

# (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 10 月 5 日 (05.10.2023)



(10) 国际公布号  
**WO 2023/184335 A1**

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

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/084404

(22) 国际申请日: 2022 年 3 月 31 日 (31.03.2022)

(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: 刘会会 (LIU, Huihui); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。冯凌云 (FENG, Lingyun); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。范艳煌 (FAN, Yanhuang); 中国福建省宁德市蕉城

区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。段连威 (DUAN, Lianwei); 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, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, 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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE SHEET, SECONDARY BATTERY, AND ELECTRICAL APPARATUS

(54) 发明名称: 正极极片、二次电池及用电装置

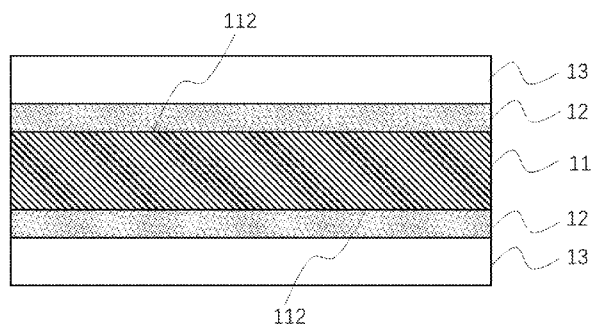


图 1

(57) Abstract: A positive electrode sheet, a secondary battery, and an electrical apparatus. The positive electrode sheet comprises a positive electrode current collector, a positive electrode film layer provided on at least one surface of the positive electrode current collector, and a conductive bottom coating located between the positive electrode current collector and the positive electrode film layer, wherein the positive electrode film layer comprises a positive electrode active material having a core-shell structure, the positive electrode active material comprises an inner core and a shell covering the inner core, the shell comprises a first cover layer covering the inner core, a second cover layer covering the first cover layer, and a third cover layer covering the second cover layer, and the conductive bottom coating comprises a first polymer, a first water-based binder, and a first conductive agent.

(57) 摘要: 一种正极极片、二次电池及用电装置。正极极片包括正极集流体、设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层以及位于正极集流体和正极膜层之间的导电底涂层, 其中, 正极膜层包括具有核-壳结构的正极活性材料, 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、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, 导电底涂层包括第一聚合物、第一水性粘结剂以及第一导电剂。



WO 2023/184335 A1

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, 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, 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))。

## 正极极片、二次电池及用电装置

### 技术领域

本申请涉及电池技术领域，尤其涉及一种正极极片、二次电池及用电装置。

5

### 背景技术

近年来，随着二次电池的应用范围越来越广泛，二次电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。由于二次电池取得了极大的发展，因此对其能量密度、循环性能等也提出了更高的要求。

10

相关技术采用在正极极片的活性材料和集流体之间设置导电底涂层以改善二次电池的一项或多项性能。

为了进一步提升电池性能，现有技术需要更优的正极极片。

15

### 发明内容

鉴于上述课题，本申请提供一种新型正极极片、二次电池及用电装置，下面分别描述。

本申请第一方面提供，一种正极极片，包括正极集流体、设置在所述正极集流体至少一个表面的正极膜层以及位于所述正极集流体和所述正极膜层之间的导电底涂层，其中，

所述正极膜层包括具有核-壳结构的正极活性材料，所述正极活性材料包括内核及包覆

20

所述内核的壳，

所述内核的化学式为  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，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，所述  $A$  为选自  $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$  和  $\text{Ge}$  中的一种或多种元素，可选为  $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  和  $\text{Mg}$  中一种或多种元素，所述  $R$  为选自  $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{N}$  和  $\text{S}$  中的一种或多种元素，可选地，所述  $R$  为选自  $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{N}$  和  $\text{S}$  中的一种元素，所述  $x$ 、 $y$  和  $z$  的值满足以下条件：使整个内核保持电中性；

25

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， $0 \leq a \leq 2$ ， $1 \leq b \leq 4$ ， $1 \leq c \leq 6$ ，所述  $a$ 、 $b$  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，所述晶态焦磷酸盐  $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$  和  $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$  中的  $M$  各自独立地为选自  $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$  或  $\text{Al}$  中的一种或多种元素，

30

所述第二包覆层包括晶态磷酸盐  $\text{XPO}_4$ ，其中，所述  $X$  为选自  $\text{Li}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$  或  $\text{Al}$  中的一种或多种元素，

所述第三包覆层为碳；

所述导电底涂层包括第一聚合物、第一水性粘结剂以及第一导电剂，

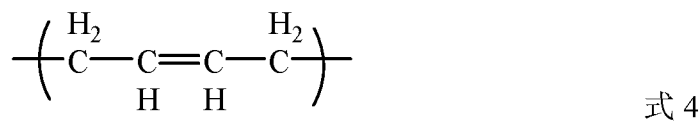
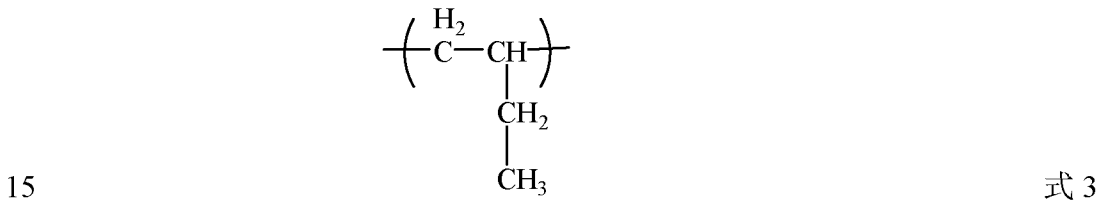
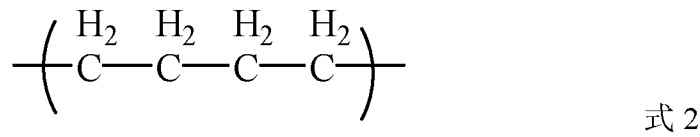
所述第一聚合物包括：

式 1 表示的第一单体单元；

5 选自式 2 表示的单体单元和式 3 表示的单体单元组成的组中的至少一种的第二单体单元；

选自式 4 表示的单体单元和式 5 表示的单体单元组成的组中的至少一种的第三单体单元；以及

式 6 表示的第四单体单元，R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>各自独立地表示 H、羧基、酯基以及取代或未取代的如下基团：C1~C10 的烷基、C1~C10 的烷氧基、C2~C10 的烯基、C6~C10 的芳基，  
 10 R<sup>4</sup>表示 H、以及取代或未取代的如下基团：C1~C10 的烷基、C1~C10 的烷氧基、C2~C10 的烯基、C6~C10 的芳基；



在一些实施方式中，基于所述第一聚合物的总质量，

所述第一单体单元的质量百分含量为 M1，M1 为 10%~55%，可选地为 25%~55%；和/或，

所述第二单体单元的质量百分含量为 M2，M2 为 40%~80%，可选地为 50%~70%；和/或，

5 所述第三单体单元的质量百分含量为 M3，M3 为 0%~10%，可选地为 0.001%~2%；和/或，

所述第四单体单元的质量百分含量为 M4，M4 为 0%~10%，可选地为 0.1%~1%。

在一些实施方式中， $M3/(M2+M3)$  为 0%~5%，可选地为 0.001%~1%。

10 在一些实施方式中，所述第一聚合物包括选自氢化丁腈橡胶、氢化羧基丁腈橡胶中的一种或多种；和/或，

所述第一聚合物的重均分子量为 5 万~150 万，可选地为 20 万~40 万。

在一些实施方式中，所述第一水性粘结剂包括选自水性聚丙烯酸树脂及其衍生物、水性氨基改性聚丙烯树脂及其衍生物、聚乙烯醇及其衍生物中的一种或多种，可选地包括选自水性丙烯酸-丙烯酸酯共聚物；和/或，

15 所述第一水性粘结剂的重均分子量为 20 万~150 万，可选地为 30 万~40 万。

在一些实施方式中，所述第一导电剂包括选自超导碳、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维中的一种或多种，可选地包括选自碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维中的一种或多种。

在一些实施方式中，基于所述导电底涂层的总质量计，

20 所述第一聚合物的质量百分含量为 X1，X1 为 5%~20%，可选地为 5%~10%；和/或，所述第一水性粘结剂的质量百分含量为 X2，X2 为 30%~80%，可选地为 40%~50%；和/或，

所述第一导电剂的质量百分含量为 X3，X3 为 10%~50%，可选地为 40%~50%。

在一些实施方式中，所述导电底涂层的厚度为  $1\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ ，可选为  $3\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 。

25 在一些实施方式中，所述正极膜层还包括选自浸润剂、分散剂中的一种或多种，可选地，所述正极膜层还同时包括浸润剂和分散剂。

在一些实施方式中，所述浸润剂的表面张力为  $20\text{mN/m}$ ~ $40\text{mN/m}$ ；可选地，所述浸润剂包括如下官能团中的至少一种： $-\text{CN}$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{N}-$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{COO}-$ 、 $-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-$ 。

30 在一些实施方式中，所述浸润剂包括选自小分子有机溶剂、低分子量聚合物中的一种或多种，

可选地，所述小分子有机溶剂包括选自醇胺类化合物、醇类化合物、腈类化合物中的一种或多种，可选地，所述醇胺类化合物的碳原子数为 1~16，可选地为 2~6；

可选地，所述低分子量聚合物包括选自马来酸酐-苯乙烯共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚硅氧烷中的一种或多种，可选地，所述低分子量聚合物的重均分子量在 6000 以下，可选

地为 3000~6000。

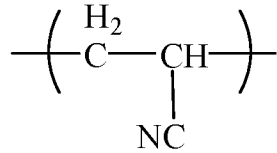
在一些实施方式中，所述分散剂包括第二聚合物，并且所述第二聚合物包括：

式 7 表示的第五单体单元；

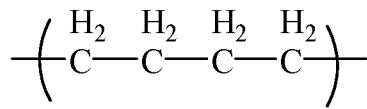
选自式 8 表示的单体单元和式 9 表示的单体单元组成的组中的至少一种的第六单体单

5 元；以及

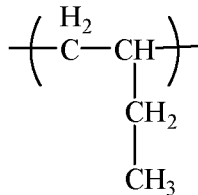
选自式 10 表示的单体单元和式 11 表示的单体单元组成的组中的至少一种的第七单体单元；



式 7

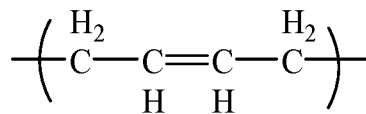


式 8

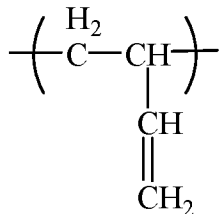


式 9

10



式 10



式 11。

在一些实施方式中，基于所述第二聚合物的总质量，

15 所述第五单体单元的质量百分含量为 M5，M5 为 10%~55%，可选地为 25%~55%；和/或，

所述第六单体单元的质量百分含量为 M6，M6 为 40%~80%，可选地为 50%~70%；和/或，

所述第七单体单元的质量百分含量为 M7，M7 为 0%~10%，可选地为 0.001%~2%。

20 在一些实施方式中，M7/(M6+M7)为 0%~5%，可选地为 0.001%~1%。

在一些实施方式中，所述第二聚合物为氢化丁腈橡胶；和/或，

所述第二聚合物的重均分子量为 5 万~50 万，可选地为 15 万~35 万。

在一些实施方式中，基于所述正极膜层的总质量，

所述分散剂的质量百分含量为 Y1, Y1 为 0.05~1%, 可选地为 0.1%~0.5%; 和/或, 所述浸润剂的质量百分含量为 Y2, Y2 为 0.05~2%, 可选地为 0.2%~0.8%。

在一些实施方式中, Y1/Y2 为 0.05~20, 可选地为 0.1~1, 进一步地为 0.3~0.8。

5 在一些实施方式中, 在所述正极极片中, 所述第一聚合物与所述第二聚合物的质量比为 1.5~5, 可选地为 2~3。

在一些实施方式中, 所述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°; 所述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°。

10 在一些实施方式中, 在所述内核中, y 与 1-y 的比值为 1: 10 至 1: 1, 可选为 1: 4 至 1: 1; 和/或,

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。

在一些实施方式中, 所述第三包覆层的碳为 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的混合物, 可选地, 所述 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。

15 在一些实施方式中, 所述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 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%, 基于所述内核的重量计; 和/或

20 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。

在一些实施方式中, 所述第一包覆层的厚度为 1-10 nm; 和/或

所述第二包覆层的厚度为 2-15 nm; 和/或

所述第三包覆层的厚度为 2-25 nm。

25 在一些实施方式中, 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。

30 在一些实施方式中, 所述具有核-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%。

在一些实施方式中, 所述具有核-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%。

在一些实施方式中, 所述具有核-壳结构的正极活性材料在 3T 下的压实密度为 2.2 g/cm<sup>3</sup> 以上, 可选地为 2.2 g/cm<sup>3</sup> 以上且 2.8 g/cm<sup>3</sup> 以下。

在一些实施方式中，所述具有核-壳结构的正极活性材料的表面氧化态为-1.90 以下，可选地为-1.90 至-1.98。

5 在一些实施方案中，正极活性材料的比表面积为  $15\text{m}^2/\text{g}\sim 25\text{m}^2/\text{g}$ ，正极集流体单侧的涂布重量为  $20\text{mg}/\text{cm}^2\sim 40\text{mg}/\text{cm}^2$ 。当正极活性材料的比表面积为  $15\text{m}^2/\text{g}\sim 25\text{m}^2/\text{g}$ ，正极集流体单侧的涂布重量为  $20\text{mg}/\text{cm}^2\sim 40\text{mg}/\text{cm}^2$  时，在涂布过程中容易出现脱膜现象。本申请采用了新型的导电底涂层增加了提高正极活性材料层与集流体的粘结强度。

本申请第二方面提供一种二次电池，包括上述任一项所述的正极极片。

本申请第三方面提供一种用电装置，包括上述的二次电池。

关于新型的具有核-壳结构的掺杂磷酸锰锂正极活性材料

10 本申请提供一种新型的具有核-壳结构的掺杂磷酸锰锂正极活性材料，使得应用所述正极活性材料的二次电池具有较高的克容量、良好的循环性能和安全性能。

为了达到上述目的，本申请提供了一种具有核-壳结构的正极活性材料，其包括内核及包覆所述内核的壳，

15 所述内核的化学式为  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，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，所述 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，所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素，可选地，所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种元素；

所述  $x$ 、 $y$  和  $z$  的值满足以下条件：使整个内核保持电中性；

20 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，

$0\leq a\leq 2$ ， $1\leq b\leq 4$ ， $1\leq c\leq 6$ ，所述  $a$ 、 $b$  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，

25 所述晶态焦磷酸盐  $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$  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，

所述第二包覆层包括晶态磷酸盐  $\text{XPO}_4$ ，其中，所述 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；

所述第三包覆层为碳。

30 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。本申请所述的晶态焦磷酸盐和晶态磷酸盐的结晶度为 50%至 100%。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电能力、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。

本申请通过在磷酸锰锂的锰位掺杂元素 A 并在磷位掺杂元素 R 得到掺杂的磷酸锰锂内核并在所述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，将所述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。

- 5 在任意实施方式中，所述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°；所述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°。

本申请所述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，能够有效避免包覆层中的杂质相，从而提升材料的克容量，循环性能和倍率性能。

10

在任意实施方式中，在所述内核中，y 与 1-y 的比值为 1: 10 至 1: 1，可选为 1: 4 至 1: 1。由此，进一步提升二次电池的循环性能和倍率性能。

在任意实施方式中，在所述内核中，z 与 1-z 的比值为 1: 999 至 1: 9，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。

- 15 在任意实施方式中，所述第三包覆层的碳为 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的混合物，可选地，所述 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。

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。

- 20 在任意实施方式中，所述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 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%，基于所述内核的重量计；和/或

- 25 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。

本申请所述的具有核-壳结构的正极活性材料中，三层包覆层的包覆量优选在上述范围内，由此能够对所述内核进行充分包覆，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 在任意实施方式中，所述第一包覆层的厚度为 1-10 nm；和/或

所述第二包覆层的厚度为 2-15 nm；和/或

所述第三包覆层的厚度为 2-25 nm。

本申请中，当所述第一包覆层的厚度范围为 1-10 nm 时，能够避免过厚时可能产生的对材料的动力学性能的不利影响，且能够避免过薄时不能有效阻碍过渡金属离子的迁移的

问题。

当所述第二包覆层的厚度在 2-15 nm 范围内时，所述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。

5 当所述第三包覆层的厚度范围为 2-20 nm 时，能够提升材料的电导性能并且改善使用所述正极活性材料制备的电池极片的压实密度性能。

在任意实施方式中，基于所述具有核-壳结构的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。

10 本申请所述的具有核-壳结构的正极活性材料中，所述锰元素的含量在上述范围内，能够有效避免若锰元素含量过大可能会引起的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；且能够避免若锰元含量过小可能会导致的电压平台低等问题，从而提升二次电池的能量密度。

15 本申请所述的具有核-壳结构的正极活性材料中，所述磷元素的含量在上述范围内，能够有效避免以下情况：若磷元素的含量过大，可能会导致 P-O 的共价性过强而影响小极化子导电，从而影响材料的电导率；若磷元素的含量过小，可能会使所述内核、所述第一包覆层中的焦磷酸盐和/或所述第二包覆层中的磷酸盐晶格结构的稳定性下降，从而影响材料整体的稳定性。

20 本申请所述的具有核-壳结构的正极活性材料中，所述锰元素与磷元素的重量比在上述范围内，能够有效避免以下情况：若该重量比过大，可能会导致过渡金属溶出增加，影响材料的稳定性和二次电池的循环及存储性能；若该重量比过小，可能会使材料的放电电压平台下降，从而使二次电池的能量密度降低。

在任意实施方式中，所述具有核-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%。

25 本申请所述的具有核-壳结构的正极活性材料能够实现 4%以下的脱嵌锂前后的晶格变化率。因此使用所述正极活性材料能够改善二次电池的克容量和倍率性能。

在任意实施方式中，所述具有核-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%。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。

30 在任意实施方式中，所述具有核-壳结构的正极活性材料在 3T(吨)下的压实密度为  $2.2 \text{ g/cm}^3$  以上，可选地为  $2.2 \text{ g/cm}^3$  以上且  $2.8 \text{ g/cm}^3$  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。

在任意实施方式中，所述具有核-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。由此，通过如上所述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。

本申请的第二方面提供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：所述内核化学式为  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，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，所述  $A$  为选自  $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$  和  $\text{Ge}$  中的一种或多种元素，可选为  $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  和  $\text{Mg}$  中的一种或多种元素，所述  $R$  为选自  $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{N}$  和  $\text{S}$  中的一种或多种元素，可选地，所述  $R$  为选自  $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{N}$  和  $\text{S}$  中的一种元素；

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  $\text{XPO}_4$  悬浊液，将所述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  $0 \leq a \leq 2$ ， $1 \leq b \leq 4$ ， $1 \leq c \leq 6$ ，所述  $a$ 、 $b$  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；所述  $M$  各自独立地为选自  $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$  或  $\text{Al}$  中的一种或多种元素；所述  $X$  为选自  $\text{Li}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Cu}$ 、 $\text{Zn}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{Ag}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Nb}$  或  $\text{Al}$  中的一种或多种元素；

其中，所述正极活性材料具有核-壳结构，其包括所述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、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  $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ ，所述第二包覆层包括晶态磷酸盐  $\text{XPO}_4$ ，所述第三包覆层为碳。

在任意实施方式中，所述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；

步骤（2）：将所述掺杂有元素  $A$  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，所述掺杂有元素  $A$  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，所述  $A$  为选自  $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$  和  $\text{Ge}$  中的一种或多种元素，可选为  $\text{Fe}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$  和  $\text{Mg}$  中的一种或多种元素，所述  $R$  为选自  $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{N}$  和  $\text{S}$  中的一种或多种元素，可选地，所述  $R$  为选自  $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{N}$  和  $\text{S}$  中的一种元素。

