

(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
2023 年 4 月 27 日 (27.04.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/066386 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/136* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/126778

(22) 国际申请日: 2022 年 10 月 21 日 (21.10.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
PCT/CN2021/125898
2021 年 10 月 22 日 (22.10.2021) CN
PCT/CN2021/130350
2021 年 11 月 12 日 (12.11.2021) CN
PCT/CN2021/140462
2021 年 12 月 22 日 (22.12.2021) CN

(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)。 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)。 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)。 邓斌(DENG, Bin); 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)。 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)。 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)。 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)。

(74) 代理人: 中国贸促会专利商标事务所有限公司(CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市复兴门内大街 158 号远洋大厦 F10 层, Beijing 100031 (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,

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE POLE PIECE, SECONDARY BATTERY, BATTERY MODULE, BATTERY PACK, AND POWER-CONSUMING DEVICE

(54) 发明名称: 正极活性材料及制备方法、正极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置

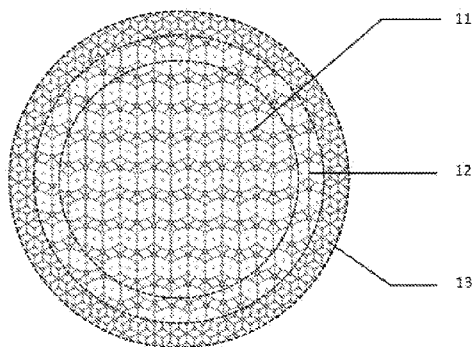


图 1

(57) **Abstract:** The present application provides a positive electrode active material, comprising $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$, wherein A comprises one or more selected from a group IA, a group IIA, a group IIIA, a group IIB, a group VB, and a group VIB; B comprises one or more selected from the group IA, the group IIA, the group IIIA, a group IVA, a group VA, the group IIB, a group IVB, the group VB, the group VIB, and a group VIII; C comprises one or more selected from the group IIIA, the group IVA, the group VA, and a group VIA; D comprises one or more selected from the group VIA and a group VIIA; a is selected from 0.85 to 1.15; x is selected from 0 to 0.1; y is selected from 0.001 to 0.999; z is selected from 0 to 0.5; and n is selected from 0 to 0.5. The present application further provides a preparation method for the positive electrode active material, a positive electrode pole piece, a secondary battery, a battery module, a battery pack, and a power-consuming device. According to the positive electrode active material of the present application, the rate capability is improved, the dissolution of Mn and a doped element at the position of Mn is reduced, and the cycle performance and the high-temperature stability of the secondary battery are remarkably improved.



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, 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))。

(57) 摘要: 本申请提供了一种正极活性材料, 包括 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$, A 包括选自 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IIB 族、VB 族和 VIB 族中一种或多种; B 包括选自 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IVA 族、VA 族、IIB 族、IVB 族、VB 族、VIB 族和 VIII 族中一种或多种; C 包括选自 IIIA 族、IVA 族、VA 族和 VIA 族中一种或多种; D 包括选自 VIA 族和 VIIA 族中一种或多种; a 选自 0.85 至 1.15; x 选自 0 至 0.1; y 选自 0.001 至 0.999; z 选自 0 至 0.5; n 选自 0 至 0.5。本申请还提供了该正极活性材料的制备方法、正极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置。本申请正极活性材料改善了倍率性能, 减少了 Mn 与 Mn 位掺杂元素溶出, 显著改善了二次电池的循环性能和高温稳定性。

正极活性材料及制备方法、正极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置

技术领域

本申请涉及锂电池技术领域，尤其涉及一种正极活性材料及其制备方法、包含该正极活性材料的正极极片、二次电池、电池模块、电池包及用电装置。

背景技术

随着新能源领域的快速发展，锂离子电池凭借其优良的电化学性能、无记忆效应、环境污染小等优势广泛应用于各类大型动力装置、储能系统以及各类消费类产品中，尤其广泛应用于纯电动汽车、混合动力汽车等新能源汽车领域。其中，磷酸锰锂正极活性材料具有工作电压高、原料来源广泛和对环境污染小等优点，被认为是有望取代磷酸铁锂而成为动力锂离子电池的正极活性材料。

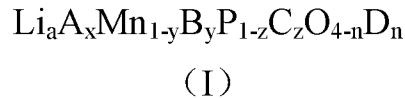
然而，在现有技术中，采用磷酸锰锂正极活性材料的二次电池的循环性能、高温存储性能和安全性能一直无法得到综合提升，这极大地限制了磷酸锰锂电池更大范围的应用。因此，业界尚期待设计出一款兼具较高的克容量、良好的循环性能和安全性能的磷酸锰锂正极活性材料。

发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于，提供一种正极活性材料、正极活性材料的制备方法、正极极片、二次电池、电池模块、电池包和用电装置，以解决现有的磷酸锰锂正极活性材料在充放电过程中容易产生 Li/Mn 反位缺陷，锰溶出较严重的问题，从而解决二次电池的容量低、安全性能和循环性能差等问题。

为了达到上述目的，本申请第一方面提供了一种正极活性材料，包

括式 (I) 所示的化合物,



其中,

5 A 包括选自 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IIB 族、VB 族和 VIB 族中的一种或多种元素;

B 包括选自 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IVA 族、VA 族、IIB 族、IVB 族、VB 族、VIB 族和 VIII 族中的一种或多种元素;

C 包括选自 IIIA 族、IVA 族、VA 族和 VIA 族中的一种或多种元素;

10 D 包括选自 VIA 族和 VIIA 族中的一种或多种元素;

a 选自 0.85 至 1.15 的范围;

x 选自 0 至 0.1 的范围;

y 选自 0.001 至 0.999 的范围;

z 选自 0 至 0.5 的范围;

15 n 选自 0 至 0.5 的范围。

由此, 本申请通过在化合物 LiMnPO_4 的 Mn 位并可选地在 Li 位、P 位和/或 O 位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 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出, 获得显著改善的循环性能和/或高温稳定性, 并且材料的克容量和压实密度也得到提高。

20 在任意实施方式中, A 包括选自 Rb、Cs、Be、Ca、Sr、Ba、Ga、In、Cd、V、Ta、Cr、Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素, 可选为包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素; 和/或,

B 包括选自 Rb、Cs、Be、Ca、Sr、Ba、In、Pb、Bi、Cd、Hf、Ta、
25 Cr、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、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, 可选为包括选自 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; 和/或,

C 包括选自 B (硼)、S、Si 和 N 中的一种或多种元素; 和/或,

30 D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素。

由此，能够进一步改善二次电池的倍率性能、克容量、压实密度、循环性能和/或高温性能，进一步减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出。

在任意实施方式中，A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的任一种元素，可选为选自 Mg 和 Nb 中的任一种元素；和/或，

5 B 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，可选为选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的至少两种元素，更可选为选自 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的至少两种元素，进一步可选为选自 Fe、Ti、V、Co 和 Mg 中的至少两种元素，更进一步可选为 Fe 与选自 Ti、V、Co 和 Mg 中的一种以上元素；和/或，

10 C 包括选自 B（硼）、S、Si 和 N 中的任一种元素，可选为 S；和/或，

D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的任一种元素，可选为 F。

15 由此，能进一步改善二次电池的倍率性能，进一步减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，提高二次电池的循环性能和/或高温性能，并且进一步提升材料的克容量和压实密度。

在任意实施方式中，a 选自 0.9 至 1.1 的范围，可选地选自 0.97 至 1.01 的范围；和/或，

x 选自 0.001 至 0.005 的范围；和/或，

20 y 选自 0.001 至 0.5 的范围，可选地选自 0.01 至 0.5 的范围，可选地选自 0.25 至 0.5 的范围；和/或，

z 选自 0.001 至 0.5 的范围，可选地选自 0.001 至 0.1 的范围，更可选地选自 0.001 至 0.005 的范围；和/或，

n 选自 0 至 0.1 的范围，可选地选自 0.001 至 0.005 的范围。

25 由此，能够进一步提升材料的克容量，进一步提高二次电池的倍率性能和/或动力学性能，进一步改善电池的循环性能和/或高温性能。

在任意实施方式中，x 为 0，z 选自 0.001 至 0.5 的范围，且 n 选自 0.001 至 0.1 的范围；或，

30 x 选自 0.001 至 0.1 的范围，z 为 0，且 n 选自 0.001 至 0.1 的范围；或，

x 选自 0.001 至 0.1 的范围, z 选自 0.001 至 0.5 的范围, n 为 0; 或,

x 为 0, z 为 0, 且 n 选自 0.001 至 0.1 的范围; 或,

x 为 0, z 选自 0.001 至 0.5 的范围, 且 n 为 0; 或,

x 选自 0.001 至 0.1 的范围, z 选自 0.001 至 0.5 的范围, 且 n 选自
5 0.001 至 0.1 的范围。

由此, 本申请通过在化合物 LiMnPO_4 的 Mn 位并可选择地在 Li 位、
P 位和/或 O 位以特定量掺杂特定的元素, 尤其是在 LiMnPO_4 的 Mn 位和
P 位或者是在 LiMnPO_4 的 Li 位、Mn 位、P 位和 O 位以特定量掺杂特定
元素, 能够明显改善倍率性能, 显著减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出,
10 显著改善循环性能和/或高温稳定性, 明显提高材料的克容量和压实密度。

在任意实施方式中, y: z 选自 0.002 至 999 的范围, 可选为选自 0.025
至 999 的范围, 更可选为选自 0.2 至 600 的范围。由此, 能够减少材料
的缺陷, 提高材料框架结构的完整性, 从而有效提升材料的结构稳定性,
进而提升二次电池的循环稳定性。

在任意实施方式中, z: n 选自 0.002 至 500 的范围, 可选为选自 0.2
至 100 的范围, 更可选为选自 0.2 至 50 的范围。由此, 能够进一步减少
材料的缺陷, 进一步提高材料框架结构的完整性, 有效提升材料的结构
稳定性, 提升二次电池的循环稳定性。

在任意的实施方式中,

A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种
元素;

B 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge
中的一种或多种元素;

C 包括选自 B (硼)、S、Si 和 N 中的一种或多种元素;

D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素;

a 选自 0.9 至 1.1 的范围, x 选自 0.001 至 0.1 的范围, y 选自 0.001
至 0.5 的范围, z 选自 0.001 至 0.1 的范围, n 选自 0.001 至 0.1 的范围。

由此, 本申请通过在化合物 LiMnPO_4 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/
30

或高温稳定性，并且材料的克容量和压实密度也可以得到提高。

在任意的实施方式中，

B 包括选自 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、可选地为选自 Zn、Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种元素；

C 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素；

a 选自 0.9 至 1.1 的范围，x 为 0，y 选自 0.001 至 0.5 的范围，z 选自 0.001 至 0.1 的范围，n 为 0。

由此，本申请通过在化合物 LiMnPO_4 的 Mn 位和 P 位同时以特定量掺杂特定的元素，能改善的倍率性能，减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，改善的循环性能和/或高温稳定性，提高材料的克容量和压实密度。

在任意的实施方式中，正极活性材料包括内核及包覆内核的壳，内核包括上述的式 I 所示的化合物；

壳包括一个或多个包覆层；包覆层具有离子电导性或电子电导性。

本申请通过在化合物 LiMnPO_4 的 Mn 位并可选地在 Li 位、P 位和/或 O 位以特定量掺杂特定的元素得到掺杂的磷酸锰锂内核，并在内核表面设置具有离子电导性或电子电导性的包覆层，提供了一种新型的具有核-壳结构的正极活性材料，将正极活性材料应用于二次电池中，能够显著改善二次电池的高温循环性能、循环稳定性和高温储存性能。

在任意的实施方式中，壳包括一个包覆层；

可选地，包覆层包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种。

由此，本申请采用上述材料可获得具有离子电导性或电子电导性的包覆层，从而改善二次电池的高温循环性能、循环稳定性和高温储存性能。

在任意的实施方式中，壳包括包覆内核的第一包覆层以及包覆第一包覆层的第二包覆层；

可选地，第一包覆层和第二包覆层各自独立地包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种。

由此，本申请采用上述材料作为包覆层的材料，并设置两层包覆层

能够进一步改善二次电池的高温循环性能、循环稳定性和高温储存性能。

在任意的实施方式中，第一包覆层包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、氧化物和硼化物中的一种或多种，第二包覆层包括选自碳和掺杂碳中的一种或多种。

5 由此，本申请采用特定材料的第一包覆层和特定材料的第二包覆层，能够进一步改善倍率性能，进一步减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，从而改善二次电池的循环性能和/或高温稳定性。

在任意的实施方式中，壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆层；

10 可选地，第一包覆层、第二包覆层和第三包覆层各自独立地包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种。

由此，本申请采用上述材料作为包覆层的材料，并设置三层包覆层可进一步减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，进一步改善二次电池的高温循环性能、循环稳定性和高温储存性能。

在任意的实施方式中，第一包覆层包括焦磷酸盐，第二包覆层包括选自磷酸盐、氧化物和硼化物中的一种或多种，第三包覆层包括选自碳和掺杂碳中的一种或多种。

20 由此，本申请采用特定材料的第一包覆层、特定材料的第二包覆层以及特定材料的第三包覆层，进一步改善了倍率性能，进一步减少了 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，从而改善了二次电池的循环性能和/或高温稳定性，并且进一步提高了材料的克容量和压实密度。

在任意的实施方式中，所述的一个或多个包覆层各自独立地包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种。

在任意的实施方式中，焦磷酸盐为 $M_b(P_2O_7)_c$ ；和/或，

磷酸盐为 $X_m(PO_4)_q$ ；和/或，

掺杂碳中的掺杂元素包括选自 IIIA 族、VA 族、VIA 族和 VIIA 族中的一种或多种；和/或，

30 氧化物为 M'_dO_e ；和/或，

硼化物为 Z_vB_w ；和/或，

聚合物包括选自多糖及其衍生物、聚硅氧烷中的一种或多种；

其中，

M、X 和 Z 各自独立地包括选自 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IB 族、IIB 族、IVB 族、VB 族、VIIB 族和 VIII 族中的一种或多种元素；b 选自 1 至 4 的范围，c 选自 1 至 6 的范围；m 选自 1 至 2 的范围，q 选自 1 至 4 的范围；M' 包括选自碱金属、碱土金属、过渡金属、第 IIIA 族元素、第 IVA 族元素、镧系元素和 Sb 中的一种或多种元素，d 大于 0 且小于或等于 2，e 大于 0 且小于或等于 5；v 选自 1 至 7 的范围，w 选自 1 至 2 的范围。

由此，本申请通过采用上述材料作为包覆层，能够进一步减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，进一步提高材料的克容量和压实密度，进一步改善二次电池的倍率性能、高温循环性能和高温储存性能。

在任意的实施方式中，M、X 和 Z 各自独立地包括选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种元素；和/或，

掺杂碳中的掺杂元素包括选自氮、磷、硫、硼和氟中的一种或多种；和/或，

M' 包括选自 Li、Be、B、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、W、La 和 Ce 中的一种或多种元素，可选为包括选自 Mg、Al、Si、Zn、Zr 和 Sn 中的一种或多种元素；和/或，

聚硅氧烷选自线状结构的聚硅氧烷和环状结构的聚硅氧烷中的一种或多种；和/或，

多糖选自植物多糖和海洋多糖中的一种或多种。

由此，本申请通过采用上述特定的材料作为包覆层，能够进一步减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，进一步改善二次电池的高温循环性能和高温储存性能。

在任意的实施方式中，正极活性材料包括内核及包覆内核的壳，

内核包括 $Li_aMn_{1-y}B_yP_{1-z}C_zO_4$ ，其中，a 选自 0.9 至 1.1 的范围，y 选自 0.001 至 0.5 的范围，z 选自 0.001 至 0.1 的范围，B 包括选自 Ti、V、

Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb、Zn 和 Ge 中的一种或多种元素，C 包括选自 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；

壳包括包覆内核的第一包覆层以及包覆第一包覆层的第二包覆层，

其中，第一包覆层包括焦磷酸盐 MP_2O_7 和磷酸盐 XPO_4 ，其中 M 和 X 各自独立地选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种；

第二包覆层包含碳。

由此，本申请的正极活性材料能够提高二次电池的克容量、循环性能和安全性能。虽然机理尚不清楚，但推测是本申请的磷酸锰锂正极活性材料为核-壳结构，其中通过对磷酸锰锂内核的锰位和磷位分别掺杂元素，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，提高二次电池的倍率性能；通过对内核包覆包括焦磷酸盐和磷酸盐的第一包覆层，能够进一步增大锰的迁移阻力，减少其溶出，并减少表面杂锂含量、减少内核与电解液的接触，从而减少界面副反应、减少产气，提高二次电池的高温存储性能、循环性能和安全性能；通过进一步包覆作为第二包覆层的含碳层，能够进一步提升二次电池的安全性能和动力学性能。

在任意的实施方式中，正极活性材料包括内核及包覆内核的壳，

内核包括 $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_4$ ，其中，a 选自 0.9 至 1.1 的范围，y 选自 0.001 至 0.5 的范围，z 选自 0.001 至 0.1 的范围，B 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，C 包括选自 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；

壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆层，其中，

第一包覆层包括焦磷酸盐 $\text{Li}_f\text{QP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{Q}_g(\text{P}_2\text{O}_7)_h$ ，其中， $0 \leq f \leq 2$ ， $1 \leq g \leq 4$ ， $1 \leq h \leq 6$ ，焦磷酸盐 $\text{Li}_f\text{QP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{Q}_g(\text{P}_2\text{O}_7)_h$ 中的 Q 各自独立地为选自 Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种元素；

第二包覆层包括晶态磷酸盐 XPO_4 ，其中，X 为选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种元素；

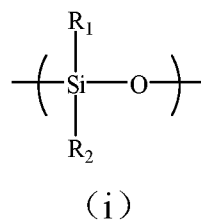
第三包覆层包含碳。

本申请通过在磷酸锰锂的锰位掺杂元素并在磷位掺杂元素得到掺杂的磷酸锰锂内核并在内核表面依次进行三层包覆，提供了一种新型的具有核-壳结构的磷酸锰锂正极活性材料，将正极活性材料应用于二次电池中，能够显著改善二次电池的高温循环性能、循环稳定性和高温储存性能。

在任意的实施方式中，壳中与内核距离最远的一个或多个包覆层各自独立地包括选自聚硅氧烷、多糖及多糖衍生物中的一种或多种。

由此，能够提高包覆的均匀性，能有效阻隔高电压带来的界面副反应，从而提升材料的高温循环性能和高温存储性能；并且，包覆层具有良好的电子电导率和离子电导率，有助于材料克容量的提升，同时减少了电芯的产热。

在任意的实施方式中，聚硅氧烷包含式 (i) 所示的结构单元，



其中， R_1 和 R_2 独立地选自 H、-COOH、-OH、-SH、-CN、-SCN、氨基、磷酸酯基、羧酸酯基、酰胺基、醛基、磺酰基、聚醚链段、C1~C20 脂肪烃基、C1~C20 卤代脂肪烃基、C1~C20 杂脂肪烃基、C1~C20 卤代杂脂肪烃基、C6~C20 芳香烃基、C6~C20 卤代芳香烃基、C2~C20 杂芳香烃基和 C2~C20 卤代杂芳香烃基；

可选地， R_1 和 R_2 独立地选自 H、氨基、磷酸酯基、聚醚链段、C1~C8 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯基和 C2~C8 卤代烯基。

在任意的实施方式中，聚硅氧烷还包含封端基，封端基包括以下官能团组成的组中的至少一种：聚醚、C1~C8 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯基、C2~C8 卤代烯基、C6~C20 芳

香烃基、C1~C8 烷氧基、C2~C8 环氧基、羟基、C1~C8 羟基烷基、氨基、C1~C8 氨基烷基、羧基、C1~C8 羧基烷基。

在任意的实施方式中，聚硅氧烷包括选自聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚甲基乙基硅氧烷、聚甲基乙烯基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷、聚甲基氢硅氧烷、羧基功能化聚硅氧烷、端环氧基聚硅氧烷、甲氧基封端聚二甲基硅氧烷、羟丙基封端的聚二甲基硅氧烷、聚甲基氯丙基硅氧烷、端羟基聚二甲基硅氧烷、聚甲基三氟丙基硅氧烷、全氟辛基甲基聚硅氧烷、氨基乙基氨基丙基聚二甲基硅氧烷、端基聚醚聚二甲基硅氧烷、侧链氨基丙基聚硅氧烷、氨基丙基封端聚二甲基硅氧烷、侧链磷酸酯接枝聚二甲基硅氧烷、侧链聚醚接枝聚二甲基硅氧烷、1,3,5,7-八甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四氢-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、环五聚二甲基硅氧烷、2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷、2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷、环状聚甲基乙烯基硅氧烷、十六甲基环八硅氧烷、十四甲基环七硅氧烷、环状聚二甲基硅氧烷中的一种或多种。

在任意的实施方式中，聚硅氧烷、多糖和多糖衍生物的平均分子量各自独立地在 300000 以下，可选为 10000 至 200000，更可选为 20000 至 120000，进一步可选为 400 至 80000。

在任意的实施方式中，聚硅氧烷中极性官能团的质量百分含量为 α ， $0 \leq \alpha < 50\%$ ，可选地， $5\% \leq \alpha \leq 30\%$ 。

在任意的实施方式中，多糖和多糖衍生物中的糖单元上连接的取代基各自独立地包括由以下官能团组成的组中的至少一种：-OH、-COOH 及其盐、-R-OH、-SO₃H 及其盐、-R-OH、-R-SO₃H 及其盐、硫酸酯基、烷氧基，其中，R 表示亚烷基，可选地表示 C1~C5 亚烷基；

可选地，多糖和多糖衍生物中的糖单元上连接的取代基各自独立地包括由以下官能团组成的组中的至少一种：-OH、-COOH、-COOLi、-COONa、-COOK、-SO₃H、-SO₃Li、-SO₃Na、-SO₃K、-CH₂-SO₃H、-CH₂-SO₃Li、-CH₂-SO₃Na、-CH₂-SO₃K、甲氧基、乙氧基。

在任意的实施方式中，多糖包括选自果胶、羧甲基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、纤维素醚、羧甲基壳聚糖、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、羧丙基甲基纤维素、瓜耳胶、田菁胶、阿拉伯胶、海藻酸锂、海藻酸钠、海

藻酸钾、褐藻糖胶、琼脂、卡拉胶、角叉胶、黄原胶和葫芦巴胶中的一种或多种。

在任意的实施方式中，多糖和多糖衍生物中的糖单元上连接的取代基的质量百分含量各自独立地为 20%至 85%，可选地为 30%至 78%。

5 在任意的实施方式中，内核的材料与壳的材料之间的晶格失配度小于 10%。由此，能够使内核与壳（或包覆层）之间的接触良好，以防止壳（或包覆层）的脱落。

在任意的实施方式中，基于正极活性材料的重量计，

10 锰元素含量在 10 重量%-35 重量%范围内，可选在 13.3 重量%-33.2 重量%范围内，更可选在 15 重量%-30 重量%范围内，进一步可选在 17 重量%-20 重量%范围内；和/或，

磷元素的含量在 12 重量%-25 重量%范围内，可选在 15 重量%-20 重量%范围内，更可选在 16.8 重量%-19.5 重量%范围内；和/或，

15 锰元素和磷元素的重量比范围为 0.71-1.85，可选为 0.90-1.25，更可选为 0.95-1.20。

本申请锰元素的含量在上述范围内，能够有效减少材料结构稳定性变差、密度下降等问题，从而提升二次电池的循环、存储和压实密度等性能；且能够减少电压平台过低的问题，从而提升二次电池的能量密度。

20 在任意的实施方式中，正极活性材料的表面包覆有碳和掺杂碳中的一种或多种；可选地，正极活性材料的表面包覆有碳。由此，可以改善正极活性材料的导电性。

在任意的实施方式中，掺杂碳中的掺杂元素包括选自氮、磷、硫、硼和氟中的一种或多种。便于对掺杂碳层的性能控制。

在任意的实施方式中，在内核中，

25 (1-y):y 在 0.1-999 范围内，可选为在 0.1-10 范围内或者在 0.67-999 范围内，更可选为在 1 至 10 范围内，进一步可选为在 1 至 4 范围内，更进一步可选为在 1.5 至 3 范围内；和/或，

a:x 在 1 至 1200 范围内，可选为在 9 至 1100 范围内，更可选为在 190-998 范围内。

30 由此，正极活性材料的能量密度和循环性能可进一步提升。

在任意的实施方式中，在内核中， z 与 $1-z$ 的比值为 1: 9 至 1: 999，可选为 1: 499 至 1: 249。由此，进一步提升二次电池的循环性能和倍率性能。

在任意的实施方式中，壳的包覆量为 0.1%至 6%，基于内核的重量计。本申请包覆层的包覆量优选在上述范围内，能够对内核进行充分包覆，并同时在不牺牲正极活性材料克容量的前提下，进一步改善二次电池的动力学性能和安全性能。

在任意的实施方式中，第一包覆层的包覆量大于 0 重量%且小于等于 7 重量%，可选为大于 0 且小于或等于 6 重量%，更可选为大于 0 且小于或等于 5.5 重量%或者为 4-5.6 重量%，进一步可选为大于 0 且小于或等于 2 重量%，基于内核的重量计；和/或，

第二包覆层的包覆量为大于 0 重量%且小于等于 6 重量%，可选为大于 0 且小于或等于 5.5 重量%，更可选为 2-4 重量%或者 3-5 重量%，基于内核的重量计；和/或，

第三包覆层的包覆量为大于 0 且小于或等于 6 重量%，可选为大于 0 且小于或等于 5.5 重量%，更可选为大于 0 且小于或等于 2 重量%，基于内核的重量计。

在任意的实施方式中，壳还包括包覆第三包覆层的第四包覆层和包覆第四包覆层的第五包覆层；其中，

第四包覆层和第五包覆层的包覆量各自独立地为 0.01 重量%至 10 重量%，可选为 0.05 重量%至 10 重量%，更可选为 0.1 重量%至 5 重量%，进一步为 0.1 重量%至 2 重量%，基于内核的重量计。

本申请的具有核-壳结构的正极活性材料中，各层包覆层的包覆量优选在上述范围内，由此能够对内核进行充分包覆，并同时在不牺牲正极活性材料克容量的前提下，进一步改善二次电池的动力学性能和安全性能。

在任意的实施方式中，壳位于内核 40%至 90%的表面，可选地为 60%至 80%的表面。由此能够对内核进行充分包覆，从而改善二次电池的动力学性能和安全性能。

在任意的实施方式中，壳的厚度为 1-15 nm。

在任意的实施方式中，第一包覆层的厚度为 1-10 nm、可选为 2-10 nm；和/或，

第二包覆层的厚度为 2-25nm、可选为 2-15 nm、更可选为 3-15 nm；和/或，

5 第三包覆层的厚度为 2-25 nm、可选为 5-25 nm。

本申请中，第一包覆层具有上述厚度范围，能够进一步减少对材料的动力学性能的不利影响，且能够减少不能有效阻碍过渡金属离子迁移的问题。

10 第二包覆层具有上述厚度范围，使得第二包覆层的表面结构稳定，与电解液的副反应小，因此能够有效减轻界面副反应，从而提升二次电池的高温性能。

第三包覆层具有上述厚度范围，能够提升材料的电导性能并且改善使用正极活性材料制备的电池极片的压实密度性能。

15 在任意的实施方式中，所述的一个或多个包覆层各自独立地包括选自焦磷酸盐、磷酸盐和氧化物中的一种或多种，并且，选自焦磷酸盐、磷酸盐和氧化物中的一种或多种为晶态；

可选地，焦磷酸盐、磷酸盐和氧化物的结晶度各自独立地为 10%至 100%，更可选为 50%至 100%。

20 本文中，晶态意指结晶度在 50%以上，即 50%-100%。结晶度小于 50%的称为玻璃态。本申请的晶态焦磷酸盐和晶态磷酸盐的结晶度为 50%至 100%。

25 具备一定结晶度的焦磷酸盐和磷酸盐不但有利于充分发挥焦磷酸盐包覆层阻碍锰溶出和磷酸盐包覆层优异的导锂离子的能力、减少界面副反应的功能，而且能够使得焦磷酸盐包覆层和磷酸盐包覆层能够更好的进行晶格匹配，从而能够实现包覆层和包覆层之间紧密的结合。

30 在任意的实施方式中，壳中，焦磷酸盐和磷酸盐的重量比以及焦磷酸盐与氧化物的重量比各自独立地为 1:3 至 3:1，可选为 1:3 至 1:1。由此，通过焦磷酸盐和磷酸盐在合适的重量比范围或者焦磷酸盐与氧化物在合适的重量比范围，既可有效阻碍锰溶出，又可有效减少表面杂锂含量，减少界面副反应，从而提高二次电池的高温存储性能、安全性能和

循环性能。

在任意的实施方式中，所述一个或多个包覆层各自独立地包括碳，并且，碳为 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的混合物，可选地，碳中，SP2 形态碳与 SP3 形态碳的摩尔比为在 0.07-13 范围内的任意数值，更可选为在 0.1-10 范围内的任意数值，进一步可选为在 2.0-3.0 范围内的任意数值。

本申请通过将 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的摩尔比限制在上述范围内，提升了二次电池的综合性能。

在任意的实施方式中，所述的一个或多个包覆层各自独立地包括掺杂碳，并且，在掺杂碳中，掺杂元素的质量含量在 30%以下；可选地，掺杂碳中，掺杂元素的质量含量在 20%以下。在上述含量范围内的掺杂元素，既可以充分改善纯碳层的导电性，又有效避免了因掺杂元素掺入过多导致表面活性过强，从而有效控制了包覆层掺杂过量导致的界面副反应。

在任意的实施方式中，所述的一个或多个包覆层各自独立地包括掺杂碳，在掺杂碳中，

掺杂元素为氮元素和/或硫元素，掺杂碳中掺杂元素的质量含量为 1%~15%；或者，

掺杂元素为磷元素、硼元素和/或氟元素，掺杂碳中掺杂元素的质量含量为 0.5%~5%；

可选地，掺杂元素为氮、磷、硫、硼或氟。

由于氮原子和硫原子与碳原子原子半径更相近，不易破坏碳骨架，因此，氮原子、硫原子的掺杂量在上述相对宽泛的范围内时，既可以充分发挥掺杂碳层的导电性，又可以促进锂离子传输和锂离子去溶剂化能力。

由于磷原子、硼原子和/或氟原子与碳原子的原子半径有差别，过多掺杂易破坏碳骨架，因此，磷原子、硼原子和/或氟原子的掺杂量在上述相对较小的范围内时，既可以充分发挥掺杂碳层的导电性，又可以促进锂离子传输和锂离子去溶剂化能力。

在任意的实施方式中，所述的一个或多个包覆层各自独立地包括焦磷酸盐，焦磷酸盐的晶面间距范围为 0.293-0.470 nm、可选为 0.297-0.462 nm 或 0.293-0.326nm、更可选为 0.300-0.310nm，晶向(111)的夹角范围为 18.00°-32.57°、可选为 18.00°-32.00°或者 26.41°-32.57°、更可选为 19.211°-30.846°、进一步可选为 29.00°-30.00°；和/或，

一个或多个包覆层各自独立地包括磷酸盐，磷酸盐的晶面间距范围为 0.244-0.425 nm、可选为 0.345-0.358nm，晶向(111)的夹角范围为 20.00°-37.00°、可选为 24.25°-26.45°；

可选地，第一包覆层或第二包覆层包含磷酸盐。

本申请的正极活性材料中的第一包覆层和第二包覆层均使用晶态物质，它们的晶面间距和夹角范围在上述范围内。由此，能够有效减少包覆层中的杂质相，从而提升材料的克容量，循环性能和倍率性能。

在任意的实施方式中，正极活性材料在完全脱嵌锂前后的晶格变化率为 50%以下，可选为 9.8%以下，更可选为 8.1%以下，进一步可选为 7.5%以下，更进一步可选为 6%以下，更进一步可选为 4%以下，更进一步可选为 3.8%以下，更进一步可选为 2.0-3.8%。

因此使用正极活性材料能够改善二次电池的克容量和倍率性能。

在任意的实施方式中，正极活性材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度为 5.3%以下，可选为 5.1%以下，更可选为 4%以下，进一步可选为 2.2%以下，更进一步可选为 2%以下，更进一步可选为 1.5%-2.2%或 0.5%以下。

通过 Li/Mn 反位缺陷浓度在上述范围内，能够避免 Mn^{2+} 阻碍 Li^+ 的传输，同时提升正极活性材料的克容量和倍率性能。

在任意的实施方式中，正极活性材料在 3T 下的压实密度为 1.89 g/cm³以上，可选为 1.95g/cm³以上，更可选为 1.98 g/cm³以上，进一步可选为 2.0 g/cm³以上，更进一步可选为 2.2 g/cm³以上，更进一步可选地为 2.2 g/cm³以上且 2.8 g/cm³以下或者 2.2 g/cm³以上且 2.65 g/cm³以下。

由此，提高压实密度，则单位体积活性材料的重量增大，越有利于提高二次电池的体积能量密度。

在任意的实施方式中，正极活性材料的表面氧价态为-1.55 以下，可选为-1.82 以下，更可选为-1.88 以下，进一步可选为-1.90 以下或者-1.98

至-1.88，更进一步可选为-1.98至-1.89，更进一步可选为-1.98至-1.90。

由此，通过如上将正极活性材料的表面氧价态限定在上述范围内，能够减轻正极材料与电解液的界面副反应，从而改善电芯的循环，高温存储产气等性能。

5 本申请的第二方面还提供一种制备正极活性材料的方法，其包括如下步骤：

将锰源与元素 B 的源反应，得到掺杂了元素 B 的锰盐；

将锂源、磷源、可选的元素 A 的源、可选的元素 C 的源、可选的元素 D 的源与的掺杂了元素 B 的锰盐混合，干燥，烧结，得到内核 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ ；其中，A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如本申请
10 第一方面中。

由此，本申请通过在化合物 LiMnPO_4 的 Mn 位并可选地在 Li 位、P 位和/或 O 位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
15 性能和/或高温稳定性，并且材料的克容量和压实密度也可以得到提高。

在任意的实施方式中，方法具体包括以下的步骤：

将锰源、元素 B 的源和酸在溶剂中混合并搅拌，生成掺杂元素 B 的锰盐的悬浊液，将悬浊液过滤并烘干滤饼，得到掺杂了元素 B 的锰盐；

将锂源、磷源、可选的元素 A 的源、可选的元素 C 的源和可选的元素 D 的源、溶剂和的掺杂了元素 B 的锰盐加入反应容器中研磨并混合，
20 得到浆料；

将获得的浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，得到颗粒；

将获得的颗粒进行烧结，得到内核 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ ；其中，A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如本申请第一方面中。

25 在任意的实施方式中，制备浆料的步骤中，将锂源、磷源、可选的元素 A 的源、可选的元素 C 的源、可选的元素 D 的源、碳源、碳层掺杂元素的源、溶剂和的掺杂了元素 B 的锰盐加入反应容器中研磨并混合，得到浆料；其它步骤与上述相同；得到正极活性材料；

正极活性材料包括内核和包覆内核的壳，内核包括 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 。

$zC_zO_{4-n}D_n$, 壳包含掺杂碳, 掺杂碳中的掺杂元素包括选自氮、磷、硫、硼和氟中的一种或多种; 其中, A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如本申请第一方面中。

在任意的实施方式中, 方法还包括以下的步骤:

- 5 将选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种的混合物通过干法包覆或湿法包覆在内核的表面进行包覆处理, 得到正极活性材料;

正极活性材料包括内核及包覆内核的壳, 内核为 $Li_aA_xMn_{1-y}B_yP_{1-z}C_zO_{4-n}D_n$, 壳包括一个或多个包覆层, 每个包覆层独立地包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种; 其中, A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如本申请第一方面中; 可选地, 聚合物包括选自聚硅氧烷、多糖及多糖衍生物中的一种或多种。

在任意的实施方式中, 方法还包括以下的步骤:

- 15 提供焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$ 粉末、包含磷酸盐 $X_m(PO_4)_q$ 和/或氧化物 M'_dO_e 的悬浊液, 其中, 悬浊液还包含碳的源和/或掺杂碳的源;

将内核、焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$ 粉末加入到悬浊液中并混合, 经烧结获得正极活性材料; 其中,

正极活性材料包括内核及包覆内核的壳, 壳包括包覆内核的第一包覆层以及包覆第一包覆层的第二包覆层, 内核包括 $Li_aA_xMn_{1-y}B_yP_{1-z}C_zO_{4-n}D_n$, 第一包覆层包括焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$ 及选自磷酸盐 $X_m(PO_4)_q$ 和氧化物 M'_dO_e 中的一种或多种, 第二包覆层包括选自碳和掺杂碳中的一种或多种, 可选地, 掺杂碳中的掺杂元素包括选自氮、磷、硫、硼和氟中的一种或多种, 其中, A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如本申请第一方面中, M、X、M'、b、c、d、e、m、q 的定义如本申请第一方面中。

- 25 在任意的实施方式中, 方法还包括以下的步骤:

提供焦磷酸盐 MP_2O_7 粉末、包含碳的源的磷酸盐 XPO_4 悬浊液;

将内核、焦磷酸盐 MP_2O_7 粉末加入到包含碳的源的 XPO_4 悬浊液中并混合, 经烧结获得正极活性材料; 其中,

正极活性材料包括内核及包覆内核的壳, 壳包括包覆内核的第一包覆层以及包覆第一包覆层的第二包覆层, 内核包括 $Li_aA_xMn_{1-y}B_yP_{1-z}C_zO_{4-n}D_n$

nD_n , 第一包覆层包括焦磷酸盐 MP_2O_7 和磷酸盐 XPO_4 , 第二包覆层包括碳, 其中, A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如本申请第一方面中, M 和 X 的定义如本申请第一方面中。

在任意的实施方式中, 方法还包括以下的步骤:

- 5 分别提供焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$ 悬浊液、包含选自磷酸盐 $X_m(PO_4)_q$ 、氧化物 M'_dO_e 和硼化物中的一种或多种的悬浊液以及包含碳的源和/或掺杂碳的源的悬浊液;

将内核与上述所有的悬浊液混合, 烧结, 得到正极活性材料; 其中, 正极活性材料包括内核及包覆内核的壳,

- 10 内核包括 $Li_aMn_{1-y}B_yP_{1-z}C_zO_4$, 壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆层, 第一包覆层包括焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$, 第二包覆层包括选自磷酸盐 $X_m(PO_4)_q$ 、氧化物 M'_dO_e 和硼化物中的一种或多种, 第三包覆层选自碳和掺杂碳中的一种或多种, 其中, A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如本申请第一方面中, M、X、M'、b、c、d、e、m、q 的定义如本申请第一方面中。

在任意的实施方式中, 方法还包括以下的步骤:

分别提供 $Li_fQP_2O_7$ 和/或 $Q_g(P_2O_7)_h$ 以及 XPO_4 悬浊液, 将内核加入到上述悬浊液中并混合, 经烧结获得正极活性材料; 其中,

- 20 正极活性材料包括内核及包覆内核的壳, 内核包括 $Li_aA_xMn_{1-y}B_yP_{1-z}C_zO_{4-n}D_n$, 壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆层, 第一包覆层包括焦磷酸盐 $Li_fQP_2O_7$ 和/或 $Q_g(P_2O_7)_h$, 第二包覆层包括磷酸盐 XPO_4 , 第三包覆层包括碳, 其中, A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如本申请第一方面中, Q、X、f、g 和 h 的定义如本申请第一方面中。

- 25 在任意的实施方式中, 方法还包括以下的步骤:

第一包覆步骤: 将元素 Q 的源、磷源和酸以及任选地锂源, 溶于溶剂中, 得到包含 $Li_fQP_2O_7$ 和/或 $Q_g(P_2O_7)_h$ 的第一包覆层悬浊液; 将内核与第一包覆层悬浊液充分混合, 干燥, 烧结, 得到第一包覆层包覆的材料;

第二包覆步骤:将元素 X 的源、磷源和酸溶于溶剂中,得到包含 XPO_4 的第二包覆层悬浊液;将第一包覆步骤中获得的第一包覆层包覆的材料与第二包覆层悬浊液充分混合,干燥,烧结,得到两层包覆层包覆的材料;

5 第三包覆步骤:将碳源溶于溶剂中,充分溶解得到第三包覆层溶液;然后将第二包覆步骤中获得的两层包覆层包覆的材料加入第三包覆层溶液中,混合均匀,干燥,然后烧结得到三层包覆层包覆的材料,即正极活性材料。

在任意的实施方式中,方法还包括以下的步骤:

10 分别提供焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$ 粉末、选自磷酸盐 $X_m(PO_4)_q$ 、氧化物 M'_dO_e 和硼化物中的一种或多种粉末以及碳源粉末和/或掺杂碳源粉末;将内核与上述所有的粉末混合并研磨,干燥,得到正极活性材料;其中,

正极活性材料包括内核及包覆内核的壳,

15 内核包括 $Li_aMn_{1-y}B_yP_{1-z}C_zO_4$,壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆层,第一包覆层包括焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$,第二包覆层包括选自磷酸盐 $X_m(PO_4)_q$ 、氧化物 M'_dO_e 和硼化物中的一种或多种,第三包覆层选自碳和掺杂碳中的一种或多种,其中,A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 以及 M、X、M'、b、
20 c、d、e、m、q 的定义如本申请第一方面中;

可选地,通过喷雾造粒干燥机进行干燥。

在任意的实施方式中,方法还包括如下步骤:

提供聚合物,聚合物包括选自聚硅氧烷、多糖及多糖衍生物中的一种或多种;

25 将正极活性材料与聚合物通过干法包覆或湿法包覆,得到的材料包括内核及包覆内核的壳;

壳中与内核距离最远的一个或多个包覆层各自独立地包括选自聚硅氧烷、多糖及多糖衍生物中的一种或多种。

在任意的实施方式中,元素 A 的源选自元素 A 的单质、氧化物、磷酸盐、草酸盐、碳酸盐、和硫酸盐中的至少一种;和/或,

30

元素 B 的源选自元素 B 的单质、氧化物、磷酸盐、草酸盐、碳酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氢氧化物和硫酸盐中的至少一种，可选为选自元素 B 的单质、氧化物、磷酸盐、草酸盐、碳酸盐和硫酸盐中的至少一种，可选为选自元素 B 的单质、硫酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氧化物和氢氧化物中的至少一种，可选为选自元素 B 的单质、碳酸盐、硫酸盐、氯化盐、硝酸盐、有机酸盐、氧化物和氢氧化物中的至少一种；和/或，

元素 C 的源选自元素 C 的单质、卤化物、有机酸盐、氧化物、氢氧化物、无机酸、有机酸、硫酸盐、硼酸盐、硝酸盐和硅酸盐中的至少一种，可选为选自元素 C 的硫酸盐、硼酸盐、硝酸盐和硅酸盐中的至少一种，可选为选自元素 C 的单质、硫酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氧化物、氢氧化物和无机酸中的至少一种，可选为选自元素 C 的无机酸、有机酸、硫酸盐、氯化盐、硝酸盐、有机酸盐、氧化物、氢氧化物中的至少一种；和/或，

元素 D 的源选自元素 D 的单质和铵盐中的至少一种。

在任意的实施方式中，在制备掺杂了元素 B 锰盐的步骤中，

搅拌在 20-120℃范围内的温度下进行，可选为在 25-80℃或 40-120℃范围内的温度下进行，进一步可选为在 60-120℃范围内的温度下进行，和/或，

通过在 200-800rpm 的搅拌速率下进行，可选为在 400-700rpm 下进行 1-9 小时，更可选为在 500-700rpm 下进行 60-420 分钟，进一步可选地为进行 3-7 小时或 120-360 分钟。

在任意的实施方式中，在制备浆料的步骤中，研磨并混合进行 1-15 小时，可选为 8-15 小时；可选地，在 20-120℃、更可选为 40-120℃的温度下进行混合 1-10 h。

在任意的实施方式中，在制备内核的步骤中，烧结在 600-900℃的温度范围内进行 6-14 小时。

在任意的实施方式中，在制备浆料的步骤中还包括：向反应容器中加入碳源一起进行研磨并混合。

在任意的实施方式中， MP_2O_7 粉末通过以下方法制备：

将元素 M 的源和磷的源添加到溶剂中，得到混合物，调节混合物的 pH 为 4-6，搅拌并充分反应，然后经干燥、烧结获得，其中 M 选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种。

在任意的实施方式中，制备 MP_2O_7 粉末的方法中，

5 干燥步骤为在 100-300°C、可选 150-200°C 下干燥 4-8h。

在任意的实施方式中，制备 MP_2O_7 粉末的方法中，

烧结步骤为在 500-800°C、可选 650-800°C 下，在惰性气体气氛下烧结 4-10h。

10 在任意的实施方式中，包覆步骤中的烧结温度为 500-800°C，烧结时间为 4-10h。

在任意的实施方式中，第一包覆步骤中，

控制溶解有元素 Q 的源、磷源和酸以及任选地锂源的溶液 pH 为 3.5-6.5，然后搅拌并反应 1-5h，然后将溶液升温至 50-120°C，并保持该温度 2-10 h，和/或，

15 烧结在 650-800°C 下进行 2-6 小时。

在任意的实施方式中，第二包覆步骤中，

将元素 X 的源、磷源和酸溶于溶剂后，搅拌并反应 1-10 h，然后将溶液升温至 60-150°C，并保持该温度 2-10 h，和/或，

烧结在 500-700°C 下进行 6-10 小时。

20 在任意的实施方式中，第三包覆步骤中的烧结在 700-800°C 下进行 6-10 小时。

本申请的第三方面提供一种正极极片，其包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，正极膜层包括第一正极活性材料，第一正极活性材料为本申请第一方面的正极活性材料或通过本申请
25 第二方面的方法制备的正极活性材料；可选地，正极活性材料在正极膜层中的含量为 90-99.5 重量%，更可选为 95-99.5 重量%，基于正极膜层的总重量计。

