

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2023 年 9 月 7 日 (07.09.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/164931 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/505* (2010.01)
H01M 4/58 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/079295

(22) 国际申请日: 2022 年 3 月 4 日 (04.03.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 周翔(ZHOU, Xiang); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。蒋耀(JIANG, Yao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。刘江(LIU, Jiang); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。李白清(LI, Baiqing); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 中国贸促会专利商标事务所有限公司 (CCPIT PATENT AND TRADEMARK LAW OFFICE); 中国北京市复兴门内大街158号远洋大厦F10层, Beijing 100031 (CN)。

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

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

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE SHEET, SECONDARY BATTERY, BATTERY MODULE, BATTERY PACK, AND ELECTRIC APPARATUS

(54) 发明名称: 正极极片、二次电池、电池模块、电池包和用电装置

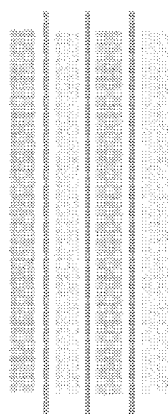


图 7

(57) **Abstract:** Provided in the present application are a positive electrode sheet, a secondary battery, a battery module, a battery pack and an electric apparatus, the positive electrode sheet comprising a positive electrode current collector and a positive electrode film layer which is arranged on at least one surface of the positive electrode current collector and is of a single-layer or multi-layer structure. When the positive electrode film layer is of the single-layer structure, the at least one positive electrode film layer comprises a first positive electrode active material having a chemical formula of $\text{Li}_{a-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ and a second positive electrode active material at the same time; and/or when the positive electrode film layer is of the multi-layer structure, at least one layer of the at least one positive electrode film layer comprises the first positive electrode active material and the second positive electrode active material at the same time. The secondary battery prepared by means of the positive electrode sheet in the present application has high energy density, high battery cell rate performance, good dynamic performance and low-temperature performance, good cycle performance and high safety.

(57) **摘要:** 本申请提供了一种正极极片、二次电池、电池模块、电池包和用电装置; 其中, 正极极片包括正极集流体和设置在其至少一个表面上的具有单层或多层结构的正极膜层; 当正极膜层为单层结构时, 至少一个正极膜层同时包含化学式为 $\text{Li}_{a-x}\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 的第一正极活性材料和第二正极活性材料; 和/或, 当正极膜层为多层结构时, 至少一个正极膜层的至少一层中同时包含第一正极活性材料和第二正极活性材料。本申请正极极片所制二次电池的能量密度高, 电芯倍率性能高, 动力学性能和低温性能好, 循环性能好, 安全性高。



WO 2023/164931 A1

CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD,
TG)。

本国际公布：

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

正极极片、二次电池、电池模块、电池包和用电装置

技术领域

本申请涉及二次电池技术领域，尤其涉及一种正极极片、二次电池、电池模块、电池包和用电装置。

背景技术

近年来，随着二次电池的应用范围越来越广，二次电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。由于二次电池取得了极大的发展，因此对其能量密度、循环性能和安全性能等也提出了更高的要求。以现有的磷酸锰铁锂作为主材，与三元材料镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂或钴酸锂等混掺后制作二次电池，这种技术虽然结合了磷酸锰铁锂与三元材料的各自优势，但磷酸锰铁锂使得电池的动力学性能较差、电芯倍率性能较低，不能满足动力电池需求。

发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于，提供一种正极极片、二次电池、电池模块、电池包和用电装置，以解决采用现有正极活性材料所制二次电池的能量密度低、电芯倍率性能低、动力学性能差、低温性能差、循环寿命短、安全性低的问题。

为了达到上述目的，本申请的第一方面提供了一种正极极片，包括正极集流体和设置在正极集流体的至少一个表面上的正极膜层；正极膜层为单层结构或多层结构；当正极膜层为单层结构时，至少一个正极膜层同时包含化学式为 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 的第一正极活性材料和第二正极活性材料；和/或，当正极膜层为多层结构时，至少一个正极膜层的至少一层中同时包含化学式为

$\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 的第一正极活性材料和第二正极活性材料；其中，A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素；R 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素；C 包括选自 B、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素；a 选自 0.9 至 1.1 的范围，x 选自 0.001 至 0.1 的范围，y 选自 0.001 至 0.5 的范围，z 选自 0.001 至 0.1 的范围，n 选自 0.001 至 0.1 的范围；第二正极活性材料选自 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 中的一种或多种；其中，b 独立地选自 0.3-0.9（可选为 0.33-0.8），b 与 c 之和独立地选自 0.3-0.9（可选为 0.66-0.9）。

由此，本申请人意外地发现：通过在化合物 LiMnPO_4 的 Li 位、Mn 位、P 位和 O 位同时以特定量掺杂特定的元素获得第一正极活性材料，能获得明显改善的倍率性能，同时显著减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，获得显著改善的循环性能和/或高温稳定性，并且材料的克容量和压实密度也得到提高，界面副反应减少。本申请通过将第一正极活性材料和第二正极活性材料混合使用，两种材料的优势互补，提升了二次电池的能量密度，同时使电池兼具优良的倍率性能、动力学性能、循环性能、低温性能和安全性。第一正极活性材料的颗粒均匀包覆在第二正极活性材料表面，使第二正极活性材料的晶格相对独立、骨架稳定，在二次电池充放电过程中不易坍塌，进一步提高了二次电池的循环寿命；并且，第一正极活性材料形成的包覆层为外力撞击或剪切提供了弹性应变力，有效解决了第二正极活性材料的安全性问题。

