

(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 8 月 15 日 (15.08.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/164143 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) **H01M 4/58** (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/074786
- (22) 国际申请日: 2023 年 2 月 7 日 (07.02.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。
- (72) 发明人: 蒋耀 (**JIANG, Yao**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。张欣欣 (**ZHANG, Xinxin**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。欧阳楚英 (**OUYANG, Chuying**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。袁天赐 (**YUAN, Tianci**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。王志强 (**WANG, Zhiqiang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。陈尚栋 (**CHEN, Shangdong**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。徐波 (**XU, Bo**); 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: 北京励诚知识产权代理有限公司 (**BEIJING LISENG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY LTD.**); 中国北京市海淀区阜成路73号裕惠大厦B座807, Beijing 100142 (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, 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:** POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE SHEET, BATTERY AND ELECTRIC DEVICE
- (54) 发明名称: 正极活性材料及其制备方法、正极极片、电池和用电装置

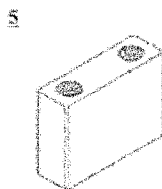


图 2

(57) **Abstract:** The present disclosure provides a positive electrode active material and a preparation method therefor, a positive electrode sheet, a battery and an electric device. The positive electrode active material comprises: a core; and a carbon coating layer which covers at least part of the surface of the core, the molar ratio of sp^3 hybridized carbon atoms to sp^2 hybridized carbon atoms in the carbon coating layer being not less than 0.5.

(57) 摘要: 本公开提供了正极活性材料及其制备方法、正极极片、电池和用电装置, 正极活性材料包括: 内核; 碳包覆层, 所述碳包覆层至少覆盖所述内核的部分表面, 其中, 所述碳包覆层中的 sp^3 杂化碳原子与 sp^2 杂化碳原子的摩尔比不小于0.5。



WO 2024/164143 A1

正极活性材料及其制备方法、正极极片、电池和用电装置

技术领域

5 本申请涉及电池领域，具体地，涉及正极活性材料及其制备方法、正极极片、电池和用电装置。

背景技术

近年来，随着锂离子电池技术的发展，锂离子电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，并在电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、
10 军事装备、航空航天等多个领域有着广泛应用。目前锂离子电池在工业化生产及应用层面仍然有较多问题有待解决。

申请内容

在本申请的一个方面，本申请提出了一种正极活性材料，包括：内核；碳包覆层，所述碳包覆层至少覆盖所述内核的部分表面，其中，所述碳包覆层中 sp^2 杂化碳原子与 sp^3 杂化碳原子的摩尔比不小于 0.5。由此，可以降低正极活性材料的吸水性。

根据本申请的实施例，所述内核包括磷酸盐；优选地，所述磷酸盐包括锂锰磷酸盐、锂铁磷酸盐和锂锰铁磷酸盐中的至少一种。由此，可以通过对该内核材料进行表面碳包覆，以提高其电导率，优化使用该内核材料的电池性能。

20 根据本申请的实施例，所述内核包括 $LiMPO_4$ ，所述 M 元素包括 Mn 和非 Mn 元素。由此，可以通过对该内核材料进行表面碳包覆，以提高其电导率，优化使用该内核材料的电池性能。

根据本申请的实施例，所述非 Mn 元素包括第一掺杂元素和第二掺杂元素中的一种或两种，所述第一掺杂元素为锰位掺杂，所述第二掺杂元素为磷位掺杂。由此，可以提高正
25 极活性材料的循环稳定性。

根据本申请的实施例，所述第一掺杂元素包括 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素；优选地，所述第一掺杂元素包括 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的至少两种。由此，可以进一步正极活性材料的克容量。

30 根据本申请的实施例，所述第二掺杂元素包括 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素。由此，可以进一步正极活性材料的克容量。

根据本申请的实施例，所述内核包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，x 为在 -0.100 至 0.100 范围内的任意数值，y 为在 0.001 至 0.500 范围内的任意数值，z 为在 0.001 至 0.100 范围内的任意数值，所述 A 包括 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，所述 R 包括 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素。

5 由此，可以提高正极活性材料的结构稳定性和容量发挥。

根据本申请的实施例，所述内核包括 $\text{Li}_{1+x}\text{C}_m\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ ，x 为在 -0.100 至 0.100 范围内的任意数值，y 为在 0.001 至 0.500 范围内的任意数值，z 为在 0.001 至 0.100 范围内的任意数值，n 为在 0.001 至 0.1 范围内的任意数值，m 为在 0.9 至 1.1 范围内的任意数值，所述 C 包括 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素，所述 A 包括 Zn、
10 Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，所述 R 包括 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素，所述 D 包括 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素。由此，可以进一步提高正极活性材料的克容量和压实密度。

根据本申请的实施例，所述碳包覆层中 sp^2 杂化碳原子与 sp^3 杂化碳原子的摩尔比不小于 0.8。由此，可以使得提高碳包覆层的结构有序性，使得碳包覆层结构更为致密，减少碳
15 包覆层上的孔隙，从而进一步降低正极活性材料的吸水性。

根据本申请的实施例，所述碳包覆层的厚度不大于 10nm；优选地，所述碳包覆层的厚度为 4nm-8nm。由此，在降低吸水性的同时，提高正极活性材料的电导率。

根据本申请的实施例，所述正极活性材料中碳元素的含量不大于 3wt%，优选地，所述
20 正极活性材料中碳元素的含量为 1wt%-2.5wt%。由此，可以使得正极活性材料兼具较好的导电性和较低的吸水性。

根据本申请的实施例，所述正极活性材料的比表面积不大于 $25\text{m}^2/\text{g}$ ，优选地，所述正极活性材料的比表面积不大于 $18\text{m}^2/\text{g}$ 。由此，可以使得正极活性材料兼具较高的导电性、较高的克容量以及较低的吸水性。

25 根据本申请的实施例，所述正极活性材料的中值粒径不大于 $2\mu\text{m}$ ；优选地，所述正极活性材料的中值粒径为 $0.5\mu\text{m}$ - $1.5\mu\text{m}$ 。由此，可以提高正极活性材料的锂离子迁移速率，提高正极活性材料的克容量。

根据本申请的实施例，所述正极活性材料的粉末电阻率为不大于 $200\Omega\cdot\text{cm}$ ；优选地，所述正极活性材料的粉末电阻率不大于 $100\Omega\cdot\text{cm}$ 。由此，可以通过碳包覆层的设置进一步
30 提高正极活性材料的导电性，同时保持较低的吸水性。

在本申请的又一个方面，本申请提出了一种制备正极活性材料的方法，提供内核；在

所述内核的至少部分表面形成碳包覆层。由此，可以通过较为简便的方法获得前述的正极活性材料，该方法具有前述正极活性材料的全部特征及优点，在此不再赘述。

根据本申请的实施例，所述在所述内核的至少部分表面形成碳包覆层包括：通过碳源在所述内核表面形成预碳包覆层以获得预包覆正极活性材料；在惰性气体气氛下对所述预包覆正极活性材料进行烧结处理以形成所述碳包覆层，以获得所述正极活性材料，所述碳源包括第一碳源和第二碳源。由此，可以在内核表面形成具有较高石墨化度的碳包覆层。

根据本申请的实施例，所述在所述内核的至少部分表面形成碳包覆层包括：将所述内核与所述第一碳源混合，并通过第一烧结处理得到第一包覆正极活性材料，将所述第一包覆正极活性材料与所述第二碳源混合，并通过第二烧结处理得到所述正极活性材料。由此，可以在内核表面形成具有较高石墨化度的碳包覆层。

根据本申请的实施例，所述第一碳源包括聚乙烯醇、聚乙二醇和柠檬酸中的至少一种；所述第二碳源包括淀粉、蔗糖和葡萄糖中的至少一种。由此，可以在内核表面形成具有较高石墨化度的碳包覆层。

根据本申请的实施例，所述第一碳源为聚合物时，所述第一碳源的分子量不少于 1000，优选地，所述第一碳源的分子量为 2000-5000。由此，可以获得具有较高石墨化度的碳包覆层。

