



**INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.;**  
中国广东省深圳市福田区莲花街道紫荆  
社区深南大道6008号深圳特区报业大厦  
33层, Guangdong 518034 (CN)。

- (81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家  
保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG,  
BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU,  
CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,  
GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ,  
IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ,  
LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN,  
MU, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA,  
PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD,  
SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ,  
UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。
- (84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区  
保护): ARIPO (BW, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ,  
NA, RW, SC, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚  
(AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE,  
BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR,  
HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, ME, MK, MT, NL, NO,  
PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF,  
CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN,  
TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

### 正极材料及其制备方法、正极片与二次电池

本申请要求于2023年08月18日提交中国专利局，申请号为202311049485.9，申请名称为“正极材料及其制备方法、正极片与二次电池”的中国专利申请的优先权，

本申请还要求2023年08月18日提交中国专利局，申请号为202311049489.7，申请名称为“碳包覆正极材料及其制备方法、正极片与二次电池”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

本申请属于锂离子电池正极材料技术领域，更具体地说，是涉及正极材料及其制备方法、正极片与二次电池。

#### 背景技术

在全球环境污染逐渐加重、能源愈发匮乏的大环境下，寻求可再生新能源转型已迫在眉睫。锂离子电池具有能量密度高、安全性好、无记忆效应、循环寿命长等优势，近年来已成为全球新能源动力汽车市场的主流。正极材料是决定锂离子电池性能的关键材料之一，磷酸锰铁锂正极材料作为磷酸铁锂的升级版，能量密度可提高约 20%，低温性能更优异，相较于三元正极材料成本低且更安全。但和磷酸铁锂类似，存在电子电导率低的缺陷。面对这一问题，目前多采用优化合成方法，合成后改性，如纳米化、碳包覆等方法改善磷酸锰铁锂的性能。

由于磷酸锰铁锂的电子电导率比磷酸铁锂更低，需制备成更细的纳米颗粒才能充分发挥性能，再加上原位碳包覆层本身疏松多孔，因此，工艺上制备出的纳米磷酸锰铁锂颗粒比表面积更高。但是，在碳含量、pH 相近的情况下，前述纳米磷酸锰铁锂颗粒在全电制浆加工时更困难，主要表现为浆料容易产生较多气泡，浆料过筛后大气泡易破裂，但涂布的过程中存在较多小气泡附着于极片上，极片上的气泡烘干后会破裂留下凹坑或形成空泡核，这使极片厚度不均，进一步导致极片出现大量细小裂纹、剥落、掉粉等现象，影响极片的良品率，并最终导致电池的容量、内阻、循环寿命及安全性等变差，严重影响磷酸锰铁锂的全电性能评估。若通过增大粘结剂和溶剂的量，降低固含的方式降低黏度或者延长真空低速搅拌的时长来进行除泡，除泡效果并不理想，而且导致经济成本和时间成本增加。

#### 技术问题

本申请的目的在于克服现有技术的上述不足，提供正极材料及其制备方法、正极片与二次电池，以解决现有技术中存在的现有纳米磷酸锰铁锂颗粒在全电制浆加工困难而导致电池的容量、内阻、循环寿命及安全性等变差的技术问题。

#### 技术方案

为实现上述目的，本申请采用的技术方案是：

第一方面，提供了一种正极材料，包括内核以及第一碳层，第一碳层为多碳嵌合层，多碳嵌合层包括主体骨架碳以及修饰碳，主体骨架碳结合于内核的表面，修饰碳嵌合生长于主体骨架碳中。

可选地，主体骨架碳中的碳呈碳片堆叠状结合于内核的表面；和/或，

修饰碳的碳呈碳片状嵌合于主体骨架碳中；和/或，

主体骨架碳在多碳嵌合层中的质量含量为 80%-90%，修饰碳在多碳嵌合层中的质量含量为 10%-20%。

可选地，主体骨架碳中的碳片长度大于修饰碳的碳片长度，修饰碳中的碳片长度 $<2\text{nm}$ ；和/或，

多碳嵌合层的孔容 $<0.070\text{cm}^3/\text{g}$ ；和/或，

多碳嵌合层的厚度 $<10\text{nm}$ ；和/或

第一碳层的 $I_G/I_D$ 值为 0.75-1.5。

可选地，多碳嵌合层包括碳元素和第一非碳元素；

其中，第一非碳元素包括 N、S、P、Li 中的至少一种；和/或，

碳元素在第一碳层中的质量含量为 97%-98.5%，第一非碳元素在第一碳层中的质量含量为 1.5%-3%。

可选地，正极材料还包括第二碳层，第二碳层为外包碳层，外包碳层包覆于多碳嵌合层的外表面。

可选地，外包碳层的孔容 $<0.020\text{cm}^3/\text{g}$ ；和/或，

外包碳层的厚度 $<1.5\text{nm}$ ，并且外包碳层的厚度小于多碳嵌合层的厚度。

可选地，第二碳层的石墨化程度高于第一碳层的石墨化程度。

可选地，第一碳层中的碳结构长程无序化程度高于第二碳层中的碳结构长程无序化程度。

可选地，第一碳层的大部分碳结构为较长碳片结构，较长碳片结构堆积于内核的表面；第二碳层的大部分碳结构为较短碳片结构，并以非连续的、方向各异性的方式堆积于第一碳层的表面；较长碳片结构的尺寸大于较短碳片结构的尺寸。

可选地，第二碳层包括碳元素和第二非碳元素；

其中，第二非碳元素包括 N、P、Li 元素中的至少一种；和/或，

碳元素在第二碳层的质量含量为 98%-99%，第二非碳元素在第二碳层的质量含量为 1%-2%。

可选地，第二碳层的  $I_G/I_D$  值为 1.0-1.9。

可选地，内核含有磷元素，并且内核的部分磷与多碳嵌合层的部分碳形成 C-P 键和/或 C-O-P 键。

可选地，C-P 键和 C-O-P 键的成键率为 0.5%-1.15%。

可选地，内核为含锂磷酸盐系正极活性材料内核；和/或，

内核的粒径 < 400nm。

可选地，正极材料的总孔容为  $0.04\text{cm}^3/\text{g}$ - $0.10\text{cm}^3/\text{g}$ ；和/或，

正极材料的比表面积为  $12.0\text{m}^2/\text{g}$ - $17.0\text{m}^2/\text{g}$ ；和/或，

正极材料的  $I_G/I_D$  值为 0.8-1.25。

第二方面，提供了一种正极材料的制备方法，用于制备上述正极材料，制备方法包括以下步骤：

提供内核前驱体材料，将内核前驱体材料在惰性气氛下进行第一次烧结，得到内核；

将内核与第一碳源、碳源溶剂进行混合处理，得到混合物料；

将混合物料在惰性气氛下进行第二次烧结，并且第二次烧结过程中通入雾化第二碳源，第一碳源原位裂解形成主体骨架碳堆积于内核的表面，第二碳源原位裂解和/或气相沉积形成修饰碳，修饰碳交织嵌合于主体骨架碳中，形成第一碳层，为多碳嵌合层，得到正极材料。

可选地，内核前驱体材料为磷酸锰铁锂前驱体，磷酸锰铁锂前驱体的制备方法包括以下步骤：

将锂源、铁源、磷源、锰源、前驱体溶剂和助溶剂按比例进行混合并反应，得到磷酸锰铁锂前驱体。

可选地，锂源、铁源、磷源、锰源、前驱体溶剂和助溶剂混合后得到的混合溶液的 pH 为 5.0 至 7.5。

可选地，第一碳源包括羟丙基二淀粉磷酸酯、葡萄糖、果糖、蔗糖、乳糖、甜菊糖、木糖、麦芽糖、淀粉、纤维素、壳多糖、D-氨基葡萄糖、硫酸氨基葡萄糖、果糖磷酸酯、葡萄糖-6-磷酸、N-乙酰氨基葡萄糖、肽聚糖、聚丙烯酸酯、聚乙二醇、柠檬酸、苹果酸、丙烯、聚丙二醇、聚丙烯、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸锂、聚乙烯醇、环糊精、聚乙烯醇缩丁醛、聚苯乙烯、石墨中的至少一种；和/或，

第二碳源包括甲醇、乙醇、乙酸乙酯、聚乙二醇、丙酮、丁酮、乙醚、乙酸、乙二酸、聚丙二醇、苯胺、苯甲胺、对二氮杂苯、柠檬酸铵、甲酸铵、乙酸铵、甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、丁酰胺、一异丙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙烯二胺中的至少两种。

可选地，第一碳源和第二碳源中的至少一碳源包括碳元素和第一非碳元素，第一非碳元素包括 N、S、P、Li 元素中的至少一种，碳元素在第一碳源和第二碳源总质量中的质量含量为 97%-98.5%，第一非碳元素在第一碳源和第二碳源总质量中的质量含量为 1.5%-3%。

可选地，正极材料还包括第二碳层，第二碳层为外包碳层，在形成多碳嵌合层之后，还包括以下步骤：

第二碳源裂解完全，继续通入雾化第二碳源，第二碳源通过原位裂解和/或气相沉积在多碳嵌合层的表面形成外包碳层。

可选地，制备方法满足以下 (1) - (4) 中的至少一个条件：

(1) 第一次烧结的温度为  $350^\circ\text{C}$ - $660^\circ\text{C}$ ；

(2) 第二次烧结的温度为  $650^\circ\text{C}$ - $855^\circ\text{C}$ ；

(3) 第二碳源雾化气体的气流量为  $10\text{mL}/\text{min}$ - $120\text{mL}/\text{min}$ ；

(4) 第二碳源包括碳元素和第二非碳元素，第二非碳元素包括 N、P、Li 元素中的至少一种，碳元素在第二碳源中的质量含量为 98%-99%，第二非碳元素在第二碳源中的质量含量为 1%-2%。

第三方面，提供了一种正极片，采用上述正极材料或上述正极材料的制备方法制备的正极材料制成。

第四方面，提供了一种二次电池，包括上述正极片。

本申请的有益效果在于：

本申请提供的正极材料采用多碳嵌合层包覆正极活性材料内核，多碳嵌合层包括主体骨架碳和修饰

碳，主体骨架碳结合于内核的表面，修饰碳嵌合生长于主体骨架碳中，可减少孔隙的生成，使多碳嵌合层的孔隙率低于现有原位碳包覆层的孔隙率；多碳嵌合层的孔隙结构减少，使得在制浆过程中溶剂浸润孔隙的时间缩短，需要浸润孔隙的溶剂体积也减少，有利于减少浆料气泡的产生，容易制得流变性佳、均一性好的浆料，进而减少气泡带来的一系列问题，提高单位极片的能量密度；

本申请提供的正极材料的制备方法通过第二次高温烧结和通入雾化第二碳源，使第一碳源高温原位裂解形成主体骨架碳，第二碳源原位裂解和/或气相沉积形成修饰碳，修饰碳交织嵌合于主体骨架碳中，形成多碳嵌合层，有效减小孔隙生成，得到孔隙率低的多碳嵌合层，有助于提高正极材料的电子电导率；

本申请提供的正极片采用上述正极材料制成，正极材料包括内核、多碳嵌合层，多碳嵌合层孔隙率低，所以制浆过程不易产生气泡，避免了气泡在浆料过筛、涂布极片和极片烘干工序中产生的问题，以及防止了气泡破裂产生的凹坑或空泡核带来的极片厚度不均、极片出现裂纹、剥落和掉粉的问题，有效提高正极片的良品率；

本申请提供的二次电池包括上述正极片，正极片有效改善了厚度不均、裂纹、剥落和掉粉的问题，提高了二次电池的容量、内阻、循环寿命和安全性。

#### 附图说明

下面结合附图及实施例对本发明作进一步说明，附图中：

图1为本申请实施例的正极材料的制备方法的流程图；

图2为本申请实施例1的正极材料的制备方法的流程图；

图3为本申请实施例1正极材料和对比例1正极材料的结构对照示意图；

图4为本申请实施例1的正极材料的TEM图；

图5为本申请实施例1的正极材料的SEM图；

图6为本申请实施例1的正极材料和对比例1的正极材料的孔径分布图；

图7为本申请实施例的正极材料的结构示意图；

图8为本申请实施例7的正极材料的TEM照片；

图9为本申请实施例7的正极材料的SEM照片；

图10为本申请实施例7的正极材料的拉曼光谱拟合分析图；

附图标记说明：

图3中：11、实施例1的内核；12、实施例1的多碳嵌合层；13、外包碳层；21、对比例1的内核；22、对比例1的碳包覆层；

图7中：10、正极材料；11、内核；12、第一碳层；13、第二碳层。

#### 本发明的实施方式

为了使本申请所要解决的技术问题、技术方案及有益效果更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本申请进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本申请，并不用于限定本申请。

本申请实施例提供了一种正极材料，包括内核以及第一碳层，第一碳层为多碳嵌合层，多碳嵌合层包括主体骨架碳以及修饰碳，主体骨架碳结合于内核的表面，修饰碳嵌合生长于主体骨架碳中。

本申请实施例提供的正极材料采用多碳嵌合层（第一碳层）包覆内核，多碳嵌合层包括主体骨架碳和修饰碳，主体骨架碳结合于内核的表面，修饰碳嵌合生长于主体骨架碳中，可减少孔隙的生成，使多碳嵌合层的孔隙率低于现有原位碳包覆层的孔隙率。多碳嵌合层的孔隙结构减少，使得在制浆过程中溶剂浸润孔隙的时间缩短，需要浸润孔隙的溶剂体积也减少，有利于减少浆料气泡的产生，容易制得流变性佳、均一性好的浆料，进而减少气泡带来的一系列问题，提高单位极片的能量密度。

一些实施例中，主体骨架碳采用第一碳源通过高温原位裂解形成，主体骨架碳中的碳呈碳片堆叠状结合于内核的表面，修饰碳采用第二碳源通过原位裂解和/或气相沉积形成修饰碳，修饰碳交织嵌合于主体骨架碳中，并且修饰碳中的碳呈碳片状，第一碳源与第二碳源相异，并且第一碳源的碳链长于第二碳源的碳链。第一碳源和第二碳源同时裂解相互交织，第二碳源通过原位裂解和/或气相沉积的绕镀性，使多碳嵌合层的整体孔隙结构相比于只进行原位碳包覆而言更少。

由于原位裂解和/或气相沉积具有随机性，使修饰碳的碳结构排列具有一定随机性，多以非连续的、方向各异性的方式进行堆积。主体骨架碳中的碳结构，第一碳源高温原位裂解产生的碳片长度较长，平

行堆积于内核的表面，对修饰碳起到引进和支撑的作用，使原位裂解和/或气相沉积形成的修饰碳能够通过主体骨架碳更好地包覆于内核表面，最终交织形成的多碳嵌合层能够完全包覆内核，得到厚度均匀的碳包覆层，并使多碳嵌合层的表面趋于光滑，减少孔隙的产生。

可以理解地，主体骨架碳的碳片长度大于修饰碳的碳片长度，利于形成支撑结构，并包覆内核，修饰碳的碳片长度较短，利于形成交织嵌合。一些实施例中，修饰碳的碳片长度 $<2\text{nm}$ 。

