

(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9月28日 (28.09.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/179788 A1

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

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/083886

(22) 国际申请日: 2023年3月24日 (24.03.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202210306398.6 2022年3月25日 (25.03.2022) CN

(71) 申请人: 湖北亿纬动力有限公司(EVE POWER CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖北省荆门市荆门市高新区掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000 (CN)。

(72) 发明人: 李咏军(LI, Yongjun); 中国湖北省荆门市荆门市高新区掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000

(CN)。 赵璐涵(ZHAO, Luhan); 中国湖北省荆门市荆门市高新区掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000 (CN)。 赵平(ZHAO, Ping); 中国湖北省荆门市荆门市高新区掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000 (CN)。 石忠洋(SHI, Zhongyang); 中国湖北省荆门市荆门市高新区掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000 (CN)。 温圣耀(WEN, Shengyao); 中国湖北省荆门市荆门市高新区掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000 (CN)。 刘范芬(LIU, Fanfen); 中国湖北省荆门市荆门市高新区掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000 (CN)。 张伟康(ZHANG, Weikang); 中国湖北省荆门市荆门市高新区掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000 (CN)。 苑丁丁(YUAN, Dingding); 中国湖北省荆门市荆门市高新区掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000 (CN)。 吕正中(LV,

(54) Title: COMPOSITE POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种复合正极材料及其制备方法与应用

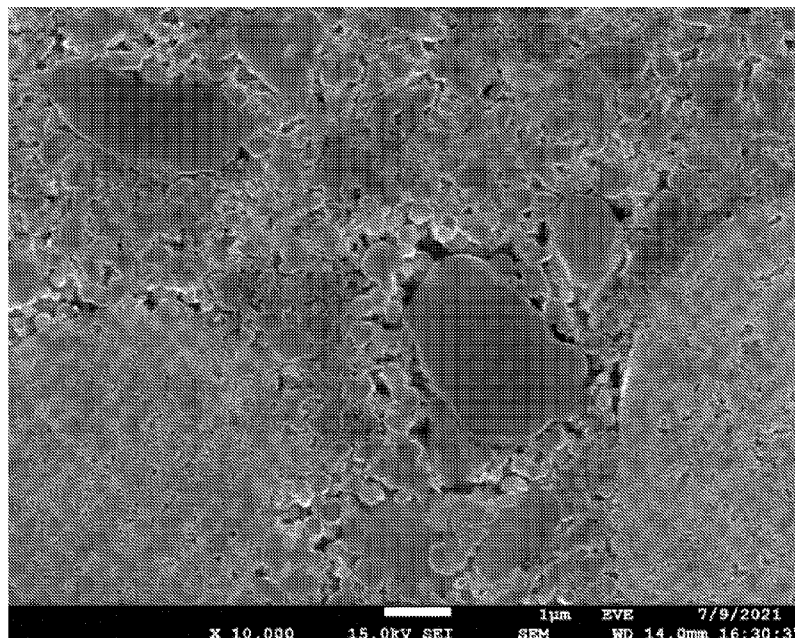


图 1

(57) Abstract: The present application provides a composite positive electrode material, and a preparation method therefor and a use thereof. The composite positive electrode material comprises a LMFP and a LFP; the particle size range of primary particles of the LMFP is selected as 20-200 nm; the particle size range of primary particles of the LFP is selected as a combination of at least two ranges from 200-350 nm, 150-500 nm, 100-1000 nm or 350-1000 nm; the particle size of the primary particles of the LFP is greater than that of the LMFP.

[见续页]



WO 2023/179788 A1

Zhengzhong; 中国湖北省荆门市荆门高新区掇刀区荆南大道68号, Hubei 448000 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司等 (**SCIHEAD IP LAW FIRM et al.**); 中国广东省广州市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

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

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本申请提供了一种复合正极材料及其制备方法与应用, 所述复合正极材料包括LMFP和LFP; 所述LMFP的一次颗粒粒径范围选自20-200nm; 所述LFP的一次颗粒粒径范围选自200-350nm, 150-500nm, 100-1000nm或350-1000nm中至少两个范围的组合; 所述LFP的一次颗粒粒径大于LMFP的一次颗粒粒径。

发明名称：一种复合正极材料及其制备方法与应用

[0001] 本申请要求在2022年3月25日提交中国专利局、申请号为202210306398.6的中国专利申请的优先权，以上申请的全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