本申请的第二方面还提供一种正极极片，包括正极集流体和设置在正极集流体的至少一个表面上的正极膜层；至少一个正极膜层为多层结构，任一具有多层结构的正极膜层在不同层中分别包含化学式为 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 的第一正极活性材料和第二正极活性材料；其中，A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素；R 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素；C 包括选自 B、S、Si 和 N 中的一种

或多种元素；D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素；a 选自 0.9 至 1.1 的范围，x 选自 0.001 至 0.1 的范围，y 选自 0.001 至 0.5 的范围，z 选自 0.001 至 0.1 的范围，n 选自 0.001 至 0.1 的范围；第二正极活性材料选自 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 中的一种或多种；其中，b 独立地选自 0.3-0.9（可选为 0.33-0.8），b 与 c 之和独立地选自 0.3-0.9（可选为 0.66-0.9）；可选地，任一具有多层结构的正极膜层在相邻层中分别包含第一正极活性材料和第二正极活性材料。

由此，第一正极活性材料具有明显改善的倍率性能，同时显著减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，获得显著改善的循环性能和/或高温稳定性，并且材料的克容量和压实密度也得到提高，界面副反应减少。本申请将第一正极活性材料和第二正极活性材料组合使用，两种材料的优势互补，提升了二次电池的能量密度，同时使二次电池兼具优良的倍率性能、动力学性能、循环性能和低温性能，并且，第一正极活性材料为外力撞击或剪切提供了弹性应变力，有效解决了第二正极活性材料的安全性问题。

本申请的第三方面提供一种正极极片，包括正极集流体和分别设置在正极集流体的两个表面上的正极膜层 A 和正极膜层 B；正极膜层 A 和正极膜层 B 独立地为单层结构或多层结构；正极膜层 A 的至少一层中包含化学式为 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 的第一正极活性材料，同时，正极膜层 B 的至少一层中包含第二正极活性材料；其中，A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素；R 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素；C 包括选自 B、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素；a 选自 0.9 至 1.1 的范围，x 选自 0.001 至 0.1 的范围，y 选自 0.001 至 0.5 的范围，z 选自 0.001 至 0.1 的范围，n 选自 0.001 至 0.1 的范围；第二正极活性材料选自 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 中的一种或多种；其中，b 独立地选自 0.3-0.9（可选为 0.33-0.8），b 与 c 之和独立地选自 0.3-0.9（可选为 0.66-0.9）。

由此，第一正极活性材料具有明显改善的倍率性能，同时显著减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，获得显著改善的循环性能和/或高温稳定性，并且材料的克容量和压实密度也得到提高，界面副反应减少。本申请将第一正极活性材料和第二正极活性材料组合使用，两种材料的优势互补，提升了二次电池的能量密度，同时使二次电池兼具优良的倍率性能、动力学性能、循环性能和低温性能，并且，第一正极活性材料为外力撞击或剪切提供了弹性应变力，有效解决了第二正极活性材料的安全性问题。

除非另有说明，否则化学式 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 中，当 A 为两种以上元素时，上述对于 x 数值范围的限定不仅是对每种作为 A 的元素的化学计量数的限定，也是对各个作为 A 的元素的化学计量数之和的限定。例如当 A 为两种以上元素 A1、A2.....An 时，A1、A2.....An 各自的化学计量数 x1、x2.....xn 各自均需落入本申请对 x 限定的数值范围内，且 x1、x2.....xn 之和也需落入该数值范围内。类似地，对于 B、C 和 D 为两种以上元素的情况，本申请中对 R、C 和 D 化学计量数的数值范围的限定也具有上述含义。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一活性材料与第二活性材料的质量比为 1:7-7:1，可选为 1:4-4:1，进一步可选为 1:3-3:1，例如 1:7、1:5、1:3、1:2、3:5、1:1、5:3、2:1、3:1、5:1、7:1。以保证二次电池兼具优良的倍率性能和循环性能，具有较高的能量密度、优良的动力学性能和低温性能，减少界面副反应，提高二次电池的安全性。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一正极活性材料中，R 选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的至少两种元素。由此，可更准确地控制第一正极活性材料的组成。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一正极活性材料中，A 为选自 Mg 和 Nb 中的任一种元素；和/或，R 为选自 Fe、Ti、V、Co 和 Mg 中的至少两种元素，可选地为 Fe 与选自 Ti、V、Co 和 Mg 中的一种以上元素；和/或，C 为 S；和/或，D 为 F。通过在上述范围内对掺杂元素进行选择，能进一步地改善二次电池的倍率性能、提高

电子电导率，从而提升二次电池的倍率性能、克容量和高温性能，减轻界面的副反应。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一正极活性材料中， x 选自 0.001-0.005 的范围。通过在该范围内对 x 值进行选择，能进一步提升第一正极活性材料的动力学性能。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一正极活性材料中， y 选自 0.01 至 0.5 的范围，可选地选自 0.25 至 0.5 的范围。通过在该范围内对 y 值进行选择，能进一步提升第一正极活性材料的克容量和倍率性能。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一正极活性材料中， z 选自 0.001 至 0.005 的范围。通过在该范围内对 z 值进行选择，能进一步提升二次电池的倍率性能。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一正极活性材料中， n 选自 0.001 至 0.005 的范围。通过在该范围内对 n 值进行选择，能进一步提升二次电池的高温性能。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一正极活性材料中， $(1-y)$ 与 y 的比值选自 1-4，可选为选自 1.5-3。这样可以使二次电池的能量密度和循环性能进一步提升。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一正极活性材料中， a 与 x 的比值选自 9-1100，可选为选自 190-998。在满足这一条件时，使二次电池的能量密度和循环性能进一步提升。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一正极活性材料的晶格变化率为 8% 以下，可选地为 4% 以下。通过降低晶格变化率，有利于改善二次电池的倍率性能。晶格变化率可通过本领域中已知的方法，例如 X 射线衍射图谱（XRD）测得。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一正极活性材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度为 2% 以下，可选地为 0.5% 以下。所谓 Li/Mn 反位缺陷，指的是 LiMnPO_4 晶格中， Li^+ 与 Mn^{2+} 的位置发生互换。Li/Mn 反位缺陷浓度指的是正极活性材料中与 Mn^{2+} 发生互换的 Li^+ 占 Li^+ 总量的百分比。通过降低 Li/Mn 反位缺陷浓度，有利于提高第一正极活

