

(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8月24日 (24.08.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/155704 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/136 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2023/074704
- (22) 国际申请日: 2023年2月7日 (07.02.2023)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202210139512.0 2022年2月15日 (15.02.2022) 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区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。
- (72) 发明人: 刘佳敏 (LIU, Jiamin); 中国广东省深圳市坪山区比亚迪路3009号, Guangdong 518118

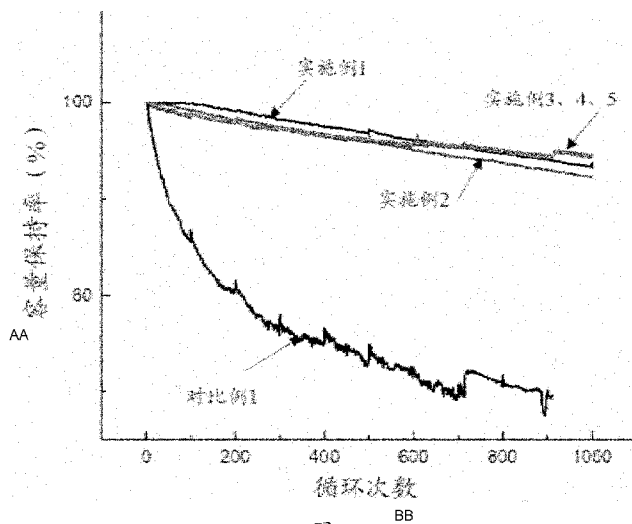
(CN)。 陈三志 (CHEN, Sanzhi); 中国广东省深圳市坪山区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。 杜孟衣 (DU, Mengyi); 中国广东省深圳市坪山区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。 郝嵘 (HAO, Rong); 中国广东省深圳市坪山区比亚迪路3009号, Guangdong 518118 (CN)。

(74) 代理人: 深圳市慧实专利代理有限公司 (SHENZHEN HUI SHI PATENT AGENT CO., LTD.); 中国广东省深圳市坪山区坪山街道坪山大道2007号, Guangdong 518118 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE SHEET AND LITHIUM-ION BATTERY

(54) 发明名称: 正极极片和锂离子电池



AA Capacity retention ratio
BB Number of cycles
CC Comparative example
DD Example

(57) Abstract: A positive electrode sheet and a lithium-ion battery comprising the positive electrode sheet. The positive electrode sheet comprises a positive electrode current collector and a positive electrode active material layer arranged on at least one side surface of the positive electrode current collector, wherein the positive electrode active material layer comprises a positive electrode active material, and the positive electrode active material comprises a first lithium iron phosphate material and a second lithium iron phosphate material; the first lithium iron phosphate material has a particle size of $D_{V,50}^1$ μm when the cumulative volume distribution



WO 2023/155704 A1

LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

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

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

percentage thereof reaches 50%, the second lithium iron phosphate material has a particle size of $D_{v,50}^2$ μm when the cumulative volume distribution percentage thereof reaches 50%, $D_{v,50}^1$ falls within the range of 0.3-0.95, and $D_{v,50}^2$ falls within the range of 1.0-3.5; the positive electrode active material has a particle size of D_{m0} μm when the volume density thereof reaches the maximum; the compaction density of the positive electrode sheet is PD g/cm^3 under a pressure of 1.5 MPa; and $0.45 \leq \text{PD} \times D_{m0} \leq 12.38$.

(57) 摘要: 一种正极极片和包括该正极极片的锂离子电池, 该正极极片包括正极集流体和设置在该正极集流体上至少一侧表面的正极活性材料层, 该正极活性材料层包括正极活性材料, 该正极活性材料包括第一磷酸铁锂材料和第二磷酸铁锂材料; 第一磷酸铁锂材料的体积累积分布百分数达到50%时的粒径为 $D_{v,50}^1 \mu\text{m}$, 第二磷酸铁锂材料的体积累积分布百分数达到50%时的粒径为 $D_{v,50}^2 \mu\text{m}$, $D_{v,50}^1$ 在0.3-0.95的范围内, $D_{v,50}^2$ 在1.0-3.5的范围内; 正极活性材料的体积密度达到最大时的粒径为 $D_{m0} \mu\text{m}$, 正极极片在1.5Mpa压力下的压实密度为 PD g/cm^3 , 且 $0.45 \leq \text{PD} \times D_{m0} \leq 12.38$ 。

正极极片和锂离子电池

本申请要求于2022年2月15日提交中国专利局、申请号为202210139512.0、发明名称为“正极极片和锂离子电池”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请涉及锂离子电池领域，具体涉及一种正极极片和锂离子电池。

背景技术

磷酸铁锂材料因具有安全性高、价格低廉、环境友好等优点而得到广泛应用，但磷酸铁锂材料存在明显的缺点，即磷酸铁锂材料的压实密度较小，这导致由磷酸铁锂材料制成的电池的能量密度较低，无法满足市场对高续航能力电池的需求。为了提高电池的能量密度，需要具有高压实密度的磷酸铁锂材料，但是在提高磷酸铁锂材料的压实密度的同时，常伴随着电池电化学性能的降低。