在本申请实施例中，多碳嵌合层的孔容可达 $<0.07\text{cm}^3/\text{g}$ ，典型值为 $0.04\text{cm}^3/\text{g}$ - $0.06\text{cm}^3/\text{g}$ ，远小于现有原位碳包覆层的孔容 $0.12$ - $0.20\text{cm}^3/\text{g}$ ，比表面积小于现有原位碳包覆层，可缩短溶剂浸润孔隙的时间。

本申请实施例的典型值是指产品某性能的平均值或正常值，具有代表性的、能表征群体特性的(或某一亚群特点的)参数。

一些实施例中，主体骨架碳在多碳嵌合层中的质量含量为 $80\%$ - $90\%$ ，修饰碳在多碳嵌合层中的质量含量为 $10\%$ - $20\%$ ，或一些实施例中，主体骨架碳在多碳嵌合层中的质量含量为 $82\%$ - $91\%$ ，修饰碳在多碳嵌合层中的质量含量为 $9\%$ - $18\%$ 。小占比的短结构修饰碳可以起到类似颗粒级配的效果，利于使多碳嵌合层实现更紧密的堆积。多碳嵌合层的主要厚度由主体骨架碳贡献，修饰碳作为辅助修饰。

一些实施例中，多碳嵌合层的主体骨架碳无间隙平行堆积于内核的表面，形成无间隙包覆，减少脱落概率，增加正极材料的稳定性。

一些实施例中，多碳嵌合层包括碳元素和嵌合非碳元素(第一非碳元素)，嵌合非碳元素包括N、S、P、Li中的至少一种，碳元素在多碳嵌合层中的质量含量为 $97\%$ - $98.5\%$ ，嵌合非碳元素在多碳嵌合层中的质量含量为 $1.5\%$ - $3\%$ 。较优地，少量的非碳元素在多碳嵌合层中均匀分布。多碳嵌合层中少量非碳元素的引入在一定程度上能够提高残碳层的石墨化程度， $\text{sp}^2$ 碳的增加有利于提高正极材料的电子电导率。

一些实施例中，正极活性材料内核为含锂磷酸盐系内核，多碳嵌合层的部分碳与内核中的部分磷形成C-P键和C-O-P键，多碳嵌合层与内核之间为面接触，形成无间隙包覆，C-P键和C-O-P键的结合能比接触面产生的范德华键更强，其形成有利于提高多碳嵌合层与内核的结合力和稳定性，降低在加工制浆以及电池循环使用过程中多碳嵌合层和外包碳层的剥落脱离概率。

当多碳嵌合层由第一碳源高温原位裂解形成的主体骨架碳、第二碳源高温原位裂解和/或气相沉积形成的修饰碳，两者交织嵌合形成，多碳嵌合层的碳与内核中的磷形成C-P键和C-O-P键的成键概率可达 $0.5\%$ - $1.15\%$ ，多碳嵌合层与内核的结合力强和稳定性高，不易剥离脱落。

由于多碳嵌合层与内核的强结合力，一些实施例中，多碳嵌合层的剥离程度低至 $0.8\%$ 。

本申请实施例中的成键概率的定义是指在制备磷酸锰铁锂等前驱体的过程中，溶剂碳源中的C-H键或者C-O键有可能与磷源中的P-H键或者P-O-H键在催化剂的作用下发生偶联反应形成C-P键或者C-O-P键，并在烧结后仍存在。

含锂磷酸盐系内核例如磷酸锰锂内核、磷酸铁锂内核或磷酸锰铁锂内核等，一些实施例中，内核选为橄榄石结构的磷酸锰铁锂内核，则正极材料为碳包覆磷酸锰铁锂正极材料。

一些实施例中，内核的粒径 $<400\text{nm}$ ，大部分内核的粒径为 $80\text{nm}$ - $300\text{nm}$ ，粒径为 $80\text{nm}$ - $300\text{nm}$ 的内核占内核颗粒总数的 $70\%$ - $80\%$ 。或一些实施例中，内核的粒径 $<400\text{nm}$ ，大部分内核的粒径为 $50\text{nm}$ - $300\text{nm}$ ，粒径为 $50\text{nm}$ - $300\text{nm}$ 的内核占内核颗粒总数的 $70\%$ - $80\%$ ，可制备纳米级的磷酸锰铁锂正极材料。

一些实施例中，正极材料还包括第二碳层，第二碳层为外包碳层，外包碳层包覆于多碳嵌合层的外表面，外包碳层与多碳嵌合层配合可提高正极材料的电子电导率，当内核中含有锰时，还能抑制内核中的锰溶出，提高正极材料的循环寿命。

一些实施例中，外包碳层(第二碳层)采用第二碳源通过高温原位裂解和/或气相沉积形成于多碳嵌合层的外表面，自内核向外，是正极材料的碳包覆层中的第二层，外包碳层与多碳嵌合层之间无宏观间隙。

若多碳嵌合层中同时包含第一碳源和第二碳源高温裂解形成的碳，一方面，当单碳层中的碳片结构与多碳嵌合层中采用第一碳源裂解形成的碳片结构以点接触或线接触时，两者形成C-C化学键连接；当外包碳层中的碳片结构与多碳嵌合层中采用第一碳源裂解形成的碳片结构以面接触时，两者形成范德华键连接。另一方面，外包碳层与多碳嵌合层中的同源碳以C-C化学键连接，同时形成“钉扎结构”，提升了多碳嵌合层与外包碳层之间的结合力。

一些实施例中，多碳嵌合层的厚度 $<10\text{nm}$ ，典型值为 $3\text{nm}$ - $6\text{nm}$ 、典型值为 $2.8\text{nm}$ - $5.8\text{nm}$ 等范围；外

包碳层的厚度 $<1.5\text{nm}$ ，典型值为 $0.65\text{nm}-1.0\text{nm}$ ，并且外包碳层的厚度小于等于多碳嵌合层的厚度，外包碳层是碳包覆层中的薄碳层，类似“膜层结构”。较厚的多碳嵌合层有利于整体碳骨架的稳定性，不易在加工受力或者电池循环使用的过程中受到破坏，较薄的外包碳层在保证能对多碳嵌合层起到填充修饰作用的前提下，最小程度的增加整体碳层的厚度，这利于缩短 $\text{Li}^+$ 传输路径。

外包碳层的整体厚度薄，由第二碳源裂解出来的小分子碳结构不断堆积，使该外包碳层的孔容可以 $<0.020\text{cm}^3/\text{g}$ ，典型值为 $0.010-0.014\text{cm}^3/\text{g}$ 。外包碳层的孔容降低有利于正极材料比表面积降低，减少制浆加工时因溶剂浸润正极材料所产生的气泡核；同时，孔隙结构的减少有利于减少正极材料与电解液的接触，削弱正极材料与电解液的界面反应，降低电解液对正极材料的侵蚀。

一些实施例中，外包碳层的孔容小于多碳嵌合层的孔容，外包碳层孔隙的两端分别连通多碳嵌合层的孔隙与外包碳层的外部，多碳嵌合层孔隙中的空气对溶液的浸润具有一定阻力，增大了溶液进入外包碳层孔隙的阻力，进一步减少制浆加工时因溶剂浸润正极材料产生气泡的可能。

一些实施例中，正极材料的总孔容为 $0.04\text{cm}^3/\text{g}-0.10\text{cm}^3/\text{g}$ 。

外包碳层中的碳结构多为短小碳片，由于原位裂解和/或气相沉积具有随机性，使外包碳层中的碳结构排列也具有一定随机性，碳结构多以非连续的、方向各异性的方式进行堆积。

当多碳嵌合层无间隙堆积于内核的表面时，例如内核与多碳嵌合层的紧密度，多碳嵌合层与外包碳层之间的紧密度均一性；或者多碳嵌合层的部分碳与内核的部分磷形成C-P键和C-O-P键，以及多碳嵌合层的碳片结构与外包碳层的碳片结构形成C-C化学键连接和/或范德华键连接等，可进一步增大电子传导速率，提高正极材料的电化学性能。

可以理解地，正极材料的孔容比现有原位碳包覆层的孔容更低，正极材料的比表面积也将比现有原位碳包覆层的比表面积更低。本申请的一些实施例中，正极材料的比表面积为 $12\text{m}^2/\text{g}-17.0\text{m}^2/\text{g}$ ，若正极材料的比表面积过小，例如低于 $12\text{m}^2/\text{g}$ ，碳含量过小，可能会导致碳包覆不均匀；若正极材料的比表面积过大，例如高于 $17\text{m}^2/\text{g}$ ，制浆过程中浆料的分散较困难，可能会产生团聚的问题，从而影响电性能。所以比表面积在 $12\text{m}^2/\text{g}-17.0\text{m}^2/\text{g}$ 范围时，颗粒的团聚性降低，利于加工时活性物质的分散及导电剂的均匀包裹。

本申请实施例的比表面积是指单位质量物料所具有的总面积，单位是 $\text{m}^2/\text{m}^3$ 或者 $\text{m}^2/\text{g}$ ，通常指固体材料的比表面积，例如粉末、纤维、颗粒、片状、块状等材料。计算方式为面积/体积，或者面积/质量。

一些实施例中，如图7所示，第二碳层13的石墨化程度高于第一碳层12的石墨化程度。

本申请实施例提供的碳包覆正极材料10采用第二碳层13与第一碳层12配合传输电子，第二碳层13的石墨化程度高于第一碳层12的石墨化程度，则第二碳层13的电子迁移阻力小于第一碳层12的电子迁移阻力，有利于内核11向外转移电子，增加电子的传导速率，进而提高正极材料10的电学性能。

当内核中含有锰时，多层碳结构利于抑制内核中的锰溶出，提高正极材料的循环寿命。

一些实施例中，第二碳层中的大部分碳结构为短小碳片，当采用原位裂解和/或气相沉积形成第二碳层，由于原位裂解和/或气相沉积具有随机性，使第二碳层中的碳结构排列也具有一定随机性，碳结构多以非连续的、方向各异性的方式进行堆积。虽然第二碳层中的碳结构长程无序化程度比第一碳层中的碳结构更低，但气相沉积属于原子范畴的气态传质，这使第二碳层中的碳结构短程有序化程度更高，即石墨化程度更高。若以 $I_G/I_D$ 表征石墨化程度，一些实施例中，第二碳层的 $I_G/I_D$ 值为 $1.0-1.9$ ，典型值为 $1.2-1.6$ 。一些实施例中，正极材料的 $I_G/I_D$ 值为 $0.8-1.25$ 。

正因此，第一碳层的石墨化程度比仅采用第一碳源进行原位碳包覆的更高，若以 $I_G$ 比 $I_D$ 表征第一碳层的石墨化程度，第一碳层的石墨化程度可以达到 $0.75-1.5$ ，典型值为 $0.8-1.1$ 。第二碳层的 $I_G/I_D$ 值大于第一碳层的 $I_G/I_D$ 值。第一碳层的石墨化程度提高有利于内核向外转移电子，而第二碳层石墨化程度的提高有利于增大碳包覆正极材料颗粒之间电子的传导速率，使内核的电子自内核经过第一碳层向第二碳层迁移，皆有利于提高碳包覆正极材料的电化学性能。

一些实施例中，第一碳层的大部分碳结构为较长碳片结构，较长碳片结构堆积结合于内核的表面；第二碳层的大部分碳结构为较短碳片结构，并以非连续的、方向各异性的方式堆积包覆于第一碳层的表面；较长碳片结构的尺寸大于较短碳片结构的尺寸。实施例中，当第一碳层通过第一碳源高温原位裂解形成，第二碳层通过原位裂解和/或气相沉积形成时，一般地，第一碳源的有机物碳链比第二碳源的有机物碳链长，得到的第一碳层的碳结构碳片尺寸比第二碳层的碳结构碳片尺寸，这有利于第一碳层均匀包

覆内核的外表面，并为第二碳层的碳结构提供生长结构基础，对第二碳层的碳结构具有支撑的作用。

一些实施例中，第二碳层包括碳元素和第二非碳元素（外包非碳元素），碳元素在第二碳层的质量含量为 98%-99%，第二非碳元素包括 N、P、Li 元素中的至少一种，可选为 N 元素，第二非碳元素在第二碳层的质量含量为 1%-2%。第二碳层少量非碳元素的引入在一定程度上能够提高残碳层的石墨化程度， $sp^2$  碳的增加有利于提高碳包覆正极材料的电子电导率。

可以理解地，第一碳层可以为单碳层或者由多种碳源通过合适的工艺形成，主要是第一碳层与第二碳层的石墨化程度具有差值，并且第二碳层的石墨化程度高于第一碳层的石墨化程度，便可以使内核的电子具有向外转移的趋势。

本申请实施例还提供了一种正极材料的制备方法，可用于制备上述正极材料，该制备方法包括以下步骤：

S1：提供内核前驱体材料，将内核前驱体材料在惰性气氛下进行第一次烧结，得到内核。

通过高温烧结得到内核，为下一步工序做材料准备。

一些实施例中，为了得到合适粒度和表面干净的内核颗粒，在第一次烧结之前，还对内核前驱体材料进行破碎、球磨整形。

一些实施例中，内核前驱体材料可采用滚筒式真空球磨机进行颗粒整形，整形时间可以为 15 min-60min，使多碳嵌合层能够紧密的包覆内核，并适用于制备正极材料以及正极片。真空球磨机的保护气氛可以为氢气、氮气、氩气中的至少一种。

一些实施例中，第一次烧结时的惰性气氛为氮气、氩气中的任意一种。

一些实施例中，第一次烧结的温度为 350°C-650°C，烧结时间可以根据实际情况进行选择，例如可以选为 2h-10h。

或一些实施例中，第一次烧结的温度为 355°C-660°C，烧结时间可以根据实际情况进行选择，例如可以选为 2h-8h。

一些实施例中，内核为磷酸锰铁锂内核，则对应的内核前驱体材料为磷酸锰铁锂前驱体。

一些实施例中，磷酸锰铁锂前驱体的制备方法包括以下步骤：

将锂源、铁源、锰源、磷源、前驱体溶剂和助溶剂按比例进行混合并反应，得到磷酸锰铁锂前驱体。

一些实施例中，锂源、铁源、锰源、磷源按照  $Li:(Fe+Mn):P$  为 (0.90-1.10):(0.90-1.10):(0.90-1.10) 的元素摩尔比配置，其中铁源和锰源中  $Fe:Mn$  的摩尔比为 1:(0-10)，例如可以是 1:0、1:0.1、1:0.5、1:0.75、1:1、1:2、1:3、1:5、1:7、1:8、1:10。前驱体溶剂和助溶剂比例按照锂源、铁源、锰源和磷酸总质量的质量比加入，前驱体溶剂的占比可以是 150%-500%；助溶剂的质量比例不超过 5%，或一些实施例中，前驱体溶剂的占比可以是 200%-600%；助溶剂的质量比例不超过 6%。

