

(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
2022年5月5日 (05.05.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/089509 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/56* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) *H01M 4/58* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/54 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/126905

(22) 国际申请日: 2021年10月28日 (28.10.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202011175816.X 2020年10月28日 (28.10.2020) CN

(71) 申请人: 比亚迪股份有限公司 (BYD COMPANY LIMITED) [CN/CN]; 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。

(72) 发明人: 陈娜 (CHEN, Na); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。郝嵘 (HAO, Rong); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。潘仪 (PAN, Yi); 中国广东省深圳市坪山新区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。

(74) 代理人: 北京知帆远景知识产权代理有限公司 (ZHIFAN & PARTNERS); 中国北京市海淀区阜成路73号裕惠大厦B座805, Beijing 100142 (CN)。

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

(54) Title: LITHIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 锂离子电池

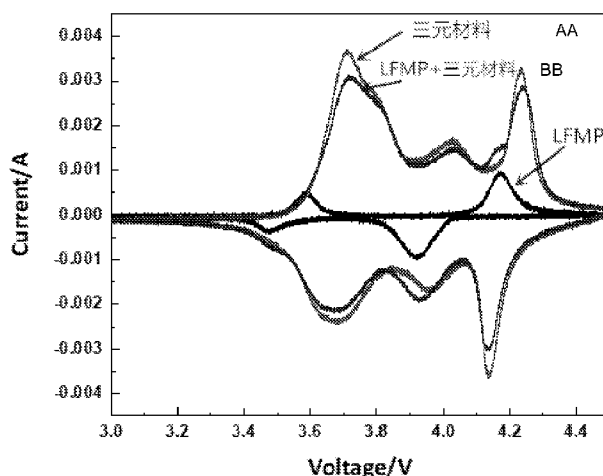


图1

AA Ternary material
BB LFMP+ternary material

(57) Abstract: Provided is a lithium ion battery, comprising a positive electrode plate and a negative electrode plate. A positive electrode active material of the positive electrode plate comprises lithium iron manganese phosphate and a ternary material, and a negative electrode active material of the negative electrode plate is graphite. The lithium ion battery satisfies the following formulas: $1.08 \leq (M_3 \cdot \eta_3 \cdot y) / [(M_1 \cdot \eta_1 \cdot A_1 + M_2 \cdot \eta_2 \cdot A_2) \cdot x] \leq 1.12$ (1) and $0.49 \leq [M_1 \cdot (1 - \eta_1) \cdot A_1 + M_2 \cdot (1 - \eta_2) \cdot A_2] \cdot x / [M_3 \cdot (1 - \eta_3) \cdot y] \leq 1.15$ (2), wherein: M_1 is the first charge specific capacity of



WO 2022/089509 A1

MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, 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))。

the lithium iron manganese phosphate, in mAh/g; η_1 is the first efficiency of the lithium iron manganese phosphate; A_1 is a mass percentage of the lithium iron manganese phosphate in the positive electrode active material; M_2 is the first charge specific capacity of the ternary material, in mAh/g; η_2 is the first efficiency of the ternary material; A_2 is a mass percentage of the ternary material in the positive electrode active material; M_3 is the first discharge specific capacity of the graphite, in mAh/g; η_3 is the first efficiency of the graphite; x is a dressing amount of the positive electrode active material; y is a dressing amount of the negative electrode active material; and x and y are in the same units.

(57) 摘要: 提供了一种锂离子电池, 包括正极片和负极片, 所述正极片的正极活性材料包括磷酸锰铁锂和三元材料, 所述负极片的负极活性材料为石墨, 所述锂离子电池满足如下公式: $1.08 \leq (M_3 * \eta_3 * y) / [(M_1 * \eta_1 * A_1 + M_2 * \eta_2 * A_2) * x] \leq 1.12$ (1) $0.49 \leq [M_1 * (1 - \eta_1) * A_1 + M_2 * (1 - \eta_2) * A_2] * x / [M_3 * (1 - \eta_3) * y] \leq 1.15$ (2) 其中, M_1 为所述磷酸锰铁锂的首次充电比容量, 单位为mAh/g, η_1 为所述磷酸锰铁锂的首次效率, A_1 为正极活性材料中磷酸锰铁锂的质量百分比, M_2 为所述三元材料的首次充电比容量, 单位为mAh/g, η_2 为所述三元材料的首次效率, A_2 为正极活性材料中三元材料的质量百分比, M_3 为所述石墨的首次放电比容量, 单位为mAh/g, η_3 为所述石墨的首次效率, x 为所述正极活性材料的敷料量, y 为所述负极活性材料的敷料量, x 与 y 的单位相同。

锂离子电池

优先权信息

本申请请求于 2020 年 10 月 28 日向中国国家知识产权局提交的、专利申请号为
5 202011175816.X、申请名称为“锂离子电池”的中国专利申请的优先权，并且其全部内容通过引用结合在本公开中。

技术领域

本申请涉及动力设备技术领域，具体地，本申请涉及一种锂离子电池。

10

背景技术

随着能源环保意识的逐渐加强，近年来新能源汽车得到了长足的发展。其中，电动
汽车是主要方向之一。而在电动汽车的动力电池中，锂离子电池占据了非常重要的地位，
作为锂离子电池重要的组成部分，正极材料的选择直接影响锂离子电池的性能。磷酸锰
15 铁锂（简称 LMFP）正极材料因结构稳定性高、循环性能及安全性能好而成为锂离子电
池的主流正极材料。