在任意实施方式中，所述元素  $A$  的掺杂剂为选自  $\text{Zn}$ 、 $\text{Al}$ 、 $\text{Na}$ 、 $\text{K}$ 、 $\text{Mg}$ 、 $\text{Mo}$ 、 $\text{W}$ 、 $\text{Ti}$ 、 $\text{V}$ 、 $\text{Zr}$ 、 $\text{Fe}$ 、 $\text{Ni}$ 、 $\text{Co}$ 、 $\text{Ga}$ 、 $\text{Sn}$ 、 $\text{Sb}$ 、 $\text{Nb}$  和  $\text{Ge}$  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。

在任意实施方式中，所述元素  $R$  的掺杂剂为选自  $\text{B}$ 、 $\text{Si}$ 、 $\text{N}$  和  $\text{S}$  中的一种或多种元素各自的无机酸、亚酸、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；

在任意实施方式中，所述步骤（1）在 20-120℃、可选为 40-120℃ 的温度下进行混合；和/或

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

- 5 当内核颗粒制备过程中的加热温度和搅拌时间处于上述范围内时，制备获得的内核以及由其制得的正极活性材料的晶格缺陷较少，有利于抑制锰溶出，减少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安全性能。

在任意实施方式中，所述步骤（2）在 20-120℃、可选为 40-120℃ 的温度下进行混合 1-12 h。

- 10 在任意实施方式中，所述包覆步骤包括：

第一包覆步骤：将元素 M 的源、磷源和酸以及任选地锂源，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；

- 15 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；

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。

- 20 在任意实施方式中，所述元素 M 的源为选自 Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 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。

- 25 在任意实施方式中，所述元素 X 的源为选自 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。

本申请中，元素 A、R、M、X 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。

- 30 在任意实施方式中，所述第一包覆步骤中，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，然后将所述溶液升温至 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。

通过将所述第一包覆步骤的条件控制在上述范围内，能够保证甚至改善使用所述正极活性材料制备的二次电池的克容量及其循环和高温存储性能以及克容量和倍率性能等。

在任意实施方式中，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。

在所述提供内核材料的步骤和所述第一包覆步骤和所述第二包覆步骤中，在烧结之前，即，在发生化学反应的内核材料的制备中（步骤（1）-（2））以及在第一包覆层悬浮液和

5 第二包覆层悬浮液的制备中，通过如上所述选择的反应温度和反应时间，能够避免以下情况：反应温度过低时，则反应无法发生或反应速率较慢；温度过高时，产物分解或形成杂相；反应时间过长时，产物粒径较大，可能会增加后续工艺的时间和难度；反应时间过短时，则反应不完全，获得的产物较少。

任意实施方式中，所述第三包覆步骤中的烧结在 700-800℃下进行 6-10 小时。

10 通过将所述第三包覆步骤的条件控制在上述范围内，能够确保甚至改善使用所述正极活性材料制备的二次电池的克容量和压实密度。

本申请所述的正极活性材料的制备方法，原料来源广泛、成本低廉，工艺简单，有利于实现工业化。

15 本申请任一方案提供的一种正极极片，其包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面上的正极膜层，所述正极膜层包括本申请第一方面所述的具有核-壳结构的正极活性材料或通过本申请任一方案所述的方法制备的正极活性材料，并且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%，优选为 95-99.5 重量%，基于所述正极膜层的总重量计。

本申请任一方案的正极极片用于电池中，改善了二次电池的高温循环性能、倍率性能和安全性能。

20 本申请任一方案的正极极片、二次电池、电池模块、电池包和用电装置包括本申请所述的正极活性材料，因而具有较高的克容量、良好的循环性能和安全性能。

### 有益效果

本申请一个或多个实施方式具有以下一项或多项有益效果：

25 （1）本申请通过在磷酸锰锂的锰位掺杂元素 A 并在磷位掺杂元素 R 得到掺杂的磷酸锰锂内核并在所述内核表面依次进行三层包覆，提供了一种新型的具有核-壳结构的掺杂正极活性材料，将所述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。

30 （2）当正极活性材料的 BET 比表面积较大，小颗粒较多时，容易导致正极活性材料与集流体（铝箔）的结合强度较弱，在涂布过程中出现脱膜现象。本申请采用了新型的导电底涂层增加了提高正极活性材料层与集流体的粘结强度。

（3）在导电底涂层表面涂布正极活性材料浆料（含溶剂 N-甲基吡咯烷酮，简称 NMP）的过程中，导电底涂层中的第一聚合物在接触溶剂 NMP 后会再次溶解，从而与正极活性材料浆料相互扩散，固化后，活性材料层能够与底涂层融为一体，进而有效增加正极膜层与

正极集流体之间的结合强度。

(4) 当导电底涂层中的第一水性粘结剂采用丙烯酸-丙烯酸酯共聚物（重均分子量：200000~1500000）时，该粘结剂的极性较强可以实现与集流体（铝箔）的良好粘结。另外，丙烯酸-丙烯酸酯共聚物在电解液中稳定性好、耐高温、耐腐蚀、吸收电解液效率低（溶胀度低）。

(5) 当导电底涂层中的导电剂选至炭黑、乙炔黑、碳纤维、石墨、碳纳米管中的一种或两种时，能降低界面电阻，提高电池的充、放电倍率性能，并延长电池的循环寿命。

#### 附图说明

- 10 图 1 是本申请一实施例的正极极片的示意图  
图 2 是本申请一实施例测量极片粘结力的流程示意图；  
图 3 是本申请一实施方式的二次电池的示意图。  
图 4 是图 3 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。  
图 5 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。  
15 图 6 是本申请一实施方式的电池包的示意图。  
图 7 是图 6 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。  
图 8 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 9 是本申请一实施方式的理想中的三层包覆结构的正极活性材料的示意图。

#### 附图标记说明：

- 20 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；11 正极集流体；112 表面；12 导电底涂层；13 正极膜层；510 钢板；520 双面胶；530 极片；

#### 具体实施方式

- 25 以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的负极活性材料及其制造方法、正极极片、负极极片、二次电池、电池模块、电池包和装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细的情况。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  
30 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 $\geq 2$ 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，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述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，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(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，所述“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。

#### [正极极片]

在一些实施方案中，本申请提供一种正极极片，包括正极集流体、设置在所述正极集流体至少一个表面的正极膜层以及位于所述正极集流体和所述正极膜层之间的导电底涂层，

其中，

所述正极膜层包括具有核-壳结构的正极活性材料，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，所述 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，所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素，可选地，所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种元素，所述  $x$ 、 $y$  和  $z$  的值满足以下条件：使整个内核保持电中性；

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， $0 \leq a \leq 2$ ， $1 \leq b \leq 4$ ， $1 \leq c \leq 6$ ，所述  $a$ 、 $b$  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，所述晶态焦磷酸盐  $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$  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，

所述第二包覆层包括晶态磷酸盐  $\text{XPO}_4$ ，其中，所述 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，

所述第三包覆层为碳；

所述导电底涂层包括第一聚合物、第一水性粘结剂以及第一导电剂，

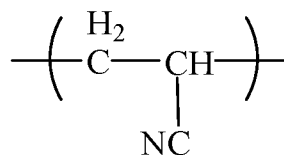
所述第一聚合物包括：

式 1 表示的第一单体单元；

选自式 2 表示的单体单元和式 3 表示的单体单元组成的组中的至少一种的第二单体单元；

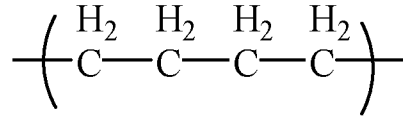
选自式 4 表示的单体单元和式 5 表示的单体单元组成的组中的至少一种的第三单体单元；以及

式 6 表示的第四单体单元， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  各自独立地表示 H、羧基、酯基以及取代或未取代的如下基团：C1~C10 的烷基、C1~C10 的烷氧基、C2~C10 的烯基、C6~C10 的芳基， $\text{R}^4$  表示 H、以及取代或未取代的如下基团：C1~C10 的烷基、C1~C10 的烷氧基、C2~C10 的烯基、C6~C10 的芳基；

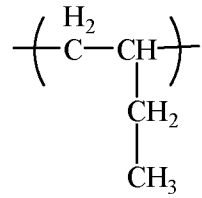


30

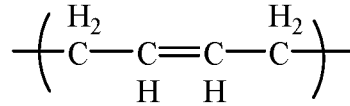
式 1



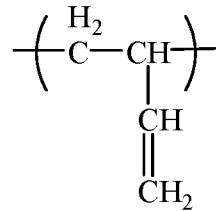
式 2



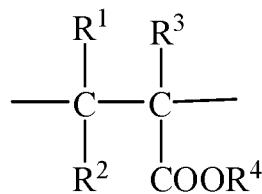
式 3



式 4



式 5



式 6。

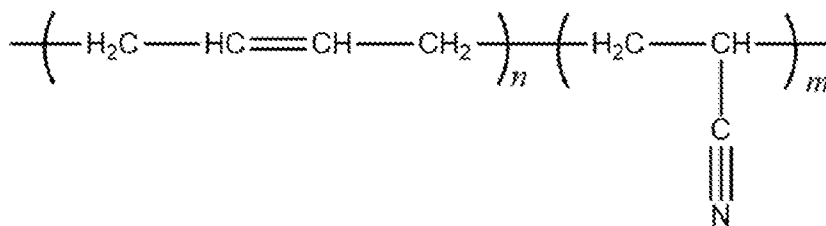
5

基于上述方案的正极极片中，正极膜层与正极集流体具有增强的结合强度。不受理论限制，在导电底涂层表面涂布正极活性材料浆料（含溶剂 N-甲基吡咯烷酮，简称 NMP）的过程中，导电底涂层中的第一聚合物在接触溶剂 NMP 后会再次溶解，从而与正极活性材料浆料相互扩散，固化后，活性材料层能够与底涂层融为一体，进而有效增加正极膜层与正极集流体之间的结合强度。

10

在一些实施方案中，所述第一聚合物为无规共聚物。

丁腈橡胶(NBR)是由丙烯腈与丁二烯单体聚合(例如乳液聚合)而成的无规共聚物，其结构通式为：

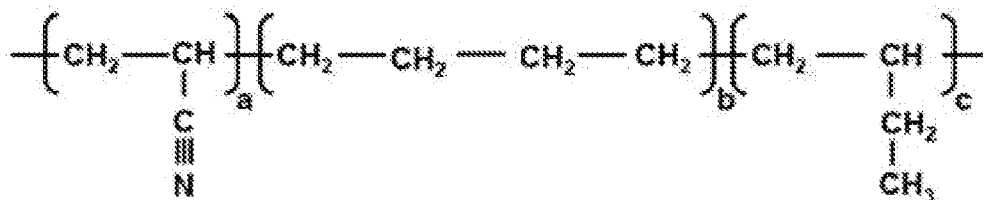


15

在丁腈橡胶中，丁二烯(B)和丙烯腈(A)链节的联接方式一般为 BAB、BBA 或 ABB、ABA 和 BBB 三元组，但随丙烯腈含量的增加，也有呈 AABAA 五元组联接者，甚至成为

丙烯腈的本体聚合物。在丁腈橡胶中，丁二烯的序列分布主要是反式-1,4 结构，其微观结构与聚合条件有关。

氢化丁腈橡胶(HNBR)是指是丁腈橡胶中分子链上的碳碳双键加氢至部分或全部饱和得到的产物。全部饱和的氢化丁腈橡胶的化学式如下：



5 氢化丁腈橡胶 (HNBR) 的制备方法主要有三种：乙烯-丙烯腈共聚法、NBR 溶液加氢法和 NBR 乳液加氢法。

氢化羧基丁基橡胶 (HXNBR) 是由腈 (例如丙烯腈)、共轭二烯 (例如丁二烯) 和不饱和羧酸的酯共聚后形成聚合物，再选择氢化 C=C 制得的聚合物。所谓氢化羧基丁基橡胶是在氢化丁腈橡胶的基础上进一步引入了羧基基团。

10 不饱和羧酸的酯例如是  $\alpha,\beta$ -不饱和一元羧酸的酯。可采用的  $\alpha,\beta$ -不饱和一元羧酸的酯是其烷基酯和烷氧基烷基酯。可选的是  $\alpha,\beta$ -不饱和一元羧酸的烷基酯，例如是 C1-C18 烷基酯，可选的是丙烯酸或甲基丙烯酸的烷基酯，例如是 C1-C18 烷基酯，例如是丙烯酸甲酯、丙烯酸乙酯、丙烯酸丙酯、丙烯酸正丁酯、丙烯酸叔丁酯、丙烯酸 2-乙基己酯、丙烯酸正十二烷基酯、甲基丙烯酸甲酯、甲基丙烯酸乙酯、甲基丙烯酸丁酯和甲基丙烯酸 2-乙基己酯。

15 还可选的是  $\alpha,\beta$ -不饱和一元羧酸的烷氧基烷基酯，可选丙烯酸或甲基丙烯酸的烷氧基烷基酯，例如是丙烯酸或甲基丙烯酸的 C2-C12-烷氧基烷基酯，进一步可选丙烯酸甲氧基甲酯、(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯、(甲基)丙烯酸乙氧基乙酯和(甲基)丙烯酸甲氧基乙酯。也可采用烷基酯(例如上述那些)与烷氧基烷基酯(例如呈上述那些的形式)的混合物。也可采用其中羟烷基中的碳原子数为 1-12 的丙烯酸羟烷基酯和甲基丙烯酸羟烷基酯，可选丙烯酸 2-羟乙酯、甲基丙烯酸 2-羟乙酯和丙烯酸 3-羟丙酯。同样，可以采用含环氧基的酯，例如甲基丙烯酸缩水甘油酯。还可采用其中氰基烷基中有 2-12 个 C 原子的丙烯酸氰基烷基酯和甲基丙烯酸氰基烷基酯，可选丙烯酸  $\alpha$ -氰基乙酯、丙烯酸  $\beta$ -氰基乙酯和甲基丙烯酸氰基丁酯。也可采用含氟取代的苄基的丙烯酸酯或甲基丙烯酸酯，可选丙烯酸氟苄基酯和甲基丙烯酸氟苄基酯。也可采用含氟烷基的丙烯酸酯和甲基丙烯酸酯，可选丙烯酸三氟乙酯和甲基丙

20 烯酸四氟丙酯。也可采用含氨基的  $\alpha,\beta$ -不饱和羧酸酯，诸如丙烯酸二甲基氨基甲酯和丙烯酸二乙基氨基乙酯。

在一些实施方式中，基于所述第一聚合物的总质量，

所述第一单体单元的质量百分含量为 M1，M1 为 10%~55%，可选地为 25%~55%；和/或，

30 所述第二单体单元的质量百分含量为 M2，M2 为 40%~80%，可选地为 50%~70%；和

/或,

所述第三单体单元的质量百分含量为 M3, M3 为 0%~10%, 可选地为 0.001%~2%; 和

/或,

所述第四单体单元的质量百分含量为 M4, M4 为 0%~10%, 可选地为 0.1%~1%。

5 基于此方案的导电底涂层在涂布的过程中能够适度地溶解, 进而与正极膜层形成增强的结合。

在一些实施方式中, 基于所述第一聚合物的总质量,

所述第一单体单元的质量百分含量为 M1, M1 为 10%~55%, 可选地为 10%-15%、15%-20%、20%-25%、25%-30%、30%-35%、35%-40%、40%-45%、45%-50%或 50%-55%; 和/

10 或,

所述第二单体单元的质量百分含量为 M2, M2 为 40%~80%, 可选地为 40%-45%、45%-50%、50%-55%、55%-60%、60%-65%、65%-70%、70%-75%或 75%-80%; 和/或,

所述第三单体单元的质量百分含量为 M3, M3 为 0%~10%, 可选地为 0.001%-1%、1%-2%、2%-3%、3%-4%、4%-5%、5%-6%、6%-7%、7%-8%、8%-9%或 9%-10%; 和/或,

15 所述第四单体单元的质量百分含量为 M4, M4 为 0%~10%, 可选地为 0.01%-1%、1%-2%、2%-3%、3%-4%、4%-5%、5%-6%、6%-7%、7%-8%、8%-9%或 9%-10%;。基于此方案的正极极片用于二次电池, 二次电池的一项或多项性能有显著改善。基于此方案的导电底涂层在涂布的过程中能够适度地溶解, 进而与正极膜层形成增强的结合。

20 在一些实施方式中,  $M3/(M2+M3)$  为 0%~5%, 可选地为 0.001%~1%。基于此方案的正极极片用于二次电池, 二次电池的一项或多项性能有显著改善。

在一些实施方式中,  $M3/(M2+M3)$  为 0.01%-1%、1%-2%、2%-3%、3%-4%或 4%-5%。

在一些实施方式中, 所述第一聚合物包括选自氢化丁腈橡胶、氢化羧基丁腈橡胶中的一种或多种; 和/或, 所述第一聚合物的重均分子量为 5 万~150 万, 可选地为 20 万~40 万。基于此方案的正极极片用于二次电池, 二次电池的一项或多项性能有显著改善。

25 在一些实施方案中, 所述第一聚合物的重均分子量为 10-30 万、30-50 万、50-70 万、70-90 万、90-110 万、110-130 万或 130-150 万。

在一些实施方式中, 所述第一水性粘结剂包括选自水性聚丙烯酸树脂及其衍生物、水性氨基改性聚丙烯树脂及其衍生物、聚乙烯醇及其衍生物中的一种或多种, 可选地包括选自水性丙烯酸-丙烯酸酯共聚物; 和/或,

30 所述第一水性粘结剂的重均分子量为 20 万~150 万, 可选地为 30 万~40 万。基于此方案的正极极片用于二次电池, 二次电池的一项或多项性能有显著改善。

在一些实施方案中, 所述第一水性粘结剂的重均分子量为 10-30 万、30-50 万、50-70 万、70-90 万、90-110 万或 110-130 万。

在一些实施方式中, 所述第一导电剂包括选自超导碳、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴

黑、碳点、碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维中的一种或多种，可选地包括选自碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维中的一种或多种。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

在一些实施方式中，基于所述导电底涂层的总质量计，

- 5 所述第一聚合物的质量百分含量为 X1，X1 为 5%~20%，可选地为 5%~10%；和/或，  
所述第一水性粘结剂的质量百分含量为 X2，X2 为 30%~80%，可选地为 40%~50%；  
和/或，

所述第一导电剂的质量百分含量为 X3，X3 为 10%~50%，可选地为 40%~50%。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

- 10 在一些实施方式中，所述导电底涂层的厚度为  $1\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ ，可选为  $3\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

在一些实施方式中，所述正极膜层还包括选自浸润剂、分散剂中的一种或多种，可选地，所述正极膜层还同时包括浸润剂和分散剂。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

- 15 在一些实施方式中，所述浸润剂的表面张力为  $20\text{mN/m}$ ~ $40\text{mN/m}$ ，可选地，所述浸润剂包括如下官能团中的至少一种：-CN、-NH<sub>2</sub>、-NH-、-N-、-OH、-COO-、-C(=O)-O-C(=O)-。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

- 20 在一些实施方案中，表面张力可以采用铂金板法(Wilhelmy Plate Method)测得。具体测试步骤可以参考本领域通用标准，例如 GBT/22237-2008 表面活性剂-表面张力的测定，例如 ASTM D1331-14. 涂料溶液，溶剂，表面活性剂 溶液及相关材料的表面张力与界面张力的标准试验方法。

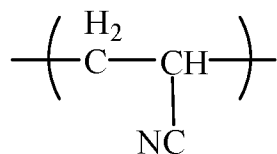
- 25 在一些实施方式中，所述浸润剂包括选自小分子有机溶剂、低分子量聚合物中的一种或多种，可选地，所述小分子有机溶剂包括选自醇胺类化合物、醇类化合物、腈类化合物中的一种或多种，可选地，所述醇胺类化合物的碳原子数为 1~16，可选地为 2~6；可选地，  
所述低分子量聚合物包括选自马来酸酐-苯乙烯共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚硅氧烷中的一种或多种，可选地，所述低分子量聚合物的重均分子量在 6000 以下，可选地为 3000~6000。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