性材料的克容量和倍率性能。Li/Mn 反位缺陷浓度可通过本领域中已知的方法，例如 XRD 测得。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一正极活性材料的表面氧价态为-1.82 以下，可选地为-1.89~ -1.98。通过降低表面氧价态，能够减轻第一正极活性材料与电解液的界面副反应，从而改善二次电池的循环性能和高温稳定性。表面氧价态可通过本领域中已知的方法测量，例如通过电子能量损失谱（EELS）测量。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一正极活性材料在 3T 下的压实密度为 2.0g/cm^3 以上，可选地为 2.2g/cm^3 以上。压实密度越高，单位体积的第一正极活性材料的重量越大，因此提高压实密度有利于提高电芯的体积能量密度。压实密度可依据 GB/T 24533-2009 测量。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一正极活性材料的表面还包覆有碳。由此，可以改善第一正极活性材料的导电性。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中， $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 中的 b、(1-b-c)和 c 的比值为 5:2:3 或 3:1:1 或 8:1:1；和/或， $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 中的 b、c 和(1-b-c)的比值为 5:2:3 或 3:1:1 或 8:1:1。由此能进一步提升二次电池的能量密度。

在第一方面至第三方面的任意实施方式中，第一正极活性材料和第二正极活性材料的质量之和占正极极片的质量的 88%-98.7%。进一步保证二次电池具有优良的倍率性能、动力学性能、循环性能和低温性能，且具有较高的能量密度。

本申请的第四方面提供一种二次电池，包括本申请第一方面至第三方面中任一的正极极片。

本申请的第五方面提供一种电池模块，包括本申请的第四方面的二次电池。

本申请的第六方面提供一种电池包，包括本申请的第五方面的电池模块。

本申请的第七方面提供一种用电装置，包括选自本申请的第四方面的二次电池、本申请的第五方面的电池模块和本申请的第六方面的

电池包中的至少一种。

附图说明

图 1 是本申请一实施方式的二次电池的示意图。

图 2 是图 1 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。

图 3 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

图 4 是本申请一实施方式的电池包的示意图。

图 5 是图 4 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

图 6 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

图 7 是本申请正极极片 P1 所制电池结构的示意图。

图 8 是本申请正极极片 P2 所制电池结构的示意图。

图 9 是本申请正极极片 P3 所制电池结构的示意图。

图 10 是本申请正极极片 P8 所制电池结构的示意图。

图 11 是本申请正极极片 P10 所制电池结构的示意图。

图 12 是本申请正极极片 P11 所制电池结构的示意图。

图 13 是本申请正极极片 P12 所制电池结构的示意图。

图 14 是本申请正极极片 P17 所制电池结构的示意图。

图 15 是本申请正极极片 P18 所制电池结构的示意图。

图 16 是本申请正极极片 P23 所制电池结构的示意图。

图 17 是本申请正极极片 P24 所制电池结构的示意图。

图 18 是本申请正极极片 P26 所制电池结构的示意图。

图 19 是本申请正极极片 P27 所制电池结构的示意图。

附图标记说明：

1 电池包；2 上箱体；3 下箱体；4 电池模块；5 二次电池；51 壳体；52 电极组件；53 顶盖组件。

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的正极极片、二次电池、电池模块、电池包和用电装置的实施方式。但是会有省略

不必要的详细的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3, 4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，方法包括步骤(a)和(b)，表示方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，提到方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到方法，例如，方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，“包括”和“包含”表示还可以包括或包含

没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B 都为真（或存在）。

[二次电池]

二次电池又称为充电电池或蓄电池，是指在电池放电后可通过充电的方式使活性材料激活而继续使用的电池。

通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、隔离膜及电解液。在电池充放电过程中，活性离子（例如锂离子）在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使活性离子通过。电解液在正极极片和负极极片之间，主要起到传导活性离子的作用。

[正极极片]

本申请第一个方面的实施方式提供一种正极极片，包括正极集流体和设置在正极集流体的至少一个表面上的正极膜层；正极膜层为单层结构或多层结构；当正极膜层为单层结构时，至少一个正极膜层同时包含化学式为 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 的第一正极活性材料和第二正极活性材料；和/或，当正极膜层为多层结构时，至少一个正极膜层的至少一层中同时包含化学式为 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 的第一正极活性材料和第二正极活性材料；其中，A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素；R 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素；C 包括选自 B、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素；a 选自 0.9 至 1.1 的范围，x 选自 0.001 至 0.1 的范围，y 选自 0.001 至 0.5 的范围，z 选自 0.001 至 0.1 的范围，n 选自 0.001 至 0.1 的范围；第二正极活性材料选自

$\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 中的一种或多种；其中， b 独立地选自 0.3-0.9（可选为 0.33-0.8，例如 0.5）， b 与 c 之和独立地选自 0.3-0.9（可选为 0.66-0.9，例如 0.7）。

需要说明的是：当正极极片包括两个正极膜层时，“正极膜层为单层结构或多层结构”指两个正极膜层各自独立地为单层结构或多层结构；“当正极膜层为单层结构时”指一个或两个正极膜层为单层结构时；“当正极膜层为多层结构时”指一个或两个正极膜层为多层结构时。