磷酸锰铁锂具有较高的理论比容量和首次效率，可以给锂离子电池提供较高的容量。
但锂离子电池负极石墨活性物质在充放电过程中会形成 SEI 膜，SEI 膜形成的过程中会
消耗磷酸锰铁锂的活性锂，降低了磷酸锰铁锂的实际比容量，限制了锂离子电池中磷酸
20 锰铁锂容量的发挥。

公开内容

本申请实施例提供一种锂离子电池，以解决传统锂离子电池比容量中磷酸锰铁锂容
量难以有效发挥的问题。

25 为了解决上述问题，本申请实施例采用下述技术方案：

本申请实施例提供了一种锂离子电池，包括：

正极片和负极片，所述正极片正极活性材料包括磷酸锰铁锂和三元材料，所述负
极片的负极活性材料为石墨，所述锂离子电池满足如下公式：

$$1.08 \leq (M_3 * \eta_3 * y) / [(M_1 * \eta_1 * A_1 + M_2 * \eta_2 * A_2) * x] \leq 1.12 \quad (1)$$

$$30 \quad 0.49 \leq [M_1 * (1 - \eta_1) * A_1 + M_2 * (1 - \eta_2) * A_2] * x / [M_3 * (1 - \eta_3) * y] \leq 1.15 \quad (2)$$

其中， M_1 为所述磷酸锰铁锂的首次充电比容量，单位为 mAh/g， η_1 为所述磷酸锰
铁锂的首次效率， A_1 为正极活性材料中磷酸锰铁锂的质量百分比， M_2 为所述三元材料

的首次充电比容量，单位为 mAh/g， η_2 为所述三元材料的首次效率， A_2 为正极活性材料中三元材料的质量百分比， M_3 为所述石墨的首次放电比容量，单位为 mAh/g， η_3 为所述石墨的首次效率， x 为所述正极活性材料的敷料量， y 为所述负极活性材料的敷料量， x 与 y 的单位相同。

5 根据本申请的一些实施例，所述锂离子电池的正极片中磷酸锰铁锂在全电池中的实际比容量大于 138mAh/g。

根据本申请的一些实施例，所述锂离子电池满足如下公式：

$$0.64 \leq [M_1 * (1 - \eta_1) * A_1 + M_2 * (1 - \eta_2) * A_2] * x / [M_3 * (1 - \eta_3) * y] \leq 1.05。$$

10 根据本申请的一些实施例，所述锂离子电池还包括电解液，所述锂离子电池满足如下公式：

$$0.6 \leq (M_1 * \eta_1 * A_1 + M_2 * \eta_2 * A_2) * b * c / (a * A_2 * 1000) \leq 2.91 \quad (3)$$

其中， a 为所述三元材料的残碱含量， b 为所述锂离子电池的注液系数， c 为所述电解液中残留 H_2O 含量，所述 a 的取值范围为 500ppm-1500ppm，所述 b 的取值范围为 2.9g/Ah -3.8g/Ah，所述 c 的取值范围为 200ppm-400ppm。

15 根据本申请的一些实施例，所述锂离子电池在 45°C、2000 次充放电循环后的 Mn 溶出量小于 700ppm。

根据本申请的一些实施例，所述锂离子电池满足如下公式：

$$0.75 \leq (M_1 * \eta_1 * A_1 + M_2 * \eta_2 * A_2) * b * c / (a * A_2 * 1000) \leq 1.48。$$

根据本申请的一些实施例，所述 y 与所述 x 的比值范围为 0.52-0.58。

20 根据本申请的一些实施例，以所述正极活性材料的总质量为基准，所述 A_1 的取值范围为 75%-95%。

根据本申请的一些实施例，所述三元材料的通式为 $LiNi_{a1}Co_{b1}X_{c1}O_2$ ；

其中， $0 \leq a_1 \leq 1$ ， $0 \leq b_1 \leq 1$ ， $0 \leq c_1 \leq 1$ ，且 $a_1 + b_1 + c_1 = 1$ ，所述 X 为第 III 副族至第 V 主族中的至少一种金属元素。

25 根据本申请的一些实施例，以所述三元材料中 Ni、Co 和 X 的摩尔数之和为基准，所述三元材料中 Ni 的摩尔数占比范围为 80%-95%。

本申请实施例采用的技术方案能够达到以下有益效果：

30 本申请实施例提供的锂离子电池中正极片上的正极活性材料将三元材料和磷酸锰铁锂材料混用，并且使得磷酸锰铁锂和三元材料以及负极活性材料石墨满足上述式(1)和式(2)中的关系式，从而使得混用后的正极活性材料的首次效率和石墨材料的首次效率达到平衡，保证了磷酸锰铁锂的容量可以得到有效发挥，进而在保证锂离子电池高安全性的基础上，提升了锂离子电池的能量密度和循环性能。

本公开的附加方面和优点将在下面的描述中部分给出，部分将从下面的描述中变得明显，或通过本公开的实践了解到。

附图说明

- 5 此处所说明的附图用来提供对本申请的进一步理解，构成本申请的一部分，本申请的示意性实施例及其说明用于解释本申请，并不构成对本申请的不当限定。在附图中：
图 1 为三元材料、LMFP 和三元材料与 LMFP 混合材料的循环伏安（CV）曲线；
图 2 为三元材料、LMFP 和三元材料与 LMFP 混合材料的首次充放电循环曲线。

10 具体实施方式

为使本申请的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合本申请具体实施例及相应的附图对本申请技术方案进行清楚、完整地描述。显然，所描述的实施例仅是本申请一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例，都属于本申请保护的范围。