根据本申请的实施例，所述烧结处理的温度为 650℃-800℃，所述烧结处理的时间为 6h-12h。由此，可以在内核表面形成具有较高石墨化度的碳包覆层。

根据本申请的实施例，所述第一烧结处理的温度为 350℃-800℃，所述第一烧结处理的时间为 6h-12h。由此，可以在内核表面形成具有较高石墨化度的碳包覆层。

根据本申请的实施例，所述第二烧结处理的温度为 650℃-850℃，所述第二烧结处理的时间为 6h-24h。由此，可以在内核表面形成具有较高石墨化度的碳包覆层。

在本申请的又一个方面，本申请提出了一种正极极片，包括正极集流体和正极活性材料层，所述正极活性材料层位于所述正极集流体的一侧，所述正极活性材料层包括前述的正极活性材料，和/或所述正极活性材料层包括采用前述的方法制备得到的正极活性材料。由此，该正极极片具有前述正极活性材料的全部特征及优点，在此不再赘述。

在本申请的又一个方面，本申请提出了一种电池，包括：正极极片，所述正极极片为前述的正极极片。由此，该电池具有前述正极极片全部特征及优点，在此不再赘述。

在本申请的又一个方面，本申请提出了一种用电装置，包括：电池，所述电池为前述的电池。由此，该用电装置具有前述电池的全部特征及优点，在此不再赘述。

附图说明

本申请的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得明显和容易理解，其中：

图 1 显示了根据本申请一个实施例的正极极片的结构示意图；

5 图 2 是本申请一实施方式的电池的示意图；

图 3 是图 2 所示的本申请一实施方式的电池的分解图；

图 4 是本申请一实施方式的电池模块的示意图；

图 5 是本申请一实施方式的电池包的示意图；

图 6 是图 5 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图；

10 图 7 是本申请一实施方式的电池用作电源的用电装置的示意图。

附图标记说明：

1：电池包；2：上箱体；3：下箱体；4：电池模块；5：电池；10：正极极片；11：正极集流体；12：正极活性材料层；51：壳体；52：电极组件；53：顶盖组件。

15

具体实施方式

下面详细描述本公开的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本公开，而不能理解为对本公开的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。

20 在本申请的一个方面，本申请提出了一种正极活性材料，包括：内核；碳包覆层，碳包覆层至少覆盖内核的部分表面，其中，碳包覆层中 sp^2 杂化碳原子与 sp^3 杂化碳原子的摩尔比不小于 0.5。当正极活性材料中碳包覆层中的 sp^2 杂化碳原子与 sp^3 杂化碳原子位于前述范围内时，碳包覆层的孔结构较为致密，可以显著降低碳包覆层的吸水能力，进而降低正极活性材料的吸水性，从而提高电池的安全性能和循环性能。

25 为了便于理解，下面对于本申请中的正极活性材料具有上述有益效果的原理进行说明：

由于锂离子电池的电势明显高于水的稳定电压范围，故锂离子电池对水分十分敏感，微量的水分都会严重地影响锂离子电池的性能，因此在整个生产过程中都必须严格控制材料中的水分含量，例如，在电池的生产过程中，需要在集流体涂布后对极片进行烘干处理，在冷压后对极片进行烘干处理，在电芯卷绕后对电芯进行烘干处理等，以及在电池的
30 整个生产过程中都需要对环境水分进行严格控制。电池的生产过程中的烘干处理和环境水分控制会消耗极大的能量，使得电池的生产工艺流程复杂化。

在本申请中，发明人发现，为了提高内核的导电性，可以通过在内核表面形成碳包覆层以改善正极活性材料的电导率。进一步地，当正极活性材料的碳包覆层呈现为疏松多孔的状态时，疏松多孔的碳包覆层结构会加速正极活性材料对于水分的吸收以及存储，进而使得正极活性材料的吸水能力和储水能力均较强，从而使得正极活性材料在存储、加工过程中均会发生吸水现象，最终导致正极活性材料的含水量较高。电池中高含量水分的存在会导致电解液中的锂盐发生分解，使得电池的循环性能明显降低。

进一步地，发明人发现，若仅通过增加烘干处理的温度、延长烘干时间等操作以尽可能地除尽正极活性材料中的水分会造成能量的过度消耗、工艺时间的明显延长等问题，且长时间的高温烘干处理也会对电芯中的其它组件，如隔膜组件等造成老化失效等不利影响，使得制造成本明显提升。在前述理论分析和实验探究的基础上，发明人发现，通过改善正极活性材料碳包覆层的孔状态可以在不额外增加工艺流程和改善工艺环境的基础上，有效地降低正极活性材料的吸水性。具体地，发明人发现，当内核表面碳包覆层中 sp^2 杂化碳原子与 sp^3 杂化碳原子的摩尔比不小于 0.5 时，正极活性材料碳包覆层结构的有序性较高，碳包覆层的孔结构具有较高的致密性和较小的孔径分布范围，在电池的生产过程中，外界的水分很难进入碳包覆层的孔内，从而有效降低了正极活性材料的吸水性和储水性能，实现电池安全性能和循环性能的提高，有效节省烘干过程中的能耗，显著降低生产成本。

根据本申请的一些实施例，内核的种类不受特别限制，例如，内核可以包括磷酸盐；优选地，磷酸盐可以包括锂锰磷酸盐、锂铁磷酸盐和锂锰铁磷酸盐中的至少一种。锂锰磷酸盐、锂铁磷酸盐和锂锰铁磷酸盐具有较高的克容量和较低的原材料成本，由于正极活性材料在电池中应用时会发生电化学反应，需要有电子的参与，因此，为了增加颗粒与颗粒之间的电子传输，以及颗粒内部不同位置间的电子传输，可以使用具有较优导电性能的材料，通过采用碳层包覆磷酸盐内核表面，可以获得兼具低成本、高克容量和高电导率的正极活性材料，优化使用正极活性材料的电池性能。

根据本申请的一些实施例，内核的种类不受特别限制，例如，内核可以包括 $LiMPO_4$ ，M 元素包括 Mn 和非 Mn 元素。优选地，非 Mn 元素可以包括第一掺杂元素和第二掺杂元素中的一种或两种，第一掺杂元素为锰位掺杂，第二掺杂元素为磷位掺杂。第一掺杂元素和第二掺杂元素不仅可有效减少锰溶出，进而减少迁移到负极的锰离子，减少因 SEI 膜分解而消耗的电解液，提高二次电池的循环性能和安全性能，还能够促进 Mn-O 键调整，降低锂离子迁移势垒，促进锂离子迁移，提高电池的倍率性能。

根据本申请的一些实施例，第一掺杂元素的种类不受特别限制，例如，第一掺杂元素可以包括 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和

Ge 中的一种或多种元素；优选地，第一掺杂元素可以包括 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的至少两种。第一掺杂元素能够进一步降低该正极活性材料的晶格变化率，降低材料的表面活性，从而抑制 Mn 溶出和正极材料与电解液的界面副反应。通过掺杂上述范围内的两种或更多种金属，有利于增强掺杂效果，进一步降低表面氧活性，从而抑制锰的溶出。另外，多个元素的掺杂能够增加元素间的协同作用，在提高电池容量的同时，减少材料的晶格变化率，增强电池的动力学性能。

根据本申请的一些实施例，第二掺杂元素的种类不受特别限制，例如，第二掺杂元素可以包括 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素。第二掺杂元素可以提高 Mn-O 键的变化速率，改善该正极活性材料的小极化子迁移势垒，提升电子电导率。另外，第二元素的掺杂还能够减小材料中的反位缺陷浓度，提高材料的动力学性能和克容量，还可以改变材料形貌，从而提升材料的压实密度。