发明内容

本申请第一方面提供了一种正极极片，包括：正极集流体和设置在所述正极集流体至少一侧表面上的正极活性材料层，所述正极活性材料层包括正极活性材料，所述正极活性材料包括第一磷酸铁锂材料和第二磷酸铁锂材料；其中，所述第一磷酸铁锂材料的体积累积分布百分数达到50%时对应的粒径为 D^1_{v50} μm ，所述第二磷酸铁锂材料的体积累积分布百分数达到50%时对应的粒径为 D^2_{v50} μm ，所述 D^1_{v50} 在0.3-0.95的范围内，所述 D^2_{v50} 在1.0-3.5的范围内；所述正极活性材料的体积密度达到最大时对应的粒径为 D_{m0} μm ；其中，所述正极极片在1.5Mpa压力下的压实密度为 PD g/cm^3 ，且满足： $0.45 \leq PD \times D_{m0} \leq 12.38$ 。

本申请一些实施方式中，所述 PD 在2.25-2.85的范围内。

本申请一些实施方式中，所述 PD 在2.3-2.7的范围内。

本申请一些实施方式中，所述 PD 在2.35-2.7的范围内。

本申请一些实施方式中，所述第一磷酸铁锂材料的所述 D^1_{v50} 在0.35-0.65的范围内，所述第二磷酸铁锂材料的所述 D^2_{v50} 在1.25-2.85的范围内。

本申请一些实施方式中，所述 $PD \times D_{m0}$ 在0.6-10.5的范围内。

本申请一些实施方式中，所述 D_{m0} 在0.2-4.5的范围内。

本申请一些实施方式中，所述 D_{m0} 在0.3-4.2的范围内。

本申请一些实施方式中，所述正极活性材料的体积累积分布百分数达到50%时对应的粒径为 D_{v50} μm （中值粒径），所述 D_{v50} 在0.2-3.1的范围内。

本申请一些实施方式中，所述第一磷酸铁锂材料和第二磷酸铁锂材料的混合质量比在1:(1-9)的范围内。

本申请一些实施方式中，所述第一磷酸铁锂材料的表面带有碳包覆层和/或所述第二磷酸铁锂材料的表面带有碳包覆层。

本申请一些实施方式中，所述正极活性材料层还包括粘结剂和导电剂，其中，所述正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度在 2.25-2.75 g/cm³ 的范围内。

本申请一些实施方式中，所述正极活性材料层通过在正极集流体上涂覆含正极活性材料、导电剂、粘结剂和溶剂的正极浆料形成。

本申请第二方面提供了一种锂离子电池，所述锂离子电池包括如本申请第一方面所述的正极极片。

本申请一些实施方式中，所述锂离子电池还包括负极极片，以及位于所述正极极片和所述负极极片之间的电解液和隔膜。

附图说明

图 1 为本申请实施例 1 至实施例 5 和对比例 1 的各软包电池的循环性能曲线。

具体实施方式

以下所述是本申请的示例性实施方式，应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请原理的前提下，还可以做出若干改进和润饰，这些改进和润饰也视为本申请的保护范围。

本申请提供一种正极极片及其制备方法，以在保证正极极片的压实密度较高的同时，还使其制成的电池具有良好的电化学性能。

本申请第一方面提供了一种正极极片，包括：正极集流体和设置在所述正极集流体至少一侧表面上的正极活性材料层，所述正极活性材料层包括正极活性材料，所述正极活性材料包括第一磷酸铁锂材料和第二磷酸铁锂材料；其中，所述第一磷酸铁锂材料的体积累积分布百分数达到 50% 时对应的粒径为 D^1_{v50} μm，所述第二磷酸铁锂材料的体积累积分布百分数达到 50% 时对应的粒径为 D^2_{v50} μm，所述 D^1_{v50} 在 0.3-0.95 的范围内，所述 D^2_{v50} 在 1.0-3.5 的范围内；所述正极活性材料的体积密度达到最大时对应的粒径为 D_{m0} μm；其中，所述正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度为 PD g/cm³，且满足： $0.45 \leq PD \times D_{m0} \leq 12.38$ 。

本申请通过选择不同粒径的两种磷酸铁锂材料，并调整这两种磷酸铁锂材料的掺混比例使掺混后所得正极活性材料的颗粒粒径 D_{m0} 与正极极片的压实密度 PD 满足一定关系式，可保证该正极极片在具有适当高的压实密度的同时，通过该正极极片制成的电池的电化学性能（特别是其循环性能）也较优。上述第一磷酸铁锂材料的粒径 D^1_{v50} 值、第二磷酸铁锂材料的粒径 D^2_{v50} 值、以及正极活性材料的粒径 D_{m0} 均可通过其各自的激光粒度分布图获知，测试方法可参见 GB/T 19077-2016/ISO 13320:2009 粒度分布 激光衍射法。测试仪器是激光粒度仪（如马尔文 3000）。其中，某一材料的体积累积分布百分数达到 50% 时对应的粒径又可称为该材料的“中值粒径”。上述 PD 可通过对正极极片采用压片机测试得到。

