均匀的负极浆料。将负极浆料涂覆在负极集流体铜箔的两侧表面，经烘干、冷压后，得到负极极片。其中，负极膜层的压实密度为 1.5 g/cm^3 。

电解液的制备

将等体积的碳酸亚乙酯 EC 和碳酸亚丙酯 PC 混合均匀，得到溶剂；再将电解质锂盐 LiPF_6 溶解于上述溶剂中，混合均匀，得到电解液，其中 LiPF_6 的浓度为 1 mol/L 。

二次电池的制备

将正极极片、聚乙烯（PE）多孔隔离膜、负极极片按顺序层叠好，然后卷绕得到电极组件；将电极组件装入铝硬壳外包装中，注入电解液并封装，得到二次电池。二次电池的容量为 60Ah。二次电池的 0.33C 放电曲线中，第二材料的放电平台容量占正极活性材料的总放电容量的比例 $W=5\%$ 。

实施例 2~28 及对比例 1~4：二次电池的制备与实施例 1 类似，不同的是，调整正极极片的相关制备参数，详见表 1。

（三）性能测试

测试可参考 GB/T 19596-2017、GB/T 31484-2015、GB/T 31485-2015、GB/T 31486-2015。

1、电池在 5%SOC 的直流内阻 DCR 测试

在 25°C 下，测试二次电池实际容量 C_0 ，包括：将电池静置 2h，以 0.33C 倍率恒流放电至下限截止电压（详见表 2），静置 10min，之后将二次电池以 0.33C（1C 表示 1 h 内完全放掉二次电池标称容量的电流强度）恒流充电至上限截止电压 4.35V，之后恒压充电至电流 $< 0.05\text{C}$ ，静置 10min，再以 0.33C 恒流放电至下限截止电压，记录实际容量为 C_0 。

然后将电池以 $0.33C_0$ 倍率恒流充电至上限截止电压 4.35V，之后恒压充电至电流 $< 0.05\text{C}$ ，此时电池为 100%SOC；之后静置 10min，再将电池以 $0.33C_0$ 倍率恒流放电至

5%SOC，静置 10 min；调节温度至目标测试温度，例如 25°C 或者-20°C，静置 2h，然后放电电流以在 25°C 或者-20°C 下放电时间 10 秒能达到下限电压的脉冲电流为准，放电 10s，静置 10 min 得到电池 5%SOC 的 DCR，记为 DCR@5%SOC。

将仅含该实施例中第一材料的电池的 DCR@5%SOC 记为 DCR₀，将测试电池的 DCR@5%SOC 记为 DCR₁，电池在 5%SOC 的直流内阻 DCR 改善率 (%) = (DCR₁ - DCR₀) / DCR₀ × 100%。其中，DCR₀ 和 DCR₁ 的测试温度相同。

2、循环膨胀力增长率测试

循环膨胀力增长率为二次电池在 25°C 下、以 0.33C 倍率、在二次电池的上限截止电压 4.35V 和下限截止电压（详见表 2）的范围内，循环充放电容量衰减至标称容量的 90%（即 90%SOH）时（此时的循环圈数记为 N）的平均膨胀力变化 $\Delta F/N$ ，所述 ΔF 为所述二次电池在循环第 N 圈与循环起始时检测装置传感器测到的所述二次电池的压力的变化值。具体地， $\Delta F = F_N - F_0$ ， F_N 表示二次电池在循环 N 圈后检测装置传感器测到的所述二次电池的压力（即二次电池此时的膨胀力）， F_0 表示二次电池循环起始时检测装置传感器测到的所述二次电池的压力（即二次电池此时的膨胀力）。二次电池在循环过程中的膨胀力可采用本领域已知的方法和装置进行测试。例如图 7 和图 8 示出的一种检测装置 10。如图 7 和图 8 所示，检测装置 10 包括夹具组件 11 和压力传感器 12，夹具组件 11 包括三片钢板夹具，将待测二次电池夹持于其中两个夹具之间，其中二次电池的大面与钢板夹具面接触；将压力传感器 12 夹持于另一个夹具与前述两个夹具中的任一者之间，其中压力传感器 12 连接至压力采集器（如计算机）。其中，钢板厚度为 30mm。钢板以及钢板间连接件的材质可以为 45 号钢，进一步地可以在钢板表面镀铬。钢板间预紧件的直径可选的为 15mm。夹具四角预紧件直线围成的矩形面积需大于或等于二次电池的大面面积。通过钢板夹具向待测二次电池施加预紧力（例如，二次电池为硬壳电池时，预紧力可以选 3KN；二次电池为袋型电池时，预紧力可以选 1KN）且在测试过程中一直保持，该预紧力记为待测二次电池起始时的膨胀力 F_0 。为了使二次电池和压力传感器各处的受力更加均匀，二次电池和压力传感器可以夹持在夹具的中央位置，并且把夹具四角的预紧件（例如螺丝）按照对角线的方式交替调紧，最后微调四角的预紧件达到所需的预紧力。然后，在周围环境温度设置为 25°C 的条件下，以 0.33C 恒流充电至上限截止电压，再恒压充电至电流小于 0.05C，静置 10min，然后以 0.33C 恒流放电至下限截止电压，记为一个循环。将二次电池以此进行循环充放电，实时监测二次电池的放电容量和膨胀力，直至电池的放电容量衰减至标称容量的 90%。最后根据 $\Delta F/N$ 计算得到二次电池的循环膨胀力增长率。