[0002] 本申请属于锂离子电池领域，涉及一种正极材料，尤其涉及一种复合正极材料及其制备方法与应用。

背景技术

[0003] 作为汽车动力来源，锂离子电池相比于传统化石燃料最大的短板就是其较低的能量密度，导致了新能源汽车市场上的“里程焦虑”，因此对于新能源乘用车而言，能量密度是其对锂离子动力电池的关键指标。为了追求单体电芯更高的能量密度，新能源乘用车首要采用能量密度更高的三元（NCM）锂离子电池，但近年来新能源汽车安全性问题凸显，磷酸铁锂（LFP）电池也作为新能源汽车的选择。

[0004] LFP材料理论克容量为170mAh/g，工作电压平台为3.22V，目前商业化LFP材料克容量能达到160mAh/g，已经接近理论极限，因此提升LFP电池能量密度的方向主要为提高材料的压实密度。但是，当前使用LFP材料的最高压实密度均低于2.65g/cm³，使单体电芯能量密度难以突破190Wh/kg。三元材料相比LFP具有更高能量密度，其主要一个原因是其具有更高的工作电压3.8V，因此，提高材料的工作电压能有效地提高LFP电池的能量密度。

[0005] 磷酸锰铁锂（LMFP）材料理论克容量与LFP相同，但它相对于Li⁺/Li的电极电势为4.1V，在相同的容量下，LMFP比LFP能量密度高15%，电芯能量密度能够突破200Wh/kg。另外，磷酸锰铁锂不含贵金属元素，原料成本低，环境友好，相比三元材料优势明显，是作为高能量密度电池的一种技术方向。

[0006] 现有技术公开了改善三元电池安全性能的方法，包括如下步骤，1) 将常见的正极材料与三元正极材料以及磷酸铁锂或磷酸锰铁锂混合，得到正极材料；2) 将正极材料按照常规的锂离子电池正极极片制造工艺制备成三元电池的正极；3

）将石墨和钛酸锂材料混合后按照常规的锂离子电池负极极片制造工艺制备成三元电池的负极；4）按常规的锂离子电池组装工艺、化成工艺制备成三元电池。其中，LMFP只是作为改善NCM电池安全性能的一种添加剂，即，在NCM材料中掺混LMFP材料进行使用，本质上正极活性物质还是以NCM材料为主，忽视了LMFP作为一种正极活性材料的潜力。

[0007] 基于以上研究，需要提供一种复合正极材料，所述复合正极材料包括LMFP，相比于常规的LFP正极材料，其具有更高的放电平台电压，极大的提升了电池的能量密度；相比于常规的NCM正极材料，其具有更好的安全稳定性能。

发明内容

[0008] 本申请的目的在于提供一种复合正极材料及其制备方法与应用，所述复合正极材料采用LMFP与多种粒径范围内的LFP材料搭配，做到工作电压可调控，从而提升电池的能量密度及安全性能。

[0009] 为达到此申请目的，本申请采用以下技术方案：

[0010] 第一方面，本申请提供了一种复合正极材料，所述复合正极材料包括LMFP和LFP；

[0011] 所述LMFP的一次颗粒粒径范围选自20-200nm；

[0012] 所述LFP的一次颗粒粒径范围选自100-200nm，200-350nm，350-500nm，500-1000nm 中至少两个范围的组合；

[0013] 所述LFP的一次颗粒粒径大于LMFP的一次颗粒粒径。

[0014] 本申请所述复合正极材料中，小颗粒的LMFP间隙中均匀填充大颗粒的LFP材料，其中LFP为不同种粒径类型的组合材料，能够实现LMFP的一次颗粒粒径在20-200nm范围内从小至大分布时，较小和较大的LMFP之间均能填充LFP，实现大颗粒LFP的均匀填充，从而提升材料整体的压实密度，提高电池能量密度，改善电池的循环性能；并且，LFP采用不同粒径类型与LMFP搭配，能够做到电压可调控。

[0015] 所述LMFP的一次颗粒粒径范围选自20-200nm是指，LMFP的一次颗粒粒径的最小值在20nm以上，例如可以是20nm、22nm、24nm、26nm、28nm或30nm，LMFP的一次颗粒粒径的最大值在200nm以下，例如可以是200nm、190nm、180nm、170nm、160nm或150nm，但不限于所列举的数值，数值范围内其它未列举的数值同样适