- 15 本申请的说明书和权利要求书中的术语“第一”、“第二”等是用于区别类似的对象，而不用来描述特定的顺序或先后次序。应该理解这样使用的数据在适当情况下可以互换，以便本申请的实施例能够以除了在这里图示或描述的那些以外的顺序实施，且“第一”、“第二”等所区分的对象通常为一类，并不限定对象的个数，例如第一对象可以是一个，也可以是多个。此外，说明书以及权利要求中“和/或”表示所连接对象的至少其中之一，
20 字符“/”，一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

以下结合附图，详细说明本申请各个实施例公开的技术方案。

本申请实施例提供了一种锂离子电池，包括：

正极片和负极片，所述正极片的正极活性材料包括 LMFP（磷酸锰铁锂）和三元材料，所述负极片的负极活性材料为石墨，所述锂离子电池满足如下公式：

$$25 \quad 1.08 \leq (M_3 * \eta_3 * y) / [(M_1 * \eta_1 * A_1 + M_2 * \eta_2 * A_2) * x] \leq 1.12 \quad (1)$$

$$0.49 \leq [M_1 * (1 - \eta_1) * A_1 + M_2 * (1 - \eta_2) * A_2] * x / [M_3 * (1 - \eta_3) * y] \leq 1.15 \quad (2)$$

- 其中， M_1 为所述 LMFP 的首次充电比容量，单位为 mAh/g， η_1 为所述 LMFP 的首次效率， A_1 为正极活性材料中 LMFP 的质量百分比， M_2 为所述三元材料的首次充电比容量，单位为 mAh/g， η_2 为所述三元材料的首次效率， A_2 为正极活性材料中三元材料的质量百分比， M_3 为所述石墨的首次放电比容量，单位为 mAh/g， η_3 为所述石墨的首次效率， x 为所述正极活性材料的敷料量， y 为所述负极活性材料的敷料量， x 与 y 的单位相同， y 与 x 的比值范围为 0.52-0.58。
30

具体地，对于正极活性材料来讲，首次效率为扣式电池的首次放电容量和首次充电容量的比值；对于负极活性材料来讲，首次效率为扣式电池的首次充电容量和首次放电容量的比值。

进一步地，设定公式 2 中 $[M_1*(1-\eta_1)*A_1+M_2*(1-\eta_2)*A_2]^x/[M_3*(1-\eta_3)*y]$ 为 α ，根据本申请的一个实施例， α 的范围可以为 0.64-1.05。

具体地，参见图 1 和图 2，LMFP 中 Mn 的电压平台在 4.15V (vs. Li) 左右，三元材料 H2-H3 相变的电压平台在 4.25V (vs. Li) 左右，LMFP 和三元材料的电压平台存在电压协同效应，这种协同效应可以降低由于三元材料自身 H2-H3 相变所带来的表面结构不稳定性，因此，所述正极活性材料中三元材料不易发生 H2-H3 相变，有利于三元材料的结构稳定，提高三元材料的安全性能和循环性能。所以，LMFP 和三元材料混合得到的正极活性材料避免了正极活性材料出现双电压平台，从而有利于正极活性材料中各材料的容量充分发挥。而且 LMFP 相对于三元材料具有较高的安全性能，可以提高锂离子电池的安全性。

锂离子电池在首次充放电过程中，负极片表面形成 SEI 膜时需要消耗来源于正极活性材料中的活性锂。当负极为石墨，由于石墨的首次效率小于 LMFP 材料的首次效率，在只采用 LMFP 材料作为正极活性材料时，LMFP 材料因首效问题造成的不可逆锂量较少，不足以给石墨用来形成 SEI 膜，使得石墨会额外消耗 LMFP 中的活性锂，这就降低了 LMFP 的实际比容量发挥，进而造成锂离子电池能量密度低；而三元材料的首次效率小于石墨的首次效率，三元材料留在负极中的较多不可逆锂足够石墨形成 SEI 膜，当 LMFP 和三元材料混用时，三元材料相当于变相给 LMFP 补锂，提高了 LMFP 在全电池中的实际比容量，提高了锂离子电池的能量密度。

而在锂离子电池设计时，电池中由负极片所提供的容量与由正极片所提供的容量的比值称之为 N/P (负极活性物质克容量×负极面密度×负极活性物含量比)/(正极活性物质克容量×正极面密度×正极活性物含量比)比，该比值的范围一般在 1.08-1.12，也就是要达到公式 1 所示的比例范围。更重要的是，因为三元材料的首次效率低于石墨的首次效率，而石墨的首次效率又低于 LMFP 的首次效率，当三元材料和 LMFP 材料混用时，二者的混用比例需要在一定范围内，才可以使混用后的正极活性材料的首次效率和石墨材料的首次效率达到平衡，也就是要达到公式 2 所示的比例范围，满足所述公式 2，有利于提升正极活性材料中 LMFP 材料的实际比容量发挥，在保证了锂离子电池的安全性的基础上，提高了锂离子电池的能量密度。

根据本申请的再一个实施例，所述锂离子电池正极片中 LMFP 在全电池中的比容量大于 138mAh/g，该比容量是 LMFP 材料在锂离子电池充放电过程中实际发挥出的容

