(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2024 年 11 月 28 日 (28.11.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/239157 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/095341

(22) 国际申请日: 2023 年 5 月 19 日 (19.05.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人:秦鹏程(**QIN, Pengcheng**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 张乐(**ZHANG, Le**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 刘强(**LIU, Qiang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 孙宇(**SUN, Yu**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 李白清(**LI, Baiqing**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 金海族(**JIN, Haizu**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京维飞联创知识产权代理有限公司 (**BEIJING WEIFEI LIANCHUANG INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.**); 中国北京市海淀区北四环西路68号15层1515A室, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE SHEET, BATTERY, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 正极极片、电池及用电装置

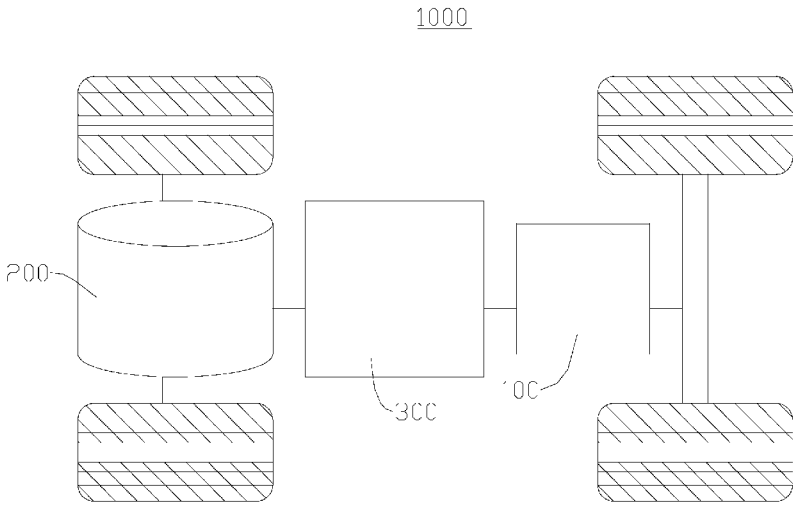


图 1

(57) **Abstract:** Embodiments of the present application relate to the field of batteries, and provide a positive electrode sheet, a battery, and an electric device. The positive electrode sheet comprises a current collector and an active material layer disposed on at least one side surface of the current collector. The active material layer comprises at least two sublayers. In a mixed active material layer, a positive electrode active material comprises a first positive electrode active material and a second positive electrode active material, a shrinkage ratio T2 of the second positive electrode active material is greater than a shrinkage ratio T1 of the first positive electrode active material, T2-T1≥0.3%, and the first positive electrode active material or the second positive electrode active material accounts for 55%-95% of the total mass of the positive electrode active material in the mixed active material layer. The positive electrode sheet can improve the dynamic performance of a battery.

WO 2024/239157 A1

[见续页]

CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明，要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本申请实施例提供一种正极极片、电池及用电装置，涉及电池领域。正极极片包括集流体和设置于集流体的至少一侧表面的活性材料层，活性材料层包括至少两层子层，混合活性材料层中，正极活性材料包括第一正极活性材料和第二正极活性材料，第二正极活性材料的收缩率T2大于第一正极活性材料的收缩率T1，且T2-T1≥0.3%，且第一正极活性材料或第二正极活性材料的占比为混合活性材料层中的正极活性材料总质量的55%～95%。该正极极片能够改善电池的动力学性能。

正极极片、电池及用电装置

技术领域

[0001] 本申请涉及电池领域，具体涉及一种正极极片、电池及用电装置。

背景技术

[0002] 节能减排是汽车产业可持续发展的关键，电动车辆由于其节能环保的优势成为汽车产业可持续发展的重要组成部分。对于电动车辆而言，电池技术又是关乎其发展的一项重要因素。

[0003] 基于两种正极活性材料混合制作的正极活性材料层，相对于单一活性材料的正极活性材料层，能量密度或者安全性能等有一定的优化改善。

发明内容

[0004] 本申请的发明人发现，收缩率差异较大的正极活性材料按照相近用量混合后，整个电池的动力学性能较差。本申请提供一种正极极片、电池及用电装置，能够改善电池的动力学性能。

[0005] 第一方面，本申请提供了一种正极极片，包括集流体和设置于所述集流体的至少一侧表面的活性材料层，所述活性材料层包括至少一层混合活性材料层；所述混合活性材料层中，正极活性材料包括第一正极活性材料和第二正极活性材料，所述第二正极活性材料的收缩率 T2 大于所述第一正极活性材料的收缩率 T1，且 T2-T1≥0.3%，第一正极活性材料或第二正极活性材料的占比为所述混合活性材料层中的正极活性材料总质量的 55%~95%。

[0006] 本申请实施例的技术方案中，其中的混合活性材料层主要含有两类不同的正极活性材料混用搭配：一类是小收缩率的正极活性材料（收缩率为 T1），另一类是大收缩率的正极活性材料（收缩率为 T2）。混合活性材料层的两类正极活性材料之间存在一定程度的收缩率差异，且大收缩率的正极活性材料或小收缩率的正极活性材料的质量占比较大，如此降低了收缩率差异较大且含量相近的材料混合在同一层中，导致的动力学性能较差的问题。

[0007] 在一些实施例中，混合活性材料层中，第一正极活性材料或第二正极活性材料的占比为正极活性材料总质量的 65%~80%。大收缩率的正极活性材料或小收缩率的正极活性材料的质量占比较大，降低了收缩率差异较大且含量相近的材料混合在同一层中导致的动力学性能较差的问题。

[0008] 在一些实施例中，T1 的取值范围为 0.3%-5.5%，T2 的取值范围为 1%-7%。通过对正极活性材料选择、配合，实现对两类正极活性材料的收缩率进行差异化调整。

[0009] 在一些实施例中，T1 的取值范围为 0.5%-4%，T2 的取值范围为 3%-6.5%。

[0010] 在一些实施例中，第二正极活性材料的平均粒径 R2 大于第一正极活性材料的平均粒径 R1，且 R2/R1≥2，可选地，100≥R2/R1≥5，可选地，100≥R2/R1≥10。将大收缩率、大平均粒径的第二正极活性材料和小收缩率、小平均粒径的第一正极活性材料混合，形成混合活性材料层有利于提升电池的能量密度，同时，相比于将粒径差异较大的活性材料按照相近用量同时放在同一层中进行混合，本实施例的方案能够进一步提高电池的动力学性能。

[0011] 在一些实施例中，所述活性材料层包括至少两层子层，其中至少一层所述子层为所述混合活性材料层。

[0012] 在一些实施例中，相邻设置的两层所述子层分别为第一混合活性材料层和第二混合活性材料层，所述第一混合活性材料层中的所述第一正极活性材料的收缩率为 T1，所述第二正极活性材料的收缩率为 T2，T2-T1≥0.3%，所述第二混合活性材料层中的正极活性材料包括第三正极活性材料和第四正极活性材料，所述第三正极活性材料的收缩率为 T1’，所述第四正极活性材料的收缩率为 T2’，T2’-T1’≥0.3%。活性材料层进行了分层，而且其中至少相邻的两层均为混合活性材料层，也是本申请可包含的实施方式，能够改善动力学性能较差的问题。

[0013] 在一些实施例中，T2 和 T1’的差值不大于 1%，和/或，T2’和 T1 的差值不大于 1%。若两层混合活性材料层的正极活性材料的收缩率差值太大，界面接触不好，影响动力学性能。

[0014] 在一些实施例中，第一混合活性材料层相比所述第二混合活性材料层更靠近所述集流体，所述 T2-T1 的值小于所述 T2’-T1’的值。

[0015] 在一些实施例中，相邻设置的两层子层中的一层为混合活性材料层，另一层为单活性材料层，单活性材料层的正极活性材料包括第一正极活性材料或第二正极活性材料。由于第一正极活性材料和第二正极活性材料的收缩率差异较大，将第一正极活性材料或第二正极活性材料单独设置，能够提高整个活性物质层的动力学性能。

[0016] 在一些实施例中，单活性材料层比混合活性材料层更靠近集流体。单活性材料层与集流体接触，减小因第一正极活性材料和第二正极活性材料的收缩率差异较大导致活性材料层和集流体接触不好的问题。

[0017] 在一些实施例中，单活性材料层的正极活性材料包括第一正极活性材料。本实施例为一种可替代方案，能够改善动力学性能较差的问题。

[0018] 在一些实施例中，混合活性材料层中含有线性导电剂；可选地，混合活性材料层中，长度≥1μm的线性导电剂的质量占比为0.2%~1%；可选地，线性导电剂包括碳纳米管、碳纤维和线状石墨烯中的至少一种。在混合活性材料层中加入一定比例的线性导电物质，分散在不同正极活性材料周围，降低充放电过程中两类正极活性材料因收缩率差异带来的相互分离而造成的导电网络恶化，起到连接导通作用，在不同类的正极活性材料的接触界面变化时，保持导电网络稳定。

[0019] 在一些实施例中，活性材料层包括至少两层子层，相邻的两层子层中，远离集流体一侧的子层的孔隙率≥30%，邻近集流体一侧的子层的孔隙率≥50%；

[0020] 可选地，远离集流体一侧的子层的孔隙率≥50%，邻近集流体一侧的子层的孔隙率≥60%。活性材料层中，远离集流体一侧的子层接触电解液充足，邻近集流体一侧的子层接触电解液量少，通过不同子层的孔隙率设置不同，能够使电解液在不同子层内均充分浸润。

[0021] 第二方面，本申请提供了一种电池，包括负极极片和第一方面提供的正极极片组成的电芯。

[0022] 第三方面，本申请提供了一种用电装置，包括根据第二方面提供的电池。

[0023] 上述说明仅是本申请技术方案的概述，为了能够更清楚了解本申请的技术手段，而可依照说明书的内容予以实施，并且为了让本申请的上述和其它目的、特征和优点能够更明显易懂，以下特举本申请的具体实施方式。

附图说明

[0024] 通过阅读对下文优选实施方式的详细描述，各种其他的优点和益处对于本领域普通技术人员将变得清楚明了。附图仅用于示出优选实施方式的目的，而并不认为是对本申请的限制。而且在全部附图中，用相同的附图标号表示相同的部件。在附图中：

[0025] 图1为本申请一些实施例的车辆的结构示意图；

[0026] 图2位本申请一些实施例的电池的分解结构示意图；

[0027] 图3为本申请一些实施例提供的电池单体的结构示意图；

[0028] 图4为本申请一些实施例的电池单体的分解结构示意图。

[0029] 图标：1000-车辆；100-电池；10-箱体；11-容纳空间；12-第一部分；13-第二部分；20-电池单体；21-外壳；211-开口；22-端盖组件；221-端盖；222-电极端子；23-电极组件；24-集流构件；25-绝缘保护件；200-控制器；300-马达。