在一些实施方式中，所述分散剂包括第二聚合物，并且所述第二聚合物包括：

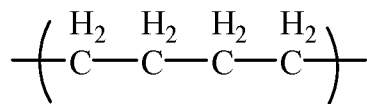
式 7 表示的第五单体单元；

- 30 选自式 8 表示的单体单元和式 9 表示的单体单元组成的组中的至少一种的第六单体单元；以及

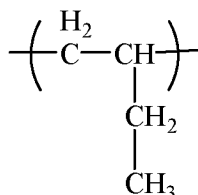
选自式 10 表示的单体单元和式 11 表示的单体单元组成的组中的至少一种的第七单体单元；



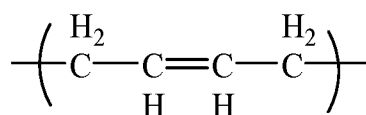
式 7



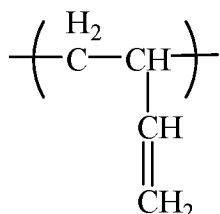
式 8



式 9



式 10



式 11。

5

基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

在一些实施方式中，基于所述第二聚合物的总质量，

所述第五单体单元的质量百分含量为 M5，M5 为 10%~55%，可选地为 25%~55%；和/或，

10 所述第六单体单元的质量百分含量为 M6，M6 为 40%~80%，可选地为 50%~70%；和/或，

所述第七单体单元的质量百分含量为 M7，M7 为 0%~10%，可选地为 0.001%~2%。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

在一些实施方式中，基于所述第二聚合物的总质量，

15 所述第五单体单元的质量百分含量为 M5，M5 为 10%~55%，可选地为 10%-15%、15%-20%、20%-25%、25%-30%、30%-35%、35%-40%、40%-45%、45%-50%或 50%-55%；和/或，

所述第六单体单元的质量百分含量为 M6，M6 为 40%~80%，可选地为 40%-45%、45%-50%、50%-55%、55%-60%、60%-65%、65%-70%、70%-75%或 75%-80%；和/或，

20 所述第七单体单元的质量百分含量为 M7，M7 为 0%~10%，可选地为 0.01%-1%、1%-2%、2%-3%、3%-4%、4%-5%、5%-6%、6%-7%、7%-8%、8%-9%或 9%-10%。

在一些实施方式中，M7/(M6+M7)为 0%~5%，可选地为 0.001%~1%。基于此方案的正

极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

在一些实施方式中，所述第二聚合物为氢化丁腈橡胶；和/或，所述第二聚合物的重均分子量为 5 万~50 万，可选地为 15 万~35 万。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

- 5 在一些实施方式中，基于所述正极膜层的总质量，所述分散剂的质量百分含量为 Y1，Y1 为 0.05~1%，可选地为 0.1%~0.5%；和/或，所述浸润剂的质量百分含量为 Y2，Y2 为 0.05~2%，可选地为 0.2%~0.8%。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

- 10 在一些实施方式中，Y1/Y2 为 0.05~20，可选地为 0.1~1，进一步地为 0.3~0.8。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

在一些实施方式中，在所述正极极片中，所述第一聚合物与所述第二聚合物的质量比为 1.5~5，可选地为 2~3。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

- 15 在一些实施方式中，所述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°；所述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°。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

- 20 在一些实施方式中，在所述内核中，y 与 1-y 的比值为 1: 10 至 1: 1，可选为 1: 4 至 1: 1；和/或，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。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

在一些实施方式中，所述第三包覆层的碳为 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的混合物，可选地，所述 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。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

- 25 在一些实施方式中，所述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 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%，基于所述内核的重量计；和/或

- 30 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。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

在一些实施方式中，所述第一包覆层的厚度为 1-10 nm；和/或

所述第二包覆层的厚度为 2-15 nm；和/或

所述第三包覆层的厚度为 2-25 nm。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

5 在一些实施方式中，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。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

10 在一些实施方式中，所述具有核-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%。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

在一些实施方式中，所述具有核-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%。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

15 在一些实施方式中，所述具有核-壳结构的正极活性材料在 3T 下的压实密度为 2.2 g/cm<sup>3</sup>以上，可选地为 2.2 g/cm<sup>3</sup>以上且 2.8 g/cm<sup>3</sup>以下。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

在一些实施方式中，所述具有核-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。基于此方案的正极极片用于二次电池，二次电池的一项或多项性能有显著改善。

20 在一些实施方案中，本申请提供一种二次电池，包括上述任一项所述的正极极片。

在一些实施方案中，本申请提供一种用电装置，包括上述的二次电池。

[正极活性材料]

25 本申请的第一方面提供了一种新型的具有核-壳结构的正极活性材料，其包括内核及包覆所述内核的壳，所述内核的化学式为 Li<sub>1+x</sub>Mn<sub>1-y</sub>A<sub>y</sub>P<sub>1-z</sub>R<sub>z</sub>O<sub>4</sub>，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，所述 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，所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素，可选地，所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种元素；

30 所述 x、y 和 z 的值满足以下条件：使整个内核保持电中性；

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晶态焦磷酸盐 Li<sub>a</sub>MP<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 和/或 M<sub>b</sub>(P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>)<sub>c</sub>，其中，

0≤a≤2，1≤b≤4，1≤c≤6，所述 a、b 和 c 的值满足以下条件：使晶态焦磷酸盐 Li<sub>a</sub>MP<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

或  $M_b(P_2O_7)_c$  保持电中性，

所述晶态焦磷酸盐  $Li_aMP_2O_7$  和  $M_b(P_2O_7)_c$  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，

所述第二包覆层包括晶态磷酸盐  $XPO_4$ ，其中，

5 所述 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；

所述第三包覆层为碳。

本申请发明人在实际作业中发现，目前现有的磷酸锰锂正极活性材料在深度充放电过程中，锰溶出比较严重。虽然现有技术中有尝试对磷酸锰锂进行磷酸铁锂包覆，从而减少  
10 界面副反应，但这种包覆无法阻止溶出的锰继续向电解液中迁移。溶出的锰在迁移到负极后，被还原成金属锰。这样产生的金属锰相当于“催化剂”，能够催化负极表面的 SEI 膜 (solid electrolyte interphase, 固态电解质界面膜) 分解，产生副产物；所述副产物的一部分为气体，因此导致二次电池发生膨胀，影响二次电池的安全性能；另外，所述副产物的另一部分沉积在负极表面，会阻碍锂离子进出负极的通道，造成二次电池阻抗增加，从而影响二次  
15 电池的动力学性能。此外，为补充损失的 SEI 膜，电解液和电池内部的活性锂被不断消耗，会给二次电池容量保持率带来不可逆的影响。

发明人在进行大量研究后发现，通过对磷酸锰锂进行改性以及对磷酸锰锂的多层包覆，能够得到一种新型的具有核-壳结构的正极活性材料，所述正极活性材料能够实现显著降低的锰溶出以及降低的晶格变化率，其用于二次电池中，能够改善电池的循环性能、倍率性能、安全性能并且提高电池的容量。  
20

需要说明的是，在本文中，术语“包覆层”是指包覆在磷酸锰锂内核上的物质层，所述物质层可以完全或部分地包覆磷酸锰锂内核，使用“包覆层”只是为了便于描述，并不意图限制本发明。同样地，术语“包覆层的厚度”是指包覆在磷酸锰锂内核上的所述物质层在磷酸锰锂内核径向上的厚度。

25 除非另有说明，否则上述内核的化学式中，当 A 为两种以上元素时，上述对于 y 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  $A_1$ 、 $A_2$ …… $A_n$  时， $A_1$ 、 $A_2$ …… $A_n$  各自的化学计量数  $y_1$ 、 $y_2$ …… $y_n$  各自均需落入本申请对 y 限定的数值范围内，且  $y_1$ 、 $y_2$ …… $y_n$  之和也需落入该数值范围内。类似地，对于 R 为两种以上元素的情况，本申请中对 R 化学  
30 计量数的数值范围的限定也具有上述含义。

在一个可选的实施方式中，当 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、两种、三种或四种元素时， $A_y$  为  $Q_{n_1}D_{n_2}E_{n_3}K_{n_4}$ ，其中  $n_1+n_2+n_3+n_4=y$ ，且  $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$  均为正数且不同时为零，Q、D、E、K 各自独立地为选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和

Ge 的一种, 可选地, Q、D、E、K 中至少一个为 Fe。可选地,  $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$  之一为零, 其余不为零; 更可选地,  $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$  中的两个为零, 其余不为零; 还可选地,  $n_1$ 、 $n_2$ 、 $n_3$ 、 $n_4$  中的三个为零, 其余不为零。所述内核  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$  中, 在锰位掺杂一种、两种、三种或四种上述 A 元素是有利的, 可选地, 掺杂一种、两种或三种上述 A 元素; 此外, 在磷位掺杂一种或两种 R 元素是有利的, 这样有利于使掺杂元素均匀分布。

所述内核  $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$  中,  $x$  的大小受 A 和 R 的价态大小以及  $y$  和  $z$  的大小的影响, 以保证整个体系呈现电中性。如果  $x$  的值过小, 会导致整个内核体系的含锂量降低, 影响材料的克容量发挥。 $y$  值会限制所有掺杂元素的总量, 如果  $y$  过小, 即掺杂量过少, 掺杂元素起不到作用, 如果  $y$  超过 0.5, 会导致体系中的 Mn 含量较少, 影响材料的电压平台。所述 R 元素掺杂在 P 的位置, 由于 P-O 四面体较稳定, 而  $z$  值过大会影响材料的稳定性, 因此将  $z$  值限定为 0.001-0.100。

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 A 和元素 R, 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晶态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电能力的晶态磷酸盐包覆层, 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, 在所述内核中, 在磷酸锰锂的锰位掺杂的元素 A 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 R 还有助于改变 Mn-O 键长变化的难易程度, 从而改善电子电导并降低锂离子迁移势垒, 促进锂离子迁移, 提高二次电池的倍率性能。

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。

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。如果所述内核平均粒径过大 (超过 500nm), 则使用该材料的二次电池的克容量发挥会受到影响; 如果所述内核平均粒径过小,

则其比表面积较大，容易团聚，难以实现均匀包覆。

本申请中，中值粒径  $Dv_{50}$  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  $Dv_{50}$  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。

5 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。A 元素和 R 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，所述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所述的正极活性材料后，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，  
10 各元素分布均匀，未出现聚集。

本申请中，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。本申请所述的晶态焦磷酸盐和晶态磷酸盐的结晶度为 50%至 100%。具有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  
15 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更紧密的结合。

本申请中，所述正极活性材料的第一包覆层物质晶态焦磷酸盐和第二包覆层物质晶态磷酸盐的结晶度可以通过本领域中常规的技术手段来测试，例如通过密度法、红外光谱法、差示扫描量热法和核磁共振吸收方法测量，也可以通过例如，X 射线衍射法来测试。

20 具体的 X 射线衍射法测试正极活性材料的第一包覆层晶态焦磷酸盐和第二包覆层晶态磷酸盐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，而与样品的序态无关；然后从衍射图上将结晶散射和非结晶散射分开，  
25 结晶度即是结晶部分散射对散射总强度之比。

需要说明的是，在本申请中，包覆层中的焦磷酸盐和磷酸盐的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。

本申请中，由于金属离子在焦磷酸盐中难以迁移，因此焦磷酸盐作为第一包覆层可以将掺杂金属离子与电解液进行有效隔离。晶态焦磷酸盐的结构稳定，因此，晶态焦磷酸盐  
30 包覆能够有效抑制过渡金属的溶出，改善循环性能。

第一包覆层与核之间的结合类似于异质结，其结合的牢固程度受晶格匹配程度的限制。晶格失配在 5%以下时，晶格匹配较好，两者容易结合紧密。紧密的结合能够保证在后续的循环过程中，包覆层不会脱落，有利于保证材料的长期稳定性。第一包覆层与核之间的结合程度的衡量主要通过计算核与包覆各晶格常数的失配度来进行。本申请中，在所述内核

中掺杂了 A 和 R 元素后，与不掺杂元素相比，所述内核与第一包覆层的匹配度得到改善，内核与焦磷酸盐包覆层之间能够更紧密地结合在一起。

5 选择晶态磷酸盐作为第二包覆层，首先，是因为它与第一层包覆物晶态焦磷酸盐的晶格匹配度较高（失配度仅为 3%）；其次，磷酸盐本身的稳定性好于焦磷酸盐，用其包覆焦磷酸盐有利于提高材料的稳定性。晶态磷酸盐的结构很稳定，其具有优异导锂离子的能力，因此，使用晶态磷酸盐进行包覆能够使正极活性材料的表面的界面副反应得到有效降低，从而改善二次电池的高温循环及存储性能。第二包覆层和第一包覆层之间的晶格匹配方式等，与上述第一包覆层和核之间的结合情况相似，晶格失配在 5%以下时，晶格匹配较好，两者容易结合紧密。

10 碳作为第三层包覆的主要原因是碳层的电子导电性较好。由于在二次电池中应用时发生的是电化学反应，需要有电子的参与，因此，为了增加颗粒与颗粒之间的电子传输，以及颗粒上不同位置的电子传输，可以使用具有优异导电性能的碳来对正极活性材料进行包覆。碳包覆可有效改善正极活性材料的导电性能和去溶剂化能力。

15 图 9 为一些实施例的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。

20 在一些实施方式中，所述正极活性材料的一次颗粒的平均粒径范围为 50-500 nm，体积中值粒径  $Dv_{50}$  在 200-300 nm 范围内。由于颗粒会发生团聚，因此实际测得团聚后的二次颗粒大小可能为 500-40000 nm。正极活性材料颗粒的大小会影响材料的加工和极片的压实密度性能。通过选择一次颗粒的平均粒径在上述范围内，从而能够避免以下情况：所述正极活性材料的一次颗粒的平均粒径太小，可能会引起颗粒团聚，分散困难，并且需要较多的粘结剂，导致极片脆性较差；所述正极活性材料的一次颗粒的平均粒径太大，可能会使颗粒间的空隙较大，压实密度降低。

25 通过上述方案，能够有效抑制脱嵌锂过程中磷酸锰锂的晶格变化率和 Mn 溶出，从而提升二次电池的高温循环稳定性和高温储存性能。

在一些实施方式中，所述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°；所述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°。

30 本申请所述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。对于包覆层中的晶态焦磷酸盐和晶态磷酸盐，可通过本领域中常规的技术手段进行表征，也可以例如借助透射电镜(TEM)进行表征。在 TEM 下，通过测试晶面间距可以区分内核和包覆层。

包覆层中的晶态焦磷酸盐和晶态磷酸盐的晶面间距和夹角的具体测试方法可以包括以下步骤：

取一定量的经包覆的正极活性材料样品粉末于试管中，并在试管中注入溶剂如酒精，然后进行充分搅拌分散，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 样品腔中进行测试，得到 TEM 测试原始图片，保存原始图片。

- 5 将上述 TEM 测试所得原始图片在衍射仪软件中打开，并进行傅里叶变换得到衍射花样，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。

晶态焦磷酸盐的晶面间距范围和晶态磷酸盐的存在差异，可通过晶面间距的数值直接进行判断。

- 10 在上述晶面间距和夹角范围内的晶态焦磷酸盐和晶态磷酸盐，能够更有效地抑制脱嵌锂过程中磷酸锰锂的晶格变化率和 Mn 溶出，从而提升二次电池的高温循环性能、循环稳定性和高温储存性能。

- 15 在一些实施方式中，在所述内核中，y 与 1-y 的比值为 1: 10 至 1: 1，可选为 1: 4 至 1: 1。此处 y 表示 Mn 位掺杂元素 A 的化学计量数之和。在满足上述条件时，使用所述正极活性材料的二次电池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。此处 z 表示 P 位掺杂元素 R 的化学计量数之和。在满足上述条件时，使用所述正极活性材料的二次电池的能量密度和循环性能可进一步提升。

- 20 在一些实施方式中，所述第三包覆层的碳为 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的混合物，可选地，所述 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。

在一些实施方式中，所述 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。

- 25 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。

- 30 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。

所述第三包覆层碳的 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。例如，在使用蔗糖作为碳源制备第三包覆层的情况下，使蔗糖在高温下进行裂解后，在第二包覆层上沉积同时在高温作用下，会产生既有 SP3 形态也有 SP2 形态

的碳包覆层。SP2 形态碳和 SP3 形态碳的比例可以通过选择高温裂解条件和烧结条件来调控。

所述第三包覆层碳的结构和特征可通过拉曼 (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, 所述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 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 小于或等于 6 重量%, 可选为大于 0 小于或等于 5.5 重量%, 更可选为大于 0 小于或等于 2 重量%, 基于所述内核的重量计。

本申请中, 每一层的包覆量均不为零。

本申请所述的具有核-壳结构的正极活性材料中, 三层包覆层的包覆量优选在上述范围内, 由此能够对所述内核进行充分包覆, 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。

对于第一包覆层而言, 通过包覆量在上述范围内, 则能够避免以下情况: 包覆量过少则意味着包覆层厚度较薄, 可能无法有效阻碍过渡金属的迁移; 包覆量过大则意味着包覆层过厚, 会影响  $Li^+$  的迁移, 进而影响材料的倍率性能。

对于第二包覆层而言, 通过包覆量在上述范围内, 则能够避免以下情况: 包覆量过多, 可能会影响材料整体的平台电压; 包覆量过少, 可能无法实现足够的包覆效果。

对于第三包覆层而言, 碳包覆主要起到增强颗粒间的电子传输的作用, 然而由于结构中还含有大量的无定形碳, 因此碳的密度较低, 因此, 如果包覆量过大, 会影响极片的压实密度。

在一些实施方式中, 所述第一包覆层的厚度为 1-10 nm; 和/或

所述第二包覆层的厚度为 2-15 nm; 和/或

所述第三包覆层的厚度为 2-25 nm。

在一些实施方式中, 所述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。

在一些实施方式中, 所述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。

在一些实施方式中, 所述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。

当所述第一包覆层的厚度范围为 1-10 nm 时，能够避免过厚时可能产生的对材料的动力学性能的不利影响，且能够避免过薄时可能无法有效阻碍过渡金属离子的迁移的问题。

5 当所述第二包覆层的厚度在 2-15 nm 范围内时，所述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。

当所述第三包覆层的厚度范围为 2-25 nm 时，能够提升材料的电导性能并且改善使用所述正极活性材料制备的电池极片的压密性能。

10 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 测试，量取包覆层的厚度，测量 3-5 个位置，取平均值。

15 在一些实施方式中，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。

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。

20 在本申请中，将所述锰元素的含量限制在上述范围内，能够有效避免若锰元素含量过大可能会引起的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、存储和压密等性能；且能够避免若锰元含量过小可能会导致的电压平台低等问题，从而提升二次电池的能量密度。

25 本申请中，将所述磷元素的含量限制在上述范围内，能够有效避免以下情况：若磷元素的含量过大，可能会导致 P-O 的共价性过强而影响小极化子导电，从而影响材料的电导率；若磷含量过小，可能会使所述内核、所述第一包覆层中的焦磷酸盐和/或所述第二包覆层中的磷酸盐晶格结构的稳定性下降，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：该重量比过大，意味着锰元素过多，锰溶出增加，影响正极活性材料的稳定性和克容量发挥，进而影响二次电池的循环性能及存储性能；该重量比过小，意味着磷元素过多，则容易形成杂相，会使材料的放电电压平台下降，从而使二次电池的能量密度降低。

30 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，所述具有核-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%。

磷酸锰锂 ( $\text{LiMnPO}_4$ ) 的脱嵌锂过程是两相反应。两相的界面应力由脱嵌锂前后的晶格变化率大小决定, 晶格变化率越小, 界面应力越小,  $\text{Li}^+$  传输越容易。因此, 减小内核的晶格变化率将有利于增强  $\text{Li}^+$  的传输能力, 从而改善二次电池的倍率性能。本申请所述的具有核-壳结构的正极活性材料能够实现 4% 以下的脱嵌锂前后的晶格变化率, 因此使用所述正极活性材料能够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, 所述具有核-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%。

本申请所述的 Li/Mn 反位缺陷, 指的是  $\text{LiMnPO}_4$  晶格中,  $\text{Li}^+$  与  $\text{Mn}^{2+}$  的位置发生互换。相应地, Li/Mn 反位缺陷浓度指的是与  $\text{Mn}^{2+}$  发生互换的  $\text{Li}^+$  占  $\text{Li}^+$  总量的百分比。本申请中, Li/Mn 反位缺陷浓度例如, 可以依据 JIS K 0131-1996 进行测试。