根据本申请的一些实施例，内核的种类不受特别限制，例如，内核可以包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，x 为在 -0.100 至 0.100 范围内的任意数值，y 为在 0.001 至 0.500 范围内的任意数值，z 为在 0.001 至 0.100 范围内的任意数值，A 包括 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，R 包括 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素。选自上述元素的锰位掺杂元素 A 有助于减小该材料在脱嵌锂过程中磷酸锰锂的晶格变化率，提高正极活性材料的结构稳定性，大大减少锰的溶出并降低颗粒表面的氧活性；选自上述元素的磷位掺杂元素 R 还有助于改变 Mn-O 键长变化的难易程度，从而改善电子电导并降低锂离子迁移势垒，促进锂离子迁移，提高二次电池的倍率性能。如果 x 的值过小，会导致整个内核的含锂量降低，影响正极活性材料的克容量发挥。y 值会限制所有掺杂元素的总量，如果 y 过小，即掺杂量过少，掺杂元素起不到作用，如果 y 超过 0.5，会导致体系中的 Mn 含量较少，影响正极活性材料的电压平台。R 元素掺杂在 P 的位置，由于 P-O 四面体较稳定，z 值过大会影响正极活性材料的稳定性。因此，当 x、y 和 z 选自上述范围时，正极活性材料可以具有较优的性能。

除非另有说明，否则上述内核的化学式中，当某掺杂位点具有两种以上元素时，上述对于 x、y、z 或 m 数值范围的限定不仅是对每种作为该位点的元素的化学计量数的限定，也是对各个作为该位点的元素的化学计量数之和的限定。例如，当具有化学式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ 的化合物时，当 A 为两种以上元素 A1、A2.....An 时，A1、A2.....An 各自的化学计量数 y1、y2.....yn 各自均需落入本申请对 y 限定的数值范围内，且 y1、y2.....yn 之和也需落入该数值范围内。类似地，对于 R 为两种以上元素的情况，本申请中对 R 化学计量数的数值范围的限定也具有上述含义。

根据本申请的一些实施例，内核的种类不受特别限制，例如，内核可以包括 $\text{Li}_{1+x}\text{C}_m\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ ， x 的大小受 A 和 R 的价态大小以及 y 和 z 的大小的影响，以保证整个体系呈现电中性。如果 x 的值过小，会导致整个内核体系的含锂量降低，影响材料的克容量发挥。 y 值会限制所有掺杂元素的总量，如果 y 过小，即掺杂量过少，掺杂元素起不到作用，如果 y 超过 0.5，会导致体系中的 Mn 含量较少，影响材料的电压平台。 R 元素掺杂在 P 的位置，由于 $P\text{-O}$ 四面体较稳定，而 z 值过大会影响材料的稳定性，因此将 z 值限定为 0.001-0.100。更具体地， x 为在 -0.100 至 0.100 范围内的任意数值， y 为在 0.001 至 0.500 范围内的任意数值， z 为在 0.001 至 0.100 范围内的任意数值， n 为在 0.001 至 0.1 范围内的任意数值， m 为在 0.9 至 1.1 范围内的任意数值。例如， $1+x$ 选自 0.9 至 1.1 的范围，例如为 0.97、0.977、0.984、0.988、0.99、0.991、0.992、0.993、0.994、0.995、0.996、0.997、0.998、1.01， x 选自 0.001 至 0.1 的范围，例如为 0.001、0.005， y 选自 0.001 至 0.5 的范围，例如为 0.001、0.005、0.02、0.05、0.1、0.15、0.2、0.25、0.3、0.34、0.345、0.349、0.35、0.4， z 选自 0.001 至 0.1 的范围，例如为 0.001、0.005、0.08、0.1， n 选自 0.001 至 0.1 的范围，例如为 0.001、0.005、0.08、0.1，并且正极活性材料为电中性的。 C 包括 Zn 、 Al 、 Na 、 K 、 Mg 、 Nb 、 Mo 和 W 中的一种或多种元素， A 包括 Zn 、 Al 、 Na 、 K 、 Mg 、 Mo 、 W 、 Ti 、 V 、 Zr 、 Fe 、 Ni 、 Mg 、 Co 、 Ga 、 Sn 、 Sb 、 Nb 和 Ge 中的一种或多种元素， R 包括 B （硼）、 S 、 Si 和 N 中的一种或多种元素， D 包括 S 、 F 、 Cl 和 Br 中的一种或多种元素。通过在化合物的 Li 位、 Mn 位、 P 位和 O 位同时以特定量掺杂特定的元素，能够获得明显改善的倍率性能，同时显著减少了 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，获得了显著改善的循环性能和/或高温稳定性，并且正极活性材料的克容量和压实密度也可以得到提高。

根据本申请的一些实施例，碳包覆层的碳结构和特征可通过拉曼（Raman）光谱进行测定，具体地：首先测量正极活材料的拉曼图谱，通过对拉曼测试的能谱进行分峰，得到 I_g/I_d （其中 I_d 为 sp^3 杂化碳原子的峰强度， I_g 为 sp^2 杂化碳原子的峰强度，该峰强度比即 sp^2 杂化碳原子的峰高度与 sp^3 杂化碳原子的峰高度之比），从而得到 sp^2 杂化碳与 sp^3 杂化碳的摩尔比。正极活性材料碳包覆层中的 sp^2 杂化碳原子与 sp^3 杂化碳原子的摩尔比不受特别限制，例如，碳包覆层中的 sp^2 杂化碳原子与 sp^3 杂化碳原子的摩尔比可以不小于 0.5，优选地，碳包覆层中的 sp^2 杂化碳原子与 sp^3 杂化碳原子的摩尔比可以不小于 0.8。当碳包覆层中的 sp^2 杂化碳原子与 sp^3 杂化碳原子的摩尔比位于上述范围内时，内核表面的碳包覆层具有较高的石墨化度，碳包覆层的结构更为致密，既能降低碳包覆层的吸水性，又能使得碳包覆层实现良好的导电性，保证锂离子的通路，有利于提高正极活性材料的循环性能和安全性。当 sp^2 杂化碳原子与 sp^3 杂化碳原子的摩尔比小于 0.5 时，碳包覆层中无定形 sp^3

形态的碳原子较多，碳包覆层的结构较为疏松多孔，不利降低碳包覆层的吸水性，且碳包覆层导电性较差。

根据本申请的一些实施例，碳包覆层的厚度不受特别限制，例如，碳包覆层的厚度可为 10nm；优选地，碳包覆层的厚度为 4nm-8nm。仅需要在内核的表面形成较薄碳包覆层即可有效改善正极活性材料的导电性，并且可以改善使用正极活性材料制备电池极片时的压实性能，当碳包覆层的厚度大于 10nm 时，更易于形成含有较大孔隙的碳包覆层，会使得碳包覆层吸水并存储水分的可能性变大，过厚的碳包覆层会影响内核锂离子的脱出和嵌入，使得正极活性材料的克容量明显降低。碳包覆层的厚度可以参照如下方法测试得到：通过 FIB 从正极活性材料单个颗粒中间切取 100nm 左右厚度的薄片，然后对薄片进行 TEM 测试，得到 TEM 测试原始图片，保存原始图片格式 (xx.dm3)。将上述 TEM 测试所得原始图片在 Digital Micrograph 软件中打开，通过晶格间距和夹角信息，识别出碳包覆层，量取碳包覆层的厚度。对所选颗粒测量三个位置处的厚度，取平均值。

根据本申请的一些实施例，正极活性材料中碳元素的质量分数不受特别限制，例如，以内核的质量与碳包覆层的质量之和计，正极活性材料中碳元素的含量可以不大于 3wt%，优选地，正极活性材料中碳元素的含量可以为 1wt%-2.5wt%。当正极活性材料中碳元素的质量分数不大于 3wt% 时，正极活性材料中碳元素的含量适当，既可以提高正极活性材料的导电性，增强颗粒间的电子传输，促进锂离子的迁移，又不会因为碳含量过多导致正极活性材料的克容量发生恶化。当正极活性材料中碳元素的质量分数大于 3wt% 时，难以在内核表面形成具有较高石墨化度的碳包覆层，且更易于形成含有较大孔隙的碳包覆层，会使得碳包覆层吸水并存储水分的可能性变大。正极活性材料中碳元素的质量分数可以参照如下方法测试得到：打开碳硫分析仪所有电源开关，按住“对零”按钮，打开碳硫分析仪的氧气阀，调节氧气，压力在 0.02-0.04MPa。打开“前氧”“后控”，调节流量计控制在 100L/h 左右。在坩锅内依次加入硅钼粉(0.3g)，称好的样品(250mg)，锡粒(0.3g)，纯铁(1g)，合上坩锅。点击“测试”按钮，即可开始测试，测试完成自动显示测试结果，记录此结果即为 C 含量。