本申请一些实施方式中，所述 PD 在 2.25-2.85 的范围内。此时，该正极极片在满足 $PD \times D_{m0}$ 在 0.45-12.38 的情况下，该正极极片在压实密度较大的同时，孔隙率还较合适，电池的循环性能、倍率性能可更好。

本申请一些实施方式中，所述 PD 在 2.3-2.7 的范围内。

本申请一些实施方式中，所述 PD 在 2.35-2.7 的范围内。

本申请中， $D^1_{v50} < D^2_{v50}$ ，粒径 D^1_{v50} 小的磷酸铁锂材料的锂离子扩散路径相对较小，对制成的电池的电性能较好，粒径 D^2_{v50} 大的磷酸铁锂材料更利于提高正极活性材料的压实

密度，二者的粒径 D_{v50} 在上述范围，通过二者的掺混比例调控，可保证这两种磷酸铁锂材料形成紧密堆积，提高所得正极极片的压实密度，且不损害电池的循环性能。

本申请一些实施方式中，所述第一磷酸铁锂材料的所述 D^1_{v50} 在 0.35-0.65 的范围内，所述第二磷酸铁锂材料的所述 D^2_{v50} 在 1.25-2.85 的范围内。

本申请中将正极极片的压实密度 PD 与正极活性材料的粒径 D_{m0} 结合考虑，而非仅追求 PD 越高越好。正极活性材料的颗粒的大小能够影响极片的电子电导和离子电导， D_{m0} 可以间接反映正极活性材料颗粒中小颗粒(或细粉)部分的含量。本申请中通过控制 $0.45 \leq PD \times D_{m0} \leq 12.38$ ，可保证正极极片在具有适当高的压实密度时，该正极极片的整体电子电导性和离子电导性均较优，并且电池能兼顾良好的循环性能和倍率性能等。

本申请一些实施方式中，所述 $PD \times D_{m0}$ 在 0.6-10.5 的范围内。此时，能较好地保证兼顾正极极片的高压实密度和电池的良好电化学性能。

本申请一些实施方式中，所述 D_{m0} 在 0.2-4.5 的范围内。此时，正极活性材料中具有合适数目的中小颗粒，可保证通过离子在该正极活性材料的颗粒内部及颗粒之间进行扩散/迁移的阻力均较小，利于电池更好地发挥良好的倍率、循环性能。

本申请一些实施方式中，所述 D_{m0} 在 0.3-4.2 的范围内。

本申请一些实施方式中，所述正极活性材料的体积累积分布百分数达到 50% 时对应的粒径为 $D_{v50} \mu\text{m}$ (中值粒径)，所述 D_{v50} 在 0.2-3.1 的范围内。混合后所得正极活性材料的中值粒径在上述范围，可保证正极活性材料颗粒的堆积情况合适，极片极化强度低、电池循环过程中锂离子传输速度较高，二次电池的能量密度高。

本申请中，对第一磷酸铁锂材料和第二磷酸铁锂材料的混合质量比不做特别限定，只要保证二者混合形成的正极活性材料的粒径关系满足上述关系式即可。

本申请一些实施方式中，所述第一磷酸铁锂材料和第二磷酸铁锂材料的混合质量比在 1: (1-9) 的范围内，进一步地可在 1: (1-4) 的范围。此时，这两种磷酸铁锂材料混合成的正极活性材料能更好地保证兼顾极片的高压实密度和电池的良好循环性能等。

本申请一些实施方式中，所述第一磷酸铁锂材料的表面带有碳包覆层和/或所述第二磷酸铁锂材料的表面带有碳包覆层，可以通过对磷源、铁源、锂源与碳源的混合浆料依次进行砂磨、喷雾干燥和烧结得到碳包覆层。本申请对这两种磷酸铁锂材料的具体制备方法不作限定。碳包覆层的存在，可使第一、第二磷酸铁锂材料具有良好的导电性、与电解液之间的副反应少，二者混合所得正极活性材料的导电性较好，电池循环性能较好。

本申请第一方面提供的正极极片，通过满足特定粒径参数要求的两种磷酸铁锂材料混合，并控制两种磷酸铁锂材料混合所得正极活性材料的颗粒粒径 D_{m0} 与正极极片的压实密度 PD 满足 $0.45 \leq PD \times D_{m0} \leq 12.38$ ，可保证所得正极极片能兼顾较高的极片压实密度和良好的电化学性能，尤其是循环性能和倍率性能。

本申请一些实施方式中，所述正极活性材料层还包括粘结剂和导电剂，其中，所述正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度可在 $2.25-2.75 \text{ g/cm}^3$ 的范围内。

本申请一些实施方式中，所述正极活性材料层通过在正极集流体上涂覆含正极活性材料、导电剂、粘结剂和溶剂的正极浆料形成。其中，溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)、丙酮和二甲基乙酰胺 (DMAC) 中的一种或多种。正极集流体包括铝箔、涂炭铝箔和打孔铝箔中的任意一种。其中，所述导电剂包括但不限于碳纳米管、石墨烯、炭黑和碳纤维等中的一种或多种。所述粘结剂包括但不限于聚偏氟乙烯 (PVDF)、聚四氟乙烯 (PTFE)、聚乙烯醇 (PVA)、丁苯橡胶 (SBR)、聚丙烯酸 (PAA)、聚丙烯酸酯、聚丙烯腈 (PAN)、羧甲基纤维素钠 (CMC)