在任意的实施方式中，正极极片还包括第二正极活性材料，并且，第二正极活性材料不同于第一正极活性材料。

30 在任意的实施方式中，第二正极活性材料包括 $LiE_tCo_sF_{(1-t-s)}O_2$ 、尖晶

石型锰酸锂和尖晶石型钛酸锂中的一种或多种，其中，E 包括选自 VIII 族的一种或多种元素，F 包括选自 IIIA 和 VIIB 的一种或多种元素，t 选自 0 至 0.9 的范围，t 与 s 之和选自 0.3 至 1 的范围。

在任意的实施方式中，E 包括选自 Ni、Fe、Ru 和 Rh 中的一种或多
5 种元素，F 包括选自 Mn、Al、Ga 和 In 中的一种或多种元素。

在任意的实施方式中，第二正极活性材料选自 $\text{LiNi}_t\text{Co}_s\text{Mn}_{(1-t-s)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_t\text{Co}_s\text{Al}_{(1-t-s)}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、尖晶石型锰酸锂和尖晶石型钛酸锂中的一种或多种；其中，t 独立地选自 0.3-0.9、可选为 0.33-0.8，t 与 s 之和独立地选自 0.3-0.9、可选为 0.66-0.9。

10 在任意的实施方式中，第一活性材料与第二活性材料的质量比为 1:7-7:1，可选为 1:4-4:1。

在任意的实施方式中，第二正极活性材料中，

$\text{LiNi}_t\text{Co}_s\text{Mn}_{(1-t-s)}\text{O}_2$ 中的 t、(1-t-s)和 s 的比值为 5:2:3 或 3:1:1 或 8:1:1；
和/或，

15 $\text{LiNi}_t\text{Co}_s\text{Al}_{(1-t-s)}\text{O}_2$ 中的 t、s 和(1-t-s)的比值为 5:2:3 或 3:1:1 或 8:1:1。

在任意的实施方式中，第一正极活性材料和第二正极活性材料的质量之和占正极极片的质量的 88%-98.7%。

本申请的第四方面提供一种二次电池，包括本申请第一方面的正极材料或通过本申请第二方面的方法制得的正极活性材料或本申请第三方面
20 的正极极片。

本申请的第五方面提供一种电池模块，包括本申请的第四方面的二次电池。

本申请的第六方面提供一种电池包，包括本申请的第五方面的电池模块。

25 本申请的第七方面提供一种用电装置，包括选自本申请的第四方面的二次电池、本申请的第五方面的电池模块和本申请的第六方面的电池包中的至少一种。

1. 一种正极活性材料，其具有化学式 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ ，

其中，A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种
30 或多种元素，

B 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，

C 包括选自 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素，

D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素，

5 a 选自 0.9 至 1.1 的范围，x 选自 0.001 至 0.1 的范围，y 选自 0.001 至 0.5 的范围，z 选自 0.001 至 0.1 的范围，n 选自 0.001 至 0.1 的范围，并且正极活性材料为电中性的。

2. 第 1 项中的正极活性材料，其中，A、C 和 D 各自独立地为上述各自范围内的任一种元素，并且 B 为其范围内的至少两种元素；

10 可选地，

A 为选自 Mg 和 Nb 中的任一种元素，和/或，

B 为选自 Fe、Ti、V、Co 和 Mg 中的至少两种元素，可选地为 Fe 与选自 Ti、V、Co 和 Mg 中的一种以上元素，和/或，

C 为 S，和/或，

15 D 为 F。

3. 第 1 或 2 项中的正极活性材料，其中，x 选自 0.001 至 0.005 的范围；和/或，y 选自 0.01 至 0.5 的范围，可选地选自 0.25 至 0.5 的范围；和/或，z 选自 0.001 至 0.005 的范围；和/或，n 选自 0.001 至 0.005 的范围。

20 4. 第 1 至 3 中任一项的正极活性材料，其中， $(1-y):y$ 在 1 至 4 范围内，可选地在 1.5 至 3 范围内，且 $a:x$ 在 9 到 1100 范围内，可选地在 190-998 范围内。

5. 第 1 至 4 中任一项的正极活性材料，其中，其晶格变化率为 8% 以下，可选地为 4% 以下。

25 6. 第 1 至 5 中任一项的正极活性材料，其中，其 Li/Mn 反位缺陷浓度为 2% 以下，可选地为 0.5% 以下。

7. 第 1 至 6 中任一项的正极活性材料，其中，其表面氧价态为 -1.82 以下，可选地为 -1.89~-1.98。

30 8. 第 1 至 7 中任一项的正极活性材料，其中，其在 3T 下的压实密度为 2.0g/cm^3 以上，可选地为 2.2g/cm^3 以上。

9. 第 1 至 8 中任一项的正极活性材料，其中，其表面包覆有碳。

10. 一种制备正极活性材料的方法，其包括以下步骤：

(1) 将锰源、元素 B 的源和酸在溶剂中溶解并搅拌，生成掺杂元素 B 的锰盐的悬浊液，将悬浊液过滤并烘干滤饼，得到掺杂了元素 B 的锰盐；

(2) 将锂源、磷源、元素 A 的源、元素 C 的源和元素 D 的源、溶剂和由步骤 (1) 获得的掺杂了元素 B 的锰盐加入反应容器中研磨并混合，得到浆料；

(3) 将由步骤 (2) 获得的浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，得到颗粒；

(4) 将由步骤 (3) 获得的颗粒进行烧结，得到正极活性材料。

11. 第 10 项的方法，其中，元素 A 的源选自元素 A 的单质、氧化物、磷酸盐、草酸盐、碳酸盐和硫酸盐中的至少一种，元素 B 的源选自元素 B 的单质、氧化物、磷酸盐、草酸盐、碳酸盐和硫酸盐中的至少一种，元素 C 的源选自元素 C 的硫酸盐、硼酸盐、硝酸盐和硅酸盐中的至少一种，元素 D 的源选自元素 D 的单质和铵盐中的至少一种。

12. 第 10 或 11 项的方法，其中，步骤 (1) 的搅拌在 60-120℃ 范围内的温度下进行，和/或，

步骤 (1) 的搅拌通过在 200-800rpm 的搅拌速率下进行。

13. 第 10 至 12 中任一项的方法，其中，步骤 (2) 的研磨并混合进行 8-15 小时。

14. 第 10 至 13 中任一项的方法，其中，步骤 (4) 的烧结在 600-900℃ 的温度范围内进行 6-14 小时。

15. 第 10 至 14 中任一项的方法，其中，在步骤 (2) 中还包括：向反应容器中加入碳源一起进行研磨并混合。

16. 一种正极极片，其包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，正极膜层包括第 1-9 中任一项的正极活性材料或通过第 10-15 中任一项的方法制备的正极活性材料，并且正极活性材料在正极膜层中的含量为 10 重量%以上，可选地，95-99.5 重量%，基于正极膜层的总重量计。

17. 一种二次电池, 其中, 包括第 1-8 中任一项的正极活性材料或通过第 10-15 中任一项的方法制备的正极活性材料或第 16 项的正极极片。

18. 一种电池模块, 其中, 包括第 17 项的二次电池。

19. 一种电池包, 其中, 包括第 18 项的电池模块。

5 20. 一种用电装置, 其中, 包括选自第 17 项的二次电池、第 18 项的电池模块和第 19 项的电池包中的至少一种。

1) 一种具有核-壳结构的正极活性材料, 其包括内核及包覆内核的壳, 内核包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$, 其中 $x=-0.100\sim 0.100$, $y=0.001\sim 0.500$, $z=0.001\sim 0.100$, A 选自 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, 可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种, R 选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种; 壳包括包覆内核的第一包覆层以及包覆第一包覆层的第二包覆层, 其中, 第一包覆层包括焦磷酸盐 MP_2O_7 和磷酸盐 XPO_4 , 其中 M 和 X 各自独立地选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 中的一种或多种;

第二包覆层包含碳。

2) 第 1) 项的正极活性材料, 其中,

第一包覆层的磷酸盐的晶面间距为 $0.345\sim 0.358\text{nm}$, 晶向 (111) 的夹角为 $24.25^\circ\sim 26.45^\circ$; 第一包覆层的焦磷酸盐的晶面间距为 $0.293\sim 0.326\text{nm}$, 晶向 (111) 的夹角为 $26.41^\circ\sim 32.57^\circ$ 。

3) 第 1) 或 2) 项的正极活性材料, 其中,

在内核中, y 与 $1-y$ 的比值为 1: 10 至 10: 1, 可选为 1: 4 至 1: 1。

4) 第 1) -3) 中任一项的正极活性材料, 其中,

25 在内核中, z 与 $1-z$ 的比值为 1: 9 至 1: 999, 可选为 1: 499 至 1: 249。

5) 第 1) -4) 中任一项的正极活性材料, 其中,

第一包覆层的包覆量大于 0 重量%且小于等于 7 重量%, 可选为 4-5.6 重量%, 基于内核的重量计。

30 6) 第 1) -5) 中任一项的正极活性材料, 其中,

第一包覆层中焦磷酸盐和磷酸盐的重量比为 1:3 至 3:1, 可选为 1:3 至 1:1。

7) 第 1) -6) 中任一项的正极活性材料, 其中,

焦磷酸盐和磷酸盐的结晶度各自独立地为 10%至 100%, 可选为 50% 至 100%。

8) 第 1) -7) 中任一项的正极活性材料, 其中,

第二包覆层的包覆量为大于 0 重量%且小于等于 6 重量%, 可选为 3-5 重量%, 基于内核的重量计。

9) 第 1) -8) 中任一项的正极活性材料, 其中,

A 选自 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的至少两种。

10) 第 1) -9) 中任一项的正极活性材料, 其中,

正极活性材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度为 4%以下, 可选为 2%以下。

11) 第 1) -10) 中任一项的正极活性材料, 其中,

正极活性材料的晶格变化率为 6%以下, 可选为 4%以下。

12) 第 1) -11) 中任一项的正极活性材料, 其中,

正极活性材料的表面氧价态为-1.88 以下, 可选地为-1.98~-1.88。

13) 第 1) -12) 中任一项的正极活性材料, 其中,

正极活性材料在 3 吨下的压实密度为 2.0g/cm^3 以上, 可选地为 2.2g/cm^3 以上。

14) 一种正极活性材料的制备方法, 包括以下步骤:

提供内核材料的步骤: 内核包括 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$, 其中 $x=-0.100-0.100$, $y=0.001-0.500$, $z=0.001-0.100$, A 选自 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, 可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种, R 选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种;

包覆步骤: 提供 MP_2O_7 粉末和包含碳的源的 XPO_4 悬浊液, 将内核材料、 MP_2O_7 粉末加入到包含碳的源的 XPO_4 悬浊液中并混合, 经烧结获得正极活性材料, 其中 M 和 X 各自独立地选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 中的一种或多种;

其中, 正极活性材料具有核-壳结构, 其包括内核及包覆内核的壳,

壳包括包覆内核的第一包覆层以及包覆第一包覆层的第二包覆层，第一包覆层包括焦磷酸盐 MP_2O_7 和磷酸盐 XPO_4 ，第二包覆层包含碳。

15) 第 14) 项的正极活性材料的制备方法，提供内核材料的步骤包括以下步骤：

5 步骤 (1)：将锰的源、元素 A 的源和酸在容器中混合并搅拌，得到掺杂有元素 A 的锰盐颗粒；

步骤 (2)：将掺杂有元素 A 的锰盐颗粒与锂的源、磷的源和元素 R 的源在溶剂中混合并得到浆料，在惰性气体气氛保护下烧结后得到掺杂有元素 A 和元素 R 的磷酸锰锂，其中，掺杂有元素 A 和元素 R 的磷酸
10 锰锂为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，其中 $x=-0.100-0.100$ ， $y=0.001-0.500$ ， $z=0.001-0.100$ ，A 选自 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，可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种，R 选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种。

16) 第 15) 项的方法，其中，

15 步骤 (1) 在 $20-120^\circ\text{C}$ ，可选为 $25-80^\circ\text{C}$ 的温度下进行；和/或，

步骤 (1) 中搅拌在 $500-700\text{rpm}$ 下进行 $60-420$ 分钟，可选地为 $120-360$ 分钟。

17) 第 15) ~16) 中任一项的方法，其中，

元素 A 的源选自元素 A 的单质、硫酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氧化物或氢氧化物中的一种或多种；和/或，元素 R 的源选自元素 R 的单质、硫酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氧化物或氢氧化物以及元素 R 的无机酸中的一种或多种。

18) 第 14) ~17) 中任一项的方法，其中，

MP_2O_7 粉末通过以下方法制备：

25 将元素 M 的源和磷的源添加到溶剂中，得到混合物，调节混合物的 pH 为 $4-6$ ，搅拌并充分反应，然后经干燥、烧结获得，其中 M 选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 中的一种或多种。

19) 第 18) 项的方法，其中，

干燥步骤为在 $100-300^\circ\text{C}$ 、可选 $150-200^\circ\text{C}$ 下干燥 $4-8\text{h}$ 。

30 20) 第 18) ~19) 中任一项的方法，其中，

烧结步骤为在 500-800℃、可选 650-800℃下，在惰性气体气氛下烧结 4-10h。

21) 第 14) ~20) 中任一项的方法，其中，

包覆步骤中的烧结温度为 500-800℃，烧结时间为 4-10h。

5 22) 一种正极极片，其包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，正极膜层包括第 1) -13) 中任一项的正极活性材料或通过第 14) -21) 中任一项的方法制备的正极活性材料，并且正极活性材料在正极膜层中的含量为 10 重量%以上，基于正极膜层的总重量计。

23) 第 22) 项的正极极片，其中正极活性材料在正极膜层中的含量为 90-99.5 重量%，基于正极膜层的总重量计。

24) 一种二次电池，包括第 1) -13) 中任一项的正极活性材料或通过第 14) -21) 中任一项的方法制备的正极活性材料或者第 22) 或 23) 项的正极极片。

25) 一种电池模块，其特征在于，包括第 24) 项的二次电池。

15 26) 一种电池包，其特征在于，包括第 25) 项的电池模块。

27) 一种用电装置，其特征在于，包括选自第 24) 项的二次电池、第 25) 项的电池模块和第 26) 项的电池包中的至少一种。

20 (1). 一种具有核-壳结构的正极活性材料，其包括内核及包覆内核的壳，

25 内核的化学式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，其中 x 为在 -0.100-0.100 范围内的任意数值，y 为在 0.001-0.500 范围内的任意数值，z 为在 0.001-0.100 范围内的任意数值，A 为选自 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，可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中一种或多种元素，R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素，可选地，R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种元素；

x、y 和 z 的值满足以下条件：使整个内核保持电中性；

壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆层，其中，

第一包覆层包括晶态焦磷酸盐 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$, 其中, $0 \leq a \leq 2$, $1 \leq b \leq 4$, $1 \leq c \leq 6$, a 、 b 和 c 的值满足以下条件: 使晶态焦磷酸盐 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$ 或 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 保持电中性,

晶态焦磷酸盐 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$ 和 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 中的 M 各自独立地为选自 Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 中的一种或多种元素,

第二包覆层包括晶态磷酸盐 XPO_4 , 其中, X 为选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 中的一种或多种元素;

第三包覆层为碳。

(2) 第(1)项的具有核-壳结构的正极活性材料, 其中,

第一包覆层中的晶态焦磷酸盐的晶面间距范围为 0.293-0.470 nm, 晶向(111)的夹角范围为 18.00° - 32.00° ; 第二包覆层中的晶态磷酸盐的晶面间距范围为 0.244-0.425 nm, 晶向(111)的夹角范围为 20.00° - 37.00° 。

(3) 第(1)或(2)项的具有核-壳结构的正极活性材料, 其中, 在内核中, y 与 $1-y$ 的比值为 1: 10 至 1: 1, 可选为 1: 4 至 1: 1。

(4) 第(1) - (4) 中任一项的具有核-壳结构的正极活性材料, 其中, 在内核中, z 与 $1-z$ 的比值为 1: 9 至 1: 999, 可选为 1: 499 至 1: 249。

(5) 第(1) - (4) 中任一项的具有核-壳结构的正极活性材料, 其中, 第三包覆层的碳为 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的混合物, 可选地, SP2 形态碳与 SP3 形态碳的摩尔比为在 0.1-10 范围内的任意数值, 可选为在 2.0-3.0 范围内的任意数值。

(6) 第(1) - (5) 中任一项的具有核-壳结构的正极活性材料, 其中,

第一包覆层的包覆量为大于 0 且小于或等于 6 重量%, 可选为大于 0 且小于或等于 5.5 重量%, 更可选为大于 0 且小于或等于 2 重量%, 基于内核的重量计; 和/或

第二包覆层的包覆量为大于 0 且小于或等于 6 重量%, 可选为大于 0 且小于或等于 5.5 重量%, 更可选为 2-4 重量%, 基于内核的重量计; 和/或

第三包覆层的包覆量为大于 0 且小于或等于 6 重量%，可选为大于 0 且小于或等于 5.5 重量%，更可选为大于 0 且小于或等于 2 重量%，基于内核的重量计。

(7) 第 (1) - (6) 中任一项的具有核-壳结构的正极活性材料，其中，第一包覆层的厚度为 1-10 nm；和/或第二包覆层的厚度为 2-15 nm；和/或第三包覆层的厚度为 2-25 nm。

(8) 第 (1) - (7) 中任一项的具有核-壳结构的正极活性材料，其中，

基于正极活性材料的重量计，锰元素含量在 10 重量%-35 重量%范围内，可选在 15 重量%-30 重量%范围内，更可选在 17 重量%-20 重量%范围内，磷元素的含量在 12 重量%-25 重量%范围内，可选在 15 重量%-20 重量%范围内，锰元素和磷元素的重量比范围为 0.90-1.25，可选为 0.95-1.20。

(9) 第 (1) - (8) 中任一项的具有核-壳结构的正极活性材料，其中，具有核-壳结构的正极活性材料在完全脱嵌锂前后的晶格变化率为 4% 以下，可选为 3.8% 以下，更可选为 2.0-3.8%。

(10) 第 (1) - (9) 中任一项的具有核-壳结构的正极活性材料，其中，具有核-壳结构的正极活性材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度为 4% 以下，可选为 2.2% 以下，更可选为 1.5-2.2%。

(11) 第 (1) - (10) 中任一项的具有核-壳结构的正极活性材料，其中，具有核-壳结构的正极活性材料在 3T 下的压实密度为 2.2 g/cm^3 以上，可选地为 2.2 g/cm^3 以上且 2.8 g/cm^3 以下。

(12) 第 (1) - (11) 中任一项的具有核-壳结构的正极活性材料，其中，具有核-壳结构的正极活性材料的表面氧价态为 -1.90 以下，可选地为 -1.90 至 -1.98。

(13) 一种正极活性材料的制备方法，包括以下步骤：

提供内核材料的步骤：内核化学式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，其中 x 为在 -0.100-0.100 范围内的任意数值，y 为在 0.001-0.500 范围内的任意数值，z 为在 0.001-0.100 范围内的任意数值，A 为选自 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，可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种元素，R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素，可选地，R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种元素；

- 5 包覆步骤：分别提供 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 以及 XPO_4 悬浊液，将内核材料加入到上述悬浊液中并混合，经烧结获得正极活性材料，其中 $0 \leq a \leq 2$ ， $1 \leq b \leq 4$ ， $1 \leq c \leq 6$ ，a、b 和 c 的值满足以下条件：使晶态焦磷酸盐 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$ 或 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 保持电中性；M 各自独立地为选自 Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 中的一种或多种元素；X 为选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 中的一种或多种元素；

其中，正极活性材料具有核-壳结构，其包括内核及包覆内核的壳，壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆层，第一包覆层包括晶态焦磷酸盐 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ ，第二包覆层包括晶态磷酸盐 XPO_4 ，第三包覆层为碳。

(14) 第(13)项的正极活性材料的制备方法，提供内核材料的步骤包括以下步骤：

步骤(1)：将锰源、元素 A 的掺杂剂和酸在容器中混合并搅拌，得到掺杂有元素 A 的锰盐颗粒；

- 20 步骤(2)：将掺杂有元素 A 的锰盐颗粒与锂源、磷源和元素 R 的掺杂剂在溶剂中混合并得到浆料，在惰性气体气氛保护下烧结后得到掺杂有元素 A 和元素 R 的内核，其中，掺杂有元素 A 和元素 R 的内核为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，其中 x 为在 -0.100-0.100 范围内的任意数值，y 为在 0.001-0.500 范围内的任意数值，z 为在 0.001-0.100 范围内的任意数值，A 为选自 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，可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种元素，R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素，可选地，R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种元素。

(15) 第(14)项的正极活性材料的制备方法，其中，

- 30 步骤(1)在 20-120℃、可选为 40-120℃ 的温度下进行混合；和/或

步骤(1)中搅拌在 400-700 rpm 下进行 1-9 h, 可选地为 3-7 h。

(16) 第(14)项的正极活性材料的制备方法, 其中, 步骤(2)在 20-120℃、可选为 40-120℃的温度下进行混合 1-10 h。

(17) 第(14)-(16)中任一项的正极活性材料的制备方法, 其中,
5 元素 A 的掺杂剂为选自 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各自的单质、碳酸盐、硫酸盐、氯化盐、硝酸盐、有机酸盐、氧化物、氢氧化物中的一种或多种; 和/或,

10 元素 R 的掺杂剂为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素各自的无机酸、有机酸、硫酸盐、氯化盐、硝酸盐、有机酸盐、氧化物、氢氧化物中的一种或多种。

(18) 第(13)-(17)中任一项的正极活性材料的制备方法, 其中, 包覆步骤包括:

15 第一包覆步骤: 将元素 M 的源、磷源和酸以及任选地锂源, 溶于溶剂中, 得到第一包覆层悬浊液; 将内核步骤中获得的内核与第一包覆步骤获得的第一包覆层悬浊液充分混合, 干燥, 然后烧结, 得到第一包覆层包覆的材料;

20 第二包覆步骤: 将元素 X 的源、磷源和酸溶于溶剂中, 得到第二包覆层悬浊液; 将第一包覆步骤中获得的第一包覆层包覆的材料与第二包覆步骤获得的第二包覆层悬浊液充分混合, 干燥, 然后烧结, 得到两层包覆层包覆的材料;

25 第三包覆步骤: 将碳源溶于溶剂中, 充分溶解得到第三包覆层溶液; 然后将第二包覆步骤中获得的两层包覆层包覆的材料加入第三包覆层溶液中, 混合均匀, 干燥, 然后烧结得到三层包覆层包覆的材料, 即正极活性材料。

(19) 第(18)项的正极活性材料的制备方法, 其中,

第一包覆步骤中, 控制溶解有元素 M 的源、磷源和酸以及任选地锂源的溶液 pH 为 3.5-6.5, 然后搅拌并反应 1-5h, 然后将溶液升温至 50-120℃, 并保持该温度 2-10 h, 和/或,

30 烧结在 650-800℃下进行 2-6 小时。

(20) 第(18)-(19)中任一项的正极活性材料的制备方法,其中,第二包覆步骤中,将元素X的源、磷源和酸溶于溶剂后,搅拌并反应1-10 h,然后将溶液升温至60-150℃,并保持该温度2-10 h,和/或,烧结在500-700℃下进行6-10小时。

5 (21) 第(18)-(20)中任一项的正极活性材料的制备方法,其中,第三包覆步骤中的烧结在700-800℃下进行6-10小时。

(22) 一种正极极片,其包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层,正极膜层包括第(1)-(12)中任一项的具有核-壳结构的正极活性材料或通过第(13)-(21)中任一项的正极活性材料
10 制备方法制备的正极活性材料,并且正极活性材料在正极膜层中的含量为90-99.5重量%,可选为95-99.5重量%,基于正极膜层的总重量计。

(23) 一种二次电池,包括第(1)-(12)中任一项的具有核-壳结构的正极活性材料或通过第(13)-(21)中任一项的正极活性材料制备方法制备的正极活性材料或第(22)项的正极极片。

15 (24) 一种电池模块,其包括第(23)项的二次电池。

(25) 一种电池包,其包括第(24)项的电池模块。

(26) 一种用电装置,其包括选自第(23)项的二次电池、第(24)项的电池模块和第(25)项的电池包中的至少一种。

20 附图说明

图1为本申请一实施方式中具有两层包覆层的核壳结构的正极活性材料的示意图。

图2为未掺杂的 LiMnPO_4 和实施例I-2制备的正极活性材料的X射线衍射图谱(XRD)图。

25 图3为本申请一实施方式中具有三层包覆层的核壳结构的正极活性材料的示意图。

图4是本申请一实施方式的二次电池的示意图。

图5是图4所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。

图6是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

30 图7是本申请一实施方式的电池包的示意图。

图 8 是图 7 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

图 9 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

图 10 为本申请实施例 I-2 制备的正极活性材料的 EDS 谱图。

附图标记说明：

1 电池包；2 上箱体；3 下箱体；4 电池模块；5 二次电池；51 壳体；
52 电极组件；53 顶盖组件。

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的正极活性材料
及其制备方法、正极极片、二次电池、电池模块、电池包和用电装置的
实施方式。但是会有省略不必要的详细说明书的情况。例如，有省略对已
众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为
了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此
外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，
并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是
通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特
别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值
的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一
个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解
为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值
1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料
到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数
值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b
都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之
间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参
数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、
8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可
以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，方法包括步骤(a)和(b)，表示方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，提到方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到方法，例如，方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A或B”表示“A，B，或A和B两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A或B”：A为真（或存在）并且B为假（或不存在）；A为假（或不存在）而B为真（或存在）；或A和B都为真（或存在）。

[二次电池]

二次电池又称为充电电池或蓄电池，是指在电池放电后可通过充电的方式使活性材料激活而继续使用的电池。

通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液。在电池充放电过程中，活性离子（例如锂离子）在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。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，同时可以使活性离子通过。电解液在正极极片和负极极片之间，主要起到传导活性离子的作用。

[正极活性材料]

本申请的一个实施方式提供一种正极活性材料，包括式(I)所示的化合物，



(I)

其中，

A 包括选自 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IIB 族、VB 族和 VIB 族中的一种或多种元素；

B 包括选自 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IVA 族、VA 族、IIB 族、IVB 族、VB 族、VIB 族和 VIII 族中的一种或多种元素；

C 包括选自 IIIA 族、IVA 族、VA 族和 VIA 族中的一种或多种元素；

D 包括选自 VIA 族和 VIIA 族中的一种或多种元素；

a 选自 0.85 至 1.15 的范围；

x 选自 0 至 0.1 的范围；

y 选自 0.001 至 0.999 的范围；

z 选自 0 至 0.5 的范围；

n 选自 0 至 0.5 的范围。

除非另有说明，否则上述化学式中，当 A 为两种以上元素时，上述对于 x 数值范围的限定不仅是对每种作为 A 的元素的化学计量数的限定，也是对各个作为 A 的元素的化学计量数之和的限定。例如当 A 为两种以上元素 A1、A2……An 时，A1、A2……An 各自的化学计量数 x1、x2……xn 各自均需落入本申请对 x 限定的数值范围内，且 x1、x2……xn 之和也需落入该数值范围内。类似地，对于 B、C 和 D 为两种以上元素的情况，本申请中对 B、C 和 D 化学计量数的数值范围的限定也具有上述含义。

本申请的正极活性材料通过在化合物 LiMnPO_4 中进行元素掺杂而获得，其中，A、B、C 和 D 分别为在化合物 LiMnPO_4 的 Li 位、Mn 位、P 位和 O 位掺杂的元素。不希望囿于理论，现认为磷酸锰锂的性能提升与减小脱嵌锂过程中磷酸锰锂的晶格变化率和降低表面活性有关。减小晶格变化率可减小晶界处两相间的晶格常数差异，减小界面应力，增强 Li^+ 在界面处的传输能力，从而提升正极活性材料的倍率性能。而表面活性高容易导致界面副反应严重，加剧产气、电解液消耗和破坏界面，从而影响电池的循环等性能。本申请中，通过 Li 和/或 Mn 位掺杂可减小晶格变化率。Mn 位掺杂还能有效降低表面活性，从而抑制 Mn 溶出和正极活性材料与电解液的界面副反应。P 位掺杂使 Mn-O 键长的变化速率更快，

降低材料的小极化子迁移势垒，从而有利于电子电导率。O 位掺杂对减小界面副反应有良好的作用。P 位和/或 O 位的掺杂还对反位缺陷的 Mn 溶出及动力学性能产生影响。因此，掺杂减小了材料中反位缺陷浓度，提高材料的动力学性能和克容量，还可以改变颗粒的形貌，从而提升压实密度。本申请人意外地发现：通过在化合物 LiMnPO_4 的 Mn 位并可选地在 Li 位、P 位和/或 O 位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 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，获得显著改善的循环性能和/或高温稳定性，并且材料的克容量和压实密度也得到提高。

在一些实施方式中，A 包括选自 Rb、Cs、Be、Ca、Sr、Ba、Ga、In、Cd、V、Ta、Cr、Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素，可选为包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素；和/或，

B 包括选自 Rb、Cs、Be、Ca、Sr、Ba、In、Pb、Bi、Cd、Hf、Ta、Cr、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、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，可选为包括选自 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；和/或，

C 包括选自 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；和/或，

D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素。

在一些实施方式中，A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的任一种元素，可选为选自 Mg 和 Nb 中的任一种元素；和/或，

B 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，可选为选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的至少两种元素，更可选为选自 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的至少两种元素，进一步可选为选自 Fe、Ti、V、Co 和 Mg 中的至少两种元素，更进一步可选为 Fe 与选自 Ti、V、Co 和 Mg 中的一种以上元素；和/或，

C 包括选自 B（硼）、S、Si 和 N 中的任一种元素，可选为 S；和/或，

D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的任一种元素，可选为 F。

通过在上述范围内对 Li 位掺杂元素进行选择，能够进一步减小脱锂过程中的晶格变化率，从而进一步改善电池的倍率性能。通过在上述范围内对 Mn 位掺杂元素进行选择，能够进一步提高电子电导率并进一步减小晶格变化率，从而提升电池的倍率性能和克容量。通过在上述范围内对 P 位掺杂元素进行选择，能够进一步改善电池的倍率性能。通过在上述范围内对 O 位掺杂元素进行选择，能够进一步减轻界面的副反应，提升电池的高温性能。

在一些实施方式中，a 选自 0.9 至 1.1 的范围，可选地选自 0.97 至 1.01 的范围；和/或，

x 选自 0.001 至 0.005 的范围；和/或，

y 选自 0.001 至 0.5 的范围，可选地选自 0.01 至 0.5 的范围，可选地选自 0.25 至 0.5 的范围；和/或，

z 选自 0.001 至 0.5 的范围，可选地选自 0.001 至 0.1 的范围，更可选地选自 0.001 至 0.005 的范围；和/或，

n 选自 0 至 0.1 的范围，可选地选自 0.001 至 0.005 的范围。

通过在上述范围内对 y 值进行选择，能够进一步提升材料的克容量和倍率性能。通过在上述范围内对 x 值进行选择，能够进一步提升材料的动力学性能。通过在上述范围内对 z 值进行选择，能够进一步提升二次电池的倍率性能。通过在上述范围内对 n 值进行选择，能够进一步提升二次电池的高温性能。

在一些实施方式中，x 为 0，z 选自 0.001 至 0.5 的范围，且 n 选自 0.001 至 0.1 的范围；或，

x 选自 0.001 至 0.1 的范围，z 为 0，且 n 选自 0.001 至 0.1 的范围；或，

x 选自 0.001 至 0.1 的范围，z 选自 0.001 至 0.5 的范围，n 为 0；或，

x 为 0，z 为 0，且 n 选自 0.001 至 0.1 的范围；或，

x 为 0，z 选自 0.001 至 0.5 的范围，且 n 为 0；或，

x 选自 0.001 至 0.1 的范围，z 选自 0.001 至 0.5 的范围，且 n 选自 0.001 至 0.1 的范围。

由此，本申请通过在化合物 LiMnPO_4 的 Mn 位并可选择地在 Li 位、P 位和/或 O 位以特定量掺杂特定的元素，尤其是在 LiMnPO_4 的 Mn 位和 P 位或者是在 LiMnPO_4 的 Li 位、Mn 位、P 位和 O 位以特定量掺杂特定元素，能够明显改善倍率性能，显著减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，
5 显著改善循环性能和/或高温稳定性，明显提高材料的克容量和压实密度。

在一些实施方式中， $y:z$ 选自 0.002 至 999 的范围，可选为选自 0.025 至 999 的范围或者 0.002 至 500 的范围，更可选为选自 0.2 至 600 的范围，例如 0.2、0.25、1、2、3、4、5、6、8、10、12、13、15、17、20、70、80、84、67、91、100、134、150、182、200、250、300、320、350、
10 400、420、450、500、600、999 或上述任意两个数值组成的范围。由此，能够减少材料的缺陷，提高材料框架结构的完整性，从而有效提升材料的结构稳定性，进而提升二次电池的循环稳定性。

在一些实施方式中， $z:n$ 选自 0.002 至 500 的范围，可选为选自 0.2 至 100 的范围，更可选为选自 0.2 至 50 的范围，例如 0.2、0.8、1、1.25、
15 4、5、50 或上述任意两个数值组成的范围。由此，能够进一步减少材料的缺陷，进一步提高材料框架结构的完整性，有效提升材料的结构稳定性，提升二次电池的循环稳定性。

在一些实施方式中，

A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素；
20

B 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素；

C 包括选自 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；

D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素；

a 选自 0.9 至 1.1 的范围，x 选自 0.001 至 0.1 的范围，y 选自 0.001 至 0.5 的范围，z 选自 0.001 至 0.1 的范围，n 选自 0.001 至 0.1 的范围。
25

由此，本申请通过在化合物 LiMnPO_4 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，并且材料的克容量和压实密度也可以得到提高。
30

在一些实施方式中，

B 包括选自 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、可选地为选自 Zn、Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种元素；

5 C 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素；

a 选自 0.9 至 1.1 的范围，x 为 0，y 选自 0.001 至 0.5 的范围，z 选自 0.001 至 0.1 的范围，n 为 0。

由此，本申请通过在化合物 LiMnPO_4 的 Mn 位和 P 位同时以特定量掺杂特定的元素，能改善的倍率性能，减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，改善的循环性能和/或高温稳定性，提高材料的克容量和压实密度。

本申请制备的内核的平均粒径范围为 50-500 nm， D_v50 为 200-300nm。内核的一次颗粒大小均在 50-500nm 的范围内， D_v50 为 200-300nm。由此，提高了二次电池的克容量，并且提高了包覆层在内核上包覆的均匀性。

15 本申请中，中值粒径 D_v50 是指材料累计体积分布百分数达到 50% 时所对应的粒径。在本申请中，材料的中值粒径 D_v50 可采用激光衍射粒度分析法测定。例如参照标准 GB/T 19077-2016，使用激光粒度分析仪（例如 Malvern Master Size 3000）进行测定。

通过工艺控制（例如，对各种源的材料进行充分混合、研磨），能够保证各元素在晶格中均匀分布，不出现聚集的情况。B 元素和 C 元素掺杂后的磷酸锰锂的 XRD 图中的主要特征峰位置与未掺杂的 LiMnPO_4 的一致，说明掺杂过程没有引入杂质相，因此，内核性能的改善主要是来自元素掺杂，而不是杂相导致的。本申请发明人在制备本申请的正极活性材料后，通过聚焦离子束（简称 FIB）切取已制备好的正极活性材料颗粒的中间区域，通过透射电子显微镜（简称 TEM）以及 X 射线能谱分析（简称 EDS）进行测试发现，各元素分布均匀，未出现聚集。

25 在一些实施方式中，正极活性材料包括内核及包覆内核的壳，内核包括上述的式(I)所示的化合物；

壳包括一个或多个包覆层；包覆层具有离子电导性或电子电导性。

本申请通过在化合物 LiMnPO_4 的 Mn 位并可选地在 Li 位、P 位和/或 O 位以特定量掺杂特定的元素得到掺杂的磷酸锰锂内核，并在内核表面设置具有离子电导性或电子电导性的包覆层，提供了一种新型的具有核-壳结构的正极活性材料，将正极活性材料应用于二次电池中，能够显著改善二次电池的高温循环性能、循环稳定性和高温储存性能。

在一些实施方式中，壳包括一个包覆层；

可选地，包覆层包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种。

由此，本申请采用上述材料可获得具有离子电导性或电子电导性的包覆层，从而改善二次电池的高温循环性能、循环稳定性和高温储存性能。

在一些实施方式中，壳包括包覆内核的第一包覆层以及包覆第一包覆层的第二包覆层；

可选地，第一包覆层和第二包覆层各自独立地包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种。

由此，本申请采用上述材料作为包覆层的材料，并设置两层包覆层能够进一步改善二次电池的高温循环性能、循环稳定性和高温储存性能。

在一些实施方式中，第一包覆层包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、氧化物和硼化物中的一种或多种，第二包覆层包括选自碳和掺杂碳中的一种或多种。

由此，本申请采用特定材料的第一包覆层和特定材料的第二包覆层，能够进一步改善倍率性能，进一步减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，从而改善二次电池的循环性能和/或高温稳定性。

在一些实施方式中，壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆层；

可选地，第一包覆层、第二包覆层和第三包覆层各自独立地包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种。

由此，本申请采用上述材料作为包覆层的材料，并设置三层包覆层可进一步减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，进一步改善二次电池的高

温循环性能、循环稳定性和高温储存性能。

在一些实施方式中，第一包覆层包括焦磷酸盐，第二包覆层包括选自磷酸盐、氧化物和硼化物中的一种或多种，第三包覆层包括选自碳和掺杂碳中的一种或多种。

5 由此，本申请采用特定材料的第一包覆层、特定材料的第二包覆层以及特定材料的第三包覆层，进一步改善了倍率性能，进一步减少了 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，从而改善了二次电池的循环性能和/或高温稳定性，并且进一步提高了材料的克容量和压实密度。

10 在一些实施方式中，一个或多个包覆层各自独立地包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种。

在一些实施方式中，焦磷酸盐为 $M_b(P_2O_7)_c$ ；和/或，

磷酸盐为 $X_m(PO_4)_q$ ；和/或，

掺杂碳中的掺杂元素包括选自 IIIA 族、VA 族、VIA 族和 VIIA 族中的一种或多种；和/或，

15 氧化物为 M'_dO_e ；和/或，

硼化物为 Z_vB_w ；和/或，

聚合物包括选自多糖及其衍生物、聚硅氧烷中的一种或多种；

其中，

20 M、X 和 Z 各自独立地包括选自 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IB 族、IIB 族、IVB 族、VB 族、VIIB 族和 VIII 族中的一种或多种元素；b 选自 1 至 4 的范围，c 选自 1 至 6 的范围；m 选自 1 至 2 的范围，q 选自 1 至 4 的范围；M'包括选自碱金属、碱土金属、过渡金属、第 IIIA 族元素、第 IVA 族元素、镧系元素和 Sb 中的一种或多种元素，d 大于 0 且小于或等于 2，e 大于 0 且小于或等于 5；v 选自 1 至 7 的范围，w 选自 1 至 2 的范围。

25 由此，本申请通过采用上述材料作为包覆层，能够进一步减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，进一步提高材料的克容量和压实密度，进一步改善二次电池的倍率性能、高温循环性能和高温储存性能。

在一些实施方式中，M、X 和 Z 各自独立地包括选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种元素；和/或，

30 掺杂碳中的掺杂元素包括选自氮、磷、硫、硼和氟中的一种或多种；

和/或，

M'包括选自 Li、Be、B、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、W、La 和 Ce 中的一种或多种元素，可选为包括选自 Mg、Al、Si、Zn、Zr 和 Sn 中的一种或多种元素；和/或，

聚硅氧烷选自线状结构的聚硅氧烷和环状结构的聚硅氧烷中的一种或多种；和/或，

多糖选自植物多糖和海洋多糖中的一种或多种。

由此，本申请通过采用上述特定的材料作为包覆层，能够进一步减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，进一步改善二次电池的高温循环性能和高温储存性能。

在一些实施方式中，正极活性材料包括内核及包覆内核的壳，

内核包括 $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_4$ ，其中，a 选自 0.9 至 1.1 的范围，y 选自 0.001 至 0.5 的范围，z 选自 0.001 至 0.1 的范围，B 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb、Zn 和 Ge 中的一种或多种元素，C 包括选自 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；

壳包括包覆内核的第一包覆层以及包覆第一包覆层的第二包覆层，

其中，第一包覆层包括焦磷酸盐 MP_2O_7 和磷酸盐 XPO_4 ，其中 M 和 X 各自独立地选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种；

第二包覆层包含碳。

如图 1 所示，本申请的磷酸锰锂正极活性材料为具有两层包覆层的核-壳结构，内核在磷酸锰锂的锰位掺杂的元素 B 有助于减小脱嵌锂过程中磷酸锰锂的晶格变化率，提高磷酸锰锂正极材料的结构稳定性，大大减少锰的溶出并降低颗粒表面的氧活性。在磷位掺杂的元素 C 有助于改变 Mn-O 键长变化的难易程度，从而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。本申请的正极活性材料的第一包覆层包括焦磷酸盐和磷酸盐。由于过渡金属在焦磷酸盐中的迁移势垒较高 ($>1\text{eV}$)，能够有效抑制过渡金属的溶出。而磷酸盐具有优异的导锂离子

的能力，并可减少表面杂锂含量。另外，由于第二包覆层为含碳层，因而能够有效改善 LiMnPO_4 的导电性能和去溶剂化能力。此外，第二包覆层的“屏障”作用可以进一步阻碍锰离子迁移到电解液中，并减少电解液对活性材料的腐蚀。因此，本申请通过对磷酸锰锂进行特定的元素掺杂和表面包覆，能够有效抑制脱嵌锂过程中的 Mn 溶出，同时促进锂离子的迁移，从而改善电芯的倍率性能，提高二次电池的循环性能和高温性能。

需要指出的是，如图 2 所示，本申请中通过对比 LiMnPO_4 掺杂前后 XRD 谱图，可见，本申请的正极活性材料与 LiMnPO_4 掺杂前的主要特征峰的位置基本一致，说明掺杂的磷酸锰锂正极活性材料没有杂质相，二次电池性能的改善主要来自元素掺杂，而不是杂质相导致的。

在一些实施方式中，正极活性材料包括内核及包覆内核的壳，

内核包括 $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_4$ ，其中，a 选自 0.9 至 1.1 的范围，y 选自 0.001 至 0.5 的范围，z 选自 0.001 至 0.1 的范围，B 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，C 包括选自 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；

壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆层，其中，

第一包覆层包括焦磷酸盐 $\text{Li}_f\text{QP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{Q}_g(\text{P}_2\text{O}_7)_h$ ，其中， $0 \leq f \leq 2$ ， $1 \leq g \leq 4$ ， $1 \leq h \leq 6$ ，焦磷酸盐 $\text{Li}_f\text{QP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{Q}_g(\text{P}_2\text{O}_7)_h$ 中的 Q 各自独立地为选自 Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种元素；

第二包覆层包括晶态磷酸盐 XPO_4 ，其中，X 为选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种元素；

第三包覆层包含碳。

本申请的正极活性材料能够提高二次电池的克容量、循环性能和安全性。虽然机理尚不清楚，但推测是本申请的磷酸锰锂正极活性材料为核-壳结构，其中通过对磷酸锰锂内核的锰位和磷位分别掺杂元素 B 和元素 C，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，

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，提高二次电池的倍率性能；通过对内核包覆包括焦磷酸盐的第一包覆层，能够进一步增大锰的迁移阻力，减少其溶出，并减少表面杂锂含量、减少内核与电解液的接触，从而减少界面副反应、减少产气，提高二次电池的高温存储性能、循环性能和安全性能；通过进一步包覆具有优异导锂离子的能力的磷酸盐包覆层，可以使正极活性材料的表面的界面副反应有效降低，进而改善二次电池的高温循环及存储性能；通过再进一步包覆碳层作为第三包覆层，能够进一步提升二次电池的安全性能和动力学性能。此外，在内核中，在磷酸锰锂的锰位掺杂的元素 B 还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，提高磷酸锰锂正极材料的结构稳定性，大大减少锰的溶出并降低颗粒表面的氧活性；在磷位掺杂的元素 C 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。

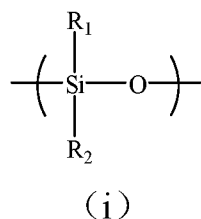
图 3 为理想中的三层包覆结构的正极活性材料的示意图。如图所示，最里面的圆示意表示内核，由内向外依次为第一包覆层、第二包覆层、第三包覆层。该图表示的是每层均完全包覆的理想状态，实践中，每一层包覆层可以是完全包覆，也可以是部分包覆。

另外，整个内核体系保持电中性，能够保证正极活性材料中的缺陷和杂相尽量少。如果正极活性材料中存在过量的过渡金属（例如锰），由于该材料体系本身结构较稳定，那么多余的过渡金属很可能会以单质的形式析出，或在晶格内部形成杂相，保持电中性可使这样的杂相尽量少。另外，保证体系电中性还可以在部分情况下使材料中产生锂空位，从而使材料的动力学性能更优异。

在一些实施方式中，壳中与内核距离最远的一个或多个包覆层各自独立地包括选自聚硅氧烷、多糖及多糖衍生物中的一种或多种。

由此，能够提高包覆的均匀性，能有效阻隔高电压带来的界面副反应，从而提升材料的高温循环性能和高温存储性能；并且，包覆层具有良好的电子电导率和离子电导率，有助于材料克容量的提升，同时减少了电芯的产热。

在一些实施方式中，聚硅氧烷包含式 (i) 所示的结构单元，



其中， R_1 和 R_2 独立地选自 H、-COOH、-OH、-SH、-CN、-SCN、
 5 氨基、磷酸酯基、羧酸酯基、酰胺基、醛基、磺酰基、聚醚链段、C1~C20
 脂肪烃基、C1~C20 卤代脂肪烃基、C1~C20 杂脂肪烃基、C1~C20 卤代
 杂脂肪烃基、C6~C20 芳香烃基、C6~C20 卤代芳香烃基、C2~C20 杂芳
 香烃基和 C2~C20 卤代杂芳香烃基；