根据本申请的一些实施例，正极活性材料的比表面积不受特别限制，例如，正极活性材料的比表面积不大于 25m²/g，优选地，正极活性材料的比表面积不大于 18m²/g。当正极活性材料的比表面积位于上述范围内时，碳包覆层的孔结构较为致密，对于水分的吸收能力较弱，可以使得正极活性材料兼具较高的导电性、较高的克容量以及较低的吸水性。当正极活性材料的比表面积大于 25m²/g 时，正极活性材料的比表面积过大，正极活性材料的吸水性越强，从而会导致电池的循环性能降低。正极活性材料的比表面积可以参照如下方法测试得到：使用美国麦克多站式全自动比表面积与孔隙分析仪 GeminiVII2390，取约 7g

左右的样品放入 9cc 带球泡的长管中, 150℃脱气 15min, 随后放入主机测试得到 BET 数据。

根据本申请的一些实施例, 正极活性材料的粒径不受特别限制, 例如, 正极活性材料的中值粒径可以不大于 2 μm ; 优选地, 正极活性材料的中值粒径可以为 0.5 μm -1.5 μm 。当正极活性材料的粒径位于上述范围时, 正极活性材料的粒径较小, 锂离子迁移速率较快, 可有效提高正极活性材料的克容量。正极活性材料的中值粒径可以参照如下方法测试得到: 设备型号: 马尔文 3000 (MasterSizer3000) 激光粒度仪, 参考标准流程: GB/T19077-2016/ISO13320:2009, 具体测试流程: 取待测样品适量 (样品浓度保证 8~12% 遮光度即可), 加入 20ml 去离子水, 同时外超 5min (53KHz/120W), 确保样品完全分散, 之后按照 GB/T19077-2016/ISO13320:2009 标准进行测试。

根据本申请的一些实施例, 通过在内核的至少部分表面进行多孔碳包覆层, 例如多孔碳层的包覆, 可以显著提高正极活性材料的导电性, 例如, 表面具有碳包覆层的磷酸盐内核正极活性材料的粉末电阻率可不大于 200 $\Omega\cdot\text{cm}$; 优选地, 正极活性材料的粉末电阻率可不大于 100 $\Omega\cdot\text{cm}$, 较低的粉末电阻率可以有效降低正极活性材料之间的界面阻抗, 从而可以减少因正极活性材料内阻所带来的能量耗散。正极活性材料的粉末电阻率可以参照如下方法测试得到: 使用元能科技 PRCD1000 设备测试粉末电阻率, 打开设备电源和测试软件, 使用天平称取测试所需粉末, 使用治具将粉末压成薄片, 将薄片放入设备内, 配置测试参数, 测试压力 5t, 保压时间 5s, 点击测试, 测试完成后显示测试结果, 记录此结果。

在本申请中, 无论是否使用“大约”或“约”等字眼, 所有在此公开了的数字均为近似值。每一个数字的数值有可能会出现 10%以下的差异或者本领域人员认为的合理的差异, 如 1%、2%、3%、4%或 5%的差异。

在本申请的又一个方面, 本申请提出了一种制备正极活性材料的方法, 由此, 可以通过较为简便的方法获得前述的正极活性材料, 因此, 该方法具有前述正极活性材料的全部特征及优点, 在此不再赘述。具体地, 制备正极活性材料的方法包括以下步骤:

S100: 提供内核

根据本申请的一些实施例, 在该步骤提供正极活性材料的内核, 正极活性材料内核的种类不受特别限制, 例如, 内核可以选择具有较高克容量的正极活性材料, 例如, 内核可以选择锂锰磷酸盐、锂铁磷酸盐和锂锰铁磷酸盐等磷酸盐正极活性材料; 内核还可以选择钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂和富锂锰基固溶体中的至少一种, 通过在内核表面形成碳包覆层可以进一步提高正极活性材料的导电性, 从而获得兼具较高克容量、较优循环性能的正极活性材料。

S200: 在内核的至少部分表面形成碳包覆层

根据本申请的一些实施例, 在该步骤中在内核的至少部分表面形成碳包覆层, 具体地, 可以包括以下步骤:

S211: 通过碳源在内核表面形成预碳包覆层

5 根据本申请的一些实施例, 在该步骤中在内核表面形成预碳包覆层以获得预包覆正极活性材料, 在内核表面形成预碳包覆层的方法不受特别限制, 例如, 可将碳源与内核置于同一反应容器中, 通过水热处理令碳源在内核表面发生反应, 从而在内核表面形成碳包覆层; 还可以将碳源与内核置于球磨设备, 如砂磨机中, 通过机械混合使得碳源在内核表面形成碳包覆层。根据本申请的另一些实施例, 碳源包括第一碳源和第二碳源, 第一碳源包
10 括聚乙烯醇、聚乙二醇和柠檬酸中的至少一种; 第二碳源包括淀粉、蔗糖和葡萄糖中的至少一种。优选地, 第一碳源的分子量不少于 1000, 更优选地, 第一碳源的分子量可以为 2000-5000。由此, 通过球磨处理即可以在内核表面形成均匀分布的、厚度较为一致的预碳包覆层, 进而有利于烧结处理后形成致密、均匀的碳包覆层孔结构。

在本申请的描述中, “A 和/或 B”可以包括单独 A 的情况, 单独 B 的情况, A 和 B 的情况的任一种, 其中 A、B 仅用于举例, 其可以是本申请中使用“和/或”连接的任意技术特征。
15

S212: 在惰性气体气氛下对预包覆正极活性材料进行烧结处理

根据本申请的一些实施例, 在该步骤中对预包覆正极活性材料进行烧结处理以获得正极活性材料, 烧结处理应在惰性气氛下进行, 从而避免碳源发生氧化反应从而无法获得具有较高石墨化度的碳包覆层, 惰性气体的种类不受特别限制, 例如, 惰性气体可以包括氮
20 气和氩气中的至少一种。烧结处理的条件不受特别限制, 例如, 所述烧结处理的温度可以为 650°C-800°C, 烧结处理的时间可以为 6h-12h。由此, 可以在内核表面形成具有较高石墨化度的碳包覆层。发明人发现, 随着烧结处理的温度升高, 碳包覆层中碳的石墨化程度也会升高。通过控制烧结处理的最高烧结处理可以有效控制碳包覆层的石墨化度, 碳包覆层具有致密的孔结构和较优的导电性。

25 根据本申请的另一些实施例, 在该步骤中在内核的至少部分表面形成碳包覆层, 具体地, 还可以包括以下步骤:

S221: 将内核与第一碳源混合, 并进行第一烧结处理

根据本申请的一些实施例, 在该步骤中通过第一碳源在内核表面形成第一碳包覆层, 以得到第一包覆正极活性材料, 第一碳源的种类不受特别限制, 例如, 第一碳源可以包括
30 聚乙烯醇、聚乙二醇(PEG)和柠檬酸中的至少一种。具体地, 第一碳源为聚合物时, 第一碳源的分子量可以不少于 1000, 优选地, 第一碳源的分子量为 2000-5000。更具体地, 第一

碳源的可以为分子量 2000-4000 的聚乙二醇。

根据本申请的一些实施例，第一烧结处理的条件也不受特别限制，例如，第一烧结处理的温度可以为 350℃-800℃，第一烧结处理的时间可以为 6h-12h，从而可以最终在内核表面形成具有较高石墨化度的碳包覆层。

5 S222：将第一包覆正极活性材料与第二碳源混合，并进行第二烧结处理

根据本申请的一些实施例，在该步骤中通过第二烧结处理得到正极活性材料。第二碳源的种类不受特别限制，例如，第二碳源可以包括淀粉、蔗糖和葡萄糖中的至少一种。优选地，第二碳源可以为葡萄糖。