量，一般小于 LMFP 材料的理论比容量。以所述正极活性材料的总质量为基准，所述正极活性材料中 LMFP 的质量分数范围为 75%-95%。

具体地，在三元材料和 LMFP 材料混用的情况下，当三元材料的比例过低时，三元材料由于首次效率低造成损失的锂离子也就过低，这些锂离子不足以给石墨用来消耗并形成 SEI 膜，也就需要额外消耗 LMFP 中的锂离子来用于负极片中石墨的 SEI 膜的形成，这便会导致正极片中 LMFP 的实际比容量偏低；当正极活性材料中三元材料的比例过高时，一方面由于三元材料结构稳定性相对于 LMFP 较差，会导致正极活性材料混合体系的循环容量保持率偏低，另一方面三元材料在充放电过程中安全性能较低，不利于锂离子电池的安全使用。所以锂离子电池在混用正极活性材料的首次效率和石墨材料的首次效率达到平衡时，也就是满足公式 2 所示的比例范围，所述锂离子电池正极片中 LMFP 在全电池中的比容量发挥可以达到 138mAh/g，甚至更高的水平，保证了正极活性材料中 LMFP 材料的比容量发挥。

根据本申请的又一个实施例，所述锂离子电池还包括电解液，所述锂离子电池满足如下公式：

$$0.6 \leq (M_1 * \eta_1 * A_1 + M_2 * \eta_2 * A_2) * b * c / (a * A_2 * 1000) \leq 2.91 \quad (3)$$

其中，a 为所述三元材料的残碱含量，单位为 ppm，b 为所述锂离子电池的注液系数，单位为 g/Ah，c 为所述电解液中残留 H₂O 含量，单位为 ppm。

进一步地，设定公式 3 中 $(M_1 * \eta_1 * A_1 + M_2 * \eta_2 * A_2) * b * c / (a * A_2 * 1000)$ 的值为 β ，根据本申请的一个实施例， β 的取值范围可以为 0.75-1.48。

具体地，在电池的实际配制过程中，电解液中会不可避免地存在一定量的痕量水，由于 H₂O 与电解液中的六氟磷酸锂等锂盐反应易生成 HF（氢氟酸），HF 会导致 LMFP 中的 Fe 和 Mn 溶出，降低了 LMFP 材料的结构稳定性和锂离子电池的循环寿命。而三元材料表面的残碱会和电解液中产生的 HF 反应，即 HF 会被消耗，从而有助于抑制 LMFP 材料中 Fe 和 Mn 的溶出，而且对 Mn 溶出的抑制更加明显，进而有利于提高正极活性材料的循环性能，有助于提升锂离子电池的寿命。所以三元材料的残碱含量、锂离子电池中电解液的注液系数以及电解液中残留 H₂O 含量需要满足公式 3 所示的比例范围，以达到充分利用三元材料表面的残碱对电解液中 HF 的有效消耗，提升锂离子电池的寿命。

根据本申请的又一个实施例，所述锂离子电池在 45℃、2000 次充放电循环后的 Mn 溶出量小于 700ppm。

具体地，在锂离子电池充放电过程中，当电解液中存在较多的 HF 时，LMFP 材料中 Fe 和 Mn 的溶出量较高，破坏了 LMFP 材料的结构完整性，降低了 LMFP 材料的

循环、倍率等电性能。而利用三元材料表面的残碱对电解液中 HF 进行有效消耗后，可以大大降低 LMFP 材料中 Fe 和 Mn 的溶出，特别是降低对 Mn 的溶出，使得锂离子电池在 45℃、2000 次充放电循环后的 Mn 溶出量仍然可以小于 700ppm，提升了电池的循环性能。

5 根据本申请的又一个实施例，所述 a 的取值范围为 500ppm-1500ppm，所述 b 的取值范围为 2.9g/Ah-3.8g/Ah，所述 c 的取值范围为 200ppm-400ppm。

具体地，也就是三元材料表面的残碱含量范围在 500ppm-1500ppm，电解液的注液系数范围为 2.9g/Ah-3.8g/Ah，电解液中残留 H₂O 含量范围为 200ppm-400ppm，H₂O 与电解液中的六氟磷酸锂反应生成的 HF 可以与三元材料表面的残碱反应，达到对 HF 的消耗，保证了正极活性材料的循环性能和锂离子电池的寿命。

根据本申请的又一个实施例，所述三元材料的通式为 $\text{LiNi}_{a1}\text{Co}_{b1}\text{X}_{c1}\text{O}_2$ ；

其中， $0 \leq a1 \leq 1$ ， $0 \leq b1 \leq 1$ ， $0 \leq c1 \leq 1$ ，且 $a1 + b1 + c1 = 1$ ，所述 X 为第 III 副族至第 V 主族中的至少一种金属元素。

具体地，三元材料中的 Mn 元素可以部分或者全部被 Al、Zr、Ti、Y、Sr 和 W 等元素替代，以提高所述三元材料的安全稳定性和晶体结构的完整性。

根据本申请的一个具体实施例，以所述三元材料中 Ni、Co 和 X 的摩尔数之和为基准，所述三元材料中 Ni 的摩尔数分数范围为 80%-95%。

具体地，所述三元材料中 Ni 的摩尔数分数范围为 80%-95%的情况下，所述三元材料被称为高镍三元材料，高镍三元材料具有成本低、能量密度高、可逆容量高和环境友好等优点，可以大大提高锂离子电池的比容量。虽然高镍三元材料的安全性能较差，但 LMFP 与高镍三元材料混合使用时，当混合比例在一定范围时，可以保证 LMFP 材料体系的原有安全性能，保证电池的使用安全。