具体实施方式

[0030] 下面将结合附图对本申请技术方案的实施例进行详细的描述。以下实施例仅用于更加清楚地说明本申请的技术方案，因此只作为示例，而不能以此来限制本申请的保护范围。

[0031] 除非另有定义，本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本申请的技术领域的技术人员通常理解的含义相同；本文中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的，不是旨在于限制本申请；本申请的说明书和权利要求书及上述附图说明中的术语“包括”和“具有”以及它们的任何变形，意图在于覆盖不排他的包含。

[0032] 在本申请实施例的描述中，技术术语“第一”“第二”等仅用于区别不同对象，而不能理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量、特定顺序或主次关系。在本申请实施例的描述中，“多个”的含义是两个以上，除非另有明确具体的限定。

[0033] 在本文中提及“实施例”意味着，结合实施例描述的特定特征、结构或特性可以包含在本申请的至少一个实施例中。在说明书中的各个位置出现该短语并不一定均是指相同的实施例，也不是与其它实施例互斥的独立的或备选的实施例。本领域技术人员显式地和隐式地理解的是，本文所描述的实施例可以与其它实施例相结合。

[0034] 在本申请实施例的描述中，术语“和/或”仅仅是一种描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如A和/或B，可以表示：单独存在A，同时存在A和B，单独存在B这三种情况。另外，本文中字符“/”，一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

[0035] 在本申请实施例的描述中，技术术语“厚度”、“上”、“下”、“前”、“后”“顶”、“底”、“内”、“外”等指示的方位或位置关系为基于附图所示的方位或位置关系，仅是为了便于描述本申请实施例和简化描述，而不是指示或暗示所指的装置或元件必须具有特定的方位、以特定的方位构造和操作，因此不能理解为对本申请实施例的限制。

[0036] 在本申请实施例的描述中，除非另有明确的规定和限定，技术术语“连接”、“固定”等术语应做广义理解，例如，可以是固定连接，也可以是可拆卸连接，或成一体；也可以是机械连接，也可以是电连接；可以是直接相连，也可以通过中间媒介间接相连，可以是两个元件内部的连通或两个元件的相互作用关系。对于本领域的普通技术人员而言，可以根据具体情况理解上述术语在本申请实施例中的具体含义。

[0037] 目前，从市场形势的发展来看，动力电池的应用越加广泛。动力电池不仅被应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，而且还被广泛应用于电动自行车、电动摩托车、电动汽车等电动交通工具，以及军事装备和航空航天等多个领域。随着动力电池应用领域的不断扩大，其市场的需求量也在不断地扩增。

[0038] 动力电池可以是锂离子电池，在锂离子电池充电过程中，锂离子从正极活性物质脱出，通过电解液进行传输，经过隔离膜，嵌入负极活性物质。目前，基于不同正极活性材料混合制作的正极活性材料层，相对于单一活性材料的正极活性材料层，能量密度或安全性能等方面有提升，但是，发明人发现收缩率差异较大的正极活性材料按照相近用量混合后，整个电池的动力学性能依旧较差。另外，基于磷酸锰铁锂和三元材料进行分层的正极极片，相对于单一活性物质的正极极片，动力学性能也有一定的优化改善，但这种分层的正极极片中单层的活性物质单一，无法发挥分层涂布的全部优势。并且，这种以材料种类为标准区分上下层，视角单一，限制了分层技术的应用范围。

[0039] 基于以上考虑，为了解决混合制作的活性材料层的性能提升受到限制的问题，设计了一种正极极片，通过对锂离子电池正极极片进行精细的结构化设计，提供明确的正极极片设计原则和设计依据，改善电池的动力学性能，提升电池的循环寿命。

[0040] 本申请实施例公开的电池单体可以但不限用于车辆、船舶或飞行器等用电装置中。

[0041] 本申请实施例提供一种使用电池作为电源的用电装置，用电装置可以为但不限于手机、平板、笔记本电脑、电动玩具、电动工具、电瓶车、电动汽车、轮船、航天器等等。其中，电动玩具可以包括固定式或移动式的电动玩具，例如，游戏机、电动汽车玩具、电动轮船玩具和电动飞机玩具等等，航天器可以包括飞机、火箭、航天飞机和宇宙飞船等等。

[0042] 以下实施例为了方便说明，以本申请一实施例的一种用电装置为车辆 1000 为例进行说明。

[0043] 请参照图 1，图 1 为本申请一些实施例提供的车辆 1000 的结构示意图。车辆 1000 的内部设置有电池 100，电池 100 可以设置在车辆 1000 的底部或头部或尾部。电池 100 可以用于车辆 1000 的供电，例如，电池 100 可以作为车辆 1000 的操作电源。

[0044] 车辆 1000 还可以包括控制器 200 和马达 300，控制器 200 用来控制电池 100 为马达 300 供电，例如，用于车辆 1000 的启动、导航和行驶时的工作用电需求。

[0045] 在本申请一些实施例中，电池 100 不仅仅可以作为车辆 1000 的操作电源，还可以作为车辆 1000 的驱动电源，代替或部分地代替燃油或天然气为车辆 1000 提供驱动动力。

[0046] 图 2 为本申请一些实施例提供的电池 100 的分解结构示意图。请参阅图 2，电池 100 包括箱体 10 和电池单体 20，电池单体 20 收容于箱体 10 内。

[0047] 箱体 10 用于为电池单体 20 提供容纳空间 11。在一些实施例中，箱体 10 可以包括第一部分 12 和第二部分 13，第一部分 12 与第二部分 13 相互盖合，以限定出用于容纳电池单体 20 的容纳空间 11。当然，第一部分 12 与第二部分 13 的连接处可通过密封件（图未示出）来实现密封，密封件可以是密封圈、密封胶等。

[0048] 第一部分 12 和第二部分 13 可以是多种形状，比如，长方体、圆柱体等。第一部分 12 可以是一侧开口以形成有容纳电池单体 20 的容纳腔的空心结构，第二部分 13 也可以是一侧开口以形成有容纳电池单体 20 的容纳腔的空心结构，第二部分 13 的开口侧盖合于第一部分 12 的开口侧，则形成具有容纳空间 11 的箱体 10。当然，如图 2 所示，也可以是第一部分 12 为一侧开口的空心结构，第二部分 13 为板状结构，第二部分 13 盖合于第一部分 12 的开口侧，则形成具有容纳空间 11 的箱体 10。

[0049] 在电池 100 中，电池单体 20 可以是一个、也可以是多个。若电池单体 20 为多个，多个电池单体 20 之间可串联或并联或混联，混联是指多个电池单体 20 中既有串联又有并联。多个电池单体 20 之间可直接串联或并联或混联在一起，再将多个电池单体 20 构成的整体容纳于箱体 10 内；当然，也可以是多个电池单体 20 先串联或并联或混联组成电池模块，多个电池模块再串联或并联或混联形成一个整体，并容纳于箱体 10 内。电池单体 20 可呈圆柱体、扁平体、长方体或其它形状等。图 2 示例性的示出了电池单体 20 呈方形的情况。

[0050] 在一些实施例中，电池 100 还可以包括汇流部件（图未示出），多个电池单体 20 之间可通过汇流部件实现电连接，以实现多个电池单体 20 的串联或并联或混联。

[0051] 图 3 为本申请一些实施例提供的电池单体 20 的结构示意图，图 4 为本申请一些实施例提供的电池单体 20 的爆炸图。请参阅图 3 和图 4，电池单体 20 可以包括外壳 21、端盖组件 22 和电极组件 23。外壳 21 具有开口 211，电极组件 23 容纳于外壳 21 内，端盖组件 22 用于封盖于开口 211。

[0052] 外壳 21 的形状可根据电极组件 23 的具体形状来确定。比如，若电极组件 23 为长方体结构，外壳 21 则可选用长方体结构。图 3 和图 4 示例性的示出了外壳 21 和电极组件 23 为方形的情况。

[0053] 外壳 21 的材质也可以是多种，比如，铜、铁、铝、不锈钢、铝合金等，本申请实施例对此不作特殊限制。

[0054] 端盖组件 22 包括端盖 221 和电极端子 222。端盖组件 22 用于封盖外壳 21 的开口 211，以形成一密闭的安装空间（图未示出），安装空间用于容纳电极组件 23。安装空间还用于容纳电解质，例如电解液。端盖组件 22 作为输出电极组件 23 的电能的部件，端盖组件 22 中的电极端子 222 用于与电极组件 23 电连接，即电极端子 222 与电极组件 23 的极耳电连接，比如，电极端子 222 与极耳通过集流构件 24 连接，以实现电极端子 222 与极耳的电连接。

[0055] 需要说明的，外壳 21 的开口 211 可以是一个，也可以是两个。若外壳 21 的开口 211 为一个，端盖组件 22 也可以为一个，端盖组件 22 中则可设置两个电极端子 222，两个电极端子 222 分别用于与电极组件 23 正极极耳和负极极耳电连接。若外壳 21 的开口 211 为两个，比如，两个开口 211 设置在外壳 21 相对的两侧，端盖组件 22 也可以为两个，两个端盖组件 22 分别盖合于外壳 21 的两个开口 211 处。在这种情况下，可以是一个端盖组件 22 中的电极端子 222 为正极电极端子，用于与电极组件 23 的正极极耳电连接；另一个端盖组件 22 中的电极端子 222 为负极电极端子，用于与电极组件 23 的负极片电连接。

[0056] 在一些实施例中，如图 4 所示，电池单体 20 还可以包括固定于电极组件 23 外周的绝缘保护件 25，绝缘保护件 25 用于绝缘隔离电极组件 23 与外壳 21。示例性的，绝缘保护件 25 为粘接于电极组件 23 的外周的胶带。在一些实施例中，电极组件 23 的数量为多个，绝缘保护件 25 围设于多个电极组件 23 的外周，并将多个电极组件 23 形成一个整体结构，以保持电极组件 23 结构稳定。

[0057] 根据本申请的一些实施例，正极极片包括集流体和设置于集流体的至少一侧表面的活性材料层，活性材料层包括至少一层混合活性材料层；混合活性材料层中，正极活性材料包括第一正极活性材料和第二正极活性材料，第二正极活性材料的收缩率 T2 大于第一正极活性材料的收缩率 T1，且 T2-T1≥0.3%，第一正极活性材料或第二正极活性材料的占比为混合活性材料层中的正极活性材料总质量的 55%~95%，相应地，第二正极活性材料或第一正极活性材料占比为正极活性材料总质量的 5%~45%。