本申请所述的具有核-壳结构的正极活性材料能够实现上述较低的 Li/Mn 反位缺陷浓度。虽然机理尚不十分清楚, 但本申请发明人推测, 由于  $\text{LiMnPO}_4$  晶格中,  $\text{Li}^+$  与  $\text{Mn}^{2+}$  会发生位置互换, 而  $\text{Li}^+$  传输通道为一维通道, 因此  $\text{Mn}^{2+}$  在  $\text{Li}^+$  通道中将难以迁移, 进而阻碍  $\text{Li}^+$  的传输。由此, 本申请所述的具有核-壳结构的正极活性材料由于 Li/Mn 反位缺陷浓度较低, 在上述范围内, 因此, 能够避免  $\text{Mn}^{2+}$  阻碍  $\text{Li}^+$  的传输, 同时提升正极活性材料的克容量发挥和倍率性能。

在一些实施方式中, 所述正极活性材料在 3T 下的压实密度为  $2.2 \text{ g/cm}^3$  以上, 可选地为  $2.2 \text{ g/cm}^3$  以上且  $2.8 \text{ g/cm}^3$  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, 所述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。

氧的稳定价态本为 -2 价, 价态越接近 -2 价, 其得电子能力越强, 即氧化性越强, 通常情况下, 其表面价态在 -1.7 以下。本申请通过如上所述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。

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。

本申请的第二方面提供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: 所述内核化学式为  $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ , 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, 所述 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, 所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素, 可选地, 所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种元素;

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  $\text{XPO}_4$  悬浊液，将所述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  $0 \leq a \leq 2$ ， $1 \leq b \leq 4$ ， $1 \leq c \leq 6$ ，所述 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；

5 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，所述正极活性材料具有核-壳结构，其包括所述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、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  $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ ，所述第二包覆层包括晶态磷酸盐  $\text{XPO}_4$ ，所述第三包覆层为碳。

10 在一些实施方式中，所述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；

步骤（2）：将所述掺杂有元素 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，

15 所述掺杂有元素 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，所述 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，所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素，可选地，所述 R 为选自 B、Si、N

20 和 S 中的一种元素。

本申请的制备方法对材料的来源并没有特别的限制，某种元素的来源可包括该元素的单质、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，前体是该来源可实现本申请制备方法的目的是。

在一些实施方式中，所述元素 A 的掺杂剂为选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、

25 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。

在一些实施方式中，所述元素 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、亚酸、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；

30 本申请中，锰源可为本领域已知的可用于制备磷酸锰锂的含锰物质。作为示例，所述锰源可为选自单质锰、二氧化锰、磷酸锰、草酸锰、碳酸锰中的一种或多种。

本申请中，酸可为选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、硅酸、亚硅酸等有机酸和有机酸如草酸中的一种或多种。在一些实施方式中，所述酸为浓度为 60 重量%以下的稀的有机酸。

本申请中，锂源可为本领域已知的可用于制备磷酸锰锂的含锂物质。作为示例，所述

锂源为选自碳酸锂、氢氧化锂、磷酸锂、磷酸二氢锂中的一种或多种。

本申请中，磷源可为本领域已知的可用于制备磷酸锰锂的含磷物质。作为示例，所述磷源为选自磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸铵和磷酸中的一种或多种。

5 在一些可选实施方式中，在所述锰源、所述元素 A 的掺杂剂与所述酸在溶剂中反应得到掺杂有元素 A 的锰盐悬浮液后，将所述悬浮液过滤，烘干，并进行砂磨以得到粒径为 50-200 nm 的经元素 A 掺杂的锰盐颗粒。

在一些可选实施方式中，将步骤（2）中的浆料进行干燥得到粉料，然后将粉料烧结得到掺杂有元素 A 和元素 R 的内核。

10 在一些实施方式中，所述步骤（1）在 20-120℃、可选为 40-120℃ 的温度下进行混合；和/或

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

15 可选地，所述步骤（1）中的反应温度可在约 30℃、约 50℃、约 60℃、约 70℃、约 80℃、约 90℃、约 100℃、约 110℃或约 120℃进行；所述步骤（1）中所述搅拌进行约 2 小时、约 3 小时、约 4 小时、约 5 小时、约 6 小时、约 7 小时、约 8 小时或约 9 小时；可选地，所述步骤（1）中的反应温度、搅拌时间可在上述任意数值的任意范围内。

20 在一些实施方式中，所述步骤（2）在 20-120℃、可选为 40-120℃ 的温度下进行混合 1-12 h。可选地，所述步骤（2）中的反应温度可在约 30℃、约 50℃、约 60℃、约 70℃、约 80℃、约 90℃、约 100℃、约 110℃或约 120℃进行；所述步骤（2）中所述混合进行约 2 小时、约 3 小时、约 4 小时、约 5 小时、约 6 小时、约 7 小时、约 8 小时、约 9 小时、约 10 小时、约 11 小时或约 12 小时；可选地，所述步骤（2）中的反应温度、混合时间可在上述任意数值的任意范围内。

当内核颗粒制备过程中的温度和时间处于上述范围内时，制备获得的内核以及由其制得的正极活性材料的晶格缺陷较少，有利于抑制锰溶出，减少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安全性能。

25 在一些实施方式中，可选地，在制备 A 元素和 R 元素掺杂的稀酸锰颗粒的过程中，控制溶液 pH 为 3.5-6，可选地，控制溶液 pH 为 4-6，更可选地，控制溶液 pH 为 4-5。需要说明的是，在本申请中可通过本领域通常使用的方法调节所得混合物的 pH，例如可通过添加酸或碱。

30 在一些实施方式中，可选地，在步骤（2）中，所述锰盐颗粒与锂源、磷源的摩尔比为 1: 0.5-2.1: 0.5-2.1，更可选地，所述掺杂有元素 A 的锰盐颗粒与锂源、磷源的摩尔比为约 1: 1: 1。

在一些实施方式中，可选地，制备 A 元素和 R 元素掺杂的磷酸锰锂过程中的烧结条件为：在惰性气体或惰性气体与氢气混合气氛下在 600-950℃ 下烧结 4-10 小时；可选地，所述烧结可在约 650℃、约 700℃、约 750℃、约 800℃、约 850℃或约 900℃下烧约 2 小

时、约 3 小时、约 4 小时、约 5 小时、约 6 小时、约 7 小时、约 8 小时、约 9 小时或约 10 小时；可选地，所述烧结的温度、烧结时间可在上述任意数值的任意范围内。在制备 A 元素和 R 元素掺杂的磷酸锰锂过程中，烧结温度过低以及烧结时间过短时，会导致材料内核的结晶度较低，会影响整体的性能发挥，而烧结温度过高时，材料内核中容易出现杂相，从而

5 从而影响整体的性能发挥；烧结时间过长时，材料内核颗粒长的较大，从而影响克容量发挥，压实密度和倍率性能等。

在一些可选实施方式中，可选地，保护气氛为 70-90 体积%氮气和 10-30 体积%氢气的混合气体。

在一些实施方式中，所述包覆步骤包括：

10 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；

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

15 混合，干燥，然后烧结，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。

在一些实施方式中，所述元素 M 的源为选自 Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 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。

20

在一些实施方式中，所述元素 X 的源为选自 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。

25 所述元素 A、R、M、X 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。

作为示例，所述碳源为选自淀粉、蔗糖、葡萄糖、聚乙烯醇、聚乙二醇、柠檬酸中的一种或多种。

30 在一些实施方式中，所述第一包覆步骤中，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，然后将所述溶液升温至 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。

可选地，在第一包覆步骤中，所述反应充分进行。可选地，在第一包覆步骤中，所述反应进行约 1.5 小时、约 2 小时、约 3 小时、约 4 小时、约 4.5 小时或约 5 小时。可选地，第一包覆步骤中，所述反应的反应时间可在上述任意数值的任意范围内。

5 可选地，在第一包覆步骤中，控制溶液 pH 为 4-6。可选地，在第一包覆步骤中，将所述溶液升温至约 55℃、约 60℃、约 70℃、约 80℃、约 90℃、约 100℃、约 110℃或约 120℃，并在该温度下保持约 2 小时、约 3 小时、约 4 小时、约 5 小时、约 6 小时、约 7 小时、约 8 小时、约 9 小时或约 10 小时；可选地，第一包覆步骤中，所述升温的温度和保持时间可在上述任意数值的任意范围内。

可选地，在所述第一包覆步骤中，所述烧结可在约 650℃、约 700℃、约 750℃、或约 800℃下烧约 2 小时、约 3 小时、约 4 小时、约 5 小时或约 6 小时；可选地，所述烧结的温度、烧结时间可在上述任意数值的任意范围内。

10 在所述第一包覆步骤中，通过将烧结温度和时间控制在以上范围内，可以避免以下情况：当所述第一包覆步骤中的烧结温度过低以及烧结时间过短时，会导致第一包覆层的结晶度低，非晶态物质较多，这样会导致抑制金属溶出的效果下降，从而影响二次电池的循环性能和高温存储性能；而烧结温度过高时，会导致第一包覆层出现杂相，也会影响到其抑制金属溶出的效果，从而影响二次电池的循环和高温存储性能等；烧结时间过长时，会使第一包覆层的厚度增加，影响 Li<sup>+</sup>的迁移，从而影响材料的克容量发挥和倍率性能等。

15 在一些实施方式中，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。

20 可选地，在第二包覆步骤中，所述反应充分进行。可选地，在第二包覆步骤中，所述反应进行约 1.5 小时、约 2 小时、约 3 小时、约 4 小时、约 4.5 小时、约 5 小时、约 6 小时、约 7 小时、约 8 小时、约 9 小时或约 10 小时。可选地，第二包覆步骤中，所述反应的反应时间可在上述任意数值的任意范围内。

25 可选地，在第二包覆步骤中，将所述溶液升温至约 65℃、约 70℃、约 80℃、约 90℃、约 100℃、约 110℃、约 120℃、约 130℃、约 140℃或约 150℃，并在该温度下保持约 2 小时、约 3 小时、约 4 小时、约 5 小时、约 6 小时、约 7 小时、约 8 小时、约 9 小时或约 10 小时；可选地，第二包覆步骤中，所述升温的温度和保持时间可在上述任意数值的任意范围内。

30 在所述提供内核材料的步骤和所述第一包覆步骤和所述第二包覆步骤中，在烧结之前，即，在发生化学反应的内核材料的制备中（步骤（1）-（2））以及在第一包覆层悬浮液和第二包覆层悬浮液的制备中，通过如上所述选择适当的反应温度和反应时间，从而能够避免以下情况：反应温度过低时，则反应无法发生或反应速率较慢；温度过高时，产物分解或形成杂相；反应时间过长时，产物粒径较大，可能会增加后续工艺的时间和难度；反应时间过短时，则反应不完全，获得的产物较少。

可选地，在第二包覆步骤中，所述烧结可在约 550℃、约 600℃或约 700℃下烧约 6 小时、约 7 小时、约 8 小时、约 9 小时或约 10 小时；可选地，所述烧结的温度、烧结时间

可在上述任意数值的任意范围内。

在所述第二包覆步骤中，通过将烧结温度和时间控制在以上范围内，可以避免以下情况：当所述第二包覆步骤中的烧结温度过低以及烧结时间过短时，会导致第二包覆层的结晶度低，非晶态较多，降低材料表面反应活性的性能下降，从而影响二次电池的循环和高温存储性能等；而烧结温度过高时，会导致第二包覆层出现杂相，也会影响到其降低材料表面反应活性的效果，从而影响二次电池的循环和高温存储性能等；烧结时间过长时，会使第二包覆层的厚度增加，影响材料的电压平台，从而使材料的能量密度下降等。

在一些实施方式中，所述第三包覆步骤中的烧结在 700-800℃ 下进行 6-10 小时。可选地，在第三包覆步骤中，所述烧结可在约 700℃、约 750℃ 或约 800℃ 下烧约 6 小时、约 7 小时、约 8 小时、约 9 小时或约 10 小时；可选地，所述烧结的温度、烧结时间可在上述任意数值的任意范围内。

在所述第三包覆步骤中，通过将烧结温度和时间控制在以上范围内，可以避免以下情况：当所述第三包覆步骤中的烧结温度过低时，会导致第三包覆层的石墨化程度下降，影响其导电性，从而影响材料的克容量发挥；烧结温度过高时，会造成第三包覆层的石墨化程度过高，影响 Li<sup>+</sup> 的传输，从而影响材料的克容量发挥等；烧结时间过短时，会导致包覆层过薄，影响其导电性，从而影响材料的克容量发挥；烧结时间过长时，会导致包覆层过厚，影响材料的压实密度等。

在上述第一包覆步骤、第二包覆步骤、第三包覆步骤中，所述干燥均在 100℃ 至 200℃、可选为 110℃ 至 190℃、更可选为 120℃ 至 180℃、甚至更可选为 120℃ 至 170℃、最可选为 120℃ 至 160℃ 的干燥温度下进行，干燥时间为 3-9 h、可选为 4-8 h，更可选为 5-7 h，最可选为约 6 h。

通过本申请所述的正极活性材料的制备方法所制备的正极活性材料，其制备的二次电池在循环后 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出量降低，且高温稳定性、高温循环性能和倍率性能得到改善。另外，原料来源广泛、成本低廉，工艺简单，有利于实现工业化。

在一些实施方案中，正极极片通常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，正极膜层包括正极活性材料。

图 1 示出一个实施例的正极极片的示意图。如图所示，一种正极极片，包括正极集流体 11、设置在所述正极集流体 11 至少一个表面 112 的正极膜层 13 以及位于所述正极集流体 11 和所述正极膜层 13 之间的导电底涂层 12。

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)形成在聚合物材料基材(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。

5 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。

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。

10 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。

#### [负极极片]

15 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,所述负极膜层包括负极活性材料。

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。

20 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。复合集流体可包括聚合物材料基层和形成于聚合物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)形成在聚合物材料基材(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。

25 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。

30 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(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（如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

5 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。

#### [电解质]

10 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。

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。

15 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。

20 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。

25 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。

30 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 3 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

5 在一些实施方式中，参照图 4，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 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。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 封装于所述容纳腔内。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。

10 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 5 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 5，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。

15 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。

20 图 6 和图 7 是作为一个示例的电池包 1。参照图 6 和图 7，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

25 另外，本申请还提供一种用电装置，所述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。所述二次电池、电池模块、或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述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。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

30 图 8 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。

有关新型正极活性材料类的具体实施例

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。本发明实施例中各成分的含量，如果没有特别说明，均以不含结晶水的质量计。

5 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 <sub>3</sub>	山东西亚化学工业有限公司	1Kg
碳酸锂	Li <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	山东西亚化学工业有限公司	1Kg
碳酸镁	MgCO <sub>3</sub>	山东西亚化学工业有限公司	1Kg
碳酸锌	ZnCO <sub>3</sub>	武汉鑫儒化工有限公司	25Kg
碳酸亚铁	FeCO <sub>3</sub>	西安兰之光精细材料有限公司	1Kg
硫酸镍	NiCO <sub>3</sub>	山东西亚化学工业有限公司	1Kg
硫酸钛	Ti(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	山东西亚化学工业有限公司	1Kg
硫酸钴	CoSO <sub>4</sub>	厦门志信化学有限公司	500g
二氯化钒	VCl <sub>2</sub>	上海金锦乐实业有限公司	1Kg
二水合草酸	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·2(H <sub>2</sub> O)	上海金锦乐实业有限公司	1Kg
磷酸二氢铵	NH <sub>4</sub> H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	上海澄绍生物科技有限公司	500g
蔗糖	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>11</sub>	上海源叶生物科技有限公司	100g
稀硫酸	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	深圳海思安生物技术有限公司	质量分数 60%
稀硝酸	HNO <sub>3</sub>	安徽凌天精细化工有限公司	质量分数 60%
亚硅酸	H <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	上海源叶生物科技有限公司	100g, 质量分数 99.8%

## I. 电池制备

### 实施例 1:

#### 步骤 1: 正极活性材料的制备

10 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℃，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 Li<sub>0.997</sub>Mn<sub>0.60</sub>Fe<sub>0.393</sub>V<sub>0.004</sub>Co<sub>0.003</sub>P<sub>0.997</sub>S<sub>0.003</sub>O<sub>4</sub>

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°C 下均匀混合反应 10 h，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°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 下将所述粉料在辊道窑中进行烧结 4 h，得到上述内核材料。

5 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°C 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

10 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°C 烘箱中干燥 6h，然后在 650°C 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

15 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°C 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

20 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°C 烘箱中干燥 6h，然后 700°C 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

25 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°C 烘箱中干燥 6h，然后在 700°C 下烧结 10h 得到三层包覆后的材料。

步骤 2：正极极片的制备

30 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/1540.25mm<sup>2</sup> 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  $0.117\text{g}/1540.25\text{ mm}^2$  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。

步骤 4：电解液的制备

5 在氩气气氛手套箱中 ( $\text{H}_2\text{O}<0.1\text{ppm}$ ,  $\text{O}_2<0.1\text{ppm}$ )，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)  $\text{LiPF}_6$  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  $20\mu\text{m}$ 、平均孔径为  $80\text{nm}$  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)。

10 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”)。

15 【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  $0.02\text{g}/\text{cm}^2$ ，压实密度为  $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

20 采用锂片作为负极，采用  $1\text{mol}/\text{L}$  的  $\text{LiPF}_6$  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”)。

实施例 2 至 27 和对比例 1 至 19

25 以类似于实施例 1 的方式制备实施例 2 至 27 和对比例 1 至 19 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 1-2、4-10 和 12 未包覆第一层，因此没有步骤 S3、S4；对比例 1-11 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。

30

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 1 和对比例 13	$\text{LiMnPO}_4$	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
对比例 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
对比例 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
对比例 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
对比例 5 和对比例 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
对比例 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
对比例 7 和对比例 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
对比例 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

<p>对比例 10-12、对比例 16-17 和实施例 1-10</p>	<p><math>\text{Li}_{1.0,997}\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</math></p>	<p>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;</p>	<p>步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴 (以 <math>\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}</math> 计), 1793.1g; 碳酸锂, 368.3g; 磷酸二氢铵, 1146.6g; 稀硫酸, 4.9g; 水, 20L</p>
<p>对比例 14</p>	<p><math>\text{Li}_{1.2}\text{MnP}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4</math></p>	<p>碳酸锰, 1149.3g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;</p>	<p>步骤 S1 中得到的二水合草酸锰(以 <math>\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> 计), 1789.6g; 碳酸锂, 443.3g; 磷酸二氢铵, 920.1g; 亚硅酸, 156.2g; 水, 20L</p>
<p>实施例 11</p>	<p><math>\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</math></p>	<p>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;</p>	<p>步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴 (以 <math>\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}</math> 计), 1793.1g; 碳酸锂, 369.8g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 亚硅酸, 0.8g; 水, 20L</p>
<p>实施例 12</p>	<p><math>\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</math></p>	<p>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;</p>	<p>步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴 (以 <math>\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}</math> 计), 1793.1g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1147.8g; 稀硝酸, 2.7g; 水, 20L</p>
<p>实施例 13</p>	<p><math>\text{Li}_{0.995}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.341}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.005}\text{P}_{0.995}\text{S}_{0.005}\text{O}_4</math></p>	<p>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;</p>	<p>步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴 (以 <math>\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.341}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.005}\cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> 计), 1792.7g; 碳酸锂, 367.6g; 磷酸二氢铵, 1144.3g; 稀硫酸, 8.2g; 水, 20L</p>
<p>实施例 14</p>	<p><math>\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</math></p>	<p>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;</p>	<p>步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴 (以 <math>\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.293}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}</math> 计), 1792.2g; 碳酸锂, 370.2g; 1147.8; 亚硅酸, 1.6g; 水, 20L</p>
<p>实施例 15、17</p>	<p><math>\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_4</math></p>	<p>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;</p>	<p>步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴 (以 <math>\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}</math> 计), 1793.1g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 稀硝酸, 1.4g; 水, 20L</p>