和海藻酸钠等中的一种或多种。

本申请第二方面提供了一种锂离子电池，所述锂离子电池包括如本申请第一方面所述的正极极片。

本申请一些实施方式中，所述锂离子电池还包括负极极片，以及位于所述正极极片和所述负极极片之间的电解液和隔膜。

采用前述正极极片的锂离子电池的能量密度高，且循环性能还较优异。

下面结合多个具体实施例对本申请的技术方案进行说明。

实施例 1

一种正极极片的制备方法，包括以下步骤：

选取第一磷酸铁锂材料 LFP-1，其体积累积分布百分数达到 50%时对应的粒径为 $0.55\mu\text{m}$ ，即 $D_{\sqrt{50}}^1$ 为 0.55；

选取第二磷酸铁锂材料 LFP-2，其体积累积分布百分数达到 50%时对应的粒径为 $1.35\mu\text{m}$ ，即 $D_{\sqrt{50}}^1$ 为 1.35；

将 LFP-1 材料与 LFP-2 材料按 2:8 的质量比混合，得到正极活性材料 LFP-3，该 LFP-3 的体积密度达到最大时对应的粒径为 $1.15\mu\text{m}$ ，即 D_{mo} 为 1.15。

将上述正极活性材料 LFP-3 制备成正极极片：将 LFP-3 材料与粘结剂（具体为聚偏氟乙烯，PVDF）、导电炭黑按 85:5:10 的质量比混合，向其中加入适量的 N-甲基吡咯啉酮（NMP），混合均匀后，得到正极浆料；将该正极浆料涂覆在涂炭铝箔的两面，干燥后，制得双面正极极片。测得该正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度为 $2.45\text{g}/\text{cm}^3$ ，即 PD 为 2.45，正极极片的 $\text{PD}\times D_{\text{mo}}$ 为 2.82。

一种锂离子软包电池的制备：以实施例 1 正极活性材料 LFP-3 制成的正极极片作正极，以石墨极片作负极，采用聚丙烯膜作隔膜，含 $1.0\text{mol}/\text{L}$ LiPF_6 的碳酸乙烯酯（EC）：碳酸二甲酯（DMC）=1:1（体积比）的溶液作电解液，组装得到软包电池。

实施例 2

一种正极极片的制备方法，其与实施例 1 的不同之处在于：

选取第一磷酸铁锂材料 LFP-1，其体积累积分布百分数达到 50%时对应的粒径为 $0.66\mu\text{m}$ ，即 $D_{\sqrt{50}}^1$ 为 0.66；

选取第二磷酸铁锂材料 LFP-2，其体积累积分布百分数达到 50%时对应的粒径为 $1.75\mu\text{m}$ ，即 $D_{\sqrt{50}}^1$ 为 1.75；

将 LFP-1 材料与 LFP-2 材料按 1:9 的质量比混合，得到正极活性材料 LFP-3，该 LFP-3 的体积密度达到最大时对应的粒径为 $1.68\mu\text{m}$ ，即 D_{mo} 为 1.68。

参照实施例 1 记载的方法，将实施例 2 所得正极活性材料 LFP-3 制成正极极片，测得该正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度为 $2.59\text{g}/\text{cm}^3$ ，即 PD 为 2.59，正极极片的 $\text{PD}\times D_{\text{mo}}$ 为 4.35。

实施例 3

一种正极极片的制备方法，其与实施例 1 的不同之处在于：

选取第一磷酸铁锂材料 LFP-1，其体积累积分布百分数达到 50%时对应的粒径为 $0.43\mu\text{m}$ ，即 $D_{\sqrt{50}}^1$ 为 0.43；

选取第二磷酸铁锂材料 LFP-2, 其体积累积分布百分数达到 50%时对应的粒径为 $1.05\mu\text{m}$, 即 D_{v50}^1 为 1.05;

将 LFP-1 材料与 LFP-2 材料按 3:7 的质量比混合, 得到正极活性材料 LFP-3。该 LFP-3 的体积密度达到最大时对应的粒径为 $0.78\mu\text{m}$, 即 D_{m0} 为 0.78;

参照实施例 1 记载的方法, 将实施例 3 所得正极活性材料 LFP-3 制成正极极片, 测得该正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度为 $2.37\text{g}/\text{cm}^3$, 即 PD 为 2.37, 正极极片的 $\text{PD}\times D_{m0}$ 为 1.85。

实施例 4

一种正极极片的制备方法, 其与实施例 1 的不同之处在于:

选取第一磷酸铁锂材料 LFP-1, 其体积累积分布百分数达到 50%时对应的粒径为 $0.35\mu\text{m}$, 即 D_{v50}^1 为 0.35;

选取第二磷酸铁锂材料 LFP-2, 其体积累积分布百分数达到 50%时对应的粒径为 $1.79\mu\text{m}$, 即 D_{v50}^1 为 1.79;