[0058] 本申请中的收缩率（膨胀率）是指正极活性材料在充放电过程中的体积膨胀变化程度，正极活性材料收缩率测试方法为：将某种正极活性材料作为唯一正极活性材料形成新鲜极片，其中的活性材料层是将正极活性材料、粘结剂 PVDF、导电剂按照 97wt%:1.5wt%:1.5wt%的质量比混合形成。通过扫描电镜拍摄电池满充状态和满放状态下的活性材料层截面图片（沿垂直于集流体表面的方向，切割活性材料层，对断面做扫面电镜拍摄），计算正极材料在满充状态下的粒径为 L1 和满放状态下的粒径 L2，正极材料的收缩率为 L1-L2/L2。粒径 L1 或 L2 的计算方法为：取图片中的 20 个颗粒，测量 20 个颗粒的粒径，取平均值，即为粒径值。

[0059] 正极活性材料的收缩率是材料本身的属性，通过对正极活性材料的组成进行特定选择，能够获得具有特定收缩率的正极活性材料。

[0060] 本申请中的一些实施例中，集流体和活性材料层之间还可以设置其他层，比如粘接层。

[0061] 根据本申请的一些实施例，混合活性材料层中，第一正极活性材料或第二正极活性材料的占比为正极活性材料总质量的65%~80%，第二正极活性材料或第一正极活性材料的占比为正极活性材料总质量的20%~35%。作为示例性地，第二正极活性材料的占比可以为正极活性材料总质量的65%、70%、75%或80%，也可以为上述两个数值范围内的任意值；第一正极活性材料的占比可以为正极活性材料总质量的20%、25%、30%或35%，也可以为上述两个数值范围内的任意值。或者，第一正极活性材料的占比可以为正极活性材料总质量的65%、70%、75%或80%，也可以为上述两个数值范围内的任意值；第二正极活性材料的占比可以为正极活性材料总质量的20%、25%、30%或35%，也可以为上述两个数值范围内的任意值。

[0062] 根据本申请的一些实施例，T1的取值范围为0.3%-5.5%，T2的取值范围为1%-7%。

[0063] 根据本申请的一些实施例，T1的取值范围为0.5%-4%，T2的取值范围为3%-6.5%，可选地，T2-T1≥1%。

[0064] 示例性地，T1可以为0.3%、0.5%、1%、2%、3%、4%、4.5%或5.5%，或上述两个数值之间的任意值；T2可以为1%、2%、3%、4%、5%、6%、2.5%、6.5%或7%，或上述两个数值之间的任意值。

[0065] 第一正极活性材料可以是一种正极活性材料，也可以包含两种甚至更多种不同收缩率的正极活性材料，每种正极活性材料的收缩率均满足与第二正极活性材料的收缩率差值要求，第一正极活性材料中的正极活性材料之间的收缩率差值为0~0.5%，示例性地，第一正极活性材料之间的收缩率差异可以为0、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%或0.5%。

[0066] 同样地，第二正极活性材料可以是一种正极活性材料，也可以包含两种甚至更多种不同收缩率的正极活性材料，每种正极活性材料的收缩率满足与第二正极活性材料的收缩率差值要求，第二正极活性材料中的正极活性材料之间的收缩率差值为0~1%，示例性地，第二正极活性材料之间的收缩率差异可以为0、0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%或1%。

[0067] 作为一种实施方式，第一正极活性材料包含收缩率为T1a的正极活性材料和收缩率为T1b的正极活性材料，第二正极活性材料包含收缩率为T2a的正极活性材料和收缩率为T2b的正极活性材料，T2b≥T2a>T1b≥T1a，且T2a-T1b≥0.3%。T1b-T1a的差值为0~0.5%，T2b-T2a的差值为0~1%。可选地，第一正极活性材料为一种正极活性材料，T1a=T1b，该第一正极活性材料的收缩率可认为是唯一值，第二正极活性材料为一种正极活性材料，T2a=T2b，该第二正极活性材料的收缩率可认为是唯一值。

[0068] 根据本申请的一些实施例，混合活性材料层中，第一正极活性材料和第二正极活性材料的质量之和为正极活性材料总质量的90%~100%；可选地，第一正极活性材料和第二正极活性材料的质量之和为正极活性材料总质量的95%~100%；可选地，混合活性材料中，第一正极活性材料和第二正极活性材料的质量之和为正极活性材料总质量的98%~100%。示例性地，第一正极活性材料和第二正极活性材料的质量之和可以为正极活性材料总质量的90%、92%、95%、96%、97%、98%、99%或100%，也可以为上述两个数值范围内的任意值。

[0069] 混合活性材料层中，小收缩率的第一正极活性材料（T1）或大收缩率的第二正极活性材料（T2）的占比在55%以上，这两类正极活性材料的总占比达到90%以上，可以允许少量收缩率在T1~T2之间的正极活性材料存在。

[0070] 根据本申请的一些实施例，第二正极活性材料的平均粒径R2大于第一正极活性材料的平均粒径R1，且R2/R1≥2，可选为100≥R2/R1≥5，可选为100≥R2/R1≥10，R1可以为0.1μm~0.4μm之间的任意值，R2可以为1μm~20μm之间的任意值。

[0071] 根据本申请的一些实施例，活性材料层包括至少两层子层，其中至少一层子层为混合活性材料层。

[0072] 通过对锂离子电池正极极片进行结构化设计，得到分层优化的正极极片，不同收缩率的正极活性材料按照一定质量比例搭配，有利于极片动力学及寿命的提升。

[0073] 在本申请的一些实施例中，相邻设置的两层子层分别为第一混合活性材料层和第二混合活性材料层，第一混合活性材料层中的第一正极活性材料的收缩率为T1，第二正极活性材料的收缩率为T2，T2-T1≥0.3%，第二混合活性材料层中的正极活性材料包括第三正极活性材料和第四正极活性材料，第三正极活性材料的收缩率为T1’，第四正极活性材料的收缩率为T2’，T2’-T1’≥0.3%。

[0074] 本申请中的活性材料层为分层结构，指活性材料层包括具有明显分界线的两层子层或多层子层，分界线是指相邻两层子层的组成不同，在接触位置所形成的划分线，相邻的两层相接触的位置可能存在交叉，即形成过渡层。示例性地，两层子层具有不同的正极活性材料，比如相邻的两层子层中收缩率较大的第二正极活性材料是不同的物质，相邻的两层子层中收缩率较小的第一正极活性材料是不同的物质；或者，两层子层中正极活性材料的比例存在不同，比如相邻的两层子层中收缩率较大的第二正极活性材料的占比不同。

[0075] 分界线一侧的第一混合活性材料层包含在充放电过程中小收缩率的第一正极活性材料（T1）和大收缩率的第二正极活性材料（T2），T2-T1≥0.3%，且小收缩率的第一正极活性材料（T1）或大收缩率的第二正极活性材料（T2）质量占比较大，占比为第一混合活性材料层中的正极活性材料总质量的 55%~95%；分界线另一侧的第二混合活性材料层也包含在充放电过程中小收缩率的第三正极活性材料（T1’）和大收缩率的第四正极活性材料（T2’），T2’-T1’≥0.3%，且小收缩率的第三正极活性材料（T1’）或大收缩率的第四正极活性材料（T2’）质量占比较大，占比为第二混合活性材料层中的正极活性材料总质量的 55%~95%。

[0076] 对于两层混合活性材料层中的大收缩率的第二正极活性材料，可以是相同的物质，也可以是不同的物质，对于两层混合活性材料层中的小收缩率的第一正极活性物质，可以是相同的物质，也可以是不同的物质。

[0077] 可根据性能设计需求调整，充分发挥分层设计的优势。

[0078] 在本申请的一些实施例中，T2 和 T1’的差值不大于 1%，和/或，T2’和 T1 的差值不大于 1%。作为一种可替代方案，两层混合活性材料层的正极活性材料的收缩率差异较小。

[0079] 在本申请的一些实施例中，第一混合活性材料层相比第二混合活性材料层更靠近集流体，T2-T1 的值小于 T2’-T1’的值。可选地，同一侧的混合活性材料层的 T2 与 T1 的差值从邻近至远离集流体的方向逐渐增大。通过不同位置的混合活性材料层的 T2 与 T1 的差值设置成不同，充分发挥分层设计的优势。

[0080] 在本申请的一些实施例中，相邻设置的两层子层分别为混合活性材料层和单活性材料层，单活性材料层的正极活性材料包括第一正极活性材料或第二正极活性材料，且第一正极活性材料或第二正极活性材料的质量为正极活性材料总质量的 90%~100%。

[0081] 分界线一侧的混合活性材料层包含在充放电过程中小收缩率的第一正极活性材料（T1）和大收缩率的第二正极活性材料（T2），且小收缩率的第一正极活性材料（T1）或大收缩率的第二正极活性材料（T2）质量占比较大；分界线另一侧的单活性材料层的正极活性材料包含第一正极活性材料或第二正极活性材料（T1 或 T2），可根据性能设计需求调整，充分发挥分层设计的优势。

[0082] 在本申请的一些实施例中，单活性材料层中，第一正极活性材料或第二正极活性材料的质量为正极活性材料总质量的 95%~100%；可选地，第一正极活性材料或第二正极活性材料的质量为正极活性材料总质量的 98%~100%。示例性地，单活性材料层中的第一正极活性材料或第二正极活性材料的质量之和可以为正极活性材料总质量的 95%、96%、97%、98%、99%或 100%，也可以为上述两个数值范围内的任意值。

[0083] 在本申请的一些实施例中，单活性材料层比混合活性材料层更靠近集流体。

[0084] 在本申请的一些实施例中，单活性材料层的正极活性材料包括第一正极活性材料。

[0085] 在本申请的一些实施例中，集流体的两侧分别设置有活性材料层；可选地，集流体两侧的活性材料层关于集流体对称。所有的子层关于集流体对称设置，相对称的两层的子层的材质、厚度完全相同。

[0086] 在一些实施例中，正极活性材料选自于镍钴锰酸锂（NCM）、镍钴铝酸锂（NCA）、四元材料（NCMA）、磷酸铁锂（LFP）、磷酸锰铁锂（LMFP）、改性掺杂的磷酸锰铁锂、锂钴氧化物（LCO）、锂锰氧化物（LMO）、富锂正极材料（Li-rich cathode）和镍锰酸锂以及以上材料的掺杂或包覆材料中的至少一种。