实施例 16	$\text{Li}_{1.0997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	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, 368.7g; 磷酸二氢铵, 1146.6g; 稀硫酸, 4.9g; 水, 20L
实施例 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镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 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镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 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 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 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 21-24	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	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; 亚硫酸, 0.8g; 水, 20L
实施例 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; 亚硫酸, 0.8g; 水, 20L
实施例 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; 亚硫酸, 0.8g; 水, 20L

实施例 27	$\text{Li}_1\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003}\text{P}_{0.9}\text{Ni}_{0.100}\text{O}_4$	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 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, 686.9g; 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 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

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
对比例 3、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
对比例 11、13-15、17 和 实施例 1-14、19、21-29	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 15-16	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 17-18、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

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)
对比例 3	2%非晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1570.4g	31.4g	6	120	500	4
对比例 11	1%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.1g	15.7g	6	120	650	6
对比例 13	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1568.5g	31.4g	6	120	650	6
对比例 14	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1562.8g	31.2g	6	120	650	6
对比例 15	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1570.6g	31.4g	6	120	650	6
对比例 16	2%非晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.1g	31.4g	6	120	500	4
对比例 17	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.1g	31.4g	6	120	650	6
实施例 1-4、8-10	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.9g	15.7g	6	120	650	6
实施例 5	2% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.9g	31.4g	6	120	650	6
实施例 6	3% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.1g	47.1g	6	120	650	6
实施例 7	5% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.9g	78.6g	6	120	650	6
实施例 11	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1572.1g	15.7g	6	120	650	6
实施例 12	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.7g	15.7g	6	120	650	6
实施例 13	2% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.4g	31.4g	6	120	650	6
实施例 14	2.5% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.9g	39.3g	6	120	650	6

实施例 15	2% $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	1571.9g	31.4g	6	120	680	8
实施例 16	3% $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	1571.9g	47.2g	6	120	680	8
实施例 17	1.5% $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$	1571.9g	23.6g	6	120	630	6
实施例 18	1% $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$	1570.1g	15.7g	6	120	630	6
实施例 19	2% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.0g	31.4g	6	120	650	6
实施例 20	1% $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$	1571.9g	15.7g	6	120	630	6
实施例 21-24	2% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1572.1g	31.4g	6	120	650	6
实施例 22	5.50% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1572.1g	86.5g	6	120	650	6
实施例 25	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1573.0g	15.7g	6	120	650	6
实施例 26	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1568.6g	15.7g	6	120	650	6
实施例 27	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1569.2g	15.7g	6	120	650	6
实施例 28	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1573.9g	31.4g	6	120	650	6
实施例 29	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1564.1g	31.2g	6	120	650	6

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
对比例 12、实施例 1-14、18-19、25-27	晶态 $\text{LiFePO}_4$	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
对比例 13-16; 实施例 15、17、20、21-24、28-29	晶态 $\text{LiCoPO}_4$	3.7g 碳酸锂; 15.5g 硫酸钴; 11.5g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸
对比例 17	非晶态 $\text{LiCoPO}_4$	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 16	晶态 $\text{LiNiPO}_4$	3.7g 碳酸锂; 11.9g 碳酸镍; 11.5g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸

表 5: 第二包覆层的包覆 (步骤 S6)

编号	第二包覆层物质及其重量 (基于内核重量)	在步骤 S6 中加入的焦磷酸盐包覆的材料量 (其中对比例 12 为加入的内核的量) (g)	步骤 S6: 第二层包覆层的包覆				
			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 ( $^{\circ}\text{C}$ )	烧结温度 ( $^{\circ}\text{C}$ )	烧结时间 (h)
对比例 12	3% $\text{LiFePO}_4$	1571.1	47.1	6	120	700	8
对比例 13	4% $\text{LiCoPO}_4$	1599.9	62.7	6	120	750	8
对比例 14	4% $\text{LiCoPO}_4$	1594.0	62.5	6	120	750	8
对比例 15	4% $\text{LiCoPO}_4$	1602.0	62.8	6	120	750	8

对比例 16	4%LiCoPO <sub>4</sub>	1602.5	62.8	6	120	750	8
对比例 17	4%非晶态 LiCoPO <sub>4</sub>	1602.5	62.8	6	120	650	8
实施例 1-4	3%LiFePO <sub>4</sub>	1586.8	47.1	6	120	700	8
实施例 5	3%LiFePO <sub>4</sub>	1602.5	47.1	6	120	700	8
实施例 6	3%LiFePO <sub>4</sub>	1618.2	47.1	6	120	700	8
实施例 7	3%LiFePO <sub>4</sub>	1649.6	47.1	6	120	700	8
实施例 8	1% LiFePO <sub>4</sub>	1586.8	15.7	6	120	700	8
实施例 9	4% LiFePO <sub>4</sub>	1586.8	62.8	6	120	700	8
实施例 10	5% LiFePO <sub>4</sub>	1586.8	78.6	6	120	700	8
实施例 11	2.50% LiFePO <sub>4</sub>	1587.8	39.3	6	120	700	8
实施例 12	3% LiFePO <sub>4</sub>	1587.4	47.2	6	120	700	8
实施例 13	2% LiFePO <sub>4</sub>	1602.8	31.4	6	120	700	8
实施例 14	3.50% LiFePO <sub>4</sub>	1610.5	55.0	6	120	700	8
实施例 15	2.5%LiCoPO <sub>4</sub>	1603.3	39.3	6	120	750	8
实施例 16	3% LiNiPO <sub>4</sub>	1619.0	47.2	6	120	680	8

实施例 17	2.5%LiCoPO <sub>4</sub>	1595.5	39.3	6	120	750	8
实施例 18	3% LiFePO <sub>4</sub>	1585.9	47.1	6	120	700	8
实施例 19	4% LiFePO <sub>4</sub>	1602.4	62.8	6	120	700	8
实施例 20	3% LiCoPO <sub>4</sub>	1587.7	47.2	6	120	750	8
实施例 21	4% LiCoPO <sub>4</sub>	1603.5	62.9	6	120	750	8
实施例 22	4% LiCoPO <sub>4</sub>	1658.6	62.9	6	120	750	8
实施例 23	5.50% LiCoPO <sub>4</sub>	1603.5	86.5	6	120	750	8
实施例 24	4% LiCoPO <sub>4</sub>	1603.5	62.9	6	120	750	8
实施例 25	3% LiFePO <sub>4</sub>	1588.7	47.2	6	120	700	8
实施例 26	3% LiFePO <sub>4</sub>	1584.3	47.1	6	120	700	8
实施例 27	3% LiFePO <sub>4</sub>	1584.9	47.1	6	120	700	8
实施例 28	4%LiCoPO <sub>4</sub>	1605.4	63.0	6	120	750	8
实施例 29	4%LiCoPO <sub>4</sub>	1605.4	63.0	6	120	750	8

表 6: 第三层包覆层的包覆 (步骤 S8)

	第三包 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 1-2、4-10 为加入的内 核的量、对比例 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 1	1%碳	2.5	1568.5	37.3	6	150	650	8
对比例 2	2%碳	2.8	1572.2	74.7	6	150	680	8
对比例 3	2%碳	2.7	1601.8	74.6	6	150	680	7
对比例 4	1%碳	2.4	1571.0	37.3	6	150	630	8
对比例 5	1.5%碳	2.6	1570.6	56.0	6	150	650	7
对比例 6	2.5%碳	2.8	1573.6	93.4	6	150	680	8
对比例 7	1%碳	2.7	1572.2	37.3	6	150	680	7
对比例 8	1.5%碳	2.9	1571.1	56.0	6	150	680	10
对比例 9	1%碳	2.2	1572.2	37.3	6	150	600	8
对比例 10	1%碳	2.4	1571.1	37.3	6	150	630	8
对比例 11	1%碳	2.3	1586.8	37.3	6	150	620	8
对比例 12	1%碳	2.1	1618.2	37.3	6	150	600	6

对比例 13	1%碳	2	1662.6	37.3	6	120	600	6
对比例 14	1%碳	1.8	1656.5	37.1	6	120	600	6
对比例 15	1%碳	1.7	1664.8	37.3	6	100	600	6
对比例 16	1%碳	3.1	1665.4	37.3	6	150	700	10
对比例 17	1%碳	3.5	1665.4	37.3	6	150	750	10
实施例 1	1%碳	2.2	1633.9	37.3	6	150	700	10
实施例 2	3%碳	2.3	1633.9	111.9	6	150	600	9
实施例 3	4%碳	2.1	1633.9	149.2	6	150	600	6
实施例 4	5%碳	2.4	1633.9	186.5	6	150	630	8
实施例 5	1%碳	2.5	1649.6	37.3	6	150	650	8
实施例 6	1%碳	2.5	1665.3	37.3	6	150	650	8
实施例 7	1%碳	2.4	1696.7	37.3	6	150	630	8
实施例 8	1%碳	2.3	1602.5	37.3	6	150	600	9
实施例 9	1%碳	2.2	1649.6	37.3	6	150	600	8
实施例 10	1%碳	2.2	1665.3	37.3	6	150	600	9

实施例 11	1.5%碳	2.3	1629.0	56.1	6	150	600	9
实施例 12	2%碳	2.4	1634.6	74.7	6	150	630	8
实施例 13	2%碳	2.5	1634.2	74.6	6	150	650	8
实施例 14	2.5%碳	2.7	1665.5	93.3	6	150	680	7
实施例 15	2%碳	2.8	1642.6	74.7	6	150	680	8
实施例 16	1%碳	2.7	1666.2	37.3	6	150	680	7
实施例 17	1.5%碳	2.3	1634.8	56.0	6	150	600	9
实施例 18	1%碳	2.6	1633.0	37.3	6	150	650	7
实施例 19	1.5%碳	2.4	1665.2	56.0	6	150	630	8
实施例 20	1.5%碳	2.2	1634.8	56.0	6	150	600	9
实施例 21	1%碳	2.2	1666.4	37.3	6	150	600	9
实施例 22	1%碳	2.3	1721.4	37.3	6	150	600	9
实施例 23	1%碳	2.4	1690.0	37.3	6	150	630	8
实施例 24	5.5%碳	2.6	1666.4	205.4	6	150	650	7
实施例 25	1%碳	2.4	1635.9	37.4	6	150	630	8

实施例 26	1%碳	2.3	1631.3	37.3	6	150	600	9
实施例 27	1.5%碳	2.1	1631.9	55.9	6	150	600	6
实施例 28	1%碳	0.07	1668.3	37.4	6	80	600	6
实施例 29	1%碳	13	1668.3	37.4	6	150	850	10

实施例 28-40: 其他包覆层物质的考察

实施例 28-40 以类似于实施例 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 30a	$\text{Li}_2\text{MgP}_2\text{O}_7$	7.4g 碳酸锂; 8.4g 碳酸镁; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸
实施例 30b	$\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$	7.4g 碳酸锂; 15.5g 硫酸钴; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸
实施例 31a	$\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$	7.4g 碳酸锂; 16.0g 硫酸铜; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸
实施例 31b	$\text{Li}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	7.4g 碳酸锂; 12.5g 碳酸锌; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸
实施例 32	$\text{TiP}_2\text{O}_7$	24.0g 硫酸钛; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸
实施例 33	$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$	67.9g 硝酸银; 23.0g 磷酸二氢铵和 25.2g 二水合草酸
实施例 34	$\text{ZrP}_2\text{O}_7$	56.6g 硫酸锆; 23.0g 磷酸二氢铵和 25.2g 二水合草酸

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 35	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	48.0g 硫酸铜; 23.0g 磷酸二氢铵; 37.8g 二水合草酸
实施例 36	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	37.6g 碳酸锌; 23.0g 磷酸二氢铵; 37.8g 二水合草酸
实施例 37	$\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$	72.0g 硫酸钛; 46.0g 磷酸二氢铵; 75.6g 二水合草酸
实施例 38	$\text{Ag}_3\text{PO}_4$	50.9g 硝酸银; 11.5g 磷酸二氢铵; 18.9g 二水合草酸
实施例 39	$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$	85.0g 硫酸锆; 46.0g 磷酸二氢铵; 37.8g 二水合草酸
实施例 40	$\text{AlPO}_4$	13.3g 氯化铝; 11.5g 磷酸二氢铵; 18.9g 二水合草酸

## II. 性能评价

### 1. 晶格变化率测试方法：

在 25℃ 恒温环境下，将正极活性材料样品置于 XRD（型号为 **Bruker D8 Discover**）中，采用 1°/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  
5 时的晶格常数  $a_0$ 、 $b_0$ 、 $c_0$  和  $v_0$ （ $a_0$ 、 $b_0$  和  $c_0$  表示晶胞各个方面的长度大小， $v_0$  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，将所述正极活性材料样品制备成扣电，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  
10 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  
15 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  
20 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<sup>2</sup>。

### 4. 3C 充电恒流比

在 25℃ 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  
25 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

30 将 45℃ 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<sup>2</sup>）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

取 5g 上述制得的正极活性材料样品按照上述实施例所述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

10 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 (锰元素或磷元素的量/正极活性材料的量\*100%)，得到其重量占比。

## 8. 扣式电池初始克容量测量方法

15 在 2.5-4.3V 下，将上述各实施例和对比例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。

## 10. 全电池 60℃ 存储 30 天电芯膨胀测试:

20 在 60℃ 下，存储 100% 充电状态 (SOC) 的上述各个实施例和对比例制备的全电池。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  $1\text{g/cm}^3$ ) 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。

## 30 11. 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。

## 12. 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  
5 TEM (Talos 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。

10 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。

## 13. 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  
15 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，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。

## 14. 第三层包覆层碳中 SP2 形态和 SP3 形态摩尔比的测定

20 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。

所有实施例和对比例的性能测试结果参见下面的表格。

表 9：实施例 1-27 和对比例 1-19 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 <sup>3</sup> )	表面氧化价态	3C 充电恒流比 (%)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	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		
对比例 1	11.4	5.2	1.5	-1.55	50.1	2060	125.6	48.6	185		
对比例 2	10.6	3.3	1.67	-1.51	54.9	1810	126.4	47.3	243		
对比例 3	10.8	3.4	1.64	-1.64	52.1	1728	144.7	41.9	378		
对比例 4	4.3	2.8	1.69	-1.82	56.3	1096	151.2	8.4	551		
对比例 5	2.8	2.5	1.65	-1.85	58.2	31	148.4	7.5	668		
对比例 6	3.4	2.4	1.61	-1.86	58.4	64	149.6	8.6	673		
对比例 7	4.5	2.4	1.73	-1.83	59.2	85	148.6	8.3	669		
对比例 8	2.3	2.4	1.68	-1.89	59.3	30	152.3	7.3	653		
对比例 9	2.3	2.4	1.75	-1.89	59.8	30	152.3	7.3	672		
对比例 10	2.3	2.2	1.81	-1.9	64.1	28	154.2	7.2	685		
对比例 11	2.3	2.2	1.92	-1.92	65.4	12	154.3	5.4	985		

对比例 12	2.3	2.1	1.95	-1.95	65.5	18	154.6	4.2	795
对比例 13	11.4	5.2	1.63	-1.96	52.4	56	130.2	5.4	562
对比例 14	8.1	3.8	1.76	-1.96	58.3	41	135.1	5.1	631
对比例 15	2	1.8	2.13	-1.96	61.3	8	154.3	3.7	1126
对比例 16	2	1.9	1.95	-1.96	60.5	18	152.7	4.5	1019
对比例 17	2	1.9	1.9	-1.89	60.4	24	152.4	5.1	897
实施例 1	2.5	1.8	2.35	-1.93	70.3	7	157.2	4.2	1128
实施例 2	2.5	1.8	2.24	-1.94	70.2	6	156.3	3.7	1253
实施例 3	2.5	1.8	2.22	-1.94	70.1	5	155.4	3.4	1374
实施例 4	2.5	1.8	2.21	-1.95	70.2	3	153.7	2.9	1406
实施例 5	2.5	1.8	2.33	-1.93	70.1	5	156.7	3.1	1501
实施例 6	2.5	1.8	2.31	-1.93	69.7	4	156.2	2.8	1576
实施例 7	2.5	1.8	2.28	-1.93	68.4	3	155.8	2.5	1647
实施例 8	2.5	1.8	2.29	-1.93	69.1	9	156.4	3.4	1058
实施例 9	2.5	1.8	2.46	-1.98	73.4	6	157.6	2.9	1286

实施例 10	2.5	1.8	2.49	-1.98	75.4	5	157.8	2.5	1486
实施例 11	2.6	1.9	2.38	-1.97	72.4	6	157.3	3.5	1026
实施例 12	2.4	1.8	2.41	-1.97	74.5	4	156.3	2.5	1136
实施例 13	2.7	1.9	2.42	-1.97	75.3	5	156.6	3.5	1207
实施例 14	2.8	1.9	2.45	-1.97	76.5	3	153.8	3.7	1308
实施例 15	2.2	1.9	2.46	-1.97	74.3	3	153.8	3.7	1109
实施例 16	2.1	1.9	2.47	-1.98	73.1	5	154.2	3.8	1132
实施例 17	2.5	1.7	2.41	-1.98	75.3	4	155.4	4.5	1258
实施例 18	2.3	1.6	2.42	-1.97	76.1	4	154.3	4.7	1378
实施例 19	2.2	1.7	2.43	-1.97	76.8	4	154.3	4.7	1328
实施例 20	2.6	1.8	2.42	-1.94	75.4	4	153.9	3.3	1458
实施例 21	2.4	1.7	2.41	-1.97	76.1	4	154.5	3.5	1327
实施例 22	2.4	1.8	2.32	-1.95	72.1	2	152.1	2.7	1556
实施例 23	2.3	1.7	2.46	-1.96	76.4	3	151.4	2.4	1645
实施例 24	2.2	1.8	2.47	-1.95	76.3	3	152.1	2.5	1548

实施例 25	2.1	1.7	2.49	-1.98	78.4	3	158.6	2.9	1538
实施例 26	3.6	2.5	2.21	-1.97	56.4	8	152.3	4.8	1017
实施例 27	2.8	2.1	2.24	-1.98	74.3	6	155.4	3.8	1126
实施例 28	2.5	1.9	1.95	-1.94	54.7	9	154.9	6.4	986
实施例 29	2.4	1.8	1.98	-1.95	68.4	7	155.6	4.5	1047

由表 9 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 10a: 实施例 1-14 和对比例 3-4、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
对比例 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
对比例 4	$\text{LiMn}_{0.70}\text{Fe}_{0.295}\text{V}_{0.005}\text{PO}_4$	-	-	1%碳
对比例 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 $\text{LiFePO}_4$	1%碳
实施例 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% $\text{LiFePO}_4$	1%碳
实施例 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% $\text{LiFePO}_4$	3%碳
实施例 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

实施例 4	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$1\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$3\%\text{LiFePO}_4$	5%碳
实施例 5	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$2\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$3\%\text{LiFePO}_4$	1%碳
实施例 6	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$3\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$3\%\text{LiFePO}_4$	1%碳
实施例 7	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$5\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$3\%\text{LiFePO}_4$	1%碳
实施例 8	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$1\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$1\%\text{LiFePO}_4$	1%碳
实施例 9	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$1\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$4\%\text{LiFePO}_4$	1%碳
实施例 10	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$1\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$5\%\text{LiFePO}_4$	1%碳
实施例 11	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	$1\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$2.50\%\text{LiFePO}_4$	1.5%碳
实施例 13	$\text{Li}_{0.995}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.341}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.005}\text{P}_{0.995}\text{S}_{0.005}\text{O}_4$	$2\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$2\%\text{LiFePO}_4$	2%碳
实施例 14	$\text{Li}_{1.002}\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.293}\text{V}_{0.004}\text{C}_{0.003}\text{P}_{0.998}\text{Si}_{0.002}\text{O}_4$	$2.5\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$3.50\%\text{LiFePO}_4$	2.5%碳

表 10b: 实施例 1-14 和对比例 3-4、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	第一包覆层厚度 (nm)	第二包覆层厚度 (nm)	第三包覆层厚度 (nm)	Mn 元素含量 (重量%)	Mn 元素与 P 元素重量比
对比例 3	4	-	10	26.1	1.383
对比例 4	-	-	5	24.3	1.241