用。

[0016] 所述LFP的一次颗粒粒径范围选自100-200nm, 200-350nm, 350-500nm, 500-1000nm 中至少两个范围的组合, 典型但非限制的组合包括200-350nm和350-500nm两个粒径范围的组合, 500-1000nm和350-500nm两个粒径范围的组合, 500-1000nm和100-200nm两个粒径范围的组合, 200-350nm, 350-500nm和500-1000nm三个粒径范围的组合, 或200-350nm、350-500nm、500-1000nm和100-200nm四个粒径范围的组合。

[0017] 所述LFP的一次颗粒粒径范围选自200-350nm是指, 此粒径范围的LFP材料的一次颗粒的最小粒径在200nm以上, 例如可以是200nm、210nm、220nm、230nm、240nm或250nm, LFP的一次颗粒的最大粒径在350nm以下, 例如可以是350nm、340nm、330nm、320nm、310nm或300nm, 但不限于所列举的数值, 数值范围内其它未列举的数值同样适用。

[0018] 所述LFP的一次颗粒粒径范围选自150-500nm是指, 此粒径范围的LFP材料的一次颗粒的最小粒径在150nm以上, 例如可以是150nm、160nm、170nm、180nm、190nm或200nm, LFP的一次颗粒的最大粒径在500nm以下, 例如可以是500nm、490nm、480nm、470nm、460nm或450nm, 但不限于所列举的数值, 数值范围内其它未列举的数值同样适用。

[0019] 所述LFP的一次颗粒粒径范围选自100-1000nm是指, 此粒径范围的LFP材料的一次颗粒的最小粒径在100nm以上, 例如可以是100nm、110nm、120nm、130nm、140nm或150nm, LFP的一次颗粒的最大粒径在1000nm以下, 例如可以是1000nm、990nm、980nm、970nm、960nm或950nm, 但不限于所列举的数值, 数值范围内其它未列举的数值同样适用。

[0020] 所述LFP的一次颗粒粒径范围选自350-1000nm是指, 此粒径范围的LFP材料的一次颗粒的最小粒径在350nm以上, 例如可以是350nm、360nm、370nm、380nm、390nm或400nm, LFP的一次颗粒的最大粒径在1000nm以下, 例如可以是1000nm、990nm、980nm、970nm、960nm或950nm, 但不限于所列举的数值, 数值范围内其它未列举的数值同样适用。

[0021] 优选的, 所述LMFP与LFP的质量比为(5-9):(1-5), 例如可以是5:5、6:4、7:3

- 、8:2或9:1, 但不限于所列举的数值, 数值范围内其它未列举的数值同样适用。
- [0022] 优选地, 所述LMFP二次颗粒的粒径 D_{50} 为0.5-10 μm , 例如可以是0.5 μm 、1 μm 、3 μm 、5 μm 、7 μm 、9 μm 或10 μm , 但不限于所列举的数值, 数值范围内其它未列举的数值同样适用。
- [0023] 优选地, 所述LMFP二次颗粒的粒径 D_{90} 为3-18 μm , 例如可以是3 μm 、5 μm 、7 μm 、9 μm 、11 μm 、13 μm 、15 μm 、17 μm 或18 μm , 但不限于所列举的数值, 数值范围内其它未列举的数值同样适用。
- [0024] 优选地, 所述LMFP包括 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 或 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ 中的任意一种或至少两种的组合, 典型但非限制的组包括 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 的组合, $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 的组合, 或 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 和 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ 的组合。
- [0025] 第二方面, 本申请提供了一种如第一方面所述复合正极材料的制备方法, 所述制备方法包括: 按配方量采用干法混合LMFP与LFP, 得到所述复合正极活性材料。
- [0026] 本申请通过简单地干法混合即可得到小颗粒LMFP包裹LFP的复合正极材料, 不同一次颗粒粒径的LMFP和LFP掺混, 能够提升正极材料的压实密度, 从而提升电池的电化学性能。
- [0027] 优选地, 所述干法混合的时间为0.5-1h, 例如可以是0.5h、0.6h、0.7h、0.8h、0.9h或1h, 但不限于所列举的数值, 数值范围内其它未列举的数值同样适用。
- [0028] 优选地, 所述干法混合的搅拌速度为10-20rpm, 例如可以是10rpm、12rpm、14rpm、16rpm、18rpm或20rpm, 但不限于所列举的数值, 数值范围内其它未列举的数值同样适用。
- [0029] 优选地, 所述干法混合的分散速度为500-1500rpm, 例如可以是500rpm、700rpm、900rpm、1100rpm、1300rpm或1500rpm, 但不限于所列举的数值, 数值范围内其它未列举的数值同样适用。