将 LFP-1 材料与 LFP-2 材料按 4:6 的质量比混合, 得到正极活性材料 LFP-3, 该 LFP-3 的体积密度达到最大时对应的粒径为 $1.22\mu\text{m}$, 即 D_{m0} 为 1.22。

参照实施例 1 记载的方法, 将实施例 4 所得正极活性材料 LFP-3 制成正极极片, 测得该正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度为 $2.63\text{g}/\text{cm}^3$, 即 PD 为 2.63, 正极极片的 $\text{PD}\times D_{m0}$ 为 3.21。

实施例 5

一种正极极片的制备方法, 其与实施例 1 的不同之处在于:

选取第一磷酸铁锂材料 LFP-1, 其体积累积分布百分数达到 50%时对应的粒径为 $0.47\mu\text{m}$, 即 D_{v50}^1 为 0.47;

选取第二磷酸铁锂材料 LFP-2, 其体积累积分布百分数达到 50%时对应的粒径为 $1.48\mu\text{m}$, 即 D_{v50}^1 为 1.48;

将 LFP-1 材料与 LFP-2 材料按 1:1 的质量比混合, 得到正极活性材料 LFP-3, 该 LFP-3 的体积密度达到最大时对应的粒径为 $1.14\mu\text{m}$, 即 D_{m0} 为 1.14;

参照实施例 1 记载的方法, 将实施例 5 所得正极活性材料 LFP-3 制成正极极片, 测得该正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度为 $2.67\text{g}/\text{cm}^3$, 即 PD 为 2.67, 正极极片的 $\text{PD}\times D_{m0}$ 为 3.04。

实施例 6

一种正极极片的制备方法, 其与实施例 1 的不同之处在于:

选取第一磷酸铁锂材料 LFP-1, 其体积累积分布百分数达到 50%时对应的粒径为 $0.91\mu\text{m}$, 即 D_{v50}^1 为 $0.91\mu\text{m}$;

选取第二磷酸铁锂材料 LFP-2, 其体积累积分布百分数达到 50%时对应的粒径为 $2.32\mu\text{m}$, 即 D_{v50}^1 为 $2.32\mu\text{m}$;

将 LFP-1 材料与 LFP-2 材料按 2:8 的质量比混合, 得到正极活性材料 LFP-3, 该 LFP-3 的体积密度达到最大时对应的粒径为 $3.78\mu\text{m}$, 即 D_{m0} 为 3.78;

参照实施例 1 记载的方法, 将实施例 6 所得正极活性材料 LFP-3 制成正极极片, 测

得该正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度为 $2.56\text{g}/\text{cm}^3$ ，即 PD 为 $2.56\text{g}/\text{cm}^3$ ，正极极片的 $\text{PD}\times\text{D}_{\text{mo}}$ 为 9.68。

实施例 7

一种正极极片的制备方法，其与实施例 1 的不同之处在于：

选取第一磷酸铁锂材料 LFP-1，其体积累积分布百分数达到 50% 时对应的粒径为 $0.91\mu\text{m}$ ，即 $\text{D}_{\sqrt{50}}^1$ 为 $0.91\mu\text{m}$ ；

选取第二磷酸铁锂材料 LFP-2，其体积累积分布百分数达到 50% 时对应的粒径为 $3.24\mu\text{m}$ ，即 $\text{D}_{\sqrt{50}}^1$ 为 $3.24\mu\text{m}$ ；

将 LFP-1 材料与 LFP-2 材料按 3:7 的质量比混合，得到正极活性材料 LFP-3，该 LFP-3 的体积密度达到最大时对应的粒径为 $3.89\mu\text{m}$ ，即 D_{mo} 为 $3.89\mu\text{m}$ ；

参照实施例 1 记载的方法，将实施例 7 所得正极活性材料 LFP-3 制成正极极片，测得该正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度为 $2.53\text{g}/\text{cm}^3$ ，即 PD 为 $2.53\text{g}/\text{cm}^3$ ，正极极片的 $\text{PD}\times\text{D}_{\text{mo}}$ 为 9.84。

实施例 8

一种正极极片的制备方法，其与实施例 1 的不同之处在于：

选取第一磷酸铁锂材料 LFP-1，其体积累积分布百分数达到 50% 时对应的粒径为 $0.89\mu\text{m}$ ，即 $\text{D}_{\sqrt{50}}^1$ 为 $0.89\mu\text{m}$ ；

选取第二磷酸铁锂材料 LFP-2，其体积累积分布百分数达到 50% 时对应的粒径为 $3.21\mu\text{m}$ ，即 $\text{D}_{\sqrt{50}}^1$ 为 $3.21\mu\text{m}$ ；

将 LFP-1 材料与 LFP-2 材料按 1:9 的质量比混合，得到正极活性材料 LFP-3，该 LFP-3 的体积密度达到最大时对应的粒径为 $4.41\mu\text{m}$ ，即 D_{mo} 为 $4.41\mu\text{m}$ ；

参照实施例 1 记载的方法，将实施例 8 所得正极活性材料 LFP-3 制成正极极片，测得该正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度为 $2.61\text{g}/\text{cm}^3$ ，即 PD 为 $2.61\text{g}/\text{cm}^3$ ，正极极片的 $\text{PD}\times\text{D}_{\text{mo}}$ 为 11.51。