对比例 12	-	7.5	5	19.6	1.034
实施例 1	2	7.5	5	19.0	1.023
实施例 2	2	7.5	15	18.3	1.023
实施例 3	2	7.5	20	18.0	1.023
实施例 4	2	7.5	25	17.9	1.023
实施例 5	4	7.5	5	18.7	1.011
实施例 6	6	7.5	5	18.3	0.999
实施例 7	10	7.5	5	17.6	0.975
实施例 8	2	2.5	5	19.8	1.043
实施例 9	2	10	5	18.7	1.014
实施例 10	2	12.5	5	18.4	1.004
实施例 11	2	6.3	7.5	19.0	1.026
实施例 13	4	5	10	18.7	1.108
实施例 14	5	8.8	12.5	17.8	1.166

由表 10a-10b 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 1-14 与对比例 3、对比例 4、对比例 12 相比,结合表 9 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 11: 实施例 28-40 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 <sup>3</sup> )	表面氧价态	3C 充电恒流比 (%)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	0.1C 扣电容量	60°C 存储 30 天电芯膨胀 (%)	45°C 容量保持率 80% 循环圈数		
实施例 1	2.5	1.8	2.35	-1.93	70.3	7	157.2	4.2	1128		
实施例 30a	2.4	1.9	2.36	-1.97	68.7	15	156.2	4.8	1018		
实施例 30b	2.5	1.7	2.36	-1.96	70.1	12	155.6	4.6	1087		
实施例 31a	2.5	1.7	2.38	-1.97	69.1	14	155.9	4.3	1054		
实施例 31b	2.6	1.8	2.39	-1.98	69.4	23	156.2	5.3	997		
实施例 32	2.6	1.9	2.34	-1.96	71.3	16	156.4	4.6	1004		
实施例 33	2.4	1.7	2.36	-1.94	70.9	11	157.5	5.1	1102		
实施例 34	2.5	1.9	2.33	-1.92	71.6	14	155.8	5.4	1024		
实施例 35	2.5	1.7	2.34	-1.92	68.4	18	156.1	4.9	1054		

实施例 36	2.4	1.9	2.33	-1.95	67.5	27	154.7	5.9	954
实施例 37	2.2	1.8	2.36	-1.94	69.4	24	156.4	5.7	1017
实施例 38	2.4	1.9	2.37	-1.91	71.6	31	155.8	5.3	991
实施例 39	2.6	1.9	2.38	-1.94	70.8	27	154.8	5.1	975
实施例 40	2.4	1.9	2.36	-1.92	71.5	15	156.8	4.2	1154

由表 11 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 12: 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 1	0.303	29.496	0.348	25.562
实施例 42	0.451	19.668	0.348	25.562
实施例 43	0.297	30.846	0.348	25.562
实施例 44	0.457	19.456	0.348	25.562
实施例 45	0.437	20.257	0.348	25.562
实施例 46	0.462	19.211	0.348	25.562

实施例 47	0.450	19.735	0.348	25.562
实施例 48	0.372	23.893	0.348	25.562
实施例 51	0.303	29.496	0.374	23.789
实施例 52	0.303	29.496	0.360	24.710
实施例 53	0.303	29.496	0.350	25.428
实施例 54	0.303	29.496	0.425	20.885
实施例 55	0.303	29.496	0.356	24.993
实施例 57	0.303	29.496	0.244	36.808

由表 12 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所述范围内。

### 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 1，不同之处使用下表中的方法参数。结果参见下表 13a 和 13b。

表 13a: 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)
实施例 I	650	6	700	8	700	10
实施例 II-1	750	4	600	6	700	6
实施例 II-2	800	4	600	6	700	6
实施例 II-3	700	2	600	6	700	6
实施例 II-4	700	3	600	6	700	6
实施例 II-5	700	4	500	6	700	6
实施例 II-6	700	4	700	6	700	6
实施例 II-7	700	4	600	8	700	6
实施例 II-8	700	4	600	10	700	6
实施例 II-9	700	4	600	6	750	6
实施例 II-10	700	4	600	6	800	6
实施例 II-11	700	4	600	6	700	8

实施例 II-12	700	4	600	6	700	10
对比例 II-1	600	3	600	8	750	8
对比例 II-2	850	3	600	8	750	8
对比例 II-3	750	1.5	600	8	750	8
对比例 II-4	750	4.5	600	8	750	8
对比例 II-5	750	3	450	8	750	8
对比例 II-6	750	3	750	8	750	8
对比例 II-7	750	3	600	5.5	750	8
对比例 II-8	750	3	600	10.5	750	8
对比例 II-9	750	3	600	8	650	8
对比例 II-10	750	3	600	8	850	8
对比例 II-11	750	3	600	8	750	5.5
对比例 II-12	750	3	600	8	750	10.5

表 13b: 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	晶格变化率(%)	Li/Mn 反位缺陷浓度	压实密度	3C 充电恒流比(%)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	表面氧化态	0.1C 扣电容量 (mAh/g)	60°C 存储 30d 电芯膨胀 (%)	45°C 容量保持率 80% 循环圈数
实施例 I	2.5	1.8	2.35	70.3	7	-1.93	157.2	4.2	1128
实施例 II-1	3.0	2.4	2.24	64.2	12	-1.95	154.2	6.4	894
实施例 II-2	3.1	2.4	2.21	67.3	12	-1.95	153.2	6.2	904
实施例 II-3	2.9	2.3	2.20	62.3	15	-1.96	151.1	5.8	846
实施例 II-4	2.7	2.1	2.23	64.3	14	-1.96	152.8	5.4	908
实施例 II-5	2.5	1.8	2.31	62.4	28	-1.95	153.1	4.7	798
实施例 II-6	2.5	1.8	2.34	63.5	14	-1.96	154.3	5.1	867
实施例 II-7	2.5	1.8	2.31	67.3	11	-1.95	156.8	4.7	959
实施例 II-8	2.5	1.8	2.34	68.5	10	-1.96	156.2	4.5	1045
实施例 II-9	2.5	1.8	2.35	70.3	7	-1.93	157.2	4.2	1128
实施例 II-10	2.5	1.8	2.35	70.1	7	-1.93	156.3	4.4	1097

实施例 II-11	2.5	1.8	2.35	68.4	8	-1.91	155.4	4.7	964
实施例 II-12	2.5	1.8	2.35	66.7	10	-1.95	154.7	5	897
对比例 II-1	4.8	5.3	2.28	54.1	86	-1.90	140.7	10.6	615
对比例 II-2	5.3	4.7	2.38	57.2	84	-1.91	145.3	9.0	684
对比例 II-3	4.7	4.5	2.25	53.1	87	-1.91	141.9	8.8	691
对比例 II-4	4.1	4.0	2.31	58.1	79	-1.92	140.1	8.1	711
对比例 II-5	4.8	4.6	2.28	52.1	78	-1.90	141.2	8.7	601
对比例 II-6	3.9	4.8	2.35	49.7	78	-1.95	142.4	8.8	604
对比例 II-7	4.4	4.2	2.24	45.4	81	-1.93	142.9	8.8	614
对比例 II-8	4.1	3.9	2.34	49.1	79	-1.92	141.1	7.9	684
对比例 II-9	5.2	4.1	2.31	48.4	81	-1.93	141.8	10.2	567
对比例 II-10	5.0	4.0	2.34	49.1	78	-1.95	141.2	8.7	678
对比例 II-11	4.3	4.2	2.27	47.8	84	-1.91	142.9	9.4	521
对比例 II-12	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°C 且烧结时间为 2-6 小时、步骤 S6 烧结温度为 500-700°C 且烧结时间为 6-10 小时、步骤 S8 烧结温度为 700-800°C 且烧结时间为 6-10 小时时, 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, 与对比例 II-4 (步骤 S4 的烧结温度为 750°C, 烧结时间为 4.5 小时) 相比, 实施例 II-1 (步骤 S4 的烧结温度为 750°C 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°C 或大于 750°C 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-1 至 III-17 的正极活性材料和电池制备类似于实施例 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 14a: 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/cm <sup>3</sup> )
	反应温度 (°C)	反应时间 (h)	反应温度 (°C)	反应时间 (h)			
实施例 1	80	6	80	10	2.5	1.8	2.35
实施例 III-1	70	6	80	10	2.8	3.4	2.30
实施例 III-2	60	6	80	10	3.1	3.1	2.33
实施例 III-4	100	6	80	10	2.3	2.4	2.37
实施例 III-5	120	6	80	10	2.1	2.2	2.38

实施例 III-6	80	2	80	10	2.8	3.2	2.27
实施例 III-7	80	3	80	10	2.6	2.7	2.29
实施例 III-8	80	5	80	10	2.4	1.9	2.34
实施例 III-9	80	7	80	10	2.5	1.8	2.35
实施例 III-10	80	9	80	10	2.6	1.8	2.36
实施例 III-11	80	6	40	10	3.2	3.4	2.28
实施例 III-12	80	6	60	10	2.8	2.9	2.31
实施例 III-13	80	6	80	10	2.5	2.7	2.35
实施例 III-14	80	6	100	10	2.7	2.8	2.33
实施例 III-15	80	6	120	10	2.8	3.1	2.32
实施例 III-16	80	6	90	1	3.7	3.8	2.26
实施例 III-17	80	6	90	3	3.4	3.4	2.31
实施例 III-18	80	6	90	5	3.1	3.1	2.33
实施例 III-19	80	6	90	7	2.8	2.9	2.34
实施例 III-20	80	6	90	9	2.5	2.7	2.35

表 14b: 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	3C 充电 恒流比(%)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	表面氧化态	0.1C 扣电容量 (mAh/g)	60°C 存储 30d 电芯膨胀(%)	45°C 容量保持率 80%循环圈数
实施例 I	70.3	7	-1.93	157.2	4.2	1128
实施例 III-1	60.1	34	-1.93	155.4	5.8	876
实施例 III-2	64.2	18	-1.92	156.2	5.1	997
实施例 III-4	71.3	7	-1.94	156.8	4.1	1137
实施例 III-5	72.1	5	-1.92	155.4	4.0	1158
实施例 III-6	68.4	24	-1.90	154.9	5.1	895
实施例 III-7	69.7	17	-1.92	156.1	4.7	967
实施例 III-8	70.6	8	-1.94	156.8	4.3	1137
实施例 III-9	68.3	11	-1.94	156.4	4.8	987
实施例 III-10	67.2	15	-1.93	155.9	5.2	921
实施例 III-11	67.8	35	-1.94	156.8	5.4	894
实施例 III-12	68.7	18	-1.95	157.0	4.9	927

实施例 III-13	70.3	7	-1.93	157.2	4.2	1128
实施例 III-14	69.4	15	-1.93	156.7	4.6	957
实施例 III-15	68.1	24	-1.94	156.2	4.8	914
实施例 III-16	67.9	38	-1.93	155.8	5.2	885
实施例 III-17	68.2	32	-1.94	156.1	4.8	915
实施例 III-18	69.1	27	-1.92	156.4	4.6	934
实施例 III-19	69.4	15	-1.93	156.8	4.5	971
实施例 III-20	70.3	7	-1.93	157.2	4.2	1128

由表 14a 和 14b 可以看出, 当步骤 S1 中的反应温度范围为 60-120°C、反应时间为 2-9 小时且步骤 S2 中的反应温度范围为 40-120°C、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。

有关新型导电底涂层的具体实施例

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。

为了上文有关新型正极材料的具体实施例相区别，有关新型导电底涂层的具体实施例在编号后加后缀[']。

实施例 1'（实施例 1 的正极活性材料）

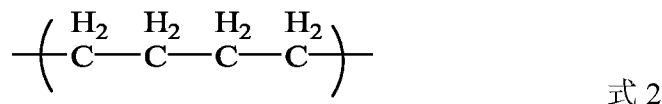
### 1. 提供第一聚合物

以下实施例中，第一聚合物是一种氢化羧基丁腈橡胶，其含有第一单体单元，第二单体单元、第三单体单元和第四单体单元。第一单体单元、第二单体单元、第三单体单元和第四单体单元在聚合物中的重量百分比，以及第一聚合物的重均分子量如表 1P 所示。

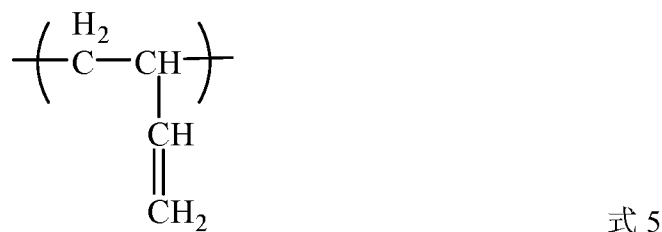
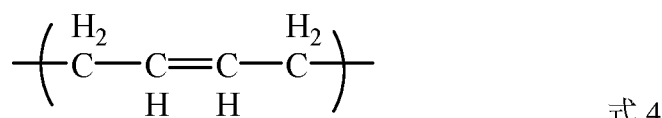
第一单体单元为式 1 表示的单体单元；



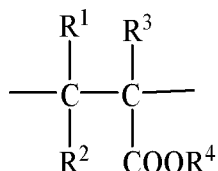
第二单体单元选自式 2 表示的单体单元和式 3 表示的单体单元组成的组中的至少一种的



第三单体单元选自式 4 表示的单体单元和式 5 表示的单体单元组成的组中的至少一种；



第四单体单元为式 6 表示的单体单元：



式 6

本实施例中， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$  和  $\text{R}^3$  均为 H， $\text{R}^4$  为正丁基。

表 1P

第一单体单元 重量百分比 M1	第二单体单元 重量百分比 M2	第三单体单元 重量百分比 M3	第四单体单元 重量百分比 M4	重均分子量 /万
34%	64%	1%	1%	25

## 2. 制备具有导电底涂层的铝箔

将第一聚合物、第一水性粘结剂（聚丙烯酸-丙烯酸酯共聚物，重均分子量 34 万）和第一导电剂（SP）按照 15:40:45 的重量比配比，溶解/分散于去离子水，配制成导电底涂层浆料。

将导电底涂层浆料涂布于铝箔的两侧，干燥后每侧形成厚度为  $5\mu\text{m}$  的导电底涂层。获得具有导电底涂层的铝箔。

## 3) 制备正极极片

将上文实施例 1' 的三层包覆的磷酸锰锂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得到正极浆料，将正极浆料涂覆于带具有导电底涂层的铝箔两侧上并烘干、冷压，形成正极膜层，得到正极极片。正极膜层的单侧面密度为  $0.025\text{g}/\text{cm}^2$ ，压实密度为  $2.4\text{g}/\text{cm}^3$ 。

## 4) 制备负极极片

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，形成正极膜层，得到负极极片。负极膜层的单侧面密度为  $0.013\text{g}/\text{cm}^2$ ，压实密度为  $1.7\text{g}/\text{cm}^3$ 。

## 5) 全电池的组装

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

单个全电池中正极活性物质的重量为 565.66g；负极活性物质的重量为 309.38g。

实施例 2' 至 40' (实施例 2 至 40 的正极活性材料)

实施例 2' 至 40' 与实施例 1' 的区别在于步骤 3)。其他步骤参数与实施例 1' 无异。

实施例 2' 至 40' 在步骤 3) 采用的正极活性材料分别为上文实施例 2 至 40 的正极活性材料。

对比例 1' 至 18' (未设置导电底涂层)

对比例 1' 至 18' 与实施例 1' 的区别在于步骤 2) 和 3)。其他步骤参数与实施例 1' 无异。

对比例 1' 至 18' 在步骤 2) 和 3) 中, 没有制备具有导电底涂层的铝箔, 而是, 直接将正极浆料涂覆于铝箔上并烘干、冷压, 形成正极膜层, 得到正极极片。

对比例 1' 至 17' 在步骤 3) 采用的正极活性材料分别为上文对比例 1 至 17 的正极活性材料。

对比例 18' 在步骤 3) 采用的正极活性材料为上文实施例 1 的正极活性材料。

对比例 19' (不含第一聚合物)

对比例 19' 与实施例 1' 的区别在于步骤 2)。其他步骤参数与实施例 1' 无异。

对比例 19' 在步骤 2) 中, 将第一水性粘结剂(聚丙烯酸-丙烯酸酯共聚物)和第一导电剂(SP)按照 40:45 的重量比配比, 溶解/分散于去离子水, 配制成导电底涂层浆料。将导电底涂层浆料涂布于铝箔, 干燥后形成厚度为 5 $\mu$ m 的导电底涂层。获得具有导电底涂层的铝箔。

对比例 20' (用第 I 聚合物替换第一聚合物)

对比例 20' 与实施例 1' 的区别在于步骤 2)。其他步骤参数与实施例 1' 无异。

对比例 20' 在步骤 2) 中, 将第 I 聚合物、第一水性粘结剂(聚丙烯酸-丙烯酸酯共聚物)和第一导电剂(SP)按照 15:40:45 的重量比配比, 溶解/分散于去离子水, 配制成导电底涂层浆料。将导电底涂层浆料涂布于铝箔, 干燥后形成厚度为 5 $\mu$ m 的导电底涂层。获得具有导电底涂层的铝箔。

第 I 聚合物与第一聚合物的区别在于聚合物的组成不同, 第 I 聚合物的组成, 以及第 I 聚合物的重均分子量如下表 2P 所示。

表 2P

第一单体单元 重量百分比 M1	第二单体单元 重量百分比 M2	第三单体单元 重量百分比 M3	第四单体单元 重量百分比 M4	重均分子量 /万
30%	59%	10%	1%	25

对比例 21' (用第 I 粘结剂替换第一水性粘结剂)

对比例 21' 与实施例 1' 的区别在于步骤 2)。其他步骤参数与实施例 1' 无异。

对比例 21' 在步骤 2) 中, 将第一聚合物、第 I 粘结剂 (聚丙烯酸, 重均分子量 35 万) 和第一导电剂 (SP) 按照 15:40:45 的重量比配比, 溶解/分散于去离子水, 配制成导电底涂层浆料。将导电底涂层浆料涂布于铝箔, 干燥后形成厚度为 5 $\mu$ m 的导电底涂层。获得具有导电底涂层的铝箔。

## 分析检测

### 1. 正极极片的粘结力测试

图 2 的 (a) ~ (d) 示出剥离测试的流程图。如图 2 的 (a) 所示, 首先提供一块钢板 510, 钢板尺寸宽 30mm $\times$ 长 100mm。如图 2 的 (b) 所示, 然后提供一块双面胶 520, 双面胶 520 的尺寸为宽 20mm $\times$ 长 30mm, 将双面胶 520 贴在钢板 510 上, 双面胶 520 的一个宽边与钢板 510 的一个宽边对齐。如图 2 的 (c) 所示, 然后提供一块待测试极片 530, 待测试极片 530 的尺寸为宽 20mm $\times$ 长 180mm。将待测试极片 530 覆盖在双面胶 520 上 (两边对齐), 极片 530 的涂布面朝向双面胶 520。由于待测试极片 530 的长度大于双面胶 520 的长度, 故待测试极片 520 的部分区域未与双面胶粘接。如图 2 的 (d) 所示, 将钢板 510 固定在拉伸试验机的基座上, 用夹具夹持待测试极片 530 未与双面胶粘接的一端, 然后使夹具向另一端的方向 (如箭头所示方向) 拉伸, 拉伸的力的方向垂直于钢板 510, 且与钢板 510 表面存在一定距离。在向纸面外拉伸剥离极片的同时, 钢板向上移动, 以保持拉伸方向与极片剥离位置垂直。在拉伸过程中, 拉伸使极片 530 从钢板上被逐渐剥离。在拉伸过程中, 夹具的拉伸速度为 50mm/min。拉伸过程中, 记录夹具的拉力, 待拉力稳定后继续剥离 40mm 长度, 以该剥离长度下的平均拉力为粘结力 (单位 N)。