- [0030] 第三方面，本申请提供了一种锂离子电池，所述锂离子电池包括如第一方面所述的复合正极材料。
- [0031] 优选地，所述锂离子电池的负极活性物质包括石墨材料。
- [0032] 优选地，所述锂离子电池的隔膜包括PE膜或PP膜。
- [0033] 优选地，所述锂离子电池的电解液包括LiPF₆。
- [0034] 相对于现有技术，本申请具有以下有益效果：
- [0035] 本申请采用不同一次颗粒粒径类型的LFP，掺混在一次颗粒粒径比其小的LMFP中，来提升材料的压实密度和工作放电平台电压，从而提升锂离子电池的能量密度、循环性能和安全性能；并且，LFP采用不同粒径类型与LMFP搭配，从而根据需求调整设计合适的电压平台，做到电压可调控。

附图说明

- [0036] 图1是实施例1所述复合正极材料的扫描电镜图。

实施方式

实施例

- [0037] 本实施例提供了一种复合正极材料，所述复合正极材料包括LMFP和LFP(LiFePO₄)，其中，所述LMFP的一次颗粒粒径在80-150nm之间；所述LFP包括四种粒径类型的LFP材料，四种类型的LFP材料的一次颗粒粒径分别分布在100-200nm之间，200-350nm之间，350-500nm之间和500-1000nm之间；
- [0038] 所述LFP的一次颗粒粒径大于LMFP的一次颗粒粒径；所述LMFP与LFP的质量比为7:3；
- [0039] 所述LMFP为LiMn_{0.7}Fe_{0.3}PO₄，其二次颗粒的粒径D₅₀为5 μm，二次颗粒的粒径D₉₀为10 μm；
- [0040] 所述复合正极材料的制备方法包括：按配方量，以15rpm的搅拌速度，1000rpm的分散速度，干法混合LMFP与LFP，得到所述复合正极活性材料；
- [0041] 本实施例所述复合正极材料的扫描电镜图如图1所示。

实施例

- [0042] 本实施例提供了一种复合正极材料，所述复合正极材料包括LMFP和LFP(LiFePO

4), 其中, 所述LMFP的一次颗粒粒径在50-80nm之间; 所述LFP包括四种粒径类型的LFP材料, 四种类型的LFP材料的一次颗粒粒径分别分布在100-200nm之间, 200-350nm之间, 350-500nm之间和500-1000nm ;

[0043] 所述LFP的一次颗粒粒径大于LMFP的一次颗粒粒径; 所述LMFP与LFP的质量比为7:3;

[0044] 所述LMFP为 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$, 其二次颗粒的粒径 D_{50} 为 $0.5\ \mu\text{m}$, 二次颗粒的粒径 D_{90} 为 $3\ \mu\text{m}$;

[0045] 所述复合正极材料的制备方法包括: 按配方量, 以20rpm的搅拌速度, 1500rpm的分散速度, 干法混合LMFP与LFP, 得到所述复合正极活性材料。

实施例

[0046] 本实施例提供了一种复合正极材料, 所述复合正极材料包括LMFP和LFP (LiFePO_4), 其中, 所述LMFP的一次颗粒粒径在20-50nm之间; 所述LFP包括四种粒径类型的LFP材料, 四种类型的LFP材料的一次颗粒粒径分别分布在100-200nm之间, 200-350nm之间, 350-500nm之间和500-1000nm 之间;

[0047] 所述LFP的一次颗粒粒径大于LMFP的一次颗粒粒径; 所述LMFP与LFP的质量比为7:3;

[0048] 所述LMFP为 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$, 其二次颗粒的粒径 D_{50} 为 $5\ \mu\text{m}$, 二次颗粒的粒径 D_{90} 为 $18\ \mu\text{m}$;

[0049] 所述复合正极材料的制备方法包括: 按配方量, 以10rpm的搅拌速度, 500rpm的分散速度, 干法混合LMFP与LFP, 得到所述复合正极活性材料。 实施例4

[0050] 本实施例提供了一种复合正极材料, 所述复合正极材料与实施例1的区别仅在于, 所述LFP包括三种粒径类型的LFP材料, 三种类型的LFP材料的一次颗粒粒径分别分布在100-200nm之间, 200-350nm之间和350-500nm之间, 其余均与实施例1相同;