测试结果详见表 2。

表 1

序号	第一材料						第二材料						W
	种类	D _{v50} (μm)	D _{v99} /D _{v10}	D _{N10} (μm)	单颗粒 占比	U1 (V)	种类	二次颗 粒占比	一次颗粒 粒径(mm)	D _{v50} (μm)	碳含量 wt%	U2 (V)	
实施例 1	NCM-1	3.7	4.2	0.65	90%	3.77	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	5%
实施例 2	NCM-2	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	5%
实施例 3	NCM-3	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	5%
实施例 4	NCM-4	3.7	4.2	0.65	90%	3.76	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	5%
实施例 5	NCM-4	3.7	4.2	0.65	90%	3.76	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	1%
实施例 6	NCM-4	3.7	4.2	0.65	90%	3.76	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	30%
实施例 7	NCM-4	3.7	4.2	0.65	90%	3.76	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	15%
实施例 8	NCM-1	3.7	4.2	0.65	90%	3.77	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	5%
实施例 9	NCM-2	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	5%
实施例 10	NCM-3	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	5%
实施例 11	NCM-4	3.7	4.2	0.65	90%	3.76	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	5%
实施例 12	NCM-4	3.7	4.2	0.65	90%	3.76	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	1%
实施例 13	NCM-4	3.7	4.2	0.65	90%	3.76	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	30%
实施例 14	NCM-4	3.7	4.2	0.65	90%	3.76	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	15%
实施例 15	NCM-3	2	10	0.2	90%	3.75	LFP/C	100%	650	6.3	1.47	3.22	5%
实施例 16	NCM-3	3	7	0.5	90%	3.75	LFP/C	100%	500	7.2	1.47	3.22	5%
实施例 17	NCM-3	6	5	0.8	90%	3.75	LFP/C	100%	200	8.5	1.47	3.22	5%
实施例 18	NCM-3	15	4	3	40%	3.75	LFP/C	100%	30	9.1	1.47	3.22	5%
实施例 19	NCM-3	20	3	5	30%	3.75	LFP/C	100%	800	4.5	1.47	3.22	5%

表 1 (续)

序号	第一材料						第二材料						W
	种类	D _{v50} (μm)	D _{v99} /D _{v10}	D _{N10} (μm)	单颗 粒占 比	U1 (V)	种类	二次颗 粒占比	一次颗 粒粒径 (nm)	D _{v50} (μm)	碳含量 wt%	U2 (V)	
实施例 20	NCM-3	3.7	4.2	0.65	80%	3.75	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	5%
实施例 21	NCM-3	3.7	4.2	0.65	70%	3.75	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	5%
实施例 22	NCM-3	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	LFP/C	100%	350	5.8	0.80	3.22	5%
实施例 23	NCM-3	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	LFP/C	100%	350	5.8	1.53	3.22	5%
实施例 24	NCM-3	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	LFP/C	100%	350	5.8	2.00	3.22	5%
实施例 25	NCM-3	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	LMFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.60	5%
实施例 26	NCM-3	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	LiMnPO ₄ /C	100%	350	5.8	1.47	3.90	5%
实施例 27	NCA-1	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	5%
实施例 28	NCW-1	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	LFP/C	100%	350	5.8	1.47	3.22	5%
对比例 1	NCM-3	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	/	/	/	/	/	/	0%
对比例 2	NCM-3	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	/	/	/	/	/	/	0%
对比例 3	NCM-3	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	LFP/C	0	350	1.1	1.3	3.22	5%
对比例 4	NCM-3	3.7	4.2	0.65	90%	3.75	LFP/C	0	15	3.7	1.3	3.22	5%