可选地， R_1 和 R_2 独立地选自 H、氨基、磷酸酯基、聚醚链段、C1~C8
 10 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯
 基和 C2~C8 卤代烯基。

在一些实施方式中，聚硅氧烷还包含封端基，封端基包括以下官能
 团组成的组中的至少一种：聚醚、C1~C8 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8
 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯基、C2~C8 卤代烯基、C6~C20 芳
 15 香烃基、C1~C8 烷氧基、C2~C8 环氧基、羟基、C1~C8 羟基烷基、氨基、
 C1~C8 氨基烷基、羧基、C1~C8 羧基烷基。

在一些实施方式中，聚硅氧烷包括选自聚二甲基硅氧烷、聚二乙基
 硅氧烷、聚甲基乙基硅氧烷、聚甲基乙烯基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷、
 聚甲基氢硅氧烷、羧基功能化聚硅氧烷、端环氧基聚硅氧烷、甲氧基封
 20 端聚二甲基硅氧烷、羟丙基封端的聚二甲基硅氧烷、聚甲基氯丙基硅氧
 烷、端羟基聚二甲基硅氧烷、聚甲基三氟丙基硅氧烷、全氟辛基甲基聚
 硅氧烷、氨基乙基氨基丙基聚二甲基硅氧烷、端基聚醚聚二甲基硅氧烷、侧
 链氨基丙基聚硅氧烷、氨基丙基封端聚二甲基硅氧烷、侧链磷酸酯接枝聚二
 甲基硅氧烷、侧链聚醚接枝聚二甲基硅氧烷、1,3,5,7-八甲基环四硅氧烷、
 25 1,3,5,7-四氢-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、环五聚二甲基硅氧烷、2,4,6,8-四
 甲基环四硅氧烷、2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷、环状聚甲
 基乙烯基硅氧烷、十六甲基环八硅氧烷、十四甲基环七硅氧烷、环状聚
 二甲基硅氧烷中的一种或多种。

在一些实施方式中，聚硅氧烷、多糖和多糖衍生物的数均分子量各自独立地在 300000 以下，可选为 10000 至 200000，更可选为 20000 至 120000，进一步可选为 400 至 80000。

在一些实施方式中，聚硅氧烷中极性官能团的质量百分含量为 α ，
5 $0 \leq \alpha < 50\%$ ，可选地， $5\% \leq \alpha \leq 30\%$ 。

在一些实施方式中，多糖和多糖衍生物中的糖单元上连接的取代基各自独立地包括由以下官能团组成的组中的至少一种：-OH、-COOH 及其盐、-R-OH、-SO₃H 及其盐、-R-OH、-R-SO₃H 及其盐、硫酸酯基、烷氧基，其中，R 表示亚烷基，可选地表示 C1~C5 亚烷基；

10 可选地，多糖和多糖衍生物中的糖单元上连接的取代基各自独立地包括由以下官能团组成的组中的至少一种：-OH、-COOH、-COOLi、-COONa、-COOK、-SO₃H、-SO₃Li、-SO₃Na、-SO₃K、-CH₂-SO₃H、-CH₂-SO₃Li、-CH₂-SO₃Na、-CH₂-SO₃K、甲氧基、乙氧基。

在一些实施方式中，多糖包括选自果胶、羧甲基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、纤维素醚、羧甲基壳聚糖、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、羧丙基甲基纤维素、瓜耳胶、田菁胶、阿拉伯胶、海藻酸锂、海藻酸钠、海藻酸钾、褐藻糖胶、琼脂、卡拉胶、角叉胶、黄原胶和葫芦巴胶中的一种或多种。

在一些实施方式中，多糖和多糖衍生物中的糖单元上连接的取代基
20 的质量百分含量各自独立地为 20%至 85%，可选地为 30%至 78%。

在一些实施方式中，内核的材料与壳的材料之间的晶格失配度小于 10%。由此，能够使内核与壳（或包覆层）之间的接触良好，以防止壳（或包覆层）的脱落。

在一些实施方式中，基于正极活性材料的重量计，

25 锰元素含量在 10 重量%-35 重量%范围内，可选在 13.3 重量%-33.2 重量%范围内，更可选在 15 重量%-30 重量%范围内，进一步可选在 17 重量%-20 重量%范围内；和/或，

磷元素的含量在 12 重量%-25 重量%范围内，可选在 15 重量%-20 重量%范围内，更可选在 16.8 重量%-19.5 重量%范围内；和/或，

锰元素和磷元素的重量比范围为 0.71-1.85，可选为 0.90-1.25，更可选为 0.95-1.20。

在本申请中，在仅正极活性材料的内核中含有锰的情况下，锰的含量可与内核的含量相对应。

5 在本申请中，将锰元素的含量限制在上述范围内，能够进一步提高材料的稳定性和密度，从而提升二次电池的循环、存储和压密等性能；且能够保持较高的电压平台，从而提升二次电池的能量密度。

本申请中，将磷元素的含量限制在上述范围内，能够有效降低小极化子导电对于材料电导率的影响，能够进一步提高晶格结构的稳定性，
10 从而影响材料整体的稳定性。

锰与磷含量重量比大小对二次电池的性能具有以下影响：能够进一步减少锰溶出，进一步提高正极活性材料的稳定性和克容量，进而影响二次电池的循环性能及存储性能；能够减少杂相，进一步降低材料的放电电压平台，从而使二次电池的能量密度降低。

15 锰元素和磷元素的测量可采用本领域中常规的技术手段进行。特别地，采用以下方法测定锰元素和磷元素的含量：将材料在稀盐酸中（浓度 10-30%）溶解，利用 ICP 测试溶液各元素的含量，然后对锰元素的含量进行测量和换算，得到其重量占比。

在一些实施方式中，正极活性材料的表面包覆有碳和掺杂碳中的一种或多种；可选地，正极活性材料的表面包覆有碳。由此，可以改善正极活性材料的导电性。

在一些实施方式中，掺杂碳中的掺杂元素包括选自氮、磷、硫、硼和氟中的一种或多种。便于对掺杂碳层的性能控制。

在一些实施方式中，在内核中，
25 $(1-y):y$ 在 0.1-999 范围内，可选为在 0.1-10 范围内或者在 0.67-999 范围内，更可选为在 1 至 10 范围内，进一步可选为在 1 至 4 范围内，更进一步可选为在 1.5 至 3 范围内；和/或，

$a:x$ 在 1 至 1200 范围内，可选为在 9 至 1100 范围内，更可选为在 190-998 范围内。

30 此处 y 表示 Mn 位掺杂元素的化学计量数之和。在满足上述条件时，

正极活性材料的能量密度和循环性能可进一步提升。

在一些实施方式中，在内核中， z 与 $1-z$ 的比值为 1: 9 至 1: 999，可选为 1: 499 至 1: 249。在满足上述条件时，正极活性材料的能量密度和循环性能可进一步提升。

5 在一些实施方式中，壳的包覆量为 0.1%至 6%，基于内核的重量计。本申请包覆层的包覆量优选在上述范围内，能够对内核进行充分包覆，并同时在不牺牲正极活性材料克容量的前提下，进一步改善二次电池的动力学性能和安全性能。

10 在一些实施方式中，第一包覆层的包覆量大于 0 重量%且小于等于 7 重量%，可选为大于 0 且小于或等于 6 重量%，更可选为大于 0 且小于或等于 5.5 重量%或者为 4-5.6 重量%，进一步可选为大于 0 且小于或等于 2 重量%，基于内核的重量计；和/或，

15 第二包覆层的包覆量为大于 0 重量%且小于等于 6 重量%，可选为大于 0 且小于或等于 5.5 重量%，更可选为 2-4 重量%或者 3-5 重量%，基于内核的重量计；和/或，

第三包覆层的包覆量为大于 0 且小于或等于 6 重量%，可选为大于 0 且小于或等于 5.5 重量%，更可选为大于 0 且小于或等于 2 重量%，基于内核的重量计。

20 在一些实施方式中，壳还包括包覆第三包覆层的第四包覆层和包覆第四包覆层的第五包覆层；其中，

第四包覆层和第五包覆层的包覆量各自独立地为 0.01 重量%至 10 重量%，可选为 0.05 重量%至 10 重量%，更可选为 0.1 重量%至 5 重量%，进一步为 0.1 重量%至 2 重量%，基于内核的重量计。

25 本申请的具有核-壳结构的正极活性材料中，各层包覆层的包覆量优选在上述范围内，由此能够对内核进行充分包覆，并同时在不牺牲正极活性材料克容量的前提下，进一步改善二次电池的动力学性能和安全性能。

30 在一些实施方式中，壳位于内核 40%至 90%的表面，可选地为 60%至 80%的表面。由此能够对内核进行充分包覆，从而改善二次电池的动力学性能和安全性能。

在一些实施方式中，壳的厚度为 1-15 nm。

在一些实施方式中，第一包覆层的厚度为 1-10 nm、可选为 2-10 nm；
和/或，

第二包覆层的厚度为 2-25nm、可选为 2-15 nm、更可选为 3-15 nm；
5 和/或，

第三包覆层的厚度为 2-25 nm、可选为 5-25 nm。

在一些实施方式中，第一包覆层的厚度可为约 2 nm、约 3 nm、约 4 nm、约 5 nm、约 6 nm、约 7 nm、约 8 nm、约 9 nm 或约 10 nm，或在上述任意数值的任意范围内。

10 在一些实施方式中，第二包覆层的厚度可为约 2 nm、约 3 nm、约 4 nm、约 5 nm、约 6 nm、约 7 nm、约 8 nm、约 9 nm、约 10 nm、约 11 nm、约 12 nm、约 13 nm、约 14 nm、约 15 nm，或在上述任意数值的任意范围内。

15 在一些实施方式中，第三层包覆层的厚度可为约 2 nm、约 3 nm、约 4 nm、约 5 nm、约 6 nm、约 7 nm、约 8 nm、约 9 nm、约 10 nm、约 11 nm、约 12 nm、约 13 nm、约 14 nm、约 15 nm、约 16 nm、约 17 nm、约 18 nm、约 19 nm、约 20 nm、约 21 nm、约 22 nm、约 23 nm、约 24 nm 或约 25 nm，或在上述任意数值的任意范围内。

20 本申请中，第一包覆层具有上述厚度范围，能够进一步减少对材料的动力学性能的不利影响，且能够减少不能有效阻碍过渡金属离子迁移的问题。

第二包覆层具有上述厚度范围，使得第二包覆层的表面结构稳定，与电解液的副反应小，因此能够有效减轻界面副反应，从而提升二次电池的高温性能。

25 第三包覆层具有上述厚度范围，能够提升材料的电导性能并且改善使用正极活性材料制备的电池极片的压实密度性能。

包覆层的厚度大小测试主要通过 FIB 进行，具体方法可以包括以下步骤：从待测正极活性材料粉末中随机选取单个颗粒，从所选颗粒中间位置或中间位置附近切取 100 nm 左右厚度的薄片，然后对薄片进行 TEM
30 测试，量取包覆层的厚度，测量 3-5 个位置，取平均值。

在一些实施方式中，一个或多个包覆层各自独立地包括选自焦磷酸盐、磷酸盐和氧化物中的一种或多种，并且，选自焦磷酸盐、磷酸盐和氧化物中的一种或多种为晶态；

5 可选地，焦磷酸盐、磷酸盐和氧化物的结晶度各自独立地为 10%至 100%，更可选为 50%至 100%。

本文中，晶态意指结晶度在 50%以上，即 50%-100%。结晶度小于 50%的称为玻璃态。本申请的晶态焦磷酸盐和晶态磷酸盐的结晶度为 50%至 100%。

10 具备一定结晶度的焦磷酸盐和磷酸盐不但有利于充分发挥焦磷酸盐包覆层阻碍锰溶出和磷酸盐包覆层优异的导锂离子的能力、减少界面副反应的功能，而且能够使得焦磷酸盐包覆层和磷酸盐包覆层能够更好的进行晶格匹配，从而能够实现包覆层和包覆层之间紧密的结合。

需要说明的是，在本申请中，结晶度例如可通过调整烧结过程的工艺条件例如烧结温度、烧结时间等进行调节。结晶度可通过本领域中已知的的方法测量，例如通过 X 射线衍射法、密度法、红外光谱法、差示扫描量热法和核磁共振吸收方法等方法测量。具体的 X 射线衍射法测试正
15 极活性材料的结晶度的方法可以包括以下步骤：

取一定量的正极活性材料粉末，通过 X 射线测得总散射强度，它是整个空间物质的散射强度之和，只与初级射线的强度、正极活性材料粉末化学结构、参加衍射的总电子数即质量多少有关，而与样品的序态无
20 关；然后从衍射图上将结晶散射和非结晶散射分开，结晶度即是结晶部分散射对散射总强度之比。

在一些实施方式中，壳中，焦磷酸盐和磷酸盐的重量比以及焦磷酸盐与氧化物的重量比各自独立地为 1:3 至 3:1，可选为 1:3 至 1:1。由此，
25 通过焦磷酸盐和磷酸盐在合适的重量比范围或者焦磷酸盐与氧化物在合适的重量比范围，既可有效阻碍锰溶出，又可有效减少表面杂锂含量，减少界面副反应，从而提高二次电池的高温存储性能、安全性能和循环性能。

在一些实施方式中，一个或多个包覆层各自独立地包括碳，并且，
30 碳为 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的混合物，可选地，碳中，SP2 形态碳与

SP3 形态碳的摩尔比为在 0.07-13 范围内的任意数值，更可选为在 0.1-10 范围内的任意数值，进一步可选为在 2.0-3.0 范围内的任意数值。

在一些实施方式中，SP2 形态碳与 SP3 形态碳的摩尔比可为约 0.1、约 0.2、约 0.3、约 0.4、约 0.5、约 0.6、约 0.7、约 0.8、约 0.9、约 1、约 2、约 3、约 4、约 5、约 6、约 7、约 8、约 9 或约 10，或在上述任意值的任意范围内。

本申请中，“约”某个数值表示一个范围，表示该数值 $\pm 10\%$ 的范围。

通过选择碳包覆层中碳的形态，从而提升二次电池的综合电性能。具体来说，通过使用 SP2 形态碳和 SP3 形态碳的混合形态并将 SP2 形态碳和 SP3 形态碳的比例限制在一定范围内，能够避免以下情况：如果包覆层中的碳都是无定形 SP3 形态，则导电性差；如果都是石墨化的 SP2 形态，则虽然导电性良好，但是锂离子通路少，不利于锂的脱嵌。另外，将 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的摩尔比限制在上述范围内，既能实现良好的导电性，又能保证锂离子的通路，因此有利于二次电池功能的实现及其循环性能。碳的 SP2 形态和 SP3 形态的混合比可以通过烧结条件例如烧结温度和烧结时间来控制。SP2 形态碳与 SP3 形态碳的摩尔比可通过拉曼（Raman）光谱进行测定，具体测试方法如下：通过对 Raman 测试的能谱进行分峰，得到 I_d/I_g （其中 I_d 为 SP3 形态碳的峰强度， I_g 为 SP2 形态碳的峰强度），从而确认两者的摩尔比。

在一些实施方式中，一个或多个包覆层各自独立地包括掺杂碳，并且，在掺杂碳中，掺杂元素的质量含量在 30% 以下；可选地，掺杂碳中，掺杂元素的质量含量在 20% 以下。在上述含量范围内的掺杂元素，既可以充分改善纯碳层的导电性，又有效避免了因掺杂元素掺入过多导致表面活性过强，从而有效控制了包覆层掺杂过量导致的界面副反应。

在一些实施方式中，一个或多个包覆层各自独立地包括掺杂碳，在掺杂碳中，

掺杂元素为氮元素和/或硫元素，掺杂碳中掺杂元素的质量含量为 1%~15%；或者，

掺杂元素为磷元素、硼元素和/或氟元素，掺杂碳中掺杂元素的质量含量为 0.5%~5%；

可选地，掺杂元素为氮、磷、硫、硼或氟。

由于氮原子和硫原子与碳原子原子半径更相近，不易破坏碳骨架，因此，氮原子、硫原子的掺杂量在上述相对宽泛的范围内时，既可以充分发挥掺杂碳层的导电性，又可以促进锂离子传输和锂离子去溶剂化能力。

由于磷原子、硼原子和/或氟原子与碳原子的原子半径有差别，过多掺杂易破坏碳骨架，因此，磷原子、硼原子和/或氟原子的掺杂量在上述相对较小的范围内时，既可以充分发挥掺杂碳层的导电性，又可以促进锂离子传输和锂离子去溶剂化能力。

在一些实施方式中，一个或多个包覆层各自独立地包括焦磷酸盐，焦磷酸盐的晶面间距范围为 0.293-0.470 nm、可选为 0.297-0.462 nm 或 0.293-0.326nm、更可选为 0.300-0.310nm，晶向(111)的夹角范围为 18.00°-32.57°、可选为 18.00°-32.00°或者 26.41°-32.57°、更可选为 19.211°-30.846°、进一步可选为 29.00°-30.00°；和/或，

一个或多个包覆层各自独立地包括磷酸盐，磷酸盐的晶面间距范围为 0.244-0.425 nm、可选为 0.345-0.358nm，晶向(111)的夹角范围为 20.00°-37.00°、可选为 24.25°-26.45°；

可选地，第一包覆层或第二包覆层包含磷酸盐。

本申请的正极活性材料中的第一包覆层和第二包覆层均使用晶态物质，它们的晶面间距和夹角范围在上述范围内。由此，能够有效减少包覆层中的杂质相，从而提升材料的克容量，循环性能和倍率性能。

在一些实施方式中，正极活性材料在完全脱嵌锂前后的晶格变化率为 50%以下，可选为 9.8%以下，更可选为 8.1%以下，进一步可选为 7.5%以下，更进一步可选为 6%以下，更进一步可选为 4%以下，更进一步可选为 3.8%以下，更进一步可选为 2.0-3.8%。

通过降低晶格变化率，能够使得 Li 离子传输更容易，即 Li 离子在材料中的迁移能力更强，有利于改善二次电池的倍率性能。晶格变化率可通过本领域中已知的方法，例如 X 射线衍射图谱（XRD）测得。

在一些实施方式中，正极活性材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度为 5.3% 以下，可选为 5.1% 以下，更可选为 4% 以下，进一步可选为 2.2% 以下，更进一步可选为 2% 以下，更进一步可选为 1.5%-2.2% 或 0.5% 以下。

所谓 Li/Mn 反位缺陷，指的是 LiMnPO_4 晶格中， Li^+ 与 Mn^{2+} 的位置发生互换。Li/Mn 反位缺陷浓度指的是正极活性材料中与 Mn^{2+} 发生互换的 Li^+ 占 Li^+ 总量的百分比。反位缺陷的 Mn^{2+} 会阻碍 Li^+ 的传输，通过降低 Li/Mn 反位缺陷浓度，有利于提高正极活性材料的克容量和倍率性能。Li/Mn 反位缺陷浓度可通过本领域中已知的方法，例如 XRD 测得。

在一些实施方式中，正极活性材料在 3T 下的压实密度为 1.89 g/cm^3 以上，可选为 1.95 g/cm^3 以上，更可选为 1.98 g/cm^3 以上，进一步可选为 2.0 g/cm^3 以上，更进一步可选为 2.2 g/cm^3 以上，更进一步可选地为 2.2 g/cm^3 以上且 2.8 g/cm^3 以下或者 2.2 g/cm^3 以上且 2.65 g/cm^3 以下。

压实密度越高，单位体积活性材料的重量越大，因此提高压实密度有利于提高电芯的体积能量密度。压实密度可依据 GB/T 24533-2009 测量。

在一些实施方式中，正极活性材料的表面氧价态为 -1.55 以下，可选为 -1.82 以下，更可选为 -1.88 以下，进一步可选为 -1.90 以下或者 -1.98 至 -1.88，更进一步可选为 -1.98 至 -1.89，更进一步可选为 -1.98 至 -1.90。

通过降低表面氧价态，能够减轻正极活性材料与电解液的界面副反应，从而改善二次电池的循环性能和高温稳定性。表面氧价态可通过本领域中已知的方法测量，例如通过电子能量损失谱 (EELS) 测量。

[制备正极活性材料的方法]

本申请提供了一种制备正极活性材料的方法，其包括如下步骤：

将锰源与元素 B 的源反应，得到掺杂了元素 B 的锰盐；

将锂源、磷源、可选的元素 A 的源、可选的元素 C 的源、可选的元素 D 的源与的掺杂了元素 B 的锰盐混合，干燥，烧结，得到内核 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ ；其中，A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如[正极活性材料]中。

由此，本申请通过在化合物 LiMnPO_4 的 Mn 位并可选地在 Li 位、P

位和/或 O 位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，并且材料的克容量和压实密度也可以得到提高。

在一些实施方式中，方法具体包括以下的步骤：

5 将锰源、元素 B 的源和酸在溶剂中混合并搅拌，生成掺杂元素 B 的锰盐的悬浊液，将悬浊液过滤并烘干滤饼，得到掺杂了元素 B 的锰盐；

将锂源、磷源、可选的元素 A 的源、可选的元素 C 的源和可选的元素 D 的源、溶剂和的掺杂了元素 B 的锰盐加入反应容器中研磨并混合，得到浆料；

10 将获得的浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，得到颗粒；
将获得的颗粒进行烧结，得到内核 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ ；其中，A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如[正极活性材料]中。

在一些实施方式中，制备浆料的步骤中，将锂源、磷源、可选的元素 A 的源、可选的元素 C 的源、可选的元素 D 的源、碳源、碳层掺杂元素
15 的源、溶剂和的掺杂了元素 B 的锰盐加入反应容器中研磨并混合，得到浆料；其它步骤与上述相同；得到正极活性材料；

正极活性材料包括内核和包覆内核的壳，内核包括 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ ，壳包含掺杂碳，掺杂碳中的掺杂元素包括选自氮、磷、硫、硼和氟中的一种或多种；其中，A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如
20 [正极活性材料]中。

在一些实施方式中，制备掺杂了元素 B 的锰盐的步骤和制备浆料的步骤中溶剂各自独立地可为本领域技术人员在锰盐和磷酸锰锂的制备中常规使用的溶剂，例如其可各自独立地选自乙醇、水（例如去离子水）中的至少一种等。

25 在一些实施方式中，方法还包括以下的步骤：

将选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种的混合物通过干法包覆或湿法包覆在内核的表面进行包覆处理，得到正极活性材料；

正极活性材料包括内核及包覆内核的壳，内核为 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ ，壳包括一个或多个包覆层，每个包覆层独立地包括选自焦磷酸
30

盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种；其中，A、B、C、D、a、x、y、z和n的定义如[正极活性材料]中；可选地，聚合物包括选自聚硅氧烷、多糖及多糖衍生物中的一种或多种。

在一些实施方式中，方法还包括以下的步骤：

- 5 提供焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$ 粉末、包含磷酸盐 $X_m(PO_4)_q$ 和/或氧化物 M'_dO_e 的悬浊液，其中，悬浊液还包含碳的源和/或掺杂碳的源；

将内核、焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$ 粉末加入到悬浊液中并混合，经烧结获得正极活性材料；其中，

- 10 正极活性材料包括内核及包覆内核的壳，壳包括包覆内核的第一包覆层以及包覆第一包覆层的第二包覆层，内核包括 $Li_aA_xMn_{1-y}B_yP_{1-z}C_zO_{4-n}D_n$ ，第一包覆层包括焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$ 及选自磷酸盐 $X_m(PO_4)_q$ 和氧化物 M'_dO_e 中的一种或多种，第二包覆层包括选自碳和掺杂碳中的一种或多种，可选地，掺杂碳中的掺杂元素包括选自氮、磷、硫、硼和氟中的一种或多种，其中，A、B、C、D、a、x、y、z和n的定义如[正极活性材料]中，M、X、M'、b、c、d、e、m、q的定义如[正极活性材料]中。
- 15

在一些实施方式中，方法还包括以下的步骤：

提供焦磷酸盐 MP_2O_7 粉末、包含碳的源的磷酸盐 XPO_4 悬浊液；

将内核、焦磷酸盐 MP_2O_7 粉末加入到包含碳的源的 XPO_4 悬浊液中并混合，经烧结获得正极活性材料；其中，

- 20 正极活性材料包括内核及包覆内核的壳，壳包括包覆内核的第一包覆层以及包覆第一包覆层的第二包覆层，内核包括 $Li_aA_xMn_{1-y}B_yP_{1-z}C_zO_{4-n}D_n$ ，第一包覆层包括焦磷酸盐 MP_2O_7 和磷酸盐 XPO_4 ，第二包覆层包括碳，其中，A、B、C、D、a、x、y、z和n的定义如[正极活性材料]中，M和X的定义如[正极活性材料]中。

- 25 在一些实施方式中，方法还包括以下的步骤：

分别提供焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$ 悬浊液、包含选自磷酸盐 $X_m(PO_4)_q$ 、氧化物 M'_dO_e 和硼化物中的一种或多种的悬浊液以及包含碳的源和/或掺杂碳的源的悬浊液；

将内核与上述所有的悬浊液混合，烧结，得到正极活性材料；其中，

- 30 正极活性材料包括内核及包覆内核的壳，

内核包括 $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_4$ ，壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆层，第一包覆层包括焦磷酸盐 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ ，第二包覆层包括选自磷酸盐 $\text{X}_m(\text{PO}_4)_q$ 、氧化物 $\text{M}'_d\text{O}_e$ 和硼化物中的一种或多种，第三包覆层选自碳和掺杂碳中的一种或多种，其中，A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如[正极活性材料]中，M、X、M'、b、c、d、e、m、q 的定义如[正极活性材料]中。

在一些实施方式中，方法还包括以下的步骤：

分别提供 $\text{Li}_f\text{QP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{Q}_g(\text{P}_2\text{O}_7)_h$ 以及 XPO_4 悬浊液，将内核加入到上述悬浊液中并混合，经烧结获得正极活性材料；其中，

正极活性材料包括内核及包覆内核的壳，内核包括 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ ，壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆层，第一包覆层包括焦磷酸盐 $\text{Li}_f\text{QP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{Q}_g(\text{P}_2\text{O}_7)_h$ ，第二包覆层包括磷酸盐 XPO_4 ，第三包覆层包括碳，其中，A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如[正极活性材料]中，Q、X、f、g 和 h 的定义如[正极活性材料]中。

在一些实施方式中，方法还包括以下的步骤：

第一包覆步骤：将元素 Q 的源、磷源和酸以及任选地锂源，溶于溶剂中，得到包含 $\text{Li}_f\text{QP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{Q}_g(\text{P}_2\text{O}_7)_h$ 的第一包覆层悬浊液；将内核与第一包覆层悬浊液充分混合，干燥，烧结，得到第一包覆层包覆的材料；

第二包覆步骤：将元素 X 的源、磷源和酸溶于溶剂中，得到包含 XPO_4 的第二包覆层悬浊液；将第一包覆步骤中获得的第一包覆层包覆的材料与第二包覆层悬浊液充分混合，干燥，烧结，得到两层包覆层包覆的材料；

第三包覆步骤：将碳源溶于溶剂中，充分溶解得到第三包覆层溶液；然后将第二包覆步骤中获得的两层包覆层包覆的材料加入第三包覆层溶液中，混合均匀，干燥，然后烧结得到三层包覆层包覆的材料，即正极活性材料。

在一些实施方式中，方法还包括以下的步骤：

分别提供焦磷酸盐 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 粉末、选自磷酸盐 $\text{X}_m(\text{PO}_4)_q$ 、氧化物

M'_dO_e 和硼化物中的一种或多种粉末以及碳源粉末和/或掺杂碳源粉末；

将内核与上述所有的粉末混合并研磨，干燥，得到正极活性材料；
其中，

正极活性材料包括内核及包覆内核的壳，

- 5 内核包括 $Li_aMn_{1-y}B_yP_{1-z}C_zO_4$ ，壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆层，第一包覆层包括焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$ ，第二包覆层包括选自磷酸盐 $X_m(PO_4)_q$ 、氧化物 M'_dO_e 和硼化物中的一种或多种，第三包覆层选自碳和掺杂碳中的一种或多种，其中，A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 以及 M、X、M'、b、
10 c、d、e、m、q 的定义如[正极活性材料]中；

可选地，通过喷雾造粒干燥机进行干燥。

在一些实施方式中，方法还包括如下步骤：

提供聚合物，聚合物包括选自聚硅氧烷、多糖及多糖衍生物中的一种或多种；

- 15 将正极活性材料与聚合物通过干法包覆或湿法包覆，得到的材料包括内核及包覆内核的壳；

壳中与内核距离最远的一个或多个包覆层各自独立地包括选自聚硅氧烷、多糖及多糖衍生物中的一种或多种。

- 在任意的实施方式中，元素 A 的源选自元素 A 的单质、氧化物、磷酸盐、草酸盐、碳酸盐、和硫酸盐中的至少一种；和/或，
20

- 元素 B 的源选自元素 B 的单质、氧化物、磷酸盐、草酸盐、碳酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氢氧化物和硫酸盐中的至少一种，可选为选自元素 B 的单质、氧化物、磷酸盐、草酸盐、碳酸盐和硫酸盐中的至少一种，可选为选自元素 B 的单质、硫酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氧化物和氢氧化物中的至少一种，可选为选自元素 B 的单质、碳酸盐、硫酸盐、氯化盐、硝酸盐、有机酸盐、氧化物和氢氧化物中的至少一种；和/或，
25

- 元素 C 的源选自元素 C 的单质、卤化物、有机酸盐、氧化物、氢氧化物、无机酸、有机酸、硫酸盐、硼酸盐、硝酸盐和硅酸盐中的至少一种，可选为选自元素 C 的硫酸盐、硼酸盐、硝酸盐和硅酸盐中的至少一
30

种, 可选为选自元素 C 的单质、硫酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氧化物、氢氧化物和无机酸中的至少一种, 可选为选自元素 C 的无机酸、有机酸、硫酸盐、氯化盐、硝酸盐、有机酸盐、氧化物、氢氧化物中的至少一种; 和/或,

5 元素 D 的源选自元素 D 的单质和铵盐中的至少一种。

在一些实施方式中, 酸选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、有机酸如草酸等中的一种或多种, 例如可为草酸。在一些实施方式中, 酸为浓度为 60 重量%以下的稀酸。

10 在一些实施方式中, 锰源可为本领域已知的可用于制备磷酸锰锂的含锰物质, 例如锰源可选自单质锰、二氧化锰、磷酸锰、草酸锰、碳酸锰中的一种或它们的组合。

在一些实施方式中, 锂源可为本领域已知的可用于制备磷酸锰锂的含锂物质, 例如锂源可选自碳酸锂、氢氧化锂、磷酸锂、磷酸二氢锂中的一种或它们的组合。

15 在一些实施方式中, 磷源可为本领域已知的可用于制备磷酸锰锂的含磷物质, 例如磷源可选自磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸铵和磷酸中的一种或它们的组合。

元素 A、B、C、D 各自的源的加入量取决于目标掺杂量, 锂源、锰源和磷源的用量之比符合化学计量比。

20 在任意的实施方式中, 在制备掺杂了元素 B 锰盐的步骤中,

搅拌在 20-120℃范围内的温度下进行, 可选为在 25-80℃或 40-120℃范围内的温度下进行, 进一步可选为在 60-120℃范围内的温度下进行, 和/或,

25 通过在 200-800rpm 的搅拌速率下进行, 可选为在 400-700rpm 下进行 1-9 小时, 更可选为在 500-700rpm 下进行 60-420 分钟, 进一步可选地为进行 3-7 小时或 120-360 分钟。

在一些实施方式中, 在制备浆料的步骤中, 研磨并混合进行 1-15 小时, 可选为 8-15 小时; 可选地, 在 20-120℃、更可选为 40-120℃的温度下进行混合 1-10 h。

30 通过控制掺杂时的反应温度、搅拌速率和混合时间, 能够使掺杂元

素均匀分布，并且烧结后材料的结晶度更高，从而可提升材料的克容量和倍率性能等。

在一些实施方式中，在制备掺杂了元素 B 的锰盐的步骤中烘干滤饼之前可对滤饼进行洗涤。

5 在一些实施方式中，在制备掺杂了元素 B 的锰盐的步骤中的烘干可通过本领域技术人员已知的方式和已知的条件进行，例如，烘干温度可在 120-300℃ 范围内。可选地，可在烘干后将滤饼研磨成颗粒，例如研磨至颗粒的中值粒径 D_{v50} 在 50-200nm 范围内。其中，中值粒径 D_{v50} 是指，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。在本申请
10 中，内核的中值粒径 D_{v50} 可采用激光衍射粒度分析法测定。例如参照标准 GB/T 19077-2016，使用激光粒度分析仪（例如 Malvern Master Size 3000）进行测定。

在一些实施方式中，在制备浆料的步骤中还向反应容器中加入碳源一起进行研磨并混合。由此，方法可获得表面包覆有碳的正极活性材料。
15 可选地，碳源包括淀粉、蔗糖、葡萄糖、聚乙烯醇、聚乙二醇、柠檬酸中的一种或几种的组合。碳源的用量相对于锂源的用量通常在摩尔比 0.1%-5% 的范围内。研磨可通过本领域已知的适合的研磨方式进行，例如可通过砂磨进行。

喷雾干燥的温度和时间可为本领域中进行喷雾干燥时常规的温度和
20 时间，例如，在 100-300℃ 下，进行 1-6 小时。

在一些实施方式中，在制备内核的步骤中，烧结在 600-900℃ 的温度范围内进行 6-14 小时。

在一些实施方式中，烧结在保护气氛下进行，保护气氛可为氮气、惰性气体、氢气或其混合物。

25 在一些实施方式中， MP_2O_7 粉末是市售产品，或者 MP_2O_7 粉末通过以下方法制备：

将元素 M 的源和磷的源添加到溶剂中，得到混合物，调节混合物的 pH 为 4-6，搅拌并充分反应，然后经干燥、烧结获得，其中 M 选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种。

30 在一些实施方式中，制备 MP_2O_7 粉末的方法中，

干燥步骤为在 100-300℃、可选 150-200℃ 下干燥 4-8h。

在一些实施方式中，制备 MP_2O_7 粉末的方法中，

烧结步骤为在 500-800℃、可选 650-800℃ 下，在惰性气体气氛下烧结 4-10h。

5 在一些实施方式中，包覆步骤中的烧结温度为 500-800℃，烧结时间为 4-10h。

在一些实施方式中，可选地，包含碳的源的 XPO_4 悬浊液是市售可得
的，或者可选地，通过以下方法来制备：将锂的源、X 的源、磷的源和
碳的源在溶剂中混合均匀，然后将反应混合物升温至 60-120℃ 保持 2-8
10 小时即可获得包含碳的源的 XPO_4 悬浊液。可选地，在制备包含碳的源的
 XPO_4 悬浊液的过程中，调节混合物的 pH 为 4-6。

在一些实施方式中，制备正极活性材料的步骤中，内核、 MP_2O_7 粉
末和包含碳的源的 XPO_4 悬浊液的质量比为：1:(0.001-0.05):(0.001-0.05)。

在一些实施方式中，第一包覆步骤中，

15 控制溶解有元素 Q 的源、磷源和酸以及任选地锂源的溶液 pH 为 3.5-
6.5，然后搅拌并反应 1-5h，然后将溶液升温至 50-120℃，并保持该温度
2-10 h，和/或，

烧结在 650-800℃ 下进行 2-6 小时。

在一些实施方式中，第二包覆步骤中，

20 将元素 X 的源、磷源和酸溶于溶剂后，搅拌并反应 1-10 h，然后将
溶液升温至 60-150℃，并保持该温度 2-10 h，和/或，

烧结在 500-700℃ 下进行 6-10 小时。

在一些实施方式中，第三包覆步骤中的烧结在 700-800℃ 下进行 6-
10 小时。

25 [正极极片]

正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正
极膜层，正极膜层包括第一正极活性材料，第一正极活性材料为前述的
正极活性材料或通过前述的方法制备的正极活性材料；可选地，正极活
性材料在正极膜层中的含量为 90-99.5 重量%，更可选为 95-99.5 重量%，
30 基于正极膜层的总重量计。

在一些实施方式中，正极极片还包括第二正极活性材料，并且，第二正极活性材料不同于第一正极活性材料。

在一些实施方式中，第二正极活性材料包括 $\text{LiE}_t\text{Co}_s\text{F}_{(1-t-s)}\text{O}_2$ 、尖晶石型锰酸锂和尖晶石型钛酸锂中的一种或多种，其中，E 包括选自 VIII 族的一种或多种元素，F 包括选自 IIIA 和 VIIB 的一种或多种元素，t 选自 0 至 0.9 的范围，t 与 s 之和选自 0.3 至 1 的范围。

在一些实施方式中，E 包括选自 Ni、Fe、Ru 和 Rh 中的一种或多种元素，F 包括选自 Mn、Al、Ga 和 In 中的一种或多种元素。

在一些实施方式中，第二正极活性材料选自 $\text{LiNi}_t\text{Co}_s\text{Mn}_{(1-t-s)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_t\text{Co}_s\text{Al}_{(1-t-s)}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、尖晶石型锰酸锂和尖晶石型钛酸锂中的一种或多种；其中，t 独立地选自 0.3-0.9、可选为 0.33-0.8，t 与 s 之和独立地选自 0.3-0.9、可选为 0.66-0.9。

在一些实施方式中，第一活性材料与第二活性材料的质量比为 1:7-7:1，可选为 1:4-4:1。

在一些实施方式中，第二正极活性材料中，

$\text{LiNi}_t\text{Co}_s\text{Mn}_{(1-t-s)}\text{O}_2$ 中的 t、(1-t-s) 和 s 的比值为 5:2:3 或 3:1:1 或 8:1:1；和/或，

$\text{LiNi}_t\text{Co}_s\text{Al}_{(1-t-s)}\text{O}_2$ 中的 t、s 和 (1-t-s) 的比值为 5:2:3 或 3:1:1 或 8:1:1。

在一些实施方式中，第一正极活性材料和第二正极活性材料的质量和占正极极片的质量的 88%-98.7%。

作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

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

在一些实施方式中，正极活性材料还可采用本领域公知的用于电池

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

在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

10 在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的
15 组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正极极片。

[负极极片]

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

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

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

在一些实施方式中，负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的
30 负极活性材料。作为示例，负极活性材料可包括以下材料中的至少一种：

人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电
5 池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可选自丁苯橡胶（SBR）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钠（PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）、聚甲基丙烯酸
10 （PMAA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的至少一种。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括其他助剂，例如增稠剂
15 （如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

在一些实施方式中，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极极片的组分，例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

20 [电解质]

电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

在一些实施方式中，电解质为液态的，且包括电解质盐和溶剂。

25 在一些实施方式中，电解质盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂中的至少一种。

在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲
30 乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙

酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

在一些实施方式中，电解液还可选地包括添加剂。作为示例，添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[隔离膜]

在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

在一些实施方式中，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施方式中，二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

在一些实施方式中，二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 4 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

在一些实施方式中，参照图 5，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。电极组件 52 封装于容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

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

图 6 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 6，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

图 7 和图 8 是作为一个示例的电池包 1。参照图 7 和图 8，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

另外，本申请还提供一种用电装置，用电装置包括本申请提供的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。二次电池、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）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

作为用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

图 9 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动

力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

[实施例]

5 以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

10 本申请实施例涉及的原材料来源如下：

名称	化学式	厂家	规格
碳酸锰	MnCO_3	山东西亚化学工业有限公司	1Kg
碳酸锂	Li_2CO_3	山东西亚化学工业有限公司	1Kg
碳酸镁	MgCO_3	山东西亚化学工业有限公司	1Kg
碳酸锌	ZnCO_3	武汉鑫儒化工有限公司	25Kg
碳酸亚铁	FeCO_3	西安兰之光精细材料有限公司	1Kg
硫酸镍	NiCO_3	山东西亚化学工业有限公司	1Kg
硫酸钛	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	山东西亚化学工业有限公司	1Kg
硫酸钴	CoSO_4	厦门志信化学有限公司	500g
二氯化钒	VCl_2	上海金锦乐实业有限公司	1Kg
二水合草酸	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2(\text{H}_2\text{O})$	上海金锦乐实业有限公司	1Kg
磷酸二氢铵	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	上海澄绍生物科技有限公司	500g
蔗糖	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	上海源叶生物科技有限公司	100g
稀硫酸	H_2SO_4	深圳海思安生物技术有限公司	质量分数 60%
稀硝酸	HNO_3	安徽凌天精细化工有限公司	质量分数 60%
亚硅酸	H_2SiO_3	上海源叶生物科技有限公司	100g，质量分数 99.8%

【包括内核的正极活性材料及电池的制备】

实施例 I-1

1) 正极活性材料的制备

制备掺杂的草酸锰：将 1.3mol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.7mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在混料机中充分混合 6 小时。将混合物转移至反应釜中，并加入 10L 去离子水和 2mol 二水合草酸（以草酸计）。将反应釜加热至 80°C ，以 600rpm 的转速搅拌 6 小时，反应终止（无气泡产生），得到 Fe 掺杂的草酸锰悬浮液。然后过滤悬浮液，将滤饼在 120°C 下烘干，之后进行研磨，得到中值粒径 D_{v50} 为 100nm 左右的 Fe 掺杂的草酸锰颗粒。

制备掺杂的磷酸锰锂：取 1mol 上述草酸锰颗粒、0.497mol 碳酸锂、0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 、含有 0.999mol 磷酸的浓度为 85% 的磷酸水溶液、0.001mol 的 H_4SiO_4 、0.0005mol 的 NH_4HF_2 和 0.005mol 蔗糖加入到 20L 去离子水中。将混合物转入砂磨机中充分研磨搅拌 10 小时，得到浆料。将浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250°C ，干燥 4 小时，得到颗粒。在氮气（90 体积%）+氢气（10 体积%）保护气氛中，将上述粉料在 700°C 下烧结 10 小时，得到碳包覆的 $\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$ 。正极活性材料可用电感耦合等离子体发射光谱（ICP）进行元素含量的检测。

2) 扣式电池的制备

将上述正极活性材料、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 $0.2\text{g}/\text{cm}^2$ ，压实密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

采用锂片作为负极，采用 1mol/L 的 LiPF_6 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）中的溶液为电解液，与上述制备的正极极片一起在扣电箱中组装成扣式电池（下文也称“扣电”）。

3) 全电池的制备

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 $0.4\text{g}/\text{cm}^2$ ，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, 注入与上述制备扣电时相同的电解液并封装, 得到全电池(下文也称“全电”)。

实施例 I-2

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将高纯 Li₂CO₃ 的量改变为 0.4885mol, 将 Mo(SO₄)₃ 换成 MgSO₄, 将 FeSO₄ · H₂O 的量改变为 0.68mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.02mol 的 Ti(SO₄)₂, 并将 H₄SiO₄ 换成 HNO₃ 之外, 其他与实施例 I-1 相同。

实施例 I-3

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将高纯 Li₂CO₃ 的量改变为 0.496mol, 将 Mo(SO₄)₃ 换成 W(SO₄)₃, 将 H₄SiO₄ 换成 H₂SO₄ 之外, 其他与实施例 I-1 相同。

实施例 I-4

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将高纯 Li₂CO₃ 的量改变为 0.4985mol, 将 0.001mol 的 Mo(SO₄)₃ 换成 0.0005mol 的 Al₂(SO₄)₃ 和 NH₄HF₂ 换成 NH₄HCl₂ 之外, 其他与实施例 I-1 相同。

实施例 I-5

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 0.7mol 的 FeSO₄ · H₂O 改为 0.69mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.01mol VCl₂, 将 Li₂CO₃ 的量改变为 0.4965mol, 将 0.001mol 的 Mo(SO₄)₃ 换成 0.0005mol 的 Nb₂(SO₄)₅ 和 H₄SiO₄ 换成 H₂SO₄ 之外, 其他与实施例 I-1 相同。

实施例 I-6

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 FeSO₄ · H₂O 的量改为 0.68mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.01mol 的 VCl₂ 和 0.01mol 的

MgSO₄, 将 Li₂CO₃ 的量改变为 0.4965mol, 将 0.001mol 的 Mo(SO₄)₃ 换成 0.0005mol 的 Nb₂(SO₄)₅ 和 H₄SiO₄ 换成 H₂SO₄ 之外, 其他与实施例 I-1 相同。

实施例 I-7

5 除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 MgSO₄ 换成 CoSO₄ 之外, 其他与实施例 I-6 相同。

实施例 I-8

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 MgSO₄ 换成 NiSO₄ 之外, 其他与实施例 I-6 相同。

10 实施例 I-9

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 FeSO₄ · H₂O 的量改为 0.698mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.002mol 的 Ti(SO₄)₂, 将 Li₂CO₃ 的量改变为 0.4955mol, 将 0.001mol 的 Mo(SO₄)₃ 换成 0.0005mol 的 Nb₂(SO₄)₅, H₄SiO₄ 换成 H₂SO₄, NH₄HF₂ 制成 NH₄HCl₂ 之外, 其他与实施
15 例 I-1 相同。

实施例 I-10

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 FeSO₄ · H₂O 的量改为 0.68mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.01mol 的 VCl₂ 和 0.01mol 的 MgSO₄, 将 Li₂CO₃ 的量改变为 0.4975mol, 将 0.001mol 的 Mo(SO₄)₃ 换成
20 0.0005mol 的 Nb₂(SO₄)₅ 和 NH₄HF₂ 换成 NH₄HBr₂ 之外, 其他与实施例 I-1 相同。

实施例 I-11

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 FeSO₄ · H₂O 的量改为 0.69mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.01mol 的 VCl₂, 将 Li₂CO₃ 的量
25 改变为 0.499mol, 将 Mo(SO₄)₃ 换成 MgSO₄ 和 NH₄HF₂ 换成 NH₄HBr₂ 之外, 其他与实施例 I-1 相同。

实施例 I-12

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 MnSO₄ · H₂O 的量改为 1.36mol, 将 FeSO₄ · H₂O 的量改为 0.6mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入
30 0.04mol 的 VCl₂, 将 Li₂CO₃ 的量改变为 0.4985mol, 将 Mo(SO₄)₃ 换成