[0087] 在本申请的一些实施例中，第一正极活性材料包括尖晶石结构正极材料或者橄榄石结构正极材料中的至少一种。

[0088] 第一正极活性材料包括尖晶石结构正极材料或者橄榄石结构正极材料中的至少一种，易于获得较小收缩率的正极活性材料层。

[0089] 在本申请一些实施方式中，第一正极活性材料包括 $Li_{1+x}Mn_{1-y}A_yP_{1-z}R_zO_4$，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 包括 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，R 包括 B、S、Si 和 N 中的一种或多种元素。

[0090] 化合物 $Li_{1+x}Mn_{1-y}A_yP_{1-z}R_zO_4$ 可以购买市售产品，也可以按照以下制备方法制得，化合物 $Li_{1+x}Mn_{1-y}A_yP_{1-z}R_zO_4$ 的制备方法可以包括以下步骤：

[0091] （1）将锰源、锰位掺杂的元素 A 源和酸在溶剂中溶解并搅拌，生成掺杂元素 A 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 A 的锰盐；

[0092] （2）将锂源、磷源和元素 R 源、溶剂和由步骤（1）获得的掺杂了元素 A 的锰盐加入反应容器中研磨并混合，得到浆料；

[0093] （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；

[0094] （4）将由步骤（3）获得的颗粒进行烧结，得到正极活性材料。

[0095] 在任意实施方式中，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。

[0096] 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。元素 R 源选自元素 R 的硫酸盐、硼酸盐、硝酸盐和硅酸盐中的至少一种。元素 A 源选自 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。

[0097] 进一步地，在本申请一些实施方式中，第一正极活性材料包括 $Li_aA_eMn_{1-f}B_fP_{1-g}C_gO_{4-n}D_n$；

[0098] 其中，A 包括 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素；

[0099] B 包括 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素；

[00100] C 包括 B、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；

[00101] D 包括 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素；

[00102] a 选自 0.9 至 1.1 的范围，e 选自 0.001 至 0.1 的范围，f 选自 0.001 至 0.5 的范围，g 选自 0.001 至 0.1 的范围，n 选自 0.001 至 0.1 的范围，并且第一正极活性材料为电中性的。

[00103] 需要说明的是，$Li_aA_xMn_{1-y}B_yP_{1-z}C_zO_{4-n}D_n$ 化合物实际为一种具体的 $LiMPO_4$ 材料，其制备方法可参考 $Li_{1+x}Mn_{1-y}A_yP_{1-z}R_zO_4$，在此不做限定。

[00104] 第二正极活性材料包括层状结构正极材料，易于获得较大收缩率的正极活性材料层。

[00105] 进一步地，在本申请一些实施方式中，第二正极活性材料包括三元材料镍钴锰酸锂、三元材料镍钴铝酸锂或者掺杂改性三元材料中的至少一种。

[00106] 进一步地，在本申请一些实施方式中，上述的掺杂改性三元材料的化学式包括 $LiNi_mCo_iMn_kA_{1-m-i-k}O_2$，其中 $0.5\leq m\leq 0.98$，$0.02\leq i\leq 0.18$，$0\leq k\leq 0.35$。

[00107] 在一些实施例中，混合活性材料层中含有线性导电剂（长径比大于 1）；可选地，混合活性材料层中，长度≥1μm 的线性导电剂的质量占比为 0.2%~1%；可选地，线性导电剂包括碳纳米管、碳纤维和线状石墨烯中的至少一种。混合活性材料层含有一定比例的线性导电物质维护导电网络的稳定。

[00108] 在一些实施例中，活性材料层包括至少两层子层，相邻的两层子层中，远离集流体一侧的子层的孔隙率≥30%，邻近集流体一侧的子层的孔隙率≥50%；可选地，远离集流体一侧的子层的孔隙率≥50%，邻近集流体一侧的子层的孔隙率≥60%。

[00109] 孔隙率是指活性材料层未经过充放电时，内部本身存在的孔隙体积占比，根据本申请的实施例，孔隙率可以通过气体置换法进行确定，具体的，根据本申请的实施例，可以参考 GB/T 24586-2009，通过下列步骤确定：将极片浸渍于碳酸二甲酯(DMC)中清洗并晾干，若为新鲜极片则无需清洗。将样品装入样品杯，记录样品数计算表观体积，将样品置于真密度测试仪，利用气体置换法测定真体积。极片孔隙率即为极片中的孔体积占极片总体积的百分比，计算公式：孔隙率＝(V-V0)/V×100％，其中 V0 为真体积，V 为表观体积；表观体积 V=S*H*A，S 为极片表面积，H 为极片厚度，A 为极片样品数。

[00110] 可选地，相邻的两层子层中，远离集流体一侧的子层的孔隙率可以为 30%、40%、50%、60%或 70%，邻近集流体一侧的子层的孔隙率可以为 50%、55%、60%、65%、70%或 75%。

[00111] 在一些实施例中，子层中正极活性材料的质量比例为 89.0%~98.0%。

[00112] 在一些实施方式中，正极极片的子层均通过包括上述符合设计原则的正极活性材料、导电剂和粘结剂的正极浆料制备得到，子层中正极活性物质占子层总质量的 89.0%~98.0%，导电剂占正极极片总质量的 0.4%~5.0%，粘结剂占正极极片总质量的 0.6%-7.0%。

[00113] 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。

[00114] 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。

[00115] 为满足实际生产需求，每层子层涂布面积 1540.25mm^2 的涂布重量最小为 50mg，一般为 50-200mg。

[00116] 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。

[00117] 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。

[00118] 根据本申请的一些实施例，本申请还提供了一种电池，包括负极极片、隔离膜和上述提供的正极极片组成的电芯。电池包括单体电池、电池模组、电池包中的任意一种形式。

[00119] [负极极片]

[00120] 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。

[00121] 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。

[00122] 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。

[00123] 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。但本申请并不限定于这些材料，还可以使用其他可被用作电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。

[00124] 在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括粘结剂。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（PMAA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的至少一种。

[00125] 在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括导电剂。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。

[00126] 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（如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

[00127] 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。

[00128] [隔离膜]

[00129] 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。

[00130] 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。

[00131] 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。

[00132] 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。

[00133] 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。

[00134] [电解质]

[00135] 电池单体还包括电解质，电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。电解质可以是液态的或凝胶态的。

[00136] 在一些实施方式中，电解质采用电解液。电解液包括电解质盐和溶剂。

[00137] 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。

[00138] 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。

[00139] 在一些实施方式中，电解液还可选地包括添加剂。例如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。

[00140] 根据本申请的一些实施例，本申请提供了一种用电装置，包括根据上述提供的电池单体或上述提供的电池。

[00141] 接下来参照下面的示例更详细地描述一个或多个实施例。当然，这些示例并不限制一个或多个实施例的范围。

[00142] 实验中所采用的正极活性材料中，第一材料均为 $LiMn_{1-y1-y2}Fe_{y1}Ti_{y2}P_{1-z}Si_zO_4$，其中，y1+y2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，且不同收缩率的材料组成略微不同；第二材料均为 $Li_{1.00}Ni_mCo_iMn_kO_2$，其中 $0.5\leq m\leq 0.98$，$0.02\leq i\leq 0.18$，$0\leq k\leq 0.35$，$m+i+k=1$，且不同收缩率的材料组成略微不同。

[00143] 下面列举了一些正极活性材料的制备方法及来源以更好地对本申请进行说明。

[00144] 【第一材料】

[00145] A、化合物 $LiMn_{0.22}Fe_{0.78}PO_4$ 的制备方法包括：

[00146] 步骤 S1：制备 Fe 掺杂的草酸锰

[00147] 将 252.9g 碳酸锰和 903.7g 碳酸亚铁加入混料机中充分混合 6h。然后将得到的混合物转入反应釜中，并加入 5L 去离子水和 1260.6g 二水合草酸，加热至 80℃，以 500rpm 的转速充分搅拌 6h，混合均匀，直至反应终止无气泡产生，得到 Fe 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，得到草酸锰铁颗粒。

[00148] 步骤 S2：制备 $LiMn_{0.22}Fe_{0.78}PO_4$

[00149] 取步骤 S1 中制备的草酸锰铁（以 $C_2O_4Mn_{0.22}Fe_{0.78}\cdot 2H_2O$ 计）1791.4g 以及 369.4g 碳酸锂和 1150.1g 磷酸二氢铵，将它们加入到 20L 去离子水中，充分搅拌，在 80℃下均匀混合反应 10h，得到浆料。将浆料转入喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，在 250℃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℃下将粉料在辊道窑中进行烧结 4h。

[00150] 碳包覆 $LiMn_{0.22}Fe_{0.78}PO_4$ 的制备方法包括：

[00151] 取步骤 S1 中制备的草酸锰铁（以 $C_2O_4Mn_{0.22}Fe_{0.78}\cdot 2H_2O$ 计）1791.4g 以及 369.4g 碳酸锂和 1150.1g 磷酸二氢铵，以及 0.005mol 蔗糖，将它们加入到 20L 去离子水中，充分搅拌，在 80℃下均匀混合反应 10h，得到浆料。将浆料转入喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，在 250℃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℃下将粉料在辊道窑中进行烧结 4h。

[00152] 其他未掺杂的磷酸锰铁锂材料的制备步骤与前述化合物 A 制备步骤相同，区别仅在于改变碳酸锰和碳酸亚铁的含量，使其满足对应化合物的化学式中的锰和铁的摩尔比即可。

[00153] 也可以直接通过市售购买。

[00154] B、化合物 $Li_{1.001}Mn_{0.999}Fe_{0.001}P_{0.999}Si_{0.001}O_4$ 的制备方法包括：

[00155] 步骤 S1：制备 Fe 掺杂的草酸锰

[00156] 将 1148.2g 碳酸锰和 1.2g 碳酸亚铁加入混料机中充分混合 6h。然后将得到的混合物转入反应釜中，并加入 5L 去离子水和 1260.6g 二水合草酸，加热至 80℃，以 500rpm 的转速充分搅拌 6h，混合均匀，直至反应终止无气泡产生，得到 Fe 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，得到草酸锰铁颗粒。

[00157] 步骤 S2：制备 $Li_{1.001}Mn_{0.999}Fe_{0.001}P_{0.999}Si_{0.001}O_4$

[00158] 取步骤 S1 中制备的草酸锰铁（以 $C_2O_4Mn_{0.999}Fe_{0.001}\cdot 2H_2O$ 计）1789.6g 以及 369.8g 碳酸锂、1148.9g 磷酸二氢铵和 0.8g 亚硅酸，将它们加入到 20L 去离子水中，充分搅拌，在 80℃下均匀混合反应 10h，得到浆料。将浆料转入喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，在 250℃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℃下将粉料在辊道窑中进行烧结 4h。