表 1 中:

U1 表示第一材料相对于石墨的放电平台电压 (放电倍率 0.33C) ;

U2 表示第二材料相对于石墨的放电平台电压 (放电倍率 0.33C) ;

“/” 表示未添加该材料。

表 2

序号	电池在 5%SOC 的 DCR 改善率测试			25°C循环膨胀力 增长率
	测试温度 [°C]	下限截止电压 [V]	DCR 改善率	
实施例 1	25	2.8	91%	120%
实施例 2	25	2.8	63%	98%
实施例 3	25	2.8	72%	109%
实施例 4	25	2.8	79%	105%
实施例 5	25	2.5	41%	122%
实施例 6	25	2.5	107%	68%
实施例 7	25	2.5	93%	90%
实施例 8	-20	2.1	165%	120%
实施例 9	-20	2.1	126%	98%
实施例 10	-20	2.1	138%	109%
实施例 11	-20	2.1	149%	105%
实施例 12	-20	2.0	62%	122%
实施例 13	-20	2.0	213%	68%
实施例 14	-20	2.0	191%	90%
实施例 15	25	2.8	61%	104%
实施例 16	25	2.8	69%	107%
实施例 17	25	2.8	68%	112%
实施例 18	25	2.8	64%	115%
实施例 19	25	2.8	62%	121%
实施例 20	25	2.8	61%	101%
实施例 21	25	2.8	60%	92%
实施例 22	25	2.8	59%	100%
实施例 23	25	2.8	65%	111%
实施例 24	25	2.8	62%	114%
实施例 25	25	2.8	65%	113%
实施例 26	25	2.8	67%	111%
实施例 27	25	2.8	64%	108%
实施例 28	25	2.8	62%	106%
对比例 1	25	2.8	0%	142%
对比例 2	-20	2.0	0%	142%
对比例 3	25	2.8	39%	107%
对比例 4	25	2.8	43%	116%

由表中的结果可知，在本申请实施例的二次电池中，正极极片包括第一材料，第一材料包括锂过渡金属氧化物，同时正极极片中还搭配有第二材料，第二材料包括锂过渡金属磷酸盐，锂过渡金属磷酸盐包括二次颗粒，并且第二材料具有比第一材料低的放电平台电压，由此能使电池在较高能量密度的条件下，大幅度改善电池的直流内阻，尤其对电池低温或低 SOC 下的直流内阻改善效果更为明显。电池还可以具有较低的循环膨胀力变化率。

对比例 1 ~ 4 的二次电池不满足本申请的条件，其具有较大的直流内阻。

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

权 利 要 求 书

1. 一种二次电池，包括正极极片，所述正极极片包括正极集流体及设置于所述正极集流体上且包含正极活性材料的正极膜层，其中，

所述正极活性材料包括第一材料和第二材料，所述第一材料包括锂过渡金属氧化物，所述第二材料包括锂过渡金属磷酸盐，所述锂过渡金属磷酸盐包括由一次颗粒聚集形成的二次颗粒，并且相对于同种对电极，所述第二材料具有比所述第一材料低的放电平台电压。

2. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其中，所述一次颗粒的粒径为 30 nm ~ 800 nm，可选的为 200 nm ~ 650 nm，进一步可选的为 350 nm ~ 500 nm；或，

所述第二材料的体积平均粒径 D_{v50} 为 4 μm ~ 10 μm ，可选的为 5 μm ~ 9 μm 。

3. 根据权利要求 1-2 任一项所述的二次电池，其中，所述第一材料相对于石墨在 0.33C 放电倍率下的放电曲线中具有 3.5 V ~ 4.2 V 的放电平台电压，可选的具有 3.6 V ~ 3.8 V 的放电平台电压；或，