MgSO₄ 和 H₄SiO₄ 换成 HNO₃ 之外, 其他与实施例 I-1 相同, 得到
 $\text{Li}_{0.997}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.68}\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{0.02}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$

实施例 I-13

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 MnSO₄ · H₂O 的量改为
5 1.16mol, FeSO₄ · H₂O 的量改为 0.8mol 之外, 其他与实施例 I-12 相同。

实施例 I-14

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 MnSO₄ · H₂O 的量改为
1.3mol, VCl₂ 的量改为 0.1mol 之外, 其他与实施例 I-12 相同。

实施例 I-15

10 除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 MnSO₄ · H₂O 的量改为
1.2mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.1mol 的 VCl₂, 将 Li₂CO₃ 的量改
变为 0.494mol, 将 0.001mol 的 Mo(SO₄)₃ 换成 0.005mol 的 MgSO₄ 和
H₄SiO₄ 换成 H₂SO₄ 之外, 其他与实施例 I-1 相同。

实施例 I-16

15 除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 MnSO₄ · H₂O 的量改为
1.2mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.1mol 的 VCl₂, 将 Li₂CO₃ 的量改
变为 0.467mol, 将 0.001mol 的 Mo(SO₄)₃ 换成 0.005mol 的 MgSO₄,
0.001mol 的 H₄SiO₄ 换成 0.005mol 的 H₂SO₄ 和 1.175mol 浓度为 85% 的磷
酸换成 1.171mol 浓度为 85% 的磷酸之外, 其他与实施例 I-1 相同。

20 实施例 I-17

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 MnSO₄ · H₂O 的量改为
1.2mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.1mol 的 VCl₂, 将 Li₂CO₃ 的量改
变为 0.492mol, 将 0.001mol 的 Mo(SO₄)₃ 换成 0.005mol 的 MgSO₄, H₄SiO₄
换成 H₂SO₄ 和 0.0005mol 的 NH₄HF₂ 改成 0.0025mol 之外, 其他与实施例
25 I-1 相同。

实施例 I-18

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 FeSO₄ · H₂O 的量改为 0.5mol,
在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.1mol 的 VCl₂ 和 0.1mol 的 CoSO₄, 将
Li₂CO₃ 的量改变为 0.492mol, 将 0.001mol 的 Mo(SO₄)₃ 换成 0.005mol 的
30 MgSO₄, H₄SiO₄ 换成 H₂SO₄ 和 0.0005mol 的 NH₄HF₂ 改成 0.0025mol 之

外，其他与实施例 I-1 相同。

实施例 I-19

除了在“1) 正极活性材料的制备”中，将 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.4mol，将 0.1mol 的 CoSO_4 改为 0.2mol 之外，其他与实施例 I-18 相同。

5 实施例 I-20

除了在“1) 正极活性材料的制备”中，将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.5mol， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.1mol， CoSO_4 的量改为 0.3mol 之外，其他与实施例 I-18 相同。

实施例 I-21

10 除了在“1) 正极活性材料的制备”中，将 0.1mol 的 CoSO_4 换成 0.1mol 的 NiSO_4 之外，其他与实施例 I-18 相同。

实施例 I-22

除了在“1) 正极活性材料的制备”中，将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.5mol， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.2mol，将 0.1mol 的 CoSO_4 换成 0.2mol
15 的 NiSO_4 之外，其他与实施例 I-18 相同。

实施例 I-23

除了在“1) 正极活性材料的制备”中，将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.4mol， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.3mol， CoSO_4 的量改为 0.2mol 之外，其他与实施例 I-18 相同。

20 实施例 I-24

除了在“1) 正极活性材料的制备”中，将 1.3mol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改为 1.2mol，0.7mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改为 0.5mol，在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.1mol 的 VCl_2 和 0.2mol 的 CoSO_4 ，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.497mol，将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.005mol 的 MgSO_4 ， H_4SiO_4 换成 H_2SO_4 和
25 0.0005mol 的 NH_4HF_2 改成 0.0025mol 之外，其他与实施例 I-1 相同。

实施例 I-25

除了在“1) 正极活性材料的制备”中，将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.0mol， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.7mol， CoSO_4 的量改为 0.2mol 之外，其他与实施例 I-18 相同。

30 实施例 I-26

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.4mol, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.3mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.1mol 的 VCl_2 和 0.2mol 的 CoSO_4 , 将 Li_2CO_3 的量改变为 0.4825mol, 将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.005mol 的 MgSO_4 , H_4SiO_4 的量改成 0.1mol, 磷酸的量改成 0.9mol 和 NH_4HF_2 的量改成 0.04mol 之外, 其他与实施例 I-1 相同。

实施例 I-27

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.4mol, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.3mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.1mol 的 VCl_2 和 0.2mol 的 CoSO_4 , 将 Li_2CO_3 的量改变为 0.485mol, 将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.005mol 的 MgSO_4 , H_4SiO_4 的量改成 0.08mol, 磷酸的量改成 0.92mol 和 NH_4HF_2 的量改成 0.05mol 之外, 其他与实施例 I-1 相同。

实施例 I-28 至 I-41

改变了制备掺杂的草酸锰时的搅拌转速、温度、在砂磨机中研磨搅拌的时间、烧结温度和烧结时间, 具体见表 13。

实施例 I-42 至 I-54

改变了锂源、锰源、磷源和掺杂元素 A、B、C、D 的源, 具体见表 14。

实施例 I-55

(1) 制备掺杂的草酸锰

将 1.2mol $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 0.79mol $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在混料机中充分混合 6 小时; 将混合物转移至反应釜中, 加入 10L 去离子水和 2mol 二水合草酸、0.01mol VCl_2 , 加热至 80°C , 之后以 600rpm 转速搅拌 6 小时, 反应终止 (无气泡产生), 得到 Fe 掺杂的草酸锰的悬浮液; 过滤悬浮液, 滤饼在 120°C 下烘干, 研磨, 得到粒径 Dv_{50} 为 100nm 左右的 Fe 掺杂的草酸锰颗粒;

(2) 制备掺杂的磷酸锰锂

取 1mol Fe 掺杂的草酸锰颗粒、0.45mol 碳酸锂、0.05mol 的 MgSO_4 、含有 0.9mol 磷酸的浓度 85% 的磷酸水溶液、0.1mol 的 H_4SiO_4 、0.05mol

的 NH_4HF_2 和 0.005mol 蔗糖加入到 20L 去离子水中，将混合物转入砂磨机中充分研磨搅拌 10 小时，得到浆料；将浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250°C ，干燥 4 小时，得到颗粒；在氮气（90 % v/v）+ 氢气（10 % v/v）保护气氛中，将颗粒在 700°C 下烧结 10 小时，得到正极活性材料。采用电感耦合等离子体发射光谱（ICP）对进行元素含量检测，得到化学式 $\text{Li}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.395}\text{V}_{0.005}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$ 。

实施例 I-56

除了步骤（2）中，碳酸锂为 0.55mol， MgSO_4 为 0.001mol， NH_4HF_2 为 0.001mol 之外，其余与制备例 B55 相同；得到正极活性材料 $\text{Li}_{1.1}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.395}\text{V}_{0.005}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{3.998}\text{F}_{0.002}$ 。

实施例 I-57

除了步骤（2）中， MgSO_4 为 0.1mol，浓度 85% 的磷酸水溶液含 0.95mol 磷酸， H_4SiO_4 为 0.05mol， NH_4HF_2 为 0.025mol 之外，其余与制备例 B55 相同；得到正极活性材料 $\text{Li}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.395}\text{V}_{0.005}\text{P}_{0.95}\text{Si}_{0.05}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ 。

实施例 I-58

除了步骤（1）中 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为 1.998mol， $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为 0.002mol 和不使用 VCl_2 之外；以及除了步骤（2）中碳酸锂为 0.475mol，浓度 85% 的磷酸水溶液含 0.96mol 磷酸， H_4SiO_4 为 0.04mol， NH_4HF_2 为 0.01mol 之外；其余与制备例 B55 相同；得到正极活性材料 $\text{Li}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{P}_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_{3.99}\text{F}_{0.01}$ 。

实施例 I-59

除了步骤（1）中 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为 1.98mol， $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为 0.02mol 和不使用 VCl_2 之外；以及除了步骤（2）中碳酸锂为 0.475mol，浓度 85% 的磷酸水溶液含 0.96mol 磷酸， H_4SiO_4 为 0.04mol， NH_4HF_2 为 0.01mol 之外；其余与制备例 B55 相同；得到正极活性材料 $\text{Li}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{P}_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_{3.99}\text{F}_{0.01}$ 。

实施例 I-60

除了步骤（1）中 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为 1.6mol， $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 为 0.4mol 和不使用 VCl_2 之外；以及除了步骤（2）中碳酸锂为 0.475mol，浓度 85% 的磷酸水溶液含 0.96mol 磷酸， H_4SiO_4 为 0.04mol， NH_4HF_2 为 0.01mol 之

外；其余与制备例 B55 相同；得到正极活性材料 $\text{Li}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{P}_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_{3.99}\text{F}_{0.01}$ 。

实施例 I-61

制备 Fe、Co 和 V 共掺杂的草酸锰：将 689.5g 碳酸锰（以 MnCO_3 计，下同）、455.2g 碳酸亚铁（以 FeCO_3 计，下同）、4.6g 硫酸钴（以 CoSO_4 计，下同）和 4.9g 二氯化钒（以 VCl_2 计，下同）在混料机中充分混合 6 小时。将混合物转移至反应釜中，并加入 5 升去离子水和 1260.6g 二水合草酸（以 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计，下同）。将反应釜加热至 80°C ，以 600rpm 的转速搅拌 6 小时，直至反应终止（无气泡产生），得到 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的草酸锰悬浮液。然后过滤悬浮液，将滤饼在 120°C 下烘干，之后进行研磨，得到中值粒径 D_{v50} 为 100nm 的 Fe、Co 和 V 共掺杂的二水草酸锰颗粒。

制备 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的磷酸锰锂：将前一步骤获得的二水草酸锰颗粒（1793.4g）、314g 碳酸锂（以 Li_2CO_3 计，下同）、89.8g MgSO_4 、1.6g 浓度为 60% 的稀硫酸（以 60% H_2SO_4 计，下同）和 1148.9g 磷酸二氢铵（以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 计，下同）加入到 20 升去离子水中，将混合物搅拌 10 小时使其混合均匀，得到浆料。将浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250°C ，干燥 4 小时，得到粉料。在氮气（90 体积%）+氢气（10 体积%）保护气氛中，将上述粉料在 700°C 下烧结 4 小时，得到 $\text{Li}_{0.85}\text{Mg}_{0.075}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$ 。

实施例 I-62

不添加 MgSO_4 ，碳酸锂的质量为 425g，其余与实施例 I-61 中相同，得到 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$ 。

实施例 I-63

不添加硫酸钴、二氯化钒和 MgSO_4 ，碳酸锰的质量为 1.149g，碳酸亚铁的质量为 1157g，碳酸锂的质量为 425g，其余与实施例 I-61 中相同，得到 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.001}\text{Fe}_{0.999}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$ 。

实施例 I-64

不添加 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ ，碳酸锂调整为 0.575mol， $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调整为 0.002mol， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调整为 1.998mol，磷酸的浓度为 85% 的磷酸水溶

液调整为 0.5mol, 用 0.5mol 的 H_2SO_4 替换 0.001mol 的 H_4SiO_4 , 草酸锰颗粒调整为 0.875mol, NH_4HF_2 调整为 0.25mol, 其余与实施例 I-1 相同, 得到 $\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.001}\text{Fe}_{0.999}\text{P}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_{3.5}\text{F}_{0.5}$ 。

实施例 I-65

- 5 不添加 MgSO_4 , Li_2CO_3 的量改变为 0.499mol, 其余与实施例 I-12 相同, 得到 $\text{Li}_{0.998}\text{Mn}_{0.68}\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{0.02}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$ 。

实施例 I-66

不添加 HNO_3 , 磷酸的浓度为 85% 的磷酸水溶液调整为 1mol, 其余与实施例 I-12 相同, 得到 $\text{Li}_{0.997}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.68}\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{0.02}\text{PO}_{3.999}\text{F}_{0.001}$ 。

- 10 实施例 I-67

不添加 NH_4HF_2 , 其余与实施例 I-12 相同, 得到 $\text{Li}_{0.997}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.68}\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{0.02}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_4$ 。

实施例 I-68

- 15 不添加 MgSO_4 和 HNO_3 , Li_2CO_3 的量改变为 0.499mol, 磷酸的浓度为 85% 的磷酸水溶液调整为 1mol, 其余与实施例 I-12 相同, 得到 $\text{Li}_{0.998}\text{Mn}_{0.68}\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{0.02}\text{PO}_{3.999}\text{F}_{0.001}$ 。

实施例 I-2-1

1) 正极活性材料的制备

- 20 制备掺杂的草酸锰: 将 1.3mol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.7mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在混料机中充分混合 6 小时。将混合物转移至反应釜中, 并加入 10L 去离子水和 2mol 二水合草酸 (以草酸计)。将反应釜加热至 80°C , 以 600rpm 的转速搅拌 6 小时, 反应终止 (无气泡产生), 得到 Fe 掺杂的草酸锰悬浮液。然后过滤悬浮液, 将滤饼在 120°C 下烘干, 之后进行研磨, 得到中值粒径 Dv_{50} 为 100nm 左右的 Fe 掺杂的草酸锰颗粒。

- 25 制备掺杂的磷酸锰锂: 取 1mol 上述草酸锰颗粒、0.497mol 碳酸锂、0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 、含有 0.999mol 磷酸的浓度为 85% 的磷酸水溶液、0.001mol 的 H_4SiO_4 、0.0005mol 的 NH_4HF_2 和 0.05mol 蔗糖和 0.025mol 乙二胺加入到 20L 去离子水中。将混合物转入砂磨机中充分研磨搅拌 10 小时, 得到浆料。将浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒, 设定干燥温度为 250°C , 干燥 4 小时, 得到颗粒。在氮气 (90 体积%) + 氢气 (10 体积%) 保护气氛中, 将上述粉料在 700°C 下烧结
- 30

10 小时，得到掺杂碳层包覆的

$\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$ 。

2) 扣式电池的制备

5 将上述正极活性材料、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 $0.2\text{g}/\text{cm}^2$ ，压实密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

10 采用锂片作为负极，采用 $1\text{mol}/\text{L}$ 的 LiPF_6 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) 中的溶液为电解液，与上述制备的正极极片一起在扣电箱中组装成扣式电池（下文也称“扣电”）。

3) 全电池的制备

15 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 $0.4\text{g}/\text{cm}^2$ ，压实密度为 $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。

20 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 $0.2\text{g}/\text{cm}^2$ ，压实密度为 $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。

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，注入与上述制备扣电时相同的电解液并封装，得到全电池（下文也称“全电”）。

25 实施例 I-2-2

除了在“1) 正极活性材料的制备”中，将高纯 Li_2CO_3 的量改变为 0.4885mol ，将 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 MgSO_4 ，将 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改变为 0.68mol ，在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.02mol 的 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ，并将 H_4SiO_4 换成 HNO_3 之外，其他与实施例 1 相同。

30 对比例 I-1

制备草酸锰：将 1mol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加至反应釜中，并加入 10L 去离子水和 1mol 二水合草酸（以草酸计）。将反应釜加热至 80°C ，以 600rpm 的转速搅拌 6 小时，反应终止（无气泡产生），得到草酸锰悬浮液。

然后过滤悬浮液，将滤饼在 120℃ 下烘干，之后进行研磨，得到中值粒径 Dv_{50} 为 50-200nm 的草酸锰颗粒。

制备磷酸锰锂：取 1mol 上述草酸锰颗粒、0.5mol 碳酸锂、含有 1mol 磷酸的浓度为 85% 的磷酸水溶液和 0.005mol 蔗糖加入到 20L 去离子水中。将混合物转入砂磨机中充分研磨搅拌 10 小时，得到浆料。将浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250℃，干燥 4 小时，得到颗粒。在氮气（90 体积%）+氢气（10 体积%）保护气氛中，将上述粉料在 700℃ 下烧结 10 小时，得到碳包覆的 $LiMnPO_4$ 。

实施对比例 I-2

除了在对比例 I-1 中，将 1mol 的 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 换成 0.85mol 的 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 和 0.15mol 的 $FeSO_4 \cdot H_2O$ ，并加入到混料机中充分混合 6 小时之后再加入反应釜之外，其它与对比例 I-1 相同。

实施对比例 I-3

除了在“1）正极活性材料的制备”中，将 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 的量改为 1.9mol，0.7mol 的 $FeSO_4 \cdot H_2O$ 换成 0.1mol 的 $ZnSO_4$ ，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.495mol，将 0.001mol 的 $Mo(SO_4)_3$ 换成 0.005mol 的 $MgSO_4$ ，将磷酸的量改成 1mol，不加入 H_4SiO_4 和 NH_4HF_2 之外，其他与实施例 I-1 相同。

实施对比例 I-4

除了在“1）正极活性材料的制备”中，将 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 的量改为 1.2mol， $FeSO_4 \cdot H_2O$ 的量改为 0.8mol，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.45mol，将 0.001mol 的 $Mo(SO_4)_3$ 换成 0.005mol 的 $Nb_2(SO_4)_5$ ，将 0.999mol 的磷酸改成 1mol，0.0005mol 的 NH_4HF_2 改成 0.025mol，不加入 H_4SiO_4 之外，其他与实施例 I-1 相同。

对比例 I-5

除了在“1）正极活性材料的制备”中，将 $MnSO_4 \cdot H_2O$ 的量改为 1.4mol， $FeSO_4 \cdot H_2O$ 的量改为 0.6mol，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.38mol，将 0.001mol 的 $Mo(SO_4)_3$ 换成 0.12mol 的 $MgSO_4$ 之外，其他与实施例 I-1 相同。

实施对比例 I-6

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.8mol, 0.7mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 换成 1.2mol 的 ZnSO_4 , 将 Li_2CO_3 的量改变为 0.499mol, 将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.001mol 的 MgSO_4 之外, 其他与实施例 I-1 相同。

5 实施对比例 I-7

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.4mol, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.6mol, 将 Li_2CO_3 的量改变为 0.534mol, 将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.001mol 的 MgSO_4 , 将磷酸的量改成 0.88mol, H_4SiO_4 的量改成 0.12mol, NH_4HF_2 的量改成 0.025mol 之外, 其他与实施例 I-1 相同。

实施对比例 I-8

除了在“1) 正极活性材料的制备”中, 将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.2mol, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.8mol, 将 Li_2CO_3 的量改变为 0.474mol, 将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.001mol 的 MgSO_4 , 将磷酸的量改成 0.93mol, H_4SiO_4 的量改成 0.07mol, NH_4HF_2 的量改成 0.06mol 之外, 其他与实施例 I-1 相同。

【双层包覆的正极活性材料及电池的制备】

实施例 II-1-1

(1) 正极活性材料的制备

20 共掺杂磷酸锰锂内核的制备

制备 Fe、Co 和 V 共掺杂的草酸锰: 将 689.5g 碳酸锰 (以 MnCO_3 计, 下同)、455.2g 碳酸亚铁 (以 FeCO_3 计, 下同)、4.6g 硫酸钴 (以 CoSO_4 计, 下同) 和 4.9g 二氯化钒 (以 VCl_2 计, 下同) 在混料机中充分混合 6 小时。将混合物转移至反应釜中, 并加入 5 升去离子水和 1260.6g 二水合草酸 (以 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计, 下同)。将反应釜加热至 80°C , 以 600rpm 的转速搅拌 6 小时, 直至反应终止 (无气泡产生), 得到 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的草酸锰悬浮液。然后过滤悬浮液, 将滤饼在 120°C 下烘干, 之后进行研磨, 得到中值粒径 D_{v50} 为 100nm 的 Fe、Co 和 V 共掺杂的二水草酸锰颗粒。

制备 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的磷酸锰锂：将前一步骤获得的二水草酸锰颗粒（1793.4g）、369.0g 碳酸锂（以 Li_2CO_3 计，下同），1.6g 浓度为 60% 的稀硫酸（以 60% H_2SO_4 计，下同）和 1148.9g 磷酸二氢铵（以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 计，下同）加入到 20 升去离子水中，将混合物搅拌 10 小时使其混合均匀，得到浆料。将浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250°C ，干燥 4 小时，得到粉料。在氮气（90 体积%）+氢气（10 体积%）保护气氛中，将上述粉料在 700°C 下烧结 4 小时，得到 1572.1g 的 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的磷酸锰锂。

焦磷酸铁锂和磷酸铁锂的制备

制备焦磷酸铁锂粉末：将 4.77g 碳酸锂、7.47g 碳酸亚铁、14.84g 磷酸二氢铵和 1.3g 二水合草酸溶于 50ml 去离子水中。混合物的 pH 为 5，搅拌 2 小时使反应混合物充分反应。然后将反应后的溶液升温到 80°C 并保持该温度 4 小时，得到包含 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的悬浊液，将悬浊液进行过滤，用去离子水洗涤，并在 120°C 下干燥 4h，得到粉末。将粉末在 650°C 、氮气气氛下烧结 8 小时，并自然冷却至室温后进行研磨，得到 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 粉末。

制备磷酸铁锂悬浊液：将 11.1g 碳酸锂、34.8g 碳酸亚铁、34.5g 磷酸二氢铵、1.3g 二水合草酸和 74.6g 蔗糖（以 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 计，下同）溶于 150ml 去离子水中，得到混合物，然后搅拌 6 小时使上述混合物充分反应。然后将反应后的溶液升温到 120°C 并保持该温度 6 小时，得到包含 LiFePO_4 的悬浊液。

包覆

将 1572.1g 上述 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的磷酸锰锂与 15.72g 上述焦磷酸铁锂（ $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ）粉末加入到上一步骤制备获得的磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）悬浊液中，搅拌混合均匀后转入真空烘箱中在 150°C 下干燥 6 小时。然后通过砂磨分散所得产物。在分散后，将所得产物在氮气气氛中、在 700°C 下烧结 6 小时，得到目标产物双层包覆的磷酸锰锂。

（2）正极极片的制备

将上述制备的双层包覆的磷酸锰锂正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF）按重量比为 92：2.5：5.5 加入到 N-甲基

吡咯烷酮（NMP）中，搅拌混合均匀，得到正极浆料。然后将正极浆料按 $0.280\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 均匀涂覆于铝箔上，经烘干、冷压、分切，得到正极极片。

（3）负极极片的制备

将负极活性物质人造石墨、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-Na）按照重量比为 90：5：2：2：1 溶于溶剂去离子水中，搅拌混合均匀后制备成负极浆料。将负极浆料按 $0.117\text{g}/1540.25\text{mm}^2$ 均匀涂覆在负极集流体铜箔上，经过烘干、冷压、分切得到负极极片。

（4）电解液的制备

在氩气气氛手套箱中（ $\text{H}_2\text{O}<0.1\text{ppm}$ ， $\text{O}_2<0.1\text{ppm}$ ），作为有机溶剂，将碳酸亚乙酯（EC）/碳酸甲乙酯（EMC）按照体积比 3/7 混合均匀，加入 12.5 重量%（基于有机溶剂的重量计） LiPF_6 溶解于上述有机溶剂中，搅拌均匀，得到电解液。

（5）隔离膜

使用市售的厚度为 $20\mu\text{m}$ 、平均孔径为 80nm 的 PP-PE 共聚物微孔薄膜（来自卓高电子科技有限公司，型号 20）。

（6）全电池的制备

将上述获得的正极极片、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，注入上述电解液并封装，得到全电池（下文也称“全电”）。

（7）扣式电池的制备

将上述制备的双层包覆的磷酸锰锂正极活性材料、PVDF、乙炔黑以 90：5：5 的重量比加入至 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 $0.2\text{g}/\text{cm}^2$ ，压实密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

采用锂片作为负极，采用 1mol/L 的 LiPF_6 在体积比 1：1：1 的碳酸亚乙酯（EC）+碳酸二乙酯（DEC）+碳酸二甲酯（DMC）中的溶液作为电解液，与上述制备的正极极片一起在扣电箱中组装成扣式电池（下文也称“扣电”）。

实施例 II-1-2 至 II-1-6

在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中，除不使用二氯化钒和硫酸钴、使用 463.4g 的碳酸亚铁，1.6g 的 60%浓度的稀硫酸，1148.9g 的磷酸二氢铵和 369.0g 碳酸锂以外，实施例 II-1-2 至 II-1-6 中磷酸锰锂内核的制备条件与实施例 II-1-1 相同。

此外，在焦磷酸铁锂和磷酸铁锂的制备过程以及包覆第一包覆层和第二包覆层的过程中，除所使用的原料按照表 1 中所示包覆量与实施例 II-1-1 对应的包覆量的比值对应调整，以使实施例 II-1-2 至 II-1-6 中 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{LiFePO}_4$ 的用量分别为 12.6g/37.7g、15.7g/47.1g、18.8g/56.5g、22.0/66.0g 和 25.1g/75.4g，实施例 II-1-2 至 II-1-6 中蔗糖的用量为 37.3g 以外，其他条件与实施例 II-1-1 相同。

实施例 II-1-7 至 II-1-10

除蔗糖的用量分别为 74.6g、149.1g、186.4g 和 223.7g 以使作为第二包覆层的碳层的对应包覆量分别为 31.4g、62.9g、78.6g 和 94.3g 以外，实施例 II-1-7 至 II-1-10 的条件与实施例 II-1-3 相同。

实施例 II-1-11 至 II-1-14

除在焦磷酸铁锂和磷酸铁锂的制备过程中按照表 1 中所示包覆量对应调整各种原料的用量以使 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{LiFePO}_4$ 的用量分别为 23.6g/39.3g、31.4g/31.4g、39.3g/23.6g 和 47.2g/15.7g 以外，实施例 II-1-11 至 II-1-14 的条件与实施例 II-1-7 相同。

实施例 II-1-15

除在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 492.80g ZnCO_3 代替碳酸亚铁以外，实施例 II-1-15 的条件与实施例 II-1-14 相同。

实施例 II-1-16 至 II-1-18

除实施例 II-1-16 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 466.4g 的 NiCO_3 、5.0g 的碳酸锌和 7.2g 的硫酸钛代替碳酸亚铁，实施例 II-1-17 在共掺杂的磷酸锰锂内核的制备过程中使用 455.2g 的碳酸亚铁和 8.5g 的二氯化钒，实施例 II-1-18 在共掺杂的磷酸锰锂内核的制备过程中使用 455.2g 的碳酸亚铁、4.9g 的二氯化钒和 2.5g 的碳酸镁以外，实施例 II-1-17 至 1-19 的条件与实施例 II-1-7 相同。

实施例 II-1-19 至 II-1-20

除实施例 II-1-19 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 369.4g 的碳酸锂、和以 1.05g 的 60%浓度的稀硝酸代替稀硫酸，实施例 II-1-20 在共掺杂的磷酸锰锂内核的制备过程中使用 369.7g 的碳酸锂、和以 0.78g 的亚硅酸代替稀硫酸以外，实施例 II-1-19 至 II-1-20 的条件与实施例 II-1-18 相同。

实施例 II-1-21 至 II-1-22

除实施例 II-1-21 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 632.0g 碳酸锰、463.30g 碳酸亚铁、30.5g 的二氯化钒、21.0g 的碳酸镁和 0.78g 的亚硅酸；实施例 II-1-22 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 746.9g 碳酸锰、289.6g 碳酸亚铁、60.9g 的二氯化钒、42.1g 的碳酸镁和 0.78g 的亚硅酸以外，实施例 II-1-21 至 II-1-22 的条件与实施例 II-1-20 相同。

实施例 II-1-23 至 II-1-24

除实施例 II-1-23 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 804.6g 碳酸锰、231.7g 碳酸亚铁、1156.2g 的磷酸二氢铵、1.2g 的硼酸（质量分数 99.5%）和 370.8g 碳酸锂；实施例 II-1-24 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 862.1g 碳酸锰、173.8g 碳酸亚铁、1155.1g 的磷酸二氢铵、1.86g 的硼酸（质量分数 99.5%）和 371.6g 碳酸锂以外，实施例 II-1-23 至 II-1-24 的条件与实施例 II-1-22 相同。

实施例 II-1-25

除实施例 II-1-25 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 370.1g 碳酸锂、1.56g 的亚硅酸和 1147.7g 的磷酸二氢铵以外，实施例 II-1-25 的条件与实施例 II-1-20 相同。

实施例 II-1-26

除实施例 II-1-26 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 368.3g 碳酸锂、4.9g 质量分数为 60%的稀硫酸、919.6g 碳酸锰、224.8g 碳酸亚铁、3.7g 二氯化钒、2.5g 碳酸镁和 1146.8g 的磷酸二氢铵以外，实施例 II-1-26 的条件与实施例 II-1-20 相同。

实施例 II-1-27

除实施例 II-1-27 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 367.9g 碳酸锂、6.5g 浓度为 60% 的稀硫酸和 1145.4g 的磷酸二氢铵以外，实施例 II-1-27 的条件与实施例 II-1-20 相同。

实施例 II-1-28 至 II-1-33

5 除实施例 II-1-28 至 II-1-33 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 1034.5g 碳酸锰、108.9g 碳酸亚铁、3.7g 二氯化钇和 2.5g 碳酸镁，碳酸锂的使用量分别为：367.6g、367.2g、366.8g、366.4g、366.0g 和 332.4g，磷酸二氢铵的使用量分别为：1144.5g、1143.4g、1142.2g、1141.1g、1139.9g 和 1138.8g，浓度为 60% 的稀硫酸的使用量分别为：8.2g、9.8g、11.4g、
10 13.1g、14.7g 和 16.3g 以外，实施例 II-1-28 至 II-1-33 的条件与实施例 II-1-20 相同。

实施例 II-1-34

内核 $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.393}\text{Mg}_{0.007}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4$ 的制备：

制备 Fe 和 Mg 共掺杂的草酸锰：将 689.5g 碳酸锰（以 MnCO_3 计，下同）、455.2g 碳酸亚铁（以 FeCO_3 计，下同）和 5.90g 碳酸镁（以 MgCO_3 计，下同）在混料机中充分混合 6 小时。将混合物转移至反应釜中，并加入 5 升去离子水和 1260.6g 二水合草酸（以 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计，下同）。将反应釜加热至 80°C ，以 600rpm 的转速搅拌 6 小时，直至反应终止（无气泡产生），得到 Fe 和 Mg 共掺杂的草酸锰悬浮液。然后过滤悬浮液，
15 将滤饼在 120°C 下烘干，之后进行研磨，得到中值粒径 $\text{Dv}50$ 为 100nm 的 Fe 和 Mg 共掺杂的二水草酸锰颗粒。

制备 Fe、Mg 和 Si 共掺杂的磷酸锰锂：将前一步骤获得的二水草酸锰颗粒（1791.3g）、406.3g 碳酸锂（以 Li_2CO_3 计，下同），7.8g 亚硅酸（以 H_2SiO_3 计，下同）和 1035.0g 磷酸二氢铵（以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 计，下同）
25 加入到 20 升去离子水中，将混合物搅拌 10 小时使其混合均匀，得到浆料。将浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250°C ，干燥 4 小时，得到粉料。在氮气（90 体积%）+氢气（10 体积%）保护气氛中，将上述粉料在 700°C 下烧结 4 小时，得到 1574.0g 的 Fe、Mg 和 Si 共掺杂的磷酸锰锂。

30 其他条件参照实施例 II-1-1。

实施例 II-1-35

内核 $\text{LiMn}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{P}_{0.995}\text{N}_{0.005}\text{O}_4$ 的制备。

制备 Fe 掺杂的草酸锰：将 574.7g 碳酸锰（以 MnCO_3 计，下同）和 579.27g 碳酸亚铁（以 FeCO_3 计，下同）在混料机中充分混合 6 小时。将混合物转移至反应釜中，并加入 5 升去离子水和 1260.6g 二水合草酸（以 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计，下同）。将反应釜加热至 80°C ，以 600rpm 的转速搅拌 6 小时，直至反应终止（无气泡产生），得到 Fe 掺杂的草酸锰悬浮液。然后过滤悬浮液，将滤饼在 120°C 下烘干，之后进行研磨，得到中值粒径 D_{v50} 为 100nm 的 Fe 掺杂的二水草酸锰颗粒。

制备 Fe 和 N 共掺杂的磷酸锰锂：将前一步骤获得的二水草酸锰颗粒（1794.4g）、369.4g 碳酸锂（以 Li_2CO_3 计，下同），5.25g 稀硝酸（以 60% HNO_3 计，下同）和 1144.3g 磷酸二氢铵（以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 计，下同）加入到 20 升去离子水中，将混合物搅拌 10 小时使其混合均匀，得到浆料。将浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250°C ，干燥 4 小时，得到粉料。在氮气（90 体积%）+氢气（10 体积%）保护气氛中，将上述粉料在 700°C 下烧结 4 小时，得到 1572.2g 的 Fe 和 N 共掺杂的磷酸锰锂。

其他条件参照实施例 II-1-1。

实施例 II-1-36

制备内核 $\text{LiMn}_{0.909}\text{Fe}_{0.091}\text{P}_{0.99}\text{N}_{0.01}\text{O}_4$ 时使用 1044.6g 的碳酸锰、1138.5g 的磷酸二氢铵和 369.4g 碳酸锂，并额外添加 105.4g 的碳酸亚铁、10.5g 稀硝酸（以 60% HNO_3 计，下同），其余与实施例 II-1-1 相同。

实施例 II-1-37

制备内核 $\text{LiMn}_{0.091}\text{Fe}_{0.909}\text{P}_{0.995}\text{N}_{0.005}\text{O}_4$ 时使用 104.5g 的碳酸锰、1138.5g 的磷酸二氢铵和 371.3g 碳酸锂，并额外添加 1052.8g 的碳酸亚铁、5.25g 稀硝酸（以 60% HNO_3 计，下同），其余与实施例 II-1-1 相同。

实施例 II-1-38

在焦磷酸铁锂和磷酸铁锂的制备过程以及包覆第一包覆层和第二包覆层的过程中，除所使用的原料按照表 4 中所示包覆量与实施例 II-1-1 对应的包覆量的比值对应调整，以使 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{LiFePO}_4$ 的用量分别为

62.9g/47.1g 以外，其它条件与**实施例 II-1-1** 相同。

实施例 II-1-39

在焦磷酸银的制备过程中，将 463.4g 氧化银（以 Ag_2O 计，下同）和 230.6g 磷酸（以 85% H_3PO_4 计，下同）充分混合。将其加热到 450℃，同时不断搅拌 2 小时使反应混合物充分反应。然后将反应后的溶液在 450℃ 保持 4 小时，得到包含 $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 的粘稠的糊状物，最终变成固体物，并用去离子水进行洗涤，将所得产物在装有乙醇的球磨机中进行研磨 4h，并将所得产物在红外灯下进行烘干，得到 $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 粉末。其余与**实施例 II-1-1** 相同。

实施例 II-1-40

除了制备 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的磷酸锰锂过程中，在氮气（90 体积%）+氢气（10 体积%）保护气氛中，将粉料在 650℃ 下烧结 43.5 小时之外，其它与**实施例 II-1-21** 相同。

实施例 II-1-41

内核 $\text{LiMn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{P}_{0.995}\text{N}_{0.005}\text{O}_4$ 的制备

制备 Fe 掺杂的草酸锰：将 1148.0g 碳酸锰（以 MnCO_3 计，下同）和 11.58g 碳酸亚铁（以 FeCO_3 计，下同）在混料机中充分混合 6 小时。将混合物转移至反应釜中，并加入 5 升去离子水和 1260.6g 二水合草酸（以 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计，下同）。将反应釜加热至 80℃，以 600rpm 的转速搅拌 6 小时，直至反应终止（无气泡产生），得到 Fe 掺杂的草酸锰悬浮液。然后过滤悬浮液，将滤饼在 120℃ 下烘干，之后进行研磨，得到中值粒径 D_{v50} 为 100nm 的 Fe 掺杂的二水草酸锰颗粒。

制备 Fe 和 N 共掺杂的磷酸锰锂：将前一步骤获得的二水草酸锰颗粒（1789.9g）、369.4g 碳酸锂（以 Li_2CO_3 计，下同），5.25g 稀硝酸（以 60% HNO_3 计，下同）和 1144.3g 磷酸二氢铵（以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 计，下同）加入到 20 升去离子水中，将混合物搅拌 10 小时使其混合均匀，得到浆料。将浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250℃，干燥 4 小时，得到粉料。在氮气（90 体积%）+氢气（10 体积%）保护气氛中，将上述粉料在 700℃ 下烧结 4 小时，得到 1567.7g 的 Fe 和 N 共掺杂的磷酸锰锂。

实施例 II-1-41 的其他条件参照实施例 II-1-1。

实施例 II-2-1

除在焦磷酸铁锂 ($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$) 的制备过程中在粉末烧结步骤中的烧结温度为 550°C ，烧结时间为 1h 以控制 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的结晶度为 30%，在磷酸铁锂 (LiFePO_4) 的制备过程中在包覆烧结步骤中的烧结温度为 650°C ，
5 烧结时间为 2h 以控制 LiFePO_4 的结晶度为 30% 以外，其他条件与实施例 II-1-1 相同。

实施例 II-2-2

除在焦磷酸铁锂 ($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$) 的制备过程中在粉末烧结步骤中的烧结温度为 550°C ，烧结时间为 2h 以控制 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的结晶度为 50%，在磷酸铁锂 (LiFePO_4) 的制备过程中在包覆烧结步骤中的烧结温度为 650°C ，
10 烧结时间为 3h 以控制 LiFePO_4 的结晶度为 50% 以外，其他条件与实施例 II-1-1 相同。

实施例 II-2-3

除在焦磷酸铁锂 ($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$) 的制备过程中在粉末烧结步骤中的烧结温度为 600°C ，烧结时间为 3h 以控制 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的结晶度为 70%，在磷酸铁锂 (LiFePO_4) 的制备过程中在包覆烧结步骤中的烧结温度为 650°C ，
15 烧结时间为 4h 以控制 LiFePO_4 的结晶度为 70% 以外，其他条件与实施例 II-1-1 相同。

实施例 II-2-4

除在焦磷酸铁锂 ($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$) 的制备过程中在粉末烧结步骤中的烧结温度为 650°C ，烧结时间为 4h 以控制 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的结晶度为 100%，在磷酸铁锂 (LiFePO_4) 的制备过程中在包覆烧结步骤中的烧结温度为 700°C ，
20 烧结时间为 6h 以控制 LiFePO_4 的结晶度为 100% 以外，其他条件与实施例 II-1-1 相同。

实施例 II-3-1 至 II-3-12

除制备 Fe、Co 和 V 共掺杂的草酸锰颗粒的过程中，实施例 II-3-1 反应釜内的加热温度/搅拌时间分别为 $60^\circ\text{C}/120$ 分钟；实施例 II-3-2 反应釜内的加热温度/搅拌时间分别为 $70^\circ\text{C}/120$ 分钟；实施例 II-3-3 反应釜内的
30 加热温度/搅拌时间分别为 $80^\circ\text{C}/120$ 分钟；实施例 II-3-4 反应釜内的加热

温度/搅拌时间分别为 90℃/120 分钟；实施例 II-3-5 反应釜内的加热温度/搅拌时间分别为 100℃/120 分钟；实施例 II-3-6 反应釜内的加热温度/搅拌时间分别为 110℃/120 分钟；实施例 II-3-7 反应釜内的加热温度/搅拌时间分别为 120℃/120 分钟；实施例 II-3-8 反应釜内的加热温度/搅拌时间分别为 130℃/120 分钟；实施例 II-3-9 反应釜内的加热温度/搅拌时间分别为 100℃/60 分钟；实施例 II-3-10 反应釜内的加热温度/搅拌时间分别为 100℃/90 分钟；实施例 II-3-11 反应釜内的加热温度/搅拌时间分别为 100℃/150 分钟；实施例 II-3-12 反应釜内的加热温度/搅拌时间分别为 100℃/180 分钟以外，实施例 II-3-1 至 II-3-12 的其他条件与实施例 II-1-1 相同。

实施例 II-4-1 至 II-4-7

实施例 II-4-1 至 II-4-4：除在焦磷酸铁锂 ($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$) 的制备过程中在干燥步骤中的干燥温度/干燥时间分别为 100℃/4h、150℃/6h、200℃/6h 和 200℃/6h；在焦磷酸铁锂 ($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$) 的制备过程中在烧结步骤中的烧结温度和烧结时间分别为 700℃/6h、700℃/6h、700℃/6h 和 600℃/6h 以外，其它条件与实施例 II-1-7 相同。

实施例 II-4-5 至 II-4-7：除在包覆过程中在干燥步骤中的干燥温度/干燥时间分别为 150℃/6h、150℃/6h 和 150℃/6h；在包覆过程中在烧结步骤中的烧结温度和烧结时间分别为 600℃/4h、600℃/6h 和 800℃/8h 以外，其它条件与实施例 II-1-12 相同。

实施例 II-5-1：

(1) 共掺杂磷酸锰锂内核的制备：与实施例 II-1-1 的“共掺杂磷酸锰锂内核的制备”相同。

(2) 焦磷酸铁锂和包含三氧化二铝和蔗糖的悬浊液的制备：

制备焦磷酸铁锂粉末：将 4.77g 碳酸锂、7.47g 碳酸亚铁、14.84g 磷酸二氢铵和 1.3g 二水合草酸溶于 50ml 去离子水中。混合物的 pH 为 5，搅拌 2 小时使反应混合物充分反应。然后将反应后的溶液升温到 80℃并保持该温度 4 小时，得到包含 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的悬浊液，将悬浊液进行过滤，用去离子水洗涤，并在 120℃下干燥 4h，得到粉末。将粉末在 650℃、氮气气氛下烧结 8 小时，并自然冷却至室温后进行研磨，得到 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 粉

末。

制备包含三氧化二铝和蔗糖的悬浊液：将 47.1g 纳米 Al_2O_3 （粒径约 20nm）和 74.6g 蔗糖（以 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 计，下同）溶于 1500ml 去离子水中，然后搅拌 6 小时使上述混合物充分混合。然后将得到的溶液升温到 120°C 并保持该温度 6 小时，得到包含三氧化二铝和蔗糖的悬浊液。

(3) 包覆

将 1572.1g 上述 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的磷酸锰锂与 15.72g 上述焦磷酸铁锂（ $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ）粉末加入到上一步骤制备获得的包含三氧化二铝和蔗糖的悬浊液中，搅拌混合均匀后转入真空烘箱中在 150°C 下干燥 6 小时。然后通过砂磨分散所得产物。在分散后，将所得产物在氮气气氛中、在 700°C 下烧结 6 小时，得到目标产物双层包覆的磷酸锰锂。

实施例 II-5-2

在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中，除不使用二氯化钒和硫酸钴、使用 463.4g 的碳酸亚铁，1.6g 的 60%浓度的稀硫酸，1148.9g 的磷酸二氢铵和 369.0g 碳酸锂以外，实施例 II-5-2 中磷酸锰锂内核的制备条件与实施例 II-5-1 相同。

此外，在焦磷酸铁锂和包含三氧化二铝和蔗糖的悬浊液的制备过程以及包覆第一包覆层和第二包覆层的过程中，除所使用的原料按照表 24 中所示包覆量与实施例 II-5-1 对应的包覆量的比值对应调整，以使实施例 II-5-2 中 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ 的用量分别为 12.6g/37.68g，实施例 II-5-2 中蔗糖的用量为 37.3g 以外，其他条件与实施例 II-5-1 相同。

实施例 II-5-3

步骤 S1：制备掺杂的草酸锰

将 1.3mol $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 0.7mol $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在混料机中充分混合 6 小时；将混合物转移至反应釜中，加入 10L 去离子水和 2mol 二水合草酸，加热至 80°C ，之后以 600rpm 转速搅拌 6 小时，反应终止（无气泡产生），得到 Fe 掺杂的草酸锰的悬浮液；过滤悬浮液，滤饼在 120°C 下烘干，研磨，得到粒径 D_{v50} 为 100nm 左右的 Fe 掺杂的草酸锰颗粒；

步骤 S2：制备包含 $\text{Li}_{0.994}\text{Mn}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$ 的内核

取 1mol Fe 掺杂的草酸锰颗粒、0.497mol 碳酸锂、0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 、含有 0.999mol 磷酸的浓度 85%的磷酸水溶液、0.001mol 的 H_4SiO_4 、0.0005mol 的 NH_4HF_2 和 0.005mol 蔗糖加入到 20L 去离子水中，将混合物转入砂磨机中充分研磨搅拌 10 小时，得到浆料；将浆料转移到
5 喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250℃，干燥 4 小时，得到颗粒；在氮气（90 % v/v）+氢气（10 % v/v）保护气氛中，将颗粒在 700℃下烧结 10 小时，得到内核材料。采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)对内核材料进行元素含量检测，得到内核化学式为上述所示。

步骤 S3：制备焦磷酸铁锂粉末

10 将 4.77g 碳酸锂、7.47g 碳酸亚铁、14.84g 磷酸二氢铵和 1.3g 二水草酸溶于 50ml 去离子水中。混合物的 pH 为 5，搅拌 2 小时使反应混合物充分反应。然后将反应后的溶液升温到 80℃并保持该温度 4 小时，得到包含 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的悬浊液，将悬浊液进行过滤，用去离子水洗涤，并在 120℃下干燥 4h，得到粉末。将粉末在 650℃、氮气气氛下烧结 8 小时，
15 并自然冷却至室温后进行研磨，得到 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 粉末。

步骤 S4：制备包含三氧化二铝和蔗糖的悬浊液

将 4.71g 纳米级 Al_2O_3 （粒径约 20nm）和 3.73g 蔗糖（以 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 计，下同）加入 150ml 去离子水中，搅拌 6 小时充分混合，然后将混合物升温至 120℃并保持该温度 6 小时，得到包含三氧化二铝和蔗糖的悬
20 浊液。

步骤 S5：两层包覆层的制备

将 157.21g 上述内核与 1.57g 上述焦磷酸铁锂（ $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ）粉末加入到上一步骤制备获得的包含三氧化二铝和蔗糖的悬浊液中，搅拌混合均匀后转入真空烘箱中在 150℃下干燥 6 小时，然后通过砂磨分散所得产物，分散后将产物在氮气气氛中于 700℃下烧结 6 小时，得到双层包覆
25 的磷酸锰锂。