下面以具体实施例的形式对本申请的技术方案进行详细说明：

正极活性材料的选取：

25 选取首次充电比容量为 165mAh/g 和首次效率为 98%的 LMFP，选取首次充电比容量为 238mAh/g 和首次效率为 86%的高镍三元材料（Ni、Co 和 Mn 的摩尔比为 0.83:0.12:0.05），将 LMFP 和高镍三元材料混合形成正极活性材料，正极活性材料中 LMFP 的质量分数为 A_1 ，正极活性材料中高镍三元材料的质量分数为 A_2 ，其中， $A_1 + A_2 = 1$ 。其中，高镍三元材料的残碱含量为 700ppm。

30 负极活性材料的选取：

选择首次放电容量为 355mAh/g 和首次效率为 95%的石墨。

电解液的选取：

锂离子电池中电解液的注液系数为 3.1g/Ah，锂离子电池装配后电解液中残留 H₂O 含量为 200ppm。

按照上述选取的正极活性材料、负极活性材料和电解液制备锂离子电池，制备流程包括：

- 5 S101，将 NMP（N-甲基吡咯烷酮）和 PVDF（聚偏氟乙烯）加入到搅拌机中搅拌 1h，然后加入导电石墨作为导电剂搅拌 0.5h，再加入正极活性材料（磷酸锰铁锂和三元材料）搅拌 1.5h 形成正极浆料，将正极浆料过筛后涂布在铝箔集流体上，将涂布有正极浆料的铝箔在 80℃ 下真空干燥 12h，最后辊压和分切干燥后涂布有正极浆料的铝箔得到正极片。正极片的单面面密度为 2.0g/dm²，正极片的压实密度为 2.6g/cm³；
- 10 S102，将水、SBR 与 CMC 混合（SBR 为丁苯橡胶，CMC 为羧甲基纤维素钠）后加入到搅拌机中搅拌 1h，然后加入导电石墨作为导电剂搅拌 0.5h，再加入负极活性材料石墨搅拌 1.5h 形成负极浆料，将负极浆料过筛后涂布在铜箔集流体上，将涂布有负极浆料的铜箔在 100℃ 下真空干燥 12h，最后辊压和分切干燥后涂布有负极浆料的铜箔得到负极片；
- 15 S103，将正极片、隔膜和负极片放入电池壳体内，隔膜（PE 双面涂陶瓷隔膜）位于正极片和负极片之间，然后注入电解液（电解液包括溶剂和 LiPF₆，其中溶剂包括碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二甲酯（DMC）和碳酸甲基乙基酯（EMC），并且碳酸乙烯酯（EC）、碳酸二甲酯（DMC）和碳酸甲基乙基酯（EMC）体积比为 1:1:1，电解液中 LiPF₆ 的浓度为 1mol/L）后密封电池壳体，得到锂离子电池。

- 20 具体得到如下实施例 1 至实施例 5 和对比例 1 以及对比例 2 的锂离子电池。

实施例 1

正极活性材料中 LMFP 的质量分数 A₁ 为 95%，正极活性材料中高镍三元材料的质量分数 A₂ 为 5%。

实施例 2

- 25 正极活性材料中 LMFP 的质量分数 A₁ 为 91.1%，正极活性材料中高镍三元材料的质量分数 A₂ 为 8.9%。

实施例 3

正极活性材料中 LMFP 的质量分数 A₁ 为 88%，正极活性材料中高镍三元材料的质量分数 A₂ 为 12%。

- 30 实施例 4

正极活性材料中 LMFP 的质量分数 A₁ 为 85.5%，正极活性材料中高镍三元材料的质量分数 A₂ 为 14.5%。

实施例 5

正极活性材料中 LMFP 的质量分数 A_1 为 75%，正极活性材料中高镍三元材料的质量分数 A_2 为 25%。

对比例 1

5 正极活性材料中 LMFP 的质量分数 A_1 为 98%，正极活性材料中高镍三元材料的质量分数 A_2 为 2%。

对比例 2

正极活性材料中 LMFP 的质量分数 A_1 为 70%，正极活性材料中高镍三元材料的质量分数 A_2 为 30%。

10 在控制石墨在负极片上的敷料量 y ，与正极活性材料在正极片上的敷料量 x (x 与 y 单位相同) 的比值 $y/x=0.55$ 的基础上，对上述实施例 1 至实施例 5 和对比例 1 以及对比例 2 的锂离子电池进行公式 2 和公式 3 的验算，获得 α 和 β 的数值；并对实施例 1 至实施例 5 和对比例 1 以及对比例 2 的锂离子电池进行正极中 LMFP 的比容量测试、在 45°C 下循环 2000 次后容量保持率测试、在 45°C 下循环 2000 次后 Mn 溶出量的测试
15 以及正极活性材料 DSC (差示扫描量热仪) 热失控触发温度测试，测试过程具体为：

正极中 LMFP 的全电比容量测试：

在常温 (25°C) 下，将上述锂离子电池以 0.1C 倍率充电，0.1C 倍率放电，充放电电压范围为 2.5V-4.2V，充放电循环三次，根据极片的敷料量和锂离子电池的第三次放电容量来计算正极中 LMFP 的全电比容量；

20 **2000 次充放电循环后容量保持率测试：**

将上述锂离子电池以 1C 倍率充电，1C 倍率放电，充放电电压范围为 2.5V-4.2V，在 45°C 充放电 2000 个循环后，根据电池第一个循环和第 2000 个循环的电池放电容量的比值，得出电池 2000 个循环后的容量保持率；