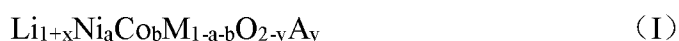
所述第二材料相对于石墨在 0.33C 放电倍率下的放电曲线中具有 3.0 V ~ 4.0 V 的放电平台电压，可选的具有 3.2 V ~ 3.7 V 的放电平台电压，进一步可选的具有 3.2 V ~ 3.5 V 的放电平台电压。

4. 根据权利要求 1-3 任一项所述的二次电池，其中，所述正极极片相对于石墨对电极在 0.33C 放电倍率下在放电曲线中，所述第二材料的放电平台容量占所述正极活性材料的总放电容量的比例 $W \leq 30\%$ ；可选的， $2\% \leq W \leq 15\%$ ；进一步可选的， $3\% \leq W \leq 8\%$ 。

5. 根据权利要求 1-4 任一项所述的二次电池，其中，所述锂过渡金属磷酸盐选自 LiFePO_4 、 LiMnPO_4 、 $\text{LiMn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 、 $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ 、和它们的改性材料中的一种或几种，可选的包括 LiFePO_4 、 $\text{LiMn}_{1-z}\text{Fe}_z\text{PO}_4$ 、和它们的改性材料中的一种或几种，其中， $0 < z < 1$ ，可选的为 $0.05 \leq z \leq 0.5$ 。

6. 根据权利要求 1-5 任一项所述的二次电池，其中，所述第二材料包括所述锂过渡金属磷酸盐与碳的复合材料，且所述复合材料中碳的质量占比为 0.8% ~ 2.0%，可选的为 1.0% ~ 1.7%，进一步可选的为 1.4% ~ 1.6%。

7. 根据权利要求 1-6 任一项所述的二次电池，其中，所述锂过渡金属氧化物选自式 (I) 所示的锂过渡金属氧化物及其改性材料中的一种或几种，



其中, $-0.1 \leq x \leq 0.2$, $0.5 \leq a < 0.95$, $0 < b < 0.2$, $0 < a+b < 1$, $0 \leq y < 0.2$, M 选自 Mn、Fe、Cr、Ti、Zn、V、Al、W、Mg、B、Cu、Y、Si、Sr、Zr 和 Ce 中的一种或几种, A 选自 S、F、Cl、 PO_4^{3-} 和 I 中的一种或几种; 可选的, $0.5 \leq a \leq 0.7$, $0.01 \leq b \leq 0.15$ 。

8. 根据权利要求 1-7 任一项所述的二次电池, 其中, 所述第一材料包括单颗粒; 可选的, 所述单颗粒在所述第一材料中的数量占比 $\geq 70\%$, 进一步可选的为 $80\% \sim 100\%$, 再可选的为 $90\% \sim 100\%$ 。

9. 根据权利要求 1-8 任一项所述的二次电池, 其中, 所述第一材料的体积平均粒径 D_{V50} 为 $0.5 \mu\text{m} \sim 20 \mu\text{m}$, 可选的为 $2 \mu\text{m} \sim 15 \mu\text{m}$, 进一步可选的为 $3 \mu\text{m} \sim 6 \mu\text{m}$ 。

10. 根据权利要求 1-9 任一项所述的二次电池, 其中, 所述第一材料的数量粒径分布 D_{N10} 为 $0.2 \mu\text{m} \sim 5 \mu\text{m}$, 可选的为 $0.5 \mu\text{m} \sim 3 \mu\text{m}$, 进一步可选的为 $0.5 \mu\text{m} \sim 0.8 \mu\text{m}$ 。

11. 根据权利要求 1-10 任一项所述的二次电池, 其中, 所述第一材料的体积粒径分布 D_{V99} 与 D_{V10} 之间满足 $1 \leq D_{V99}/D_{V10} \leq 10$; 可选的, $3 \leq D_{V99}/D_{V10} \leq 7$ 。

12. 根据权利要求 1-11 任一项所述的二次电池, 其中, 所述第一材料的 pH 为 $9 \sim 13$, 可选的为 $10 \sim 12$ 。

13. 一种二次电池的制造方法, 包括采用如下方法制备正极极片的步骤:

提供正极活性材料, 所述正极活性材料包括第一材料和第二材料, 所述第一材料包括锂过渡金属氧化物, 所述第二材料包括锂过渡金属磷酸盐, 所述锂过渡金属磷酸盐包括由一次颗粒聚集形成的二次颗粒, 并且相对于同种对电极, 所述第二材料具有比所述第一材料低的放电平台电压;

使所述正极活性材料形成正极浆料;

将所述正极浆料涂覆于正极集流体上, 形成正极膜层, 得到正极极片。

14. 一种电池模块, 包括根据权利要求 1-12 任一项所述的二次电池或根据权利要求 13 所述制造方法得到的二次电池。

15. 一种电池包, 包括根据权利要求 1-12 任一项所述的二次电池、根据权利要求 13 所述制造方法得到的二次电池、或根据权利要求 14 所述的电池模块。

16. 一种装置, 包括根据权利要求 1-12 任一项所述的二次电池、根据权利要求 13 所述制造方法得到的二次电池、根据权利要求 14 所述的电池模块、或根据权利要求 15 所述的电池包, 所述二次电池、所述电池模块或所述电池包用于给所述装置提供动力或用于所述装置的能量存储单元。

5

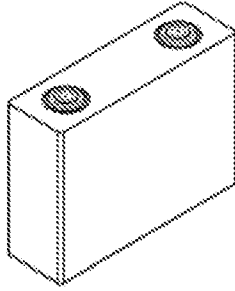


图 1

5

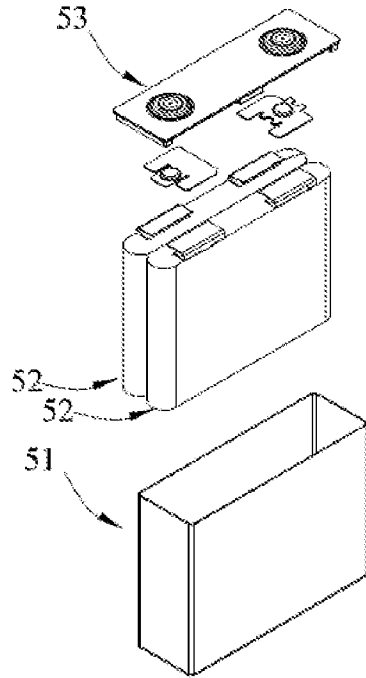


图 2

4

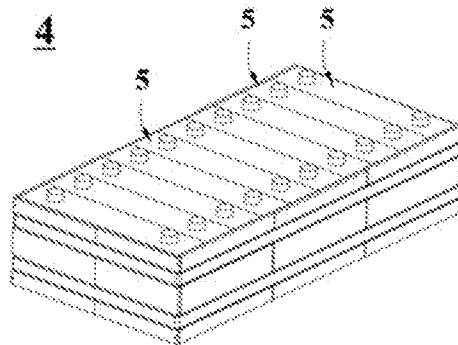


图 3

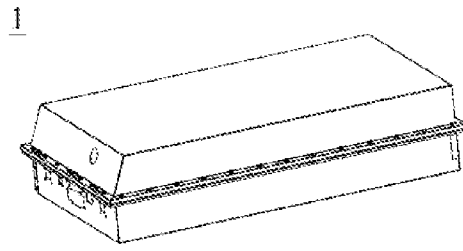


图 4

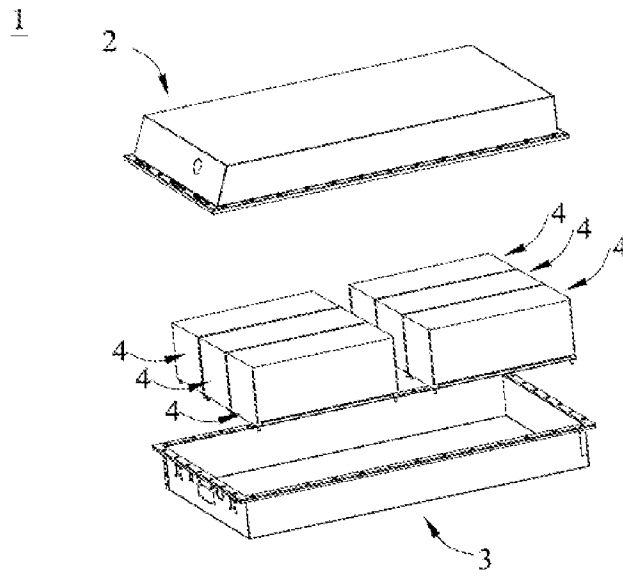


图 5

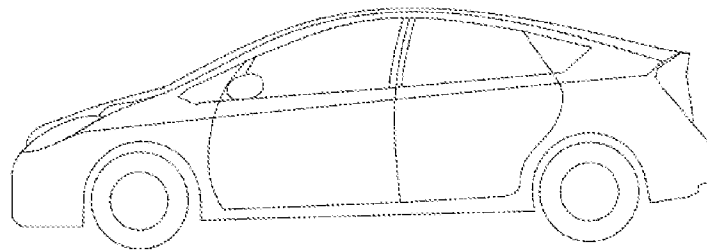


图 6

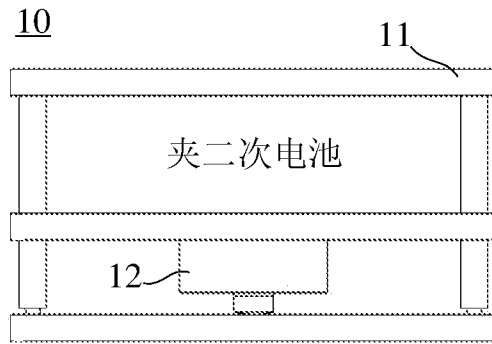


图 7

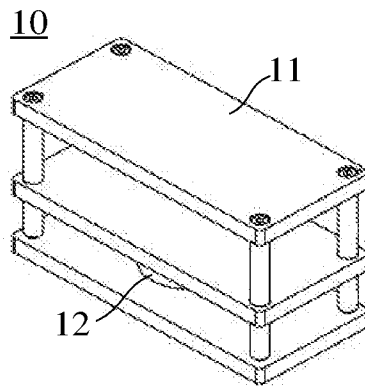


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/112703

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/0525(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)		
H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNABS; CNTXT; VEN; WOTXT; USTXT; EPTXT; CNKI: 二次电池, 正极, 阴极, 锂过渡金属氧化物, 锂过渡金属磷酸盐, 二次颗粒, 平台电压, secondary battery, positive electrode, cathode, lithium transition metal oxide, lithium transition metal phosphate, secondary particle, plateau voltage		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105185987 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 23 December 2015 (2015-12-23) description paragraphs 2, 14-89	1, 3-5, 9-13, 16