[00159] 掺杂其他元素（如 Ti）的磷酸锰铁锂材料的制备步骤与前述化合物 B 制备步骤相同，区别仅在于替换亚硅酸为对应元素的来源（如四氯化钛），并调整原料配比使其满足对应化合物的化学式中的摩尔比即可。

[00160] 也可以直接通过市售购买获得。

[00161] 【第二材料】

[00162] 层状结构正极材料通过市售购买获得。

[00163] 实施例 1

[00164] （1）制备正极极片

[00165] 将正极活性材料、粘结剂 PVDF、导电剂炭黑按照 97wt%:1.5wt%:1.5wt%的质量比混合，并分散于 N-甲基吡咯烷酮中，正极活性材料分为第一材料和第二材料，第一材料的平均粒径为 0.2μm，第二材料的平均粒径为 1μm，第一材料为 $Li_{1.00}Mn_{0.36}Fe_{0.64}PO_4$，其收缩率 T1 为 2.5%，第二材料为 $Li_{1.00}Ni_{0.59}Co_{0.14}Mn_{0.27}O_2$，其收缩率 T2 为 3%，第一材料和第二材料的质量比例为 35%:65%，制成正极活性物质浆料 A1。

[00166] 将正极活性物质浆料 A1 涂覆在铝箔两侧表面，涂覆重量为 200mg/1540.25mm^2，得到正极极片。

[00167] （2）制备锂离子二次电池

[00168] 锂离子二次电池用正极极片、负极极片、隔膜和电解液这几种主材和铝壳和顶盖等机械件构成，正极极片的压度为 2.35，厚度为 213μm；负极材料的负极活性材料、粘接剂、导电剂及其含量分别为：96.5%石墨+1.3%SBR+1.1CMC%+0.4%SP，压密为 1.65，厚度为 142μm；电解液的溶剂、电解液添加剂、锂盐及其含量分别为：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 $LiPF_6$ 均匀溶解在上述溶液中，得到电解液。该电解液中，$LiPF_6$ 的浓度为 1mol/L。具体是将正极极片、负极极片和隔膜形成裸电芯，裸电芯进行绝缘包覆后装入铝壳，焊接顶盖得到干电芯；将干电芯进行烘烤后注入电解液，进行化成和老化，得到硬壳电池。

[00169] 实施例 2

[00170] （1）制备正极极片

[00171] 将正极活性材料、粘结剂 PVDF、导电剂炭黑按照 97wt%:1.5wt%:1.5wt%的质量比混合，并分散于 N-甲基吡咯烷酮中，正极活性材料分为第一材料和第二材料，第一材料的平均粒径为 0.2μm，第二材料的平均粒径为 1μm，第一材料为 $Li_{1.00}Mn_{0.36}Fe_{0.64}PO_4$，其收缩率 T1 为 2.5%，第二材料为 $Li_{1.00}Ni_{0.59}Co_{0.14}Mn_{0.27}O_2$，其收缩率 T2 为 3%，第一材料和第二材料的质量比例为 35%:65%，制成正极活性物质浆料 A1。

[00172] 将正极活性材料、粘结剂 PVDF、导电剂炭黑按照 97wt%:1.5wt%:1.5wt%的质量比混合，并分散于 N-甲基吡咯烷酮中，正极活性材料分为第一材料和第二材料，第一材料的平均粒径为 0.2μm，第二材料的平均粒径为 1μm，第一材料为 $Li_{1.001}Mn_{0.999}Fe_{0.001}P_{0.999}Si_{0.001}O_4$，其收缩率 T1’为 3.2%，第二材料为 $Li_{1.00}Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}O_2$，其收缩率 T2’为 5%，第一材料和第二材料的质量比例为 35%:65%，制成正极活性物质浆料 A2。

[00173] 将正极活性物质浆料 A1 涂覆在铝箔两侧表面，涂覆重量为 100mg/1540.25mm^2，将正极活性物质浆料 A2 涂覆在上述已经涂有正极活性物质浆料 A1 的正极表面，涂覆重量为 100mg/1540.25mm^2，得到正极极片。

[00174] （2）制备锂离子二次电池

[00175] 锂离子二次电池用正极极片、负极极片、隔膜和电解液这几种主材和铝壳和顶盖等机械件构成，正极极片的压度为 2.35，厚度为 213μm；负极材料的负极活性材料、粘接剂、导电剂及其含量分别为：96.5%石墨+1.3%SBR+1.1CMC%+0.4%SP，压密为 1.65，厚度为 142μm；电解液的溶剂、电解液添加剂、锂盐及其含量分别为：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 $LiPF_6$ 均匀溶解在上述溶液中，得到电解液。该电解液中，$LiPF_6$ 的浓度为 1mol/L。具体是将正极极片、负极极片和隔膜形成裸电芯，裸电芯进行绝缘包覆后装入铝壳，焊接顶盖得到干电芯；将干电芯进行烘烤后注入电解液，进行化成和老化，得到硬壳电池。

[00176] 实施例 3

[00177] 除了步骤（1）中形成正极活性物质浆料 A1 的第一材料和第二材料的质量比例为 5%：95%，形成正极活性物质浆料 A2 的第一材料和第二材料的质量比例为 5%：95%，其他与实施例 2 相同。

[00178] 实施例 4

[00179] 除了步骤（1）中形成正极活性物质浆料 A1 的第一材料和第二材料的质量比例为 35%：65%，形成正极活性物质浆料 A2 的第一材料和第二材料的质量比例为 5%：95%，其他与实施例 2 相同。

[00180] 实施例 5

[00181] 除了步骤（1）中形成正极活性物质浆料 A2 的第一材料为 $Li_{1.00}Mn_{0.36}Fe_{0.64}PO_4$，其收缩率 T1’为 2.5%，第二材料为 $Li_{1.00}Ni_{0.59}Co_{0.14}Mn_{0.27}O_2$，其收缩率 T2’为 3%（第一材料和第二材料的选用与正极活性物质浆料 A1 中的材料相同），但第一材料和第二材料的质量比例为 20%：80%，其他与实施例 2 相同。

[00182] 实施例 6

[00183] 除了步骤（1）中形成正极活性物质浆料 A1 的第一材料为 $Li_{1.00}Mn_{0.36}Fe_{0.64}PO_4$，其收缩率 T1 为 2.5%，第二材料为 $Li_{1.00}Ni_{0.59}Co_{0.14}Mn_{0.27}O_2$，其收缩率 T2 为 3%，形成正极活性物质浆料 A2 的第一材料为 $Li_{1.00}Mn_{0.36}Fe_{0.64}PO_4$，其收缩率 T1’为 2.5%，第二材料为 $Li_{1.00}Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}O_2$，其收缩率 T2’为 5%，其他与实施例 2 相同。

[00184] 实施例 7

[00185] 除了步骤（1）中形成正极活性物质浆料 A1 的第一材料为 $Li_{1.00}Mn_{0.77}Fe_{0.20}Ti_{0.03}PO_4$，其收缩率 T1 为 4.5%，第二材料为 $Li_{1.00}Ni_{0.89}Co_{0.07}Mn_{0.04}O_2$，其收缩率 T2 为 6.5%，形成正极活性物质浆料 A2 的第一材料为 $Li_{1.00}Mn_{0.22}Fe_{0.78}PO_4$，其收缩率 T1’为 0.3%，第二材料为 $Li_{1.00}Ni_{0.89}Co_{0.07}Mn_{0.04}O_2$，其收缩率 T2’为 6.5%，其他与实施例 2 相同。

[00186] 实施例 8

[00187] 除了步骤（1）中，形成正极活性物质浆料 A2 的第一材料和第二处材料的质量比例为 65%：35%，其他与实施例 2 相同。

[00188] 实施例 9

[00189] 除了步骤（1）中将正极活性物质浆料 A2 涂覆在铝箔两侧表面，同时，将正极活性物质浆料 A1 涂覆在上述已经涂有正极活性物质浆料 A2 的正极表面，即本实施例中的 A1 为实施例 1 中的 A2，本实施例中的 A2 为实施例 1 中的 A2，得到正极极片，其他与实施例 2 相同。

[00190] 实施例 10

[00191] 除了步骤（1）中，将正极活性材料、粘结剂 PVDF、导电剂炭黑按照 97wt%:1.5wt%:1.5wt%的质量比混合，并分散于 N-甲基吡咯烷酮中，正极活性材料分为第一材料和第二材料，第一材料为 $Li_{1.00}Mn_{0.36}Fe_{0.64}PO_4$，其收缩率 T1*为 2.5%，第二材料为 $Li_{1.00}Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}O_2$，其收缩率 T2*为 5%，第一材料和第二材料的质量比例为 35%：65%，制成正极活性物质浆料 A3。

[00192] 将正极活性物质浆料 A1 涂覆在铝箔两侧表面，涂覆重量为 70mg/1540.25mm^2，将正极活性物质浆料 A2 涂覆在上述已经涂有正极活性物质浆料 A1 的正极表面，涂覆重量为

70mg/1540.25mm^2，将正极活性物质浆料 A3 涂覆在上述已经涂有正极活性物质浆料 A2 的正极表面，涂覆重量为 60mg/1540.25mm^2，得到正极极片。

[00193] 其他与实施例 2 相同。

[00194] 实施例 11

[00195] 除了步骤（1）中，形成正极活性物质浆料 A1 的第一材料为 $Li_{1.00}Mn_{0.36}Fe_{0.64}PO_4$，其收缩率 T1 为 2.5%，第二材料分为第二材料 a 和第二材料 b，第二材料 a 为 $Li_{1.00}Ni_{0.59}Co_{0.14}Mn_{0.27}O_2$，其收缩率 T2a 为 3%，第二材料 b 为 $Li_{1.00}Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}O_2$，其收缩率 T2b 为 5%，第一材料和第二材料的质量比例为 35%：（30%+35%）；

[00196] 形成正极活性物质浆料 A2 采用与上述正极活性物质浆料 A2 相同的材料，但第一材料和第二材料的质量比例为 40%：（40%+20%）。

[00197] 其他与实施例 2 相同。

[00198] 实施例 12

[00199] 除了步骤（1）中形成正极活性物质浆料 A2 的正极活性材料为形成正极活性物质浆料 A1 所采用的第一材料，其他与实施例 2 相同。

[00200] 实施例 13

[00201] 除了步骤（1）中形成正极活性物质浆料 A2 的正极活性材料为形成正极活性物质浆料 A1 所采用的第二材料，其他与实施例 2 相同。

[00202] 实施例 14

[00203] 除了步骤（1）中形成正极活性物质浆料 A1 的第一材料和第二材料的质量比例为 65%：35%，其他与实施例 1 相同。

[00204] 实施例 15

[00205] 除了步骤（1）中形成正极活性物质浆料 A1 的第一材料和第二材料的质量比例为 65%：35%，形成正极活性物质浆料 A2 的第一材料和第二材料的质量比例为 65%：35%，其他与实施例 2 相同。

