

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2024年10月3日 (03.10.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/197768 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 10/42 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/085340

(22) 国际申请日: 2023年3月31日 (31.03.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 胡克文 (HU, Kewen); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京市竞天公诚律师事务所 (JINGTIAN & GONGCHENG); 中国北京市朝阳区建国路77号华贸中心3号写字楼34层, Beijing 100025 (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))。

(54) Title: SECONDARY BATTERY AND ELECTRONIC APPARATUS

(54) 发明名称: 二次电池和电子装置

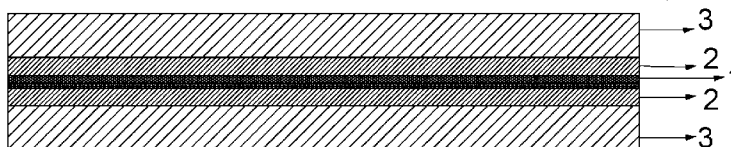


图1

(57) Abstract: Provided is a secondary battery, comprising a positive electrode sheet. The positive electrode sheet comprises a positive electrode current collector, a first material layer and a second material layer which are stacked, the positive electrode current collector comprising a metal layer, and the first material layer being arranged between the positive electrode current collector and the second material layer. The first material layer comprises first material particles; the first material particles comprise a matrix and a carbon coating layer located on the surface of the matrix; D_{v10} of the first material particles is $D_1 \mu\text{m}$, and $0.3 \leq D_1 \leq 2.0$; and the matrix comprises at least one of $\text{LiFe}_k\text{M}_{(1-k)}\text{PO}_4$, $0 \leq k \leq 1$, and M element being at least one selected from manganese, cobalt, magnesium, calcium, zinc, chromium or lead. The secondary battery of the present application has a low internal resistance and a low internal resistance increase rate. Also provided is an electronic apparatus comprising the secondary battery.

(57) 摘要: 提供一种二次电池, 其包括正极极片, 该正极极片包括层叠设置的正极集流体、第一材料层和第二材料层, 正极集流体包括金属层, 第一材料层设置于正极集流体和第二材料层之间; 第一材料层包括第一材料颗粒, 第一材料颗粒包括基体和位于基体表面的碳包覆层, 其中, 第一材料颗粒的 D_{v10} 为 $D_1 \mu\text{m}$, $0.3 \leq D_1 \leq 2.0$, 基体包括 $\text{LiFe}_k\text{M}_{(1-k)}\text{PO}_4$ 中的至少一种, 其中, $0 \leq k \leq 1$, M元素选自锰、钴、镁、钙、锌、铬或铅中的至少一种。本申请的二次电池具有低的内阻及内阻增长率。还提供一种包括该二次电池的电子装置。

WO 2024/197768 A1

二次电池和电子装置

5 技术领域

本申请涉及储能领域，具体涉及一种二次电池和电子装置。

背景技术

10 锂离子电池在受到外界异物刺穿时，会发生短路导致异常产热。如果锂离子电池内部产热速率大于散热速率，热累积使得其整体温度升高及副反应加速，可能造成锂离子电池热失控，极端情况下甚至出现着火或者爆炸现象。

15 目前，现有技术常采用正极集流体例如铝箔涂布高粘结安全涂层来减少短路点，进而降低短路时的产热功率。然而，具有高粘结安全涂层的锂离子电池的内阻一般较大，且在高温存储、高温高湿、热冲击等测试后，内阻增长率远高于不设置高粘结安全涂层的锂离子电池。因此，需要开发设计一种新型极片，以解决涂布有高粘结安全涂层的锂离子电池在高温条件下内阻增长偏大的问题。

发明内容

20 鉴于现有技术存在的上述问题，本申请提供一种二次电池及电子装置，以降低二次电池的内阻及内阻增长率，进而提升二次电池的电性能和寿命。

在第一方面，本申请提供一种二次电池，其包括正极极片，该正极极片包括层叠设置的正极集流体、第一材料层和第二材料层，正极集流体包括金属层，第一材料层设置于正极集流体和第二材料层之间；第一材料层包括第一材料颗粒，第一材料颗粒包括基体和位于基体表面的碳包覆层，第二材料层包括正极活性材料。其中，第一材料颗粒的 D_{v10} 为 $D_1 \mu\text{m}$ ， $0.3 \leq D_1 \leq 2.0$ ，基体包括 $\text{LiFe}_k\text{M}_{(1-k)}\text{PO}_4$ 中的至少一种，其中， $0 \leq k \leq 1$ ，M 元素选自锰、钴、镁、钙、锌、铬或铅中的至少一种。

30 现有技术中具有第一材料层（安全涂层）的二次电池内阻偏大，且在高温存储、高温高湿、热冲击等测试后，内阻增长率远高于不设置安全涂层的二次电池，内阻增长率过大会对二次电池性能、寿命等造成严重影响。本申请的发明人通过研究发现，具有安全涂层的二次电池在高温存储时，正极集流体受第一材料层中第一材料颗粒的影响，气体会在第

一材料层和金属层的界面处聚集，腐蚀金属层，使得第一材料层和金属层之间的界面电阻增大；此外，基体表面的碳包覆层在高温下副反应增多，使得副反应产物堆积在基体表面以及第一材料层中，阻碍电子通道，进而导致二次电池的内阻不断增大。针对这一问题，本申请通过合理控制第一材料层中第一材料颗粒的粒径，能够使得第一材料层与金属层之间具有较高的剥离强度，降低二次电池在外力作用时金属层暴露的风险，且上述基体具有较大的短路电阻，可以降低短路电流，提高安全性能；同时还能够有效降低第一材料层中富集的气体以及减少碳包覆层副反应的发生，进而降低二次电池充放电的内阻和内阻增长率。

在一些实施方式中， $0.7 \leq D_1 \leq 1.5$ 。第一材料颗粒的 D_{v10} 值过小时，聚集在第一材料层和金属层的界面处的气体会增多，使得碳包覆层在高温下副反应增多，进而导致二次电池的内阻不断增大。第一材料颗粒的 D_{v10} 值过大时，大颗粒虽然可以一定程度上降低界面副反应的发生，但是颗粒分布中大颗粒数量不容易控制，会增大极片的坏点数量，降低良品率。