一些实施例中，锂源包括碳酸锂、硫酸锂、磷酸锂、磷酸二氢锂中的至少一种。

一些实施例中，锰源包括硫酸锰、碳酸锰、乙酸锰、硝酸锰、氯化锰、氧化锰、氢氧化锰中的至少一种。

一些实施例中，铁源包括氯化铁、碳酸铁、乙酸铁、乙酸亚铁、磷酸铁中的至少一种。

一些实施例中，磷源包括磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸铁、红磷、白磷、五氧化二磷、三氧化二磷、磷酸铵、磷酸铁中的至少一种。

一些实施例中，前驱体溶剂包括水、甲醇、乙醇、乙二醇、丙三醇、聚乙二醇、二甲基亚砷、水杨酸十六烷基三甲基溴化铵等其中的至少一种。

一些实施例中，助溶剂可以是硝酸、磷酸、磷酸二氢铵、乙酸、乙二酸、柠檬酸、抗坏血酸（催化剂）、聚乙烯吡咯烷酮（防团聚剂）其中的至少一种。助溶剂的作用为促进各组分材料的溶解，分散混合浆料、催化反应进程，调控反应体系的 pH，参与形成磷酸锰铁锂材料前驱体中的至少一种。

一些实施例中，锂源、铁源、磷源、锰源、前驱体溶剂和助溶剂的混合液的 pH 为 5.0-7.5，用于调控内核前驱体材料的形貌和内核前驱体材料烧结后的残碱量，以防止 pH 值过高导致加工时出现凝胶问题，影响正极材料的加工性能评估。

锂源、铁源、磷源、锰源、前驱体溶剂和助溶剂的反应包括液相水热法反应、共沉淀反应、溶胶凝胶反应中的任意一种。

S2：将内核与第一碳源、碳源溶剂进行混合处理，得到混合物料。

内核与第一碳源、碳源溶剂混合后，第一碳源浸润于内核的表面，在第二次烧制时，其高温原位裂解产生的碳结构即可附着于内核表面，甚至部分碳结构与内核的磷元素产生化学键连接。

内核与第一碳源的质量比例可以是1:(4-16)，内核与碳源溶剂的质量比例可以是1:(0.5-10)。或者，内核与第一碳源的质量比例可以是1:(4-18)，内核与碳源溶剂的质量比例可以是1:(0.4-12)。碳源溶剂主要用于溶解和/或分散第一碳源，与第一碳源形成混合液体，并为内核提供溶液环境，使混合液体能够均匀浸润内核表面，为在内核形成均匀厚度的第一碳层做好基础准备。

一些实施例中，第一碳源包括羟丙基二淀粉磷酸酯、葡萄糖、果糖、蔗糖、乳糖、甜菊糖、木糖、麦芽糖、淀粉、纤维素、壳多糖、D-氨基葡萄糖、硫酸氨基葡萄糖、果糖磷酸酯、葡萄糖-6-磷酸、N-乙酰氨基葡萄糖、肽聚糖、聚丙烯酸酯、聚乙二醇、柠檬酸、苹果酸、丙烯、聚丙二醇、聚丙烯、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸锂、聚乙烯醇、环糊精、聚乙烯醇缩丁醛、聚苯乙烯、石墨中的至少一种。

一些实施例中，内核含有磷元素，并且内核的部分磷与多碳嵌合层的部分碳形成C-P键和/或C-O-P键，第一碳源包括糖类化合物，糖类化合物例如包括葡萄糖、果糖、蔗糖中的至少一种。

一些实施例中，第一碳源包括碳元素和第一非碳元素，第一非碳元素包括N、S、P、Li元素中的至少一种，碳元素在第一碳源中的质量含量为96%-98%，第一非碳元素在第一碳源中的质量含量为2%-4%。

一些实施例中，碳源溶剂包括水、丙三醇、乙醇、乙二醇、异丙醇、聚乙二醇、醋酸乙酯、乙酸乙酯中的至少一种。

S3: 将混合物料在惰性气氛下进行第二次烧制，并且烧制过程中通入雾化第二碳源，第一碳源原位裂解形成主体骨架碳堆积于内核材料的表面，第二碳源原位裂解和/或气相沉积形成修饰碳，该修饰碳交织嵌合于主体骨架碳中，形成多碳嵌合层，得到正极材料。

在第二次烧制过程中，第一碳源和第二碳源同时高温裂解，其中，第一碳源裂解后生成的碳结构平行堆积于内核的表面，形成主体骨架碳，第二碳源裂解后生成的碳结构通过原位裂解和/或气相沉积形成修饰碳，修饰碳交织嵌合于主体骨架碳中，主体骨架碳与修饰碳共同形成多碳嵌合层。

第二碳源包括甲醇、乙醇、乙酸乙酯、聚乙二醇、丙酮、丁酮、乙醚、乙酸、乙二酸、聚丙二醇、苯胺、苯甲胺、对二氮杂苯、柠檬酸铵、甲酸铵、乙酸铵、甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、丁酰胺、一异丙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙烯二胺中的至少两种。

一般地，第一碳源选大分子有机物，第二碳源选小分子有机物，或者，第一碳源的碳链长于第二碳源的碳链，如此，形成的主体骨架碳的碳片长度较长，能够平行堆积于内核的表面，修饰碳的碳片长度较短，例如修饰碳的碳片长度最大尺寸 $<2\text{nm}$ ，能够交织嵌合到主体骨架碳中。

一些实施例中，第二碳源包括碳元素和第一非碳元素，第一非碳元素包括N、S、P、Li元素中的至少一种，可选的是N元素，在实施例中，第一碳源中的第一非碳元素与第二碳源中的第一非碳元素可以独立的为N、S、P、Li元素中的至少一种，也即是，实施例中，不限制第一碳源中的第一非碳元素与第二碳源中的第一非碳元素相同或不同。第一非碳元素N元素可以由苯胺、苯甲胺、对二氮杂苯、柠檬酸铵、甲酸铵、乙酸铵、甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、丁酰胺、一异丙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙烯二胺中的至少一种引入。碳元素在第二碳源中的质量含量为98%-99%，第一非碳元素在第二碳源中的质量含量为1%-2%。

一些实施例中，上述第一碳源和第二碳源中的至少一碳源包括碳元素和第一非碳元素，第一非碳元素包括N、S、P、Li元素中的至少一种，碳元素在第一碳源和第二碳源总质量中的质量含量为97%-98.5%，第一非碳元素在第一碳源和第二碳源总质量中的质量含量为1.5%-3%。

一些实施例中，第二次烧制的惰性气氛包括氢气、氮气、氩气中的至少一种。

一些实施例中，第二次烧制的温度可以为 $650^{\circ}\text{C}$ - $850^{\circ}\text{C}$ ，烧制时间可以根据实际情况进行选择，例如可以选为4h-10h。

或一些实施例中，第二次烧制的温度可以为 $660^{\circ}\text{C}$ - $855^{\circ}\text{C}$ ，烧制时间可以根据实际情况进行选择，例如可以选为4h-12h。

第二碳源的添加量通过雾化气体的通入时间和气流量控制，可以为4h-10h，例如4h、5h、6h、7h、8h、9h或10h等。第二碳源雾化气体的气流量可以为 $10\text{mL}/\text{min}$ - $110\text{mL}/\text{min}$ ，可选地，为 $40\text{mL}/\text{min}$ - $80\text{mL}/\text{min}$ 。

本申请实施例提供的正极材料的制备方法通过第二次高温烧制和通入雾化第二碳源，使第一碳源高

温原位裂解形成主体骨架碳、第二碳源原位裂解和/或气相沉积形成修饰碳，修饰碳交织嵌合于主体骨架碳中，形成第一碳层，第一碳层为多碳嵌合层，有效减小孔隙生成，得到孔隙率低的多碳嵌合层，且多碳嵌合层的石墨化程度高，有助于提高正极材料的电子电导率。

一些实施例中，当正极材料还包括第二碳层，第二碳层为外包碳层，在形成多碳嵌合层之后，如图1所示，还包括以下步骤S4：

S4：第二碳源裂解完全，继续通入雾化第二碳源，第二碳源通过原位裂解和/或气相沉积在多碳嵌合层的表面形成外包碳层（第二碳层），得到正极材料。

一些实施例中，第二碳源裂解完成后，多碳嵌合层基本形成，保持在第二次烧结的温度中继续通入雾化第二碳源，第二碳源通过原位裂解和/或气相沉积在多碳嵌合层的表面堆积生成外包碳层，生成的外包碳层石墨化程度高，可提高正极材料的电子电导率。

一些实施例中，当第一碳层采用第一碳源高温原位裂解、第二碳源原位裂解和/或气相沉积形成时，第一碳层所采用的第二碳源与第二碳层采用的第二碳源相同，在制备过程中可持续通入第二碳源，避免多次更换雾化第二碳源的繁复操作，简化工艺，提高工艺效率。

在一具体实施例中，步骤S4中继续通入的雾化第二碳源与步骤S3中的雾化第二碳源可以保持相同，也可以不同，也即是，一些实施例中，步骤S4中继续通入的雾化第二碳源包括甲醇、乙醇、乙酸乙酯、聚乙二醇、丙酮、丁酮、乙醚、乙酸、乙二酸、聚丙二醇、苯胺、苯甲胺、对二氮杂苯、柠檬酸铵、甲酸铵、乙酸铵、甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、丁酰胺、一异丙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙烯二胺中的至少两种。

在一具体实施例中，步骤S4中的温度与步骤S3中的第二次烧结的温度可以保持相同，也可以不同，也即是，一些实施例中，步骤S4中继续通入雾化第二碳源进行原位裂解和/或气相沉积的温度可以包括上述第二次烧结的温度650°C-855°C。

步骤S4的反应时间可根据第二碳源的投入量估算反应时间，并通过控制继续通入雾化第二碳源的流量以及通入时间来控制外包碳层的厚度。

步骤S4中，第二碳源的添加量通过雾化气体的通入时间和气流量控制，可以为4h-12h，例如5h、5.5h、6h、6.5h、7h、7.5h、8h、8.5h、9h、9.5h、10h、10.5h、11h、11.5h或12h等。第二碳源雾化气体的气流量可以为上述步骤S3中第二碳源雾化气体的气流量10mL/min-110mL/min，或者，可以为15mL/min-120mL/min，例如15mL/min、30mL/min、45mL/min、60mL/min、80mL/min、85mL/min、90mL/min、100mL/min或120mL/min等，可选地，为45-90 mL/min。

一些实施例中，步骤S4中，通入的雾化第二碳源包括碳元素和第二非碳元素，第二非碳元素包括N、P、Li元素中的至少一种，碳元素在第二碳源中的质量含量为98%-99%，第二非碳元素在第二碳源中的质量含量为1%-2%。

第二碳源通过原位裂解和/或气相沉积在第一碳层的表面形成第二碳层，形成两种不同的碳层结构，其中，气相沉积属于原子范畴的气态传质，使得第二碳层中的碳结构短程有序化程度更高，即石墨化程度更高，第一碳层与第二碳层之间产生石墨化程度阶梯，引导内核转移电子的方向，可以提高正极材料的电子传导速率，制备方法操作简单、可控，具有良好的工业应用前景。

本申请实施例还提供了一种正极片，采用上述正极材料制成，正极材料包括内核、多碳嵌合层和外包碳层，多碳嵌合层和外包碳层孔隙率低，所以制浆过程不产生气泡或者产生很少气泡，避免了气泡在浆料过筛、涂布极片和极片烘干产生的问题，免去了气泡破裂产生的凹坑或空泡核带来的极片厚度不均、极片出现裂纹、剥落和掉粉的问题，有效提高正极片的良品率。

本申请实施例还提供了一种二次电池，包括上述正极片，正极片没有厚度不均、裂纹、剥落和掉粉的问题，提高了二次电池的容量、内阻、循环寿命和安全性。

以下通过多个实施例来举例说明。

#### 实施例1

如图3所示，本实施例的正极材料包括内核11、多碳嵌合层12以及外包碳层13，多碳嵌合层12包括主体骨架碳以及修饰碳，主体骨架碳堆积于内核11的表面，修饰碳嵌合生长于主体骨架碳中；外包碳层13包覆于多碳嵌合层12的表面。

其中，主体骨架碳在多碳嵌合层12中的质量含量为85%，修饰碳在多碳嵌合层中的质量含量为15%；

多碳嵌合层 12 的孔容为  $0.0495\text{cm}^3/\text{g}$ , 外包碳层 13 的孔容  $0.0122\text{cm}^3/\text{g}$ , 总孔容为  $0.0472\text{cm}^3/\text{g}$ ; 多碳嵌合层 12 的厚度  $3.14\text{nm}$ , 外包碳层 13 的厚度  $0.86\text{nm}$ ; 内核 11 的粒径  $52\text{nm}-368\text{nm}$ ; 正极材料的比表面积为  $14.16\text{m}^2/\text{g}$ ;

如图 2 所示, 本实施例正极材料的制备方法包括以下步骤:

S1: 将碳酸锂、乙酸亚铁、磷酸二氢铵、碳酸锰按照  $\text{Li}:(\text{Fe}+\text{Mn}):P=1:1:1$  的元素摩尔比进行配置并混合, 其中乙酸亚铁和碳酸锰按照  $\text{Fe}:\text{Mn}=1:1.5$  的元素摩尔比进行配置, 水(前驱体溶剂)和乙二酸(助溶剂)分别按前述原料总质量比的 350%、2.5% 进行掺入并混合, 混合后的溶液 pH 为 6.0, 进行反应后, 得到磷酸锰铁锂材料前驱体。

S2: 将内核前驱体材料在氮气气氛中, 在  $400^\circ\text{C}$  温度下进行第一次烧结, 烧结时间 6h, 得到内核。

S3: 将内核与葡萄糖和果糖磷酸酯(第一碳源)、水(碳源溶剂)进行混合处理, 得到混合物料。内核与第一碳源的质量比为 1:10, 内核与水的质量比例为 1:4。第一碳源中果糖磷酸酯的质量比为 4%, 第一碳源中的非碳元素为 P。

S4: 将混合物料在  $700^\circ\text{C}$  进行第二次烧结, 烧结时间为 6h, 并通入雾化乙醇、聚乙二醇和 N,N-二甲基乙醇胺(第二碳源), 质量比例为 3:6:1, 第二碳源中的非碳元素为 N, 雾化第二碳源的气流量为  $60\text{mL}/\text{min}$ , 通入时间为 6h, 在内核的表面形成多碳嵌合层。

S5: 保持第二次烧结的温度, 以及通入雾化乙醇、聚乙二醇和 N,N-二甲基乙醇胺(第二碳源), 雾化第二碳源的气流量为  $60\text{mL}/\text{min}$ , 通入时间为 2h, 在多碳嵌合层的表面形成外包碳层, 得到正极材料。

如图 4 所示, 为所得正极材料的投射电镜(TEM)图, 多碳嵌合层以及外包碳层的厚度均匀。

如图 5 所示, 为所得正极材料的扫描电镜(SEM)图, 正极材料颗粒比较圆, 比表面积会比较低, 有利于加工。

#### 实施例 2

本实施例的正极材料与实施例 1 的材料结构大部分相同, 不同之处在于: 主体骨架碳在多碳嵌合层中的质量含量为 90%, 修饰碳在多碳嵌合层中的质量含量为 10%; 多碳嵌合层的孔容为  $0.0687\text{cm}^3/\text{g}$ , 外包碳层的孔容为  $0.0184\text{cm}^3/\text{g}$ , 总孔容为  $0.0725\text{cm}^3/\text{g}$ ; 多碳嵌合层的厚度  $4.28\text{nm}$ , 外包碳层的厚度  $0.98\text{nm}$ ; 内核的粒径  $43\text{nm}-322\text{nm}$ ; 正极材料的比表面积为  $16.35\text{m}^2/\text{g}$ 。