实施例 II-5-4

除在制备焦磷酸铁锂（ $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ）粉末的步骤 S3 中，在粉末烧结步骤中的烧结温度为 550℃，烧结时间为 1h 以控制 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的结晶度为
30 30%，其他条件与实施例 II-5-3 相同。

实施例 II-5-5

制备掺杂的草酸锰：将 1.3mol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.7mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在混料机中充分混合 6 小时。将混合物转移至反应釜中，并加入 10L 去离子水和 2mol 二水合草酸（以草酸计）。将反应釜加热至 80°C ，以 600rpm 的转速搅拌 6 小时，反应终止（无气泡产生），得到 Fe 掺杂的草酸锰悬浮液。然后过滤所述悬浮液，将滤饼在 120°C 下烘干，之后进行研磨，得到中值粒径 D_{v50} 为 100nm 左右的 Fe 掺杂的草酸锰颗粒。

制备内核：取 1mol 上述草酸锰颗粒、0.497mol 碳酸锂、0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 、含有 0.999mol 磷酸的浓度为 85% 的磷酸水溶液、0.001mol 的 H_4SiO_4 、0.0005mol 的 NH_4HF_2 和 0.005mol 蔗糖加入到 20L 去离子水中。将混合物转入砂磨机中充分研磨搅拌 10 小时，得到浆料。将所述浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250°C ，干燥 4 小时，得到颗粒。在氮气（90 体积%）+氢气（10 体积%）保护气氛中，将上述粉料在 700°C 下烧结 10 小时，得到碳包覆的 $\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$ ，即内核。元素含量可用电感耦合等离子体发射光谱（ICP）进行检测。

包覆层的包覆：将氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷溶于二甲苯中形成包覆液，然后向其中加入制备的内核搅拌均匀形成混合浆料，再将混合浆料置于湿包机中，在氮气气氛中、 120°C 干燥 4 小时，得到正极活性材料。氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷的极性官能团（即 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{NH}-$ ）的质量百分含量为 12%、数均分子量为 3700，包覆量为 1 重量%，基于制备的内核的重量计。

扣式电池和全电池的制备参见实施例 II-1-1。

实施例 II-5-6

步骤 S1：制备 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的草酸锰

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 6 小时。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°C ，以 500rpm 的转速充分搅拌 6 小时，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°C 下烘干，再进行砂磨，得到粒径为 100nm 的草酸锰颗粒。

步骤 S2：制备内核 $\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$

取(1)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 10 小时,得到浆料。将所述浆料转入喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒,在 250℃ 的温度下进行干燥,得到粉料。在保护气氛
5 (90%氮气和 10%氢气)中,在 700℃ 下将所述粉料在辊道窑中进行烧结 4 小时,得到上述内核材料。

步骤 S3: 第一包覆层悬浊液的制备

制备 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 溶液,将 7.4g 碳酸锂,11.6g 碳酸亚铁,23.0g 磷酸二氢铵和 12.6g 二水合草酸溶于 500mL 去离子水中,控制 pH 为 5,然后
10 搅拌并在室温下反应 2 小时得到溶液,之后将该溶液升温到 80℃ 并保持此温度 4 小时,得到第一包覆层悬浊液。

步骤 S4: 第一包覆层的包覆

将步骤 S2 中获得的掺杂后的 1571.9g 磷酸锰锂内核材料加入到步骤 S3 中获得的第一包覆层悬浊液(包覆物质含量为 15.7g)中,充分搅拌混合
15 6 小时,混合均匀后,转入 120℃ 烘箱中干燥 6 小时,然后在 650℃ 下烧结 6 小时得到焦磷酸盐包覆后的材料。

步骤 S5: 第二包覆层悬浊液的制备

将 3.7g 碳酸锂、11.6g 碳酸亚铁、11.5g 磷酸二氢铵和 12.6g 二水合草酸溶于 1500mL 去离子水中,然后搅拌并反应 6 小时得到溶液,之后
20 将该溶液升温到 120℃ 并保持此温度 6 小时,得到第二包覆层悬浊液。

步骤 S6: 第二包覆层的包覆

将步骤 S4 中获得的 1586.8g 的焦磷酸盐包覆后的材料加入到步骤 S5 中得到的第二包覆层悬浊液(包覆物质含量为 47.1g)中,充分搅拌混合
25 6 小时,混合均匀后,转入 120℃ 烘箱中干燥 6 小时,然后 700℃ 烧结 8 小时得到两层包覆后的材料。

步骤 S7: 第三包覆层水溶液的制备

将 37.3g 蔗糖溶于 500g 去离子水中,然后搅拌并充分溶解,得到蔗糖水溶液。

步骤 S8: 第三包覆层的包覆

30 将步骤 S6 中获得的两层包覆的材料 1633.9g 加入到步骤 S7 中得到

的蔗糖溶液中，一同搅拌混合 6 小时，混合均匀后，转入 150℃烘箱中干燥 6 小时，然后在 700℃下烧结 10 小时得到三层包覆后的材料。

步骤 S9：第四包覆层的包覆

将端羟基聚二甲基硅氧烷溶于二甲苯中形成第四包覆液，然后向其中加入步骤 S8 中获得的三层包覆后的材料搅拌均匀形成混合浆料，再将混合浆料置于湿包机中，在氮气气氛中、120℃干燥 4 小时，得到四层包覆的正极活性材料。其中，端羟基聚二甲基硅氧烷的极性官能团（即-OH）的质量百分含量为 3.4%、数均分子量为 1000，包覆量为 1 重量%，基于步骤 S8 中获得的三层包覆后的材料的重量计。

扣式电池和全电池的制备参见实施例 II-1-1。

实施例 II-5-7

制备掺杂的草酸锰：将 1.3mol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 、0.7mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在混料机中充分混合 6 小时。将混合物转移至反应釜中，并加入 10L 去离子水和 2mol 二水合草酸（以草酸计）。将反应釜加热至 80℃，以 600rpm 的转速搅拌 6 小时，反应终止（无气泡产生），得到 Fe 掺杂的草酸锰悬浮液。然后过滤所述悬浮液，将滤饼在 120℃下烘干，之后进行研磨，得到中值粒径 D_{v50} 为 100nm 左右的 Fe 掺杂的草酸锰颗粒。

制备内核：取 1mol 上述草酸锰颗粒、0.497mol 碳酸锂、0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 、含有 0.999mol 磷酸的浓度为 85%的磷酸水溶液、0.001mol 的 H_4SiO_4 、0.0005mol 的 NH_4HF_2 和 0.005mol 蔗糖加入到 20L 去离子水中。将混合物转入砂磨机中充分研磨搅拌 10 小时，得到浆料。将所述浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250℃，干燥 4 小时，得到颗粒。在氮气（90 体积%）+氢气（10 体积%）保护气氛中，将上述粉料在 700℃下烧结 10 小时，得到碳包覆的 $\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$ ，即内核。元素含量可用电感耦合等离子体发射光谱（ICP）进行检测。

包覆层的包覆：将羧甲基壳聚糖溶于去离子水中形成包覆液，然后向其中加入内核材料搅拌均匀形成混合浆料，再将混合浆料置于湿包机中，在氮气气氛中、120℃干燥 4 小时，得到正极活性材料。其中，羧甲基壳聚糖中糖单元上连接的取代基的质量百分含量为 60.2%、数均分子

量为 26000，包覆量为 1 重量%，基于内核的重量计。

扣式电池和全电池的制备参见实施例 II-1-1。

对比例 II-1

制备草酸锰：将 1149.3g 碳酸锰加至反应釜中，并加入 5 升去离子水和 1260.6g 二水合草酸（以 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ 计，下同）。将反应釜加热至 80℃，以 600rpm 的转速搅拌 6 小时，直至反应终止（无气泡产生），得到草酸锰悬浮液，然后过滤悬浮液，将滤饼在 120℃ 下烘干，之后进行研磨，得到中值粒径 $Dv50$ 为 100nm 的二水草酸锰颗粒。

制备碳包覆的磷酸锰锂：取 1789.6g 上述获得的二水草酸锰颗粒、369.4g 碳酸锂（以 Li_2CO_3 计，下同），1150.1g 磷酸二氢铵（以 $NH_4H_2PO_4$ 计，下同）和 31g 蔗糖（以 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 计，下同）加入到 20 升去离子水中，将混合物搅拌 10 小时使其混合均匀，得到浆料。将浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250℃，干燥 4 小时，得到粉料。在氮气（90 体积%）+氢气（10 体积%）保护气氛中，将上述粉料在 700℃ 下烧结 4 小时，得到碳包覆的磷酸锰锂。

实施对比例 II-2

除使用 689.5g 的碳酸锰和额外添加 463.3g 的碳酸亚铁以外，对比例 II-2 的其他条件与对比例 II-1 相同。

对比例 II-3

除使用 1148.9g 的磷酸二氢铵和 369.0g 碳酸锂，并额外添加 1.6g 的 60%浓度的稀硫酸以外，对比例 II-3 的其他条件与对比例 II-1 相同。

实施对比例 II-4

除使用 689.5g 的碳酸锰、1148.9g 的磷酸二氢铵和 369.0g 碳酸锂，并额外添加 463.3g 的碳酸亚铁、1.6g 的 60%浓度的稀硫酸以外，对比例 II-4 的其他条件与对比例 II-1 相同。

实施对比例 II-5

除额外增加以下步骤：制备焦磷酸铁锂粉末：将 9.52g 碳酸锂、29.9g 碳酸亚铁、29.6g 磷酸二氢铵和 32.5g 二水合草酸溶于 50ml 去离子水中。混合物的 pH 为 5，搅拌 2 小时使反应混合物充分反应。然后将反应后的溶液升温到 80℃ 并保持该温度 4 小时，得到包含 $Li_2FeP_2O_7$ 的悬浊液，

将悬浊液进行过滤，用去离子水洗涤，并在 120℃ 下干燥 4h，得到粉末。将粉末在 500℃、氮气气氛下烧结 4 小时，并自然冷却至室温后进行研磨，控制 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的结晶度为 5%，制备碳包覆的材料时， $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的用量为 62.8g 以外，对比例 II-5 的其它条件与对比例 II-4 相同。

5 实施对比例 II-6

除额外增加以下步骤：制备磷酸铁锂悬浊液：将 14.7g 碳酸锂、46.1g 碳酸亚铁、45.8g 磷酸二氢铵和 50.2g 二水合草酸溶于 500ml 去离子水中，然后搅拌 6 小时使混合物充分反应。然后将反应后的溶液升温到 120℃ 并保持该温度 6 小时，得到包含 LiFePO_4 的悬浊液，在磷酸铁锂(LiFePO_4)的制备过程中在包覆烧结步骤中的烧结温度为 600℃，烧结时间为 4h 以控制 LiFePO_4 的结晶度为 8% 以外，制备碳包覆的材料时， LiFePO_4 的用量为 62.8g 以外，对比例 II-6 的其它条件与对比例 II-4 相同。

实施对比例 II-7

制备焦磷酸铁锂粉末：将 2.38g 碳酸锂、7.5g 碳酸亚铁、7.4g 磷酸二氢铵和 8.1g 二水合草酸溶于 50ml 去离子水中。混合物的 pH 为 5，搅拌 2 小时使反应混合物充分反应。然后将反应后的溶液升温到 80℃ 并保持该温度 4 小时，得到包含 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的悬浊液，将悬浊液进行过滤，用去离子水洗涤，并在 120℃ 下干燥 4h，得到粉末。将粉末在 500℃、氮气气氛下烧结 4 小时，并自然冷却至室温后进行研磨，控制 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的结晶度为 5%。

制备磷酸铁锂悬浊液：将 11.1g 碳酸锂、34.7g 碳酸亚铁、34.4g 磷酸二氢铵、37.7g 二水合草酸和 37.3g 蔗糖（以 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 计，下同）溶于 1500ml 去离子水中，然后搅拌 6 小时使混合物充分反应。然后将反应后的溶液升温到 120℃ 并保持该温度 6 小时，得到包含 LiFePO_4 的悬浊液。

将得到的焦磷酸铁锂粉末 15.7g，加入上述磷酸铁锂 (LiFePO_4) 和蔗糖悬浊液中，制备过程中在包覆烧结步骤中的烧结温度为 600℃，烧结时间为 4h 以控制 LiFePO_4 的结晶度为 8% 以外，对比例 II-7 的其它条件与对比例 II-4 相同，得到非晶态焦磷酸铁锂、非晶态磷酸铁锂、碳包覆的正极活性材料。

30 实施对比例 II-8 至 II-11

除在焦磷酸铁锂 ($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$) 的制备过程中在干燥步骤中的干燥温度/干燥时间在对比例 II-8 至 II-10 中分别为 $80^\circ\text{C}/3\text{h}$ 、 $80^\circ\text{C}/3\text{h}$ 、 $80^\circ\text{C}/3\text{h}$ ；在焦磷酸铁锂 ($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$) 的制备过程中在烧结步骤中的烧结温度和烧结时间在对比例 II-8 至 II-10 中分别为 $400^\circ\text{C}/3\text{h}$ 、 $400^\circ\text{C}/3\text{h}$ 、 $350^\circ\text{C}/2\text{h}$ ，
5 对比例 II-11 在磷酸铁锂 (LiFePO_4) 的制备过程中在干燥步骤中的干燥温度/干燥时间为 $80^\circ\text{C}/3\text{h}$ ；以及在对比例 II-8 至 II-11 中 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{LiFePO}_4$ 的用量分别为 $47.2\text{g}/15.7\text{g}$ 、 $15.7\text{g}/47.2\text{g}$ 、 $62.8\text{g}/0\text{g}$ 、 $0\text{g}/62.8\text{g}$ 以外，其他条件与实施例 II-1-7 相同。

上述实施例和对比例的正极极片的制备、负极极片的制备、电解液的制备、隔离膜和电池的制备均与实施例 II-1-1 的工艺相同。

【三层包覆的正极活性材料及电池的制备】

实施例 III-1:

步骤 1: 正极活性材料的制备

15 步骤 S1: 制备 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的草酸锰

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

步骤 S2: 制备内核 $\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$

取 (1) 中制备的草酸锰 1793.1 g 以及 368.3 g 碳酸锂、 1146.6 g 磷酸二氢铵和 4.9 g 稀硫酸，将它们加入到 20 L 去离子水中，充分搅拌，在
25 80°C 下均匀混合反应 10 h ，得到浆料。将浆料转入喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，在 250°C 的温度下进行干燥，得到粉料。在保护气氛 (90% 氮气和 10% 氢气) 中，在 700°C 下将粉料在辊道窑中进行烧结 4 h ，得到上述内核材料。

步骤 S3: 第一包覆层悬浊液的制备

制备 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 溶液，将 7.4g 碳酸锂，11.6g 碳酸亚铁，23.0g 磷酸二氢铵和 12.6g 二水合草酸溶于 500mL 去离子水中，控制 pH 为 5，然后搅拌并在室温下反应 2h 得到溶液，之后将该溶液升温到 80℃并保持此温度 4h，得到第一包覆层悬浊液。

5 步骤 S4：第一包覆层的包覆

将步骤 S2 中获得的掺杂后的 1571.9g 磷酸锰锂内核材料加入到步骤 S3 中获得的第一包覆层悬浊液(包覆物质含量为 15.7g)中，充分搅拌混合 6h，混合均匀后，转入 120℃烘箱中干燥 6h，然后在 650℃下烧结 6h 得到焦磷酸盐包覆后的材料。

10 步骤 S5：第二包覆层悬浊液的制备

将 3.7g 碳酸锂、11.6g 碳酸亚铁、11.5g 磷酸二氢铵和 12.6g 二水合草酸溶于 1500mL 去离子水中，然后搅拌并反应 6h 得到溶液，之后将该溶液升温到 120℃并保持此温度 6h，得到第二包覆层悬浊液。

步骤 S6：第二包覆层的包覆

15 将步骤 S4 中获得的 1586.8g 的焦磷酸盐包覆后的材料加入到步骤 S5 中得到的第二包覆层悬浊液(包覆物质含量为 47.1g)中，充分搅拌混合 6h，混合均匀后，转入 120℃烘箱中干燥 6h，然后 700℃烧结 8h 得到两层包覆后的材料。

步骤 S7：第三包覆层水溶液的制备

20 将 37.3g 蔗糖溶于 500 g 去离子水中，然后搅拌并充分溶解，得到蔗糖水溶液。

步骤 S8：第三包覆层的包覆

将步骤 S6 中获得的两层包覆的材料 1633.9g 加入到步骤 S7 中得到的蔗糖溶液中，一同搅拌混合 6h，混合均匀后，转入 150℃烘箱中干燥 25 6h，然后在 700℃下烧结 10h 得到三层包覆后的材料。

步骤 2：正极极片的制备

将上述制备的三层包覆后的正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按重量比为 97.0: 1.2: 1.8 加入到 N-甲基吡咯烷酮(NMP)中，搅拌混合均匀，得到正极浆料。然后将正极浆料按

0.280g/1540.25mm² 均匀涂覆于铝箔上，经烘干、冷压、分切，得到正极极片。

步骤 3：负极极片的制备

将负极活性物质人造石墨、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）按照重量比为 90：5：2：2：1 溶于溶剂去离子水中，搅拌混合均匀后制备成负极浆料。将负极浆料按 0.117g/1540.25 mm² 均匀涂覆在负极集流体铜箔上，经过烘干、冷压、分切，得到负极极片。

步骤 4：电解液的制备

在氩气气氛手套箱中（H₂O<0.1ppm，O₂<0.1ppm），将有机溶剂碳酸乙烯酯（EC）/碳酸甲乙酯（EMC）按照体积比 3/7 混合均匀，加入 12.5 重量%（基于碳酸乙烯酯/碳酸甲乙酯溶剂的重量计）LiPF₆ 溶解于上述有机溶剂中，搅拌均匀，得到电解液。

步骤 5：隔离膜的制备

使用市售的厚度为 20μm、平均孔径为 80nm 的 PP-PE 共聚物微孔薄膜（来自卓高电子科技有限公司，型号 20）。

步骤 6：全电池的制备

将上述获得的正极极片、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，注入上述电解液并封装，得到全电池（下文也称“全电”）。

（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）中的溶液为电解液，与上述制备的正极极片一起在扣电箱中组装成扣式电池（下文也称“扣电”）。

实施例 III-2 至 III-53 和对比例 III-1 至 III-17

以类似于实施例 III-1 的方式制备实施例 III-2 至 III-53 和对比例 III-1 至 III-17 中的正极活性材料和电池，正极活性材料的制备中的不同之处参见表 1-6，其中对比例 III-1 至 III-2、对比例 III-4 至 III-10 和对比例 III-12 未包覆第一层，因此没有步骤 S3、S4；对比例 III-1 至 III-11 未包覆第二层，因此没有步骤 S5-S6。

注：本申请所有实施例和对比例中，如未标明，则使用的第一包覆层物质和/或第二包覆层物质均默认为晶态。

表 1：内核的制备原料

编号	内核	步骤 S1 中使用的原料	步骤 S2 中使用的原料
对比例 III-1 和对比例 III-13	LiMnPO_4	碳酸锰, 1149.3g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰(以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1789.6g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L
实施对比例 III-2	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{PO}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 463.4g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1793.2g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L
实施对比例 III-3	$\text{LiMn}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{PO}_4$	碳酸锰, 919.4g; 碳酸亚铁, 231.7g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1791.4g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L
实施对比例 III-4	$\text{LiMn}_{0.70}\text{Fe}_{0.295}\text{V}_{0.005}\text{PO}_4$	碳酸锰, 804.5g; 碳酸亚铁, 341.8g; 二氯化钒, 6.1g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.295}\text{V}_{0.005}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1792.0g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L
实施对比例 III-5 和对比例 III-15	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.395}\text{Mg}_{0.005}\text{PO}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 457.6g; 碳酸镁, 4.2g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁镁 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.395}\text{Mg}_{0.005}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1791.6g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L
实施对比例 III-6	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.35}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 405.4g; 碳酸镍, 59.3g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.35}\text{Ni}_{0.05}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1794.6g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L
实施对比例 III-7 和对比例 III-9	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.395}\text{V}_{0.002}\text{Ni}_{0.003}\text{PO}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 457.6g; 二氯化钒, 2.4g; 碳酸镍, 3.6g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.395}\text{V}_{0.002}\text{Ni}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1793.2g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L

实施对比 例 III-8	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.395}\text{V}_{0.002}\text{Mg}_{0.003}\text{PO}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 457.6g; 二氯化钒, 2.4g; 碳酸镁, 2.53g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镁 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.395}\text{V}_{0.002}\text{Mg}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1792.1g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L
实施对比 例 III-10 至 III-12、 实施对比 例 III-16 至 III-17 和实施例 III-1 至 III-10、实 施例 III- 30 至 III- 42、实施 例 III-48 至 III-54	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 硫酸钴, 4.7g; 二氯化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1793.1g; 碳酸锂, 368.3g; 磷酸二氢铵, 1146.6g; 稀硫酸, 4.9g; 水, 20L
对比 例 III-14	$\text{Li}_{1.2}\text{MnP}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$	碳酸锰, 1149.3g; 水, 5L; 二水合 草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1789.6g; 碳酸锂, 443.3g; 磷酸二氢铵, 920.1g; 亚硅酸, 156.2g; 水, 20L
实施 例 III-11	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 硫酸钴, 4.7g; 二氯化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1793.1g; 碳酸锂, 369.8g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 亚硅酸, 0.8g; 水, 20L
实施 例 III-12	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.998}\text{N}_{0.002}\text{O}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 硫酸钴, 4.7g; 二氯化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1793.1g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1147.8g; 稀硝酸, 2.7g; 水, 20L

实施例 III-13	$\text{Li}_{0.995}\text{Mn}_{0.63}\text{Fe}_{0.341}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.995}\text{S}_{0.005}\text{O}_4$	碳酸锰, 747.1g; 碳酸亚铁, 395.1g; 硫酸钴, 7.8g; 二氯化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.341}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.005}\bullet 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1792.7g; 碳酸锂, 367.6g; 磷酸二氢铵, 1144.3g; 稀硫酸, 8.2g; 水, 20L
实施例 III-14	$\text{Li}_{1.002}\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.293}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.998}\text{Si}_{0.002}\text{O}_4$	碳酸锰, 804.6g; 碳酸亚铁, 339.5g; 硫酸钴, 4.7g; 二氯化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.293}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\bullet 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1792.2g; 碳酸锂, 370.2g; 1147.8; 亚硅酸, 1.6g; 水, 20L
实施例 III-15、实 施例 III- 17	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Ni}_{0.001}\text{O}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 硫酸钴, 4.7g; 二氯化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\bullet 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1793.1g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 稀硝酸, 1.4g; 水, 20L
实施例 III-16	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 硫酸钴, 4.7g; 二氯化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\bullet 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1793.1g; 碳酸锂, 368.7g; 磷酸二氢铵, 1146.6g; 稀硫酸, 4.9g; 水, 20L
实施例 III-18	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.995}\text{Ni}_{0.005}\text{O}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 碳酸镁, 2.5g; 二氯化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镁 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\bullet 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1791.1g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1144.3g; 稀硝酸, 7.0g; 水, 20L
实施例 III-19	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 碳酸镁, 2.5g; 二氯化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镁 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\bullet 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1791.1g; 碳酸锂, 369.0g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 稀硫酸, 1.6g; 水, 20L
实施例 III-20	$\text{Li}_{0.998}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003}\text{P}_{0.998}\text{S}_{0.002}\text{O}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 碳酸镍, 3.6g; 二氯化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003}\bullet 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1792.2g; 碳酸锂, 368.7g; 磷酸二氢铵, 1147.8g; 稀硫酸, 3.2g; 水, 20L

实施例 III-21 至 III-24	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 碳酸镍, 3.6g; 二氯化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1793.1g; 碳酸锂, 369.8g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 亚硅酸, 0.8g; 水, 20L
实施例 III-25	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}_{0.493}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	碳酸锰, 574.7g; 碳酸亚铁, 571.2g; 碳酸镍, 3.6g; 二氯化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.50}\text{Fe}_{0.493}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1794.0g; 碳酸锂, 369.8g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 亚硅酸, 0.8g; 水, 20L
实施例 III-26	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	碳酸锰, 1148.2g; 碳酸亚铁, 1.2g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1789.6g; 碳酸锂, 369.8g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 亚硅酸, 0.8g; 水, 20L
实施例 III-27	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003}\text{P}_{0.9}\text{N}_{0.100}\text{O}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 碳酸镍, 3.6g; 二氯化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1793.1g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1035.1g; 稀硝酸, 140.0g; 水, 20L
实施例 III-28	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.40}\text{Fe}_{0.593}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	碳酸锰, 459.7g; 碳酸亚铁, 686.9 g; 二氯化钒, 4.8g; 碳酸镍, 3.6g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.40}\text{Fe}_{0.593}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1794.9g; 碳酸锂, 369.8g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 亚硅酸, 0.8g; 水, 20L
实施例 III-29	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.40}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.204}\text{Ni}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	碳酸锰, 459.7g; 碳酸亚铁, 455.2g; 二氯化钒, 248.6g; 碳酸镍, 3.6g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.40}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.204}\text{Ni}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1785.1g; 碳酸锂, 369.8g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 亚硅酸, 0.8g; 水, 20L
实施例 III-43	$\text{Li}_{0.900}\text{Mn}_{0.40}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.204}\text{Ni}_{0.003}\text{P}_{0.900}\text{S}_{0.100}\text{O}_4$	碳酸锰, 459.7g; 碳酸亚铁, 455.2g; 二氯化钒, 248.6g; 碳酸镍, 3.6g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.40}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.204}\text{Ni}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1785.1g; 碳酸锂, 332.5g; 磷酸二氢铵, 1035.0g; 稀硫酸, 160g; 水, 20L;

实施 例 III-44	$\text{Li}_{1.100}\text{Mn}_{0.40}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.204}\text{Ni}_{0.003}\text{P}_{0.900}\text{Si}_{0.100}\text{O}$	碳酸锰, 459.7g; 碳酸亚铁, 455.2g; 二氯化钒, 248.6g; 碳酸镍, 3.6g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.40}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.204}\text{Ni}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1785.1g; 碳酸锂, 406.4g; 磷酸二氢铵, 1035.0g; 亚硅酸, 80g; 水, 20L;
实施 例 III-45	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.909}\text{Fe}_{0.091}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	碳酸锰, 1044.8g; 碳酸亚铁, 109.2g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.909}\text{Fe}_{0.091}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1790.7g; 碳酸锂, 369.8g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 亚硅酸, 0.8g; 水, 20L;
实施 例 III-46	$\text{LiMn}_{0.091}\text{Fe}_{0.909}\text{P}_{0.995}\text{N}_{0.005}\text{O}_4$	碳酸锰, 104.5g; 碳酸亚铁, 1052.8g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.909}\text{Fe}_{0.091}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1793.4g; 碳酸锂, 371.3g; 磷酸二氢铵, 1138.5g; 稀硝酸, 5.25g; 水, 20L;
实施 例 III-47	$\text{LiMn}_{0.80}\text{Fe}_{0.193}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Ni}_{0.001}\text{O}_4$	碳酸锰, 919.5g; 碳酸亚铁, 223.6g; 硫酸钴, 4.7g; 二氯化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.193}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1791.6g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 稀硝酸, 1.4g; 水, 20L;

*测定方法详见后文的“材料性能测试”部分。

表 2: 第一包覆层悬浊液的制备 (步骤 S3)

实施例编号	第一包覆层包覆物质	第一包覆层悬浊液的制备
实施对比例 III-3、实施对比例 III-16	非晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	将 7.4g 碳酸锂; 11.6g 碳酸亚铁; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸; 控制 pH 为 5
实施对比例 III-11、实施对比例 III-13 至 III-15、实施对比例 III-17 和实施例 III-1 至 III-14、实施例 III-19、实施例 III-21 至实施例 III-29、实施例 III-43 至实施例 III-52	晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	7.4g 碳酸锂; 11.6g 碳酸亚铁; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸; 控制 pH 为 5

实施例 III-15 至实施例 III-16	晶态 $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	53.3g 氯化铝; 34.5g 磷酸二氢铵; 18.9g 二水合草酸; 控制 pH 为 4
实施例 III-17 至实施例 III-18、实施例 III-20	晶态 $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$	7.4g 碳酸锂; 11.9g 碳酸镍; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸; 控制 pH 为 5
实施例 III-53	晶态 TiP_2O_7	24.0g 硫酸钛; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸;
实施例 III-54	晶态 $\text{W}_2(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	79.34g 氯化钨; 34.5g 磷酸二氢铵; 18.9g 二水合草酸

*测定方法详见后文的“材料性能测试”部分;

**第一包覆层包覆物质的质量增加或减少, 第一包覆层悬浊液所用原料的质量同倍数增加或减少。

表 3: 第一包覆层的包覆 (步骤 S4)

编号	第一包覆层包覆物质及其量 (基于内核重量)	在步骤 S4 中加 入的内核的量	步骤 S4: 第一层包覆层的包覆				
			第一包覆层悬浮液中 相应包覆物质的量	混合时间 (h)	烘干温度 (°C)	烧结温度 (°C)	烧结时间 (h)
实施对比例 III-3	2%非晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1570.4g	31.4g	6	120	500	4
实施对比例 III-11	1%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.1g	15.7g	6	120	650	6
实施对比例 III-13	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1568.5g	31.4g	6	120	650	6
对比例 III-14	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1562.8g	31.2g	6	120	650	6
实施对比例 III-15	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1570.6g	31.4g	6	120	650	6
实施对比例 III-16	2%非晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.1g	31.4g	6	120	500	4
实施对比例 III-17	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.1g	31.4g	6	120	650	6
实施例 III-1 至 III-4、实施例 III-8 至 III-10、实施例 III-45 至 III-47、实施例 III-49 至 III-52	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.9g	15.7g	6	120	650	6

实施例 III-5	2%Li ₂ FeP ₂ O ₇	1571.9g	31.4g		6	120	650	6	6
实施例 III-6	3%Li ₂ FeP ₂ O ₇	1571.1g	47.1g		6	120	650	6	6
实施例 III-7	5%Li ₂ FeP ₂ O ₇	1571.9g	78.6g		6	120	650	6	6
实施例 III-11	1%Li ₂ FeP ₂ O ₇	1572.1g	15.7g		6	120	650	6	6
实施例 III-12	1%Li ₂ FeP ₂ O ₇	1571.7g	15.7g		6	120	650	6	6
实施例 III-13	2%Li ₂ FeP ₂ O ₇	1571.4g	31.4g		6	120	650	6	6
实施例 III-14	2.5%Li ₂ FeP ₂ O ₇	1571.9g	39.3g		6	120	650	6	6
实施例 III-15	2%Al ₄ (P ₂ O ₇) ₃	1571.9g	31.4g		6	120	680	8	8
实施例 III-16	3%Al ₄ (P ₂ O ₇) ₃	1571.9g	47.2g		6	120	680	8	8
实施例 III-17	1.5%Li ₂ NiP ₂ O ₇	1571.9g	23.6g		6	120	630	6	6
实施例 III-18	1%Li ₂ NiP ₂ O ₇	1570.1g	15.7g		6	120	630	6	6
实施例 III-19	2%Li ₂ FeP ₂ O ₇	1571.0g	31.4g		6	120	650	6	6
实施例 III-20	1%Li ₂ NiP ₂ O ₇	1571.9g	15.7g		6	120	630	6	6
实施例 III-21、III-23、III-24	2%Li ₂ FeP ₂ O ₇	1572.1g	31.4g		6	120	650	6	6
实施例 III-22	5.50%Li ₂ FeP ₂ O ₇	1572.1g	86.5g		6	120	650	6	6
实施例 III-25	1%Li ₂ FeP ₂ O ₇	1573.0g	15.7g		6	120	650	6	6
实施例 III-26	1%Li ₂ FeP ₂ O ₇	1568.6g	15.7g		6	120	650	6	6
实施例 III-27	1%Li ₂ FeP ₂ O ₇	1569.2g	15.7g		6	120	650	6	6
实施例 III-28	2%晶态 Li ₂ FeP ₂ O ₇	1573.9g	31.4g		6	120	650	6	6
实施例 III-29	2%晶态 Li ₂ FeP ₂ O ₇	1564.1g	31.2g		6	120	650	6	6
实施例 III-43	1%晶态 Li ₂ FeP ₂ O ₇	1558.2g	15.6g		6	120	650	6	6
实施例 III-44	1%晶态 Li ₂ FeP ₂ O ₇	1568.1g	15.7g		6	120	650	6	6
实施例 III-48	6%晶态 Li ₂ FeP ₂ O ₇	1571.9g	94.3g		6	120	650	6	6
实施例 III-53	1%晶态 TiP ₂ O ₇	1571.9g	15.7g		7	120	660	6	6

实施例 III-54	2% 晶态 $W_2(P_2O_7)_3$	1571.9g	31.4g	6	120	680	8
------------	-----------------------	---------	-------	---	-----	-----	---

*测定方法详见后文的“材料性能测试”部分。

表 4：第二包覆层悬浊液的制备（步骤 S5）

实施例编号	第二包覆层物质	步骤 S5：第二包覆层悬浊液的制备					
实施对比例 III-12、实施例 III-1 至 III-14、实施例 III-18 至 III-19、实施例 III-25 至 III-27、实施例 III-43 至 III-54	晶态 $LiFePO_4$	3.7g 碳酸锂；11.6g 碳酸亚铁；11.5g 磷酸二氢铵；12.6g 二水合草酸					
实施对比例 III-13 至 III-16；实施例 III-15、实施例 III-17、实施例 III-20、实施例 III-21 至 III-24、实施例 III-28 至 III-29	晶态 $LiCoPO_4$	3.7g 碳酸锂；15.5g 硫酸钴；11.5g 磷酸二氢铵；12.6g 二水合草酸					
实施对比例 III-17	非晶态 $LiCoPO_4$	3.7g 碳酸锂；15.5g 硫酸钴；11.5g 磷酸二氢铵；12.6g 二水合草酸					
实施例 III-16	晶态 $LiNiPO_4$	3.7g 碳酸锂；11.9g 碳酸镍；11.5g 磷酸二氢铵；12.6g 二水合草酸					

*测定方法详见后文的“材料性能测试”部分；

**第二包覆层物质的质量增加或减少，第二包覆层悬浊液所用原料的质量同倍数增加或减少。

表 5：第二包覆层的包覆（步骤 S6）

编号	第二包覆层物质及其量（基于内核重量）	步骤 S6：第二层包覆层的包覆				
		在步骤 S6 中加入的焦磷酸盐包覆的材料量（其中对比例 III-12 为加入的内核的量）（g）	第二包覆层悬浮液中相应包覆物质的量（g）	混合时间（h）	烘干温度（℃）	烧结温度（℃）
实施对比例 III-12	3% $LiFePO_4$	1571.1	47.1	6	120	700
						8

实施对比 例 III-13	4%LiCoPO ₄	1599.9	62.7	6	120	750	8
对比例 III- 14	4%LiCoPO ₄	1594.0	62.5	6	120	750	8
实施对比 例 III-15	4%LiCoPO ₄	1602.0	62.8	6	120	750	8
实施对比 例 III-16	4%LiCoPO ₄	1602.5	62.8	6	120	750	8
实施对比 例 III-17	4%非晶态 LiCoPO ₄	1602.5	62.8	6	120	650	8
实施例 III- 1 至 III-4、 实施例 III- 45 至 III- 48、实施例 III-50 至 III-54	3%LiFePO ₄	1586.8	47.1	6	120	700	8
实施例 III- 5	3%LiFePO ₄	1602.5	47.1	6	120	700	8
实施例 III- 6	3%LiFePO ₄	1618.2	47.1	6	120	700	8
实施例 III- 7	3%LiFePO ₄	1649.6	47.1	6	120	700	8
实施例 III- 8	1% LiFePO ₄	1586.8	15.7	6	120	700	8
实施例 III- 9	4% LiFePO ₄	1586.8	62.8	6	120	700	8
实施例 III- 10	5% LiFePO ₄	1586.8	78.6	6	120	700	8
实施例 III- 11	2.50% LiFePO ₄	1587.8	39.3	6	120	700	8

实施例 III-12	3% LiFePO ₄	1587.4	47.2	6	120	700	8
实施例 III-13	2% LiFePO ₄	1602.8	31.4	6	120	700	8
实施例 III-14	3.50% LiFePO ₄	1610.5	55.0	6	120	700	8
实施例 III-15	2.5%LiCoPO ₄	1603.3	39.3	6	120	750	8
实施例 III-16	3% LiNiPO ₄	1619.0	47.2	6	120	680	8
实施例 III-17	2.5%LiCoPO ₄	1595.5	39.3	6	120	750	8
实施例 III-18	3% LiFePO ₄	1585.9	47.1	6	120	700	8
实施例 III-19	4% LiFePO ₄	1602.4	62.8	6	120	700	8
实施例 III-20	3% LiCoPO ₄	1587.7	47.2	6	120	750	8
实施例 III-21	4% LiCoPO ₄	1603.5	62.9	6	120	750	8
实施例 III-22	4% LiCoPO ₄	1658.6	62.9	6	120	750	8
实施例 III-23	5.50% LiCoPO ₄	1603.5	86.5	6	120	750	8
实施例 III-24	4% LiCoPO ₄	1603.5	62.9	6	120	750	8
实施例 III-25	3% LiFePO ₄	1588.7	47.2	6	120	700	8
实施例 III-26	3% LiFePO ₄	1584.3	47.1	6	120	700	8

实施例 III-27	3% LiFePO ₄	1584.9	47.1	6	120	700	8
实施例 III-28	4%LiCoPO ₄	1605.4	63.0	6	120	750	8
实施例 III-29	4%LiCoPO ₄	1605.4	63.0	6	120	750	8
实施例 III-43	3% LiFePO ₄	1573.8	47.1	6	120	700	8
实施例 III-44	3% LiFePO ₄	1583.8	47.1	6	120	700	8
实施例 III-49	6% LiFePO ₄	1586.8	94.2	6	120	700	8

*测定方法详见后文的“材料性能测试”部分。

表 6：第三层包覆层的包覆（步骤 S8）

	第三层 包覆层	SP2 与 SP3 摩尔 比	步骤 S8 中加入的已包覆两层的材料的量 (其中对比例 III-1 至 III-2、对比例 III-4 至 III-10 为加入的内核的量、对比例 III-11 为加入的已包覆第一层的材料的量) (g)	步骤 S8：第三包覆层的包覆				
				蔗糖的量 (g)	混合时间 (h)	烘干温度 (°C)	烧结温度 (°C)	烧结时间 (h)
对比例 III-1	1%碳	2.5	1568.5	37.3	6	150	650	8
实施例 III-2	2%碳	2.8	1572.2	74.7	6	150	680	8
实施例 III-3	2%碳	2.7	1601.8	74.6	6	150	680	7
实施例 III-4	1%碳	2.4	1571.0	37.3	6	150	630	8
实施例 III-5	1.5%碳	2.6	1570.6	56.0	6	150	650	7

实施对比 例 III-6	2.5%碳	2.8	1573.6		93.4	6	150	680	8
实施对比 例 III-7	1%碳	2.7	1572.2		37.3	6	150	680	7
实施对比 例 III-8	1.5%碳	2.9	1571.1		56.0	6	150	680	10
实施对比 例 III-9	1%碳	2.2	1572.2		37.3	6	150	600	8
实施对比 例 III-10	1%碳	2.4	1571.1		37.3	6	150	630	8
实施对比 例 III-11	1%碳	2.3	1586.8		37.3	6	150	620	8
实施对比 例 III-12	1%碳	2.1	1618.2		37.3	6	150	600	6
实施对比 例 III-13	1%碳	2	1662.6		37.3	6	120	600	6
对比例 III- 14	1%碳	1.8	1656.5		37.1	6	120	600	6
实施对比 例 III-15	1%碳	1.7	1664.8		37.3	6	100	600	6
实施对比 例 III-16	1%碳	3.1	1665.4		37.3	6	150	700	10
实施对比 例 III-17	1%碳	3.5	1665.4		37.3	6	150	750	10
实施例 III- 1、实施例 III-45 至 III-49	1%碳	2.2	1633.9		37.3	6	150	700	10
实施例 III- 2	3%碳	2.3	1633.9		111.9	6	150	600	9

实施例 III-3	4%碳	2.1	1633.9	149.2	6	150	600	6
实施例 III-4	5%碳	2.4	1633.9	186.5	6	150	630	8
实施例 III-5	1%碳	2.5	1649.6	37.3	6	150	650	8
实施例 III-6	1%碳	2.5	1665.3	37.3	6	150	650	8
实施例 III-7	1%碳	2.4	1696.7	37.3	6	150	630	8
实施例 III-8	1%碳	2.3	1602.5	37.3	6	150	600	9
实施例 III-9	1%碳	2.2	1649.6	37.3	6	150	600	8
实施例 III-10	1%碳	2.2	1665.3	37.3	6	150	600	9
实施例 III-11	1.5%碳	2.3	1629.0	56.1	6	150	600	9
实施例 III-12	2%碳	2.4	1634.6	74.7	6	150	630	8
实施例 III-13	2%碳	2.5	1634.2	74.6	6	150	650	8
实施例 III-14	2.5%碳	2.7	1665.5	93.3	6	150	680	7
实施例 III-15	2%碳	2.8	1642.6	74.7	6	150	680	8
实施例 III-16	1%碳	2.7	1666.2	37.3	6	150	680	7
实施例 III-17	1.5%碳	2.3	1634.8	56.0	6	150	600	9

实施例 III-18	1%碳	2.6	1633.0	37.3	6	150	650	7
实施例 III-19	1.5%碳	2.4	1665.2	56.0	6	150	630	8
实施例 III-20	1.5%碳	2.2	1634.8	56.0	6	150	600	9
实施例 III-21	1%碳	2.2	1666.4	37.3	6	150	600	9
实施例 III-22	1%碳	2.3	1721.4	37.3	6	150	600	9
实施例 III-23	1%碳	2.4	1690.0	37.3	6	150	630	8
实施例 III-24	5.5%碳	2.6	1666.4	205.4	6	150	650	7
实施例 III-25	1%碳	2.4	1635.9	37.4	6	150	630	8
实施例 III-26	1%碳	2.3	1631.3	37.3	6	150	600	9
实施例 III-27	1.5%碳	2.1	1631.9	55.9	6	150	600	6
实施例 III-28	1%碳	0.07	1668.3	37.4	6	80	600	6
实施例 III-29	1%碳	13	1668.3	37.4	6	150	850	10
实施例 III-43	1%碳	2.2	1620.5	37.3	6	150	700	10
实施例 III-44	1%碳	2.2	1630.8	37.3	6	150	700	10
实施例 III-50	1%碳	0.1	1633.9	37.3	6	85	600	6

实施例 III-51	1%碳	10	1633.9	37.3	6	150	800	9
实施例 III-52	6%碳	2.5	1633.9	223.8	6	150	640	8
实施例 III-53 至实施例 III-54	1%碳	2.2	1633.9	37.3	6	150	700	10

实施例 III-30 至 III-42: 其他包覆层物质的考察

实施例 III-30 至 III-42 以类似于实施例 III-1 中的方法进行, 不同之处参见下表 7-8。

表 7: 第一包覆层物质的考察

编号	第一包覆层包覆物质	第一包覆层悬浊液的制备
实施例 III-30	$\text{Li}_2\text{MgP}_2\text{O}_7$	将 7.4g 碳酸锂、8.4g 碳酸镁、23.0g 磷酸二氢铵和 12.6g 二水合草酸溶于 500mL 去离子水中, 控制 pH 为 5, 然后搅拌并充分反应 2h 得到溶液, 之后将该溶液升温到 80°C 并保持此温度 4h, 得到悬浊液
实施例 III-31		将 7.4g 碳酸锂、15.5g 硫酸钴、23.0g 磷酸二氢铵和 12.6g 二水合草酸溶于 500mL 去离子水中, 控制 pH 为 5, 然后搅拌并充分反应 2h 得到溶液, 之后将该溶液升温到 80°C 并保持此温度 4h, 得到悬浊液
实施例 III-32	$\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$	将 7.4g 碳酸锂、16.0g 硫酸铜、23.0g 磷酸二氢铵和 12.6g 二水合草酸溶于 500mL 去离子水中, 控制 pH 为 5, 然后搅拌并充分反应 2h 得到溶液, 之后将该溶液升温到 80°C 并保持此温度 4h, 得到悬浊液
实施例 III-33	$\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$	将 7.4g 碳酸锂、12.5g 碳酸锌、23.0g 磷酸二氢铵和 12.6g 二水合草酸溶于 500mL 去离子水中, 控制 pH 为 5, 然后搅拌并充分反应 2h 得到溶液, 之后将该溶液升温到 80°C 并保持此温度 4h, 得到悬浊液
	$\text{Li}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	

实施例 III-34	TiP ₂ O ₇	将 24.0g 硫酸钛、23.0g 磷酸二氢铵和 12.6g 二水合草酸溶于 500mL 去离子水中，控制 pH 为 5，然后搅拌并充分反应 2h 得到溶液，之后将该溶液升温到 80℃并保持此温度 4h，得到悬浊液
实施例 III-35	Ag ₄ P ₂ O ₇	将 67.9g 硝酸银、23.0g 磷酸二氢铵和 25.2g 二水合草酸溶于 500mL 去离子水中，控制 pH 为 5，然后搅拌并充分反应 2h 得到溶液，之后将该溶液升温到 80℃并保持此温度 4h，得到悬浊液
实施例 III-36	ZrP ₂ O ₇	将 56.6g 硫酸锆、23.0g 磷酸二氢铵和 25.2g 二水合草酸溶于 500mL 去离子水中，控制 pH 为 5，然后搅拌并充分反应 2h 得到溶液，之后将该溶液升温到 80℃并保持此温度 4h，得到悬浊液