为突出对本申请的有益效果，设置以下对比例。

对比例 1

一种正极极片的制备方法，其与实施例 1 的不同之处在于：

选取第一磷酸铁锂材料 LFP-1，其体积累积分布百分数达到 50% 时对应的粒径为 $0.45\mu\text{m}$ ，即 $\text{D}_{\sqrt{50}}^1$ 为 0.45；

选取第二磷酸铁锂材料 LFP-2，其体积累积分布百分数达到 50% 时对应的粒径为 $3.45\mu\text{m}$ ，即 $\text{D}_{\sqrt{50}}^1$ 为 3.45；

将 LFP-1 材料与 LFP-2 材料按 3:7 的质量比混合，得到正极活性材料 LFP-3，该 LFP-3 的体积密度达到最大时对应的粒径为 $4.98\mu\text{m}$ ，即 D_{mo} 为 4.98；

参照实施例 1 记载的方法，将对比例 1 所得正极活性材料 LFP-3 制成正极极片，测得该正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度为 $2.56\text{g}/\text{cm}^3$ ，即 PD 为 2.56，正极极片的 $\text{PD}\times\text{D}_{\text{mo}}$ 为 12.75，不在本申请 0.45-12.38 的范围内。

对比例 2

一种正极极片的制备方法，其与实施例1的不同之处在于：

选取第一磷酸铁锂材料 LFP-1，其体积累积分布百分数达到 50%时对应的粒径为 $1.04\mu\text{m}$ ，即 D_{v50}^1 为 1.04，不在本申请定义的 0.3-0.95 的范围内；

选取第二磷酸铁锂材料 LFP-2，其体积累积分布百分数达到 50%时对应的粒径为 $3.74\mu\text{m}$ ，即 D_{v50}^2 为 3.74，不在本申请定义的 1.0-3.5 的范围内；

将 LFP-1 材料与 LFP-2 材料按 8:2 的质量比混合，得到正极活性材料 LFP-3，该 LFP-3 的体积密度达到最大时对应的粒径为 $2.96\mu\text{m}$ ，即 D_{m0} 为 $2.96\mu\text{m}$ ；

参照实施例1记载的方法，将对比例2所得正极活性材料 LFP-3 制成正极极片，测得该正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度为 $2.53\text{g}/\text{cm}^3$ ，即 PD 为 $2.53\text{g}/\text{cm}^3$ ，正极极片的 $\text{PD} \times D_{m0}$ 为 7.49。

为对本申请的有益效果进行有力支持，对各实施例和对比例的软包电池进行以下电化学性能测试：

1) 循环性能：在 25°C 下对各软包电池进行 0.5C/0.5C 充放电循环测试，电压范围是 2.0-3.8V，其中充电时先 0.5C 恒流充电至 3.8V 再恒压充电，截止电流为 0.05 C，测试首圈库伦效率和进行 1000 次充放电循环后的容量保持率。

2) 正极活性材料的放电克容量：在 2.0-3.8V 的电压范围内，对各实施例及对比例的正极活性材料以 0.1C 恒流恒压充电至 3.8 V，恒压充电时截止电流为 0.05 C，然后再以 0.1C 恒流放电到 2.0V，重复上述充放电过程 3 次，将第 3 次放出的容量记作 C_0 ， C_0 与各例子中 LFP-3 的质量之比作为各 LFP-3 发挥的克容量。

其中，实施例1至实施例5和对比例1的软包电池的循环性能曲线如图1所示。各实施例和对比例的电池的首圈库伦效率和循环 1000 次后的容量保持率等数据汇总在下表1中。

表 1

测试项	首圈库伦效率 (%)	放电克容量 (mAh/g)	循环 1000 圈容量保持率 (%)
实施例 1	98.5	150	93.8
实施例 2	98.6	152	92.5
实施例 3	98.7	153	94.6
实施例 4	97.9	147	94.7
实施例 5	98.0	151	94.6
实施例 6	98.2	152	92.7
实施例 7	98.4	149	93.1
实施例 8	98.1	149	92.9
对比例 1	91.1	129	65.1
对比例 2	89.2	134	78.9

由图1及表1可以获知，采用本申请提供的方法制得的正极极片不仅具有较高的极

片压实密度，且通过该正积极片装配成的电池的电化学性能还较优异，如首圈库伦效率可大于 96%，正极克容量较高，循环 1000 圈后的容量保持率仍在 90%以上。而对比例 1-2 的电池的首圈库伦效率和循环性能均较差，远远逊色于本申请电池。

以上所述仅表达了本申请的几种示例性实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对本申请专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本申请构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本申请的保护范围。因此，本申请专利的保护范围应以所附权利要求为准。