Y	CN 105185987 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 23 December 2015 (2015-12-23) description paragraphs 2, 14-89	2, 5-8, 14-16
Y	CN 111446488 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 July 2020 (2020-07-24) description paragraphs 28-121	1-16
Y	CN 102117913 A (ZHUHAI COSLIGHT BATTERY CO., LTD.) 06 July 2011 (2011-07-06) description, paragraphs 6-39	1-16
Y	CN 104300123 A (CHINA AVIATION LITHIUM BATTERY (LUOYANG) CO., LTD.) 21 January 2015 (2015-01-21) description paragraphs 4-37, 44-57	1-16
A	CN 110176579 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 27 August 2019 (2019-08-27) entire document	1-16
<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 "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
19 May 2021		03 June 2021
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/ CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/112703

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	WO 2020163522 A1 (ENPOWER INC.) 13 August 2020 (2020-08-13) entire document	1-16
.....		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/112703

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	105185987	A	23 December 2015	US	2018366720	A1	20 December 2018
				US	2015349330	A1	03 December 2015
				CN	105185987	B	12 September 2017
CN	111446488	A	24 July 2020	None			
CN	102117913	A	06 July 2011	None			
CN	104300123	A	21 January 2015	CN	104300123	B	31 May 2017
CN	110176579	A	27 August 2019	EP	3528321	A1	21 August 2019
				KR	20190099655	A	28 August 2019
				US	2019260017	A1	22 August 2019
WO	2020163522	A1	13 August 2020	US	2020251726	A1	06 August 2020