2000 次充放电循环后 Mn 溶出量测试：

25 将 45°C 充放电 2000 个循环后的锂离子电池拆解，取出负极片的负极活性材料，利用 ICP 测试负极活性材料中 Mn 的溶出量。

正极活性材料 DSC 热失控触发温度测试：

30 将上述锂离子电池的正极活性材料充电至满电态 (具体方式为：先以 0.1C 恒流充电至截止电压为 4.2V，再以 4.2V 恒压充电，截止电流是 0.05C)，将满电态的正极片和电解液置于高温干锅中，以 5°C/min 的升温速率升温，通过差示扫描量热仪 (DSC) 测试其热谱图，以观察正极材料热失控的触发温度。

表 1 给出了实施例 1 至实施例 5 和对比例 1 以及对比例 2 的锂离子电池进行公式 2

和公式 3 的验算数据及测试数据。

表 1 各例证中锂离子电池验算和测试数据

例证	α	β	正极中 LMFP 的全电比容量 (mAh/g)	2000 次充放电循环后容量保持率 (%)	2000 次充放电循环后 Mn 溶出量 (ppm)	正极活性材料 DSC 触发温度 (°C)
实施例 1	0.49	2.90	138	70	700	255
实施例 2	0.61	1.65	139	80	650	250
实施例 3	0.71	1.23	140	77	600	245
实施例 4	0.78	1.03	139	74	620	248
实施例 5	1.11	0.61	141	72	680	243
对比例 1	0.40	7.20	134	55	1350	251
对比例 2	1.26	0.52	135	60	1000	235

备注：表 1 中 2000 次充放电循环测试后 Mn 溶出量为折算成纯 LMFP 对应的 Mn 溶出量。

从表 1 中可以看出，实施例 1 至实施例 5 的锂离子电池在进行公式 2 和公式 3 验算后， α 和 β 均在本申请公式 2 和公式 3 限定的范围内，也就是 $0.49 \leq \alpha \leq 1.15$ ， $0.6 \leq \beta \leq 2.91$ 。而且锂离子电池正极片中 LMFP 的全电比容量大于 138mAh/g，实施例 5 的锂离子电池可以达到 141 mAh/g；锂离子电池 2000 次充放电循环后容量保持率大于 70%，实施例 2 的锂离子电池可以达到 80%；锂离子电池 2000 次充放电循环测试后 Mn 溶出量小于 700ppm，实施例 3 的锂离子电池 2000 次充放电循环测试后 Mn 溶出量仅有 600 ppm。在安全性方面，由于 LMFP 和高镍三元材料的有效配合，使得实施例 1 至实施例 5 的锂离子电池正极活性材料 DSC 触发温度高于 243°C，也就是可以在 243°C 以下的范围内安全运行，提高了锂离子电池的安全性。

而对比例 1 和对比例 2 的锂离子电池在进行公式 2 和公式 3 验算后， α 和 β 均不在本申请公式 2 和公式 3 限定的范围内，也就是 α 不在 0.49 至 1.15 的范围内， β 不在 0.6 至 2.91 的范围内。而且锂离子电池正极片中 LMFP 的全电比容量均小于 135mAh/g，锂离子电池 2000 次充放电循环后容量保持率小于 60%，锂离子电池 2000 次充放电循环测试后 Mn 溶出量大于 1000ppm，对比例 1 的锂离子电池 2000 次充放电循环测试后 Mn 溶出量甚至达到了 1350 ppm。在安全性方面，对比例 2 的锂离子电池正极活性材料中

由于含有较多的高镍三元材料，正极活性材料 DSC 触发温度仅为 235℃，限制了锂离子电池在高温下的使用。

上面结合附图对本申请的实施例进行了描述，但是本申请并不局限于上述的具体实施方式，上述的具体实施方式仅仅是示意性的，而不是限制性的，本领域的普通技术人员在本申请的启示下，在不脱离本申请宗旨和权利要求所保护的范围情况下，还可做出很多形式，均属于本申请的保护之内。

权利要求书

1. 一种锂离子电池，其中，包括：

5 正极片和负极片，所述正极片包括正极活性材料，所述正极活性材料包括磷酸锰铁锂和三元材料，所述负极片包括负极活性材料，所述负极活性材料为石墨，所述锂离子电池满足如下公式：

$$1.08 \leq (M_3 * \eta_3 * y) / [(M_1 * \eta_1 * A_1 + M_2 * \eta_2 * A_2) * x] \leq 1.12 \quad (1)$$

$$0.49 \leq [M_1 * (1 - \eta_1) * A_1 + M_2 * (1 - \eta_2) * A_2] * x / [M_3 * (1 - \eta_3) * y] \leq 1.15 \quad (2)$$

10 其中， M_1 为所述磷酸锰铁锂的首次充电比容量，单位为 mAh/g， η_1 为所述磷酸锰铁锂的首次效率， A_1 为所述磷酸锰铁锂在所述正极活性材料中的质量百分比， M_2 为所述三元材料的首次充电比容量，单位为 mAh/g， η_2 为所述三元材料的首次效率， A_2 为所述三元材料在所述正极活性材料中的质量百分比， M_3 为所述石墨的首次放电比容量，单位为 mAh/g， η_3 为所述石墨的首次效率， x 为所述正极活性材料的敷料量， y 为所述负极活性材料的敷料量， x 与 y 的单位相同。

15 2. 根据权利要求 1 所述的锂离子电池，其中，所述锂离子电池的正极片中所述磷酸锰铁锂在全电池中的实际比容量大于 138mAh/g。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的锂离子电池，其中，所述锂离子电池满足如下公式：

$$0.64 \leq [M_1 * (1 - \eta_1) * A_1 + M_2 * (1 - \eta_2) * A_2] * x / [M_3 * (1 - \eta_3) * y] \leq 1.05。$$