本申请的第一正极活性材料通过在化合物 LiMnPO_4 中进行元素掺杂而获得，其中，A、B、C 和 D 分别为在化合物 LiMnPO_4 的 Li 位、Mn 位、P 位和 O 位掺杂的元素。不希望囿于理论，本申请发明人发现磷酸锰锂的性能提升与减小脱嵌锂过程中磷酸锰锂的晶格变化率和降低表面活性有关。减小晶格变化率可减小晶界处两相间的晶格常数差异，减小界面应力，增强 Li^+ 在界面处的传输能力，从而提升正极活性材料的倍率性能。而表面活性高容易导致界面副反应严重，加剧产气、电解液消耗和破坏界面，从而影响二次电池的循环等性能。本申请中，通过 Li 和 Mn 位掺杂减小了晶格变化率。Mn 位掺杂还有效降低表面活性，从而抑制 Mn 溶出和正极活性材料与电解液的界面副反应。P 位掺杂使 Mn-O 键长的变化速率更快，降低材料的小极化子迁移势垒，从而有利于电子电导率。O 位掺杂对减小界面副反应有良好的作用。P 位和 O 位的掺杂还对反位缺陷的 Mn 溶出及动力学性能产生影响。因此，掺杂减小了材料中反位缺陷浓度，提高材料的动力学性能和克容量，还可以改变颗粒的形貌，从而提升压实密度。本申请人意外地发现：通过在化合物 LiMnPO_4 的 Li 位、Mn 位、P 位和 O 位同时以特定量掺杂特定的元素，能够获得明显改善的倍率性能，同时显著减少了 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，获得了显著改善的循环性能和/或高温稳定性，并且材料的克容量和压实密度也可以得到提高；另外，本申请通过将第一正极活性材料和第二正极活性材料混合使用，两种材料的优势互补，提升了二次电池的能量密度，同时使二次电池兼具优良的倍率性能、动力学性能、循环性能、低温性能和安全性。第一正极活性材料的颗粒均匀包覆在第二正极活性材料表面，

使第二正极活性材料的晶格相对独立、骨架稳定，在二次电池充放电过程中不易坍塌，进一步提高了二次电池的循环性能；并且，第一正极活性材料形成的包覆层为外力撞击或剪切提供了弹性应变力，有效解决了第二正极活性材料的安全性问题。

在第一个方面的一些实施方式中，在正极集流体的两个表面上分别设置有正极膜层 C 和正极膜层 D，正极膜层 C 为多层结构，正极膜层 D 为单层结构，正极膜层 C 中的至少一层同时包含第一正极活性材料和第二正极活性材料；可选地，正极膜层 D 包含第一正极活性材料和第二正极活性材料中的一种或两种；可选地，正极膜层 C 中的其余层包含第一正极活性材料或第二正极活性材料。

在第一个方面的一些实施方式中，在正极集流体的两个表面上分别设置有正极膜层 C 和正极膜层 D，正极膜层 C 为多层结构，正极膜层 D 为单层结构，正极膜层 D 同时包含第一正极活性材料和第二正极活性材料；可选地，正极膜层 C 中的任一层包含第一正极活性材料或第二正极活性材料。

在第一个方面的一些实施方式中，在正极集流体的两个表面上分别设置有一个正极膜层，每个正极膜层都为多层结构，每个正极膜层中的至少一层同时包含第一正极活性材料和第二正极活性材料；可选地，正极膜层中的其余层包含第一正极活性材料或第二正极活性材料。

本申请第二个方面的实施方式提供一种正极极片，包括正极集流体和设置在正极集流体的至少一个表面上的正极膜层；至少一个正极膜层为多层结构，任一具有多层结构的正极膜层在不同层中分别包含化学式为 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 的第一正极活性材料和第二正极活性材料；其中，A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素；R 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素；C 包括选自 B、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素；a 选自 0.9 至 1.1 的范围，x 选自 0.001 至 0.1 的范围，y 选自 0.001 至 0.5 的范围，z 选自 0.001 至 0.1 的范围，n 选自 0.001 至 0.1 的范围；第二正极活性材料选自 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 和

LiCoO_2 中的一种或多种；其中， b 独立地选自 0.3-0.9 (可选为 0.33-0.8，例如 0.5)， b 与 c 之和独立地选自 0.3-0.9 (可选为 0.66-0.9，例如 0.7)；可选地，任一具有多层结构的正极膜层在相邻层中分别包含第一正极活性材料和第二正极活性材料。

在第二个方面的一些实施方式中，在正极集流体的两个表面上分别设置有一个正极膜层，每个正极膜层都为多层结构，每个正极膜层中的相邻两层分别包含第一正极活性材料和第二正极活性材料。

在第二个方面的一些实施方式中，在正极集流体的两个表面上分别设置有正极膜层 E 和正极膜层 F，正极膜层 E 为多层结构，正极膜层 F 为单层结构，正极膜层 E 中的相邻两层分别包含第一正极活性材料和第二正极活性材料；可选地，正极膜层 E 中的其余层和正极膜层 F 包含第一正极活性材料或第二正极活性材料。

本申请第三个方面的实施方式提供一种正极极片，包括正极集流体和分别设置在正极集流体的两个表面上的正极膜层 A 和正极膜层 B；正极膜层 A 和正极膜层 B 独立地为单层结构或多层结构；正极膜层 A 的至少一层中包含化学式为 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 的第一正极活性材料，同时，正极膜层 B 的至少一层中包含第二正极活性材料；其中，A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素；R 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素；C 包括选自 B、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素； a 选自 0.9 至 1.1 的范围， x 选自 0.001 至 0.1 的范围， y 选自 0.001 至 0.5 的范围， z 选自 0.001 至 0.1 的范围， n 选自 0.001 至 0.1 的范围；第二正极活性材料选自 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 中的一种或多种；其中， b 独立地选自 0.3-0.9 (可选为 0.33-0.8，例如 0.5)， b 与 c 之和独立地选自 0.3-0.9 (可选为 0.66-0.9，例如 0.7)。