本实施例正极材料的制备方法包括以下步骤:

S1: 将碳酸锂、乙酸亚铁、磷酸二氢铵、碳酸锰按照  $\text{Li}:(\text{Fe}+\text{Mn}):P=1:1:1$  的元素摩尔比进行配置并混合, 其中乙酸亚铁和碳酸锰按照  $\text{Fe}:\text{Mn}=1:1.5$  的元素摩尔比进行配置, 水和乙二酸分别按前述原料总质量比的 350%、2.5% 进行掺入并混合, 混合后的溶液 pH 为 6.0, 进行反应后, 得到磷酸锰铁锂材料前驱体。

S2: 将内核前驱体材料在氮气气氛中, 在  $400^\circ\text{C}$  温度下进行第一次烧结, 烧结时间 6h, 得到内核。

S3: 将内核与蔗糖和壳多糖(第一碳源)、水进行混合处理, 得到混合物料。内核与第一碳源的质量比为 1:14, 内核与水的质量比例为 1:4, 第一碳源中壳多糖的质量比为 4%, 第一碳源中的非碳元素为 N。

S4: 将混合物料在  $750^\circ\text{C}$  进行第二次烧结, 烧结时间为 6h, 并通入雾化乙酸、聚乙二醇和苯甲胺(第二碳源), 质量比例为 3:6:1, 第二碳源中的非碳元素为 N, 雾化第二碳源的气流量为  $80\text{mL}/\text{min}$ , 通入时间为 6h, 在内核的表面形成多碳嵌合层。

S5: 保持第二次烧结的温度, 以及通入雾化乙酸、聚乙二醇和苯甲胺(第二碳源), 雾化第二碳源的气流量为  $70\text{mL}/\text{min}$ , 通入时间为 2h, 在多碳嵌合层的表面形成外包碳层, 得到正极材料。

#### 实施例 3

本实施例的正极材料与实施例 1 的材料结构大部分相同, 不同之处在于: 主体骨架碳在多碳嵌合层中的质量含量为 90%, 修饰碳在多碳嵌合层中的质量含量为 10%; 多碳嵌合层的孔容为  $0.0724\text{cm}^3/\text{g}$ , 外包碳层的孔容为  $0.0125\text{cm}^3/\text{g}$ , 总孔容为  $0.0681\text{cm}^3/\text{g}$ ; 多碳嵌合层的厚度  $3.65\text{nm}$ , 外包碳层的厚度  $0.8\text{nm}$ ; 内核的粒径  $45\text{nm}-316\text{nm}$ ; 正极材料的比表面积为  $15.87\text{m}^2/\text{g}$ 。

本实施例正极材料的制备方法包括以下步骤:

S1: 将碳酸锂、乙酸亚铁、磷酸二氢铵、碳酸锰按照  $\text{Li}:(\text{Fe}+\text{Mn}):P=1:1:1$  的元素摩尔比进行配置并混合, 其中, 乙酸亚铁和碳酸锰按照  $\text{Fe}:\text{Mn}=1:1.5$  的元素摩尔比进行配置, 水和乙二酸分别按前述

原料总质量比的 350%、2.5%进行掺入并混合，混合后的溶液 pH 为 6.0，进行反应后，得到磷酸锰铁锂材料前驱体。

S2：将磷酸锰铁锂材料前驱体在氮气气氛中，在 400°C 温度下进行第一次烧结，烧结时间 6h，得到内核。

S3：将内核与葡萄糖和果糖磷酸酯（第一碳源）、水进行混合处理，得到混合物料。内核与第一碳源的质量比为 1: 14，内核与水的质量比例为 1: 4，第一碳源中果糖磷酸酯的质量比为 4%，第一碳源中的非碳元素为 P。

S4：将混合物料在 750°C 进行第二次烧结，烧结时间为 6h，并通入雾化乙醇、聚乙二醇和 N,N-二甲基乙醇胺（第二碳源），质量比例为 3: 6: 1，第二碳源中的非碳元素为 N，雾化第二碳源的气流量为 60mL/min，通入时间为 6h，在内核的表面形成多碳嵌合层。

S5：保持第二次烧结的温度，以及通入雾化乙醇、聚乙二醇和 N,N-二甲基乙醇胺（第二碳源），雾化第二碳源的气流量为 80mL/min，通入时间为 2h，在多碳嵌合层的表面形成外包碳层，得到正极材料。

#### 实施例 4

本实施例的正极材料与实施例 1 的材料结构大部分相同，不同之处在于：主体骨架碳在多碳嵌合层中的质量含量为 85%，修饰碳在多碳嵌合层中的质量含量为 15%；多碳嵌合层的孔容为 0.0513cm<sup>3</sup>/g，外包碳层的孔容 0.0267cm<sup>3</sup>/g，总孔容为 0.0604cm<sup>3</sup>/g；多碳嵌合层的厚度 3.22nm，外包碳层的厚度 1.26nm；内核的粒径 60nm-350nm；正极材料的比表面积为 15.28 m<sup>2</sup>/g。

本实施例正极材料的制备方法包括以下步骤：

S1：将碳酸锂、乙酸亚铁、磷酸二氢铵、碳酸锰按照 Li:(Fe+Mn):P=1: 1: 1 的元素摩尔比进行配置并混合，其中乙酸亚铁和碳酸锰按照 Fe: Mn=1: 1.5 的元素摩尔比进行配置，水和乙二酸分别按前述原料质量比的 350%、2.5%进行掺入并混合，混合后的溶液 pH 为 6.0，进行反应后，得到磷酸锰铁锂材料前驱体。

S2：将内核前驱体材料在氮气气氛中，在 400°C 温度下进行第一次烧结，烧结时间 6h，得到内核。

S3：将内核与葡萄糖和果糖磷酸酯（第一碳源）、水进行混合处理，得到混合物料。内核与第一碳源的质量比为 1: 10，内核与水的质量比例为 1: 4，第一碳源中果糖磷酸酯的质量比为 4%，第一碳源中的非碳元素为 P。

S4：将混合物料在 750°C 进行第二次烧结，烧结时间为 6h，并通入雾化乙醇、聚乙二醇和 N,N-二甲基乙醇胺（第二碳源），质量比例为 3: 6: 1，第二碳源中的非碳元素为 N，雾化第二碳源的气流量为 60mL/min，通入时间为 6h，在内核的表面形成多碳嵌合层。

S5：保持第二次烧结的温度，以及通入雾化乙醇、聚乙二醇和 N,N-二甲基乙醇胺（第二碳源），雾化第二碳源的气流量为 80mL/min，通入时间为 2h，在多碳嵌合层的表面形成外包碳层，得到正极材料。

#### 实施例 5

本实施例的正极材料与实施例 1 的材料结构大部分相同，不同之处在于：主体骨架碳在多碳嵌合层中的质量含量为 85%，修饰碳在多碳嵌合层中的质量含量为 15%；多碳嵌合层的孔容为 0.0506cm<sup>3</sup>/g，外包碳层的孔容为 0.0131cm<sup>3</sup>/g，总孔容为 0.0490cm<sup>3</sup>/g；多碳嵌合层的厚度 3.20nm，外包碳层的厚度 0.90nm；内核的粒径 54nm-355nm；正极材料的比表面积为 14.52m<sup>2</sup>/g；

本实施例正极材料的制备方法包括以下步骤：

S1：将碳酸锂、乙酸亚铁、磷酸二氢铵、碳酸锰按照 Li:(Fe+Mn):P=1: 1: 1 的元素摩尔比进行配置并混合，其中乙酸亚铁和碳酸锰按照 Fe: Mn=1: 1.5 的元素摩尔比进行配置，水和乙二酸分别按前述原料总质量比的 350%、2.5%进行掺入并混合，混合后的溶液 pH 为 6.0，进行反应后，得到磷酸锰铁锂材料前驱体。

S2：将内核前驱体材料在氮气气氛中，在 400°C 温度下进行第一次烧结，烧结时间 6h，得到内核。

S3：将内核与葡萄糖（第一碳源）、水进行混合处理，得到混合物料。内核与第一碳源的质量比为 1: 10，内核与水的质量比例为 1: 4。

S4：将混合物料在 700°C 进行第二次烧结，烧结时间为 6h，并通入雾化乙醇和聚乙二醇（第二碳源），质量比例为 3: 7，雾化第二碳源的气流量为 60mL/min，通入时间为 6h，在内核的表面形成多碳嵌合层。

S5：保持第二次烧结的温度，以及通入雾化乙醇和聚乙二醇（第二碳源），雾化第二碳源的气流量

为 60mL/min, 通入时间为 2h, 在多碳嵌合层的表面形成外包碳层, 得到正极材料。

#### 实施例 6

本实施例的正极材料与实施例 1 的材料结构大部分相同, 不同之处在于: 主体骨架碳在多碳嵌合层中的质量含量为 85%, 修饰碳在多碳嵌合层中的质量含量为 15%; 多碳嵌合层的孔容为 0.0498cm<sup>3</sup>/g, 总孔容为 0.0498cm<sup>3</sup>/g; 多碳嵌合层的厚度 3.06nm, 无外包碳层; 内核的粒径 62nm-384 nm; 正极材料的比表面积为 14.76m<sup>2</sup>/g。

本实施例正极材料的制备方法包括以下步骤:

S1: 将碳酸锂、乙酸亚铁、磷酸二氢铵、碳酸锰按照 Li:(Fe+Mn):P=1: 1: 1 的元素摩尔比进行配置并混合, 其中乙酸亚铁和碳酸锰按照 Fe: Mn=1: 1.5 的元素摩尔比进行配置, 水和乙二酸分别按前述原料总质量比的 350%、2.5%进行掺入并混合, 混合后的溶液 pH 为 6.0, 进行反应后, 得到磷酸锰铁锂材料前驱体。

S2: 将内核前驱体材料在氮气气氛中, 在 400°C 温度下进行第一次烧结, 烧结时间 6h, 得到内核。

S3: 将内核与葡萄糖和果糖磷酸酯(第一碳源)、水进行混合处理, 得到混合物料。内核与第一碳源的质量比为 1: 10, 内核与水的质量比例为 1: 4, 第一碳源中果糖磷酸酯的质量比为 4%, 第一碳源中的非碳元素为 P。

S4: 将混合物料在 700°C 进行第二次烧结, 烧结时间为 8h, 并通入雾化乙醇、聚乙二醇和 N,N-二甲基乙醇胺(第二碳源), 质量比例为 3: 6: 1, 第二碳源中的非碳元素为 N, 雾化第二碳源的气流量为 60mL/min, 通入时间为 6h, 在内核的表面形成多碳嵌合层。

#### 实施例 7

本实施例的正极材料包括芯部(即内核)、第一碳层和第二碳层, 第一碳层结合于芯部的表面, 第二碳层包覆于第一碳层的表面, 第二碳层的石墨化程度高于第一碳层的石墨化程度。其中, 第一碳层的厚度 3.26 nm, 第二碳层的厚度 0.90 nm; 芯部的粒径 54 nm -376 nm; 第一碳层的 I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> 值为 1.05 第二碳层的 I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> 值为 1.32, 正极材料的 I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> 值为 1.14。

本实施例正极材料的制备方法包括以下步骤:

S1: 将碳酸锂、磷酸铁、磷酸二氢铵、乙酸锰按照 Li:(Fe+Mn):P=1: 1: 1 的元素摩尔比进行配置并混合, 其中磷酸铁和乙酸锰按照 Fe: Mn=1: 1.5 的元素摩尔比进行配置, 前驱体溶剂水和助溶剂柠檬酸分别按前述原料质量比的 400%、3.0%进行掺入并混合, 混合后的溶液 pH 为 6.0, 进行反应后, 得到磷酸锰铁锂材料前驱体;

S2: 将芯部前驱体材料在氮气气氛中, 420°C 温度下进行第一次烧结, 烧结时间 5.5h, 得到芯部;

S3: 将芯部与第一碳源乳糖和羟丙基二淀粉磷酸酯、碳源溶剂水进行混合处理, 得到混合物料。芯部与第一碳源的质量比为 1: 12, 芯部与碳源溶剂的质量比例为 1: 5。第一碳源中羟丙基二淀粉磷酸酯的质量比为 5%, 第一碳源中的非碳元素为 P;

S4: 将混合物料在 720°C 进行第二次烧结, 烧结时间为 7h, 并通入雾化第二碳源丁酮、聚乙二醇和甲酸铵, 质量比例为 3.2: 5.8: 1, 第二碳源中的非碳元素为 N, 雾化第二碳源的气流量为 65mL/min, 通入时间为 7h, 在芯部的表面形成第一碳层;

S5: 保持第二次烧结的温度, 以及通入雾化第二碳源丁酮、聚乙二醇和甲酸铵, 雾化第二碳源的气流量为 65mL/min, 通入时间为 2.5h, 在第一碳层的表面形成第二碳层, 得到正极材料。

#### 实施例 8

本实施例的正极材料包括芯部(即内核)、第一碳层和第二碳层, 第一碳层结合于芯部的表面, 第二碳层包覆于第一碳层的表面, 第二碳层的石墨化程度高于第一碳层的石墨化程度。其中, 第一碳层的厚度 4.12nm, 第二碳层的厚度 0.97nm; 芯部的粒径 40 nm -342 nm; 第一碳层的 I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> 值为 0.90, 第二碳层的 I<sub>G</sub>/I<sub>D</sub> 值为 1.12, 正极材料的石墨化程度为 0.97。

本实施例正极材料的制备方法包括以下步骤:

S1: 将碳酸锂、磷酸铁、磷酸二氢铵、乙酸锰按照 Li:(Fe+Mn):P=1: 1: 1 的元素摩尔比进行配置并混合, 其中磷酸铁和乙酸锰按照 Fe: Mn=1: 1.5 的元素摩尔比进行配置, 前驱体溶剂水和助溶剂柠檬酸分别按前述原料质量比的 400%、3.0%进行掺入并混合, 混合后的溶液 pH 为 6.0, 进行反应后, 得到磷酸锰铁锂材料前驱体;

S2: 将芯部前驱体材料在氮气气氛中, 420°C温度下进行第一次烧结, 烧结时间 5.5h, 得到芯部;

S3: 将芯部与第一碳源果糖和 D-氨基葡萄糖、碳源溶剂水进行混合处理, 得到混合物料。芯部与第一碳源的质量比为 1: 16, 芯部与碳源溶剂的质量比例为 1: 5。第一碳源中 D-氨基葡萄糖的质量比为 5%, 第一碳源中的非碳元素为 N;

S4: 将混合物料在 670°C进行第二次烧结, 烧结时间为 7h, 并通入雾化第二碳源甲醇、聚丙二醇和苯胺, 质量比例为 3.2: 5.8: 1, 第二碳源中的非碳元素为 N, 雾化第二碳源的气流量为 95mL/min, 通入时间为 7h, 在芯部的表面形成第一碳层;