表 8：第二包覆层物质的考察

编号	第二包覆层物质	第二包覆层悬浊液的制备
实施例 III-37	Cu ₃ (PO ₄) ₂	将 48.0g 硫酸铜、23.0g 磷酸二氢铵、37.8g 二水合草酸溶于 1500mL 去离子水中，然后搅拌并充分反应 6h 得到溶液，之后将该溶液升温到 120℃并保持此温度 6h，得到悬浊液
实施例 III-38	Zn ₃ (PO ₄) ₂	将 37.6g 磷酸锌、23.0g 磷酸二氢铵、37.8g 二水合草酸溶于 1500mL 去离子水中，然后搅拌并充分反应 6h 得到溶液，之后将该溶液升温到 120℃并保持此温度 6h，得到悬浊液
实施例 III-39	Ti ₃ (PO ₄) ₄	将 72.0g 硫酸钛、46.0g 磷酸二氢铵、75.6g 二水合草酸溶于 1500mL 去离子水中，然后搅拌并充分反应 6h 得到溶液，之后将该溶液升温到 120℃并保持此温度 6h，得到悬浊液
实施例 III-40	Ag ₃ PO ₄	将 50.9g 硝酸银、11.5g 磷酸二氢铵、18.9g 二水合草酸溶于 1500mL 去离子水中，然后搅拌并充分反应 6h 得到溶液，之后将该溶液升温到 120℃并保持此温度 6h，得到悬浊液

实施例 III-41	$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$	将 85.0g 硫酸锆、46.0g 磷酸二氢铵、37.8g 二水合草酸溶于 1500mL 去离子水中，然后搅拌并充分反应 6h 得到溶液，之后将该溶液升温到 120℃并保持此温度 6h，得到悬浊液
实施例 III-42	AlPO_4	将 13.3g 氯化铝、11.5g 磷酸二氢铵、18.9g 二水合草酸溶于 1500mL 去离子水中，然后搅拌并充分反应 6h 得到溶液，之后将该溶液升温到 120℃并保持此温度 6h，得到悬浊液

实施例 III-2-1 至 III-2-24

改变了步骤 S4、S6 和 S8 中烧结温度和烧结时间，其余与实施例 III-1 相同，具体见表 30。

实施例 III-3-1 至 III-3-20

- 5 改变了内核制备中的反应温度和反应时间，其余与实施例 III-1 相同，具体见表 31。

实施例 III-4-1

步骤 S1：制备 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的草酸锰

- 10 将 689.6 g 碳酸锰、455.27 g 碳酸亚铁、4.65 g 硫酸钴、4.87 g 二氯化钒加入混料机中充分混合 6 h。然后将得到的混合物转入反应釜中，并加入 5 L 去离子水和 1260.6 g 二水合草酸，加热至 80℃，以 500 rpm 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 100 nm 的草酸锰颗粒。

- 15 步骤 S2：制备内核 $\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$

- 取（1）中制备的草酸锰 1793.1 g 以及 368.3g 碳酸锂、1146.6 g 磷酸二氢铵和 4.9g 稀硫酸，将它们加入到 20 L 去离子水中，充分搅拌，在 80℃下均匀混合反应 10 h，得到浆料。将浆料转入喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，在 250℃的温度下进行干燥，得到粉料。在 20 保护气氛（90%氮气和 10%氢气）中，在 700℃下将粉料在辊道窑中进行烧结 4 h，得到内核材料。采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP)对内核材料进行元素含量检测，得到内核化学式为上述所示。

步骤 S3：第一包覆层悬浊液的制备

- 25 制备 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 溶液：将 7.4g 碳酸锂，11.6g 碳酸亚铁，23.0g 磷酸二氢铵和 12.6g 二水合草酸溶于 500mL 去离子水中，控制 pH 为 5，然后搅拌并在室温下反应 2h 得到溶液，之后将该溶液升温到 80℃并保持此温度 4h，得到第一包覆层悬浊液。

步骤 S4：第一包覆层的包覆

- 30 将步骤 S2 中获得的掺杂后的 1571.9g 磷酸锰锂内核材料加入到步骤 S3 中获得的第一包覆层悬浊液(包覆物质含量为 15.7g)中，充分

搅拌混合 6h, 混合均匀后, 转入 120℃烘箱中干燥 6h, 然后在 650℃下烧结 6h 得到焦磷酸盐包覆后的材料。

步骤 S5: 第二包覆层悬浊液的制备

将 47.1g 纳米级 Al_2O_3 (粒径约 20nm) 溶于 1500mL 去离子水中, 5 搅拌 2h, 得到第二包覆层悬浊液。

步骤 S6: 第二包覆层的包覆

将步骤 S4 中获得的 1586.8g 的焦磷酸盐包覆后的材料加入到步骤 S5 中得到的第二包覆层悬浊液 (包覆物质含量为 47.1g) 中, 充分搅拌混合 6h, 混合均匀后, 转入 120℃烘箱中干燥 6h, 然后 700℃烧 10 结 8h 得到两层包覆后的材料。

步骤 S7: 第三包覆层水溶液的制备

将 37.3g 蔗糖溶于 500 g 去离子水中, 然后搅拌并充分溶解, 得到蔗糖水溶液。

步骤 S8: 第三包覆层的包覆

15 将步骤 S6 中获得的两层包覆的材料 1633.9g 加入到步骤 S7 中得到的蔗糖溶液中, 一同搅拌混合 6h, 混合均匀后, 转入 150℃烘箱中干燥 6h, 然后在 700℃下烧结 10h 得到三层包覆后的材料。

内核: $\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$; 第一包覆层为 1% 晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$; 第二包覆层为 3% 晶态 Al_2O_3 ; 第三包覆层为 1% 碳, 20 其 SP2 与 SP3 摩尔比为 2.2。

实施例 III-4-2

除了步骤 S8 中蔗糖的量为 111.9g 并且在 600℃下烧结 9 小时外, 其余与实施例 III-4-1 相同。

25 内核、第一包覆层和第二包覆层与实施例 III-4-1 相同; 第三包覆层为 3% 碳, 其 SP2 与 SP3 摩尔比为 2.3。

实施例 III-4-3

步骤 S1: 制备掺杂的草酸锰

30 将 1.3mol $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 与 0.7mol $\text{FeSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 在混料机中充分混合 6 小时; 将混合物转移至反应釜中, 加入 10L 去离子水和 2mol 二水合草酸, 加热至 80℃, 之后以 600rpm 转速搅拌 6 小时, 反应终止 (无

气泡产生)，得到 Fe 掺杂的草酸锰的悬浮液；过滤悬浮液，滤饼在 120℃下烘干，研磨，得到粒径 D_{V50} 为 100nm 左右的 Fe 掺杂的草酸锰颗粒；

5 **步骤 S2：制备包含 $\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$ 的内核**

取 1mol Fe 掺杂的草酸锰颗粒、0.497mol 碳酸锂、0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 、含有 0.999mol 磷酸的浓度 85%的磷酸水溶液、0.001mol 的 H_4SiO_4 、0.0005mol 的 NH_4HF_2 和 0.005mol 蔗糖加入到 20L 去离子水中，将混合物转入砂磨机中充分研磨搅拌 10 小时，得到浆料；将浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250℃，干燥 4 小时，得到颗粒；在氮气（90 % v/v）+氢气（10 % v/v）保护气氛中，将颗粒在 700℃下烧结 10 小时，得到内核材料。采用电感耦合等离子体发射光谱（ICP）对内核材料进行元素含量检测，得到内核化学式为上述所示。

15 **步骤 S3：第一包覆层悬浊液的制备**

制备 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 溶液：将 7.4g 碳酸锂，11.6g 碳酸亚铁，23.0g 磷酸二氢铵和 12.6g 二水合草酸溶于 500mL 去离子水中，控制 pH 为 5，然后搅拌并在室温下反应 2h 得到溶液，之后将该溶液升温到 80℃并保持此温度 4h，得到第一包覆层悬浊液。

20 **步骤 S4：第一包覆层的包覆**

将步骤 S2 中获得的掺杂后的 157.2g 磷酸锰锂内核材料加入到步骤 S3 中获得的第一包覆层悬浊液(包覆物质含量为 1.572g)中，充分搅拌混合 6h，混合均匀后，转入 120℃烘箱中干燥 6h，然后在 650℃下烧结 6h 得到焦磷酸盐包覆后的材料。

25 **步骤 S5：第二包覆层悬浊液的制备**

将 4.71g 纳米 Al_2O_3 （粒径约 20nm）溶于 1500mL 去离子水中，搅拌 2h，得到第二包覆层悬浊液。

步骤 S6：第二包覆层的包覆

30 将步骤 S4 中获得的 158.772g 的焦磷酸盐包覆后的材料加入到步骤 S5 中得到的第二包覆层悬浊液（包覆物质含量为 4.71g）中，充分

搅拌混合 6h，混合均匀后，转入 120℃烘箱中干燥 6h，然后 700℃烧结 8h 得到两层包覆后的材料。

步骤 S7：第三包覆层水溶液的制备

将 37.3g 蔗糖溶于 500 g 去离子水中，然后搅拌并充分溶解，得到蔗糖水溶液。

步骤 S8：第三包覆层的包覆

将步骤 S6 中获得的两层包覆的材料 1633.9g 加入到步骤 S7 中得到的蔗糖溶液中，一同搅拌混合 6h，混合均匀后，转入 150℃烘箱中干燥 6h，然后在 700℃下烧结 10h 得到三层包覆后的材料。

10 内核： $\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$ ；第一包覆层为 1%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ；第二包覆层为 3% 晶态 Al_2O_3 ；第三包覆层为 1%碳，其 SP2 与 SP3 摩尔比为 2.2。

实施例 III-4-4

除了如下的差异，其余与实施例 III-4-3 相同：

15 步骤 S3：将 53.3g 氯化铝、34.5g 磷酸二氢铵和 18.9g 二水合草酸溶于 500mL 去离子水中，控制 pH 为 4，然后搅拌并在室温下反应 2h 得到溶液，之后将该溶液升温到 80℃并保持此温度 4h，得到第一包覆层悬浊液。

20 步骤 S4：在 680℃下烧结 8h，其余与实施例 III-4-3 的步骤 S4 相同。

内核、第二包覆层和第三包覆层与实施例 III-4-3 的相同；第一包覆层为 1%晶态 $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$ 。

【两种正极活性材料混合使用及电池的制备】

实施例 IV-1

25 实施例 I-1 的内核材料与镍钴锰酸锂 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 按照质量比 1:1 混合作为正极活性材料。

正极极片的制备：将正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面，在 100~120℃的高温下真空干燥 14h，辊压机压实，得到正极极片 P4。

30 负极极片的制备：将负极活性材料人造石墨、导电剂超导炭黑

(Super-P)、粘结剂丁苯橡胶 (SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC-Na) 按照质量比为 95%: 1.5%: 1.8%: 1.7% 溶于去离子水中, 充分搅拌混合均匀后, 得到粘度 3000mPa.s、固含 52% 的负极浆料; 将负极浆料涂覆在 6 μ m 的负极集流体铜箔上, 之后在 100 $^{\circ}$ C 烘烤 4 小时以
5 烘干, 辊压, 得到压实密度为 1.75g/cm³ 的负极极片。

隔离膜: 采用聚丙烯膜。

电解液的制备: 将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和 1,2-丙二醇碳酸酯按体积比 1:1:1 混合, 然后将 LiPF₆ 均匀溶解在上述溶液中, 得到电解液。该电解液中, LiPF₆ 的浓度为 1 mol/L。

10 全电池的制备: 采用上述的正极极片, 按照负极极片、隔膜、正极极片的顺序, 采用卷绕法形成裸电芯, 分别冲切出铝极耳和铜极耳, 得到裸电芯; 通过转接片将两个裸电芯铜与铜极耳, 铝与铝极耳一起焊接到电池顶盖上, 对裸电芯进行包裹绝缘后, 将裸电芯装入铝壳中, 将顶盖与铝壳焊接形成干电芯, 对于干电芯进行烘烤除水后注入电解液,
15 对电池进行化成和老化, 相应地得到全电池。

扣电池的制备: 将上述的正极极片与负极、电解液一起在扣电箱中组装成扣式电池 (下文也称“扣电”)。

实施例 IV-2

实施例 I-1 的内核材料与镍钴铝酸锂 LiNi_{0.33}Co_{0.33}Al_{0.34}O₂ 按照质量比 1:1 混合作为正极活性材料。
20

其余与实施例 IV-1 相同。

电池测试

1. 晶格变化率测试方法:

在 25 $^{\circ}$ C 恒温环境下, 将正极活性材料样品置于 XRD (型号为
25 Bruker D8 Discover) 中, 采用 1 $^{\circ}$ /min 对样品进行测试, 并对测试数据进行整理分析, 参照标准 PDF 卡片, 计算出此时的晶格常数 a₀、b₀、c₀ 和 v₀ (a₀, b₀ 和 c₀ 表示晶胞各个方面的长度大小, v₀ 表示晶胞体积, 可通过 XRD 精修结果直接获取)。

采用上述实施例中扣电制备方法, 将正极活性材料样品制备成扣
30 电, 并对上述扣电以 0.05C 小倍率进行充电, 直至电流减小至 0.01C。

然后将扣电中的正极极片取出，并置于碳酸二甲酯（DMC）中浸泡 8 小时。然后烘干，刮粉，并筛选出其中粒径小于 500nm 的颗粒。取样并按照与上述测试新鲜样品同样的方式计算出其晶胞体积 v_1 ，将 $(v_0 - v_1)/v_0 \times 100\%$ 作为其完全脱嵌锂前后的晶格变化率（晶胞体积变化率）示于表中。

2. Li/Mn 反位缺陷浓度：

将“晶格变化率测量方法”中测试的 XRD 结果与标准晶体的 PDF（Powder Diffraction File）卡片对比，得出 Li/Mn 反位缺陷浓度。具体而言，将“晶格变化率测量方法”中测试的 XRD 结果导入通用结构分析系统（GSAS）软件中，自动获得精修结果，其中包含了不同原子的占位情况，通过读取精修结果获得 Li/Mn 反位缺陷浓度。

3. 压实密度：

取 5g 的上述制得的正极活性材料粉末放于压实专用模具（美国 CARVER 模具，型号 13mm）中，然后将模具放在压实密度仪器上。施加 3T 的压力，在设备上读出压力下粉末的厚度（卸压后的厚度），通过 $\rho = m/v$ ，计算出压实密度，其中使用的面积值为标准的小图片面积 1540.25mm^2 。

4. 3C 充电恒流比：

在 25°C 恒温环境下，将上述各个实施例和对比例制备的新鲜全电池静置 5min，按照 1/3C 放电至 2.5V。静置 5min，按照 1/3C 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，记录此时的充电容量为 C_0 。按照 1/3C 放电至 2.5V，静置 5min，再按照 3C 充电至 4.3V，静置 5min，记录此时的充电容量为 C_1 。3C 充电恒流比即为 $C_1/C_0 \times 100\%$ 。

3C 充电恒流比越高，说明二次电池的倍率性能越好。

5. 过渡金属 Mn（以及 Mn 位掺杂的 Fe）溶出测试：

将 45°C 下循环至容量衰减至 80% 后的上述各个实施例和对比例制备的全电池采用 0.1C 倍率进行放电至截止电压 2.0V。然后将电池拆开，取出负极极片，在负极极片上随机取 30 个单位面积（ 1540.25mm^2 ）的圆片，用 Agilent ICP-OES730 测试电感耦合等离子

体发射光谱 (ICP)。根据 ICP 结果计算其中 Fe (如果正极活性材料的 Mn 位掺杂有 Fe 的话) 和 Mn 的量, 从而计算循环后 Mn (以及 Mn 位掺杂的 Fe) 的溶出量。测试标准依据 EPA-6010D-2014。

6. 表面氧价态:

- 5 取 5g 上述制得的正极活性材料样品按照上述实施例中扣电制备方法制备成扣电。对扣电采用 0.05C 小倍率进行充电, 直至电流减小至 0.01C。然后将扣电中的正极极片取出, 并置于 DMC 中浸泡 8 小时。然后烘干, 刮粉, 并筛选出其中粒径小于 500nm 的颗粒。将所得颗粒用电子能量损失谱 (EELS, 所用仪器型号为 Talos F200S) 进行
- 10 测量, 获取能量损失近边结构 (ELNES), 其反映元素的态密度和能级分布情况。根据态密度和能级分布, 通过对价带态密度数据进行积分, 算出占据的电子数, 从而推算出充电后的表面氧的价态。

7. 正极活性材料中锰元素和磷元素的测量:

- 15 将 5g 上述制得的正极活性材料在 100 ml 逆王水 (浓盐酸: 浓硝酸=1: 3) 中 (浓盐酸浓度~37%, 浓硝酸浓度~65%) 溶解, 利用 ICP 测试溶液各元素的含量, 然后对锰元素或磷元素的含量进行测量和换算 ($100\% \times \text{锰元素或磷元素的量} / \text{正极活性材料的量}$), 得到其重量占比。

8. 扣式电池初始克容量测量方法:

- 20 在 2.5-4.3V 下, 将上述各实施例 III-和对比例 III-制备的扣式电池按照 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 D0。

9. 全电池 60°C 存储 30 天电芯膨胀测试:

- 25 在 60°C 下, 存储 100% 充电状态 (SOC) 的上述各个实施例 III-和对比例 III-制备的全电池。在存储前后及过程中测量电芯的开路电压 (OCV) 和交流内阻 (IMP) 以监控 SOC, 并测量电芯的体积。其中在每存储 48 h 后取出全电池, 静置 1h 后测试开路电压 (OCV)、内阻 (IMP), 并在冷却至室温后用排水法测量电芯体积。排水法即先
- 30 用表盘数据自动进行单位转换的天平单独测量电芯的重力 F_1 , 然后将

电芯完全置于去离子水（密度已知为 1g/cm^3 ）中，测量此时的电芯的重力 F_2 ，电芯受到的浮力 $F_{\text{浮}}$ 即为 $F_1 - F_2$ ，然后根据阿基米德原理 $F_{\text{浮}} = \rho \times g \times V_{\text{排}}$ ，计算得到电芯体积 $V = (F_1 - F_2) / (\rho \times g)$ 。

由 OCV、IMP 测试结果来看，本实验过程中直至存储结束，全部实施例的电池始终保持 99% 以上的 SOC。

存储 30 天后，测量电芯体积，并计算相对于存储前的电芯体积，存储后的电芯体积增加的百分比。

另外，测量电芯残余容量。在 2.5~4.3V 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，记录此时的充电容量为电芯残余容量。

10. 全电池 45℃ 下循环性能测试：

在 45℃ 的恒温环境下，在 2.5-4.3V 下，按照 1C 充电至 4.3V，然后在 4.3V 下恒压充电至电流 $\leq 0.05\text{mA}$ ，静置 5min，然后按照 1C 放电至 2.5V，容量记为 $D_n (n=0,1,2,\dots)$ 。重复前述过程，直至容量衰减（fading）到 80%，记录此时的重复次数，即为 45℃ 下 80% 容量保持率对应的循环圈数。

11. 晶面间距和夹角测试：

取 1g 上述制得的各正极活性材料粉末于 50mL 的试管中，并在试管中注入 10mL 质量分数为 75% 的酒精，然后进行充分搅拌分散 30 分钟，然后用干净的一次性塑料吸管取适量上述溶液滴加在 300 目铜网上，此时，部分粉末将在铜网上残留，将铜网连带样品转移至 TEM（Tallos F200s G2）样品腔中进行测试，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 DigitalMicrograph 软件中打开，并进行傅里叶变换（点击操作后由软件自动完成）得到衍射花样，量取衍射花样中衍射光斑到中心位置的距离，即可得到晶面间距，夹角根据布拉格方程进行计算得到。

通过得到的晶面间距和相应夹角数据，与其标准值比对，即可对包覆层的不同物质进行识别。

12. 包覆层厚度测试：

包覆层的厚度大小测试主要通过 FIB 从上述制得的正极活性材料单个颗粒中间切取 100 nm 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 DigitalMicrograph 软件中打开，
5 通过晶格间距和夹角信息，识别出包覆层，量取包覆层的厚度。

对所选颗粒测量三个位置处的厚度，取平均值。

13. 第三层包覆层碳中 SP2 形态和 SP3 形态摩尔比的测定

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 Id/Ig，其中 Id 为 SP3 形态碳的峰强度，Ig 为 SP2 形态碳的峰强度，从而确认两者的摩尔比。
10

14. 扣电平均放电电压（V）测试：

将上述制得的扣式电池在 25℃ 恒温环境下，静置 5min，按照 0.1C 放电至 2.5V，静置 5min，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 2.5V，此时的放电容量为初始克容量，记为 D0，放电能量为初始能量，记为 E0，扣电平均放电电压 V 即为 E0/D0。
15

15. X 射线衍射法测试焦磷酸盐和磷酸盐的结晶度：

取 5g 上述制得的正极活性材料粉末，通过 X 射线测得总散射强度，它是整个空间物质的散射强度之和，只与初级射线的强度、化学结构、参加衍射的总电子数即质量多少有关，而与样品的序态无关；
20 然后从衍射图上将结晶散射和非结晶散射分开，结晶度即是结晶部分散射与散射总强度之比。

16. 二次电池进行如下测试：

（1）按照国标 GB 38031-2020“电动汽车用动力蓄电池安全要求”中的方法测定二次电池的能量密度和炉温实验结果；
25

（2）针刺测试：将二次电池充满至 100%SOC，用 Φ8mm 钢针以 25mm/2 的速度刺穿电芯，观察 1h，如未发生起火，则通过测试；

（3）按照国标 GBT31486-2015“电动汽车用动力蓄电池电性能要求及试验方法”测定二次电池的室温 1C 充电容量保持率以及低温放电容量保持率，以获取电池的动力学数据；
30

(4)按照国标 GBT31484-2015“电动汽车用动力蓄电池循环寿命要求及试验方法”测定二次电池的循环寿命数据。

所有实施例和对比例的性能测试结果参见下面的表格。

【包括内核的正极活性材料及电池的测定结果】

5 表 9 中示出实施例 I-1 至 I-11 和对比例 I-1 至 I-8 的正极活性材料组成。表 10 中示出实施例 I-1 至 I-11 和对比例 I-1 至 I-8 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据。表 11 示出实施例 I-12 至 I-27 的正极活性材料组成。表 12 中示出实施例 I-12 至 I-27 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据。

10

表 9：实施例 I-1 至 I-11 和对比例 I-1 至 I-8 的正极活性材料组成

	正极活性材料	(1-y):y	a:x
对比例 I-1	LiMnPO_4	-	-
实施对比例 I-2	$\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4$	-	-
实施对比例 I-3	$\text{Li}_{0.990}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$	-	-
实施对比例 I-4	$\text{Li}_{0.90}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_{3.95}\text{F}_{0.05}$	-	-
对比例 I-5	$\text{Li}_{0.76}\text{Mg}_{0.12}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	-	-
实施对比例 I-6	$\text{Li}_{0.998}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	-	-
实施对比例 I-7	$\text{Li}_{1.068}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}_{0.88}\text{Si}_{0.12}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$	-	-
实施对比例 I-8	$\text{Li}_{0.948}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{P}_{0.93}\text{Si}_{0.07}\text{O}_{3.88}\text{F}_{0.12}$	-	-
实施例 I-1	$\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1.86	994

实施例 I-2	$\text{Li}_{0.977}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.34}\text{Ti}_{0.01}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1.86	977
实施例 I-3	$\text{Li}_{0.992}\text{W}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1.86	992
实施例 I-4	$\text{Li}_{0.997}\text{Al}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{Cl}_{0.001}$	1.86	997
实施例 I-5	$\text{Li}_{0.993}\text{Nb}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.345}\text{V}_{0.005}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1.86	993
实施例 I-6	$\text{Li}_{0.993}\text{Nb}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.34}\text{V}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1.86	993
实施例 I-7	$\text{Li}_{0.993}\text{Nb}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.34}\text{V}_{0.005}\text{Co}_{0.005}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1.86	993
实施例 I-8	$\text{Li}_{0.993}\text{Nb}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.34}\text{V}_{0.005}\text{Ni}_{0.005}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1.86	993
实施例 I-9	$\text{Li}_{0.991}\text{Nb}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.349}\text{Ti}_{0.001}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{Cl}_{0.001}$	1.86	991
实施例 I-10	$\text{Li}_{0.995}\text{Nb}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.34}\text{V}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{Br}_{0.001}$	1.86	995
实施例 I-11	$\text{Li}_{0.998}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.345}\text{V}_{0.005}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{Br}_{0.001}$	1.86	998

表 10 实施例 I-1 至 I-11 和对比例 I-1 至 I-8 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据

	晶格 变化 率 (%)	Li/Mn 反位缺 陷浓度 (%)	表面 氧价 态	压实密 度 (g/cm ³)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	扣电初 始克容 量 (mAh/g)	3C 充 电恒 流比 (%)	45℃容 量保持 率 80% 循环圈 数	60℃ 存储电 芯膨 胀率(%)
对比例 I-1	11.4	5.2	-1.55	1.7	2060	125.6	50.1	121	48.6
实施对 比例 I-2	10.6	4.3	-1.51	1.87	1510	126.4	50.4	129	37.3
实施对 比例 I-3	10.8	3.6	-1.64	1.88	1028	134.7	51.7	134	31.9
实施对 比例 I-4	9.7	2.4	-1.71	1.93	980	141.3	62.3	148	30.8
对比例 I-5	5.6	1.8	-1.81	1.98	873	110.8	50.2	387	21.4
实施对 比例 I-6	3.7	1.5	-1.80	2.01	574	74.3	65.8	469	15.8
实施对 比例 I-7	7.8	1.5	-1.75	2.05	447	139.4	64.3	396	18.3

实施对 比例 I-8	8.4	1.4	-1.79	2.16	263	141.7	63.9	407	22.7
实施例 I-1	6.3	1.2	-1.82	2.21	192	156.2	68.1	552	8.4
实施例 I-2	6.8	1.1	-1.85	2.25	161	153.4	75.1	583	7.5
实施例 I-3	6.4	0.9	-1.86	2.31	144	154.6	76.7	646	8.6
实施例 I-4	5.5	0.9	-1.89	2.38	125	153.6	78.4	638	8.3
实施例 I-5	5.3	0.7	-1.98	2.45	102	153.8	84.5	769	7.8
实施例 I-6	2.4	0.7	-1.95	2.47	88	157.5	92.5	747	6.4
实施例 I-7	2.2	0.6	-1.96	2.49	85	158.5	94.8	858	6.3
实施例 I-8	3.4	0.5	-1.98	2.51	79	157.6	93.8	726	6.2
实施例 I-9	3.8	0.5	-1.96	2.45	86	146.8	90.3	686	6.8
实施例 I-10	4.0	0.6	-1.97	2.46	103	155.7	91.2	638	6.5
实施例 I-11	3.6	0.7	-1.95	2.46	112	155.8	92.6	587	6.4

表 11 实施例 I-12 至 I-27 的正极活性材料组成

	正极活性材料	(1- y):y	a: x
实施例 I-12	$\text{Li}_{0.997}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.68}\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{0.02}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	2.26	997
实施例 I-13	$\text{Li}_{0.997}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.4}\text{V}_{0.02}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1.45	997
实施例 I-14	$\text{Li}_{0.997}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{0.05}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	2.17	997
实施例 I-15	$\text{Li}_{0.988}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.05}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1.71	197.6
实施例 I-16	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.05}\text{P}_{0.995}\text{S}_{0.005}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1.71	196.8
实施例 I-17	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.05}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	1.71	196.8
实施例 I-18	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	2.60	196.8
实施例 I-19	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.20}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	3.25	196.8
实施例 I-20	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	15.0	196.8
实施例 I-21	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	2.60	196.8
实施例 I-22	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.10}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.10}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	7.50	196.8
实施例 I-23	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.15}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	4.67	196.8

实施例 I-24	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	2.40	196.8
实施例 I-25	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	1.43	196.8
实施例 I-26	$\text{Li}_{1.01}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.15}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{3.92}\text{F}_{0.08}$	4.67	202
实施例 I-27	$\text{Li}_{0.97}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.15}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{P}_{0.92}\text{Si}_{0.08}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$	4.67	194

表 12 实施例 I-12 至 I-27 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据

	晶格变化 率(%)	Li/Mn 反位缺 陷浓度(%)	表面氧价 态	压实密度(g/cm ³)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	扣电初始克容量 (mAh/g)	3C 充电恒 流比(%)	45 °C 容量保 持率80%循环 圈数	60 °C 存储电 芯 膨 胀 率 (%)
实施例 I-12	7.4	0.5	-1.96	2.45	92	153.3	97.2	948	6.7
实施例 I-13	7.6	0.4	-1.98	2.48	83	157.1	85.1	953	7.8
实施例 I-14	7.8	0.6	-1.95	2.47	87	155.4	85.2	1067	6.9
实施例 I-15	6.4	0.5	-1.97	2.49	86	156.4	82.1	938	7.5
实施例 I-16	5.4	0.7	-1.94	2.44	86	156.1	87.3	927	8.4
实施例 I-17	4.2	0.6	-1.98	2.42	88	156.5	92.1	919	7.5
实施例 I-18	2.5	0.4	-1.96	2.46	84	157.4	94.0	1057	6.4
实施例 I-19	2.4	0.4	-1.97	2.47	84	156.8	94.4	1064	6.7
实施例 I-20	2.6	0.4	-1.95	2.45	86	154.8	93.7	975	7.3
实施例 I-21	3.3	0.5	-1.93	2.46	82	155.7	91.5	989	6.3
实施例 I-22	3.1	0.5	-1.95	2.46	75	157.3	91.6	964	6.3
实施例 I-23	2.8	0.6	-1.96	2.44	67	151.8	84.4	864	5.9
实施例 I-24	2.5	0.5	-1.97	2.45	65	152.3	90.2	976	5.6
实施例 I-25	2.2	0.4	-1.98	2.46	58	153.3	92.2	986	5.2
实施例 I-26	3.4	0.6	-1.95	2.25	45	147.3	92.5	978	9.3
实施例 I-27	2.7	0.5	-1.98	2.28	42	145.8	91.8	937	10.5

实施例 I-28 至 I-41

按照与实施例 I-1 相同的方式制备正极活性材料、扣电和全电，但改变制备掺杂的草酸锰时的搅拌转速、温度、在砂磨机中研磨搅拌的时间、烧结温度和烧结时间，具体如下表 13 所示。

并且，对实施例 I-28 至 I-41 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得性能数据，如表 14 所示。

表 13 实施例 I-28 至 I-41 中制备掺杂的草酸锰时的搅拌转速、温度、在砂磨机中研磨搅拌的时间、烧结温度和

烧结时间		搅拌转速 (rpm)	搅拌温度 (°C)	研磨时间 (h)	烧结温度 (°C)	烧结时间 (h)
实施例 I-28		200	50	12	700	10
实施例 I-29		300	50	12	700	10
实施例 I-30		400	50	12	700	10
实施例 I-31		500	50	12	700	10
实施例 I-32		600	50	10	700	10
实施例 I-33		700	50	11	700	10
实施例 I-34		800	50	12	700	10
实施例 I-35		600	60	12	700	10
实施例 I-36		600	70	12	700	10
实施例 I-37		600	80	12	700	10
实施例 I-38		600	90	12	600	10
实施例 I-39		600	100	12	800	10
实施例 I-40		600	110	12	700	8
实施例 I-41		600	120	12	700	12

表 14 实施例 I-28 至 I-41 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得性能数据

	晶格变化率 (%)	Li/Mn 反位 缺陷浓度	表面氧化 态	压实密度 (g/cm ³)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	扣电初始克容量 (mAh/g)	3C 充电恒 流比(%)	45 °C 容量保持 率 80%循环圈 数	60 °C 存储电 芯膨胀率 (%)
实施例 I-28	7.8	5.6	-1.59	1.89	341	138.1	53.1	594	24.1
实施例 I-29	7.4	4.8	-1.62	1.94	279	140.3	55.6	628	22.4
实施例 I-30	7.2	4.5	-1.66	1.98	248	141.5	56.8	689	21.6
实施例 I-31	7.1	4.1	-1.68	2.01	216	142.3	57.5	721	18.7
实施例 I-32	6.8	3.8	-1.71	2.04	184	143.8	59.3	749	15.6
实施例 I-33	6.7	3.4	-1.75	2.06	176	144.2	61.4	756	11.3
实施例 I-34	6.6	3.1	-1.76	2.08	139	148.2	62.6	787	10.8
实施例 I-35	6.4	2.7	-1.76	2.13	126	149.8	63.8	816	9.6
实施例 I-36	6.4	1.9	-1.77	2.15	103	152.3	65.4	937	8.9
实施例 I-37	6.4	1.4	-1.84	2.27	89	157.2	69.1	982	8.2
实施例 I-38	6.5	1.8	-1.78	2.16	113	153.9	66.3	921	9.1
实施例 I-39	6.8	2.7	-1.76	2.12	134	152.1	64.5	998	9.8
实施例 I-40	7.1	3.4	-1.74	2.08	161	150.2	63.4	926	10.5
实施例 I-41	7.8	4.5	-1.70	2.03	189	148.1	61.3	837	11.8

实施例 I-42 至 I-54

按照与实施例 I-1 相同的方式制备正极活性材料、扣电和全电，但改变锂源、锰源、磷源和掺杂元素 A、B、C、

D 的源，具体如下表 15 所示。制得的正极活性材料组成与实施例 I-1 相同，即，均为 $\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$ 。

并且，对实施例 I-42 至 I-54 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得性能数据，如表 16 所示。

表 15 实施例 I-42 至 I-54 中锂源、锰源、磷源和掺杂元素 A、B、C、D 的源

	锂源	锰源	磷源	A 源	B 源	C 源	D 源
实施例 I-42	LiOH	MnCO ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
实施例 I-43	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
实施例 I-44	LiOH	Mn ₃ O ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
实施例 I-45	LiOH	Mn(NO ₃) ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
实施例 I-46	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	FeCO ₃	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
实施例 I-47	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	Fe(NO ₃) ₂	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
实施例 I-48	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	Fe ₃ O ₄	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
实施例 I-49	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	FeC ₂ O ₄	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
实施例 I-50	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	Fe	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
实施例 I-51	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(PO ₄) ₂	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
实施例 I-52	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(C ₂ O ₄) ₃	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
实施例 I-53	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	MoO ₃	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
实施例 I-54	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F

表 16 实施例 I-42 至 I-54 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得性能数据

	晶格变化率 (%)	Li/Mn 反位 缺陷浓度	表面氧化 态	压实密度 (g/cm ³)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	扣电初始克容量 (mAh/g)	3C 充电恒 流比(%)	45 °C 容量保 持率 80% 循 环圈数	60 °C 存储电芯 膨胀率 (%)
实施例 I-42	6.5	2.8	-1.80	2.19	95	155.7	67.3	519	10.3
实施例 I-43	6.7	2.6	-1.81	2.18	88	156.1	67.6	525	9.8
实施例 I-44	6.8	2.7	-1.83	2.20	91	155.5	67.5	522	10.1
实施例 I-45	6.7	2.6	-1.82	2.17	85	155.9	67.4	517	9.5
实施例 I-46	6.4	2.5	-1.83	2.18	134	150.9	61.4	501	11.6
实施例 I-47	6.1	2.1	-1.81	2.21	114	152.8	63.7	518	10.8
实施例 I-48	6.6	1.8	-1.79	2.23	105	154.3	65.4	538	9.2
实施例 I-49	6.4	1.4	-1.85	2.22	95	156.6	68.4	572	8.7
实施例 I-50	7.5	3.4	-1.75	2.08	115	149.5	58.3	426	9.6
实施例 I-51	6.5	1.5	-1.83	2.21	95	155.8	67.5	531	8.8
实施例 I-52	6.8	1.7	-1.81	2.23	101	154.6	66.9	518	7.4
实施例 I-53	6.6	1.6	-1.82	2.24	118	155.3	67.2	508	7.9
实施例 I-54	8.7	2.4	-1.79	2.17	129	152.3	65.4	483	11.2

表 17 实施例 I-55 至 I-68 的正极活性材料

	正极活性材料	(1-y):y	a:x
--	--------	---------	-----

实施例 I-55	$\text{Li}_{0.9}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.395}\text{V}_{0.005}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$	1.5	18
实施例 I-56	$\text{Li}_{1.1}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.395}\text{V}_{0.005}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{3.998}\text{F}_{0.002}$	1.5	1100
实施例 I-57	$\text{Li}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.395}\text{V}_{0.005}\text{P}_{0.95}\text{Si}_{0.05}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$	1.5	9
实施例 I-58	$\text{Li}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{P}_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_{3.99}\text{F}_{0.01}$	999	19
实施例 I-59	$\text{Li}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{P}_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_{3.99}\text{F}_{0.01}$	99	19
实施例 I-60	$\text{Li}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}\text{Mn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{P}_{0.96}\text{Si}_{0.04}\text{O}_{3.99}\text{F}_{0.01}$	4	19
实施例 I-61	$\text{Li}_{0.85}\text{Mg}_{0.075}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	3:2	11.3
实施例 I-62	$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	3:2	/
实施例 I-63	$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.001}\text{Fe}_{0.999}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1:999	/

实施例 I-64	$\text{Li}_{1.15}\text{Mn}_{0.001}\text{Fe}_{0.999}\text{P}_{0.5}\text{S}_{0.5}\text{O}_{3.5}\text{F}_{0.5}$	0.735417	/
实施例 I-65	$\text{Li}_{0.998}\text{Mn}_{0.68}\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{0.02}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	17.8	/
实施例 I-66	$\text{Li}_{0.997}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.68}\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{0.02}\text{PO}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	17.8	997:1
实施例 I-67	$\text{Li}_{0.997}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.68}\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{0.02}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_4$	17.8	997:1
实施例 I-68	$\text{Li}_{0.998}\text{Mn}_{0.68}\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{0.02}\text{PO}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	17.8	/

表 18 实施例 I-55 至 I-68 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据

	晶格变化率 (%)	Li/Mn 反位缺陷浓度	表面氧化态	压实密度 (g/cm ³)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	扣电初始克容量 (mAh/g)	3C 充电恒流比 (%)	45 °C 容量保持率 80% 循环圈数	60 °C 存储电芯膨胀率 (%)
实施例 I-55	5.1	2.2	-1.82	2.25	93	153.1	66.5	562	7.9
实施例 I-56	4.8	2.0	-1.83	2.23	112	156.8	67.1	550	8.1
实施例 I-57	4.8	2.4	-1.81	2.21	97	153.4	65.7	557	7.5

实施例 I-58	5.4	3.2	-1.74	2.20	220	144.5	55.2	429	12.7
实施例 I-59	5.3	2.8	-1.78	2.21	187	148.3	58.3	458	11.9
实施例 I-60	5.3	2.6	-1.80	2.23	163	152.4	61.5	512	10.3
实施例 I-61	3.5	0.8	-1.96	2.42	81	150	64	758	4.5
实施例 I-62	2.8	1.2	-1.97	2.41	78	157	75	846	5.3
实施例 I-63	3.2	0.2	-1.96	2.43	75	158	68	959	5.1
实施例 I-64	3.1	0.3	-1.95	2.42	68	156	65	861	4.9
实施例 I-65	2.3	1.9	-1.97	2.41	75	154	84	768	5.2
实施例 I-66	2.5	2.1	-1.98	2.42	78	156	89	923	6.3
实施例 I-67	2.4	1.8	-1.96	2.43	76	157	93	865	5.4
实施例 I-68	2.6	1.7	-1.97	2.42	83	158	98	1095	6.8

由上述表 9-18 可见，本申请实施例的各正极活性材料均在循环性能、高温稳定性、克容量和压实密度中的一个甚至全部方面实现了比对比比例更优的效果。

由实施例 I-18 至 I-20、I-23 至 I-25 之间相比，可以看出，在其他元素相同的情况下，(1-y):y 在 1 至 4 范围内，能够进一步提升二次电池的能量密度和循环性能。

图 2 示出了未掺杂的 LiMnPO_4 和实施例 I-2 制备的正极活性材料的 XRD 图。由图中可以看出，实施例 I-2 的正极活性材料的 XRD 图中主要特征峰位置与未掺杂的 LiMnPO_4 的一致，说明掺杂过程没有引入杂质相，性能的改善

主要是来自元素掺杂，而不是杂相导致的。

图 10 示出实施例 I-2 制备的正极活性材料的 EDS 谱图。图中点状分布的为各掺杂元素。由图中可以看出实施例 I-2 的正极活性材料中，元素掺杂均匀。

表 19 实施例 I-2-1 至实施例 I-2-2 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据

	正极活性材料	掺杂碳层质量含量	掺杂元素含量	晶格变化率(%)	Li/Mn 反位缺陷浓度(%)	表面氧价态	压实密度(g/cm ³)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量(ppm)	扣电初始克容量(mAh/g)	3C 充电恒流比(%)	45℃容量保持率80%循环圈数	60℃存储电芯膨胀率(%)
实施例 I-2-1	Li _{0.994} Mo _{0.001} Mn _{0.65} Fe _{0.35} P _{0.999} Si _{0.001} O _{3.999} F _{0.001}	4%	8%	6.2	1.1	-1.82	2.21	192	158.7	74.9	559	8.5
实施例 I-2-2	Li _{0.977} Mo _{0.001} Mn _{0.65} Fe _{0.34} Ti _{0.01} P _{0.999} N _{0.001} O _{3.999} F _{0.001}	4%	8%	6.9	1.2	-1.85	2.25	161	155.7	82.6	591	7.1

由上表可知，掺杂碳层相比未掺杂碳，正极材料的比容量和倍率性能也得到了相应的提升。

【两层包覆的正极活性材料及电池的测定结果】

表 20 实施例 II-1-1 至 II-1-40 以及对比例 II-1 至 II-7 的性能测试结果

实施例编号	内核	第一包覆层	第二包覆层	晶格变化率(%)	Li/Mn 反位缺陷浓度/%	循环后 Fe 和 Mn 溶出量(ppm)	表面氧价态	压实密度(g/cm ³)	0.1C 扣电克容量(mAh/g)	扣电平均放电电压(V)	60℃存储30 天电芯膨胀(%)	45℃下80%容量保持率对应循环圈数
-------	----	-------	-------	----------	----------------	----------------------	-------	--------------------------	-------------------	-------------	------------------	--------------------

实施 例 II- 1-1	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ 1% LiFePO ₄	2%碳	2.4	0.4	8	-1.98	2.41	158.2	3.78	1.9	1328
实施 例 II- 1-2	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/2$ 0.8% 4% LiFePO ₄	1%碳	6.6	1.2	63	-1.97	2.43	148.9	3.75	6.4	804
实施 例 II- 1-3	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ 1% LiFePO ₄	1%碳	6.5	1.1	48	-1.97	2.45	148.5	3.74	5.3	918
实施 例 II- 1-4	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ 1.2% 6% LiFePO ₄	1%碳	6.5	0.8	32	-1.97	2.44	147.3	3.73	4.8	968
实施 例 II- 1-5	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/4$ 1.4% 2% LiFePO ₄	1%碳	6.5	0.7	20	-1.98	2.45	146.8	3.73	3.6	1064
实施 例 II- 1-6	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/4$ 1.6% 8% LiFePO ₄	1%碳	6.6	0.6	15	-1.98	2.45	145.9	3.72	2.8	1189
实施 例 II- 1-7	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ 1% LiFePO ₄	2%碳	6.5	1.0	42	-1.97	2.46	147.5	3.73	4.8	968

实施 例 II- 1-8	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	4%碳	6.5	1.0	38	-1.97	2.47	146.4	3.73	4.3	1012
实施 例 II- 1-9	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	5%碳	6.4	1.1	29	-1.98	2.44	144.3	3.73	3.7	1108
实施 例 II- 1-10	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	6%碳	6.4	1.1	18	-1.98	2.41	142.1	3.73	2.8	1219
实施 例 II- 1-11	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1.5% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/2$.5% LiFePO_4	2%碳	6.5	1.1	34	-1.97	2.44	147.8	3.74	5.2	927
实施 例 II- 1-12	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	2% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/2$ % LiFePO_4	2%碳	6.6	1.0	22	-1.96	2.47	147.6	3.74	6.1	897
实施 例 II- 1-13	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	2.5% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/1$.5% LiFePO_4	2%碳	6.7	1.2	18	-1.96	2.46	147.2	3.74	6.9	816
实施 例 II- 1-14	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	3% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/1$ % LiFePO_4	2%碳	6.7	1.1	9	-1.97	2.45	147.0	3.75	7.5	764
实施 例 II- 1-15	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Zn}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	3% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/1$ % LiFePO_4	2%碳	7.5	2.5	18	-1.97	2.45	138.7	3.86	8.4	857

实施 例 II- 1-16	$\text{Li}_{0.993}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.393}\text{Zn}_{0.004}\text{Ti}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO ₄	2%碳	5.4	0.8	14	-1.97	2.44	139.4	3.86	4.5	974
实施 例 II- 1-17	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.007}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO ₄	2%碳	4.2	0.6	13	-1.97	2.45	153.2	3.78	3.2	1241
实施 例 II- 1-18	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO ₄	2%碳	2.6	0.5	10	-1.97	2.45	155.6	3.80	2.7	1245
实施 例 II- 1-19	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO ₄	2%碳	2.3	0.5	9	-1.98	2.45	157.6	3.80	2.1	1349
实施 例 II- 1-20	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO ₄	2%碳	2.4	0.7	11	-1.98	2.44	157.4	3.80	2.4	1368
实施 例 II- 1-21	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.40}\text{V}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO ₄	2%碳	2.2	0.5	8	-1.98	2.43	158.4	3.72	2.0	1459
实施 例 II- 1-22	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO ₄	2%碳	2.5	0.8	12	-1.98	2.42	156.9	3.83	2.8	1283
实施 例 II- 1-23	$\text{Li}_{1.004}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{P}_{0.998}\text{B}_{0.002}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO ₄	2%碳	2.6	0.8	11	-1.98	2.43	157.1	3.83	2.5	1268