本申请第二个或第三个方面的实施方式中，第一正极活性材料具有明显改善的倍率性能，同时显著减少 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出，获得显著改善的循环性能和/或高温稳定性，并且材料的克容量和压实密度也得到提高，界面副反应减少，具体原理同本申请第一个实施

方式中。虽然机理并不十分清楚，但是本申请通过将第一正极活性材料和第二正极活性材料组合使用，两种材料的优势互补，提升了二次电池的能量密度，同时使二次电池兼具优良的倍率性能、动力学性能、循环性能、低温性能和安全性。具体来说，可能是由于第一正极活性材料为外力撞击或剪切提供了弹性应变力，有效解决了第二正极活性材料的安全性问题。

除非另有说明，否则化学式 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 中，当 A 为两种以上元素时，上述对于 x 数值范围的限定不仅是对每种作为 A 的元素的化学计量数的限定，也是对各个作为 A 的元素的化学计量数之和的限定。例如当 A 为两种以上元素 A1、A2.....An 时，A1、A2.....An 各自的化学计量数 x1、x2.....xn 各自均需落入本申请对 x 限定的数值范围内，且 x1、x2.....xn 之和也需落入该数值范围内。类似地，对于 R、C 和 D 为两种以上元素的情况，本申请中对 R、C 和 D 化学计量数的数值范围的限定也具有上述含义。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一正极活性材料 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 整个保持电中性。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一活性材料与第二活性材料的质量比为 1:7-7:1，可选为 1:4-4:1。以保证二次电池兼具优良的倍率性能、优良的循环性能和高温稳定性、较高的能量密度、优良的动力学性能和低温性能，减少界面副反应，提高二次电池的安全性。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一正极活性材料中，R 选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的至少两种元素。由此，能够更容易且准确地控制第一正极活性材料的组成。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一正极活性材料中，A 为选自 Mg 和 Nb 中的任一种元素；和/或，R 为选自 Fe、Ti、V、Co 和 Mg 中的至少两种元素，可选地为 Fe 与选自 Ti、V、Co 和 Mg 中的一种以上元素；和/或，C 为 S；和/或，D 为 F。通过在上述范围内对 Li 位掺杂元素进行选择，能够进一步减小脱锂过程中的晶格变

化率，从而进一步改善二次电池的倍率性能。通过在上述范围内对 Mn 位掺杂元素进行选择，能够进一步提高电子电导率并进一步减小晶格变化率，从而提升二次电池的倍率性能和克容量。通过在上述范围内对 P 位掺杂元素进行选择，能够进一步改善二次电池的倍率性能。通过在上述范围内对 O 位掺杂元素进行选择，能够进一步减轻界面的副反应，提升二次电池的高温性能。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一正极活性材料中，x 选自 0.001-0.005 的范围。通过在该范围内对 x 值进行选择，能进一步提升第一正极活性材料的动力学性能。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一正极活性材料中，y 选自 0.01 至 0.5 的范围，可选地选自 0.25 至 0.5 的范围。通过在该范围内对 y 值进行选择，能进一步提升第一正极活性材料的克容量和倍率性能。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一正极活性材料中，z 选自 0.001 至 0.005 的范围。通过在该范围内对 z 值进行选择，能进一步提升二次电池的倍率性能。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一正极活性材料中，n 选自 0.001 至 0.005 的范围。通过在该范围内对 n 值进行选择，能进一步提升二次电池的高温性能。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一正极活性材料中，(1-y)与 y 的比值选自 1-4，可选为选自 1.5-3，且 a 与 x 的比值选自 9-1100，可选为选自 190-998。在满足这一条件时，使二次电池的能量密度和循环性能进一步提升。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一正极活性材料的晶格变化率为 8%以下，可选地为 4%以下。通过降低晶格变化率，能够使得 Li 离子传输更容易，即 Li 离子在材料中的迁移能力更强，有利于改善二次电池的倍率性能。晶格变化率可通过本领域中已知的方法，例如 X 射线衍射图谱（XRD）测得。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一正极活性材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度为 2%以下，可选地为 0.5%以下。所谓 Li/Mn 反

位缺陷，指的是 LiMnPO_4 晶格中， Li^+ 与 Mn^{2+} 的位置发生互换。 Li/Mn 反位缺陷浓度指的是正极活性材料中与 Mn^{2+} 发生互换的 Li^+ 占 Li^+ 总量的百分比。通过降低 Li/Mn 反位缺陷浓度，有利于提高第一正极活性材料的克容量和倍率性能。 Li/Mn 反位缺陷浓度可通过本领域中已知的方法，例如 XRD 测得。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一正极活性材料的表面氧价态为 -1.82 以下，可选地为 -1.89~ -1.98。通过降低表面氧价态，能够减轻第一正极活性材料与电解液的界面副反应，从而改善二次电池的循环性能和高温稳定性。表面氧价态可通过本领域中已知的方法测量，例如通过电子能量损失谱（EELS）测量。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一正极活性材料在 3T 下的压实密度为 2.0g/cm^3 以上，可选地为 2.2g/cm^3 以上。压实密度越高，单位体积的第一正极活性材料的重量越大，因此提高压实密度有利于提高电芯的体积能量密度。压实密度可依据 GB/T 24533-2009 测量。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一正极活性材料的表面还包覆有碳。由此，可以改善第一正极活性材料的导电性。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中， $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 中的 b 、 $(1-b-c)$ 和 c 的比值为 5:2:3 或 3:1:1 或 8:1:1；和/或， $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 中的 b 、 c 和 $(1-b-c)$ 的比值为 5:2:3 或 3:1:1 或 8:1:1。由此能进一步提升二次电池的能量密度。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，第一正极活性材料和第二正极活性材料的质量之和占正极极片的质量的 88%-98.7%。进一步保证二次电池具有优良的倍率性能、动力学性能、循环性能和低温性能，具有较高的能量密度。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流