S5: 保持第二次烧结的温度, 以及通入雾化第二碳源甲醇、聚丙二醇和苯胺, 雾化第二碳源的气流量为 95mL/min, 通入时间为 2.5h, 在第一碳层的表面形成第二碳层, 得到正极材料。

#### 实施例 9

本实施例的正极材料包括芯部(即内核)、第一碳层和第二碳层, 第一碳层结合于芯部的表面, 第二碳层包覆于第一碳层的表面, 第二碳层的石墨化程度高于第一碳层的石墨化程度。其中, 第一碳层的厚度 3.42nm, 第二碳层的厚度 0.86nm; 芯部的粒径 78 nm -546 nm; 第一碳层的  $I_G/I_D$  值为 1.10, 第二碳层的  $I_G/I_D$  值为 1.38。第一碳层包括碳元素和第一非碳元素, 第一非碳元素包括 P 素, 且碳元素在第一碳层中的质量含量为 98.48%, 第一非碳元素在第一碳层中的质量含量为 1.52。

本实施例正极材料的制备方法包括以下步骤:

S1: 将碳酸锂、磷酸铁、磷酸二氢铵、乙酸锰按照 Li:(Fe+Mn):P=1: 1: 1 的元素摩尔比进行配置并混合, 其中磷酸铁和乙酸锰按照 Fe: Mn=1: 1.5 的元素摩尔比进行配置, 前驱体溶剂水和助溶剂柠檬酸分别按前述原料质量比的 400%、3.0%进行掺入并混合, 混合后的溶液 pH 为 6.0, 进行反应后, 得到磷酸锰铁锂材料前驱体;

S2: 将芯部前驱体材料在氮气气氛中, 420°C温度下进行第一次烧结, 烧结时间 5.5h, 得到芯部;

S3: 将芯部与第一碳源乳糖和羟丙基二淀粉磷酸酯、碳源溶剂水进行混合处理, 得到混合物料。芯部与第一碳源的质量比为 1: 16, 芯部与碳源溶剂的质量比例为 1: 5。第一碳源中羟丙基二淀粉磷酸酯的质量比为 5%, 第一碳源中的非碳元素为 P;

S4: 将混合物料在 800°C进行第二次烧结, 烧结时间为 7h, 并通入雾化第二碳源丁酮、聚乙二醇和甲酸铵, 质量比例为 3.2: 5.8: 1, 第二碳源中的非碳元素为 N, 雾化第二碳源的气流量为 95mL/min, 通入时间为 7h, 在芯部的表面形成第一碳层;

S5: 保持第二次烧结的温度, 以及通入雾化第二碳源丁酮、聚乙二醇和甲酸铵, 雾化第二碳源的气流量为 95mL/min, 通入时间为 2.5h, 在第一碳层的表面形成第二碳层, 得到正极材料。

#### 实施例 10

本实施例的正极材料包括芯部(即内核)、第一碳层和第二碳层, 其中, 第一碳层的厚度 3.08nm, 第二碳层的厚度 0.77nm; 芯部的粒径 60 nm -454 nm; 第一碳层的  $I_G/I_D$  值为 0.94, 第二碳层的  $I_G/I_D$  值为 1.14, 正极材料的石墨化程度为 1.02。

本实施例正极材料的制备方法包括以下步骤:

S1: 将碳酸锂、磷酸铁、磷酸二氢铵、乙酸锰按照 Li:(Fe+Mn):P=1: 1: 1 的元素摩尔比进行配置并混合, 其中磷酸铁和乙酸锰按照 Fe: Mn=1: 1.5 的元素摩尔比进行配置, 前驱体溶剂水和助溶剂柠檬酸分别按前述原料质量比的 400%、3.0%进行掺入并混合, 混合后的溶液 pH 为 6.0, 进行反应后, 得到磷酸锰铁锂材料前驱体;

S2: 将芯部前驱体材料在氮气气氛中, 420°C温度下进行第一次烧结, 烧结时间 5.5h, 得到芯部;

S3: 将芯部与第一碳源乳糖和羟丙基二淀粉磷酸酯、碳源溶剂水进行混合处理, 得到混合物料。芯部与第一碳源的质量比为 1: 8, 芯部与碳源溶剂的质量比例为 1: 5。第一碳源中羟丙基二淀粉磷酸酯的质量比为 5%, 第一碳源中的非碳元素为 P;

S4: 将混合物料在 670°C进行第二次烧结, 烧结时间为 7h, 并通入雾化第二碳源丁酮、聚乙二醇和甲酸铵, 质量比例为 3.2: 5.8: 1, 第二碳源中的非碳元素为 N, 雾化第二碳源的气流量为 35mL/min, 通入时间为 7h, 在芯部的表面形成第一碳层;

S5: 保持第二次烧结的温度, 以及通入雾化第二碳源丁酮、聚乙二醇和甲酸铵, 雾化第二碳源的气流量为 35mL/min, 通入时间为 2.5h, 在第一碳层的表面形成第二碳层, 得到正极材料。

## 实施例 11

本实施例的正极材料包括芯部（即内核）、第一碳层和第二碳层，第二碳层包覆于第一碳层的表面，第二碳层的石墨化程度高于第一碳层的石墨化程度。其中，第一碳层的厚度 3.32nm，第二碳层的厚度 0.92nm；芯部的粒径 58 nm -365 nm；第一碳层的  $I_G/I_D$  值为 1.01，第二碳层的  $I_G/I_D$  值为 1.23，正极材料的石墨化程度为 1.08。

本实施例正极材料的制备方法包括以下步骤：

S1：将碳酸锂、磷酸铁、磷酸二氢铵、乙酸锰按照  $Li:(Fe+Mn):P=1:1:1$  的元素摩尔比进行配置并混合，其中磷酸铁和乙酸锰按照  $Fe:Mn=1:1.5$  的元素摩尔比进行配置，前驱体溶剂水和助溶剂柠檬酸分别按前述原料质量比的 400%、3.0% 进行掺入并混合，混合后的溶液 pH 为 6.0，进行反应后，得到磷酸锰铁锂材料前驱体；

S2：将芯部前驱体材料在氮气气氛中，420°C 温度下进行第一次烧结，烧结时间 5.5h，得到芯部；

S3：将芯部与第一碳源乳糖、碳源溶剂水进行混合处理，得到混合物料。芯部与第一碳源的质量比为 1:12，芯部与碳源溶剂的质量比例为 1:5；

S4：将混合物料在 720°C 进行第二次烧结，烧结时间为 7h，并通入雾化第二碳源丁酮和聚乙二醇，质量比例为 3.2:6.8，雾化第二碳源的气流量为 65mL/min，通入时间为 7h，在芯部的表面形成第一碳层；

S5：保持第二次烧结的温度，以及通入雾化第二碳源丁酮和聚乙二醇，雾化第二碳源的气流量为 65mL/min，通入时间为 2.5h，在第一碳层的表面形成第二碳层，得到正极材料。

## 实施例 12

本实施例的正极材料包括内核（芯部）、多碳嵌合层（第一碳层）以及外包碳层（第二碳层），第一碳层包括主体骨架碳以及修饰碳，主体骨架碳堆积于内核的表面，修饰碳嵌合生长于主体骨架碳中；第二碳层包覆于第一碳层的表面，且第二碳层的石墨化程度高于第一碳层的石墨化程度。其中，第一碳层的厚度 3.20 nm，第二碳层的厚度 0.90 nm；内核的粒径 50 nm -372 nm；第一碳层的  $I_G/I_D$  值为 1.06，第二碳层的  $I_G/I_D$  值为 1.32，正极材料的  $I_G/I_D$  值为 1.13。

本实施例正极材料的制备方法包括以下步骤：

S1：将碳酸锂、乙酸亚铁、磷酸二氢铵、碳酸锰按照  $Li:(Fe+Mn):P=1:1:1$  的元素摩尔比进行配置并混合，其中乙酸亚铁和碳酸锰按照  $Fe:Mn=1:1.5$  的元素摩尔比进行配置，水（前驱体溶剂）和乙二酸（助溶剂）分别按前述原料总质量比的 350%、2.5% 进行掺入并混合，混合后的溶液 pH 为 6.0，进行反应后，得到磷酸锰铁锂材料前驱体。

S2：将内核前驱体材料在氮气气氛中，在 400°C 温度下进行第一次烧结，烧结时间 6h，得到内核。

S3：将内核与葡萄糖和果糖磷酸酯（第一碳源）、水（碳源溶剂）进行混合处理，得到混合物料。内核与第一碳源的质量比为 1:10，内核与水的质量比例为 1:4。第一碳源中果糖磷酸酯的质量比为 4%，第一碳源中的非碳元素为 P。

S4：将混合物料在 720°C 进行第二次烧结，烧结时间为 7h，并通入雾化第二碳源丁酮、聚乙二醇和甲酸铵，质量比例为 3.2:5.8:1，第二碳源中的非碳元素为 N，雾化第二碳源的气流量为 65mL/min，通入时间为 7h，在芯部的表面形成第一碳层；

S5：保持第二次烧结的温度，以及通入雾化第二碳源丁酮、聚乙二醇和甲酸铵，雾化第二碳源的气流量为 65mL/min，通入时间为 2.5h，在第一碳层的表面形成第二碳层，得到正极材料。

## 对比例 1

如图 3 所示，本对比例的正极材料包括内核 21 以及包覆于内核 21 表面的碳包覆层 22，碳包覆层 22 的总孔容为  $0.137\text{cm}^3/\text{g}$ ，厚度为 3.10nm；内核 21 的粒径 64nm-395 nm；正极材料的比表面积为  $17.85\text{m}^2/\text{g}$ 。

本对比例的正极材料的制备方法包括以下步骤：

S1：将碳酸锂、乙酸亚铁、磷酸二氢铵、碳酸锰按照  $Li:(Fe+Mn):P=1:1:1$  的元素摩尔比进行配置并混合，其中乙酸亚铁和碳酸锰按照  $Fe:Mn=1:1.5$  的元素摩尔比进行配置，水和乙二酸分别按前述原料总质量比的 350%、2.5% 进行掺入并混合，混合后的溶液 pH 为 6.0，进行反应后，得到磷酸锰铁锂材料前驱体。

S2：将内核前驱体材料在氮气气氛中，在 400°C 温度下进行第一次烧结，烧结时间 6h，得到内核。

S3：将内核与葡萄糖和果糖磷酸酯（第一碳源）、水进行混合处理，得到混合物料。内核与第一碳

源的质量比为 1: 10, 内核与水的质量比例为 1: 4。第一碳源中果糖磷酸酯的质量比为 4%, 第一碳源中的非碳元素为 P。

S4: 将混合物料在 700°C 进行第二次烧结, 烧结时间为 6h, 得到正极材料。

对比例 2

本对比例的正极材料包括芯部、第一碳层, 第一碳层堆积于芯部的表面。其中, 第一碳层的厚度 3.25 nm; 芯部的粒径 62 nm-408 nm; 第一碳层的  $I_G/I_D$  值为 1.05, 正极材料的  $I_G/I_D$  值为 1.04。

本对比例正极材料的制备方法包括以下步骤:

S1: 将碳酸锂、磷酸铁、磷酸二氢铵、乙酸锰按照 Li:(Fe+Mn):P=1: 1: 1 的元素摩尔比进行配置并混合, 其中磷酸铁和乙酸锰按照 Fe: Mn=1: 1.5 的元素摩尔比进行配置, 前驱体溶剂水和助溶剂柠檬酸分别按前述原料质量比的 400%、3.0% 进行掺入并混合, 混合后的溶液 pH 为 6.0, 进行反应后, 得到磷酸锰铁锂材料前驱体;

S2: 将芯部前驱体材料在氮气气氛中, 420°C 温度下进行第一次烧结, 烧结时间 5.5h, 得到芯部;

S3: 将芯部与第一碳源乳糖和羟丙基二淀粉磷酸酯、碳源溶剂水进行混合处理, 得到混合物料, 芯部与第一碳源的质量比为 1: 12, 芯部与碳源溶剂的质量比例为 1: 5, 第一碳源中羟丙基二淀粉磷酸酯的质量比为 5%, 第一碳源中的非碳元素为 P;

S4: 将混合物料在 720°C 进行第二次烧结, 烧结时间为 9.5h, 并通入雾化第二碳源丁酮、聚乙二醇和甲酸铵, 质量比例为 3.2: 5.8: 1, 第二碳源中的非碳元素为 N, 雾化第二碳源的气流量为 65mL/min, 通入时间为 7h, 在芯部的表面形成第一碳层。

对比例 3

本对比例提供一种正极材料, 包括芯部、第一碳层和第二碳层, 第一碳层堆积于芯部的表面, 第二碳层包覆于第一碳层的表面, 第二碳层的石墨化程度高于第一碳层的石墨化程度。其中, 第一碳层的厚度 3.12 nm; 芯部的粒径 65 nm-465 nm; 正极材料的  $I_G/I_D$  值为 0.69。

本对比例正极材料的制备方法包括以下步骤:

S1: 将碳酸锂、磷酸铁、磷酸二氢铵、乙酸锰按照 Li:(Fe+Mn):P=1: 1: 1 的元素摩尔比进行配置并混合, 其中磷酸铁和乙酸锰按照 Fe: Mn=1: 1.5 的元素摩尔比进行配置, 前驱体溶剂水和助溶剂柠檬酸分别按前述原料质量比的 400%、3.0% 进行掺入并混合, 混合后的溶液 pH 为 6.0, 进行反应后, 得到磷酸锰铁锂材料前驱体;

S2: 将芯部前驱体材料在氮气气氛中, 420°C 温度下进行第一次烧结, 烧结时间 5.5h, 得到芯部;

S3: 将芯部与第一碳源乳糖和羟丙基二淀粉磷酸酯、碳源溶剂水进行混合处理, 得到混合物料, 芯部与第一碳源的质量比为 1: 15, 芯部与碳源溶剂的质量比例为 1: 5, 第一碳源中羟丙基二淀粉磷酸酯的质量比为 5%, 第一碳源中的非碳元素为 P;

S4: 将混合物料在 720°C 进行第二次烧结, 烧结时间为 9.5h, 得到正极材料。

对比例 4

本对比例提供一种正极材料, 包括芯部、第一碳层和第二碳层, 第一碳层堆积于芯部的表面, 第二碳层包覆于第一碳层的表面, 第二碳层的石墨化程度高于第一碳层的石墨化程度。其中, 第一碳层的厚度 3.17 nm, 第二碳层的厚度为 1.05 nm; 芯部的粒径 52 nm-403 nm; 第一碳层的  $I_G/I_D$  值为 1.08, 第二碳层的  $I_G/I_D$  值为 1.02, 正极材料的  $I_G/I_D$  值为 1.05。

本对比例正极材料的制备方法包括以下步骤:

S1: 将碳酸锂、磷酸铁、磷酸二氢铵、乙酸锰按照 Li:(Fe+Mn):P=1: 1: 1 的元素摩尔比进行配置并混合, 其中磷酸铁和乙酸锰按照 Fe: Mn=1: 1.5 的元素摩尔比进行配置, 前驱体溶剂水和助溶剂柠檬酸分别按前述原料质量比的 400%、3.0% 进行掺入并混合, 混合后的溶液 pH 为 6.0, 进行反应后, 得到磷酸锰铁锂材料前驱体;

S2: 将芯部前驱体材料在氮气气氛中, 420°C 温度下进行第一次烧结, 烧结时间 5.5h, 得到芯部;

S3: 将芯部与第一碳源乳糖和羟丙基二淀粉磷酸酯、碳源溶剂水进行混合处理, 得到混合物料。芯部与第一碳源的质量比为 1: 12, 芯部与碳源溶剂的质量比例为 1: 5。第一碳源中羟丙基二淀粉磷酸酯的质量比为 5%, 第一碳源中的非碳元素为 P;

S4: 将混合物料在 720°C 进行第二次烧结, 烧结时间为 7h, 并通入雾化第二碳源丁酮、聚乙二醇和

甲酸铵，质量比例为 3.2: 5.8: 1，第二碳源中的非碳元素为 N，雾化第二碳源的气流量为 65mL/min，通入时间为 7h，在芯部的表面形成第一碳层；

S5: 降低第二次烧结温度至 670°C，通入雾化第二碳源丁酮和聚乙二醇，质量比例为 6: 4，雾化第二碳源的气流量为 65 mL/min，通入时间为 4h，在第一碳层的表面形成第二碳层，得到正极材料。

#### 性能测试实验

##### 正极材料的测试方法：

1.碳层厚度：采用透射电子显微镜（TEM）拍摄正极材料的碳层，采用 Image J 软件统计碳层的厚度，其中，实施例 1-6，对比例 1 的碳层厚度测试结果见表 1，实施例 7-12，对比例 2-4 的碳层厚度测试结果见表 2，实施例 7 正极材料的 TEM 照片如图 8 所示。

2.内核粒径：采用扫描电子显微镜（SEM）拍摄正极材料的碳层，采用 Image J 软件统计颗粒的一次粒径，其中，实施例 1-6，对比例 1 的结果见表 1，实施例 7-12，对比例 2-4 的结果见表 2，实施例 7 的芯部（内核）的 SEM 照片如图 9 所示。

3.碳层孔容：正极材料碳层孔容采用静态氮气吸附法进行测试，取 2-3g 样品装在 U 型的样品管内，在真空下加热脱气后置于液氮中，粉体表面对氮气产生吸附，测量吸附压力和物质表面吸附的气体体积即可得到孔容、孔径分布等数据，其中，实施例 1 正极材料的和对比例 1 正极材料的孔容、孔径分布图如图 6 所示，具体地，实施例 1-6、对比例 1 的正极材料的孔容、孔径测试结果见表 1。

4.比表面积：采用态氮气吸附法进行测试，取 2-3g 样品装在 U 型的样品管内，在真空下加热脱气后置于液氮中，粉体表面对氮气产生吸附，测量吸附压力和物质表面吸附的气体体积即可求出样品的比表面积，实施例 1-6、对比例 1 的正极材料的测试结果见表 1。

5.粉末电阻率：采用自动规划粉末电阻率测试仪测试正极材料的粉末电阻率，样品质量 0.5000-0.5050g，测试压力 8 Mpa，保压时间 5s。粉末电阻率可以反映材料的外部导电性，可从侧面反映出正极材料的碳包覆层的电子传输能力及包覆均匀程度，实施例 7-12、对比例 2-4 的测试结果见表 2。

6.碳含量：采用碳硫分析仪测试正极材料的碳含量，样品质量约 0.1g，助溶剂 1.5g，实施例 7-12、对比例 2-4 的测试结果见表 2。

7.石墨化程度：采用拉曼光谱仪（Raman）测试正极材料碳层（包括第一碳层和正极材料总碳层，第二碳层采用陶瓷片单独收集后进行测试）的碳谱，扫描范围为  $3500\text{cm}^{-1}$ ~ $100\text{cm}^{-1}$ ，激光波长为 532nm。由于拉曼散射对碳结构中的偏移对称性反应非常敏感，具有石墨结构的碳材料在其拉曼光谱上会呈现出 D（Defect）峰和 G（Graphite）峰这两个特征峰，其中，D 峰的位置在  $1350\text{cm}^{-1}$  附近，代表具有缺陷的石墨层结构；G 峰在  $1580\text{cm}^{-1}$  附近，代表完整的石墨层结构，D 峰和 G 峰均属于  $\text{sp}^2$  杂化碳。采用 PeakFit 软件对测试的正极材料拉曼光谱进行分峰拟合后，可将  $\text{sp}^2$  杂化碳峰和无序化结构的  $\text{sp}^3$  杂化碳峰分离，用  $I_G/I_D$  表征碳材料的石墨化程度，值越大，表示石墨化程度越高，其中，实施例 7 的芯部的拉曼光谱拟合分析图如图 10 所示，实施例 7-12、对比例 2-4 正极材料的拉曼光谱拟合分析结果见表 2。

##### 二次电池的组装和充放电容量测试方法：

1.正极片：按照 NMP：磷酸锰铁锂正极材料：Super P：PVDF 的质量比为 100:93:2:3 的比例混合配置正极浆料，混合方式为球磨，球磨时间为 120min；转速设置为 30Hz；经过匀浆-涂布-烘干-裁片操作，分别制备成正极片，正极片在 100°C 真空烘箱中烘烤 12h 至恒重。

2.负极片：金属锂片。

3.隔膜：使用聚乙烯(PE)隔膜。

4.电解液：电解液为 1mol/L 的  $\text{LiPF}_6$  溶液，溶剂由 EC(碳酸乙烯酯)和 DEC(碳酸二乙酯)按体积比 1:1 组成。

5.二次电池的组装：在负极壳中心的位置处依次压平锂片、隔膜、正极片、垫片、弹片和正极壳，其中隔膜上滴加适量的电解液润湿，组装完成后利用纽扣电池封装器封装电池得到扣式电池，静置 12h 后上架，进行相应的电化学性能测试。

6.正极浆料的测试方法：电池在温度  $25^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ ，湿度  $<2\% \text{RH}$  条件下，按照电池充放电测试仪操作规程测试出模拟电池的 0.1C 放电比容量数据，结果见表 1 和表 2。

全电正极浆料的制备方法浆料气泡的观察：采用真空搅拌器在进行正极浆料的制备，匀浆方式为湿法，制浆结束后采用图像拍照法记录浆料中的气泡情况，结果见表 1。表 1 包括各实施例正极材料的物化

参数、充放电容量及制浆产气泡情况。

表 1

| 正极材料  | 比表面积 (m <sup>2</sup> /g) | 总孔容 (cm <sup>3</sup> /g) | 多碳嵌合层的孔容 (cm <sup>3</sup> /g) | 外包碳层的孔容 (cm <sup>3</sup> /g) | 多碳嵌合层厚度 (nm) | 外包碳层厚度 (nm) | 内核粒径范围 (nm) | 0.1C 充电容量 (mAh/g) | 0.1C 放电容量 (mAh/g) | 浆料气泡情况 |
|-------|--------------------------|--------------------------|-------------------------------|------------------------------|--------------|-------------|-------------|-------------------|-------------------|--------|
| 实施例 1 | 14.16                    | 0.0472                   | 0.0495                        | 0.0122                       | 3.14         | 0.86        | 52~368      | 158.4             | 156.8             | 无气泡    |
| 实施例 2 | 16.25                    | 0.0715                   | 0.0687                        | 0.0184                       | 4.28         | 0.98        | 43~322      | 155.8             | 153.4             | 有少量气泡  |
| 实施例 3 | 15.87                    | 0.0681                   | 0.0724                        | 0.0125                       | 3.95         | 0.8         | 45~316      | 155.7             | 153.8             | 有少量气泡  |
| 实施例 4 | 15.28                    | 0.0604                   | 0.0513                        | 0.0267                       | 3.22         | 1.26        | 60~350      | 156.5             | 154.6             | 无气泡    |
| 实施例 5 | 14.52                    | 0.049                    | 0.0506                        | 0.0131                       | 3.2          | 0.9         | 54~355      | 155.3             | 153               | 无气泡    |
| 实施例 6 | 14.76                    | 0.0498                   | 0.0498                        | /                            | 3.06         | /           | 68~384      | 154.5             | 151.1             | 无气泡    |
| 对比例 1 | 17.85                    | 0.137                    | /                             | /                            | 2.97         | 2.97        | 64~395      | 152.1             | 148.5             | 有较多气泡  |

从表 1 中的数据可以看出，本申请实施例 1 制备的磷酸盐正极材料在确保重 0.1C 充放电容量最为优异的情况下，同时具有最低的比表面积和总孔容，进一步制备出的正极浆料无气泡，这得益于小孔容的原位裂解和/或气相沉积得到修饰碳的修饰填充作用。实施例 2 改变第一碳源和第二碳源种类、用量及烧结条件后，制备出的正极材料较实施例 1 而言，比表面积、孔容增加，电性能下降，进一步制备出的正极浆料出现了少量气泡。

当分别改变步骤 S3 第一碳源和步骤 S5 第二碳源的用量，制备出实施例 3、实施例 4 正极材料时，多碳嵌合层和外包碳层的厚度对应增加，比表面积、总孔容均增大，电性能稍有降低，但仅实施例 3 正极材料制备出的浆料出现了气泡，实施例 4 的无气泡，且实施例 4 正极材料的颗粒几何特性、电性能比实施例 3 的更好，这表明第二碳源采用原位裂解和/或气相沉积的方式形成的修饰碳具有更少的孔结构和更优良的电子传导性。

实施例 5 正极材料的多碳嵌合层和外包碳层中不含非碳元素，其孔容和比表面均比实施例 1 略大，但电性能略差，表明碳层中引入非碳元素能够使碳层更加致密且改善正极材料的电子传导性，这可能与其能增大碳层的石墨化程度相关。

实施例 6 正极材料的碳层仅包括多碳嵌合层，总孔容较小，制备的浆料同样不含气泡，但电性能较差，说明外包碳层具有增强正极材料电子传导性的作用，这与其石墨化程度较高和对颗粒多碳嵌合层表面的进一步修饰作用相关。

对比例 1 正极材料仅进行了原位碳包覆，其综合性能最差，制备的正极浆料也出现了较多的气泡。实施例与对比例正极材料的颗粒几何特性、电性能、浆料气泡情况对比结果表明，本申请实施例制备的具有多碳嵌合中间层和外包碳层的正极材料能减少碳层中的孔隙率，有效降低材料的比表面积，同时提升材料电性能，并最终使浆料中的气泡得到消除或改善。

表 2

| 正极材料   | 碳含量 (%) | 电阻率 ( $\Omega \cdot \text{cm}$ ) | 第一碳层厚度 (nm) | 第二碳层厚度 (nm) | 第一碳层 $I_G/I_D$ | 第二碳层 $I_G/I_D$ | 正极材料 $I_G/I_D$ | 内核粒径范围 (nm) | 0.1C 充电克容量 (mAh/g) | 0.1C 放电克容量 (mAh/g) |
|--------|---------|----------------------------------|-------------|-------------|----------------|----------------|----------------|-------------|--------------------|--------------------|
| 实施例 7  | 1.46    | 34.8                             | 3.26        | 0.9         | 1.08           | 1.32           | 1.14           | 54~376      | 159.2              | 156.9              |
| 实施例 8  | 1.98    | 536.4                            | 4.12        | 0.97        | 0.90           | 1.12           | 0.97           | 40~342      | 154.6              | 152.2              |
| 实施例 9  | 1.64    | 23.6                             | 3.42        | 0.86        | 1.10           | 1.38           | 1.21           | 78~546      | 152.1              | 149.4              |
| 实施例 10 | 1.02    | 324.4                            | 3.08        | 0.57        | 0.94           | 1.14           | 1.02           | 60~454      | 154.8              | 152.6              |
| 实施例 11 | 1.53    | 168.2                            | 3.23        | 0.92        | 1.01           | 1.23           | 1.08           | 58~365      | 155.6              | 153.4              |
| 实施例 12 | 1.42    | 40.3                             | 3.20        | 0.9         | 1.06           | 1.32           | 1.13           | 50~372      | 158.8              | 156.5              |
| 对比例 2  | 1.35    | 247.5                            | 3.25        | /           | 1.04           | /              | 1.04           | 62~408      | 156.2              | 153.8              |
| 对比例 3  | 1.42    | 1268.5                           | 4.02        |             | 0.69           |                |                | 65~475      | 150.1              | 147.9              |
| 对比例 4  | 1.57    | 205.7                            | 3.17        | 1.05        | 1.06           | 1.01           | 1.05           | 52~403      | 154.3              | 152.7              |

表 2 为实施例 7-12、对比例 2-4 正极材料的物化参数、碳层石墨化程度，由表 2 结合表 1 中的数据可见，本申请实施例 7 制备的磷酸盐正极材料碳含量适中，第一碳层、第二碳层以及正极材料总碳包覆层均具有较高的石墨化程度，电阻率较低，一次颗粒粒径范围较小，0.1C 充放电克容量最高，综合性能最佳。

以实施例 7 为参照，对比分析其它实施例正极材料的物化指标、石墨化程度和电性能变化，可得出：

实施例 8 改变步骤 S3 至步骤 S5 第一碳源和第二碳源种类、增加碳源用量、降低第二次烧结温度后，正极材料的碳含量增加，碳层石墨化程度下降，电阻率增大，一次颗粒粒径最小，但电性能反而下降，表明碳含量过高、碳层过厚使正极材料中的锂离子脱嵌更难，烧结温度降低后使碳层石墨化程度降低也不利于碳层间电子的传导；

当增大步骤 S3 至步骤 S5 第一碳源和第二碳源用量，升高第二次烧结温度制备出实施例 9 正极材料，其碳含量增加，碳层石墨化程度最高，电阻率最低，但电性能表现最差，这主要归因于烧结温度升高后正极材料的一次颗粒粒径明显增大，这使晶体内锂离子的扩散距离增长，材料动力学变差；

当降低步骤 S3 至步骤 S5 第一碳源和第二碳源用量，降低第二次烧结温度制备出实施例 10 正极材料，其碳含量降低，碳层厚度减薄，石墨化程度降低，电阻率增大，电性能下降，表明碳源用量过少难以形成良好的碳包覆导电网络，温度降低时也难以使碳层形成更多的石墨层结构，这均导致电性能下降；

实施例 11 正极材料的第一碳层和第二碳层均不含非碳元素，碳含量和碳层厚度与实施例 7 相近，但两种碳层的石墨化程度均降低，电阻率相应升高，电性能下降，这表明第一碳源和第二碳源中含有的非碳元素有利于碳层形成更完整的石墨层结构；

实施例 12 改变步骤 S1 至步骤 S3 的第一碳源种类、降低第一碳源用量、降低第一次烧结温度后，正极材料的碳含量降低，碳层厚度减薄，石墨化程度略微降低，电阻率升高，但均与实施例 7 较为相近，电性能表现较良好，表明当碳源用量和烧结温度接近于实施例 7 中条件时，即使改变碳源种类，同样可获得电性能较好的正极材料。