实施 例 II- 1-24	$\text{Li}_{1.006}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.15}\text{V}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{P}_{0.997}\text{B}_{0.003}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2% 碳	2.6	0.8	10	-1.98	2.44	157.4	3.83	2.6	1329
实施 例 II- 1-25	$\text{Li}_{1.002}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.998}\text{Si}_{0.002}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2% 碳	2.3	0.7	10	-1.98	2.45	157.3	3.78	2.4	1369
实施 例 II- 1-26	$\text{Li}_{1.007}\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.194}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2% 碳	2.8	0.9	12	-1.98	2.45	156.1	3.85	2.9	1128
实施 例 II- 1-27	$\text{Li}_{1.006}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.996}\text{S}_{0.004}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2% 碳	2.2	0.6	11	-1.98	2.46	157.5	3.78	2.4	1394
实施 例 II- 1-28	$\text{Li}_{1.005}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.094}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.995}\text{S}_{0.005}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2% 碳	3.2	1.1	13	-1.96	2.45	156.8	3.89	3.2	1089
实施 例 II- 1-29	$\text{Li}_{1.004}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_{0.094}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.994}\text{S}_{0.006}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2% 碳	3.0	1.2	14	-1.95	2.44	156.1	3.89	3.2	1038
实施 例 II- 1-30	$\text{Li}_{1.003}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_{0.094}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.993}\text{S}_{0.007}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2% 碳	2.8	1.4	16	-1.95	2.45	155.8	3.89	3.1	948
实施 例 II- 1-31	$\text{Li}_{1.002}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_{0.094}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.992}\text{S}_{0.008}\text{O}_4$	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2% 碳	2.6	1.4	17	-1.94	2.44	155.4	3.89	3.0	917

实施 例 II- 1-32	$\text{Li}_{0.991}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_{0.094}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.991}\text{Si}_{0.005}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2%碳	2.4	1.2	18	-1.94	2.45	154.8	3.89	2.8	897
实施 例 II- 1-33	$\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_{0.094}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2%碳	2.1	0.9	20	-1.94	2.44	154.5	3.89	2.7	879
实施 例 II- 1-34	$\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.393}\text{Mg}_{0.007}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2%碳	4.6	2	85	-1.85	2.33	156.8	3.78	8	651
实施 例 II- 1-35	$\text{LiMn}_{0.50}\text{Fe}_{0.50}\text{P}_{0.995}\text{N}_{0.005}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2%碳	2.2	0.6	6	-1.98	2.44	157.9	3.65	1.9	1539
实施 例 II- 1-36	$\text{LiMn}_{0.909}\text{Fe}_{0.091}\text{P}_{0.99}\text{N}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2%碳	5.3	2.8	133	-1.72	2.31	137.2	3.95	9.3	627
实施 例 II- 1-37	$\text{LiMn}_{0.091}\text{Fe}_{0.909}\text{P}_{0.995}\text{N}_{0.005}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2%碳	2.1	0.4	5	-1.99	2.45	159	3.35	3.2	1632
实施 例 II- 1-38	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.40}\text{V}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	4% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2%碳	2.5	0.5	3	-1.98	2.43	142.4	3.67	1.9	834
实施 例 II- 1-39	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.40}\text{V}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7/3$ % LiFePO_4	2%碳	2.3	0.5	9	-1.97	2.44	153.1	3.72	2	1321

实施 例 II- 1-40	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.40}\text{V}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	1%	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2%碳	2.2	0.5	16	-1.98	2	159	3.75	3.3	1278
实施 例 II- 1-41	$\text{LiMn}_{0.999}\text{Fe}_{0.001}\text{P}_{0.995}\text{N}_{0.005}\text{O}_4$	1%	$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/3\%$ LiFePO_4	2%碳	3.5	2.4	115	-1.93	2.38	154	/	3.1	1124
对比 例 II- 1	LiMnPO_4	-	-	1%碳	11.4	3.2	2060	-1.55	1.81	125.6	4.02	48.6	185
实施 对比 例 II- 2	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{PO}_4$	-	-	1%碳	8.7	2.8	1597	-1.76	1.92	134.8	3.76	42.5	358
对比 例 II- 3	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.999}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	-	-	1%碳	9.8	2.5	1895	-1.66	1.88	128.6	4.05	45.5	267
实施 对比 例 II- 4	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	-	-	1%碳	6.7	1.8	1279	-1.83	1.82	140.5	3.78	38.5	417
实施 对比 例 II- 5	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	4%非晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	4%非晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1%碳	6.5	1.8	208	-1.90	1.79	140.3	3.73	12.5	519
实施 对比	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	4%非晶态 LiFePO_4	4%非晶态 LiFePO_4	1%碳	6.6	1.8	318	-1.91	1.83	140.2	3.74	11.5	528

[illegible]

综合实施例 II-1-1 至 II-1-41 以及对比例 II-1 至实施对比例 II-4 可知,第一包覆层的存在有利于降低所得材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度和循环后 Fe 和 Mn 溶出量,提高电池的扣电克容量,并改善电池的安全性能和循环性能。当在 Mn 位和磷位分别掺杂其他元素时,可显著降低所得材料的晶格变化率、反位缺陷浓度和 Fe 和 Mn 溶出量,提高电池的克容量,并改善电池的安全性能和循环性能。

综合实施例 II-1-1 至 II-1-6 可知,随着第一包覆层的量从 3.2%增加至 6.4%,所得材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度逐渐下降,循环后 Fe 和 Mn 溶出量逐渐下降,对应电池的安全性能和 45℃下的循环性能也得到改善,但扣电克容量略有下降。可选地,当第一包覆层的总量为 4-5.6 重量%时,对应电池的综合性能最佳。

综合实施例 II-1-3 以及实施例 II-1-7 至 II-1-10 可知,随着第二包覆层的量从 1%增加至 6%,所得材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度逐渐下降,循环后 Fe 和 Mn 溶出量逐渐下降,对应电池的安全性能和 45℃下的循环性能也得到改善,但扣电克容量却略有下降。可选地,当第二包覆层的总量为 3-5 重量%时,对应电池的综合性能最佳。

综合实施例 II-1-11 至 II-1-15 以及实施对比例 II-5 至 II-6 可知,当第一包覆层中同时存在 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 和 LiFePO_4 、特别是 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 和 LiFePO_4 的重量比为 1: 3 至 3: 1, 并且尤其是 1: 3 至 1: 1 时,对电池性能的改善更加明显。

表 21 实施例 II-2-1 至 II-2-4 的性能测试结果

实施例编号	第一包覆层	焦磷酸盐和磷酸盐结晶度 ¹	晶格变化率(%)	Li/Mn 反位缺陷浓度/%	循环后 Fe 和 Mn 溶出量 (ppm)	表面氧化价态	0.1C 扣电容量 (mAh/g)	扣电平均放电电压 (V)	60℃存储 30 天电芯膨胀(%)	45℃循环容量保持率
实施例 II-2-1	1% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3% LiFePO ₄	30%	6.3	1.9	147	-1.88	145.2	3.72	5.6	698
实施例 II-2-2	1% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3% LiFePO ₄	50%	4.7	1.2	97	-1.89	149.2	3.74	4.7	869
实施例 II-2-3	1% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3% LiFePO ₄	70%	3.5	0.8	29	-1.91	151.3	3.75	3.8	1027
实施例 II-2-4	1% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3% LiFePO ₄	100%	2.4	0.4	8	-1.98	158.2	3.79	1.9	1328
	¹ : 指 Li ₂ FeP ₂ O ₇ 和 LiFePO ₄ 的结晶度分别为 30%、50%、70%、100%。									

由表 21 可以看出，随着第一包覆层中焦磷酸盐和磷酸盐的结晶度逐渐增加，对应材料的晶格变化率、Li/Mn 反位缺陷浓度和 Fe 和 Mn 溶出量逐渐下降，电池的扣电容量逐渐增加，安全性和循环性能也逐渐改善。

表 22 实施例 II-3-1 至 II-3-12 的性能测试结果

实施例编号	掺杂元素种类及掺杂量	反应釜内温度 /℃	搅拌时间/分钟	晶格变化率(%)	Li/Mn 反位缺陷浓度/%	循环后 Fe 和 Mn 溶出量 (ppm)	表面氧化价态	0.1C 扣电容量 (mAh/g)	扣电平均放电电压 (V)	60℃存储 30 天电芯膨胀(%)	45℃容量保持率 80%循环圈数
-------	------------	-----------	---------	----------	----------------	-----------------------	--------	-------------------	--------------	-------------------	------------------

实施例 II-3-1	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	60	120	5.6	2.4	49	-1.98	155.2	3.67	5.6	1102
实施例 II-3-2	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	70	120	4.8	1.9	37	-1.98	155.7	3.69	4.7	1203
实施例 II-3-3	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	80	120	3.7	1.3	28	-1.98	156.4	3.72	3.8	1275
实施例 II-3-4	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	90	120	2.9	1.1	17	-1.98	157.8	3.75	3.1	1305
实施例 II-3-5	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	100	120	2.5	0.5	9	-1.98	158.5	3.78	2.4	1327
实施例 II-3-6	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	110	120	2.8	1.2	19	-1.98	156.7	3.73	3.6	1257
实施例 II-3-7	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	120	120	3.7	2.1	38	-1.98	154.8	3.69	4.8	1179
实施例 II-3-8	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	130	120	4.5	3.4	46	-1.98	153.7	3.64	6.3	986
实施例 II-3-9	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	100	60	4.9	3.1	38	-1.98	155.4	3.76	4.9	1021
实施例 II-3-10	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	100	90	4.1	2.5	27	-1.98	156.3	3.77	4.2	1097
实施例 II-3-11	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	100	150	3.5	1.1	15	-1.98	157.8	3.79	3.1	1184
实施例 II-3-12	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	100	180	2.5	0.5	11	-1.98	158.1	3.79	2.4	1297
备注	1. 反应釜内的温度和搅拌时间为在制备 A 元素掺杂的草酸锰（即步骤（1））过程中的参数。										

由表 22 可以看出, 通过调整草酸锰颗粒制备过程中在反应釜内的反应温度和反应时间, 可以进一步改善本申请正极材料的各项性能。例如, 在反应温度从 60℃ 逐渐增大至 130℃ 的过程中, 晶格变化率、Li/Mn 反位缺陷浓度先减小后增大, 对应的循环后金属溶出量、安全性能也呈现出类似的规律, 而扣电容量和循环性能随着温度升高先增大后减小。控制反应温度不变, 调整反应时间, 也可呈现出类似的规律。

表 23 实施例 II-4-1 至 II-4-7 以及实施对比例 II-8 至 II-11 的性能测试结果

实施例编号	Li ₂ FeP ₂ O ₇ : LiFePO ₄ (重 量比)	干燥温度 (℃)	干燥时 间 (h)	烧结温度 (℃)	烧结时 间 (h)	第一包覆层 焦磷酸盐的 晶格间距 (nm)	第一包覆层 焦磷酸盐的 夹角 (°)	第一包覆层 的磷酸盐晶 格间距 (nm)	第一包覆层 层磷酸盐 的夹角 (°)	晶格 变化 率(%)	Li/Mn 反 位缺陷浓 度/%	表面 氧价 态	0.1C 扣 电容量 (mAh/g)	扣电平均 放电电压 (V)	60℃ 存储 30 天电芯 膨胀(%)	45℃ 容量 保持率 80% 循环圈 数
实施例 II-4-1	1: 3	100	4	700	6	0.303	29.496	0.348	25.562	2.9	0.6	-1.97	155.4	3.71	3.4	1183
实施例 II-4-2	1: 3	150	6	700	6	0.303	29.496	0.348	25.562	2.6	0.6	-1.98	157.8	3.78	2.4	1347
实施例 II-4-3	1: 3	200	6	700	6	0.303	29.496	0.348	25.562	2.7	0.6	-1.98	156.5	3.73	3.1	1277
实施例 II-4-4	1: 3	200	6	600	6	0.303	29.496	0.348	25.562	2.9	1.1	-1.95	153.8	3.69	3.9	984

过程中的干燥温度低于 100℃或烧结步骤的温度低于 400℃时，将无法获得本申请所希望制得的 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ，从而无法改善材料性能以及包含所得材料的电池的性能。

表 24 实施例 II-5-1 至 II-5-2 的性能测试结果

实施例编号	内核	第一包覆层		第一包覆层厚度	第二包覆层	第二包覆层厚度	晶格变化率 (%)	Li/Mn 反位缺陷浓度/%	循环后 Fe 和 Mn 溶出量 (ppm)	表面氧价态	0.1C 扣电克容量 (mAh/g)	扣电平均放电电压 (V)	60℃ 存储 30 天电芯膨胀 (%)	45℃ 下 80%容量保持率 对应循环圈数	压实密度 (g/cm ³)
实施例 II-5-1	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Sb}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	3% Al_2O_3	9	2%碳	10	2.4	0.4	6	-1.96	157.4	3.76	1.5	1247	2.40
实施例 II-5-2	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{Sb}_{0.001}\text{O}_4$	0.8% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	2.4% Al_2O_3	7.2	1%碳	5	6.6	1.2	56	-1.96	147.4	3.73	5.2	726	2.41

表 25 实施例 II-5-3 至 II-5-4 的性能测试结果

实施例 编号	内核	第一包覆层		第二包 覆层	焦磷 酸盐 结晶 度	晶格 变化 率(%)	Li/Mn 反位 缺陷 浓度 /%	循环后 Fe和 Mn溶出 量 (ppm)	表面 氧化 状态	0.1C扣 电克容 量 (mAh/g)	扣电 平均 放电 电压 (V)	60℃ 存储 30天 电芯 膨胀 (%)	45℃下 80%容量 保持率 对应循 环圈数	压实密 度(g/cm ³)
实施例 II-5-3	$\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.63}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1%晶态	3% Al_2O_3	1%碳	100%	5.2	0.7	91	-1.96	157.1	3.74	3.2	1197	2.2
		$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$												
实施例 II-5-4	$\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.63}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1%晶态	3% Al_2O_3	1%碳	30%	5.3	1	143	-1.95	151.8	3.73	6.1	879	2.2
		$\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$												
实施例 II-5-5	$\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1%氨基乙基氨基丙基聚二 甲基硅氧烷		/	/	6.3	1.1	72	-1.82	156.3	/	8	728	2.22
实施例 II-5-6	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	第一包覆层为 1%晶态		第一包覆层为 1%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ；第二包覆层为 3% 晶态 LiFePO_4 ；第三包覆层为 1%碳；第四包覆层为 1%端羟 基聚二甲基硅氧烷（数均分子	/	2.4	1.8	2	-1.93	157.3	/	4.0	1532	2.34

		量 1000, 极性官能团含量 3.4%)											
实施例 II-5-7	$\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1%羧甲基壳 聚糖	/	6.4	1.1	53	-1.82	156.1	/	8.2	896	2.23	

【三层包覆的正极活性材料及电池的测定结果】

表 26: 实施例 III-1 至 III-27、实施例 III-48、实施例 III-52、对比例 III-1、实施对比例 III-2 至 III-17 中正极活性材料的粉料性能及所制备的电池的电池性能

实施例编号	正极活性材料粉料性能							电池性能				
	晶格变化率 (%)	Li/Mn 反位缺陷浓度 (%)	压实密度 (g/cm ³)	表面氧化态	3C 充电恒流比 (%)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	0.1C 扣电容量 (mAh/g)	60℃存储 30d 电芯膨胀 (%)	45℃容量保持率 80%循环圈数			
对比例 III-1	11.4	5.2	1.5	-1.55	50.1	2060	125.6	48.6	185			
实施对比例 III-2	10.6	3.3	1.67	-1.51	54.9	1810	126.4	47.3	243			
实施对比例 III-3	10.8	3.4	1.64	-1.64	52.1	1728	144.7	41.9	378			

实施对比例 III-4	4.3	2.8	1.69	-1.82	56.3	1096	151.2	8.4	551
实施对比例 III-5	2.8	2.5	1.65	-1.85	58.2	31	148.4	7.5	668
实施对比例 III-6	3.4	2.4	1.61	-1.86	58.4	64	149.6	8.6	673
实施对比例 III-7	4.5	2.4	1.73	-1.83	59.2	85	148.6	8.3	669
实施对比例 III-8	2.3	2.4	1.68	-1.89	59.3	30	152.3	7.3	653
实施对比例 III-9	2.3	2.4	1.75	-1.89	59.8	30	152.3	7.3	672
实施对比例 III-10	2.3	2.2	1.81	-1.9	64.1	28	154.2	7.2	685
实施对比例 III-11	2.3	2.2	1.92	-1.92	65.4	12	154.3	5.4	985
实施对比例 III-12	2.3	2.1	1.95	-1.95	65.5	18	154.6	4.2	795
实施对比例 III-13	11.4	5.2	1.63	-1.96	52.4	56	130.2	5.4	562
对比例 III- 14	8.1	3.8	1.76	-1.96	58.3	41	135.1	5.1	631
实施对比例 III-15	2	1.8	2.13	-1.96	61.3	8	154.3	3.7	1126
实施对比例 III-16	2	1.9	1.95	-1.96	60.5	18	152.7	4.5	1019

实施对比例 III-17	2	1.9	1.9	-1.89	60.4	24	152.4	5.1	897
实施例 III- 1	2.5	1.8	2.35	-1.93	70.3	7	157.2	4.2	1128
实施例 III- 2	2.5	1.8	2.24	-1.94	70.2	6	156.3	3.7	1253
实施例 III- 3	2.5	1.8	2.22	-1.94	70.1	5	155.4	3.4	1374
实施例 III- 4	2.5	1.8	2.21	-1.95	70.2	3	153.7	2.9	1406
实施例 III- 5	2.5	1.8	2.33	-1.93	70.1	5	156.7	3.1	1501
实施例 III- 6	2.5	1.8	2.31	-1.93	69.7	4	156.2	2.8	1576
实施例 III- 7	2.5	1.8	2.28	-1.93	68.4	3	155.8	2.5	1647
实施例 III- 8	2.5	1.8	2.29	-1.93	69.1	9	156.4	3.4	1058
实施例 III- 9	2.5	1.8	2.46	-1.98	73.4	6	157.6	2.9	1286
实施例 III- 10	2.5	1.8	2.49	-1.98	75.4	5	157.8	2.5	1486
实施例 III- 11	2.6	1.9	2.38	-1.97	72.4	6	157.3	3.5	1026
实施例 III- 12	2.4	1.8	2.41	-1.97	74.5	4	156.3	2.5	1136

实施例 III-13	2.7	1.9	2.42	-1.97	75.3	5	156.6	3.5	1207
实施例 III-14	2.8	1.9	2.45	-1.97	76.5	3	153.8	3.7	1308
实施例 III-15	2.2	1.9	2.46	-1.97	74.3	3	153.8	3.7	1109
实施例 III-16	2.1	1.9	2.47	-1.98	73.1	5	154.2	3.8	1132
实施例 III-17	2.5	1.7	2.41	-1.98	75.3	4	155.4	4.5	1258
实施例 III-18	2.3	1.6	2.42	-1.97	76.1	4	154.3	4.7	1378
实施例 III-19	2.2	1.7	2.43	-1.97	76.8	4	154.3	4.7	1328
实施例 III-20	2.6	1.8	2.42	-1.94	75.4	4	153.9	3.3	1458
实施例 III-21	2.4	1.7	2.41	-1.97	76.1	4	154.5	3.5	1327
实施例 III-22	2.4	1.8	2.32	-1.95	72.1	2	152.1	2.7	1556
实施例 III-23	2.3	1.7	2.46	-1.96	76.4	3	151.4	2.4	1645
实施例 III-24	2.2	1.8	2.47	-1.95	76.3	3	152.1	2.5	1548
实施例 III-25	2.1	1.7	2.49	-1.98	78.4	3	158.6	2.9	1538

实施例 III-26	3.6	2.5	2.21	-1.97	56.4	8	152.3	4.8	1017
实施例 III-27	2.8	2.1	2.24	-1.98	74.3	6	155.4	3.8	1126
实施例 III-28	2.5	1.9	1.95	-1.94	54.7	9	154.9	6.4	986
实施例 III-29	2.4	1.8	1.98	-1.95	68.4	7	155.6	4.5	1047
实施例 III-43	2.4	2.3	2.25	-1.95	76.3	15	139.86	3.4	1068
实施例 III-44	4.6	2	2.33	-1.85	75.2	85	156.8	8	651
实施例 III-45	5.3	2.8	2.31	-1.72	72.1	133	137.2	9.3	627
实施例 III-46	2.1	0.4	2.45	-1.99	78.3	5	159	1632	1632
实施例 III-47	3	2	2.45	-1.97	74.2	12	150.3	4.5	1107
实施例 III-48	2.5	1.8	2.25	-1.93	67.4	3	154.2	2.2	1691
实施例 III-52	2.5	1.8	2.2	-0.194	70.3	3	152.6	2.6	1468
实施例 III-53	2.6	1.7	2.4	-1.96	79	85	157	3.1	1196
实施例 III-54	2.7	1.8	2.42	-1.97	88	87	156	3.2	1164

由表 26 可见，与对比例相比，实施例实现了更小的晶格变化率、更小的 Li/Mn 反位缺陷浓度、更大的压实密度、更接近于-2 价的表面氧化态、更少的循环后 Mn 和 Fe 溶出量以及更好的电池性能，例如更好的高温存储性能和高温循环性能。

表 27：实施例 III-1 至 III-14 和实施对比例 III-3 至 III-4、实施对比例 III-12 中制备的正极活性材料每一层的厚度以及锰元素和磷元素的重量比

编号	内核	第一包覆层	第二包覆层	第三包覆层	第一包覆度 (nm)	第二包覆度 (nm)	第三包覆度 (nm)	Mn 元素含量 (重量%)	Mn 元素与 P 元素重量比
实施对比例 III-3	$\text{LiMn}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{PO}_4$	2% 非晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	-	2%碳	4	-	10	26.1	1.383
实施对比例 III-4	$\text{LiMn}_{0.70}\text{Fe}_{0.295}\text{V}_{0.005}\text{PO}_4$	-	-	1%碳	-	-	5	24.3	1.241
实施对比例 III-12	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	-	3% 晶态 LiFePO_4	1%碳	-	7.5	5	19.6	1.034
实施例 III-1	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	3% LiFePO_4	1%碳	2	7.5	5	19.0	1.023
实施例 III-2	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	3% LiFePO_4	3%碳	2	7.5	15	18.3	1.023

实施例 III-3	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$1\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$3\%\text{LiFePO}_4$	4%碳	2	7.5	20	18.0	1.023
实施例 III-4	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$1\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$3\%\text{LiFePO}_4$	5%碳	2	7.5	25	17.9	1.023
实施例 III-5	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$2\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$3\%\text{LiFePO}_4$	1%碳	4	7.5	5	18.7	1.011
实施例 III-6	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$3\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$3\%\text{LiFePO}_4$	1%碳	6	7.5	5	18.3	0.999
实施例 III-7	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$5\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$3\%\text{LiFePO}_4$	1%碳	10	7.5	5	17.6	0.975
实施例 III-8	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$1\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$1\%\text{LiFePO}_4$	1%碳	2	2.5	5	19.8	1.043
实施例 III-9	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$1\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$4\%\text{LiFePO}_4$	1%碳	2	10	5	18.7	1.014

实施例 III-10	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$1\% \text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	5%LiFePO ₄	1%碳	2	12.5	5	18.4	1.004
实施例 III-11	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	$1\% \text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	2.50% LiFePO ₄	1.5%碳	2	6.3	7.5	19.0	1.026
实施例 III-13	$\text{Li}_{0.995}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.341}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.995}\text{S}_{0.005}\text{O}_4$	$2\% \text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	2% LiFePO ₄	2%碳	4	5	10	18.7	1.108
实施例 III-14	$\text{Li}_{1.002}\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.293}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.998}\text{Si}_{0.002}\text{O}_4$	$2.5\% \text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	3.50% LiFePO ₄	2.5%碳	5	8.8	12.5	17.8	1.166

由表 27 可以看出，通过对磷酸锰铁锂（含锰量 35%，含磷量约 20%）的锰位和磷位进行掺杂以及三层包覆，正极活性材料中的锰元素含量以及锰元素与磷元素的重含量比明显降低；此外，将实施例 III-1 至 III-14 与实施对比例 III-3、实施对比例 III-4、实施对比例 III-12 相比，结合表 26 可知，正极活性材料中锰元素和磷元素的降低会导致锰铁溶出量降低并且其制备的二次电池的电池性能提升。

表 28：实施例 III-30 至 III-42 中正极活性材料的粉料性能及所制备的电池的性能

实施例编号	正极活性材料粉料性能						电池性能			
	晶格 变化 率 (%)	Li/Mn 反 位缺陷浓 度 (%)	压实密度 (g/cm ³)	表面氧化 态	3C 充电恒流 比(%)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	0.1C 扣电 容量	60℃存储 30 天 电芯膨胀(%)	45℃容量保持率 80%循环圈数	
实施例 III-1	2.5	1.8	2.35	-1.93	70.3	7	157.2	4.2	1128	
实施例 III-30	2.4	1.9	2.36	-1.97	68.7	15	156.2	4.8	1018	
实施例 III-31	2.5	1.7	2.36	-1.96	70.1	12	155.6	4.6	1087	
实施例 III-32	2.5	1.7	2.38	-1.97	69.1	14	155.9	4.3	1054	
实施例 III-33	2.6	1.8	2.39	-1.98	69.4	23	156.2	5.3	997	
实施例 III-34	2.6	1.9	2.34	-1.96	71.3	16	156.4	4.6	1004	
实施例 III-35	2.4	1.7	2.36	-1.94	70.9	11	157.5	5.1	1102	
实施例 III-36	2.5	1.9	2.33	-1.92	71.6	14	155.8	5.4	1024	
实施例 III-37	2.5	1.7	2.34	-1.92	68.4	18	156.1	4.9	1054	
实施例 III-38	2.4	1.9	2.33	-1.95	67.5	27	154.7	5.9	954	
实施例 III-39	2.2	1.8	2.36	-1.94	69.4	24	156.4	5.7	1017	
实施例 III-40	2.4	1.9	2.37	-1.91	71.6	31	155.8	5.3	991	
实施例 III-41	2.6	1.9	2.38	-1.94	70.8	27	154.8	5.1	975	
实施例 III-42	2.4	1.9	2.36	-1.92	71.5	15	156.8	4.2	1154	

由表 28 可知，采用包含本申请范围内的其他元素的第一包覆层和第二包覆层同样获得了具有良好性能的正极活性材料并实现了良好的电池性能结果。

表 29： 第一包覆层物质和第二包覆层物质的晶面间距和夹角

编号	第一包覆层物质晶面间距	第一包覆层物质晶向（111）夹角	第二包覆层物质晶面间距	第二包覆层物质晶向（111）夹角
实施例 III-1	0.303	29.496	0.348	25.562
实施例 III-30	0.451	19.668	0.348	25.562
实施例 III-31	0.297	30.846	0.348	25.562
实施例 III-32	0.457	19.456	0.348	25.562
实施例 III-33	0.437	20.257	0.348	25.562
实施例 III-34	0.462	19.211	0.348	25.562
实施例 III-35	0.450	19.735	0.348	25.562
实施例 III-36	0.372	23.893	0.348	25.562
实施例 III-37	0.303	29.496	0.374	23.789
实施例 III-38	0.303	29.496	0.360	24.710
实施例 III-39	0.303	29.496	0.350	25.428

实施例 III-40	0.303	29.496	0.425	20.885	
实施例 III-41	0.303	29.496	0.356	24.993	
实施例 III-42	0.303	29.496	0.244	36.808	

由表 29 可知，本申请第一包覆层和第二包覆层的晶面间距和夹角均在本申请范围内。

III. 考察包覆层烧结方法对正极活性材料性能和二次电池性能的影响

下表中的实施例和对比例的电池制备类似于实施例 III-1，不同之处使用下表中的方法参数。结果参见下表 13。

表 30：步骤 S4、S6 和 S8 中烧结温度和烧结时间对二次电池的影响

编号	S4 中 烧结温 度(°C)	S4中烧 结时间 (h)	S6 中烧 结温 度(°C)	S6 烧 结时 间(h)	S8 烧 结温 度(°C)	S8 烧 结时 间(h)	晶 变 化 率(%)	Li/Mn 反 缺 浓 度	压 实 密 度	3C 充 电 流 (%)	循 环 后 和 溶 量 (m)	Mn 和 Fe 出 量 (pp m)	表 面 价 态	0.1C 扣 电 容 量 (mAh/ g)	60 °C 存 储 30d 芯 胀 率 (%)	45 °C 量 持 容 保 率 80% 循 环 数
实 施 例 III-1	650	6	700	8	700	10	2.5	1.8	2.35	70.3	7		-1.93	157.2	4.2	1128
实 施 例 III-2-1	750	4	600	6	700	6	3.0	2.4	2.24	64.2	12		-1.95	154.2	6.4	894
实 施 例 III-2-2	800	4	600	6	700	6	3.1	2.4	2.21	67.3	12		-1.95	153.2	6.2	904

实施 例 III-2-3	700	2	600	6	700	6	2.9	2.3	2.20	62.3	15	-1.96	151.1	5.8	846
实施 例 III-2-4	700	3	600	6	700	6	2.7	2.1	2.23	64.3	14	-1.96	152.8	5.4	908
实施 例 III-2-5	700	4	500	6	700	6	2.5	1.8	2.31	62.4	28	-1.95	153.1	4.7	798
实施 例 III-2-6	700	4	700	6	700	6	2.5	1.8	2.34	63.5	14	-1.96	154.3	5.1	867
实施 例 III-2-7	700	4	600	8	700	6	2.5	1.8	2.31	67.3	11	-1.95	156.8	4.7	959
实施 例 III-2-8	700	4	600	10	700	6	2.5	1.8	2.34	68.5	10	-1.96	156.2	4.5	1045
实施 例 III-2-9	700	4	600	6	750	6	2.5	1.8	2.35	70.3	7	-1.93	157.2	4.2	1128
实施 例 III-2-10	700	4	600	6	800	6	2.5	1.8	2.35	70.1	7	-1.93	156.3	4.4	1097
实施 例 III-2-11	700	4	600	6	700	8	2.5	1.8	2.35	68.4	8	-1.91	155.4	4.7	964
实施 例 III-2-12	700	4	600	6	700	10	2.5	1.8	2.35	66.7	10	-1.95	154.7	5	897
实施 例 III-2-13	600	3	600	8	750	8	4.8	5.3	2.28	54.1	86	-1.90	140.7	10.6	615
实施 例 III-2-14	850	3	600	8	750	8	5.3	4.7	2.38	57.2	84	-1.91	145.3	9.0	684

实 施 例 III-2-15	750	1.5	600	8	750	8	4.7	4.5	2.25	53.1	87	-1.91	141.9	8.8	691
实 施 例 III-2-16	750	4.5	600	8	750	8	4.1	4.0	2.31	58.1	79	-1.92	140.1	8.1	711
实 施 例 III-2-17	750	3	450	8	750	8	4.8	4.6	2.28	52.1	78	-1.90	141.2	8.7	601
实 施 例 III-2-18	750	3	750	8	750	8	3.9	4.8	2.35	49.7	78	-1.95	142.4	8.8	604
实 施 例 III-2-19	750	3	600	5.5	750	8	4.4	4.2	2.24	45.4	81	-1.93	142.9	8.8	614
实 施 例 III-2-20	750	3	600	10.5	750	8	4.1	3.9	2.34	49.1	79	-1.92	141.1	7.9	684
实 施 例 III-2-21	750	3	600	8	650	8	5.2	4.1	2.31	48.4	81	-1.93	141.8	10.2	567
实 施 例 III-2-22	750	3	600	8	850	8	5.0	4.0	2.34	49.1	78	-1.95	141.2	8.7	678
实 施 例 III-2-23	750	3	600	8	750	5.5	4.3	4.2	2.27	47.8	84	-1.91	142.9	9.4	521
实 施 例 III-2-24	750	3	600	8	750	10.5	5.0	4.9	2.35	49.8	78	-1.94	141.7	9.5	655

由以上内容可以看出，当步骤 S4 烧结温度范围为 650-800℃且烧结时间为 2-6 小时、步骤 S6 烧结温度为 500-700℃且烧结时间为 6-10 小时、步骤 S8 烧结温度为 700-800℃且烧结时间为 6-10 小时，能够实现更小的晶格变化率、更小的 Li/Mn 反位缺陷浓度、更少的锰元素和铁元素的溶出量、更好的 3C 充电恒流比、更大的电池容量、更好的电池循环性能、更好的高温存储稳定性。

此外，与实施例 III-2-16（步骤 S4 的烧结温度为 750℃，烧结时间为 4.5 小时）相比，实施例 III-2-1（步骤 S4 的烧结温度为 750℃时且烧结时间为 4h 时）实现了更好的正极活性材料性能和电池性能，这表明当步骤 S4 的烧结温度为 750℃或大于 750℃时，需要控制烧结时间小于 4.5 小时。

IV. 考察内核制备中反应温度和反应时间对正极活性材料性能和电池性能的影响

下表中的实施例 III-3-1 至 III-3-20 的正极活性材料和电池制备类似于实施例 III-1，正极活性材料制备中的不同之处参见下表中的方法参数。结果同样参见下表。

表 31：内核制备中反应温度和反应时间对正极活性材料性能和二次电池性能的影响

编号	步骤 S1		步骤 S2		晶格变化率 (%)	Li/Mn 反位缺陷浓度 (%)	压实 密度 (g/c m ³)	3C 充电恒 流比(%)	循环后 Mn 和 Fe 溶出 量 (ppm)	表面氧 价态	0.1C 扣 电量 (mAh/g)	60℃存储 30d 电芯 膨胀(%)	45℃容量保 持率 80%循 环圈数
	反应 温度 (℃)	反应 时间 (h)	反应 温度 (℃)	反应 时间 (h)									
实施例 III-1	80	6	80	10	2.5	1.8	2.35	70.3	7	-1.93	157.2	4.2	1128
实施例 III-3-1	70	6	80	10	2.8	3.4	2.30	60.1	34	-1.93	155.4	5.8	876
实施例 III-3-2	60	6	80	10	3.1	3.1	2.33	64.2	18	-1.92	156.2	5.1	997
实施例 III-3-4	100	6	80	10	2.3	2.4	2.37	71.3	7	-1.94	156.8	4.1	1137
实施例 III-3-5	120	6	80	10	2.1	2.2	2.38	72.1	5	-1.92	155.4	4.0	1158

实施例 III-3-6	80	2	80	10	2.8	3.2	2.27	68.4	24	-1.90	154.9	5.1	895
实施例 III-3-7	80	3	80	10	2.6	2.7	2.29	69.7	17	-1.92	156.1	4.7	967
实施例 III-3-8	80	5	80	10	2.4	1.9	2.34	70.6	8	-1.94	156.8	4.3	1137
实施例 III-3-9	80	7	80	10	2.5	1.8	2.35	68.3	11	-1.94	156.4	4.8	987
实施例 III-3-10	80	9	80	10	2.6	1.8	2.36	67.2	15	-1.93	155.9	5.2	921
实施例 III-3-11	80	6	40	10	3.2	3.4	2.28	67.8	35	-1.94	156.8	5.4	894
实施例 III-3-12	80	6	60	10	2.8	2.9	2.31	68.7	18	-1.95	157.0	4.9	927
实施例 III-3-13	80	6	80	10	2.5	2.7	2.35	70.3	7	-1.93	157.2	4.2	1128
实施例 III-3-14	80	6	100	10	2.7	2.8	2.33	69.4	15	-1.93	156.7	4.6	957
实施例 III-3-15	80	6	120	10	2.8	3.1	2.32	68.1	24	-1.94	156.2	4.8	914
实施例 III-3-16	80	6	90	1	3.7	3.8	2.26	67.9	38	-1.93	155.8	5.2	885
实施例 III-3-17	80	6	90	3	3.4	3.4	2.31	68.2	32	-1.94	156.1	4.8	915
实施例 III-3-18	80	6	90	5	3.1	3.1	2.33	69.1	27	-1.92	156.4	4.6	934

实施例 III-3-19	80	6	90	7	2.8	2.9	2.34	69.4	15	-1.93	156.8	4.5	971
实施例 III-3-20	80	6	90	9	2.5	2.7	2.35	70.3	7	-1.93	157.2	4.2	1128

由表 31 可以看出，当步骤 S1 中的反应温度范围为 60-120℃、反应时间为 2-9 小时且步骤 S2 中的反应温度范围为 40-120℃、反应时间为 1-10 小时时，正极活性材料粉料性能（晶格变化率、Li/Mn 反位缺陷浓度、表面氧化态、压实密度）和所制备的电池性能（容量、高温循环性能、高温存储性能）均表现优异。

表 32：实施例 III-4-1 至 III-4-2 的正极活性材料的粉料性能及电池性能

编号	正极活性材料粉料性能							电池性能		
	晶格变化率 (%)	Li/Mn 反位缺陷浓度 (%)	压实密度 (g/cm ³)	表面氧化态	3C 充电恒流比 (%)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	0.1C 扣电容量 (mAh/g)	60℃存储 30d 电芯膨胀(%)	45℃容量保持率 80%循环圈数	
实施例 III-4-1	2.5	1.8	2.33	-1.92	69.3	10	156.2	5.2	1079	
实施例 III-4-2	2.5	1.8	2.27	-1.93	69.2	8	155.3	4.7	1157	

表 33：实施例 III-4-3 至 III-4-4 的正极活性材料的粉料性能及电池性能

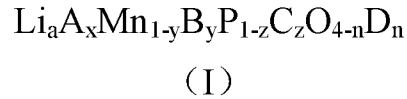
编号	内核	第一包覆层	第二包覆层	第三包覆层	正极活性材料粉料性能		电池性能
					(L-y)/y	max	

采用包含两种正极活性材料的二次电池的能量密度更高，电芯倍率性能更高，动力学性能和低温性能更好，循环寿命更长，同时安全性更高。

需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

权 利 要 求 书

1. 一种正极活性材料，包括式 (I) 所示的化合物，



其中，

所述 A 包括选自 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IIB 族、VB 族和 VIB 族中的一种或多种元素；

所述 B 包括选自 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IVA 族、VA 族、IIB 族、IVB 族、VB 族、VIB 族和 VIII 族中的一种或多种元素；

所述 C 包括选自 IIIA 族、IVA 族、VA 族和 VIA 族中的一种或多种元素；

所述 D 包括选自 VIA 族和 VIIA 族中的一种或多种元素；

所述 a 选自 0.85 至 1.15 的范围；

所述 x 选自 0 至 0.1 的范围；

所述 y 选自 0.001 至 0.999 的范围；

所述 z 选自 0 至 0.5 的范围；

所述 n 选自 0 至 0.5 的范围。

2. 根据权利要求 1 所述的正极活性材料，其中，

所述 A 包括选自 Rb、Cs、Be、Ca、Sr、Ba、Ga、In、Cd、V、Ta、Cr、Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素，可选为包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素；和/或，

所述 B 包括选自 Rb、Cs、Be、Ca、Sr、Ba、In、Pb、Bi、Cd、Hf、Ta、Cr、Ru、Rh、Pd、Os、Ir、Pt、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，可选为包括选自 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；和/或，

所述 C 包括选自 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；和/或，

所述 D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的正极活性材料，其中，

所述 A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的任一种元素，可选为选自 Mg 和 Nb 中的任一种元素；和/或，

所述 B 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，可选为选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的至少两种元素，更可选为选自 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的至少两种元素，进一步可选为选自 Fe、Ti、V、Co 和 Mg 中的至少两种元素，更进一步可选为 Fe 与选自 Ti、V、Co 和 Mg 中的一种以上元素；和/或，

所述 C 包括选自 B（硼）、S、Si 和 N 中的任一种元素，可选为 S；和/或，

所述 D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的任一种元素，可选为 F。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的正极活性材料，其中，

所述 a 选自 0.9 至 1.1 的范围，可选地选自 0.97 至 1.01 的范围；和/或，

所述 x 选自 0.001 至 0.005 的范围；和/或，

所述 y 选自 0.001 至 0.5 的范围，可选地选自 0.01 至 0.5 的范围，可选地选自 0.25 至 0.5 的范围；和/或，

所述 z 选自 0.001 至 0.5 的范围，可选地选自 0.001 至 0.1 的范围，更可选地选自 0.001 至 0.005 的范围；和/或，

所述 n 选自 0 至 0.1 的范围，可选地选自 0.001 至 0.005 的范围。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的正极活性材料，其中，

所述 x 为 0，所述 z 选自 0.001 至 0.5 的范围，且所述 n 选自 0.001 至 0.1 的范围；或，

所述 x 选自 0.001 至 0.1 的范围, 所述 z 为 0, 且所述 n 选自 0.001 至 0.1 的范围; 或,

所述 x 选自 0.001 至 0.1 的范围, 所述 z 选自 0.001 至 0.5 的范围, 所述 n 为 0; 或,

所述 x 为 0, 所述 z 为 0, 且所述 n 选自 0.001 至 0.1 的范围; 或,

所述 x 为 0, 所述 z 选自 0.001 至 0.5 的范围, 且所述 n 为 0; 或,

所述 x 选自 0.001 至 0.1 的范围, 所述 z 选自 0.001 至 0.5 的范围, 且所述 n 选自 0.001 至 0.1 的范围。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的正极活性材料, 其中, y: z 选自 0.002 至 999 的范围, 可选为选自 0.025 至 999 的范围, 更可选为选自 0.2 至 600 的范围。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的正极活性材料, 其中, z: n 选自 0.002 至 500 的范围, 可选为选自 0.2 至 100 的范围, 更可选为选自 0.2 至 50 的范围。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的正极活性材料, 其中, 所述 A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素;

所述 B 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素;

所述 C 包括选自 B (硼)、S、Si 和 N 中的一种或多种元素;

所述 D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素;

所述 a 选自 0.9 至 1.1 的范围, 所述 x 选自 0.001 至 0.1 的范围, 所述 y 选自 0.001 至 0.5 的范围, 所述 z 选自 0.001 至 0.1 的范围, 所述 n 选自 0.001 至 0.1 的范围。

9. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的正极活性材料，其中，
所述 B 包括选自 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、可选地为选自 Zn、Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种元素；
所述 C 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素；
所述 a 选自 0.9 至 1.1 的范围，所述 x 为 0，所述 y 选自 0.001 至 0.5 的范围，所述 z 选自 0.001 至 0.1 的范围，所述 n 为 0。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的正极活性材料，其中，
所述正极活性材料包括内核及包覆所述内核的壳，
所述内核包括所述式 I 所示的化合物；
所述壳包括一个或多个包覆层；所述包覆层具有离子电导性或电子电导性。

11. 根据权利要求 10 所述的正极活性材料，其中，所述的一个或多个包覆层各自独立地包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种。

12. 根据权利要求 10 或 11 所述的正极活性材料，其中，所述壳包括一个包覆层；
可选地，所述包覆层包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种。

13. 根据权利要求 10 或 11 所述的正极活性材料，其中，
所述壳包括包覆所述内核的第一包覆层以及包覆所述第一包覆层的第二包覆层；
可选地，所述第一包覆层和第二包覆层各自独立地包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种。

14. 根据权利要求 13 所述的正极活性材料，其中，所述第一包覆层包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、氧化物和硼化物中的一种或多种，所述第二包覆层包括选自碳和掺杂碳中的一种或多种。

15. 根据权利要求 10 或 11 所述的正极活性材料，其中，
所述壳包括包覆所述内核的第一包覆层、包覆所述第一包覆层的第二包覆层以及包覆所述第二包覆层的第三包覆层；

可选地，所述第一包覆层、第二包覆层和第三包覆层各自独立地包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种。

16. 根据权利要求 15 所述的正极活性材料，其中，所述第一包覆层包括焦磷酸盐，所述第二包覆层包括选自磷酸盐、氧化物和硼化物中的一种或多种，所述第三包覆层包括选自碳和掺杂碳中的一种或多种。

17. 根据权利要求 11 至 16 中任一项所述的正极活性材料，其中，
所述焦磷酸盐为 $M_b(P_2O_7)_c$ ；和/或，
所述磷酸盐为 $X_m(PO_4)_q$ ；和/或，
所述掺杂碳中的掺杂元素包括选自 IIIA 族、VA 族、VIA 族和 VIIA 族中的一种或多种；和/或，
所述氧化物为 M'_dO_e ；和/或，
所述硼化物为 Z_vB_w ；和/或，
所述聚合物包括选自多糖及其衍生物、聚硅氧烷中的一种或多种；
其中，

所述 M、X 和 Z 各自独立地包括选自 IA 族、IIA 族、IIIA 族、IB 族、IIB 族、IVB 族、VB 族、VIIB 族和 VIII 族中的一种或多种元素；所述 b 选自 1 至 4 的范围；所述 c 选自 1 至 6 的范围；所述 m 选自 1 至 2 的范围；所述 q 选自 1 至 4 的范围；所述 M' 包括选自碱金属、碱土金属、过渡金属、第 IIIA 族元素、第 IVA 族元素、镧系元

素和 Sb 中的一种或多种元素；所述 d 大于 0 且小于或等于 2；所述 e 大于 0 且小于或等于 5；所述 v 选自 1 至 7 的范围；所述 w 选自 1 至 2 的范围。

18. 根据权利要求 17 所述的正极活性材料，其中，

所述 M、X 和 Z 各自独立地包括选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb、Mn 和 Al 中的一种或多种元素；和/或，

所述掺杂碳中的掺杂元素包括选自氮、磷、硫、硼和氟中的一种或多种；和/或，

所述 M'包括选自 Li、Be、B、Na、Mg、Al、Si、P、K、Ca、Sc、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Ge、As、Se、Sr、Y、Zr、Nb、Mo、Tc、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、Sb、Te、W、La 和 Ce 中的一种或多种元素，可选为包括选自 Mg、Al、Si、Zn、Zr 和 Sn 中的一种或多种元素；和/或，

所述聚硅氧烷选自线状结构的聚硅氧烷和环状结构的聚硅氧烷中的一种或多种；和/或，

所述多糖选自植物多糖和海洋多糖中的一种或多种。

19. 根据权利要求 10 或 11 或 13 或 14 或 17 或 18 所述的正极活性材料，其中，所述正极活性材料包括内核及包覆所述内核的壳，

所述内核包括 $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_4$ ，其中，所述 a 选自 0.9 至 1.1 的范围，所述 y 选自 0.001 至 0.5 的范围，所述 z 选自 0.001 至 0.1 的范围，所述 B 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，所述 C 包括选自 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；