[0051] 所述复合正极材料的制备方法除相应的LFP的类型改变外, 其余均与实施例1相同。

实施例

[0052] 本实施例提供了一种复合正极材料，所述复合正极材料与实施例1的区别仅在于，所述LFP包括三种粒径类型的LFP材料，三种类型的LFP材料的一次颗粒粒径分别分布在200-350nm之间，350-500nm之间和500-1000nm之间，其余均与实施例1相同；

[0053] 所述复合正极材料的制备方法除相应的LFP的类型改变外，其余均与实施例1相同。

实施例

[0054] 本实施例提供了一种复合正极材料，所述复合正极材料与实施例1的区别仅在于，所述LFP包括两种粒径类型的LFP材料，两种类型的LFP材料的一次颗粒粒径分别分布在200-350nm之间和350-500nm之间，其余均与实施例1相同；

[0055] 所述复合正极材料的制备方法除相应的LFP的类型改变外，其余均与实施例1相同。

实施例

[0056] 本实施例提供了一种复合正极材料，所述复合正极材料与实施例1的区别仅在于，所述LFP包括两种粒径类型的LFP材料，两种类型的LFP材料的一次颗粒粒径分别分布在500-1000nm之间和350-500nm之间，其余均与实施例1相同；

[0057] 所述复合正极材料的制备方法除相应的LFP的类型改变外，其余均与实施例1相同。

实施例

[0058] 本实施例提供了一种复合正极材料，所述复合正极材料与实施例1的区别仅在于，所述LMFP与LFP的质量比为8:2，其余均与实施例1相同；

[0059] 所述复合正极材料的制备方法除相应的LMFP与LFP的质量比改变外，其余均与实施例1相同。

实施例

[0060] 本实施例提供了一种复合正极材料，所述复合正极材料与实施例1的区别仅在于，所述LMFP与LFP的质量比为9:1，其余均与实施例1相同；

[0061] 所述复合正极材料的制备方法除相应的LMFP与LFP的质量比改变外，其余均与

实施例1相同。

[0062] 本对比例提供了一种复合正极材料，所述复合正极材料与实施例1的区别仅在于，所述LFP包括一种粒径类型的LFP材料，所述LFP材料的一次颗粒粒径分布在350-500nm之间，其余均与实施例1相同；

[0063] 所述复合正极材料的制备方法除相应的LFP的类型改变外，其余均与实施例1相同。

[0064] 本对比例提供了一种正极材料，所述正极材料与实施例1的区别仅在于，不包括LFP，其余均与实施例1相同。

[0065] 以上实施例和对比例提供的正极材料制成正极片后，与石墨负极片、PE隔膜和1mol/L的LiPF₆/EC+EMC电解液，按照锂离子电池制备的一般工艺组装成软包锂离子电池，软包锂离子电池经过0.05C/0.1C/0.2C小电流阶梯充电，化成老化以及分容后得到成品的锂离子电池。

[0066] 压实密度测试方法：称取m质量的上述实施例和对比例所得的正极材料，放入粉末压片模具中，在10Mpa的压力下挤压2min成圆柱形正极材料后，分别测量圆柱形正极材料在模具中的三个不同位置的高度，取平均值得到挤压后圆柱形正极材料的高度h，压实密度= $m / (\pi \times R^2 \times h)$ ，其中R为粉末压实模具的半径；

[0067] 容量测试方法：LAND电池测试系统对制备所得电池进行恒流恒压充电-恒流放电测试，在2.5V-4.2V的电压窗口，0.5C的电流密度下，充电截至电流0.05C，测试前3次循环放电容量，取3次容量平均值。

[0068] 表1

[0069] [表1_sm_0001]

	压实密度(g/cm ³)	克容量(mAh/g)
实施例1	2.30	142.8
实施例2	2.20	140.4
实施例3	1.85	141.4
实施例4	2.20	140.8
实施例5	2.25	140.3

	压实密度(g/cm ³)	克容量(mAh/g)
实施例6	2.10	140.6
实施例7	2.00	141.2
实施例8	2.15	141.3
实施例9	2.20	141.7
对比例1	1.70	139.8
对比例2	1.65	137.1