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/112703

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/13(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)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>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS;CNTXT;VEN;WOTXT;USTXT;EPTXT;CNKI; 二次电池, 正极, 阴极, 锂过渡金属氧化物, 锂过渡金属磷酸盐, 二次颗粒, 平台电压, secondary battery, positive electrode, cathode, lithium transition metal oxide, lithium transition metal phosphate, secondary particle, plateau voltage</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>X</td> <td>CN 105185987 A (宁德新能源科技有限公司) 2015年 12月 23日 (2015 - 12 - 23) 说明书第2、14-89段</td> <td>1, 3-5、9-13、16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105185987 A (宁德新能源科技有限公司) 2015年 12月 23日 (2015 - 12 - 23) 说明书第2、14-89段</td> <td>2、5-8、14-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111446488 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年 7月 24日 (2020 - 07 - 24) 说明书第28-121段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102117913 A (珠海光宇电池有限公司) 2011年 7月 6日 (2011 - 07 - 06) 说明书第6-39段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 104300123 A (中航锂电洛阳有限公司) 2015年 1月 21日 (2015 - 01 - 21) 说明书第4-37、44-57段</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110176579 A (三星SDI株式会社) 2019年 8月 27日 (2019 - 08 - 27) 全文</td> <td>1-16</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2020163522 A1 (ENPOWER INC) 2020年 8月 13日 (2020 - 08 - 13) 全文</td> <td>1-16</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	X	CN 105185987 A (宁德新能源科技有限公司) 2015年 12月 23日 (2015 - 12 - 23) 说明书第2、14-89段	1, 3-5、9-13、16	Y	CN 105185987 A (宁德新能源科技有限公司) 2015年 12月 23日 (2015 - 12 - 23) 说明书第2、14-89段	2、5-8、14-16	Y	CN 111446488 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年 7月 24日 (2020 - 07 - 24) 说明书第28-121段	1-16	Y	CN 102117913 A (珠海光宇电池有限公司) 2011年 7月 6日 (2011 - 07 - 06) 说明书第6-39段	1-16	Y	CN 104300123 A (中航锂电洛阳有限公司) 2015年 1月 21日 (2015 - 01 - 21) 说明书第4-37、44-57段	1-16	A	CN 110176579 A (三星SDI株式会社) 2019年 8月 27日 (2019 - 08 - 27) 全文	1-16	A	WO 2020163522 A1 (ENPOWER INC) 2020年 8月 13日 (2020 - 08 - 13) 全文	1-16
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 105185987 A (宁德新能源科技有限公司) 2015年 12月 23日 (2015 - 12 - 23) 说明书第2、14-89段	1, 3-5、9-13、16																								
Y	CN 105185987 A (宁德新能源科技有限公司) 2015年 12月 23日 (2015 - 12 - 23) 说明书第2、14-89段	2、5-8、14-16																								
Y	CN 111446488 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年 7月 24日 (2020 - 07 - 24) 说明书第28-121段	1-16																								
Y	CN 102117913 A (珠海光宇电池有限公司) 2011年 7月 6日 (2011 - 07 - 06) 说明书第6-39段	1-16																								
Y	CN 104300123 A (中航锂电洛阳有限公司) 2015年 1月 21日 (2015 - 01 - 21) 说明书第4-37、44-57段	1-16																								
A	CN 110176579 A (三星SDI株式会社) 2019年 8月 27日 (2019 - 08 - 27) 全文	1-16																								
A	WO 2020163522 A1 (ENPOWER INC) 2020年 8月 13日 (2020 - 08 - 13) 全文	1-16																								
<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:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2021年 5月 19日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2021年 6月 3日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>受权官员</p> <p>梁锦娟</p> <p>电话号码 86-(20)-28950409</p>																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/112703

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	105185987	A	2015年 12月 23日	US	2018366720	A1	2018年 12月 20日
				US	2015349330	A1	2015年 12月 3日
				CN	105185987	B	2017年 9月 12日
CN	111446488	A	2020年 7月 24日	无			
CN	102117913	A	2011年 7月 6日	无			
CN	104300123	A	2015年 1月 21日	CN	104300123	B	2017年 5月 31日
CN	110176579	A	2019年 8月 27日	EP	3528321	A1	2019年 8月 21日
				KR	20190099655	A	2019年 8月 28日
				US	2019260017	A1	2019年 8月 22日
WO	2020163522	A1	2020年 8月 13日	US	2020251726	A1	2020年 8月 6日