在一些实施方式中，第一材料颗粒的 D_{v90} 为 $D_2 \mu\text{m}$ ， $5.0 \leq D_2 \leq 10.0$ 。第一材料颗粒的 D_{v90} 值过小时，颗粒分布中小颗粒的数量过多，小颗粒数量难以控制，会导致高温情况下金属层与第一材料层截面的气体富集以及碳包覆层的副反应的加剧，会引发二次电池的内阻增长率升高。第一材料颗粒的 D_{v90} 值过大时，颗粒分布中大颗粒数量不容易控制，会增大极片的坏点数量。

在一些实施方式中， $6.0 \leq D_2 \leq 8.0$ 。可以进一步降低内阻增长率，提高良品率。

在一些实施方式中，基于第一材料颗粒的质量，碳包覆层的质量含量为 $C\%$ ， $0.1 \leq C \leq 3.0$ 。碳包覆层可以增加基体导电性以及阻碍基体聚集成长；但碳包覆层含量过大时，高温存储后，由于碳包覆层与基体的热膨胀系数不同，且高温电解液会使得部分碳包覆层分解，使得基体表面不均匀附着一层沉积物，第一材料颗粒间接触变差，进而增加二次电池的电阻。合适碳包覆层含量与粒径协同作用，能够在提高二次电池安全性能的基础上，进一步显著降低其内阻及内阻增长率。

在一些实施方式中， $0.5 \leq C \leq 2.0$ 。可以进一步降低内阻增长率。

在一些实施方式中，第一材料颗粒的 D_{v90} 为 $D_2 \mu\text{m}$ ，基于第一材料颗粒的质量，述碳包覆层的质量含量为 $C\%$ ， $3.0 \leq D_1 \times D_2 / C \leq 12.0$ ， $0.7 \leq D_1 \leq 1.5$ ， $6.0 \leq D_2 \leq 8.0$ ， $0.5 \leq C \leq 2.0$ 。第一材料颗粒的粒径和碳包覆量满足上述关系式时，可以进一步降低二次电池的内阻增长率。

在一些实施方式中， $4.7 \leq D1 \times D2 / C \leq 12.0$ 。可以进一步降低内阻增长率，以及具有较低的内阻和较高的良品率。

5 在一些实施方式中，基体包括磷酸铁锂或磷酸铁锰锂中的至少一种。磷酸铁锂和磷酸铁锰锂的电导率较低，在外力作用下导致二次电池短路时，可以增加短路电阻，降低短路电流，提高安全性。

在一些实施方式中，第一材料层还包括无机颗粒、导电剂和粘结剂中的至少一种。在一些实施方式中，无机颗粒包括氧化铝、氧化镁、氧化钙、氢氧化镁、勃姆石、氧化硅或氧化钙中的至少一种。无机颗粒可以进一步降低二次电池短路时的短路电流，提高安全性。

在一些实施方式中，基于第一材料层的质量，第一材料颗粒的质量含量为 70% 至 85%。

10 在一些实施方式中，第一材料层中，导电剂和粘结剂的质量比为 10:1 至 3:1。

在一些实施方式中，第一材料层的厚度为 $1\mu\text{m}$ 至 $6\mu\text{m}$ 。第一材料层的厚度在上述范围内时，二次电池兼具高的能量密度和安全性能。

在一些实施方式中，第二材料层包括正极活性材料，正极活性材料包括钴酸锂和/或镍钴锰酸锂。

15 在一些实施方式中，正极活性材料的 D_{v50} 大于第一材料颗粒的 D_{v50} 。在一些实施方式中，正极活性材料的 D_{v50} 为 $D_3\mu\text{m}$ ， $4 \leq D_3 \leq 15$ 。正极活性材料的 D_{v50} 值大于第一材料颗粒的 D_{v50} 值，有利于提高锂离子在正极活性材料中的传导速率，提升二次电池倍率性能。同时 D_3 在 4 至 15 范围内时，有利于极片涂布，能够减少极片坏点数量。

在一些实施方式中，金属层为铝层。

20 在一些实施方式中，二次电池还包括负极极片，负极极片包括负极活性物质，负极活性物质包括石墨。

在一些实施方式中，所述第一材料层与所述金属层直接接触。如此有利于简化工艺，降低制造成本；且有利于电子在第一材料层和金属层之间的传导。

在第二方面，本申请提供了一种电子装置，其包括第一方面的二次电池。

25

附图说明

图 1 为本申请一些实施方式的二次电池中正极极片的结构示意图，其中，1 为正极集流体，2 为第一材料层，3 为第二材料层。

30 图 2 为现有技术中的二次电池中正极极片的高温存储机理示意图，其中，A 为存储前示意图，B 为存储后示意图，1 为正极集流体，2 为第一材料层，3 为第二材料层，4 为隔

离膜，5a 为存储前第一材料颗粒，5b 为存储后第一材料颗粒，6a 为存储前副产物，6b 为存储后副产物。

具体实施方式

5 本申请的实施例将会被详细的描述在下文中。本申请的实施例不应该被解释为对本申请的限制。

另外，有时在本申请中以范围格式呈现量、比率和其它数值。应理解，此类范围格式是用于便利及简洁起见，且应灵活地理解，不仅包含明确地指定为范围限制的数值，而且包含涵盖于所述范围内的所有个别数值或子范围，如同明确地指定每一数值及子范围。

10 在具体实施方式及权利要求书中，由术语“中的至少一者”、“中的至少一个”、“中的至少一种”或其他相似术语所连接项目的列表可意味着所列项目的任何组合。例如，如果列出项目 A 及 B，那么短语“A 及 B 中的至少一者”意味着仅 A；仅 B；或 A 及 B。在另一实例中，如果列出项目 A、B 及 C，那么短语“A、B 及 C 中的至少一者”意味着仅 A；或仅 B；仅 C；A 及 B (排除 C)；A 及 C (排除 B)；B 及 C (排除 A)；或 A、B 及 C 的全部。项目 A 可包含单个元件或多个元件。项目 B 可包含单个元件或多个元件。项目 C 可包含单个元件或多个元件。