[0070] 测试结果如表1所示：

[0071] 从表1可以看出以下几点：

[0072] (1) 由实施例1-9可知，本申请采用不同种粒径类型的LFP掺混LMFP，能够提升复合正极材料的压实密度，从而提升了锂离子电池的能量密度，从图1也可看出，本申请能够实现大颗粒的LFP与较小颗粒的LMFP的均匀掺混；同时，由实施例1与实施例4-7可知，LFP的粒径类型会影响复合正极材料的压实密度和电池容量，由实施例1与实施例8-9可知，LMFP与LFP的质量比也会影响正极材料和电池的性能。

[0073] (2) 由实施例1与对比例1可知，对比例1中LFP的粒径范围与LMFP的相同，无法实现大颗粒的LFP与较小颗粒的LMFP进行掺混，因此，得到的复合正极材料的压实密度下降，电池的电化学容量也相应下降；由实施例1与对比例2可知，对比例2未掺混LFP，其性能相对于掺混了LFP的实施例1，其材料的压实密度和电化学容量明显下降。

[0074] 综上所述，本申请提供一种复合正极材料，所述复合正极材料由大颗粒的LFP掺混较小颗粒的LMFP组成，通过二者掺混，能够提升复合正极材料的压实密度，从而有效提升锂离子电池了的能量密度、循环性能和安全性能。

权利要求书

- [权利要求 1] 一种复合正极材料，所述复合正极材料包括LMFP和LFP；
所述LMFP的一次颗粒粒径范围选自20-200nm；
所述LFP的一次颗粒粒径范围选自100-200nm，200-350nm，350-500nm，500-1000nm中至少两个范围的组合；
所述LFP的一次颗粒粒径大于LMFP的一次颗粒粒径。
- [权利要求 2] 根据权利要求1所述的复合正极材料，其中，所述LMFP与LFP的质量比为(5-9):(1-5)。
- [权利要求 3] 根据权利要求1或2所述的复合正极材料，其中，所述LMFP的二次颗粒的粒径 D_{50} 为0.5-10 μm 。
- [权利要求 4] 根据权利要求1-3任一项所述的复合正极材料，其中，所述LMFP的二次颗粒的粒径 D_{90} 为3-18 μm 。
- [权利要求 5] 根据权利要求1-4任一项所述的复合正极材料，其中，所述LMFP包括 $\text{LiMn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{PO}_4$ 、 $\text{LiMn}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{PO}_4$ 或 $\text{LiMn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}\text{PO}_4$ 中的任意一种或至少两种的组合。
- [权利要求 6] 一种如权利要求1-5任一项所述复合正极材料的制备方法，所述制备方法包括：按配方量采用干法混合LMFP与LFP，得到所述复合正极活性材料。
- [权利要求 7] 根据权利要求6所述的制备方法，其中，所述干法混合的时间为0.5-1h。
- [权利要求 8] 根据权利要求6所述的制备方法，其中，所述干法混合的搅拌速度为10-20rpm；
所述干法混合的分散速度为500-1500rpm。
- [权利要求 9] 一种锂离子电池，所述锂离子电池包括如权利要求1-5任一项所述的复合正极材料。
- [权利要求 10] 根据权利要求9所述的锂离子电池，其中，所述锂离子电池的负极活性物质包括石墨材料；
所述锂离子电池的隔膜包括PE膜或PP膜；