10 根据本申请的一些实施例，将第一包覆正极活性材料与第二碳源混合可以包括：将第二碳源加入可选的溶剂中，并在 20-60℃下溶解后，再将第一包覆正极活性材料加入前述含有第二碳源的溶剂中，再经过研磨混合 6h-24h 得到混合液体后，干燥后再用于第二烧结处理。

15 根据本申请的一些实施例，第二烧结处理的条件也不受特别限制，例如，第二烧结处理的温度可以为 650℃-850℃，第二烧结处理的时间可以为 6h-24h，从而可以在内核表面形成 sp^2 杂化碳原子与 sp^3 杂化碳原子的摩尔比不小于 0.5 的碳包覆层。

20 在本申请的又一个方面，参考图 1，本申请提出了一种正积极片 10，包括正极集流体 11 和正极活性材料层 12，正极活性材料层 12 位于正极集流体 11 的一侧，正极活性材料层 12 包括前述的正极活性材料。由此，该正积极片具有前述正极活性材料的全部特征及优点，在此不再赘述。作为示例，正极集流体 11 具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极活性材料层 12 可以设置在正极集流体 11 相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

根据本申请的一些实施例，可以通过以下方式制备正积极片：将上述用于制备正积极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘接剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正积极片。

25 根据本申请的一些实施例，粘接剂为高分子聚合物，其主要作用有粘接和保持正极活性材料、增强正极活性材料与导电剂以及正极活性材料与集流体之间的接触，同时还可以稳定极片的结构。根据本申请的另一些实施例，粘接剂的种类也不受特别限制，例如，粘接剂可以包括聚偏二氟乙烯和聚丙烯腈中的至少一种。

30 在本申请的又一方面，本申请提出了一种电池，包括：正积极片，正积极片为前述的正积极片。由此，该电池具有前述正积极片全部特征及优点，在此不再赘述。通常情况下，

电池包括正极极片、负极极片、电解质和隔离膜。在电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使离子通过。

5 根据本申请的一些实施例，本申请对电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 2 是作为一个示例的方形结构的电池 5。具体地，参照图 3，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 能够盖设于开口，以封闭容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。

10 电极组件 52 封装于容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

根据本申请的一些实施例，电池可以组装成电池模块，电池模块所含电池的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。图 4 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 4，在电池模块 4 中，多个电池 5 可以是沿电池模块 4

15 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电池 5 进行固定。电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个电池 5 容纳于该容纳空间。

在本申请的描述中，“多个”的含义是两个或两个以上。

根据本申请的一些实施例，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块

20 的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。图 5 和图 6 是作为一个示例的电池包 1。参照图 5 和图 6，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。

25 在本申请的又一方面，本申请提出了一种用电装置，包括：电池，电池为前述的电池。由此，该用电装置具有前述电池的全部特征及优点，在此不再赘述。电池、电池模块、或电池包可以用作用电装置的电源，也可以用作用电装置的能量存储单元。用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列

30

车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。用电装置可以根据其使用需求来选择电池、电池模块或电池包。

根据本申请的一些实施例，图 7 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对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。

根据本申请的一些实施例，用电装置还可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，可以采用电池作为电源。

下面通过具体的实施例对本申请的方案进行说明，需要说明的是，下面的实施例仅用于说明本申请，而不应视为限定本申请的范围。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

实施例 1:

步骤 S1: 将 689.6g 碳酸锰、455.27g 碳酸亚铁、4.65g 硫酸钴、4.87g 二氯化钒加入混料机中充分混合 6h。然后将得到的混合物转入反应釜中，并加入 5L 去离子水和 1260.6g 二水合草酸，加热至 80℃，以 500rpm 的转速充分搅拌 6h，混合均匀，直至反应终止无气泡产生，得到 Fe、Co、和 V 共掺杂的草酸锰悬浮液。然后将悬浮液过滤，在 120℃下烘干，再进行砂磨，得到粒径为 100nm 的 Fe、Co、V 和 S 共掺杂草酸锰颗粒。

步骤 S2: 取步骤 S1 中制备的草酸锰 1793.1g 以及 368.3g 碳酸锂、1146.6g 磷酸二氢铵和 4.9g 稀硫酸，将它们加入到 20L 去离子水中，充分搅拌，在 80℃下均匀混合反应 10h，得到浆料。将浆料转入喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，得到粉料。在保护气氛（90%氮气和 10%氢气）中，700℃下将所述粉料在辊道窑中进行烧结 4h，得到正极活性材料的内核 $\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$ 。

步骤 S3: 选用 PEG-1000 作为第一碳源，将 58.2gPEG-1000 溶于 500g 去离子水中，然后搅拌并充分溶解，得到水溶液。将上述内核材料 1571.9g 加入到该溶液中，一同搅拌混合 6h 至混合均匀，经喷雾干燥后进行第一烧结处理，第一烧结处理温度的温度为 600℃，第一烧结处理的时间为 9h，从而经过第一烧结处理得到第一包覆正极活性材料；

步骤 S4: 选用葡萄糖作为第二碳源，将 37.3g 葡萄糖溶于 500g 去离子水中，然后搅拌并充分溶解，得到葡萄糖水溶液。将步骤 S3 所得 1603.3g 第一包覆正极活性材料加入到前述葡萄糖溶液中，一同搅拌混合 6h 至混合均匀，经喷雾干燥后进行第二烧结处理，第二烧

结处理的温度为 750℃，第二烧结处理的时间为 20h，从而经过第二烧结处理得到正极活性材料。

实施例 2-20，对比例 1-3 与实施例 1 相同，所不同的是碳源的选择以及烧结处理的温度，具体参见表 1。

5

表 1

编号	第一碳源 种类	第一烧结 处理温度 /℃	第一烧结 处理时间/h	第二碳源 种类	第二烧结 处理温度 /℃	第二烧结 处理时间 /h
实施例 1	PEG-1000	600	9	葡萄糖	750	20
实施例 2	PEG-1500	600	9	葡萄糖	750	20
实施例 3	PEG-2000	600	9	葡萄糖	750	20
实施例 4	PEG-3000	600	9	葡萄糖	750	20
实施例 5	PEG-4000	600	9	葡萄糖	750	20
实施例 6	PEG-5000	600	9	葡萄糖	750	20
实施例 7	PEG-6000	600	9	葡萄糖	750	20
实施例 8	PEG-2000	630	9	葡萄糖	750	20
实施例 9	PEG-2000	660	9	葡萄糖	750	20
实施例 10	PEG-2000	660	9	蔗糖	780	20
实施例 11	PEG-2000	660	9	蔗糖	800	20
实施例 12	PEG-2000	660	9	蔗糖	850	20
实施例 13	PEG-2000	660	9	蔗糖	650	20
实施例 14	PEG-2000	660	9	蔗糖	750	6
实施例 15	PEG-2000	660	9	蔗糖	750	10
实施例 16	PEG-2000	350	9	葡萄糖	750	20
实施例 17	PEG-2000	800	9	葡萄糖	750	20
实施例 18	聚乙烯醇 3000	660	9	葡萄糖	750	20
实施例 19	柠檬酸	660	9	葡萄糖	750	20
实施例 20	PEG-2000	660	9	淀粉	750	20
对比例 1	PEG-8000	550	5	葡萄糖	600	20

对比例 2	PEG-10000	500	5	葡萄糖	550	20
对比例 3	PEG-20000	480	5	葡萄糖	500	20

需要说明的是，PEG-1000 指分子量为 900-1100 的聚乙二醇，PEG-1500 指分子量为 1350-1650 的聚乙二醇，PEG-2000 指分子量为 1800-2200 的聚乙二醇，PEG-3000 指分子量为 2700-3300 的聚乙二醇，PEG-4000 指分子量为 3500-4400 的聚乙二醇，PEG-6000 指分子量为 5500-7000 的聚乙二醇，PEG-8000 指分子量为 7200-8800 的聚乙二醇，PEG-10000 指分子量为 8500-11500 的聚乙二醇，PEG-20000 指分子量为 19000-21000 的聚乙二醇。