一、二次电池

本申请提供的二次电池包括正极极片，该正极极片包括层叠设置的正极集流体、第一材料层和第二材料层，正极集流体包括金属层，第一材料层设置于正极集流体和第二材料层之间；第一材料层包括第一材料颗粒，第一材料颗粒包括基体和位于基体表面的碳包覆层，其中，第一材料颗粒的 D_{v10} 为 $D_1 \mu\text{m}$ ， $0.3 \leq D_1 \leq 2.0$ ，基体包括 $\text{LiFe}_k\text{M}_{(1-k)}\text{PO}_4$ 中的至少一种，其中， $0 \leq k \leq 1$ ，M 元素选自锰、钴、镁、钙、锌、铬或铅中的至少一种。

25 如图 1 所示，本申请的一些实施方式提供了一种二次电池，其包括正极极片，该正极极片包括正极集流体 1（表面金属层未示意出）、第一材料层 2 和第二材料层 3。应该理解，虽然图 1 中将第一材料层示出为位于正极集流体的两侧上，但是这仅是示例性的，第一材料层 2 和第二材料层 3 也可以位于正极集流体的一测上。

30 如图 2 所示，现有技术中的二次电池在高温存储前，第一材料层中含有少量的副产物 6a，电池性能未受到大的影响。但经过高温储存后，正极集流体 1 受第一材料层 2 中第一材料颗粒 5 的影响，气体会在第一材料层 2 和正极集流体 1 的界面处聚集，腐蚀金属层，使得第一材料层和金属层之间的界面电阻增大；此外，基体表面的碳包覆层在高温

下副反应增多，使得副反应产物 6b 堆积在基体表面以及第一材料层中，阻碍电子通道，进而导致二次电池的内阻不断增大。针对这一问题，本申请通过合理控制第一材料层中第一材料颗粒的粒径，能够使得第一材料层与金属层之间具有较高的剥离强度，降低二次电池在外力作用时金属层暴露的风险，且具有较高的短路电流，提高安全性能；同时还能够有效降低第一材料层中富集的气体以及减少碳包覆层副反应的发生，进而降低二次电池的内阻和内阻增长率。

在一些实施例方式中，所述第一材料层与所述金属层直接接触。如此有利于简化工艺，降低制造成本；且有利于电子在第一材料层和金属层之间的传导。

在一些实施方式中， D_1 为 0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6 μm 、1.7、1.8、1.9 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中， $0.7 \leq D_1 \leq 1.5$ 。第一材料颗粒的 D_{v10} 值过小时，聚集在第一材料层和金属层的界面处的气体会增多，使得碳包覆层在高温下副反应增多，进而导致二次电池的内阻不断增大。第一材料颗粒的 D_{v10} 值过大时，大颗粒虽然可以一定程度上降低界面副反应的发生，但是颗粒分布中大颗粒数量不容易控制，会增大极片的坏点数量。

在一些实施方式中，第一材料颗粒的 D_{v90} 为 $D_2 \mu\text{m}$ ， $5.0 \leq D_2 \leq 10.0$ 。在一些实施方式中， D_2 为 5.3、5.5、5.7、6.0、6.3、6.5、6.7、7.0、7.3、7.5、7.7、8.0、8.3、8.5、8.7、9.0、9.3、9.5、9.7 或这些值中任意两者组成的范围。第一材料颗粒的 D_{v90} 值过小时，颗粒分布中小颗粒的数量过多，小颗粒数量难以控制，会引发二次电池的内阻增长率升高。第一材料颗粒的 D_{v90} 值过大时，颗粒分布中大颗粒数量不容易控制，会增大极片的坏点数量。在一些实施方式中， $6.0 \leq D_2 \leq 8.0$ 。

在一些实施方式中， $0.7 \leq D_1 \leq 1.5$ ， $6.0 \leq D_2 \leq 8.0$ 。

本申请中， D_{v50} 表示材料在体积基准的粒度分布中，50%的颗粒粒径小于该值。 D_{v10} 表示材料在体积基准的粒度分布中，10%的颗粒粒径小于该值。 D_{v90} 表示材料在体积基准的粒度分布中，90%的颗粒粒径小于该值。

在一些实施方式中，基于第一材料颗粒的质量，碳包覆层的质量含量为 $C\%$ ， $0.1 \leq C \leq 3.0$ 。在一些实施方式中， C 为 0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9、1.0、1.1、1.2、1.3、1.4、1.5、1.6、1.7、1.8、1.9、2.0、2.1、2.2、2.3、2.4、2.5、2.6、2.7、2.8、2.9 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中， $0.5 \leq C \leq 2.0$ 。碳包覆层可以增加基体导电性以及阻碍基体聚集成生长；但碳包覆层含量过大时，高温存储后，由于碳包覆层与基体的热膨胀系数不同，且高温电解液会使得部分碳包覆层分解，使得第一材料颗粒表面不

均匀附着一层沉积物，第一材料颗粒间接触变差，进而增加二次电池的电阻。合适碳包覆层含量与粒径协同作用，能够在提高二次电池安全性能的基础上，进一步显著降低其内阻及内阻增长率。

5 在一些实施方式中，第一材料颗粒的 D_{v90} 为 $D_2 \mu\text{m}$ ，基于第一材料颗粒的质量，述碳包覆层的质量含量为 $C\%$ ， $3.0 \leq D_1 \times D_2 / C \leq 12.0$ ， $0.7 \leq D_1 \leq 1.5$ ， $6.0 \leq D_2 \leq 8.0$ ， $0.5 \leq C \leq 2.0$ 。第一材料颗粒的粒径和碳包覆量满足上述关系式时，可以进一步降低二次电池的内阻增长率。在一些实施方式中， $D_1 \times D_2 / C$ 为 3.5、4、4.5、5、5.5、6、6.5、7、7.5、8、8.5、9、9.5、10、10.5、11、11.5 或这些值中任意两者组成的范围。在一些实施方式中， $4.7 \leq D_1 \times D_2 / C \leq 12.0$ 。