所述锂离子电池的电解液包括LiPF₆。

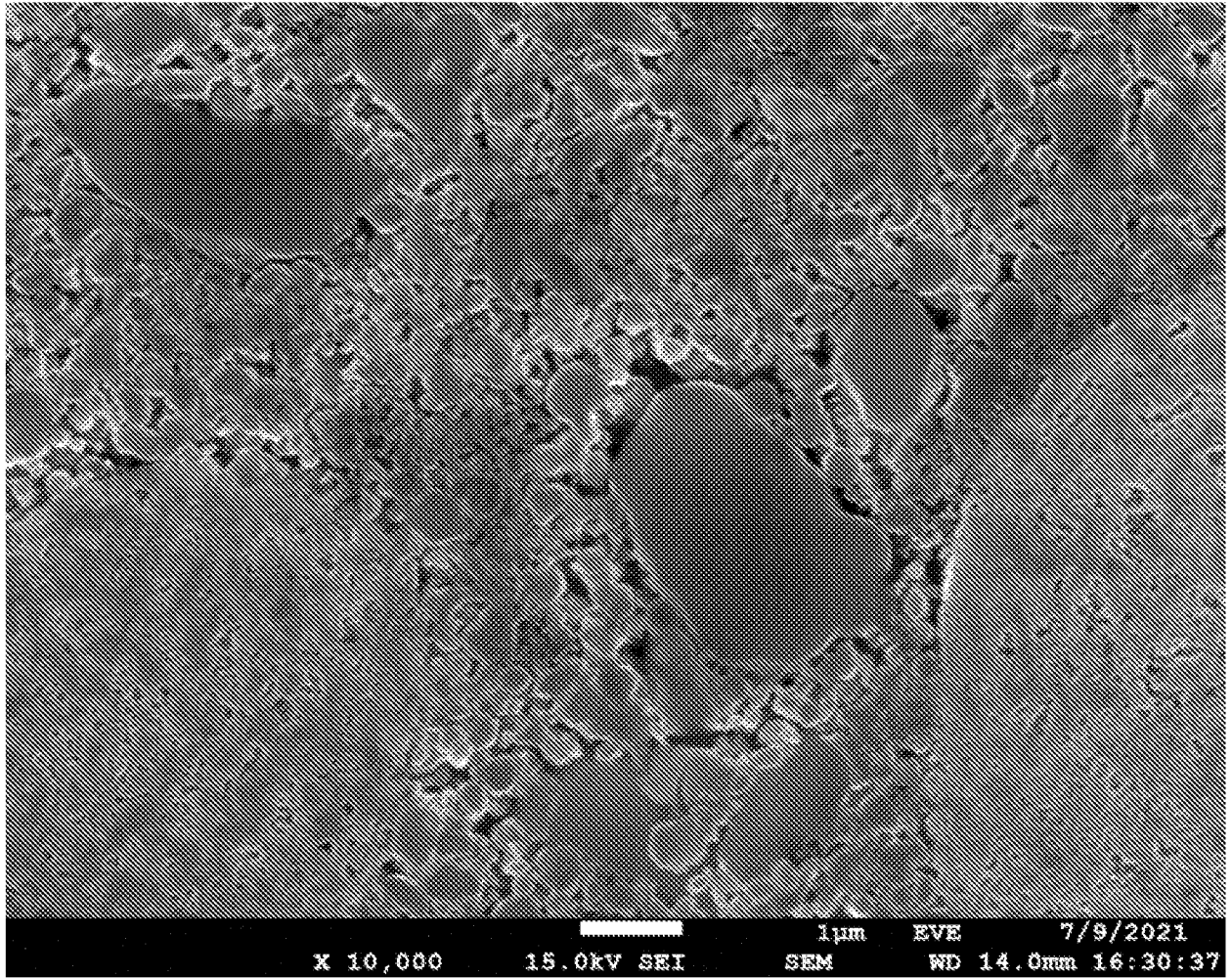


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/083886

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M4/36(2006.01)i;H01M4/58(2010.01)n;H01M10/0525(2010.01)n		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC:H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 正极, 阴极, 电极, 磷酸锰铁锂, 磷酸铁锂, 磷酸亚铁锂, 粒径, 尺寸, 一次, 初级, 颗粒, 小, 大, 密度, positive, cathode, electrode, lithium 1w manganese 1w phosphate, lithium 1w iron 1w phosphate, size, diameter, first, initial, particle, small, big, density		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 114665076 A (EVE ENERGY CO., LTD.) 24 June 2022 (2022-06-24) claims 1-10, and description, paragraphs 7-34	1-10
Y	CN 111613786 A (DONGGUAN DONGYANG GUANGKE RESEARCH & DEVELOPMENT CO., LTD.) 01 September 2020 (2020-09-01) description, paragraphs 7-45 and 59-67	1-10
Y	CN 113036085 A (EVE ENERGY CO., LTD. et al.) 25 June 2021 (2021-06-25) description, paragraphs [0006]-[0033]	1-10
Y	CN 111403732 A (JIANGXI ANCHI NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 July 2020 (2020-07-10) description, paragraphs 7-24	1-10
Y	CN 114068919 A (BYD CO., LTD.) 18 February 2022 (2022-02-18) description, paragraphs 6-39	1-10
A	CN 112436120 A (SHANGHAI HUAYI (GROUP) COMPANY) 02 March 2021 (2021-03-02) entire document	1-10
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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
15 May 2023		23 May 2023
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/CN2023/083886