所述壳包括包覆所述内核的第一包覆层以及包覆所述第一包覆层的第二包覆层，

其中，所述第一包覆层包括焦磷酸盐 MP_2O_7 和磷酸盐 XPO_4 ，其中所述 M 和 X 各自独立地选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种；

所述第二包覆层包含碳。

20. 根据权利要求 10 或 11 或 15 或 16 或 17 或 18 所述的正极活性材料，其中，所述正极活性材料包括内核及包覆所述内核的壳，

所述内核包括 $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_4$ ，其中，所述 a 选自 0.9 至 1.1 的范围，所述 y 选自 0.001 至 0.5 的范围，所述 z 选自 0.001 至 0.1 的范围，所述 B 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，所述 C 包括选自 B（硼）、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；

所述壳包括包覆所述内核的第一包覆层、包覆所述第一包覆层的第二包覆层以及包覆所述第二包覆层的第三包覆层，其中，

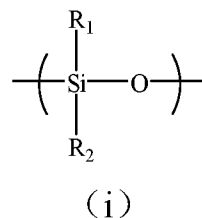
所述第一包覆层包括焦磷酸盐 $\text{Li}_f\text{QP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{Q}_g(\text{P}_2\text{O}_7)_h$ ，其中， $0 \leq f \leq 2$ ， $1 \leq g \leq 4$ ， $1 \leq h \leq 6$ ，所述焦磷酸盐 $\text{Li}_f\text{QP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{Q}_g(\text{P}_2\text{O}_7)_h$ 中的 Q 各自独立地为选自 Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种元素；

所述第二包覆层包括晶态磷酸盐 XPO_4 ，其中，所述 X 为选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种元素；

所述第三包覆层包含碳。

21. 根据权利要求 10 至 18 中任一项所述的正极活性材料，其中，所述壳中与所述内核距离最远的一个或多个包覆层各自独立地包括选自聚硅氧烷、多糖及多糖衍生物中的一种或多种。

22. 根据权利要求 10 至 21 中任一项所述的正极活性材料，其中，所述聚硅氧烷包含式 (i) 所示的结构单元，



其中, R_1 和 R_2 独立地选自 H、-COOH、-OH、-SH、-CN、-SCN、氨基、磷酸酯基、羧酸酯基、酰胺基、醛基、磺酰基、聚醚链段、C1~C20 脂肪烃基、C1~C20 卤代脂肪烃基、C1~C20 杂脂肪烃基、C1~C20 卤代杂脂肪烃基、C6~C20 芳香烃基、C6~C20 卤代芳香烃基、C2~C20 杂芳香烃基和 C2~C20 卤代杂芳香烃基;

可选地, R_1 和 R_2 独立地选自 H、氨基、磷酸酯基、聚醚链段、C1~C8 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯基和 C2~C8 卤代烯基;

23. 根据权利要求 10 至 22 中任一项所述的正极活性材料, 其中, 所述聚硅氧烷还包含封端基, 所述封端基包括以下官能团组成的组中的至少一种: 聚醚、C1~C8 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯基、C2~C8 卤代烯基、C6~C20 芳香烃基、C1~C8 烷氧基、C2~C8 环氧基、羟基、C1~C8 羟基烷基、氨基、C1~C8 氨基烷基、羧基、C1~C8 羧基烷基。

24. 根据权利要求 10 至 23 中任一项所述的正极活性材料, 其中, 所述聚硅氧烷包括选自聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚甲基乙基硅氧烷、聚甲基乙烯基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷、聚甲基氢硅氧烷、羧基功能化聚硅氧烷、端环氧基聚硅氧烷、甲氧基封端聚二甲基硅氧烷、羟丙基封端的聚二甲基硅氧烷、聚甲基氯丙基硅氧烷、端羟基聚二甲基硅氧烷、聚甲基三氟丙基硅氧烷、全氟辛基甲基聚硅氧烷、氨基乙基氨基丙基聚二甲基硅氧烷、端基聚醚聚二甲基硅氧烷、侧链氨基丙基聚硅氧烷、氨基丙基封端聚二甲基硅氧烷、侧链磷酸酯接枝聚二甲基硅氧烷、侧链聚醚接枝聚二甲基硅氧烷、1,3,5,7-八甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四氢-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、环五聚二甲基硅氧烷、2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷、2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷、环状聚甲基乙烯基硅氧烷、十六甲基环八硅氧烷、十四甲基环七硅氧烷、环状聚二甲基硅氧烷中的一种或多种。

25. 根据权利要求 10 至 24 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述聚硅氧烷、所述多糖和所述多糖衍生物の数均分子量各自独立地在 300000 以下,可选为 10000 至 200000,更可选为 20000 至 120000,进一步可选为 400 至 80000。

26. 根据权利要求 10 至 25 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述聚硅氧烷中极性官能团的质量百分含量为 α , $0 \leq \alpha < 50\%$, 可选地, $5\% \leq \alpha \leq 30\%$ 。

27. 根据权利要求 10 至 26 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述多糖和所述多糖衍生物中的糖单元上连接的取代基各自独立地包括由以下官能团组成的组中的至少一种: -OH、-COOH 及其盐、-R-OH、-SO₃H 及其盐、-R-OH、-R-SO₃H 及其盐、硫酸酯基、烷氧基,其中, R 表示亚烷基, 可选地表示 C1~C5 亚烷基;

可选地,所述多糖和所述多糖衍生物中的糖单元上连接的取代基各自独立地包括由以下官能团组成的组中的至少一种: -OH、-COOH、-COOLi、-COONa、-COOK、-SO₃H、-SO₃Li、-SO₃Na、-SO₃K、-CH₂-SO₃H、-CH₂-SO₃Li、-CH₂-SO₃Na、-CH₂-SO₃K、甲氧基、乙氧基。

28. 根据权利要求 10 至 27 中任一项所述的正极活性材料,所述多糖包括选自果胶、羧甲基淀粉、羟丙基淀粉、糊精、纤维素醚、羧甲基壳聚糖、羟乙基纤维素、羧甲基纤维素、羧丙基甲基纤维素、瓜耳胶、田菁胶、阿拉伯胶、海藻酸锂、海藻酸钠、海藻酸钾、褐藻糖胶、琼脂、卡拉胶、角叉胶、黄原胶和葫芦巴胶中的一种或多种。

29. 根据权利要求 10 至 28 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述多糖和所述多糖衍生物中的糖单元上连接的取代基的质量百分含量各自独立地为 20%至 85%, 可选地为 30%至 78%。

30. 根据权利要求 1 至 29 中任一项所述的正极活性材料,其中,

所述内核的材料与所述壳的材料之间的晶格失配度小于 10%。

31. 根据权利要求 1 至 30 中任一项所述的正极活性材料,其中,基于正极活性材料的重量计,

锰元素含量在 10 重量%-35 重量%范围内,可选在 13.3 重量%-33.2 重量%范围内,更可选在 15 重量%-30 重量%范围内,进一步可选在 17 重量%-20 重量%范围内;和/或,

磷元素的含量在 12 重量%-25 重量%范围内,可选在 15 重量%-20 重量%范围内,更可选在 16.8 重量%-19.5 重量%范围内;和/或,

锰元素和磷元素的重量比范围为 0.71-1.85,可选为 0.90-1.25,更可选为 0.95-1.20。

32. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的正极活性材料,其表面包覆有碳和掺杂碳中的一种或多种;可选地,所述正极活性材料的表面包覆有碳。

33. 根据权利要求 32 所述的正极活性材料,其中,所述掺杂碳中的掺杂元素包括选自氮、磷、硫、硼和氟中的一种或多种。

34. 根据权利要求 1 至 33 中任一项所述的正极活性材料,其中,在所述内核中,

$(1-y):y$ 在 0.1-999 范围内,可选为在 0.1-10 范围内或者在 0.67-999 范围内,更可选为在 1 至 10 范围内,进一步可选为在 1 至 4 范围内,更进一步可选为在 1.5 至 3 范围内;和/或,

$a:x$ 在 1 至 1200 范围内,可选为在 9 至 1100 范围内,更可选为在 190-998 范围内。

35. 根据权利要求 1 至 34 中任一项所述的正极活性材料,其中,在所述内核中, z 与 $1-z$ 的比值为 1: 9 至 1: 999,可选为 1: 499 至 1: 249。

36. 根据权利要求 10 至 35 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述壳的包覆量为 0.1%至 6%,基于所述内核的重量计。

37. 根据权利要求 10 至 36 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述第一包覆层的包覆量大于 0 重量%且小于等于 7 重量%,可选为大于 0 且小于或等于 6 重量%,更可选为大于 0 且小于或等于 5.5 重量%或者为 4-5.6 重量%,进一步可选为大于 0 且小于或等于 2 重量%,基于所述内核的重量计;和/或,

所述第二包覆层的包覆量为大于 0 重量%且小于等于 6 重量%,可选为大于 0 且小于或等于 5.5 重量%,更可选为 2-4 重量%或者 3-5 重量%,基于所述内核的重量计;和/或,

所述第三包覆层的包覆量为大于 0 且小于或等于 6 重量%,可选为大于 0 且小于或等于 5.5 重量%,更可选为大于 0 且小于或等于 2 重量%,基于所述内核的重量计。

38. 根据权利要求 10 至 37 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述壳还包括包覆所述第三包覆层的第四包覆层和包覆所述第四包覆层的第五包覆层;其中,

所述第四包覆层和第五包覆层的包覆量各自独立地为 0.01 重量%至 10 重量%,可选为 0.05 重量%至 10 重量%,更可选为 0.1 重量%至 5 重量%,进一步为 0.1 重量%至 2 重量%,基于所述内核的重量计。

39. 根据权利要求 10 至 38 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述壳位于所述内核 40%至 90%的表面,可选地为 60%至 80%的表面。

40. 根据权利要求 10 至 39 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述壳的厚度为 1-15 nm。

41. 根据权利要求 10 至 40 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述第一包覆层的厚度为 1-10 nm、可选为 2-10 nm;和/或,所述第二包覆层的厚度为 2-25nm、可选为 2-15 nm、更可选为 3-15 nm;和/或,所述第三包覆层的厚度为 2-25 nm、可选为 5-25 nm。

42. 根据权利要求 10 至 41 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述的一个或多个包覆层各自独立地包括选自焦磷酸盐、磷酸盐和氧化物中的一种或多种,并且,选自所述焦磷酸盐、磷酸盐和氧化物中的一种或多种为晶态;

可选地,所述焦磷酸盐、所述磷酸盐和所述氧化物的结晶度各自独立地为 10%至 100%,更可选为 50%至 100%。

43. 根据权利要求 10 至 42 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述壳中,焦磷酸盐和磷酸盐的重量比以及焦磷酸盐与氧化物的重量比各自独立地为 1:3 至 3:1,可选为 1:3 至 1:1。

44. 根据权利要求 10 至 43 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述的一个或多个包覆层各自独立地包括碳,并且,所述碳为 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的混合物;

可选地,所述碳中,所述 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的摩尔比为在 0.07-13 范围内的任意数值,更可选为在 0.1-10 范围内的任意数值,进一步可选为在 2.0-3.0 范围内的任意数值。

45. 根据权利要求 10 至 44 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述的一个或多个包覆层各自独立地包括掺杂碳,并且,在所述掺杂碳中,所述掺杂元素的质量含量在 30%以下;可选地,所述掺杂碳中,所述掺杂元素的质量含量在 20%以下。

46. 根据权利要求 10 至 45 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述的一个或多个包覆层各自独立地包括掺杂碳,在所述掺杂碳中,

所述掺杂元素为氮元素和/或硫元素,所述掺杂碳中掺杂元素的质量含量为 1%~15%;或者,

所述掺杂元素为磷元素、硼元素和/或氟元素,所述掺杂碳中掺杂元素的质量含量为 0.5%~5%;

可选地,所述掺杂元素为氮、磷、硫、硼或氟。

47. 根据权利要求 10 至 46 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述的一个或多个包覆层各自独立地包括焦磷酸盐,所述焦磷酸盐的晶面间距范围为 0.293-0.470 nm、可选为 0.297-0.462 nm 或 0.293-0.326nm、更可选为 0.300-0.310nm,晶向(111)的夹角范围为 18.00°-32.57°、可选为 18.00°-32.00°或者 26.41°-32.57°、更可选为 19.211°-30.846°、进一步可选为 29.00°-30.00°;和/或,

所述的一个或多个包覆层各自独立地包括磷酸盐,所述磷酸盐的晶面间距范围为 0.244-0.425 nm、可选为 0.345-0.358nm,晶向(111)的夹角范围为 20.00°-37.00°、可选为 24.25°-26.45°;

可选地,所述第一包覆层或第二包覆层包含磷酸盐。

48. 根据权利要求 1 至 47 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述正极活性材料在完全脱嵌锂前后的晶格变化率为 50%以下,可选为 9.8%以下,更可选为 8.1%以下,进一步可选为 7.5%以下,更进一步可选为 6%以下,更进一步可选为 4%以下,更进一步可选为 3.8%以下,更进一步可选为 2.0-3.8%。

49. 根据权利要求 1 至 48 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述正极活性材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度为 5.3%以下,可选为 5.1%以下,更可选为 4%以下,进一步可选为 2.2%以下,更进一步可选为 2%以下,更进一步可选为 1.5%-2.2%或 0.5%以下。

50. 根据权利要求 1 至 49 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述正极活性材料在 3T 下的压实密度为 1.89 g/cm^3 以上,可选为 1.95 g/cm^3 以上,更可选为 1.98 g/cm^3 以上,进一步可选为 2.0 g/cm^3 以上,更进一步可选为 2.2 g/cm^3 以上,更进一步可选地为 2.2 g/cm^3 以上且 2.8 g/cm^3 以下或者 2.2 g/cm^3 以上且 2.65 g/cm^3 以下。

51. 根据权利要求 1 至 50 中任一项所述的正极活性材料,其中,所述正极活性材料的表面氧价态为-1.55 以下,可选为-1.82 以下,更可选为-1.88 以下,进一步可选为-1.90 以下或者-1.98 至-1.88,更进一步可选为-1.98 至-1.89,更进一步可选为-1.98 至-1.90。

52. 一种制备正极活性材料的方法,其包括如下步骤:

将锰源与元素 B 的源混合,得到掺杂了元素 B 的锰盐;

将锂源、磷源、可选的元素 A 的源、可选的元素 C 的源、可选的元素 D 的源与所述的掺杂了元素 B 的锰盐混合,干燥,烧结,得到内核 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$; 其中,所述 A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如权利要求 1 至 51 任一项中所述。

53. 根据权利要求 52 所述的方法,其中,所述方法具体包括以下的步骤:

将锰源、元素 B 的源和酸在溶剂中混合并搅拌,生成掺杂元素 B 的锰盐的悬浊液,将悬浊液过滤并烘干滤饼,得到掺杂了元素 B 的锰盐;

将锂源、磷源、可选的元素 A 的源、可选的元素 C 的源和可选的元素 D 的源、溶剂和所述的掺杂了元素 B 的锰盐加入反应容器中研磨并混合,得到浆料;

将获得的浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒,得到颗粒;

将获得的颗粒进行烧结,得到内核 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$; 其

中，所述 A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如权利要求 1 至 51 任一项中所述。

54. 根据权利要求 53 所述的方法，其中，制备所述浆料的步骤中，将锂源、磷源、可选的元素 A 的源、可选的元素 C 的源、可选的元素 D 的源、碳源、碳层掺杂元素的源、溶剂和所述的掺杂了元素 B 的锰盐加入反应容器中研磨并混合，得到浆料；其余步骤如权利要求 54 中所述；得到正极活性材料；

所述正极活性材料包括内核和包覆所述内核的壳，所述内核包括 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ ，所述壳包含掺杂碳，所述掺杂碳中的掺杂元素包括选自氮、磷、硫、硼和氟中的一种或多种；其中，所述 A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如权利要求 1 至 51 任一项中所述。

55. 根据权利要求 52 或 53 所述的方法，其还包括以下的步骤：

将选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种的混合物通过干法包覆或湿法包覆在所述内核的表面进行包覆处理，得到正极活性材料；

所述正极活性材料包括内核及包覆所述内核的壳，所述内核为 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ ，所述壳包括一个或多个包覆层，每个所述包覆层独立地包括选自焦磷酸盐、磷酸盐、碳、掺杂碳、氧化物、硼化物和聚合物中的一种或多种；其中，所述 A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如权利要求 1 至 51 任一项中所述；可选地，所述聚合物包括选自聚硅氧烷、多糖及多糖衍生物中的一种或多种；。

56. 根据权利要求 55 所述的方法，其还包括以下的步骤：

提供焦磷酸盐 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 粉末、包含磷酸盐 $\text{X}_m(\text{PO}_4)_q$ 和/或氧化物 $\text{M}'_d\text{O}_e$ 的悬浊液，其中，所述悬浊液还包含碳的源和/或掺杂碳的源；

将所述内核、焦磷酸盐 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 粉末加入到所述悬浊液中并混合，经烧结获得正极活性材料；其中，

所述正极活性材料包括内核及包覆所述内核的壳，所述壳包括包

覆所述内核的第一包覆层以及包覆所述第一包覆层的第二包覆层，所述内核包括 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ ，所述第一包覆层包括焦磷酸盐 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 及选自磷酸盐 $\text{X}_m(\text{PO}_4)_q$ 和氧化物 $\text{M}'_d\text{O}_e$ 中的一种或多种，所述第二包覆层包括选自碳和掺杂碳中的一种或多种，可选地，所述掺杂碳中的掺杂元素包括选自氮、磷、硫、硼和氟中的一种或多种，其中，所述 A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如权利要求 1 至 51 任一项中所述，所述 M、X、M'、b、c、d、e、m、q 的定义如权利要求 17 至 19 中任一项所述。

57. 根据权利要求 55 或 56 所述的方法，其还包括以下的步骤：
提供焦磷酸盐 MP_2O_7 粉末、包含碳的源的磷酸盐 XPO_4 悬浊液；
将内核、焦磷酸盐 MP_2O_7 粉末加入到包含碳的源的 XPO_4 悬浊液中并混合，经烧结获得正极活性材料；其中，

所述正极活性材料包括内核及包覆所述内核的壳，所述壳包括包覆所述内核的第一包覆层以及包覆所述第一包覆层的第二包覆层，所述内核包括 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ ，所述第一包覆层包括焦磷酸盐 MP_2O_7 和磷酸盐 XPO_4 ，所述第二包覆层包括碳，其中，所述 A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如权利要求 1 至 51 任一项中所述，所述 M 和 X 的定义如权利要求 19 中所述。

58. 根据权利要求 52 至 54 中任一项所述的方法，其还包括以下的步骤：

分别提供焦磷酸盐 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 悬浊液、包含选自磷酸盐 $\text{X}_m(\text{PO}_4)_q$ 、氧化物 $\text{M}'_d\text{O}_e$ 和硼化物中的一种或多种的悬浊液以及包含碳的源和/或掺杂碳的源的悬浊液；

将内核与上述所有的悬浊液混合，烧结，得到正极活性材料；其中，

所述正极活性材料包括内核及包覆所述内核的壳，

所述内核包括 $\text{Li}_a\text{Mn}_{1-y}\text{B}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_4$ ，所述壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆

层, 所述第一包覆层包括焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$, 所述第二包覆层包括选自磷酸盐 $X_m(PO_4)_q$ 、氧化物 M'_dO_e 和硼化物中的一种或多种, 所述第三包覆层选自碳和掺杂碳中的一种或多种, 其中, 所述 A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如权利要求 1 至 51 任一项中所述, 所述 M、X、M'、b、c、d、e、m、q 的定义如权利要求 17 或 18 或 20 中所述。

59. 根据权利要求 55 或 58 所述的方法, 其还包括以下的步骤:

分别提供 $Li_fQP_2O_7$ 和/或 $Q_g(P_2O_7)_h$ 以及 XPO_4 悬浊液, 将内核加入到上述悬浊液中并混合, 经烧结获得正极活性材料; 其中,

所述正极活性材料包括内核及包覆所述内核的壳, 所述内核包括 $Li_aA_xMn_{1-y}B_yP_{1-z}C_zO_{4-n}D_n$, 所述壳包括包覆所述内核的第一包覆层、包覆所述第一包覆层的第二包覆层以及包覆所述第二包覆层的第三包覆层, 所述第一包覆层包括焦磷酸盐 $Li_fQP_2O_7$ 和/或 $Q_g(P_2O_7)_h$, 所述第二包覆层包括磷酸盐 XPO_4 , 所述第三包覆层包括碳, 其中, 所述 A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如权利要求 1 至 51 任一项中所述, 所述 Q、X、f、g 和 h 的定义如权利要求 20 中所述。

60. 根据权利要求 58 或 59 所述的方法, 其还包括以下的步骤:

第一包覆步骤: 将元素 Q 的源、磷源和酸以及任选地锂源, 溶于溶剂中, 得到包含 $Li_fQP_2O_7$ 和/或 $Q_g(P_2O_7)_h$ 的第一包覆层悬浊液; 将内核与第一包覆层悬浊液充分混合, 干燥, 烧结, 得到第一包覆层包覆的材料;

第二包覆步骤: 将元素 X 的源、磷源和酸溶于溶剂中, 得到包含 XPO_4 的第二包覆层悬浊液; 将第一包覆步骤中获得的第一包覆层包覆的材料与第二包覆层悬浊液充分混合, 干燥, 烧结, 得到两层包覆层包覆的材料;

第三包覆步骤: 将碳源溶于溶剂中, 充分溶解得到第三包覆层溶液; 然后将第二包覆步骤中获得的两层包覆层包覆的材料加入所述第三包覆层溶液中, 混合均匀, 干燥, 然后烧结得到三层包覆层包覆的

材料，即正极活性材料。

61. 根据权利要求 52 至 54 中任一项所述的方法，其还包括以下的步骤：

分别提供焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$ 粉末、选自磷酸盐 $X_m(PO_4)_q$ 、氧化物 M'_dO_e 和硼化物中的一种或多种粉末以及碳源粉末和/或掺杂碳源粉末；

将内核与上述所有的粉末混合并研磨，干燥，得到正极活性材料；其中，

所述正极活性材料包括内核及包覆所述内核的壳，

所述内核包括 $Li_aMn_{1-y}B_yP_{1-z}C_zO_4$ ，所述壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆层，所述第一包覆层包括焦磷酸盐 $M_b(P_2O_7)_c$ ，所述第二包覆层包括选自磷酸盐 $X_m(PO_4)_q$ 、氧化物 M'_dO_e 和硼化物中的一种或多种，所述第三包覆层选自碳和掺杂碳中的一种或多种，其中，所述 A、B、C、D、a、x、y、z 和 n 的定义如权利要求 1 至 51 任一项中所述，所述 M、X、M'、b、c、d、e、m、q 的定义如权利要求 17 或 18 或 20 中所述；

可选地，通过喷雾造粒干燥机进行干燥。

62. 根据权利要求 54 至 61 中任一项所述的方法，其还包括如下步骤：

提供聚合物，所述聚合物包括选自聚硅氧烷、多糖及多糖衍生物中的一种或多种；

将正极活性材料与所述聚合物通过干法包覆或湿法包覆，得到的材料包括内核及包覆所述内核的壳；

所述壳中与所述内核距离最远的一个或多个包覆层各自独立地包括选自聚硅氧烷、多糖及多糖衍生物中的一种或多种。

63. 根据权利要求 52 至 62 中任一项所述的方法，其中，

元素 A 的源选自元素 A 的单质、氧化物、磷酸盐、草酸盐、碳酸盐、和硫酸盐中的至少一种；和/或，

元素 B 的源选自元素 B 的单质、氧化物、磷酸盐、草酸盐、碳酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氢氧化物和硫酸盐中的至少一种，可选为选自元素 B 的单质、氧化物、磷酸盐、草酸盐、碳酸盐和硫酸盐中的至少一种，可选为选自元素 B 的单质、硫酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氧化物和氢氧化物中的至少一种，可选为选自元素 B 的单质、碳酸盐、硫酸盐、氯化盐、硝酸盐、有机酸盐、氧化物和氢氧化物中的至少一种；和/或，

元素 C 的源选自元素 C 的单质、卤化物、有机酸盐、氧化物、氢氧化物、无机酸、有机酸、硫酸盐、硼酸盐、硝酸盐和硅酸盐中的至少一种，可选为选自元素 C 的硫酸盐、硼酸盐、硝酸盐和硅酸盐中的至少一种，可选为选自元素 C 的单质、硫酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氧化物、氢氧化物 and 无机酸中的至少一种，可选为选自元素 C 的无机酸、有机酸、硫酸盐、氯化盐、硝酸盐、有机酸盐、氧化物、氢氧化物中的至少一种；和/或，

元素 D 的源选自元素 D 的单质和铵盐中的至少一种。

64. 根据权利要求 52 至 63 中任一项所述的方法，其中，在制备所述掺杂了元素 B 锰盐的步骤中，

搅拌在 20-120℃范围内的温度下进行，可选为在 25-80℃或 40-120℃范围内的温度下进行，进一步可选为在 60-120℃范围内的温度下进行，和/或，

通过在 200-800rpm 的搅拌速率下进行，可选为在 400-700rpm 下进行 1-9 小时，更可选为在 500-700rpm 下进行 60-420 分钟，进一步可选地为进行 3-7 小时或 120-360 分钟。

65. 根据权利要求 52 至 64 中任一项所述的方法，其中，在制备所述浆料的步骤中，所述研磨并混合进行 1-15 小时，可选为 8-15 小时；可选地，在 20-120℃、更可选为 40-120℃的温度下进行混合 1-10

h。

66. 根据权利要求 52 至 65 中任一项所述的方法，其中，在制得所述内核的步骤中，所述烧结在 600-900℃ 的温度范围内进行 6-14 小时。

67. 根据权利要求 52 至 66 中任一项所述的方法，其中，在制备浆料的步骤中还包括：向反应容器中加入碳源一起进行研磨并混合。

68. 根据权利要求 56 或 57 所述的方法，其中，
所述 MP_2O_7 粉末通过以下方法制备：

将元素 M 的源和磷的源添加到溶剂中，得到混合物，调节混合物的 pH 为 4-6，搅拌并充分反应，然后经干燥、烧结获得，其中 M 选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种。

69. 根据权利要求 68 所述的方法，其中，制备所述 MP_2O_7 粉末的方法中，

所述干燥步骤为在 100-300℃、可选 150-200℃ 下干燥 4-8h。

70. 根据权利要求 68 或 69 所述的方法，其中，制备所述 MP_2O_7 粉末的方法中，

所述烧结步骤为在 500-800℃、可选 650-800℃ 下，在惰性气体气氛下烧结 4-10h。

71. 根据权利要求 55 至 70 中任一项所述的方法，其中，
所述包覆步骤中的烧结温度为 500-800℃，烧结时间为 4-10h。

72. 根据权利要求 60 所述的方法，其中，所述第一包覆步骤中，

控制溶解有元素 Q 的源、磷源和酸以及任选地锂源的溶液 pH 为 3.5-6.5，然后搅拌并反应 1-5h，然后将所述溶液升温至 50-120℃，并保持该温度 2-10 h，和/或，

所述烧结在 650-800℃ 下进行 2-6 小时。

73. 根据权利要求 60 或 72 所述的正极活性材料的制备方法，其中，所述第二包覆步骤中，

将元素 X 的源、磷源和酸溶于溶剂后，搅拌并反应 1-10 h，然后将所述溶液升温至 60-150℃，并保持该温度 2-10 h，和/或，

烧结在 500-700℃ 下进行 6-10 小时。

74. 根据权利要求 60 或 72 或 73 所述的正极活性材料的制备方法，其中，所述第三包覆步骤中的烧结在 700-800℃ 下进行 6-10 小时。

75. 一种正极极片，其包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，所述正极膜层包括第一正极活性材料，所述第一正极活性材料为权利要求 1 至 51 中任一项所述的正极活性材料或通过权利要求 52 至 74 中任一项所述的方法制备的正极活性材料；可选地，所述正极活性材料在所述正极膜层中的含量为 90-99.5 重量%，更可选为 95-99.5 重量%，基于所述正极膜层的总重量计。

76. 根据权利要求 75 所述的正极极片，其还包括第二正极活性材料，并且，所述第二正极活性材料不同于所述第一正极活性材料。

77. 根据权利要求 75 或 76 所述的正极极片，其中，所述第二正极活性材料包括选自 $\text{LiE}_t\text{Co}_s\text{F}_{(1-t-s)}\text{O}_2$ 、尖晶石型锰酸锂和尖晶石型钛酸锂中的一种或多种，其中，E 包括选自 VIII 族的一种或多种元素，F 包括选自 IIIA 和 VIIB 的一种或多种元素，t 选自 0 至 0.9 的范围，t 与 s 之和选自 0.3 至 1 的范围。

78. 根据权利要求 77 所述的正极极片，其中，E 包括选自 Ni、Fe、Ru 和 Rh 中的一种或多种元素，F 包括选自 Mn、Al、Ga 和 In 中的一种或多种元素。

79. 根据权利要求 76 至 78 中任一项所述的正极极片，其中，
所述第二正极活性材料包括选自 $\text{LiNi}_t\text{Co}_s\text{Mn}_{(1-t-s)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_t\text{Co}_s\text{Al}_{(1-t-s)}\text{O}_2$ 、 LiCoO_2 、尖晶石型锰酸锂和尖晶石型钛酸锂中的一种或多种；
其中，t 独立地选自 0.3-0.9、可选为 0.33-0.8，t 与 s 之和独立地选自 0.3-0.9、可选为 0.66-0.9。

80. 根据权利要求 76 至 79 中任一项所述的正极极片，其中，所述第一活性材料与所述第二活性材料的质量比为 1:7-7:1，可选为 1:4-4:1。

81. 根据权利要求 79 或 80 所述的正极极片，其中，所述第二正极活性材料中，

$\text{LiNi}_t\text{Co}_s\text{Mn}_{(1-t-s)}\text{O}_2$ 中的 t、 $(1-t-s)$ 和 s 的比值为 5:2:3 或 3:1:1 或 8:1:1；和/或，

$\text{LiNi}_t\text{Co}_s\text{Al}_{(1-t-s)}\text{O}_2$ 中的 t、s 和 $(1-t-s)$ 的比值为 5:2:3 或 3:1:1 或 8:1:1。

82. 根据权利要求 76 至 81 中任一项所述的正极极片，其中，所述第一正极活性材料和所述第二正极活性材料的质量之和占所述正极极片的质量的 88%-98.7%。

83. 一种二次电池，包括权利要求 1 至 51 中任一项所述的正极材料或通过权利要求 52 至 74 中任一项所述的方法制得的正极活性材料或权利要求 75 至 82 中任一项所述的正极极片。

84. 一种电池模块，包括权利要求 83 所述的二次电池。

85. 一种电池包，包括权利要求 84 所述的电池模块。

86. 一种用电装置，包括选自权利要求 83 所述的二次电池、权利要求 84 所述的电池模块和权利要求 85 所述的电池包中的至少一种。

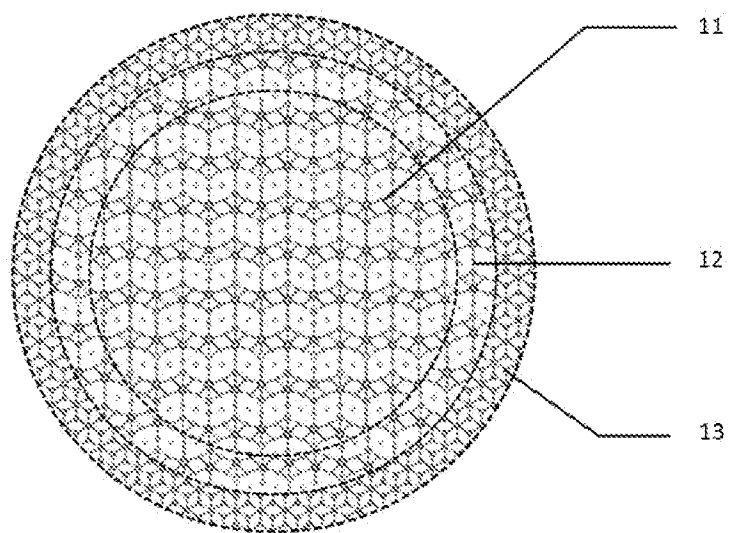


图 1

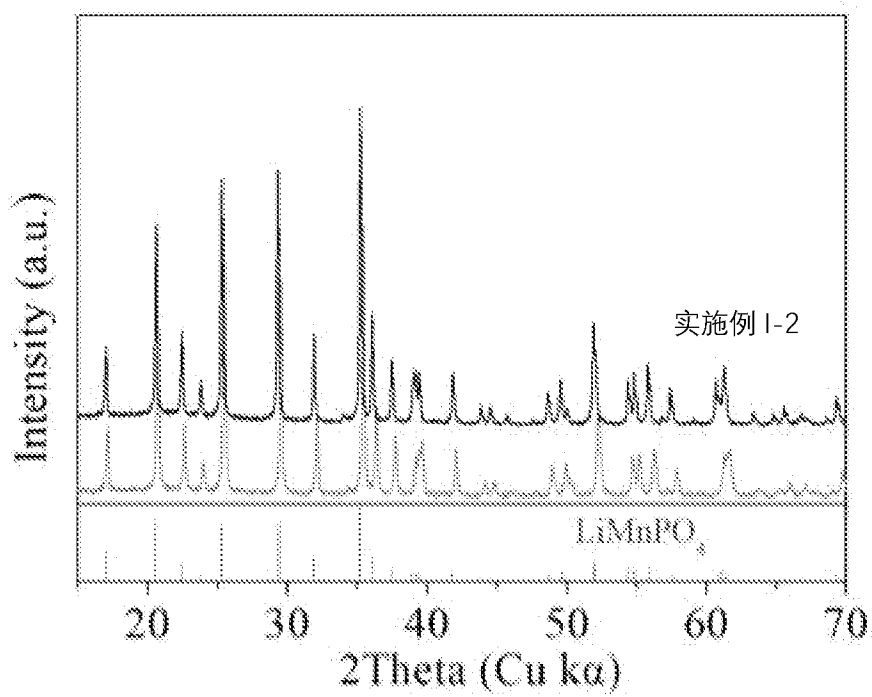


图 2

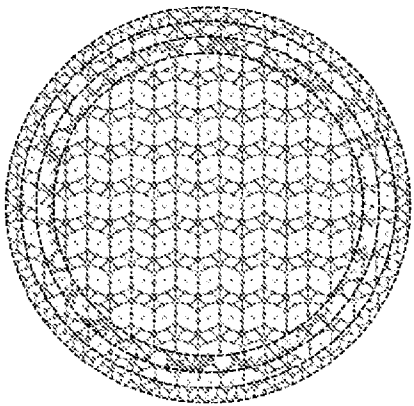


图 3

5

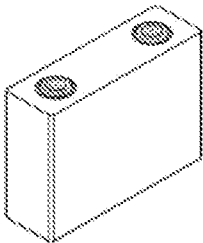


图 4

5

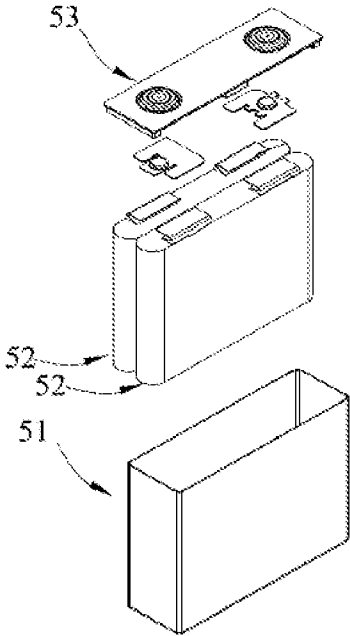


图 5

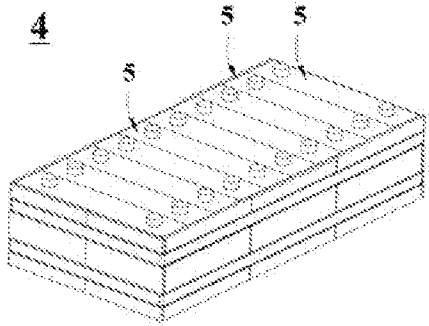


图 6

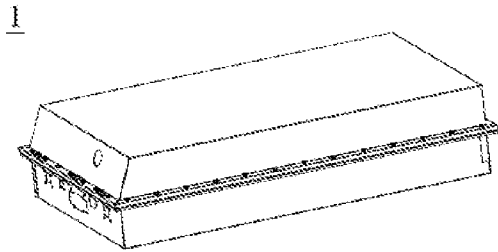


图 7

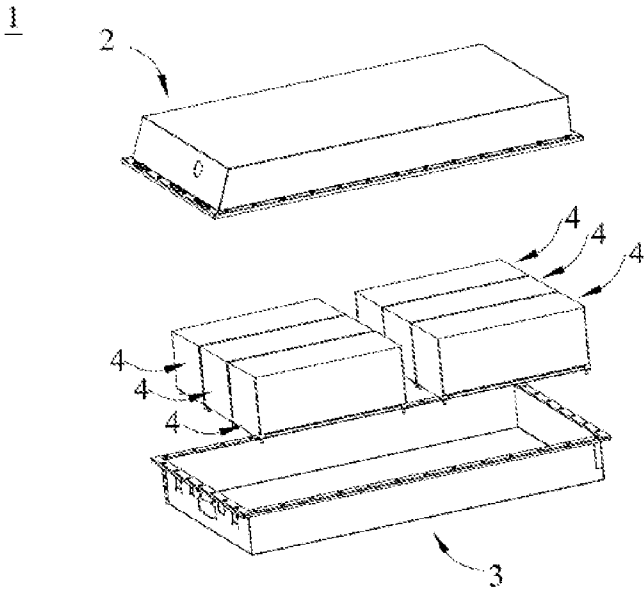


图 8

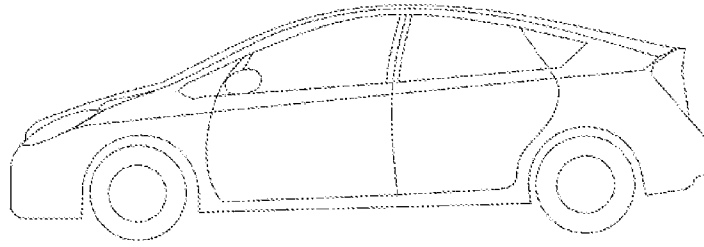


图 9

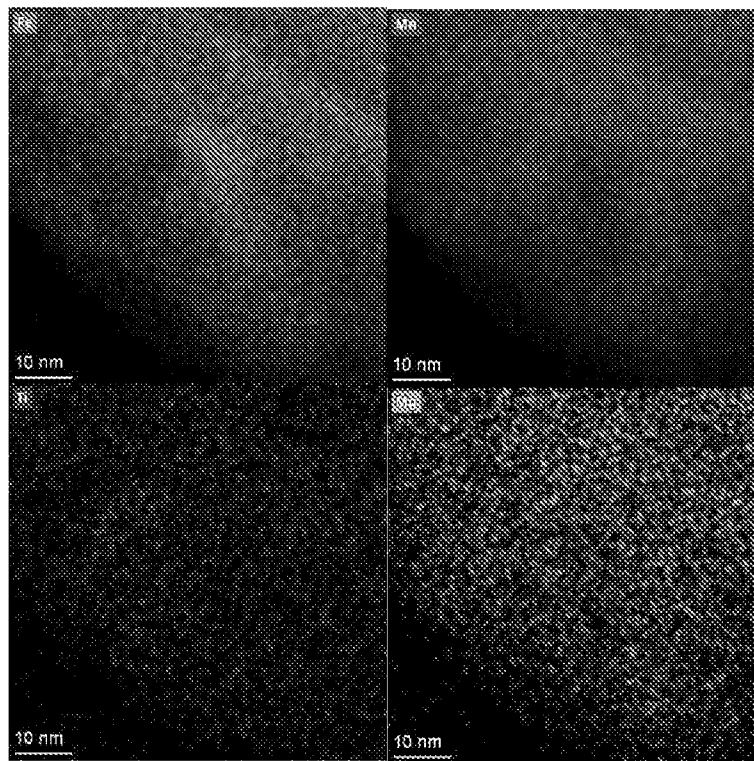


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/126778

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/136(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)

VEN, CNTXT, CNKI, CNABS, WOTXT, EPTXT, USTXT, IEEE: 电池, 正极, 阴极, 磷酸铁锂, 磷酸锰铁锂, 磷酸锰锂, 掺杂, 参杂, 锂位, Li位, 锰位, Mn位, 磷位, P位, 氧位, O位, 修饰, 取代, 晶格, 缺陷, 碳, 炭, 包覆, 涂覆, 壳, 核, 芯, 磷酸, 焦磷酸, 聚硅氧烷, 多糖, 掺杂碳, 参杂碳, positive, cathode, LiFePO₄, LiMnFePO₄, LiMnPO₄, dop+, Li site, Mn site, P site, phosphate manganese, lithium, modification, substitution, site?, manganese, phosphorus, oxygen, crystal lattice, defect??, carbon, coat+, cover+, core, shell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110416525 A (SHANGHAI HUAYI (GROUP) CO., LTD.) 05 November 2019 (2019-11-05) description, paragraphs [0031]-[0113]	1, 10-20, 25-33, 36-39, 41-46, 48-51, 75-86
Y	CN 110416525 A (SHANGHAI HUAYI (GROUP) CO., LTD.) 05 November 2019 (2019-11-05) description, paragraphs [0031]-[0113]	2-9, 21-24, 34-35, 40, 52-74
Y	CN 103682266 A (GUANGZHOU RESEARCH INSTITUTE OF NON-FERROUS METALS) 26 March 2014 (2014-03-26) description, paragraphs [0003]-[0019]	52-74
Y	CN 104577115 A (QINGHAI CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 29 April 2015 (2015-04-29) description, paragraphs [0028]-[0030]	2-9, 34-35, 40
Y	CN 107256960 A (CHANGSHA XIAOXIN NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 October 2017 (2017-10-17) description, paragraphs [0007]-[0076]	21-24, 62



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
 “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

04 January 2023

Date of mailing of the international search report

16 January 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/126778

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109244391 A (JIANGSU YUANJING LITHIUM POWDER INDUSTRIAL CO., LTD.) 18 January 2019 (2019-01-18) description, paragraphs [0004]-[0078]	1, 10-12, 83-86
X	US 2015372302 A1 (WILDCAT DISCOVERY TECHNOLOGIES, INC. et al.) 24 December 2015 (2015-12-24) description, paragraphs [0028]-[0072]	1, 83-86

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/126778

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110416525	A	05 November 2019	None			
CN	103682266	A	26 March 2014	CN	103682266	B	26 March 2014
CN	104577115	A	29 April 2015	JP	2016127002	A	11 July 2016
				US	2016190584	A1	30 June 2016
				JP	6157563	B2	05 July 2017
CN	107256960	A	17 October 2017	None			
CN	109244391	A	18 January 2019	CN	109244391	B	22 June 2021
US	2015372302	A1	24 December 2015	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/126778

A. 主题的分类 H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/136(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) 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, CNTXT, CNKI, CNABS, WOTXT, EPTXT, USTXT, IEEE: 电池, 正极, 阴极, 磷酸铁锂, 磷酸锰铁锂, 磷酸锰锂, 掺杂, 参杂, 锂位, Li位, 锰位, Mn位, 磷位, P位, 氧位, O位, 修饰, 取代, 晶格, 缺陷, 碳, 炭, 包覆, 涂覆, 壳, 核, 芯, 磷酸, 焦磷酸, 聚硅氧烷, 多糖, 掺杂碳, 参杂碳, positive, cathode, LiFeP04, LiMnFeP04, LiMn-P04, dop+, Li site, Mn site, P site, phosphate manganese, lithium, modification, substitution, site?, manganese, phosphorus, oxygen, crystal lattice, defect???, carbon, coat+, cover+, core, shell		
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 110416525 A (上海华谊集团公司) 2019年11月5日 (2019 - 11 - 05) 说明书第[0031]-[0113]段	1, 10-20, 25-33, 36-39, 41-46, 48-51, 75-86
Y	CN 110416525 A (上海华谊集团公司) 2019年11月5日 (2019 - 11 - 05) 说明书第[0031]-[0113]段	2-9, 21-24, 34-35, 40, 52-74
Y	CN 103682266 A (广州有色金属研究院) 2014年3月26日 (2014 - 03 - 26) 说明书第[0003]-[0019]段	52-74
Y	CN 104577115 A (青海时代新能源科技有限公司) 2015年4月29日 (2015 - 04 - 29) 说明书第[0028]-[0030]段	2-9, 34-35, 40
Y	CN 107256960 A (长沙小新新能源科技有限公司) 2017年10月17日 (2017 - 10 - 17) 说明书第[0007]-[0076]段	21-24, 62
X	CN 109244391 A (江苏元景锂粉工业有限公司) 2019年1月18日 (2019 - 01 - 18) 说明书第[0004]-[0078]段	1, 10-12, 83-86
☒ 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 “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1月4日		国际检索报告邮寄日期 2023年1月16日
ISA/CN的名称和邮寄地址 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 传真号 (86-10)62019451		受权官员 赵慧 电话号码 (86-10)53961203

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	US 2015372302 A1 (WILDCAT DISCOVERY TECHNOLOGIES INC. 等) 2015年12月24日 (2015 - 12 - 24) 说明书第[0028]-[0072]段	1, 83-86

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/126778

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	110416525	A	2019年11月5日	无	
CN	103682266	A	2014年3月26日	CN	103682266 B 2014年3月26日
CN	104577115	A	2015年4月29日	JP	2016127002 A 2016年7月11日
				US	2016190584 A1 2016年6月30日
				JP	6157563 B2 2017年7月5日
CN	107256960	A	2017年10月17日	无	
CN	109244391	A	2019年1月18日	CN	109244391 B 2021年6月22日
US	2015372302	A1	2015年12月24日	无	