### 2. 电池的直流阻抗值测试

在 25 $^{\circ}$ C 下, 以 1.0C 恒流恒压将电池充电至 4.3V (1.0C 指的是标称容量); 1.0C 倍率下调整电池电量至 50%SOC, 静置 5min 后 4C 恒流 ( $I_m$ ) 放电 30s (每 1s 采集一次电压数据), 记录初始电压  $U_0$  和放电 30s 后的电压  $U_{30}$ , 按下式计算的直流阻抗 (DCR) 值。

$$\text{直流阻抗值} = (U_0 - U_{30}) / I_m$$

以实施例 1' 的电池的直流阻抗值为 100%, 其它实施例和对比例相对于实施例 1' 的变动以百分比的形式体现。

### 3. 电池的 45 $^{\circ}$ C 容量保持率 80% 循环周数 (以下简称“80% 容量周数”)

在 45 $^{\circ}$ C 的恒温环境下, 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, 然后按照 1C 放电至 2.5V, 记录此时的放电容量为  $D_0$ 。重复前述充放电循环, 直至放电容量降低到  $D_0$  的 80%。记录此时电池经过的循环周数。

按照上述检测分析方法, 对上文的实施例 1' 至 40' 和对比例 1' 至 21' 制备的正极极片

的粘结力、电池的直流阻抗值和电池的 45°C 容量保持率 80% 循环周数进行检测，结果如下表 3P 所示。

表 3P

	正极极片粘结力/N	直流阻抗 以实施例 1' 为基准	80%容量周数
对比例 1'	4.8	209%	208
对比例 2'	4.9	2005	286
对比例 3'	4.7	201%	384
对比例 4'	4.5	210%	651
对比例 5'	5	173%	766
对比例 6'	4.4	175%	773
对比例 7'	4.5	160%	769
对比例 8'	4.5	166%	753
对比例 9'	4.4	159%	772
对比例 10'	4.8	155%	785
对比例 11'	5	152%	1007
对比例 12'	5.1	160%	863
对比例 13'	4	177%	661
对比例 14'	3.8	144%	711
对比例 15'	3.7	110%	1106
对比例 16'	3.9	104%	1037
对比例 17'	4	127%	903
对比例 18'	3.8	177%	1133
对比例 19'	9.5	102%	1285
对比例 20'	16.4	162%	643
对比例 21'	16	100%	1300
实施例 1'	15.0	100%	1470
实施例 2'	14	90%	1548
实施例 3'	14.2	95%	1588
实施例 4'	12.7	91%	1621

实施例 5'	15	98%	1700
实施例 6'	15.5	100%	1777
实施例 7'	15.5	103%	1803
实施例 8'	15.5	107%	1200
实施例 9'	14.8	100%	1485
实施例 10'	15.8	105%	1593
实施例 11'	13.9	110%	1200
实施例 12'	12	94%	1320
实施例 13'	11.6	99%	1400
实施例 14'	12	101%	1500
实施例 15'	13.4	100%	1365
实施例 16'	15.6	100%	1302
实施例 17'	15	101%	1455
实施例 18'	16.3	101%	1500
实施例 19'	14.6	99%	1568
实施例 20'	13.8	97%	1606
实施例 21'	14.7	95%	1539
实施例 22'	15.2	85%	1732
实施例 23'	16.7	89%	1805
实施例 24'	7.3	88%	1700
实施例 25'	14.9	88%	1698
实施例 26'	14.8	99%	1244
实施例 27'	14.8	100%	1321
实施例 28'	14.6	110%	1195
实施例 29'	15	100%	1122
实施例 30a'	15.7	100%	1549
实施例 30b'	15.6	100%	1644
实施例 31a'	14.6	105%	1300
实施例 31b'	15	100%	1302

实施例 32'	15	95%	1200
实施例 33'	14.5	99%	1305
实施例 34'	14.5	103%	1240
实施例 35'	14.5	100%	1257
实施例 36'	15.6	110%	1000
实施例 37'	14.9	104%	1920
实施例 38'	14.8	111%	1094
实施例 39'	16.1	111%	1098
实施例 40'	15.2	98%	1328

由表 3P 可知，实施例 1'至 40'的正极极片表现出提高的粘结力，实施例 1'至 40'的电池表现出降低的直流阻抗和提高的循环容量保持率。

对比例 18'（未设置导电底涂层）、对比例 19'（不含第一聚合物）、对比例 20'（用第 I 聚合物替换第一聚合物）、对比例 21'（用第 I 粘结剂替换第一水性粘结剂）没能取得上述改善的效果。

实施例 3-1'至 3-7'（第一聚合物的成分变动）

实施例 3-1'至 3-7'与实施例 1'的区别在于步骤 2）。其他步骤参数与实施例 1'无异。

在步骤 2）中，实施例 3-1'至 3-7'使用的第一聚合物的成分与实施例 1'不同，具体为第二单体单元和第三单体单元的重量百分比与实施例 1'不同。实施例 3-1'至 3-7'的第一聚合物的成分组成如下表 4P 所示。

表 4P

	第一单体单元 重量百分比 M1	第二单体单元 重量百分比 M2	第三单体单元 重量百分比 M3	第四单体单元 重量百分比 M4	M3/(M2+M3)
实施例 1'	0.64	0.01	0.01	0.015	0.34
实施例 3-1'	0.65	0	0.01	0	0.34
实施例 3-2'	0.649675	0.000325	0.01	0.0005	0.34
实施例 3-3'	0.64935	0.00065	0.01	0.001	0.34
实施例 3-4'	0.6487	0.0013	0.01	0.002	0.34
实施例 3-5'	0.64805	0.00195	0.01	0.003	0.34
实施例 3-6'	0.64675	0.00325	0.01	0.005	0.34
实施例 3-7'	0.598	0.052	0.01	0.08	0.34

实施例 3-8'至 3-12'（导电底涂层厚度的变动）

实施例 3-8'至 3-12'与实施例 1'的区别在于步骤 2)。其他步骤参数与实施例 1'无异。在步骤 2) 中, 实施例 3-8'至 3-12'的导电底涂层厚度与实施例 1'不同, 详见表 5P。

表 5P

	实施例 1'	实施例 3-8'	实施例 3-9'	实施例 3-10'	实施例 3-11'	实施例 3-12'
导电底涂层厚度	5 $\mu$ m	1 $\mu$ m	3 $\mu$ m	7 $\mu$ m	10 $\mu$ m	20 $\mu$ m

实施例 3-13'至 3-18'（导电底涂层成分的变动）

实施例 3-13'至 3-18'与实施例 1'的区别在于步骤 2)。其他步骤参数与实施例 1'无异。在步骤 2) 中, 实施例 3-13'至 3-18'的导电底涂层成分（第一聚合物、第一水性粘结剂和第一导电剂的配比）与实施例 1'不同, 详见表 6P。

表 6P

	第一聚合物重量份	第一水性粘结剂重量份	第一导电剂重量份
实施例 1'	15	40	45
实施例 3-13'	5	45	50
实施例 3-14'	10	40	50
实施例 3-15'	20	30	50
实施例 3-16'	10	80	10
实施例 3-17'	10	65	25
实施例 3-18'	10	50	40

按照上述检测分析方法, 对上文的实施例 1'、3-1'至 3-18'制备的正极极片的粘结力、电池的直流阻抗值和电池的 45 $^{\circ}$ C 容量保持率 80% 循环周数进行检测, 结果如下表 7P 所示。

表 7P

	极片粘结力	直流阻抗	80%容量周数
实施例 1'	15.0	100%	1470
实施例 3-1'	13.1	1	1400
实施例 3-2'	13.0	0.97	1488
实施例 3-3'	12.5	1	1403

实施例 3-4'	13.6	0.99	1400
实施例 3-5'	13.8	0.98	1460
实施例 3-6'	13.5	0.99	1455
实施例 3-7'	12.0	2.58	645
实施例 3-8'	8.9	112%	1444
实施例 3-9'	8.3	108%	1520
实施例 3-10'	9.4	100%	1473
实施例 3-11'	21.5	122%	1400
实施例 3-12'	32.8	159%	1378
实施例 3-13'	8.5	100%	1430
实施例 3-14'	10.5	105%	1480
实施例 3-15'	11.9	103%	1401
实施例 3-16'	10.7	135%	1400
实施例 3-17'	14.3	129%	1435
实施例 3-18'	15	115%	1430

由表 7P 可知, 实施例 1'、3-1'至 3-18'的正极极片表现出提供的粘结力, 实施例 1'、3-1'至 3-18'的电池表现出降低的直流阻抗和提高的循环容量保持率。当  $M3/(M2+M3)$  的值为 0~5%时, 电池的质量阻抗表现出显著的降低。

#### 实施例 4-1'至 4-9'

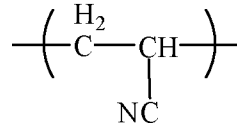
实施例 4-1'至 4-9'与实施例 1'的区别在于步骤 3)。其他步骤参数与实施例 1'无异。

实施例 4-1'至 4-9'的步骤 3) 中, 将上文实施例 1 的三层包覆的磷酸锰锂正极活性材料与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)、分散剂和浸润剂按重量比(92-Y<sub>1</sub>-Y<sub>2</sub>): 2.5: 5.5: Y<sub>1</sub>: Y<sub>2</sub> 在 N-甲基吡咯烷酮溶剂体系中混合均匀后得到正极浆料, 将正极浆料涂覆于带具有导电底涂层的铝箔两侧上并烘干、冷压, 形成正极膜层, 得到正极极片。正极膜层的单侧面密度为 0.025g/cm<sup>2</sup>, 压实密度为 2.4g/cm<sup>3</sup>。

实施例 4-1'至 4-9'的浸润剂为马来酸酐-苯乙烯共聚物(分子量 5000)。实施例 4-1'至 4-9'的分散剂为第二聚合物。

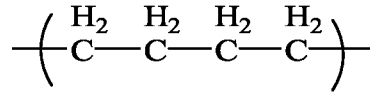
第二聚合物是一种氢化丁腈橡胶, 其含有第五单体单元, 第六单体单元和第七单体单元。五单体单元, 第六单体单元和第七单体单元在聚合物中的重量百分比, 以及第二聚合物的重均分子量如表 8P 所示。

第五单体单元为式 1 表示的单体单元;

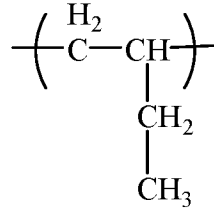


式 7

第六单体单元选自式 8 表示的单体单元和式 9 表示的单体单元组成的组中的至少一种的

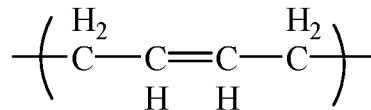


式 8

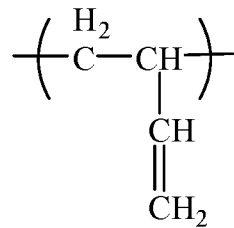


式 9

第七单体单元选自式 10 表示的单体单元和式 11 表示的单体单元组成的组中的至少一种；



式 10



式 11

表 8P

第五单体单元 重量百分比 M5	第六单体单元 重量百分比 M6	第七单体单元 重量百分比 M7	重均分子量 /万
45%	54.9%	0.1%	22

实施例 4-1'至 4-9'的正极极片中，第一聚合物（来自导电底涂层）和第二聚合物（来自正极膜层）的质量比为 2：1。

实施例 4-1'至 4-9'在步骤 3）中采用的分散剂（第二聚合物）比例 Y<sub>1</sub>和浸润剂（马来酸酐-苯乙烯共聚物）的比例 Y<sub>2</sub>以及二者的比值 Y<sub>1</sub>/Y<sub>2</sub>如下表 9P 所示。

表 9P

	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Y <sub>1</sub> /Y <sub>2</sub>
实施例 4-1'	0.2	0.3	0.67
实施例 4-2'	0.1	0.5	0.20

实施例 4-3'	0.5	0.5	1.00
实施例 4-4'	1	0.5	2.00
实施例 4-5'	0.25	0.05	5.00
实施例 4-6'	0.25	0.2	1.25
实施例 4-7'	0.25	0.3	0.83
实施例 4-8'	0.25	0.8	0.31
实施例 4-9'	0.25	2	0.13

按照上述检测分析方法，对上文的实施例 1'和实施例 4-1'至 4-9'制备的正极极片的粘结力、电池的直流阻抗值和电池的 45℃容量保持率 80%循环周数进行检测，结果如下表 10P 所示。

表 10P

	极片粘结力	直流阻抗	循环圈数
实施例 1'	15	100%	1470
实施例 4-1'	78	93%	1562
实施例 4-2'	60	105%	1577
实施例 4-3'	144	134%	1516
实施例 4-4'	189	167%	1600
实施例 4-5'	103	100%	1684
实施例 4-6'	103	99%	1469
实施例 4-7'	115	98%	1504
实施例 4-8'	108	101%	1536
实施例 4-9'	110	110%	1488

如表 10P 所示，在上述新型导电底涂层的基础上，结合含有分散剂和浸润剂的新型正极膜层，能够进一步改善极片的粘结力，和/或降低电池的直流阻抗，和/或改善电池的循环性能。

由以上实验数据可知，本申请提供一种新型的正极极片、二次电池及用电装置。该正极极片包括新型正极活性材料和新型的导电底涂层。

新型正极活性材料均在循环性能、高温存储性能和安全性能中的一个甚至全部方面实现了更优的效果。

新型导电底涂层在提供极片的粘结力，降低电池的直流阻抗，改善电池的循环性能中的一个甚至全部方面实现了更优的效果。

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

1. 一种正极极片，包括正极集流体、设置在所述正极集流体至少一个表面的正极膜层以及位于所述正极集流体和所述正极膜层之间的导电底涂层，其中，

所述正极膜层包括具有核-壳结构的正极活性材料，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，所述 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，所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素，可选地，所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种元素，所述  $x$ 、 $y$  和  $z$  的值满足以下条件：使整个内核保持电中性；

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， $0 \leq a \leq 2$ ， $1 \leq b \leq 4$ ， $1 \leq c \leq 6$ ，所述  $a$ 、 $b$  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，所述晶态焦磷酸盐  $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$  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，

所述第二包覆层包括晶态磷酸盐  $\text{XPO}_4$ ，其中，所述 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，

所述第三包覆层为碳；

所述导电底涂层包括第一聚合物、第一水性粘结剂以及第一导电剂，

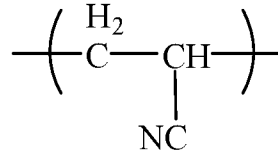
所述第一聚合物包括：

式 1 表示的第一单体单元；

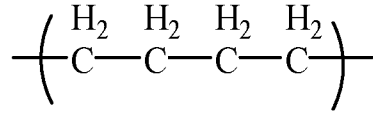
选自式 2 表示的单体单元和式 3 表示的单体单元组成的组中的至少一种的第二单体单元；

选自式 4 表示的单体单元和式 5 表示的单体单元组成的组中的至少一种的第三单体单元；以及

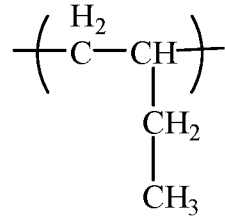
式 6 表示的第四单体单元， $\text{R}^1$ 、 $\text{R}^2$ 、 $\text{R}^3$  各自独立地表示 H、羧基、酯基以及取代或未取代的如下基团：C1~C10 的烷基、C1~C10 的烷氧基、C2~C10 的烯基、C6~C10 的芳基， $\text{R}^4$  表示 H、以及取代或未取代的如下基团：C1~C10 的烷基、C1~C10 的烷氧基、C2~C10 的烯基、C6~C10 的芳基；



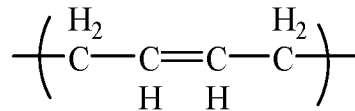
式 1



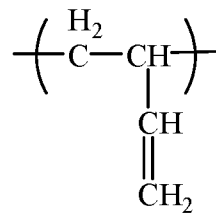
式 2



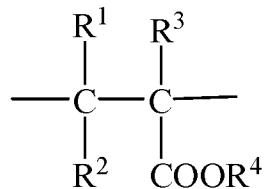
式 3



式 4



式 5



式 6。

2. 根据权利要求 1 所述的正极极片，其中，基于所述第一聚合物的总质量，所述第一单体单元的质量百分含量为 M1，M1 为 10%~55%，可选地为 25%~55%；和/或，所述第二单体单元的质量百分含量为 M2，M2 为 40%~80%，可选地为 50%~70%；和/或，所述第三单体单元的质量百分含量为 M3，M3 为 0%~10%，可选地为 0.001%~2%；和/或，所述第四单体单元的质量百分含量为 M4，M4 为 0%~10%，可选地为 0.1%~1%。

3. 根据权利要求 2 所述的正极极片，其中，M3/(M2+M3)为 0%~5%，可选地为 0.001%~1%。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的正极极片, 其中, 所述第一聚合物包括选自氢化丁腈橡胶、氢化羧基丁腈橡胶中的一种或多种; 和/或, 所述第一聚合物的重均分子量为 5 万~150 万, 可选地为 20 万~40 万。
5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的正极极片, 其中, 所述第一水性粘结剂包括选自水性聚丙烯酸树脂及其衍生物、水性氨基改性聚丙烯树脂及其衍生物、聚乙烯醇及其衍生物中的一种或多种, 可选地包括选自水性丙烯酸-丙烯酸酯共聚物; 和/或, 所述第一水性粘结剂的重均分子量为 20 万~150 万, 可选地为 30 万~40 万。
6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的正极极片, 其中, 所述第一导电剂包括选自超导电、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维中的一种或多种, 可选地包括选自碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维中的一种或多种。
7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的正极极片, 其中, 基于所述导电底涂层的总质量计, 所述第一聚合物的质量百分含量为 X1, X1 为 5%~20%, 可选地为 5%~10%; 和/或, 所述第一水性粘结剂的质量百分含量为 X2, X2 为 30%~80%, 可选地为 40%~50%; 和/或, 所述第一导电剂的质量百分含量为 X3, X3 为 10%~50%, 可选地为 40%~50%。
8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的正极极片, 其中, 所述导电底涂层的厚度为  $1\mu\text{m}$ ~ $20\mu\text{m}$ , 可选为  $3\mu\text{m}$ ~ $10\mu\text{m}$ 。
9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的正极极片, 其中, 所述正极膜层还包括选自浸润剂、分散剂中的一种或多种, 可选地, 所述正极膜层还同时包括浸润剂和分散剂。
10. 根据权利要求 9 所述的正极极片, 其中, 所述浸润剂的表面张力为  $20\text{mN/m}$ ~ $40\text{mN/m}$ , 可选地, 所述浸润剂包括如下官能团中的至少一种: -CN、-NH<sub>2</sub>、-NH-、-N-、-OH、-COO-、-C(=O)-O-C(=O)-。
11. 根据权利要求 9 或 10 所述的正极极片, 其中, 所述浸润剂包括选自小分子有机溶剂、低分子量聚合物中的一种或多种, 可选地, 所述小分子有机溶剂包括选自醇胺类化合物、醇类化合物、腈类化合物中的

一种或多种, 可选地, 所述醇胺类化合物的碳原子数为 1~16, 可选地为 2~6;

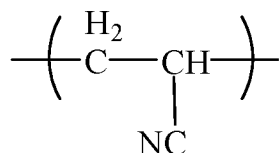
可选地, 所述低分子量聚合物包括选自马来酸酐-苯乙烯共聚物、聚乙烯基吡咯烷酮、聚硅氧烷中的一种或多种, 可选地, 所述低分子量聚合物的重均分子量在 6000 以下, 可选地为 3000~6000。

12. 根据权利要求 9-11 中任一项所述的正极极片, 其中, 所述分散剂包括第二聚合物, 并且所述第二聚合物包括:

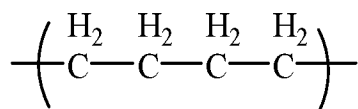
式 7 表示的第五单体单元;

选自式 8 表示的单体单元和式 9 表示的单体单元组成的组中的至少一种的第六单体单元; 以及

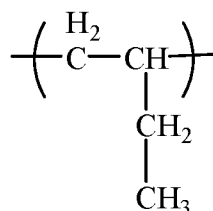
选自式 10 表示的单体单元和式 11 表示的单体单元组成的组中的至少一种的第七单体单元;



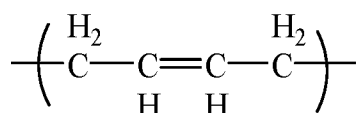
式 7



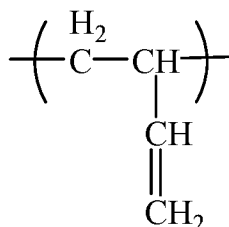
式 8



式 9



式 10



式 11。

13. 根据权利要求 12 所述的正极极片, 其中, 基于所述第二聚合物的总质量, 所述第五单体单元的质量百分含量为 M5, M5 为 10%~55%, 可选地为 25%~55%; 和/或,