对比例 2 正极材料的芯部（内核）外仅有第一碳层，无第二碳层，其碳含量、碳层厚度相应减小，

碳层石墨化程度降低、电阻率增大，电性能下降，表明第二碳层作为石墨化程度更高的碳层，能有效改善正极材料整体的电子传导性，且在烧结过程中能一定程度上抑制晶体的生长，改善正极材料的动力学性能。

对比例 3 正极材料仅进行了原位包覆，其碳层的石墨化程度及电性能最差；对比例 4 正极材料在包覆第二碳层时调整了第二碳源比例、降低了烧结温度，第二碳层无非碳元素，这使第二碳层的石墨化程度比第一碳层更低，正极材料的电性能比实施例 7 更低、与对比例 2 相近，这表明碳层石墨化程度若形成由第一碳层至第二碳层（由内至外）梯度增大的空间分布趋势有利于使正极材料颗粒的外部电子导电性达到最佳效果，若石墨化程度形成由外至内的梯度增大的空间分布趋势，类似于有一层低导电性的碳层包覆于高导电性的碳层，这会对正极材料的表面电子传输造成阻碍，导致电性能下降。

综上所述，本申请实施例制备的正极材料包含芯部（内核）、第一碳层和第二碳层，第一碳层结合于芯部的表面，第二碳层包覆于第一碳层的表面，第二碳层的石墨化程度高于第一碳层的石墨化程度，这有利于提高正极材料的表面电子传输能力，降低粉末间电阻率，提升正极材料的电性能。

以上所述仅为本申请的较佳实施例，并不用以限制本申请，凡在本申请的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本申请的保护范围之内。

## 权 利 要 求 书

1. 一种正极材料，其特征在于：包括内核以及第一碳层，所述第一碳层为多碳嵌合层，所述多碳嵌合层包括主体骨架碳以及修饰碳，所述主体骨架碳结合于所述内核的表面，所述修饰碳嵌合生长于所述主体骨架碳中。
2. 根据权利要求1所述的正极材料，其特征在于：所述主体骨架碳中的碳呈碳片堆叠状结合于所述内核的表面；和/或，  
所述修饰碳的碳呈碳片状嵌合于所述主体骨架碳中；和/或，  
所述主体骨架碳在所述多碳嵌合层中的质量含量为80%-90%，所述修饰碳在所述多碳嵌合层中的质量含量为10%-20%。
3. 根据权利要求1或2所述的正极材料，其特征在于：所述主体骨架碳中的碳片长度大于所述修饰碳的碳片长度，所述修饰碳中的碳片长度 $<2\text{nm}$ ；和/或，  
所述多碳嵌合层的孔容 $<0.070\text{cm}^3/\text{g}$ ；和/或，  
所述多碳嵌合层的厚度 $<10\text{nm}$ ；和/或  
所述第一碳层的 $I_G/I_D$ 值为0.75-1.5。
4. 根据权利要求1-3任一所述的正极材料，其特征在于：所述多碳嵌合层包括碳元素和第一非碳元素；  
其中，所述第一非碳元素包括N、S、P、Li中的至少一种；和/或，  
所述碳元素在所述第一碳层中的质量含量为97%-98.5%，所述第一非碳元素在所述第一碳层中的质量含量为1.5%-3%。
5. 根据权利要求1-4任一所述的正极材料，其特征在于：所述正极材料还包括第二碳层，所述第二碳层为外包碳层，所述外包碳层包覆于所述多碳嵌合层的外表面。
6. 根据权利要求5所述的正极材料，其特征在于：所述外包碳层的孔容 $<0.020\text{cm}^3/\text{g}$ ；和/或，  
所述外包碳层的厚度 $<1.5\text{nm}$ ，并且所述外包碳层的厚度小于所述多碳嵌合层的厚度。
7. 根据权利要求5或6所述的正极材料，其特征在于：所述第二碳层的石墨化程度高于所述第一碳层的石墨化程度。
8. 根据权利要求5-7任一所述的正极材料，其特征在于：所述第一碳层中的碳结构长程无序化程度高于所述第二碳层中的碳结构长程无序化程度。
9. 根据权利要求5-8任一所述的正极材料，其特征在于：所述第一碳层的大部分碳结构为较长碳片结构，所述较长碳片结构堆积于所述内核的表面；所述第二碳层的大部分碳结构为较短碳片结构，并以非连续的、方向各异性的方式堆积于所述第一碳层的表面；所述较长碳片结构的尺寸大于所述较短碳片结构的尺寸。
10. 根据权利要求5-9任一所述的正极材料，其特征在于：所述第二碳层包括碳元素和第二非碳元素；  
其中，所述第二非碳元素包括N、P、Li元素中的至少一种；和/或，  
所述碳元素在所述第二碳层的质量含量为98%-99%，所述第二非碳元素在所述第二碳层的质量含量为1%-2%。
11. 根据权利要求5-10任一所述的正极材料，其特征在于：所述第二碳层的 $I_G/I_D$ 值为1.0-1.9。
12. 根据权利要求1-11任一所述的正极材料，其特征在于：所述内核含有磷元素，并且所述内核的部分磷与所述多碳嵌合层的部分碳形成C-P键和/或C-O-P键。
13. 根据权利要求12所述的正极材料，其特征在于：所述C-P键和C-O-P键的成键率为0.5%-1.15%。
14. 根据权利要求1-13任一所述的正极材料，其特征在于：所述内核为含锂磷酸盐系正极活性材料内核；和/或，  
所述内核的粒径 $<400\text{nm}$ 。
15. 根据权利要求1-14任一所述的正极材料，其特征在于：所述正极材料的总孔容为 $0.04\text{cm}^3/\text{g}$ - $0.10\text{cm}^3/\text{g}$ ；和/或，  
所述正极材料的比表面积为 $12.0\text{m}^2/\text{g}$ - $17.0\text{m}^2/\text{g}$ ；和/或，  
所述正极材料的 $I_G/I_D$ 值为0.8-1.25。

16. 一种正极材料的制备方法，用于制备如权利要求 1 至 15 任一所述的正极材料，其特征在于，所述制备方法包括以下步骤：

提供内核前驱体材料，将所述内核前驱体材料在惰性气氛下进行第一次烧结，得到内核；

将所述内核与第一碳源、碳源溶剂进行混合处理，得到混合物料；

将所述混合物料在惰性气氛下进行第二次烧结，并且第二次烧结过程中通入雾化第二碳源，所述第一碳源原位裂解形成主体骨架碳堆积于所述内核的表面，所述第二碳源原位裂解和/或气相沉积形成修饰碳，所述修饰碳交织嵌合于所述主体骨架碳中，形成第一碳层，所述第一碳层为多碳嵌合层，得到所述正极材料。

17. 根据权利要求 16 所述的正极材料的制备方法，其特征在于：所述内核前驱体材料为磷酸锰铁锂前驱体，所述磷酸锰铁锂前驱体的制备方法包括以下步骤：

将锂源、铁源、磷源、锰源、前驱体溶剂和助溶剂按比例进行混合并反应，得到磷酸锰铁锂前驱体。

18. 根据权利要求 17 所述的正极材料的制备方法，其特征在于：所述锂源、铁源、磷源、锰源、前驱体溶剂和助溶剂混合后得到的混合溶液的 pH 为 5.0 至 7.5。

19. 根据权利要求 16-18 任一所述的正极材料的制备方法，其特征在于：所述第一碳源包括羟丙基二淀粉磷酸酯、葡萄糖、果糖、蔗糖、乳糖、甜菊糖、木糖、麦芽糖、淀粉、纤维素、壳多糖、D-氨基葡萄糖、硫酸氨基葡萄糖、果糖磷酸酯、葡萄糖-6-磷酸、N-乙酰氨基葡萄糖、肽聚糖、聚丙烯酸酯、聚乙二醇、柠檬酸、苹果酸、丙烯、聚丙二醇、聚丙烯、聚丙烯酰胺、聚丙烯酸锂、聚乙烯醇、环糊精、聚乙烯醇缩丁醛、聚苯乙烯、石墨中的至少一种；和/或，

所述第二碳源包括甲醇、乙醇、乙酸乙酯、聚乙二醇、丙酮、丁酮、乙醚、乙酸、乙二酸、聚丙二醇、苯胺、苯甲胺、对二氮杂苯、柠檬酸铵、甲酸铵、乙酸铵、甲酰胺、乙酰胺、丙酰胺、丁酰胺、一异丙醇胺、N,N-二甲基乙醇胺、二甲基乙醇胺、三乙烯二胺中的至少两种。

20. 根据权利要求 16-19 任一所述的正极材料的制备方法，其特征在于：所述第一碳源和所述第二碳源中的至少一碳源包括碳元素和第一非碳元素，所述第一非碳元素包括 N、S、P、Li 元素中的至少一种，碳元素在所述第一碳源和所述第二碳源总质量中的质量含量为 97%-98.5%，所述第一非碳元素在所述第一碳源和所述第二碳源总质量中的质量含量为 1.5%-3%。

21. 根据权利要求 16-20 任一所述的正极材料的制备方法，其特征在于：所述正极材料还包括第二碳层，第二碳层为外包碳层，在形成所述多碳嵌合层之后，还包括以下步骤：

所述第二碳源裂解完全，继续通入雾化所述第二碳源，所述第二碳源通过原位裂解和/或气相沉积在多碳嵌合层的表面形成外包碳层。

22. 根据权利要求 16-21 任一所述的正极材料的制备方法，其特征在于：所述制备方法满足以下 (1) - (4) 中的至少一个条件：

(1) 所述第一次烧结的温度为 350°C-660°C；

(2) 所述第二次烧结的温度为 650°C-855°C；

(3) 所述第二碳源雾化气体的气流量为 10mL/min-120mL/min；

(4) 所述第二碳源包括碳元素和第二非碳元素，所述第二非碳元素包括 N、P、Li 元素中的至少一种，碳元素在所述第二碳源中的质量含量为 98%-99%，所述第二非碳元素在所述第二碳源中的质量含量为 1%-2%。