权 利 要 求 书

- 1、一种正极极片，其特征在于，包括：
正极集流体；以及
设置在所述正极集流体至少一侧表面上的正极活性材料层，所述正极活性材料层包括正极活性材料，所述正极活性材料包括：
第一磷酸铁锂材料；以及
第二磷酸铁锂材料；
其中，所述第一磷酸铁锂材料的体积累积分布百分数达到 50% 时对应的粒径为 D^1_{v50} μm ，所述第二磷酸铁锂材料的体积累积分布百分数达到 50% 时对应的粒径为 D^2_{v50} μm ，所述 D^1_{v50} 在 0.3-0.95 的范围内，所述 D^2_{v50} 在 1.0-3.5 的范围内；所述正极活性材料的体积密度达到最大时对应的粒径为 D_{m0} μm ；其中，所述正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度为 PD g/cm^3 ，且满足： $0.45 \leq PD \times D_{m0} \leq 12.38$ 。
- 2、如权利要求 1 所述的正极极片，其特征在于，所述 PD 在 2.25-2.85 的范围内。
- 3、如权利要求 1 或 2 所述的正极极片，其特征在于，所述 PD 在 2.3-2.7 的范围内。
- 4、如权利要求 1-3 中任一项所述的正极极片，其特征在于，所述 PD 在 2.35-2.7 的范围内。
- 5、如权利要求 1-4 中任一项所述的正极极片，其特征在于，所述第一磷酸铁锂材料的所述 D^1_{v50} 在 0.35-0.65 的范围内，所述第二磷酸铁锂材料的所述 D^2_{v50} 在 1.25-2.85 的范围内。
- 6、如权利要求 1-5 中任一项所述的正极极片，其特征在于，所述 $PD \times D_{m0}$ 在 0.6-10.5 的范围内。
- 7、如权利要求 1-6 中任一项所述的正极极片，其特征在于，所述 D_{m0} 在 0.2-4.5 的范围内。
- 8、如权利要求 1-7 中任一项所述的正极极片，其特征在于，所述 D_{m0} 在 0.3-4.2 的范围内。
- 9、如权利要求 1-8 中任一项所述的正极极片，其特征在于，所述正极活性材料的体积累积分布百分数达到 50% 时对应的粒径为 D_{v50} μm ，所述 D_{v50} 在 0.2-3.1 的范围内。
- 10、如权利要求 1-9 中任一项所述的正极极片，其特征在于，所述第一磷酸铁锂材料和第二磷酸铁锂材料的质量比在 1: (1-9) 的范围内。
- 11、如权利要求 1-10 中任一项所述的正极极片，其特征在于，所述第一磷酸铁锂材料的表面带有碳包覆层和/或所述第二磷酸铁锂材料的表面带有碳包覆层。
- 12、如权利要求 1-11 中任一项所述的正极极片，其特征在于，所述正极活性材料层还包括粘结剂和导电剂，其中，所述正极极片在 1.5Mpa 压力下的压实密度在 2.25-2.75 g/cm^3 的范围内。
- 13、如权利要求 12 所述的正极极片，其特征在于，所述正极活性材料层通过在正极集流体上涂覆含正极活性材料、导电剂、粘结剂和溶剂的正极浆料形成。
- 14、一种锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池包括如权利要求 1-13 任一项所述的正极极片。
- 15、如权利要求 14 所述的锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池还包括负极极片，以及位于所述正极极片和所述负极极片之间的电解液和隔膜。