体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，正极膜层还可包含本领域公知的用于二次电池的其它正极活性材料。作为示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作二次电池正极活性材料的传统材料。这些正极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。其中，锂过渡金属氧化物的示例可包括但不限于锂镍氧化物（如 LiNiO_2 ）、锂锰氧化物（如 LiMnO_2 、 LiMn_2O_4 ）、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物及其改性化合物等中的至少一种。橄榄石结构的含锂磷酸盐的示例可包括但不限于磷酸铁锂（如 LiFePO_4 （也可以简称为 LFP））、磷酸铁锂与碳的复合材料、磷酸锰锂（如 LiMnPO_4 ）、磷酸锰锂与碳的复合材料、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁锂与碳的复合材料中的至少一种。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

在第一个至第三个方面的一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

[负极极片]

负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层，负极膜层包括负极活性材料。

作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

在一些实施方式中，负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基材至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在一些实施方式中，负极活性材料可采用本领域公知的用于二次电池的负极活性材料。作为示例，负极活性材料可包括以下材料中的至少一种：人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的至少一种。锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可选自丁苯橡胶（SBR）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钠（PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）、聚甲基丙烯酸（PMAA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的至少一种。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括其他助剂，例如增稠剂（如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

在一些实施方式中，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极极片的组分，例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

[电解质]

电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

在一些实施方式中，电解质为液态的，且包括电解质盐和溶剂。

在一些实施方式中，电解质盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂中的至少一种。

在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

在一些实施方式中，电解液还可选地包括添加剂。作为示例，添加剂可以包括负极成膜添加剂、正极成膜添加剂，还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[隔离膜]

在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。

在一些实施方式中，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

在一些实施方式中，上述的正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

在一些实施方式中，二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

在一些实施方式中，二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

在一些实施方式中，参照图 2，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于开口，以封闭容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

在一些实施方式中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次电池的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

图 3 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 3，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池包的应用和容量进行选择。

图 4 和图 5 是作为一个示例的电池包 1。参照图 4 和图 5，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池

箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

另外，本申请还提供一种用电装置，用电装置包括本申请提供的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。二次电池、电池模块、或电池包可以用作用电装置的电源，也可以用作用电装置的能量存储单元。用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、机动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等，但不限于此。

作为用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

图 6 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

[实施例]

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

正极活性材料及其浆料的制备

制备例 1

制备掺杂的草酸锰：将 1.3mol $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 与 0.7mol $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 在混料机中充分混合 6 小时；将混合物转移至反应釜中，加入 10L 去离子水和 2mol 二水合草酸，加热至 80℃，之后以 600rpm 转速搅拌 6 小时，反应终止（无气泡产生），得到 Fe 掺杂的草酸锰的悬浮液；过滤悬浮液，滤饼在 120℃ 下烘干，研磨，得到粒径 D_{v50} 为 100nm

左右的 Fe 掺杂的草酸锰颗粒；

制备掺杂的磷酸锰锂：取 1mol Fe 掺杂的草酸锰颗粒、0.497mol 碳酸锂、0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 、含有 0.999mol 磷酸的浓度 85% 的磷酸水溶液、0.001mol 的 H_4SiO_4 、0.0005mol 的 NH_4HF_2 和 0.005mol 蔗糖加入到 20L 去离子水中，将混合物转入砂磨机中充分研磨搅拌 10 小时，得到浆料；将浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250°C ，干燥 4 小时，得到颗粒；在氮气（90 % v/v）+ 氢气（10 % v/v）保护气氛中，将颗粒在 700°C 下烧结 10 小时，得到正极活性材料 1，碳包覆的 $\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$ 。正极活性材料可用电感耦合等离子体发射光谱（ICP）进行元素含量的检测。

制备例 2

除了将高纯 Li_2CO_3 的量改变为 0.4885mol，将 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成等摩尔的 MgSO_4 ，将 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改变为 0.68mol，在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.02mol 的 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ，并将 H_4SiO_4 换成等摩尔的 HNO_3 之外，其他与制备例 1 相同。

制备例 3

除了在将高纯 Li_2CO_3 的量改变为 0.496mol，将 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成等摩尔的 $\text{W}(\text{SO}_4)_3$ ，将 H_4SiO_4 换成等摩尔的 H_2SO_4 之外，其他与制备例 1 相同。

制备例 4

除了将高纯 Li_2CO_3 的量改变为 0.4985mol，将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.0005mol 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 和 NH_4HF_2 换成等摩尔的 NH_4HCl_2 之外，其他与制备例 1 相同。

制备例 5

除了将 0.7mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改为 0.69mol，在制备掺杂的草酸

锰时还加入 0.01mol VCl_2 ，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.4965mol，将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.0005mol 的 $\text{Nb}_2(\text{SO}_4)_5$ 和 H_4SiO_4 换成等摩尔的 H_2SO_4 之外，其他与制备例 1 相同。

制备例 6

除了将 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.68mol，在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.01mol 的 VCl_2 和 0.01mol 的 MgSO_4 ，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.4965mol，将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.0005mol 的 $\text{Nb}_2(\text{SO}_4)_5$ 和 H_4SiO_4 换成等摩尔的 H_2SO_4 之外，其他与制备例 1 相同。