[00206] 实施例 16

[00207] 除了步骤（1）中形成正极活性物质浆料 A1 的第一材料的平均粒径为 0.5μm，第二材料的平均粒径为 1μm，其他与实施例 1 相同。

[00208] 实施例 17

[00209] 除了步骤（1）中形成正极活性物质浆料 A1 的第一材料的平均粒径为 0.2μm，第二材料的平均粒径为 2μm，其他与实施例 1 相同。

[00210] 对比例 1

[00211] 除了步骤（1）中，形成正极活性物质浆料 A1 的第一材料和第二处材料的质量比例为 50%：50%，形成正极活性物质浆料 A2 的第一材料和第二处材料的质量比例为 50%：50%，其他与实施例 2 相同。

[00212] 对比例 2

[00213] 除了步骤（1）中，形成正极活性物质浆料 A1 的第一材料和第二处材料的质量比例为 50%：50%，其他与实施例 1 相同。

[00214] 为了证明膨胀率对电池性能的影响，实施例 1~15 和对比例 1~2 中所采用的所有第一材料的平均粒径均为 0.2μm，所有第二材料的平均粒径均为 1μm，将实施例 1~13 和对比例 1~2 所得的硬壳电池进行循环测试：

[00215] 在 25℃的恒温环境下，将全电池按照 1C 充电至 4.3V，然后在 4.3V 下恒压充电至电流小于等于 0.05mA。静置 5min，然后按照 1C 放电至 2.5V，记录此时的放电容量为 D0，阻抗为 X0。重复前述充放电循环 500 圈，记录最后一次的放电容量为 D1，阻抗为 X1，计算容量保持率为 D1/D0×100%，阻抗增长率为（D1-D0）/D0×100%。

[00216] 检测得到的电池的性能如表 1 所示：

[00217] 表 1 电池的性能

	分层	第一材料	第二材料	第一材料和第二材料的收缩率差异	第一材料和第二材料的质量比例	容量保持率（循环 500 圈）/%	阻抗增长(循环 500 圈)/%
实施例 1	A1	T1=2.5%	T2=3%	T2-T1=0.5%	35%：65%	96%	7%

实施例 2	A1	T1=2.5%	T2=3%	T2-T1=0.5%	35%：65%	95%	9%
	A2	T1'=3.2%	T2'=5%	T2'-T1'=1.8%	35%：65%		
实施例 3	A1	T1=2.5%	T2=3%	T2-T1=0.5%	5%：95%	90%	20%
	A2	T1'=3.2%	T2'=5%	T2'-T1'=1.8%	5%：95%		
实施例 4	A1	T1=2.5%	T2=3%	T2-T1=0.5%	35%：65%	91%	14%
	A2	T1'=3.2%	T2'=5%	T2'-T1'=1.8%	5%：95%		
实施例 5	A1	T1=2.5%	T2=3%	T2-T1=0.5%	35%：65%	90%	15%
	A2	T1'=2.5%	T2'=3%	T2'-T1'=0.5%	20%：80%		
实施例 6	A1	T1=2.5%	T2=3%	T2-T1=0.5%	35%：65%	90%	12%
	A2	T1'=2.5%	T2'=5%	T2'-T1'=2.5%	35%：65%		
实施例 7	A1	T1=4.5%	T2=6.5%	T2-T1=2%	35%：65%	91%	11%
	A2	T1'=0.3%	T2'=6.5%	T2'-T1'=6.2%	35%：65%		
实施例 8	A1	T1=2.5%	T2=3%	T2-T1=0.5%	35%：65%	88%	20%
	A2	T1'=3.2%	T2'=5%	T2'-T1'=1.8%	50%：50%		
实施例 9	A1	T1=3.2%	T2=5%	T2-T1=1.8%	35%：65%	90%	12%
	A2	T1'=2.5%	T2'=3%	T2'-T1'=0.5%	35%：65%		
实施例 10	A1	T1=2.5%	T2=3%	T2-T1=0.5%	35%：65%	89%	17%
	A2	T1'=3.2%	T2'=5%	T2'-T1'=1.8%	35%：65%		
	A3	T1*=2.5%	T2*=5%	T2*-T1*=2.5%	35%：65%		
实施例 11	A1	T1=2.5%	T2a=3%，T2b=5%	T2a-T1=0.5%	35%：（30%+35%）	87%	20%
	A2	T1'=2.5%	T2a'=3%，T2b'=5%	T2a'-T1'=0.5%	40%：（40%：+20%）		
实施例 12	A1	T1=2.5%	T2=3%	T2-T1=0.5%	35%：65%	88%	12%
	A2	T1=2.5%	-	-	100%		
实施例 13	A1	T1=2.5%	T2=3%	T2-T1=0.5%	35%：65%	88%	12%
	A2	-	T2=3%	-	100%		
实施例 14	A1	T1=2.5%	T2=3%	T2-T1=0.5%	65%：35%	94%	6%
实施例 15	A1	T1=2.5%	T2=3%	T2-T1=0.5%	65%：35%	94%	8%
	A2	T1'=3.2%	T2'=5%	T2'-T1'=1.8%	65%：35%		
对比例 1	A1	T1=2.5%	T2=3%	T2-T1=0.5%	50%：50%	82%	27%
	A2	T1'=3.2%	T2'=5%	T2'-T1'=1.8%	50%：50%		
对比例 2	A1	T1=2.5%	T2=3%	T2-T1=0.5%	50%：50%	84%	23%

[00218] 结合表 1 的结果可知：

[00219] 与对比例 1~2 相比，实施例 1~15 的正极极片的活性材料层至少含有一层大收缩率、小收缩率的正极活性材料按照大收缩率材料或小收缩率材料大质量占比形成的混合正极材料层，能够有效改善电池的动力学性能，在电池多次循环使用后，提高电池的容量保持率和降低电池的阻抗增长，即改善电池的动力学性能。

[00220] 与对比例 2 相比，实施例 1 的正极极片活性材料层为一层大收缩率、小收缩率的正极活性材料按照高低质量比例形成的混合正极材料层，能够显著改善电池的动力学性能。实施例 14 的活性材料层为一层小收缩率、大收缩率的正极活性材料按照高低质量比例形成的混合正极材料层，也能够改善电池的动力学性能。

[00221] 与对比例 1 的正极极片中活性材料层为分层的结构相比，实施例 8 的正极极片有一层满足大收缩率、小收缩率的正极活性材料的收缩率差值要求，且大收缩率的正极活性材料大占比，能够改善电池的动力学性能，实施例 2 的正极极片两层均满足大收缩率、小收缩率的正极活性材料的收

缩率差值要求，且大收缩率的正极活性材料大占比，能够明显改善电池的动力学性能。实施例 15 的正极极片的活性材料层分层设置，且每层均为小收缩率、大收缩率的正极活性材料按照高低质量比例形成的混合正极材料层，也能够改善电池动力学性能。

[00222] 与对比例 1 相比，实施例 2~5 的正极极片中设置有两层混合正极材料层，混合正极材料层的正极活性材料中大收缩率的正极活性材料的质量占比为 55%~95%，可选为 65%~80%时，能够在电池多次循环使用后，提高电池的容量保持率和降低电池的阻抗增长。

[00223] 与实施例 9 相比，实施例 2 的正极极片中邻近集流体一侧的混合活性材料层中大收缩率、小收缩率的正极活性材料的收缩率差值比远离集流体一侧的收缩率差值更小，能够提高电池的容量保持率和降低电池的阻抗增长。

[00224] 与对比例 1 相比，实施例 10 的正极极片采用多层混合正极材料层，实施例 11 的正极极片的每层混合正极材料层采用多种正极活性材料，且大收缩率的正极活性材料大占比，均能够提高电池的容量保持率和降低电池的阻抗增长。

[00225] 与对比例 1 相比，实施例 12~13 的正极极片设置相邻的混合活性材料层和仅有一类正极活性材料的单活性材料层，单活性材料层的正极活性材料为混合活性材料层中的一类正极活性材料，能够在电池多次循环使用后，提高电池的容量保持率和降低电池的阻抗增长，即改善电池的动力学性能。

[00226] 实施例 1 和实施例 16~17、对比例 2 中所采用的所有第一材料相同，收缩率为 2.5%，所有第二材料相同，收缩率为 3%，区别在于第一材料的平均粒径 R1 和第二材料的平均粒径 R2 不完全相同，或者第一材料和第二材料的质量比例不同。采用上述相同的方法对实施例 16~17 所得的硬壳电池进行循环测试，检测得到的电池的性能如表 2 所示：

[00227] 表 2 电池的性能

	分层	第一材料	第二材料	第一材料和第二材料的平均粒径差异	第一材料和第二材料的质量比例	容量保持率（循环 500 圈）/%	阻抗增长(循环 500 圈)/%
实施例 1	A1	R1=0.2μm	R2=1μm	R2/R1=5	35%：65%	96%	7%
实施例 16	A1	R1=0.5μm	R2=1μm	R2/R1=2	35%：65%	97%	8%
实施例 17	A1	R1=0.2μm	R2=2μm	R2/R1=10	35%：65%	92%	12%
对比例 2	A1	R1=0.2μm	R2=1μm	R2/R1=5	50%：50%	84%	23%

[00228] 结合表 2 的结果可知：

[00229] 混合活性层中的正极活性材料采用大收缩率的第二材料、小收缩率的第一材料选用，且第二材料的平均粒径（R2）和第一材料的平均粒径（R1）按照 R2/R1≥2 混合，可选 R2/R1≥5，可选 R2/R1≥10，能够在电池多次循环使用后，提高电池的容量保持率和降低电池的阻抗增长，即改善电池的动力学性能。

[00230] 以上所描述的实施例是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。本申请的实施例的详细描述并非旨在限制要求保护的本申请的范围，而是仅仅表示本申请的选定实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

权 利 要 求 书

1. 一种正极极片，其特征在于，包括集流体和设置于所述集流体的至少一侧表面的活性材料层，所述活性材料层包括至少一层混合活性材料层；所述混合活性材料层中，正极活性材料包括第一正极活性材料和第二正极活性材料，所述第二正极活性材料的收缩率 T2 大于所述第一正极活性材料的收缩率 T1，且 T2-T1≥0.3%，所述第一正极活性材料或所述第二正极活性材料的占比为所述混合活性材料层中的正极活性材料总质量的 55%~95%。