20 4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的锂离子电池，其中，还包括电解液，所述锂离子电池满足如下公式：

$$0.6 \leq (M_1 * \eta_1 * A_1 + M_2 * \eta_2 * A_2) * b * c / (a * A_2 * 1000) \leq 2.91 \quad (3)$$

其中， a 为所述三元材料的残碱含量， b 为所述锂离子电池的注液系数， c 为所述电解液中残留 H_2O 含量，所述 a 的取值范围为 500ppm-1500ppm，所述 b 的取值范围为 2.9g/Ah-3.8g/Ah，所述 c 的取值范围为 200ppm-400ppm。

25 5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的锂离子电池，其中，所述锂离子电池在 45℃、2000 次充放电循环后的 Mn 溶出量小于 700ppm。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的锂离子电池，其中，所述锂离子电池满足如下公式：

$$0.75 \leq (M_1 * \eta_1 * A_1 + M_2 * \eta_2 * A_2) * b * c / (a * A_2 * 1000) \leq 1.48。$$

30 7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的锂离子电池，其中，所述 y 与所述 x 的比值范围为 0.52-0.58。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的锂离子电池，其中，以所述正极活性材料的

总质量为基准，所述 A_1 的取值范围为 75%-95%。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的锂离子电池，其中，所述三元材料的通式为 $\text{LiNi}_{a1}\text{Co}_{b1}\text{X}_{c1}\text{O}_2$ ；

其中， $0 \leq a1 \leq 1$ ， $0 \leq b1 \leq 1$ ， $0 \leq c1 \leq 1$ ，且 $a1 + b1 + c1 = 1$ ，所述 X 为第 III 副族至第 V 主族中的至少一种金属元素。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的锂离子电池，其中，以所述三元材料中 Ni、Co 和 X 的摩尔数之和为基准，所述三元材料中 Ni 的摩尔数占比范围为 80%-95%。