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114665076	A	24 June 2022	None			
CN	111613786	A	01 September 2020	None			
CN	113036085	A	25 June 2021	None			
CN	111403732	A	10 July 2020	None			
CN	114068919	A	18 February 2022	None			
CN	112436120	A	02 March 2021	WO	2022111186	A1	02 June 2022
WO	2022057919	A1	24 March 2022	CN	114204016	A	18 March 2022

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/083886

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M4/36(2006.01)i;H01M4/58(2010.01)n;H01M10/0525(2010.01)n</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>IPC:H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用))</p> <p>VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 正极, 阴极, 电极, 磷酸锰铁锂, 磷酸铁锂, 磷酸亚铁锂, 粒径, 尺寸, 一次, 初级, 颗粒, 小, 大, 密度, positive, cathode, electrode, lithium lw manganese lw phosphate, lithium lw iron lw phosphate, size, diameter, first, initial, particle, small, big, density</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>PX</td> <td>CN 114665076 A (湖北亿纬动力有限公司) 2022年6月24日 (2022 - 06 - 24) 权利要求1-10及说明书第7-34段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111613786 A (东莞东阳光科研有限公司) 2020年9月1日 (2020 - 09 - 01) 说明书第7-45、59-67段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 113036085 A (湖北亿纬动力有限公司 等) 2021年6月25日 (2021 - 06 - 25) 说明书第6-33段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 111403732 A (江西安驰新能源科技有限公司) 2020年7月10日 (2020 - 07 - 10) 说明书第7-24段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 114068919 A (比亚迪股份有限公司) 2022年2月18日 (2022 - 02 - 18) 说明书第6-39段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112436120 A (上海华谊(集团)公司) 2021年3月2日 (2021 - 03 - 02) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>WO 2022057919 A1 (BYD CO., LTD.) 2022年3月24日 (2022 - 03 - 24) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 114665076 A (湖北亿纬动力有限公司) 2022年6月24日 (2022 - 06 - 24) 权利要求1-10及说明书第7-34段	1-10	Y	CN 111613786 A (东莞东阳光科研有限公司) 2020年9月1日 (2020 - 09 - 01) 说明书第7-45、59-67段	1-10	Y	CN 113036085 A (湖北亿纬动力有限公司 等) 2021年6月25日 (2021 - 06 - 25) 说明书第6-33段	1-10	Y	CN 111403732 A (江西安驰新能源科技有限公司) 2020年7月10日 (2020 - 07 - 10) 说明书第7-24段	1-10	Y	CN 114068919 A (比亚迪股份有限公司) 2022年2月18日 (2022 - 02 - 18) 说明书第6-39段	1-10	A	CN 112436120 A (上海华谊(集团)公司) 2021年3月2日 (2021 - 03 - 02) 全文	1-10	A	WO 2022057919 A1 (BYD CO., LTD.) 2022年3月24日 (2022 - 03 - 24) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 114665076 A (湖北亿纬动力有限公司) 2022年6月24日 (2022 - 06 - 24) 权利要求1-10及说明书第7-34段	1-10																								
Y	CN 111613786 A (东莞东阳光科研有限公司) 2020年9月1日 (2020 - 09 - 01) 说明书第7-45、59-67段	1-10																								
Y	CN 113036085 A (湖北亿纬动力有限公司 等) 2021年6月25日 (2021 - 06 - 25) 说明书第6-33段	1-10																								
Y	CN 111403732 A (江西安驰新能源科技有限公司) 2020年7月10日 (2020 - 07 - 10) 说明书第7-24段	1-10																								
Y	CN 114068919 A (比亚迪股份有限公司) 2022年2月18日 (2022 - 02 - 18) 说明书第6-39段	1-10																								
A	CN 112436120 A (上海华谊(集团)公司) 2021年3月2日 (2021 - 03 - 02) 全文	1-10																								
A	WO 2022057919 A1 (BYD CO., LTD.) 2022年3月24日 (2022 - 03 - 24) 全文	1-10																								
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																									
2023年5月15日	2023年5月23日																									
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员																									
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	周文娟																									
	电话号码 (+86) 010-53961467																									

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/083886

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	114665076	A	2022年6月24日	无			
CN	111613786	A	2020年9月1日	无			
CN	113036085	A	2021年6月25日	无			
CN	111403732	A	2020年7月10日	无			
CN	114068919	A	2022年2月18日	无			
CN	112436120	A	2021年3月2日	WO	2022111186	A1	2022年6月2日
WO	2022057919	A1	2022年3月24日	CN	114204016	A	2022年3月18日