对实施例 1-11，对比例 1-3 中的正极活性材料进行下列测试，测试结果见表 2：

1、碳包覆层中碳原子杂化形态的测定：本测试通过拉曼（Raman）光谱进行。通过对 Raman 测试的能谱进行分峰，得到 I_g/I_d ，其中 I_d 为 sp^3 形态碳的峰强度， I_g 为 sp^2 形态碳的峰强度，从而确认两者的摩尔比。

2、碳包覆层厚度测试：碳包覆层的厚度大小测试通过 FIB 从前述制得的正极活性材料单个颗粒中间切取 100nm 左右厚度的薄片，然后对薄片进行 TEM 测试，得到 TEM 测试原始图片，保存原始图片格式（xx.dm3）。将上述 TEM 测试所得原始图片在 Digital Micrograph 软件中打开，通过晶格间距和夹角信息，识别出碳包覆层，量取碳包覆层的厚度。对所选颗粒测量三个位置处的厚度，取平均值。

3、正极活性材料中碳元素含量测试：打开碳硫分析仪所有电源开关，按住“对零”按钮，打开碳硫分析仪的氧气阀，调节氧气，压力在 0.02-0.04MPa。打开“前氧”“后控”，调节流量计控制在 100L/h 左右。在坩锅内依次加入硅钼粉(0.3g)，称好的样品(250mg)，锡粒(0.3g)，纯铁(1g)，合上坩锅。点击“测试”按钮，即可开始测试，测试完成自动显示测试结果，记录此结果即为 C 含量。

4、正极活性材料比表面积测试：使用美国麦克多站式全自动比表面积与孔隙分析仪 GeminiVII2390，取约 7g 左右的正极活性材料样品放入 9cc 带球泡的长管中，150℃脱气 15min，随后放入主机测试得到 BET 数据。

5、正极活性材料中值粒径测试：设备型号：马尔文 3000（MasterSizer3000）激光粒度仪，参考标准流程：GB/T19077-2016/ISO13320:2009，具体测试流程：取待测样品适量（样品浓度保证 8~12%遮光度即可），加入 20ml 去离子水，同时外超 5min（53KHz/120W），确保样品完全分散，之后按照 GB/T19077-2016/ISO13320:2009 标准进行测试。

6、正极活性材料粉末电阻率测试：使用元能科技 PRCD1000 设备测试粉末电阻率，打开设备电源和测试软件，使用天平称取测试所需粉末，使用治具将粉末压成薄片，将薄片放入设备内，配置测试参数，测试压力 5t，保压时间 5s，点击测试，测试完成后显示测试

结果，记录此结果。

7、正极活性材料吸水性的测试：取 5g 正极活性材料样品，将其在 110℃下加热干燥 12h，然后将样品装入西林瓶中，并将装有样品的西林瓶放入卡尔费休设备自动进样系统，测试时对装有样品的西林瓶进行 250℃加热并通入干燥的气体，将西林瓶内气体吹扫到滴定杯中进行吸收滴定，并将结果折算成固体样品水含量。

8、正极活性材料克容量的测试：（1）扣式电池的制备：将上述制备的正极活性材料、聚偏二氟乙烯（PVDF）、乙炔黑以 90：5：5 的重量比加入至 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，在干燥房中搅拌制成浆料。在铝箔上涂覆上述浆料，干燥、冷压制成正极极片。涂覆量为 0.2g/cm²，压实密度为 2.0g/cm³。采用锂片作为负极，采用 1mol/L 的 LiPF₆在体积比 1：1：1 的碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二乙酯（DEC）和碳酸二甲酯（DMC）的溶液为电解液，与上述制备的正极极片一起在扣电箱中组装成扣式电池。

（2）扣式电池初始克容量的测量：在 2.5~4.3V 下，将扣式电池按照 0.1C 充电至 4.3V，然后在 4.3V 下恒压充电至电流小于等于 0.05mA，静置 5min，然后按照 0.1C 放电至 2.0V，此时的放电容量为初始克容量，记为正极活性材料的克容量。

采用实施例 1-11，对比例 1-3 中的正极活性材料分别制备全电池，全电池的制备如下：将上述正极活性材料与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按重量比 92：2.5：5.5 在 N-甲基吡咯烷酮溶剂体系中混合均匀后，涂覆于铝箔上并烘干、冷压，得到正极极片。涂覆量为 0.4g/cm²，压实密度为 2.4g/cm³。

将负极活性材料人造石墨、硬碳、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶(SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)按照重量比 90：5：2：2：1 在去离子水中混合均匀后，涂覆于铜箔上烘干、冷压，得到负极极片。涂覆量为 0.2g/cm²，压实密度为 1.7g/cm³。

以聚乙烯（PE）多孔聚合薄膜作为隔离膜，将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正负极中间起到隔离的作用，并卷绕得到裸电芯。将裸电芯置于外包装中，注入电解液并封装，得到全电池。

对实施例 1-11，对比例 1-3 中的全电池进行循环性能测试。全电池循环性能测试如下：在 45℃的恒温环境下，在 2.5V-4.3V 下，将全电池按照 1C 充电至 4.3V，然后在 4.3V 下恒压充电至电流小于等于 0.05mA。静置 5min，然后按照 1C 放电至 2.5V，记录此时的放电容量为 D₀。重复前述充放电循环，直至放电容量降低到 D₀ 的 80%。记录此时电池经过的循环圈数。测试结果见表 2。

表 2

编号	碳包覆层		正极活性材料			正极活性材料 粉末 电阻率 /($\Omega\cdot\text{cm}$)	正极活性材料 吸水性 /(ppm)	电池 循环 性能 (cls@ 80% SOH, 45°C)	正极 活性 材料的 克容量 /(mAh/g)
	sp ² 杂 化碳 与 sp ³ 杂 化碳 的 摩尔 比	厚度 /nm	碳元 素的 含量 /wt%	比表 面积 /(m ² /g)	中值 粒径 /μm				
实施例 1	0.5	3	1.85	17.8	0.6	119	685	729	155.1
实施例 2	0.6	3	1.84	17.2	0.8	67	618	1095	156.4
实施例 3	0.8	3	1.86	16.4	1.2	35	463	1398	157.1
实施例 4	0.8	4	1.93	16.8	1.1	38	489	1467	156.6
实施例 5	0.8	6	2.12	17.5	1	32	512	1594	156.1
实施例 6	0.8	7	2.2	17.8	0.9	56	584	1385	155.6
实施例 7	0.8	8	2.9	18.2	0.8	28	526	1689	154.9
实施例 8	0.8	10	3	18.9	0.7	25	535	1879	151.8
实施例 9	0.8	1.5	1	12.6	1.4	45	375	689	156.8
实施例 10	0.8	5.4	2	17.8	1	34	469	1489	155.9
实施例 11	0.8	6.5	2.5	19.4	0.9	28	546	1798	154.7
实施例 12	0.8	8	3	20.1	0.7	23	612	1673	152.2
实施例 13	0.6	7	2.3	18.7	0.8	56	674	1452	154.6
实施例 14	0.5	7	2.2	15.7	0.9	86	659	1531	154.4
实施例 15	0.6	6	2.1	16.5	1	67	643	1642	155.8
实施例 16	0.5	5	1.95	17.8	1.1	89	643	1253	156.1
实施例 17	0.8	4	1.9	15.8	1.1	95	679	1345	156.4

实施例 18	0.6	4	1.9	17.4	0.7	27	543	1462	156.7
实施例 19	0.5	3	1.8	16.9	0.6	36	613	1234	155.3
实施例 20	0.6	6	1.7	17.8	0.8	39	682	1189	153.7
对比例 1	0.4	12	3.6	26.1	1.8	397	897	521	144.6
对比例 2	0.3	15	3.7	28.4	2.2	479	1247	465	143.8
对比例 3	0.2	18	3.5	32.5	2.5	529	1598	389	141.8