制备例 7

除了将 MgSO_4 换成等摩尔的 CoSO_4 之外，其他与制备例 6 相同。

制备例 8

除了将 MgSO_4 换成等摩尔的 NiSO_4 之外，其他与制备例 6 相同。

制备例 9

除了将 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.698mol，在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.002mol 的 $\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$ ，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.4955mol，将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.0005mol 的 $\text{Nb}_2(\text{SO}_4)_5$ ， H_4SiO_4 换成等摩尔的 H_2SO_4 ， NH_4HF_2 换成等摩尔的 NH_4HCl_2 之外，其他与制备例 1 相同。

制备例 10

除了将 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.68mol，在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.01mol 的 VCl_2 和 0.01mol 的 MgSO_4 ，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.4975mol，将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.0005mol 的 $\text{Nb}_2(\text{SO}_4)_5$ 和 NH_4HF_2 换成等摩尔的 NH_4HBr_2 之外，其他与制备例 1 相同。

制备例 11

除了将 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.69mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.01mol 的 VCl_2 , 将 Li_2CO_3 的量改变为 0.499mol, 将 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成等摩尔的 MgSO_4 和 NH_4HF_2 换成等摩尔的 NH_4HBr_2 之外, 其他与制备例 1 相同。

制备例 12

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.36mol, 将 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.6mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.04mol 的 VCl_2 , 将 Li_2CO_3 的量改变为 0.4985mol, 将 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成等摩尔的 MgSO_4 和 H_4SiO_4 换成等摩尔的 HNO_3 之外, 其他与制备例 1 相同。

制备例 13

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.16mol, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.8mol 之外, 其他与制备例 12 相同。

制备例 14

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.3mol, VCl_2 的量改为 0.1mol 之外, 其他与制备例 12 相同。

制备例 15

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.2mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.1mol 的 VCl_2 , 将 Li_2CO_3 的量改变为 0.494mol, 将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.005mol 的 MgSO_4 和 H_4SiO_4 换成等摩尔的 H_2SO_4 之外, 其他与制备例 1 相同。

制备例 16

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.2mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.1mol 的 VCl_2 , 将 Li_2CO_3 的量改变为 0.467mol, 将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.005mol 的 MgSO_4 , 0.001mol 的 H_4SiO_4 换成 0.005mol 的 H_2SO_4 和 1.175mol 浓度为 85% 的磷酸换成 1.171mol 浓度

为 85%的磷酸之外，其他与制备例 1 相同。

制备例 17

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.2mol，在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.1mol 的 VCl_2 ，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.492mol，将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.005mol 的 MgSO_4 ， H_4SiO_4 换成等摩尔的 H_2SO_4 和 0.0005mol 的 NH_4HF_2 改成 0.0025mol 之外，其他与制备例 1 相同。

制备例 18

除了将 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.5mol，在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.1mol 的 VCl_2 和 0.1mol 的 CoSO_4 ，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.492mol，将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.005mol 的 MgSO_4 ， H_4SiO_4 换成等摩尔的 H_2SO_4 和 0.0005mol 的 NH_4HF_2 改成 0.0025mol 之外，其他与制备例 1 相同。

制备例 19

除了将 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.4mol，将 0.1mol 的 CoSO_4 改为 0.2mol 之外，其他与制备例 18 相同。

制备例 20

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.5mol， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.1mol， CoSO_4 的量改为 0.3mol 之外，其他与制备例 18 相同。

制备例 21

除了将 0.1mol 的 CoSO_4 换成 0.1mol 的 NiSO_4 之外，其他与制备例 18 相同。

制备例 22

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.5mol， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.2mol，将 0.1mol 的 CoSO_4 换成 0.2mol 的 NiSO_4 之外，其他与制备

例 18 相同。

制备例 23

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.4mol, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.3mol, CoSO_4 的量改为 0.2mol 之外, 其他与制备例 18 相同。

制备例 24

除了将 1.3mol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改为 1.2mol, 0.7mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 改为 0.5mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.1mol 的 VCl_2 和 0.2mol 的 CoSO_4 , 将 Li_2CO_3 的量改变为 0.497mol, 将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.005mol 的 MgSO_4 , H_4SiO_4 换成等摩尔的 H_2SO_4 和 0.0005mol 的 NH_4HF_2 改成 0.0025mol 之外, 其他与制备例 1 相同。

制备例 25

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.0mol, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.7mol, CoSO_4 的量改为 0.2mol 之外, 其他与制备例 18 相同。

制备例 26

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.4mol, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.3mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.1mol 的 VCl_2 和 0.2mol 的 CoSO_4 , 将 Li_2CO_3 的量改变为 0.4825mol, 将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.005mol 的 MgSO_4 , H_4SiO_4 的量改成 0.1mol, 磷酸的量改成 0.9mol 和 NH_4HF_2 的量改成 0.04mol 之外, 其他与制备例 1 相同。

制备例 27

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.4mol, $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.3mol, 在制备掺杂的草酸锰时还加入 0.1mol 的 VCl_2 和 0.2mol 的 CoSO_4 , 将 Li_2CO_3 的量改变为 0.485mol, 将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.005mol 的 MgSO_4 , H_4SiO_4 的量改成 0.08mol, 磷酸的量改成 0.92mol 和 NH_4HF_2 的量改成 0.05mol 之外, 其他与制备例 1 相同。