23. 一种正极片，其特征在于：采用权利要求 1 至 16 任一所述的正极材料或由权利要求 17 至 22 任一所述正极材料的制备方法制备的正极材料制成。

24. 一种二次电池，其特征在于：包括如权利要求 23 所述的正极片。

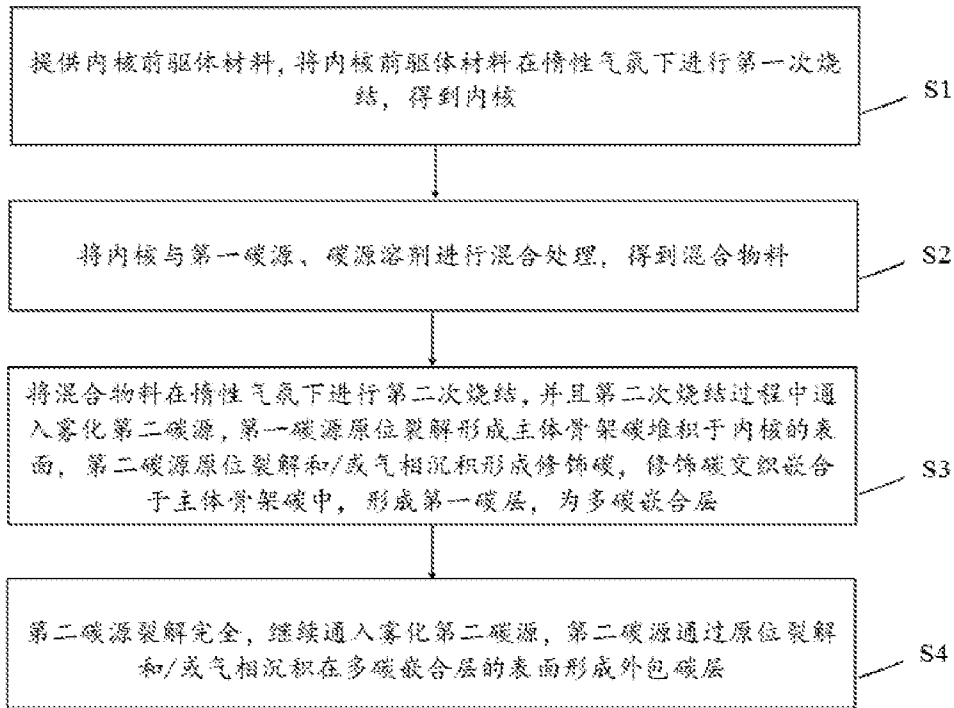


图 1

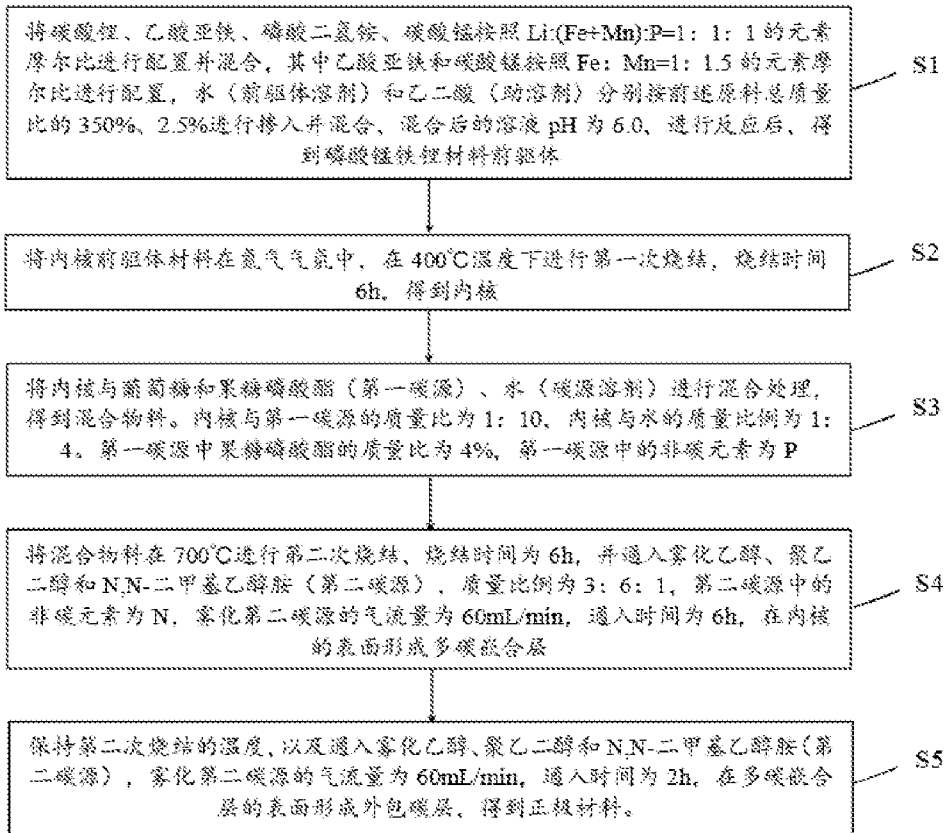


图 2

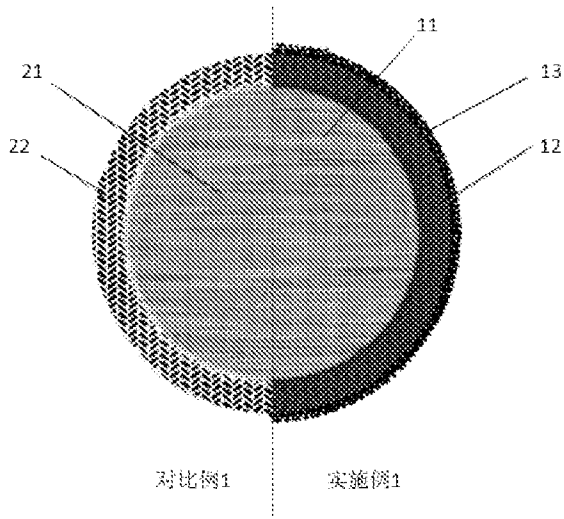


图 3

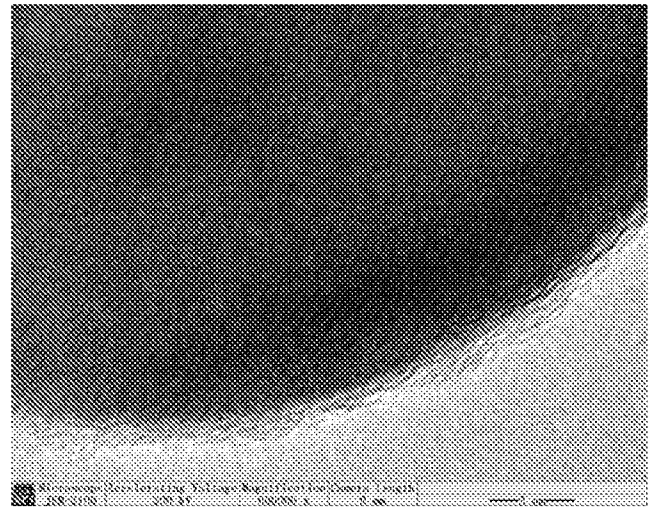


图 4

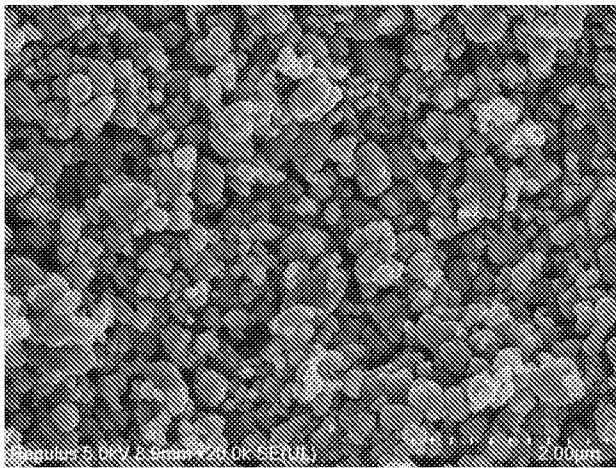


图 5

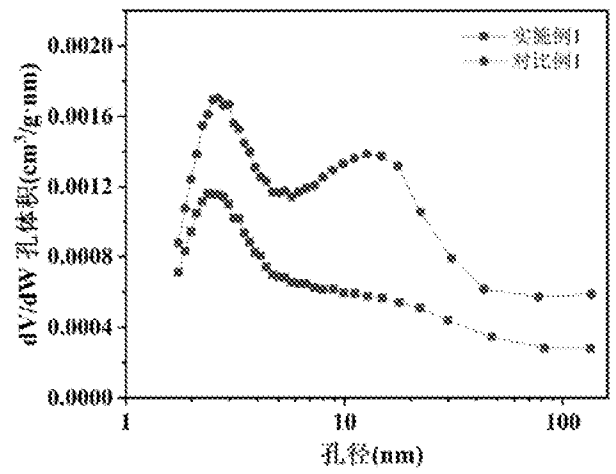


图 6

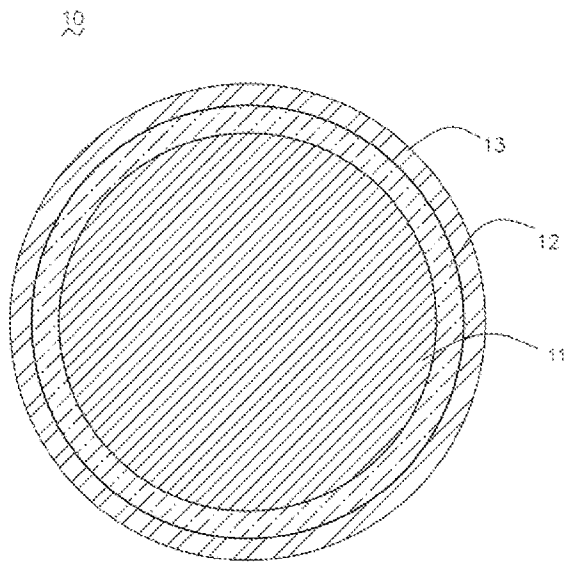


图 7

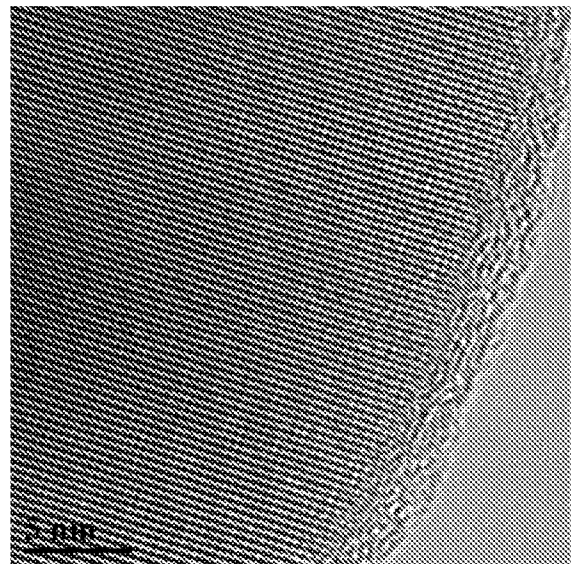


图 8

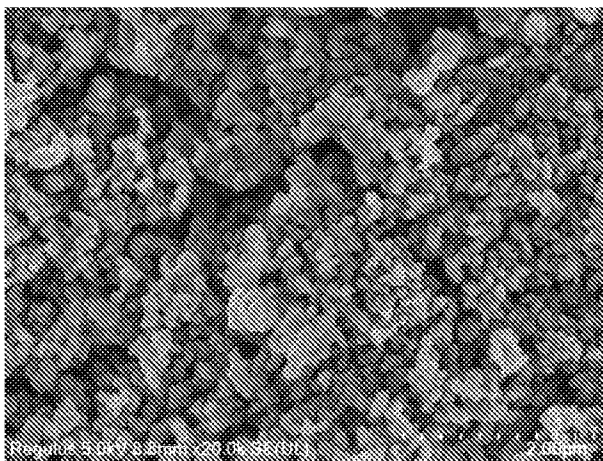


图 9

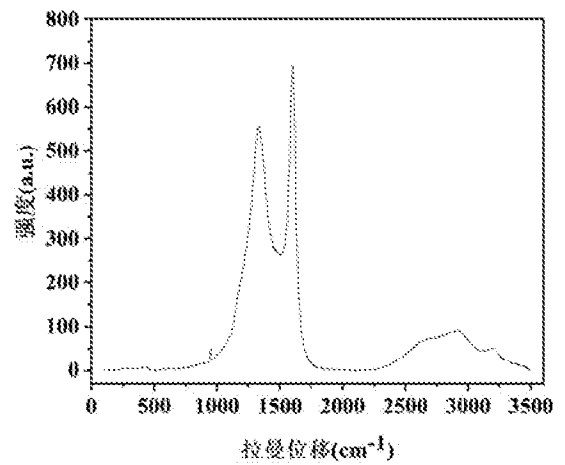


图 10

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/129924

| <b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>   |   |  |
|--|---|--|
| H01M4/36(2006.01)i; H01M4/62(2006.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; H01M4/136(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)  |   |  |
| IPC: H01M4/-, H01M10/-   |   |  |
| Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  |   |  |
| Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)   |   |  |
| CNTXT, ENTXT, CNKI: 正极, 电池, 多碳嵌合层, 骨架, 修饰, 孔隙, 孔容, 表面积, 溶剂, 浸润, 气泡, 层, 石墨, 包覆, 磷酸锰铁锂, 碳源, 气相沉积, 雾化, anode, positive, battery, multi carbon embedding, framework, modified carbon, pore, volume, specific surface area, solvent, infiltrate, bubble, layer, graphitization degree, coat, lithium manganese iron phosphate, carbon source, deposit, chemical vapor deposition, CVD, atomize  |   |  |
| <b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>  |   |  |
| Category*  | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                  | Relevant to claim No.                              |
| A  | CN 102522546 A (JIANGSU CECT CHANGXUN ENERGY MATERIAL CO., LTD.) 27 June 2012 (2012-06-27)<br>entire document       | 1-24   |
| A  | CN 109244462 A (ZHEJIANG RICHPOWER TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 January 2019 (2019-01-18)<br>entire document            | 1-24   |
| A  | CN 112897491 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 04 June 2021 (2021-06-04)<br>entire document | 1-24   |
| A  | WO 2023273917 A1 (TSINGHUA UNIVERSITY et al.) 05 January 2023 (2023-01-05)<br>entire document                       | 1-24   |
| A  | JP 2016157684 A (TORAY INDUSTRIES, INC.) 01 September 2016 (2016-09-01)<br>entire document                          | 1-24   |
| <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:<br>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance<br>"D" document cited by the applicant in the international application<br>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date<br>"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)<br>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means<br>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed<br>"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<br>"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<br>"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<br>"&" document member of the same patent family |   |  |
| Date of the actual completion of the international search  |   | Date of mailing of the international search report |
| 16 April 2024  |   | 22 April 2024                                      |
| Name and mailing address of the ISA/CN   |   | Authorized officer                                 |
| China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)<br>China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088   |   |  |
|  |   | Telephone No.                                      |

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

International application No.

**PCT/CN2023/129924**

| Patent document cited in search report |            |    | Publication date (day/month/year) | Patent family member(s) |              |    | Publication date (day/month/year) |
|--|------------|----|-----------------------------------|-------------------------|--------------|----|-----------------------------------|
| CN                                     | 102522546  | A  | 27 June 2012                      | CN                      | 102522546    | B  | 19 November 2014                  |
| CN                                     | 109244462  | A  | 18 January 2019                   | None                    |              |    |                                   |
| CN                                     | 112897491  | A  | 04 June 2021                      | WO                      | 2022156500   | A1 | 28 July 2022                      |
|  |            |    |                                   | CN                      | 112897491    | B  | 13 January 2023                   |
|  |            |    |                                   | US                      | 2023352684   | A1 | 02 November 2023                  |
|  |            |    |                                   | HU                      | 2200270      | A1 | 28 November 2022                  |
|  |            |    |                                   | DE                      | 112021005733 | T5 | 10 August 2023                    |
|  |            |    |                                   | ES                      | 2949909      | A2 | 03 October 2023                   |
|  |            |    |                                   | GB                      | 2617935      | A  | 25 October 2023                   |
| WO                                     | 2023273917 | A1 | 05 January 2023                   | CN                      | 113571705    | A  | 29 October 2021                   |
| JP                                     | 2016157684 | A  | 01 September 2016                 | JP                      | 6623804      | B2 | 25 December 2019                  |

|  |   |         |
|--|---|---------|
| A. 主题的分类<br>H01M4/36(2006.01)i; H01M4/62(2006.01)i; H01M4/58(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i; H01M4/136(2010.01)i<br>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类  |   |         |
| B. 检索领域<br>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)<br>IPC: H01M4/-, H01M10/-<br>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献<br>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))<br>CNTXT, ENTXT, CNKI: 正极, 电池, 多碳嵌合层, 骨架, 修饰, 孔隙, 孔容, 表面积, 溶剂, 浸润, 气泡, 层, 石墨, 包覆, 磷酸锰铁锂, 碳源, 气相沉积, 雾化, anode, positive, battery, multi carbon embedding, framework, modified carbon, pore, volume, specific surface area, solvent, infiltrate, bubble, layer, graphitization degree, coat, lithium manganese iron phosphate, carbon source, deposit, chemical vapor deposition, CVD, atomize |   |         |
| C. 相关文件  |   |         |
| 类型*  | 引用文件, 必要时, 指明相关段落   | 相关的权利要求 |
| A  | CN 102522546 A (江苏中电长迅能源材料有限公司) 2012年6月27日 (2012 - 06 - 27)<br>全文   | 1-24    |
| A  | CN 109244462 A (浙江瑞邦科技有限公司) 2019年1月18日 (2019 - 01 - 18)<br>全文       | 1-24    |
| A  | CN 112897491 A (广东邦普循环科技有限公司等) 2021年6月4日 (2021 - 06 - 04)<br>全文     | 1-24    |
| A  | WO 2023273917 A1 (清华大学等) 2023年1月5日 (2023 - 01 - 05)<br>全文           | 1-24    |
| A  | JP 2016157684 A (TORAY INDUSTRIES) 2016年9月1日 (2016 - 09 - 01)<br>全文 | 1-24    |
| <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。   |   |         |
| * 引用文件的具体类型:<br>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件<br>“D” 申请人在国际申请中引证的文件<br>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利<br>“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)<br>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件<br>“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<br>“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<br>“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<br>“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<br>“&” 同族专利的文件   |   |         |
| 国际检索实际完成的日期<br>2024年4月16日  | 国际检索报告邮寄日期<br>2024年4月22日  |         |
| ISA/CN的名称和邮寄地址<br>中国国家知识产权局<br>中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088  | 授权官员<br>凌辉<br>电话号码 (+86) 010-53962219                               |         |

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/129924

| 检索报告引用的专利文件 |            |    | 公布日<br>(年/月/日) | 同族专利 |              |    | 公布日<br>(年/月/日) |
|-------------|------------|----|----------------|------|--------------|----|----------------|
| CN          | 102522546  | A  | 2012年6月27日     | CN   | 102522546    | B  | 2014年11月19日    |
| CN          | 109244462  | A  | 2019年1月18日     | 无    |              |    |                |
| CN          | 112897491  | A  | 2021年6月4日      | WO   | 2022156500   | A1 | 2022年7月28日     |
|             |            |    |                | CN   | 112897491    | B  | 2023年1月13日     |
|             |            |    |                | US   | 2023352684   | A1 | 2023年11月2日     |
|             |            |    |                | HU   | 2200270      | A1 | 2022年11月28日    |
|             |            |    |                | DE   | 112021005733 | T5 | 2023年8月10日     |
|             |            |    |                | ES   | 2949909      | A2 | 2023年10月3日     |
|             |            |    |                | GB   | 2617935      | A  | 2023年10月25日    |
| WO          | 2023273917 | A1 | 2023年1月5日      | CN   | 113571705    | A  | 2021年10月29日    |
| JP          | 2016157684 | A  | 2016年9月1日      | JP   | 6623804      | B2 | 2019年12月25日    |