测试结果表明：当正极活性材料的碳包覆层中 sp^2 杂化碳与 sp^3 杂化碳的摩尔比小于 0.5 时，正极活性材料的吸水性明显提高，均达到了 890ppm 以上，相应地，过高的含水量会导致电池电解液中的锂盐发生分解，使得电池的循环性能明显降低。

可以理解的是，在前述的实施例以及对比例的设置中为了控制变量，均选用同种内核进行后续正极活性材料的制备，即前述内核材料的选择是示例性的，本申请中正极活性材料碳包覆层的相关特征可以与其它的内核材料以合适的方式结合，例如，内核材料的种类可以包括锂锰磷酸盐、锂铁磷酸盐、锂锰铁磷酸盐、钴酸锂、锰酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂和富锂锰基固溶体中的至少一种，通过在内核表面形成前述的碳包覆层即可以进一步提高正极活性材料的导电性，获得兼具较高克容量、较优循环性能的正极活性材料。

除非另外说明，本申请所使用的所有科技术语具有与本申请所属领域技术人员的通常理解相同的含义。本申请涉及的所有专利和公开出版物通过引用方式整体并入本申请。术语“包含”或“包括”为开放式表达，即包括本申请所指明的内容，但并不排除其他方面的内容。

在本说明书的描述中，参考术语“一个实施例”、“另一个实施例”等的描述意指结合该实施例描述的具体特征、结构、材料或者特点包含于本申请的至少一个实施例中。在本说明书中，对上述术语的示意性表述不必针对的是相同的实施例或示例。而且，描述的具体特征、结构、材料或者特点可以在任一个或多个实施例或示例中以合适的方式结合。此外，在不相互矛盾的情况下，本领域的技术人员可以将本说明书中描述的不同实施例或示例以及不同实施例或示例的特征进行结合和组合。另外，需要说明的是，本说明书中，术语“第一”、“第二”仅用于描述目的，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。

尽管上面已经示出和描述了本申请的实施例，可以理解的是，上述实施例是示例性的，不能理解为对本申请的限制，本领域的普通技术人员在本申请的范围内可以对上述实施例进行变化、修改、替换和变型。

权利要求书

1.一种正极活性材料，其中，包括：

内核；

碳包覆层，所述碳包覆层至少覆盖所述内核的部分表面，

5 其中，所述碳包覆层中 sp^2 杂化碳原子与 sp^3 杂化碳原子的摩尔比不小于 0.5。

2.根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其中，所述内核包括磷酸盐；优选地，所述磷酸盐包括锂锰磷酸盐、锂铁磷酸盐和锂锰铁磷酸盐中的至少一种。

3.根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其中，所述内核包括 $LiMPO_4$ ，所述 M 元素包括 Mn 和非 Mn 元素。

10 4.根据权利要求 3 所述的正极活性材料，其中，所述非 Mn 元素包括第一掺杂元素和第二掺杂元素中的一种或两种，所述第一掺杂元素为锰位掺杂，所述第二掺杂元素为磷位掺杂。

5.根据权利要求 4 所述的正极活性材料，其中，所述第一掺杂元素包括 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素；
15 优选地，所述第一掺杂元素包括 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的至少两种。

6.根据权利要求 4 所述的正极活性材料，其中，所述第二掺杂元素包括 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素。

7.根据权利要求 3-6 任一项所述的正极活性材料，其中，所述内核包括 $Li_{1+x}Mn_{1-y}A_yP_{1-z}R_zO_4$ ，x 为在 -0.100 至 0.100 范围内的任意数值，y 为在 0.001 至 0.500 范围内的任意数值，z 为在 0.001 至 0.100 范围内的任意数值，所述 A 包括 Zn、Al、Na、K、
20 Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，所述 R 包括 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素。

8.根据权利要求 3-6 任一项所述的正极活性材料，其中，所述内核包括 $Li_{1+x}C_mMn_{1-y}A_yP_{1-z}R_zO_{4+n}D_n$ ，x 为在 -0.100 至 0.100 范围内的任意数值，y 为在 0.001 至 0.500 范围内的任意数值，z 为在 0.001 至 0.100 范围内的任意数值，n 为在 0.001 至 0.1 范围内的任意数值，m 为在 0.9 至 1.1 范围内的任意数值，所述 C 包括 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、
25 Mo 和 W 中的一种或多种元素，所述 A 包括 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，所述 R 包括 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素，所述 D 包括 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素。

30 9.根据权利要求 1-8 任一项所述的正极活性材料，其中，所述碳包覆层中 sp^2 杂化碳原子与 sp^3 杂化碳原子的摩尔比不小于 0.8。

10.根据权利要求 1-9 任一项所述的正极活性材料，其中，所述碳包覆层的厚度不大于

10nm; 优选地, 所述碳包覆层的厚度为 4nm-8nm。

11. 根据权利要求 1-10 任一项所述的正极活性材料, 其中, 所述正极活性材料中碳元素的含量不大于 3wt%; 优选地, 所述正极活性材料中碳元素的含量为 1wt%-2.5wt%。

12. 根据权利要求 1-11 任一项所述的正极活性材料, 其中, 所述正极活性材料的比表面积不大于 25m²/g, 优选地, 所述正极活性材料的比表面积不大于 18m²/g。

13. 根据权利要求 1-12 任一项所述的正极活性材料, 其中, 所述正极活性材料的中值粒径不大于 2μm; 优选地, 所述正极活性材料的中值粒径为 0.5μm-1.5μm。

14. 根据权利要求 1-13 任一项所述的正极活性材料, 其中, 所述正极活性材料的粉末电阻率不大于 200Ω·cm; 优选地, 所述正极活性材料的粉末电阻率不大于 100Ω·cm。

10 15. 一种制备正极活性材料的方法, 其中,
提供内核;

在所述内核的至少部分表面形成碳包覆层, 其中, 所述碳包覆层中 sp² 杂化碳原子与 sp³ 杂化碳原子的摩尔比不小于 0.5。

16. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中, 所述在所述内核的至少部分表面形成碳包覆层
15 包括: 通过碳源在所述内核表面形成预碳包覆层以获得预包覆正极活性材料; 对所述预包覆正极活性材料进行烧结处理以形成所述碳包覆层, 以获得所述正极活性材料, 所述碳源包括第一碳源和第二碳源。

17. 根据权利要求 15 所述的方法, 其中, 所述在所述内核的至少部分表面形成碳包覆层
20 包括: 将所述内核与所述第一碳源混合, 并通过第一烧结处理得到第一包覆正极活性材料, 将所述第一包覆正极活性材料与所述第二碳源混合, 并通过第二烧结处理得到所述正极活性材料。

18. 根据权利要求 16 或 17 所述的方法, 其中, 所述第一碳源包括聚乙烯醇、聚乙二醇和柠檬酸中的至少一种; 所述第二碳源包括淀粉、蔗糖和葡萄糖中的至少一种。

19. 根据权利要求 16-18 任一项所述的方法, 其中, 所述第一碳源为聚合物时, 所述第
25 一碳源的分子量不少于 1000, 优选地, 所述第一碳源的分子量为 2000-5000。

20. 根据权利要求 16、18 或 19 所述的方法, 其中, 所述烧结处理的温度为 650℃-800℃, 所述烧结处理的时间为 6h-12h。

21. 根据权利要求 17-19 任一项所述的方法, 其中, 所述第一烧结处理的温度为 350℃-800℃, 所述第一烧结处理的时间为 6h-12h。

22. 根据权利要求 17-19 任一项所述的方法, 其中, 所述第二烧结处理的温度为 650℃-850℃, 所述第二烧结处理的时间为 6h-24h。

23. 一种正极极片, 其中, 包括正极集流体和正极活性材料层, 所述正极活性材料层位

于所述正极集流体的一侧，所述正极活性材料层包括权利要求 1-14 任一项所述的正极活性材料，和/或所述正极活性材料层包括采用权利要求 15-22 任一项所述的方法制备得到的正极活性材料。