10 在一些实施方式中，基体包括磷酸铁锂或磷酸铁锰锂中的至少一种。磷酸铁锂和磷酸铁锰锂的电导率较低，在外力作用下导致二次电池短路时，可以增加短路电阻，降低短路电流，提高安全性。

15 在一些实施方式中，第一材料层还包括无机颗粒、导电剂和粘结剂中的至少一种。在一些实施方式中，无机颗粒包括氧化铝、氧化镁、氧化钙、氢氧化镁、勃姆石、氧化硅或氧化钙中的至少一种。无机颗粒的加入可以增加短路电阻，提高安全性能。

在一些实施方式中，基于第一材料层的质量，第一材料颗粒的质量含量为 70% 至 85%，例如为 72%、75%、77%、80% 或 83%。

在一些实施方式中，第一材料层中，导电剂和粘结剂的质量比为 10:1 至 3:1，例如为 4:1、5:1、6:1、7:1、8:1 或 9:1。

20 在一些实施方式中，第一材料层的厚度为 $1 \mu\text{m}$ 至 $6 \mu\text{m}$ ，例如为 $2 \mu\text{m}$ 、 $3 \mu\text{m}$ 、 $4 \mu\text{m}$ 或 $5 \mu\text{m}$ 。第一材料层的厚度在上述范围内时，二次电池兼具高的能量密度和安全性能。

在一些实施方式中，第二材料层包括正极活性材料，正极活性材料包括钴酸锂和/或镍钴锰酸锂。

25 在一些实施方式中，正极活性材料的 D_{v50} 大于第一材料颗粒的 D_{v50} 。在一些实施方式中，正极活性材料的 D_{v50} 为 $D_3 \mu\text{m}$ ， $4 \leq D_3 \leq 15$ ， D_3 例如为 6、8、10、12 或 14。正极活性材料的 D_{v50} 值大于第一材料颗粒的 D_{v50} 值，有利于提高锂离子在正极活性材料中的传导速率，提升二次电池倍率性能。同时 D_3 在 4 至 15 范围内时，有利于极片涂布，能够减少极片坏点数量。

30 在一些实施方式中，金属层为铝层。在一些实施方式中，二次电池还包括负极极片，负极极片包括负极活性物质，负极活性物质包括石墨。

在一些实施方式中，正极集流体可以采用金属箔片或复合集流体。例如，可以使用铝箔。复合集流体可以通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）复合在聚合物基材上而形成。

5 在一些实施方式中，第二材料层还包括粘结剂和导电剂。在一些实施例中，粘结剂包括粘合剂聚合物，例如聚偏氟乙烯、聚四氟乙烯、聚烯烃类、羧甲基纤维素钠、羧甲基纤维素锂、改性聚偏氟乙烯、改性 SBR 橡胶或聚氨酯中的至少一种。在一些实施例中，聚烯烃类粘结剂包括聚乙烯、聚丙烯、聚烯烃酯、聚烯烃醇或聚丙烯酸中的至少一种。在一些实施例中，导电剂包括碳基材料，例如天然石墨、人造石墨、炭黑、乙炔黑、科琴黑或碳纤维；金属基材料，例如铜、镍、铝、银等的金属粉或金属纤维；导电聚合物，例如聚亚苯基衍生物；或它们的混合物。

10 在一些实施方式中，二次电池还包括负极，负极包括负极活性物质层，负极活性物质层包括负极活性物质，负极活性物质包括石墨。在一些实施方式中，负极活性材料层还包括粘结剂以及可选的导电剂。

15 在一些实施方式中，粘结剂包括丁苯橡胶、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、聚偏氟乙烯、聚二氟乙烯、聚四氟乙烯、水性丙烯酸树脂、聚乙烯醇缩甲醛或苯乙烯-丙烯酸共聚树脂中的至少一种。在一些实施方式中，可以使用任何导电的材料作为该导电材料，只要它不引起化学变化即可。在一些实施方式中，导电材料包括导电炭黑、乙炔黑、碳纳米管、科琴黑或石墨烯中的至少一种。

20 在一些实施方式中，负极还包括负极集流体，负极集流体包括：铜箔、铝箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜、覆有导电金属的聚合物基底或其任意组合。

本申请的二次电池还包括隔离膜，本申请的二次电池中使用的隔离膜的材料和形状没有特别限制，其可为任何现有技术中公开的技术。在一些实施例中，隔离膜包括由对本申请的电解液稳定的材料形成的聚合物或无机物等。

25 例如隔离膜可包括基材层和表面处理层。基材层为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜，基材层的材料选自聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺中的至少一种。具体的，可选用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。

30 基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，表面处理层可以是聚合物层或无机物层，也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。无机物层包括无机颗粒和粘结剂，无机颗粒选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铪、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化

5 锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡中的至少一种。粘结剂选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯烷氧、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的至少一种。聚合物层中包含聚合物，聚合物的材料选自聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯烷氧、聚偏氟乙烯、聚（偏氟乙烯-六氟丙烯）中的至少一种。

本申请的二次还包括电解液。可用于本申请的电解液可以为现有技术中已知的电解液。

10 在一些实施方式中，电解液包括有机溶剂、锂盐和可选的添加剂。本申请的电解液中的有机溶剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液的溶剂的有机溶剂。根据本申请的电解液中使用的电解质没有限制，其可为现有技术中已知的任何电解质。根据本申请的电解液的添加剂可为现有技术中已知的任何可作为电解液添加剂的添加剂。在一些实施例中，有机溶剂包括，但不限于：碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸亚丙酯或丙酸乙酯。在一些实施例中，15 有机溶剂包括醚类溶剂，例如包括 1, 3-二氧五环（DOL）和乙二醇二甲醚（DME）中的至少一种。在一些实施例中，锂盐包括有机锂盐或无机锂盐中的至少一种。在一些实施例中，锂盐包括，但不限于：六氟磷酸锂（LiPF₆）、四氟硼酸锂（LiBF₄）、二氟磷酸锂（LiPO₂F₂）、双三氟甲烷磺酰亚胺锂 LiN(CF₃SO₂)₂(LiTFSI)、双（氟磺酰）亚胺锂 Li(N(SO₂F)₂)(LiFSI)、双草酸硼酸锂 LiB(C₂O₄)₂（LiBOB）或二氟草酸硼酸锂 LiBF₂(C₂O₄)（LiDFOB）。在一些20 实施例中，添加剂包括氟代碳酸乙烯酯和己二腈中的至少一种。