2. 根据权利要求 1 所述的正极极片，其特征在于，所述混合活性材料层中，所述第一正极活性材料或所述第二正极活性材料的占比为所述正极活性材料总质量的 65%~80%。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的正极极片，其特征在于，所述 T1 的取值范围为 0.3%-5.5%，所述 T2 的取值范围为 1%-7%。

4. 根据权利要求 1~3 任一项所述的正极极片，其特征在于，所述 T1 的取值范围为 0.5%-4%，所述 T2 的取值范围为 3%-6.5%。

5. 根据权利要求 1~4 任一项所述的正极极片，其特征在于，所述第二正极活性材料的平均粒径 R2 大于所述第一正极活性材料的平均粒径 R1，且 R2/R1≥2，可选地，100≥R2/R1≥5，可选地，100≥R2/R1≥10。

6. 根据权利要求 1~5 任一项所述的正极极片，其特征在于，所述活性材料层包括至少两层子层，其中至少一层所述子层为所述混合活性材料层。

7. 根据权利要求 6 所述的正极极片，其特征在于，相邻设置的两层所述子层分别为第一混合活性材料层和第二混合活性材料层，所述第一混合活性材料层中的所述第一正极活性材料的收缩率为 T1，所述第二正极活性材料的收缩率为 T2，T2-T1≥0.3%，所述第二混合活性材料层中的正极活性材料包括第三正极活性材料和第四正极活性材料，所述第三正极活性材料的收缩率为 T1’，所述第四正极活性材料的收缩率为 T2’，T2’-T1’≥0.3%。

8. 根据权利要求 7 所述的正极极片，其特征在于，T2 和 T1’的差值不大于 1%，和/或，T2’和 T1 的差值不大于 1%。

9. 根据权利要求 7 所述的正极极片，其特征在于，所述第一混合活性材料层相比所述第二混合活性材料层更靠近所述集流体，所述 T2-T1 的值小于所述 T2’-T1’的值。

10. 根据权利要求 6 所述的正极极片，其特征在于，相邻设置的两层所述子层中的一层为所述混合活性材料层，另一层为单活性材料层，所述单活性材料层的正极活性材料包括所述第一正极活性材料或所述第二正极活性材料。

11. 根据权利要求 10 所述的正极极片，其特征在于，所述单活性材料层比所述混合活性材料层更靠近所述集流体。

12. 根据权利要求 10 所述的正极极片，其特征在于，所述单活性材料层的正极活性材料包括所述第一正极活性材料。

13. 根据权利要求 6 所述的正极极片，其特征在于，所述混合活性材料层中含有线性导电剂；可选地，所述混合活性材料层中，长度≥1μm 的所述线性导电剂的质量占比为 0.2%~1%；可选地，所述线性导电剂包括碳纳米管、碳纤维和线状石墨烯中的至少一种。

14. 根据权利要求 6 所述的正极极片，其特征在于，相邻的两层所述子层中，远离所述集流体一侧的所述子层的孔隙率≥30%，邻近所述集流体一侧的所述子层的孔隙率≥50%；