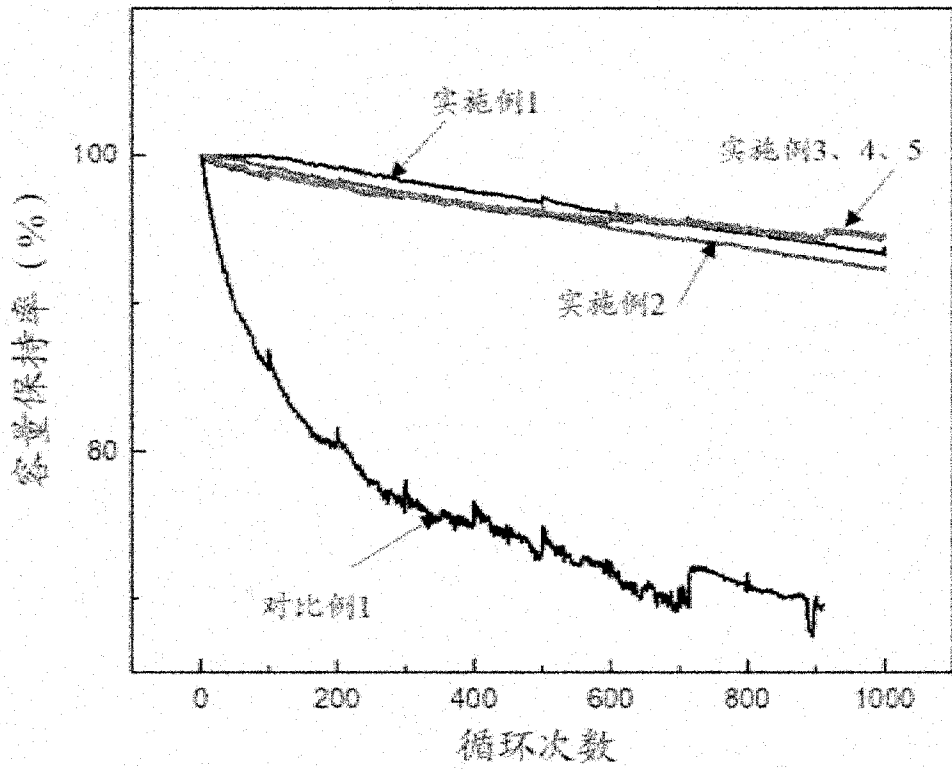


图 1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/074704

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M4/136(2010.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)		
IPC:H01M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)		
VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 锂, 电池, 磷酸铁锂, 磷酸亚铁锂, 粒径, 压实密度, 第二, 混合, 正极, 阴极, Li, lithium, batter???, cell?, LiFePO4, D50, Dv50, size, diameter, density, second, mix+, cathode, positive		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 109665508 A (ZHONGTIAN XINXING MATERIALS CO., LTD.) 23 April 2019 (2019-04-23) description, paragraphs 26-57 and 66, and figure 1	1-15
X	CN 113086959 A (YA'AN LISHENG XINNENG ENTERPRISE MANAGEMENT CENTER (LIMITED PARTNERSHIP)) 09 July 2021 (2021-07-09) description, paragraphs 65-77	1-15
A	CN 107256968 A (BTR (TIANJIN) NANO MATERIAL MANUFACTURING CO., LTD.) 17 October 2017 (2017-10-17) entire document	1-15
A	CN 108011104 A (SOUNDON NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 May 2018 (2018-05-08) entire document	1-15
A	CN 109192948 A (SHENZHEN DYNANONIC CO., LTD.) 11 January 2019 (2019-01-11) entire document	1-15
<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 "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
08 May 2023		15 May 2023
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No. PCT/CN2023/074704

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	109665508	A	23 April 2019	None	
CN	113086959	A	09 July 2021	CN 113086959	B 01 March 2022
CN	107256968	A	17 October 2017	None	
CN	108011104	A	08 May 2018	None	
CN	109192948	A	11 January 2019	CN 109192948	B 07 May 2021

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M4/136 (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>IPC:H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, IEEE: 锂, 电池, 磷酸铁锂, 磷酸亚铁锂, 粒径, 压实密度, 第二, 混合, 正极, 阴极, Li, lithium, batter???, cell?, LiFePO4, D50, Dv50, size, diameter, density, second, mix+, cathode, positive</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>X</td> <td>CN 109665508 A (中天新兴材料有限公司) 2019年4月23日 (2019 - 04 - 23) 说明书第26-57和66段、附图1</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 113086959 A (雅安锂盛新能企业管理中心(有限合伙)) 2021年7月9日 (2021 - 07 - 09) 说明书第65-77段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 107256968 A (贝特瑞(天津)纳米材料制造有限公司) 2017年10月17日 (2017 - 10 - 17) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 108011104 A (桑顿新能源科技有限公司) 2018年5月8日 (2018 - 05 - 08) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109192948 A (深圳市德方纳米科技股份有限公司) 2019年1月11日 (2019 - 01 - 11) 全文</td> <td>1-15</td> </tr> </tbody> </table> <p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 109665508 A (中天新兴材料有限公司) 2019年4月23日 (2019 - 04 - 23) 说明书第26-57和66段、附图1	1-15	X	CN 113086959 A (雅安锂盛新能企业管理中心(有限合伙)) 2021年7月9日 (2021 - 07 - 09) 说明书第65-77段	1-15	A	CN 107256968 A (贝特瑞(天津)纳米材料制造有限公司) 2017年10月17日 (2017 - 10 - 17) 全文	1-15	A	CN 108011104 A (桑顿新能源科技有限公司) 2018年5月8日 (2018 - 05 - 08) 全文	1-15	A	CN 109192948 A (深圳市德方纳米科技股份有限公司) 2019年1月11日 (2019 - 01 - 11) 全文	1-15
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																		
X	CN 109665508 A (中天新兴材料有限公司) 2019年4月23日 (2019 - 04 - 23) 说明书第26-57和66段、附图1	1-15																		
X	CN 113086959 A (雅安锂盛新能企业管理中心(有限合伙)) 2021年7月9日 (2021 - 07 - 09) 说明书第65-77段	1-15																		
A	CN 107256968 A (贝特瑞(天津)纳米材料制造有限公司) 2017年10月17日 (2017 - 10 - 17) 全文	1-15																		
A	CN 108011104 A (桑顿新能源科技有限公司) 2018年5月8日 (2018 - 05 - 08) 全文	1-15																		
A	CN 109192948 A (深圳市德方纳米科技股份有限公司) 2019年1月11日 (2019 - 01 - 11) 全文	1-15																		
国际检索实际完成的日期	2023年5月8日	国际检索报告邮寄日期	2023年5月15日																	
ISA/CN的名称和邮寄地址	中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088	授权官员	朱科 电话号码 (+86) 010-53961470																	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/074704

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	109665508	A	2019年4月23日	无	
CN	113086959	A	2021年7月9日	CN 113086959	B 2022年3月1日
CN	107256968	A	2017年10月17日	无	
CN	108011104	A	2018年5月8日	无	
CN	109192948	A	2019年1月11日	CN 109192948	B 2021年5月7日