在一些实施方式中，本申请的二次电池包括，但不限于：锂离子电池或钠离子电池。在一些实施例中，二次电池包括锂离子电池。

二、电子装置

本申请进一步提供了一种电子装置，其包括本申请第一方面的二次电池。

25 本申请的电子设备或装置没有特别限定。在一些实施例中，本申请的电子设备包括但不限于，笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携 CD 机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏30 机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

在下述实施例及对比例中，所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明，均可商购获得。

5 实施例及对比例

磷酸铁锂材料制备

磷酸铁锂采用固相法制备，工艺可分为三部分：

1、前驱体磷酸铁锂的制备

原料为铁块、硫酸、磷酸、双氧水、碳酸钠，经过两次反应、洗涤压滤、闪蒸干燥，
10 以及在 500℃至 900℃下，将二水磷酸铁脱水得到无水磷酸铁。

2、二次加工

①混料：将前驱体磷酸铁与碳酸锂或氢氧化锂进行配料，加入去离子水，充分混合搅拌，再通入保护气体如氮气或氩气等，在较低温度下处理 1h 至 5h。

②喷雾干燥：将搅拌好的浆料通过压力喷出，经过喷雾干燥机后变成颗粒。按照工艺
15 要求得到一定比例大小的球形颗粒。

③烧结：在 550℃至 750℃下，烧结处理 5h 至 20h 得到磷酸铁锂。

④粉碎：使用气流磨设备，对烧结后的磷酸铁锂进行粉碎处理。

⑤混合分级：对粉碎后的磷酸铁锂分体进行混合后，按照颗粒大小进行分级。

⑥烘烤：对合格的磷酸铁锂进行烘烤，去除水分。

20 3、碳包覆

以炭黑、葡萄糖、尿素、柠檬酸等作为碳源，利用碳源在高温环境下的还原性将三价铁还原为二价铁，同时使热解的碳包覆在磷酸铁锂表面。这种碳包覆不仅可以形成多孔碳膜，增强导电性，还可以防止颗粒聚集长大。

其中，通过调整喷雾干燥机液料泵的压力、流量、喷孔的大小可以获得不同粒径的磷酸铁锂。通过调整碳源的质量分数可以调整碳包覆层的含量。通过调整磷酸铁锂的颗粒度可以调整磷酸铁锂材料的比表面积。通过调整碳包覆量可以调整磷酸铁锂材料的粉末电阻率。
25

实施例 1

30 正极极片的制备：

将磷酸铁锂、陶瓷（勃母石）、导电剂（碳纳米管）、粘结剂（PAA）和分散剂（CMC-Li）按照 85:10:3:2 的重量比例在适量的 N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶剂中充分搅拌混合，均匀搅拌得到第一材料层浆料，将该浆料在铝箔进行涂布，80℃真空烘干，然后冷压到第一材料层的厚度为 6μm，作为第一材料层（安全涂层）。

5 其次，将正极活性材料（LiCoO₂）、导电剂（导电炭黑）、粘结剂（PVDF）按照 97.5:1:1.5 的重量比例在适量的 N-甲基吡咯烷酮（NMP）溶剂中充分搅拌混合，得到第二材料层浆料，将第二材料层浆料在第一材料层上表面进行涂布，形成第二材料层（活性材料层）。

80℃真空烘干后，进行冷压、模切、分条制成正极极片。

负极极片的制备

10 将负极活性材料（石墨）、导电炭黑、粘结剂丁苯橡胶（SBR）、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC-Na）按照重量比 95.7:1.5:1.8:1 配比，再用适量的去离子水溶剂中充分搅拌混合，使其形成均匀的负极浆料；将此浆料涂覆于集流体 Cu 箔上，烘干、冷压，即可得到负极极片。

电解液的制备

15 在干燥的氩气气氛手套箱中，将碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）按照质量比为 EC:PC:EMC:DEC=1:3:3:3 进行混合，接着加入氟代碳酸乙烯酯和 1,3-丙烷磺内酯，溶解并充分搅拌后加入锂盐六氟磷酸锂（LiPF₆），混合均匀后得到电解液。其中，LiPF₆ 的质量百分含量为 12.5%，氟代碳酸乙烯酯的质量百分含量为 2%，1,3-丙烷磺内酯的质量百分含量为 2%，各物质的质量百分含量为基于电
20 解液的质量计算得到。

锂离子电池的制备

选择聚乙烯（PE）多孔聚合物薄膜作为隔离膜，取上述负极极片和正极极片与隔离膜一起卷绕，放置于铝塑膜中，之后注液、静置、化成，制成锂离子二次电池。

实施例 2 至实施例 8、实施例 10 至实施例 24、对比例 1 至对比例 2

25 实施例 2 至实施例 23 以及对比例 1 至对比例 2 是在实施例 1 的基础上通过调整喷雾干燥机液料泵的压力、流量、喷孔的大小、碳源的质量分数、磷酸铁锂的颗粒度等来实现的。

实施例 9

实施例 9 是在实施例 1 的基础上调整基体材料实现。

30

测试方法

基体（磷酸铁锂、磷酸锰铁锂）相关参数测试

取完全放电的锂离子电池（电压<3V），拆解后取出正极为 DMC（乙烯碳酸酯）浸泡 20 min 后，再依次用 DMC、丙酮各淋洗一遍，以去除电解液，之后将其置于烘箱内，
5 80℃烘烤 12h，获得处理后的正极极片。随后用胶带剥离出第一材料层（安全涂层），刮下材料。将刮下的材料进行如下处理：

- ① 85℃浸泡 NMP 溶剂 4h；
- ② 超声清洗 30min；
- ③ 25℃浸泡 DI 去离子水，超声 30min；
- 10 ④ 重复 1~3 步 3 次；
- ⑤ 80℃烘箱烘干，得到的磷酸铁锂粉末材料。