所述第六单体单元的质量百分含量为 M6, M6 为 40%~80%, 可选地为 50%~70%; 和

/或,

所述第七单体单元的质量百分含量为 M7, M7 为 0%~10%, 可选地为 0.001%~2%。

14. 根据权利要求 13 所述的正极极片, 其中,  $M7/(M6+M7)$  为 0%~5%, 可选地为 0.001%~1%。

15. 根据权利要求 12-14 中任一项所述的正极极片, 其中,  
所述第二聚合物为氢化丁腈橡胶; 和/或,  
所述第二聚合物的重均分子量为 5 万~50 万, 可选地为 15 万~35 万。

16. 根据权利要求 9-15 中任一项所述的正极极片, 其中, 基于所述正极膜层的总质量,  
所述分散剂的质量百分含量为 Y1, Y1 为 0.05~1%, 可选地为 0.1%~0.5%; 和/或,  
所述浸润剂的质量百分含量为 Y2, Y2 为 0.05~2%, 可选地为 0.2%~0.8%。

17. 根据权利要求 16 所述的正极极片, 其中,  $Y1/Y2$  为 0.05~20, 可选地为 0.1~1, 进一步地为 0.3~0.8。

18. 根据权利要求 9-17 中任一项所述的正极极片, 其中, 在所述正极极片中, 所述第一聚合物与所述第二聚合物的质量比为 1.5~5, 可选地为 2~3。

19. 根据权利要求 1-18 中任一项所述的正极极片, 其中, 所述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°; 所述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°。

20. 根据权利要求 1-19 中任一项所述的正极极片, 其中,  
在所述内核中, y 与 1-y 的比值为 1: 10 至 1: 1, 可选为 1: 4 至 1: 1; 和/或,  
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。

21. 根据权利要求 1-20 中任一项所述的正极极片, 其中, 所述第三包覆层的碳为 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的混合物, 可选地, 所述 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。

22. 根据权利要求 1-21 中任一项所述的正极极片, 其中,  
所述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 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。

23. 根据权利要求 1-22 中任一项所述的正极极片，其中，  
所述第一包覆层的厚度为 1-10 nm；和/或  
所述第二包覆层的厚度为 2-15 nm；和/或  
所述第三包覆层的厚度为 2-25 nm。

24. 根据权利要求 1-23 中任一项所述的正极极片，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。

25. 根据权利要求 1-24 中任一项所述的正极极片，其中，所述具有核-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%。

26. 根据权利要求 1-25 中任一项所述的正极极片，其中，所述具有核-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%。

27. 根据权利要求 1-26 中任一项所述的正极极片，其中，所述具有核-壳结构的正极活性材料在 3T 下的压实密度为  $2.2 \text{ g/cm}^3$  以上，可选地为  $2.2 \text{ g/cm}^3$  以上且  $2.8 \text{ g/cm}^3$  以下。

28. 根据权利要求 1-27 中任一项所述的正极极片，其中，所述具有核-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。

29. 一种二次电池，包括根据权利要求 1-28 中任一项所述的正极极片。

30. 一种用电装置，包括根据权利要求 29 所述的二次电池。

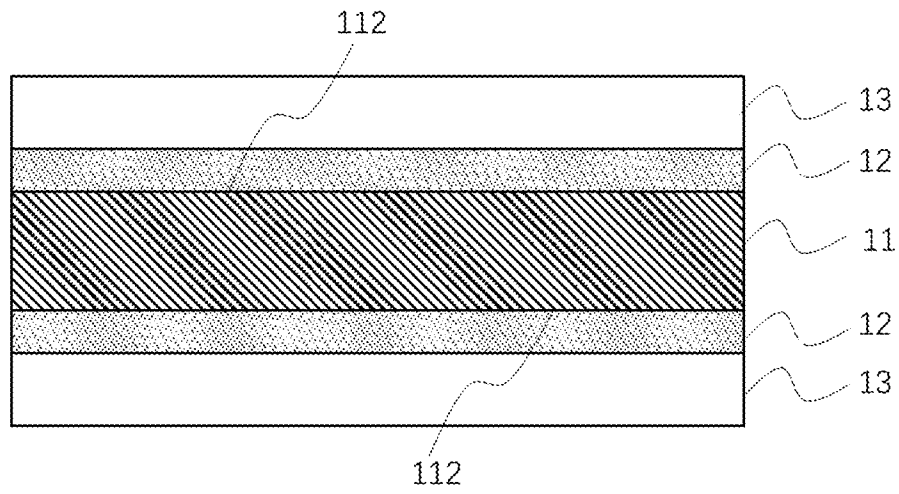


图 1

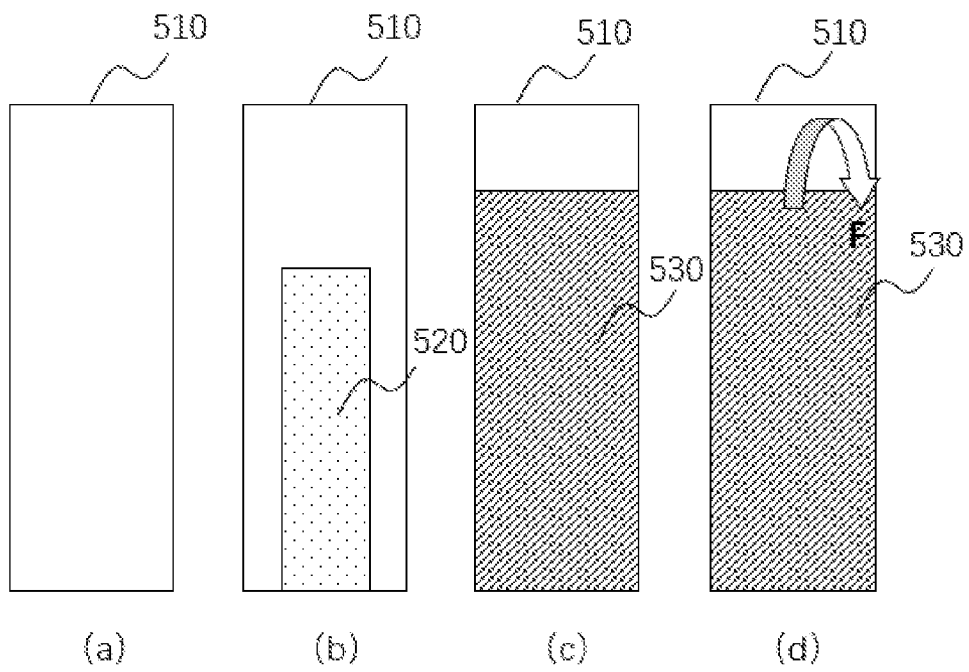


图 2

5

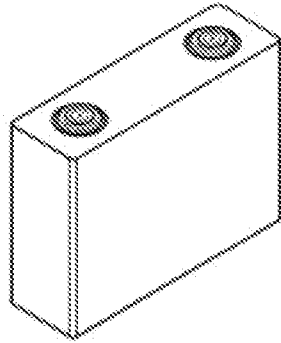


图 3

5

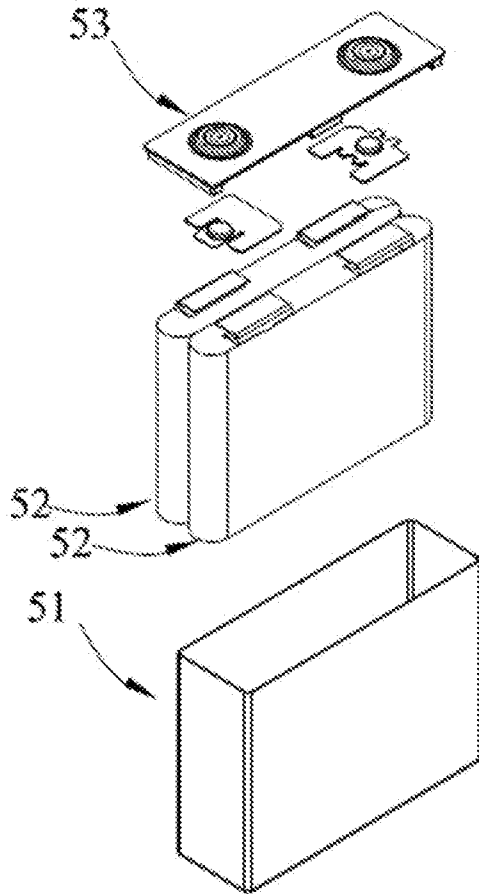


图 4

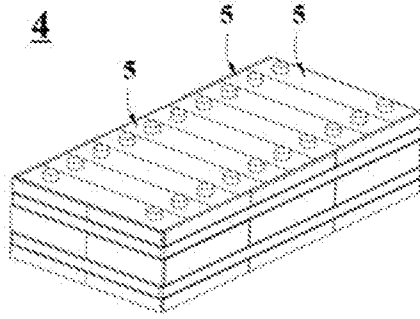


图 5

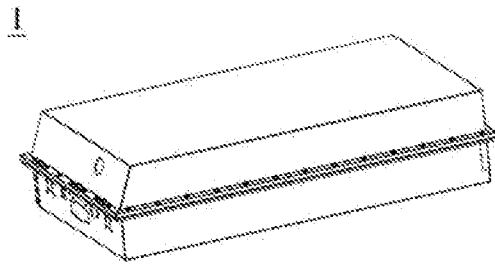


图 6

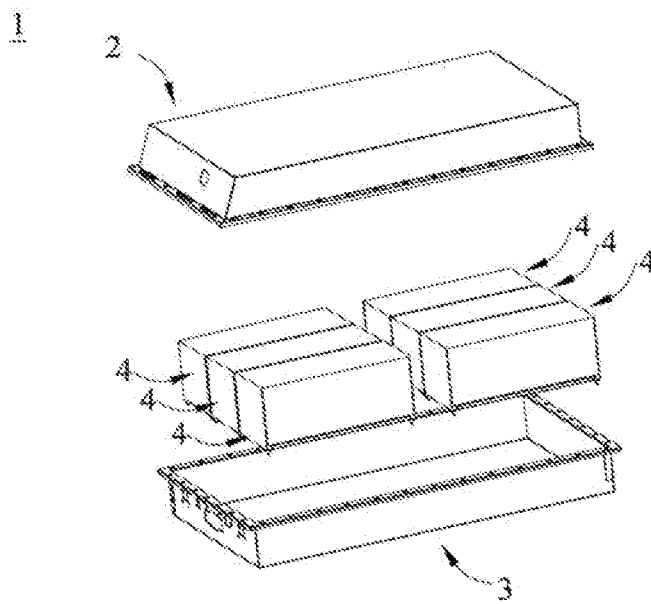


图 7

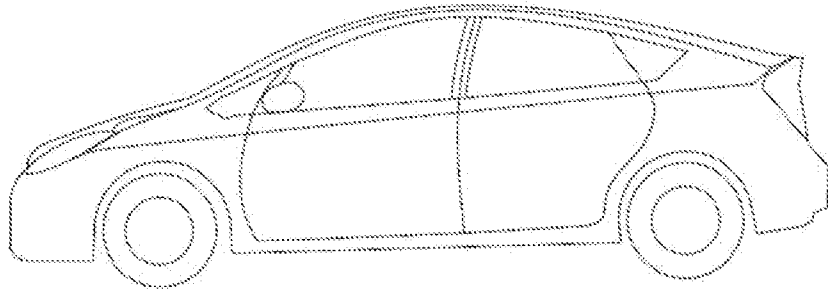


图 8

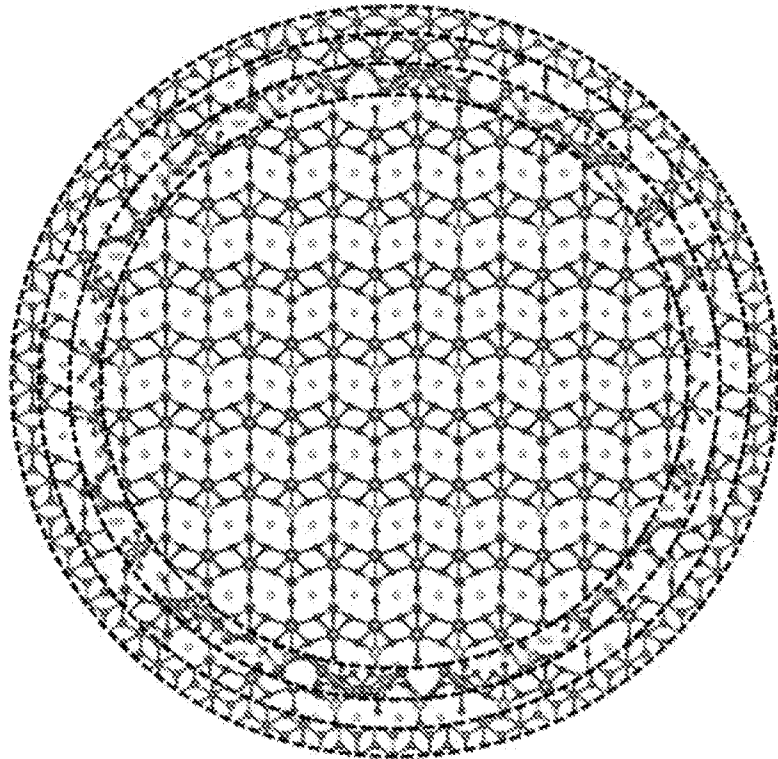


图 9

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2022/084404**

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
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)		
CNABS; CNTXT; VEN; WOTXT; USTXT; EPTXT; CNKI: 电池, 正极, 阴极, 磷酸锰锂, 掺杂, 包覆, 导电, 层, 氢化丁腈橡胶, battery, positive electrode, cathode, lithium manganese phosphate, dope, coat, conduct, layer, hydrogenated nitrile rubber		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014056722 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 27 March 2014 (2014-03-27) description, paragraphs 18-119	1-30
Y	CN 114256448 A (BYD CO., LTD.) 29 March 2022 (2022-03-29) description, paragraphs 2-123, and figures 1-4	1-30
Y	JP H1173943 A (TOSHIBA CORP.) 16 March 1999 (1999-03-16) description, paragraphs 14-53, and figure 2	1-30
Y	CN 114174384 A (LG CHEMICAL LTD.) 11 March 2022 (2022-03-11) description, paragraphs 29-170	9-18
Y	CN 103069624 A (SHARP CORP.) 24 April 2013 (2013-04-24) description, paragraphs 2 and 18-137	1-30
Y	CN 110431697 A (LG CHEMICAL LTD.) 08 November 2019 (2019-11-08) description, paragraphs 11-92	9-18
<input 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 "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
22 December 2022		05 January 2023
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
**Information on patent family members**

International application No.

**PCT/CN2022/084404**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2014056722	A	27 March 2014	None			
CN	114256448	A	29 March 2022	None			
JP	H1173943	A	16 March 1999	None			
CN	114174384	A	11 March 2022	WO	2021141376	A1	15 July 2021
				JP	2022536304	A	15 August 2022
				US	2022384812	A1	01 December 2022
				EP	3978564	A1	06 April 2022
				KR	20210089093	A	15 July 2021
CN	103069624	A	24 April 2013	US	2013209886	A1	15 August 2013
				WO	2012002327	A1	05 January 2012
				JP	WO2012002327	A1	22 August 2013
				US	9005810	B2	14 April 2015
				JP	5843766	B2	13 January 2016
				CN	103069624	B	22 June 2016
CN	110431697	A	08 November 2019	KR	20180107758	A	02 October 2018
				WO	2018174619	A1	27 September 2018
				US	2020295347	A1	17 September 2020
				KR	102323808	B1	10 November 2021
				US	11283058	B2	22 March 2022
				CN	110431697	B	19 July 2022

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/084404

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																							
<p><b>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS; CNTXT; VEN; WOTXT; USTXT; EPTXT; CNKI: 电池, 正极, 阴极, 磷酸锰锂, 掺杂, 包覆, 导电, 层, 氢化丁腈橡胶, battery, positive electrode, cathode, lithium manganese phosphate, dope, coat, conduct, layer, hydrogenated nitrile rubber</p>																							
<p><b>C. 相关文件</b></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>Y</td> <td>JP 2014056722 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2014年3月27日 (2014 - 03 - 27) 说明书第18-119段</td> <td>1-30</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 114256448 A (比亚迪股份有限公司) 2022年3月29日 (2022 - 03 - 29) 说明书第2-123段, 图1-4</td> <td>1-30</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>JP H1173943 A (TOSHIBA CORP) 1999年3月16日 (1999 - 03 - 16) 说明书第14-53段, 图2</td> <td>1-30</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 114174384 A (株式会社LG化学) 2022年3月11日 (2022 - 03 - 11) 说明书第29-170段</td> <td>9-18</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103069624 A (夏普株式会社) 2013年4月24日 (2013 - 04 - 24) 说明书第2、18-137段</td> <td>1-30</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110431697 A (株式会社LG化学) 2019年11月8日 (2019 - 11 - 08) 说明书第11-92段</td> <td>9-18</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	JP 2014056722 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2014年3月27日 (2014 - 03 - 27) 说明书第18-119段	1-30	Y	CN 114256448 A (比亚迪股份有限公司) 2022年3月29日 (2022 - 03 - 29) 说明书第2-123段, 图1-4	1-30	Y	JP H1173943 A (TOSHIBA CORP) 1999年3月16日 (1999 - 03 - 16) 说明书第14-53段, 图2	1-30	Y	CN 114174384 A (株式会社LG化学) 2022年3月11日 (2022 - 03 - 11) 说明书第29-170段	9-18	Y	CN 103069624 A (夏普株式会社) 2013年4月24日 (2013 - 04 - 24) 说明书第2、18-137段	1-30	Y	CN 110431697 A (株式会社LG化学) 2019年11月8日 (2019 - 11 - 08) 说明书第11-92段	9-18
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
Y	JP 2014056722 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2014年3月27日 (2014 - 03 - 27) 说明书第18-119段	1-30																					
Y	CN 114256448 A (比亚迪股份有限公司) 2022年3月29日 (2022 - 03 - 29) 说明书第2-123段, 图1-4	1-30																					
Y	JP H1173943 A (TOSHIBA CORP) 1999年3月16日 (1999 - 03 - 16) 说明书第14-53段, 图2	1-30																					
Y	CN 114174384 A (株式会社LG化学) 2022年3月11日 (2022 - 03 - 11) 说明书第29-170段	9-18																					
Y	CN 103069624 A (夏普株式会社) 2013年4月24日 (2013 - 04 - 24) 说明书第2、18-137段	1-30																					
Y	CN 110431697 A (株式会社LG化学) 2019年11月8日 (2019 - 11 - 08) 说明书第11-92段	9-18																					
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																							
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>																							
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年12月22日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年1月5日</p>																					
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>廖菊蓉</p> <p>电话号码 86-(20)-28950731</p>																					

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/084404

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)
JP	2014056722	A	2014年3月27日	无			
CN	114256448	A	2022年3月29日	无			
JP	H1173943	A	1999年3月16日	无			
CN	114174384	A	2022年3月11日	WO	2021141376	A1	2021年7月15日
				JP	2022536304	A	2022年8月15日
				US	2022384812	A1	2022年12月1日
				EP	3978564	A1	2022年4月6日
				KR	20210089093	A	2021年7月15日
CN	103069624	A	2013年4月24日	US	2013209886	A1	2013年8月15日
				WO	2012002327	A1	2012年1月5日
				JP	W02012002327	A1	2013年8月22日
				US	9005810	B2	2015年4月14日
				JP	5843766	B2	2016年1月13日
				CN	103069624	B	2016年6月22日
CN	110431697	A	2019年11月8日	KR	20180107758	A	2018年10月2日
				WO	2018174619	A1	2018年9月27日
				US	2020295347	A1	2020年9月17日
				KR	102323808	B1	2021年11月10日
				US	11283058	B2	2022年3月22日
				CN	110431697	B	2022年7月19日