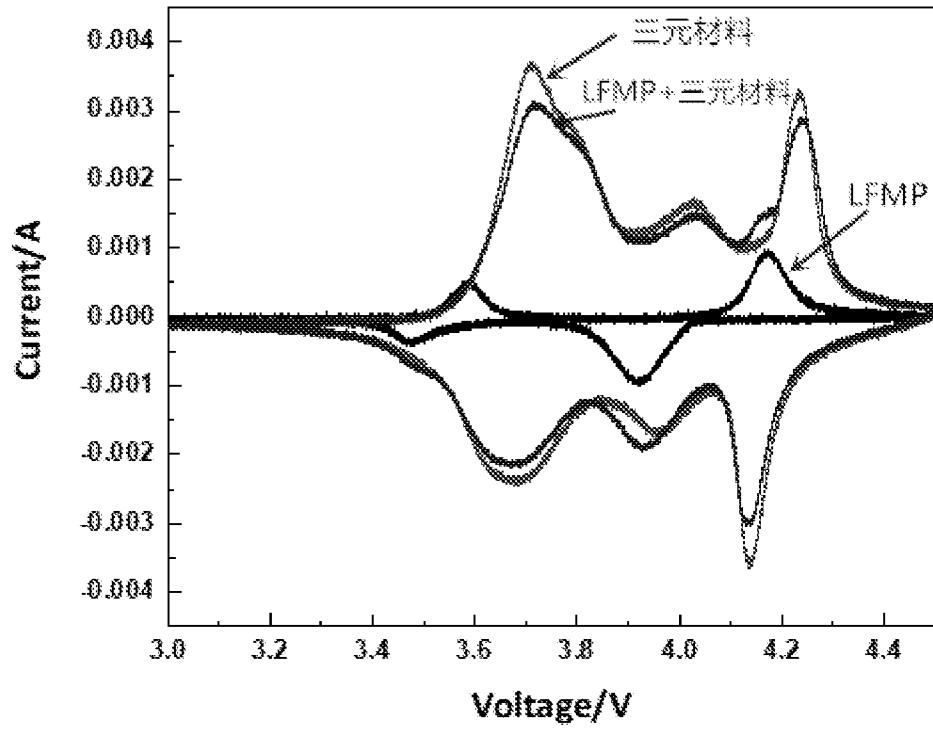


图 1

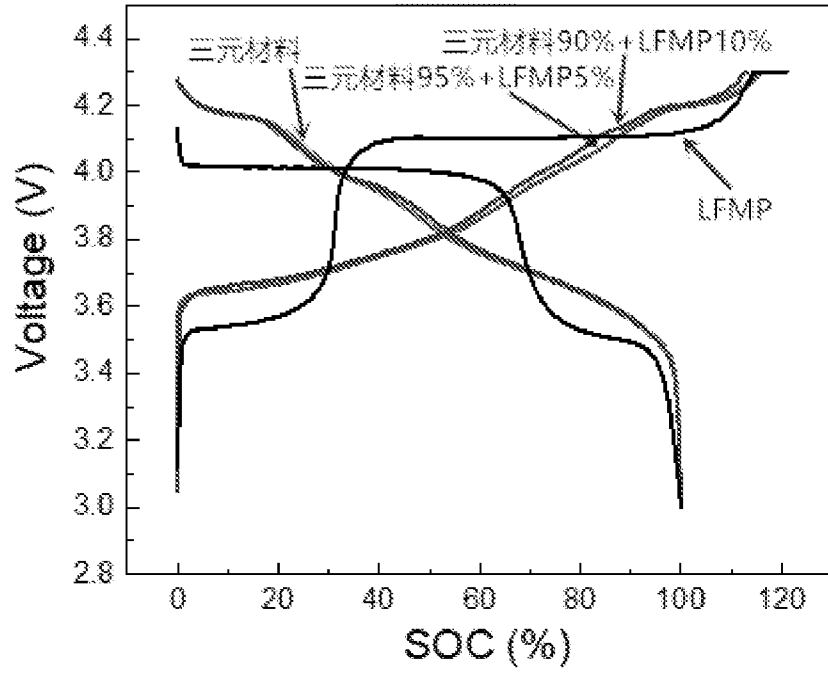


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/126905

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/54(2006.01)i; H01M 4/56(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
CNABS; CNTXT; VEN; WOTXT; EPTXT; USTXT; CNKI: 比亚迪, 锂, 电池, 磷酸锰铁锂, 磷酸铁锰锂, 三元, 磷酸, 镍, 钴, 锰, 铝, 首次, 效率, 容量, 石墨, lithium, battery, phosphate, iron, manganese, +LI+O2+, +LI+PO4+, graphite, efficiency, capacity, +mAh+		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 107565094 A (SHANGHAI MAPLE AUTOMOBILE CO., LTD.) 09 January 2018 (2018-01-09) description paragraphs [0006]-[0214]	1-10
A	CN 106450481 A (GRADUATE SCHOOL AT SHENZHEN, TSINGHUA UNIVERSITY) 22 February 2017 (2017-02-22) entire document	1-10
A	CN 102362384 A (HITACHI VEHICLE ENERGY LTD.) 22 February 2012 (2012-02-22) entire document	1-10
A	CN 108321385 A (BEIJING NATIONAL BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 24 July 2018 (2018-07-24) entire document	1-10
A	JP 2003036846 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACH CO., LTD.) 07 February 2003 (2003-02-07) entire document	1-10
<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
02 December 2021		20 December 2021
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/CN2021/126905

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)	
CN	107565094	A	09 January 2018	None		
CN	106450481	A	22 February 2017	CN	106450481 B	04 June 2019
CN	102362384	A	22 February 2012	WO	2011027503 A1	10 March 2011
				CN	102362384 B	09 October 2013
				US	2012009452 A1	12 January 2012
				JP	5554780 B2	23 July 2014
CN	108321385	A	24 July 2018	None		
JP	2003036846	A	07 February 2003	JP	3979044 B2	19 September 2007

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/54(2006.01)i; H01M 4/56(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; H01M 4/525(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. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>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;EPTXT;USTXT;CNKI; 比亚迪, 锂, 电池, 磷酸锰铁锂, 磷酸铁锰锂, 三元, 磷酸, 镍, 钴, 锰, 铝, 首次, 效率, 容量, 石墨, lithium, battery, phosphate, iron, manganese, +LI+02+, +LI+P04+, graphite, efficiency, capacity, +mAh+</p>																				
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 107565094 A (上海华普汽车有限公司) 2018年1月9日 (2018 - 01 - 09) 说明书第[0006]-[0214]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 106450481 A (清华大学深圳研究生院) 2017年2月22日 (2017 - 02 - 22) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102362384 A (日立车辆能源株式会社) 2012年2月22日 (2012 - 02 - 22) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108321385 A (北京国能电池科技股份有限公司) 2018年7月24日 (2018 - 07 - 24) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2003036846 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACHINERY) 2003年2月7日 (2003 - 02 - 07) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 107565094 A (上海华普汽车有限公司) 2018年1月9日 (2018 - 01 - 09) 说明书第[0006]-[0214]段	1-10	A	CN 106450481 A (清华大学深圳研究生院) 2017年2月22日 (2017 - 02 - 22) 全文	1-10	A	CN 102362384 A (日立车辆能源株式会社) 2012年2月22日 (2012 - 02 - 22) 全文	1-10	A	CN 108321385 A (北京国能电池科技股份有限公司) 2018年7月24日 (2018 - 07 - 24) 全文	1-10	A	JP 2003036846 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACHINERY) 2003年2月7日 (2003 - 02 - 07) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
A	CN 107565094 A (上海华普汽车有限公司) 2018年1月9日 (2018 - 01 - 09) 说明书第[0006]-[0214]段	1-10																		
A	CN 106450481 A (清华大学深圳研究生院) 2017年2月22日 (2017 - 02 - 22) 全文	1-10																		
A	CN 102362384 A (日立车辆能源株式会社) 2012年2月22日 (2012 - 02 - 22) 全文	1-10																		
A	CN 108321385 A (北京国能电池科技股份有限公司) 2018年7月24日 (2018 - 07 - 24) 全文	1-10																		
A	JP 2003036846 A (SHIN KOBE ELECTRIC MACHINERY) 2003年2月7日 (2003 - 02 - 07) 全文	1-10																		
国际检索实际完成的日期	2021年12月2日	国际检索报告邮寄日期	2021年12月20日																	
ISA/CN的名称和邮寄地址	中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	授权官员	雷杰 电话号码 (86-512) 88995623																	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/126905

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	107565094	A	2018年1月9日	无			
CN	106450481	A	2017年2月22日	CN	106450481	B	2019年6月4日
CN	102362384	A	2012年2月22日	WO	2011027503	A1	2011年3月10日
				CN	102362384	B	2013年10月9日
				US	2012009452	A1	2012年1月12日
				JP	5554780	B2	2014年7月23日
CN	108321385	A	2018年7月24日	无			
JP	2003036846	A	2003年2月7日	JP	3979044	B2	2007年9月19日