对所获得的磷酸铁锂材料进行如下测试

1、颗粒粒度测试

颗粒粒度测试方法参照 GB/T 19077-2016。具体流程为称量样品 1g 与 20mL 去离子
15 水和微量分散剂混合均匀，置于超声设备中超声 5min 后将溶液倒入进样系统 Hydro 2000SM 中进行测试，所用测试设备为马尔文公司生产的 Mastersizer 3000。测试过程中当激光束穿过分散的颗粒样品时，通过测量散射光的强度来完成粒度测量。然后数据用于分析计算形成该散射光谱图的颗粒粒度分布。测试所用颗粒折射率为 1.8，一个样品测试三次，颗粒粒度最终取三次测试的平均值。

20 2、碳包覆层含量测试

稀盐酸溶液煮沸烘干测试碳包覆量，原理为碳不溶于盐酸，可以将磷酸铁锂和碳分开。
程取 M1 g 质量的磷酸铁锂，加入稀盐酸溶液。将上述混合溶液在加热炉上煮沸 30 分钟，
使用循环泵抽滤并烘干固体，称量残留碳的质量 M2 g。碳包覆层含量= $M2/M1 \times 100\%$ 。

锂离子电池相关参数测试

25 3、锂离子电池内阻测试

使用电阻仪，采用正弦、1000Hz 频率波测试锂离子电池的交流内阻。

4、锂离子电池内阻增长率测试

存储条件（85℃放置 6h）：在 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 的环境中，将锂离子电池以 0.2C 恒流充电至
4.45V，再以 4.45V 恒压充电至 0.025C，测试锂离子电池初始内阻记为 IMP0。将锂离子
30 电池放入 $85 \pm 3^\circ\text{C}$ 的炉中 6h（小时）后取出，待锂离子电池温度降至 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ 后，测试其

内阻记为“IMP6h”。

记锂离子电池 85℃放置 6h IMP 增长率为 $(IMP6h - IMP0) / IMP0 \times 100\%$ 。

5、极片坏点数量测试

第一材料层烘干后冷压前，沿极片走带方向进行 CCD 拍照检测，拍照取样 100 个，统计极片表面凸点异常情况的取样数量。

测试结果

表 1 示出了磷酸铁锂材料的粒径对电池性能的影响，其中，磷酸铁锂材料的 Dv10 为 D₁ μm，磷酸铁锂材料的 Dv90 为 D₂ μm，基于磷酸铁锂材料的质量，碳包覆层的质量含量为 C%。

表 1

实施例及对比例	第一材料颗粒					电池性能	
	基体	D ₁ μm	D ₂ μm	C %	D ₁ ×D ₂ /C	内阻增长率 %	极片坏点数量
实施例 1	磷酸铁锂	0.3	7	1.5	1.4	40.3	1
实施例 2	磷酸铁锂	0.5	7	1.5	2.3	36.2	4
实施例 3	磷酸铁锂	0.7	7	1.5	3.3	25.8	6
实施例 4	磷酸铁锂	1.0	7	1.5	4.7	22.9	7
实施例 5	磷酸铁锂	1.3	7	1.5	6.1	20.8	9
实施例 6	磷酸铁锂	1.5	7	1.5	7.0	18.5	10
实施例 7	磷酸铁锂	1.8	7	1.5	8.4	16.1	15
实施例 8	磷酸铁锂	2.0	7	1.5	9.3	15.3	16
实施例 9	磷酸锰铁锂	1.0	7	1.5	4.7	25.1	7
对比例 1	磷酸铁锂	0.2	7	1.5	0.9	60.3	0
对比例 2	磷酸铁锂	2.2	7	1.5	10.3	9.1	20

从表 1 的数据可以看出：磷酸铁锂的 Dv10 值会影响锂离子电池的内阻增长率及极片的坏点数，Dv10 在 0.3 μm 至 2.0 μm 范围内时，二次电池在保证低的坏点数量的基础上，具有较小的内阻增长率。如对比例 1 的数据所示，Dv10 值过低时，虽然有利于涂布工艺，能够降低极片的坏点数量，但会在界面处富集较多气体以及引发过度的碳包覆层副反应，进而导致内阻增长过快。如对比例 2 的数据所示，Dv10 值过高时，大颗粒虽然可以一定程度上降低内阻增长率，但是磷酸铁锂的颗粒中大颗粒数量不容易控制，会增大极片的坏点数量。

表 2 在实施例 4 的基础进一步研究了磷酸铁锂材料的 Dv90 对电池性能的影响。

表 2

实施例	磷酸铁锂材料				电池性能	
	D ₁ μm	D ₂ μm	C %	D ₁ ×D ₂ /C	内阻增长率 %	极片坏点 数量
实施例 4	1.0	7.0	1.5	4.7	22.9	7
实施例 10	1.0	4.5	1.5	3.0	35.6	1
实施例 11	1.0	5.0	1.5	3.3	27.9	3
实施例 12	1.0	6.0	1.5	4.0	25.7	5
实施例 13	1.0	8.0	1.5	5.3	20.2	10
实施例 14	1.0	9.0	1.5	6.0	17.6	20
实施例 15	1.0	10.0	1.5	6.7	15.4	29
实施例 16	1.0	10.5	1.5	7.0	15.0	37

从表 2 中的数据可以看出，磷酸铁锂的 Dv10 值在 0.3 μm 至 2.0 μm 范围内，进一步控制 Dv90 值在 5 μm 至 10 μm 范围内，可以使得锂离子电池兼具低的极片的坏点数量和内阻增长率。进一步地，控制 Dv90 值在 6 μm 至 8 μm 范围内，可以综合平衡极片的坏点数量和内阻增长率均在较优的范围内。