可选地，远离所述集流体一侧的所述子层的孔隙率≥50%，邻近所述集流体一侧的所述子层的孔隙率≥60%。

15. 一种电池，其特征在于，包括如权利要求 1~14 任一项所述的正极极片组成的电芯。

16. 一种用电装置，其特征在于，包括根据权利要求 15 所述的电池。

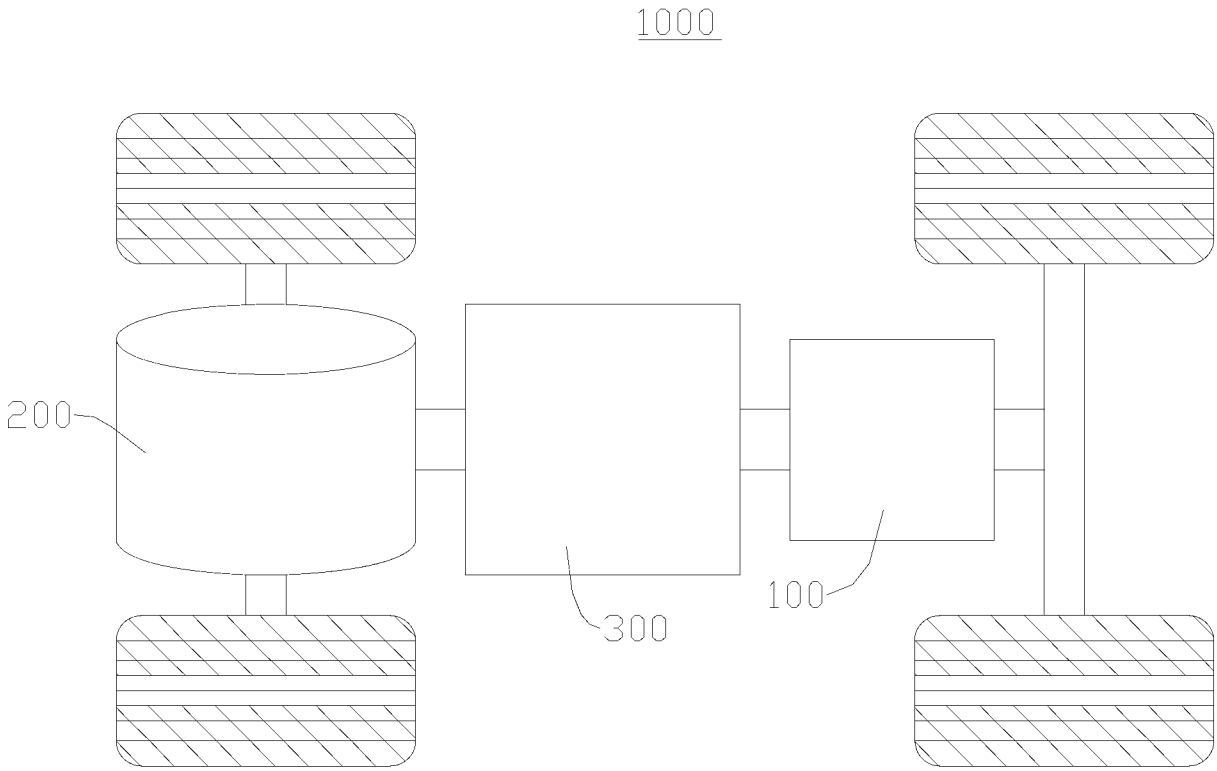


图 1

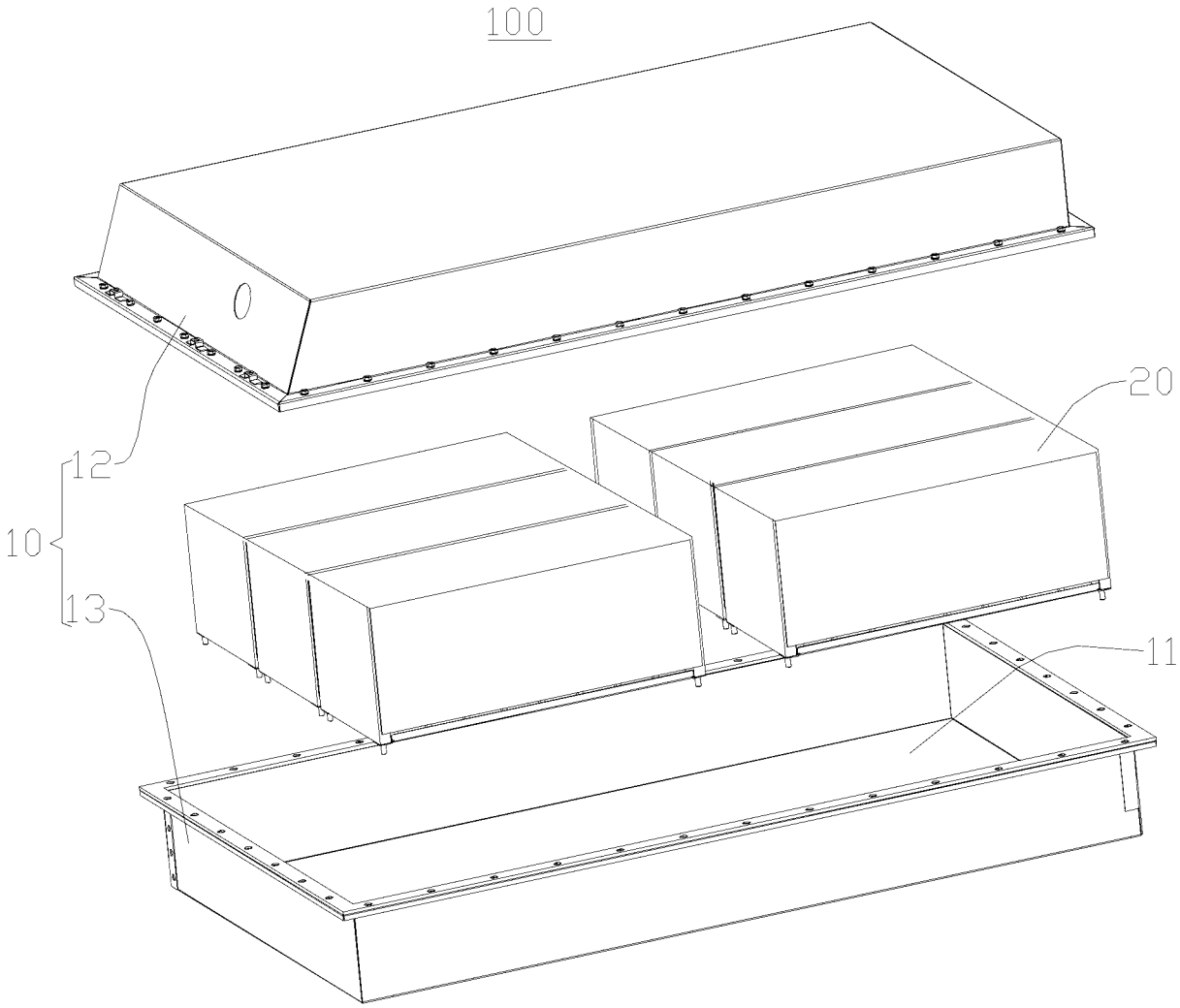


图 2

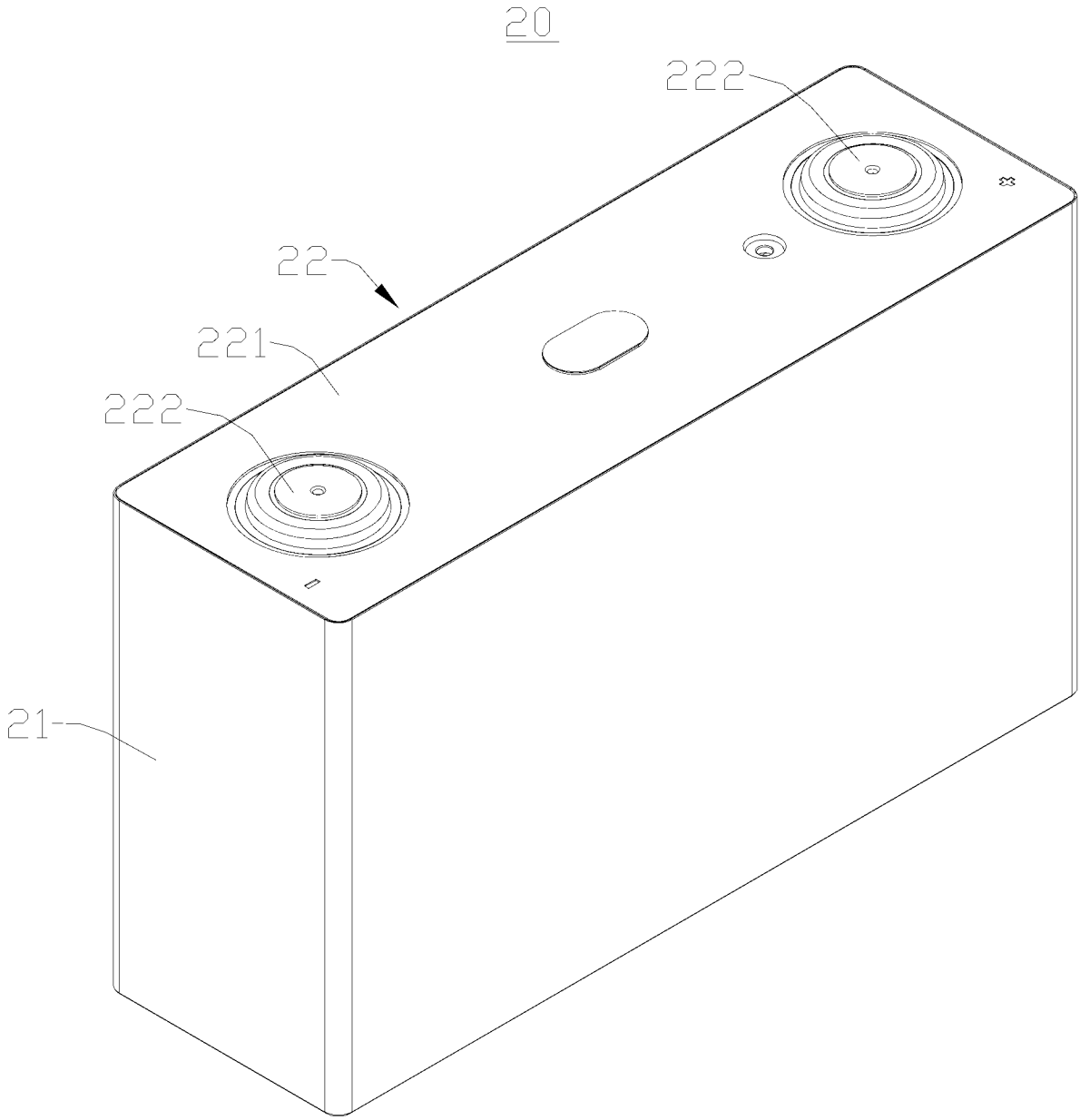


图 3

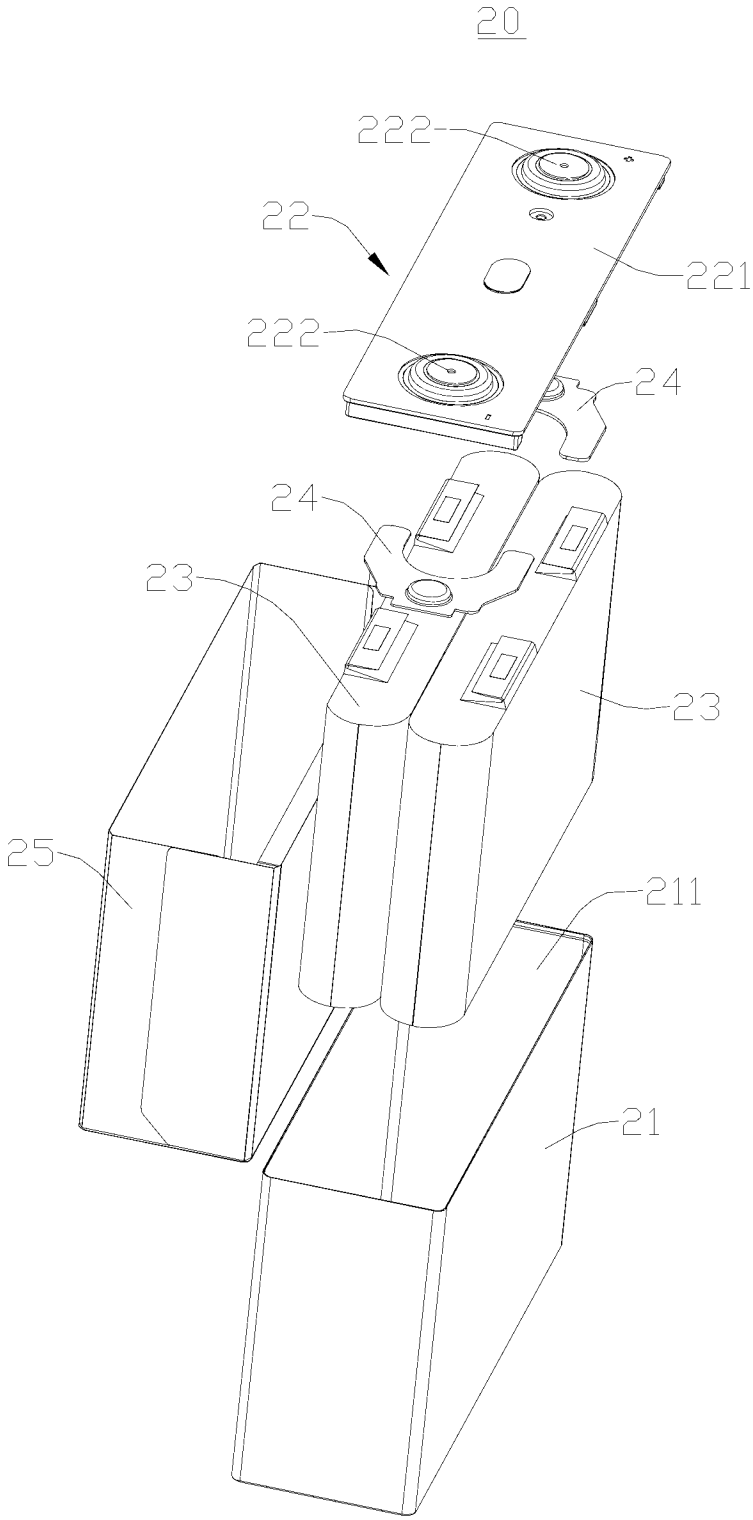


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/095341

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/131(2010.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M10/0525(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)

IPC: H01M

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

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

CNTXT; ENTXT; ENTXTC; DWPI; CNKI: 正极, 阴极, 活性物质, 第二, 收缩, 膨胀, 晶格, positive, cathode, active material, second, contraction, expansion, lattice

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 116053469 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 02 May 2023 (2023-05-02) description, paragraphs 4-137	1-16
X	CN 111446488 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 July 2020 (2020-07-24) description, paragraphs 5-121	1-16
X	CN 115863620 A (BYD CO., LTD.) 28 March 2023 (2023-03-28) description, paragraphs 3-50	1-16
A	CN 114335505 A (PRIME PLANET ENERGY & SOLUTIONS, INC.) 12 April 2022 (2022-04-12) entire document	1-16
A	JP 2008198596 A (HITACHI MAXELL, LTD.) 28 August 2008 (2008-08-28) entire document	1-16
A	KR 20130050473 A (LG CHEMICAL LTD.) 16 May 2013 (2013-05-16) entire document	1-16

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☑ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"D" document cited by the applicant in the international application
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
30 January 2024	**31 January 2024**

Name and mailing address of the ISA/CN	Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/095341

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 116053469 A	02 May 2023	CN 116053469 B	25 August 2023
CN 111446488 A	24 July 2020	None	
CN 115863620 A	28 March 2023	WO 2023046066 A1	30 March 2023
CN 114335505 A	12 April 2022	JP 2022063677 A	22 April 2022
		JP 7213215 B2	26 January 2023
		US 2022115648 A1	14 April 2022
JP 2008198596 A	28 August 2008	JP 5156406 B2	06 March 2013
KR 20130050473 A	16 May 2013	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/095341

A. 主题的分类

H01M4/131(2010.01)i；H01M4/58(2010.01)i；H01M10/0525(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)

IPC: H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNTXT; ENTXT; ENTXTC; DWPI; CNKI:正极，阴极，活性物质，第二，收缩，膨胀，晶格，positive, cathode, active material, second, contraction, expansion, lattice

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 116053469 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2023年5月2日 (2023 - 05 - 02) 说明书第4-137段	1-16
X	CN 111446488 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年7月24日 (2020 - 07 - 24) 说明书第5-121段	1-16
X	CN 115863620 A (比亚迪股份有限公司) 2023年3月28日 (2023 - 03 - 28) 说明书第3-50段	1-16
A	CN 114335505 A (泰星能源解决方案有限公司) 2022年4月12日 (2022 - 04 - 12) 全文	1-16
A	JP 2008198596 A (HITACHI MAXELL) 2008年8月28日 (2008 - 08 - 28) 全文	1-16
A	KR 20130050473 A (LG CHEMICAL LTD) 2013年5月16日 (2013 - 05 - 16) 全文	1-16

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2024年1月30日	2024年1月31日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	受权官员 伍俊霞 电话号码 (+86) 62412324

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/095341

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	116053469	A	2023年5月2日	CN	116053469	B	2023年8月25日
CN	111446488	A	2020年7月24日		无		
CN	115863620	A	2023年3月28日	WO	2023046066	A1	2023年3月30日
CN	114335505	A	2022年4月12日	JP	2022063677	A	2022年4月22日
				JP	7213215	B2	2023年1月26日
				US	2022115648	A1	2022年4月14日
JP	2008198596	A	2008年8月28日	JP	5156406	B2	2013年3月6日
KR	20130050473	A	2013年5月16日		无		