24.一种电池，其中，包括：正极极片，所述正极极片为权利要求 23 所述的正极极片。

5 25.一种用电装置，其中，包括：电池，所述电池为权利要求 24 所述的电池。

10

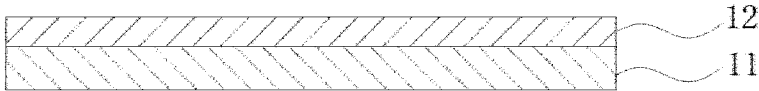


图 1

5

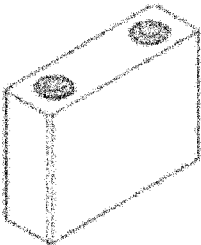


图 2

5

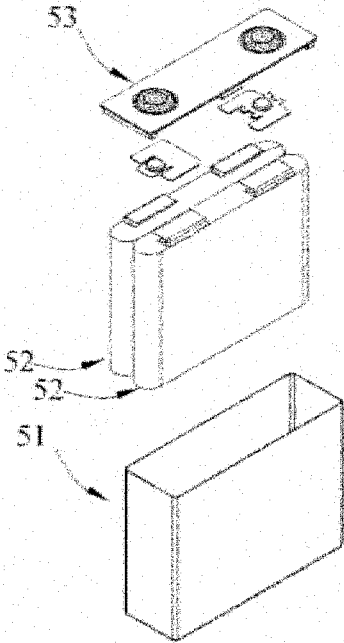


图 3

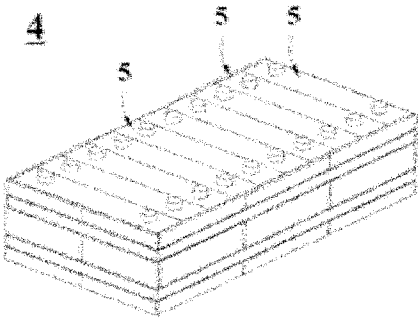


图 4

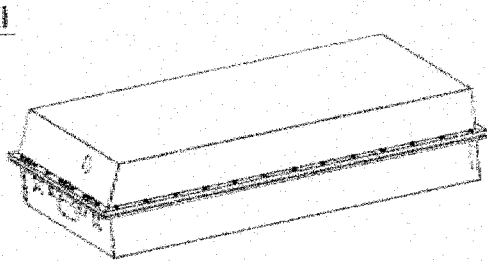


图 5

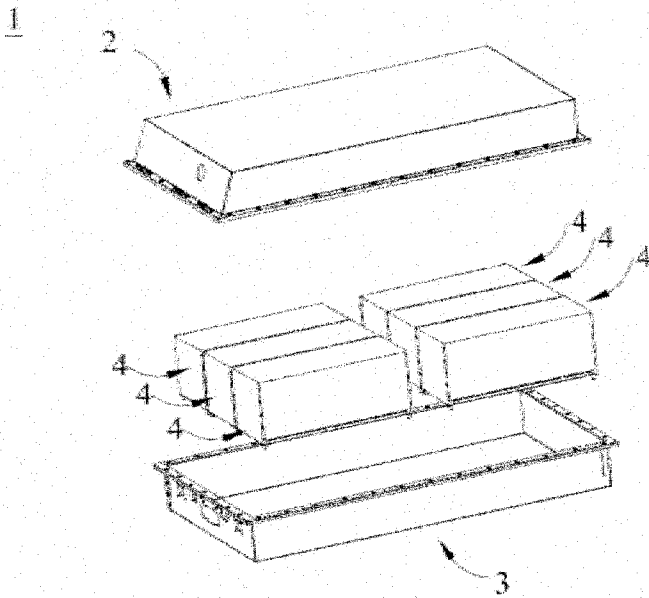


图 6

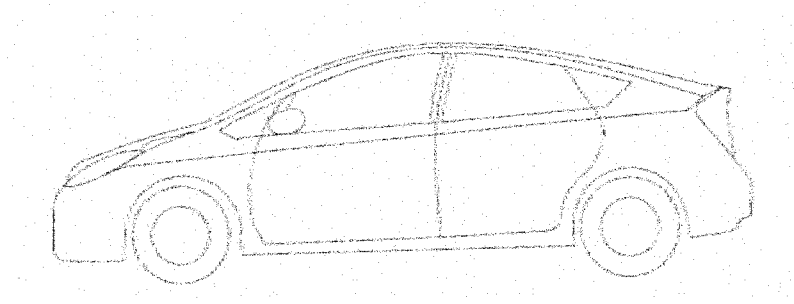


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/074786

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

VEN, CNABS, CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 正极, 阴极, 活性, 核, 包覆, 碳, SP2, SP3, Id, Ig, 石墨化, cathode, active, core, coat+, carbon, peak, intensity

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102468480 A (BEIJING GENERAL RESEARCH INSTITUTE FOR NONFERROUS METALS) 23 May 2012 (2012-05-23) description, paragraphs 11-47, and figure 3	1-25
X	CN 109148836 A (ZHONGTIAN XINXING MATERIAL CO., LTD.) 04 January 2019 (2019-01-04) description, paragraphs 4-60, and figures 3-4	1-25
X	CN 110854360 A (SUMITOMO OSAKA CEMENT CO., LTD.) 28 February 2020 (2020-02-28) description, paragraphs 15-114	1-25
A	CN 102347476 A (NINGBO INSTITUTE OF MATERIAL TECHNOLOGY AND ENGINEERING, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 08 February 2012 (2012-02-08) entire document	1-25



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

14 August 2023

Date of mailing of the international search report

22 August 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/CN2023/074786

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102468480	A	23 May 2012	None			
CN	109148836	A	04 January 2019	CN	109148836	B	04 January 2022
CN	110854360	A	28 February 2020	CA	3034495	A1	21 February 2020
				CA	3034495	C	13 July 2021
				US	2020067093	A1	27 February 2020
				JP	6627932	B1	08 January 2020
				JP	2020030920	A	27 February 2020
				EP	3614466	A1	26 February 2020
				EP	3614466	B1	31 March 2021
				KR	20200021864	A	02 March 2020
				KR	102192074	B1	16 December 2020
				CN	110854360	B	11 June 2021
CN	102347476	A	08 February 2012	CN	102347476	B	04 June 2014

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/074786

A. 主题的分类 H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) IPC: H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) VEN, CNABS, CNTXT, ENTXT, ENTXTC, DWPI, CNKI: 正极, 阴极, 活性, 核, 包覆, 碳, SP2, SP3, Id, Ig, 石墨化, cathode, active, core, coat+, carbon, peak, intensity		
C. 相关文件		
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 102468480 A (北京有色金属研究总院) 2012年5月23日 (2012 - 05 - 23) 说明书第11-47段, 图3	1-25
X	CN 109148836 A (中天新兴材料有限公司) 2019年1月4日 (2019 - 01 - 04) 说明书第4-60段, 图3-4	1-25
X	CN 110854360 A (住友大阪水泥股份有限公司) 2020年2月28日 (2020 - 02 - 28) 说明书第15-114段	1-25
A	CN 102347476 A (中国科学院宁波材料技术与工程研究所) 2012年2月8日 (2012 - 02 - 08) 全文	1-25
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。		
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件		
国际检索实际完成的日期 2023年8月14日		国际检索报告邮寄日期 2023年8月22日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 李发喜 电话号码 (+86) 010-53961280

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/074786

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	102468480	A	2012年5月23日	无	
CN	109148836	A	2019年1月4日	CN	109148836 B 2022年1月4日
CN	110854360	A	2020年2月28日	CA	3034495 A1 2020年2月21日
				CA	3034495 C 2021年7月13日
				US	2020067093 A1 2020年2月27日
				JP	6627932 B1 2020年1月8日
				JP	2020030920 A 2020年2月27日
				EP	3614466 A1 2020年2月26日
				EP	3614466 B1 2021年3月31日
				KR	20200021864 A 2020年3月2日
				KR	102192074 B1 2020年12月16日
				CN	110854360 B 2021年6月11日
CN	102347476	A	2012年2月8日	CN	102347476 B 2014年6月4日