表 3 在实施例 12 的基础进一步研究了磷酸铁锂材料的碳包覆量对电池性能的影响。

表 3

实施例	磷酸铁锂材料				电池性能	
	D ₁ μm	D ₂ μm	C %	D ₁ ×D ₂ /C	内阻增长率 %	内阻 mΩ
实施例 12	1.0	6.0	1.5	4.0	25.7	26.8
实施例 17	1.0	6.0	0.05	120.0	15.1	57.6
实施例 18	1.0	6.0	0.1	60.0	17.4	47.3
实施例 19	1.0	6.0	0.5	12.0	20.9	34.6
实施例 20	1.0	6.0	1.0	6.0	23.6	31.8
实施例 21	1.0	6.0	2.0	3.0	27.8	25.4
实施例 22	1.0	6.0	2.5	2.4	31.5	23.7
实施例 23	1.0	6.0	3.0	2.0	34.9	22.4
实施例 24	1.0	6.0	3.3	1.8	44.2	21.1

从表 3 中的数据可以看出，控制碳包覆层的质量含量在 0.1%至 3.0%范围内，锂离子电池具有较低的内阻和内阻增长率。如实施例 17 的数据所示，碳包覆量较低时，磷酸铁

锂材料的导电率改善不明显，锂离子电池的内阻较大。如实施例 24 的数据所示，碳包覆量较高时，界面副反应过多，锂离子电池的内阻增长率较高。进一步地，控制碳包覆层的质量含量在 0.5%至 2.0%范围内，可以综合平衡锂离子电池内阻和内阻增长率在较优的范围内。

5 综合表 1 至表 3 的实施例数据，可以得出，当满足 $3.0 \leq D_1 \times D_2 / C \leq 12.0$ ， $0.7 \leq D_1 \leq 1.5$ ， $6.0 \leq D_2 \leq 8.0$ ， $0.5 \leq C \leq 2.0$ 时，极片坏点数量较低，锂离子电池内阻较小，内阻增长率均在 30%以下。进一步地，当满足 $4.7 \leq D_1 \times D_2 / C \leq 12.0$ 时，内阻增长率可以显著降低至 25%以下。

10 尽管已经演示和描述了说明性实施例，本领域技术人员应该理解上述实施例不能被解释为对本申请的限制，并且可以在不脱离本申请的原理及范围的情况下对实施例进行改变，替代和修改。

权利要求书

1. 一种二次电池，包括正极极片，所述正极极片包括层叠设置的正极集流体、第一材料层和第二材料层，所述正极集流体包括金属层，所述第一材料层设置于所述正极集流体和所述第二材料层之间；所述第一材料层包括第一材料颗粒，所述第一材料颗粒包括基体和位于所述基体表面的碳包覆层，所述第二材料层包括正极活性材料；

所述第一材料颗粒的 D_{v10} 为 $D_1 \mu\text{m}$ ， $0.3 \leq D_1 \leq 2.0$ ；

所述基体包括 $\text{LiFe}_k\text{M}_{(1-k)}\text{PO}_4$ 中的至少一种，其中， $0 \leq k \leq 1$ ，M 元素选自锰、钴、镁、钙、锌、铬或铅中的至少一种。

2. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其中， $0.7 \leq D_1 \leq 1.5$ 。

3. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其中，所述第一材料颗粒的 D_{v90} 为 $D_2 \mu\text{m}$ ， $5.0 \leq D_2 \leq 10.0$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的二次电池，其中， $6.0 \leq D_2 \leq 8.0$ 。

5. 根据权利要求 1 至 4 任一项所述的二次电池，其中，基于所述第一材料颗粒的质量，所述碳包覆层的质量含量为 $C\%$ ， $0.1 \leq C \leq 3.0$ 。

6. 根据权利要求 5 所述的二次电池，其中， $0.5 \leq C \leq 2.0$ 。

7. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其中，所述第一材料颗粒的 D_{v90} 为 $D_2 \mu\text{m}$ ，基于所述第一材料颗粒的质量，所述碳包覆层的质量含量为 $C\%$ ， $3.0 \leq D_1 \times D_2 / C \leq 12.0$ ， $0.7 \leq D_1 \leq 1.5$ ， $6.0 \leq D_2 \leq 8.0$ ， $0.5 \leq C \leq 2.0$ 。

8. 根据权利要求 7 所述的二次电池，其中， $4.7 \leq D_1 \times D_2 / C \leq 12.0$ 。

9. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其中，所述基体包括磷酸铁锂或磷酸锰铁锂中的至少一种。

10. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其中，所述第一材料层还包括无机颗粒、导电剂和粘结剂中的至少一种；所述无机颗粒包括氧化铝、氧化镁、氧化钙、氢氧化镁、勃姆石、氧化硅或氧化钙中的至少一种；和/或

所述正极活性材料包括钴酸锂和/或镍钴锰酸锂；和/或

所述金属层为铝层。

11. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其中，所述第一材料层的厚度为 $1 \mu\text{m}$ 至 $6 \mu\text{m}$ ；和/或，

所述正极活性材料的 D_{v50} 大于所述第一材料颗粒的 D_{v50} ，所述正极活性材料的 D_{v50} 为 $D_3 \mu\text{m}$ ， $4 \leq D_3 \leq 15$ 。

12. 根据权利要求 1 所述的二次电池, 其还包括负极极片, 所述负极极片包括负极活性物质, 所述负极活性物质包括石墨。

13. 根据权利要求 1 所述的二次电池, 其中, 所述第一材料层与所述金属层直接接触。

14. 一种电子装置, 包括权利要求 1 至 13 中任一项所述的二次电池。

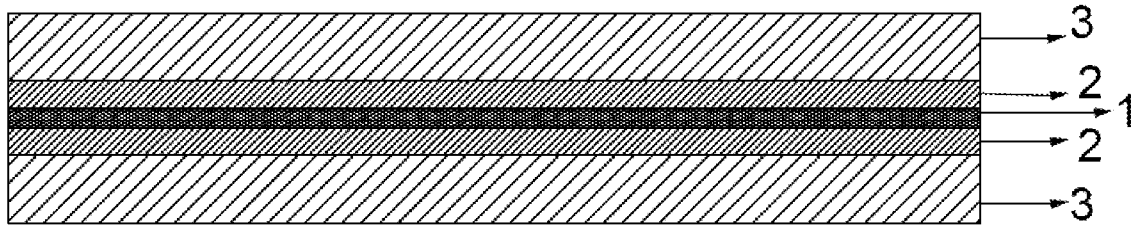


图 1

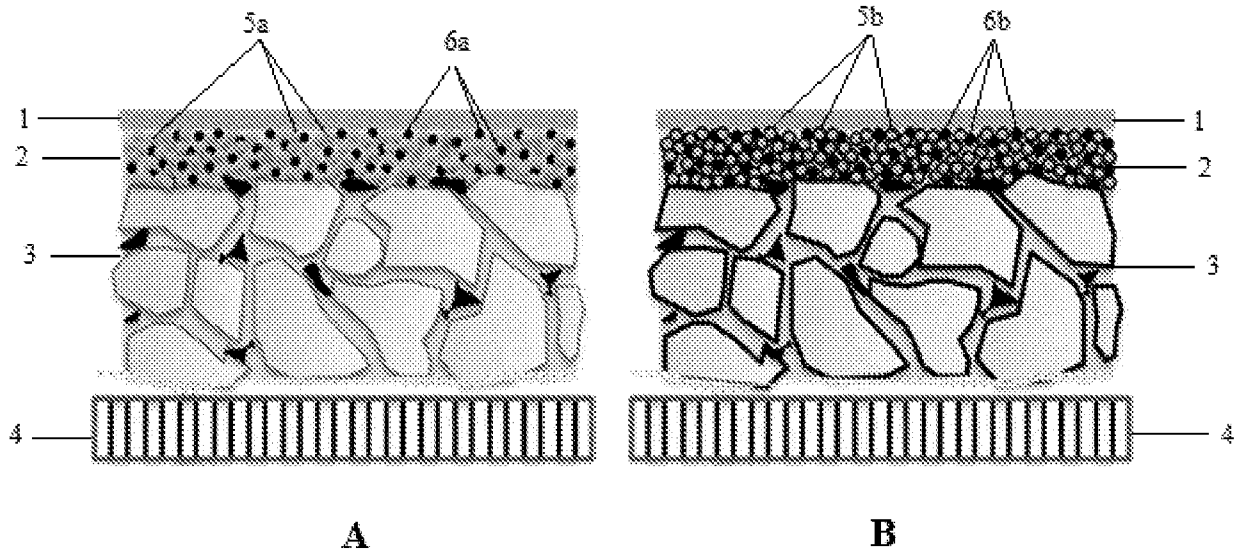


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/085340

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/62(2006.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M10/42(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

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; WPABS; VEN; ENTXT; CNKI: 电池, 正极, 安全, 保护, 层, 磷酸铁锂, LiFePO₄, DV10, 包覆, 碳, 第二, 第2, battery, positive electrode, safety, protection, layer, lithium iron phosphate, coat, carbon, second**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 111900392 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 06 November 2020 (2020-11-06) description, paragraphs 2-64, and figure 1	1-14
X	CN 115066767 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 16 September 2022 (2022-09-16) description, paragraphs 3-75, and figure 1	1-14
X	CN 113078282 A (ZHUHAI COSMX BATTERY CO., LTD.) 06 July 2021 (2021-07-06) description, paragraphs 2-74, and figure 1	1-14
A	JP 2018113235 A (MITSUI CHEMICALS INC.) 19 July 2018 (2018-07-19) entire document	1-14

 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

16 December 2023

Date of mailing of the international search report

21 December 2023

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
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2023/085340

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	111900392	A	06 November 2020	CN	111900392	B	03 August 2021
CN	115066767	A	16 September 2022	WO	2022199628	A1	29 September 2022
				US	2022376265	A1	24 November 2022
CN	113078282	A	06 July 2021	EP	4086982	A1	09 November 2022
JP	2018113235	A	19 July 2018	None			

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M4/62(2006.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M10/42(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</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; WPABS; VEN; ENTXT; CNKI: 电池, 正极, 安全, 保护, 层, 磷酸铁锂, LiFePO4, DV10, 包覆, 碳, 第二, 第2, battery, positive electrode, safety, protection, layer, lithium iron phosphate, coat, carbon, second</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 111900392 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2020年11月6日 (2020 - 11 - 06) 说明书第2-64段, 图1</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 115066767 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2022年9月16日 (2022 - 09 - 16) 说明书第3-75段, 图1</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 113078282 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2021年7月6日 (2021 - 07 - 06) 说明书第2-74段, 图1</td> <td>1-14</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2018113235 A (MITSUI CHEMICALS INC) 2018年7月19日 (2018 - 07 - 19) 全文</td> <td>1-14</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	X	CN 111900392 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2020年11月6日 (2020 - 11 - 06) 说明书第2-64段, 图1	1-14	X	CN 115066767 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2022年9月16日 (2022 - 09 - 16) 说明书第3-75段, 图1	1-14	X	CN 113078282 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2021年7月6日 (2021 - 07 - 06) 说明书第2-74段, 图1	1-14	A	JP 2018113235 A (MITSUI CHEMICALS INC) 2018年7月19日 (2018 - 07 - 19) 全文	1-14
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	CN 111900392 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2020年11月6日 (2020 - 11 - 06) 说明书第2-64段, 图1	1-14															
X	CN 115066767 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2022年9月16日 (2022 - 09 - 16) 说明书第3-75段, 图1	1-14															
X	CN 113078282 A (珠海冠宇电池股份有限公司) 2021年7月6日 (2021 - 07 - 06) 说明书第2-74段, 图1	1-14															
A	JP 2018113235 A (MITSUI CHEMICALS INC) 2018年7月19日 (2018 - 07 - 19) 全文	1-14															
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2023年12月16日</p>	<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年12月21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>梁曼</p> <p>电话号码 (+86) 020-28950885</p>																

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/085340

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	111900392	A	2020年11月6日	CN	111900392	B	2021年8月3日
CN	115066767	A	2022年9月16日	WO	2022199628	A1	2022年9月29日
				US	2022376265	A1	2022年11月24日
CN	113078282	A	2021年7月6日	EP	4086982	A1	2022年11月9日
JP	2018113235	A	2018年7月19日	无			