制备例 28-41

按照与制备例 1 相同的方式制备正极活性材料，但改变制备掺杂的草酸锰时的搅拌转速、温度、在砂磨机中研磨搅拌的时间、烧结温度和烧结时间，具体如下表 1 所示。

表 1 制备例 28-41 中制备掺杂的草酸锰时的搅拌转速、温度、在砂磨机中研磨搅拌的时间、烧结温度和烧结时间

	搅拌转速 (rpm)	搅拌温 度 (°C)	研磨时间 (h)	烧结温度 (°C)	烧结时间 (h)
制备例 28	200	50	12	700	10
制备例 29	300	50	12	700	10
制备例 30	400	50	12	700	10
制备例 31	500	50	12	700	10
制备例 32	600	50	10	700	10
制备例 33	700	50	11	700	10
制备例 34	800	50	12	700	10
制备例 35	600	60	12	700	10
制备例 36	600	70	12	700	10
制备例 37	600	80	12	700	10
制备例 38	600	90	12	600	10
制备例 39	600	100	12	800	10
制备例 40	600	110	12	700	8
制备例 41	600	120	12	700	12

制备例 42-54

按照与制备例 1 相同的方式制备正极活性材料，但改变锂源、锰源、磷源和掺杂元素 A、B、C、D 的源，具体如下表 2 所示。制得的正极活性材料组成与实施例 1 相同，即，均为 $\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$ 。

表 2 制备例 42-54 中锂源、锰源、磷源和掺杂元素 A、B、C、D 的源

	锂源	锰源	磷源	A 源	B 源	C 源	D 源
制 备 例 42	LiOH	MnCO ₃	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
制 备 例 43	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
制 备 例 44	LiOH	Mn ₃ O ₄	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
制 备 例 45	LiOH	Mn(NO ₃) ₂	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
制 备 例 46	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	FeCO ₃	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
制 备 例 47	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	Fe(NO ₃) ₂	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
制 备 例 48	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	Fe ₃ O ₄	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
制 备 例 49	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	FeC ₂ O ₄	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
制 备 例 50	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(NO ₃) ₆	Fe	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
制 备 例 51	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(PO ₄) ₂	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
制 备 例 52	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo(C ₂ O ₄) ₃	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
制 备 例 53	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	MoO ₃	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F
制 备 例 54	LiOH	MnO	NH ₄ H ₂ PO ₄	Mo	FeO	H ₄ SiO ₄	NH ₄ F

制备例 55

镍钴锰酸锂 LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O₂ 作为正极活性材料。

制备例 56

将制备例 1 和制备例 55 的正极活性材料按照质量比 1:1 混合作为正极活性材料。

制备例 57

镍钴锰酸锂 LiNi_{0.33}Co_{0.33}Mn_{0.34}O₂ 作为正极活性材料。

制备例 58

镍钴锰酸锂 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 作为正极活性材料。

制备例 59

镍钴铝酸锂 $\text{LiNi}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{Al}_{0.34}\text{O}_2$ 作为正极活性材料。

制备例 60

镍钴铝酸锂 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Al}_{0.3}\text{O}_2$ 作为正极活性材料。

制备例 61

镍钴铝酸锂 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 作为正极活性材料。

制备例 62

钴酸锂 LiCoO_2 作为正极活性材料。

制备例 63

将制备例 1 和制备例 57 的正极活性材料按照质量比 1:1 混合作为正极活性材料。

制备例 64

将制备例 1 和制备例 58 的正极活性材料按照质量比 1:1 混合作为正极活性材料。

制备例 65

将制备例 1 和制备例 59 的正极活性材料按照质量比 1:1 混合作为正极活性材料。

制备例 66

将制备例 1 和制备例 60 的正极活性材料按照质量比 1:1 混合作为正极活性材料。

制备例 67

将制备例 1 和制备例 61 的正极活性材料按照质量比 1:1 混合作为正极活性材料。

制备例 68

将制备例 1 和制备例 62 的正极活性材料按照质量比 1:1 混合作为正极活性材料。

对比例 1

制备草酸锰:将 1mol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 加至反应釜中,并加入 10L 去离子水和 1mol 二水合草酸(以草酸计)。将反应釜加热至 80°C ,以 600rpm 的转速搅拌 6 小时,反应终止(无气泡产生),得到草酸锰悬浮液。然后过滤悬浮液,将滤饼在 120°C 下烘干,之后进行研磨,得到中值粒径 D_{V50} 为 50-200nm 的草酸锰颗粒。

制备磷酸锰锂:取 1mol 上述草酸锰颗粒、0.5mol 碳酸锂、含有 1mol 磷酸的浓度为 85% 的磷酸水溶液和 0.005mol 蔗糖加入到 20L 去离子水中。将混合物转入砂磨机中充分研磨搅拌 10 小时,得到浆料。将浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒,设定干燥温度为 250°C ,干燥 4 小时,得到颗粒。在氮气(90 体积%)+氢气(10 体积%)保护气氛中,将上述粉料在 700°C 下烧结 10 小时,得到碳包覆的 LiMnPO_4 。

对比例 2

除了在对比例 1 中,将 1mol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 换成 0.85mol 的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 0.15mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,并加入到混料机中充分混合 6 小时之后再加入反应釜之外,其它与对比例 1 相同。

对比例 3

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.9mol, 0.7mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

换成 0.1mol 的 ZnSO_4 ，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.495mol，将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.005mol 的 MgSO_4 ，将磷酸的量改成 1mol，不加入 H_4SiO_4 和 NH_4HF_2 之外，其他与制备例 1 相同。

对比例 4

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.2mol， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.8mol，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.45mol，将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.005mol 的 $\text{Nb}_2(\text{SO}_4)_5$ ，将 0.999mol 的磷酸改成 1mol，0.0005mol 的 NH_4HF_2 改成 0.025mol，不加入 H_4SiO_4 之外，其他与制备例 1 相同。

对比例 5

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.4mol， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.6mol，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.38mol，将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.12mol 的 MgSO_4 之外，其他与制备例 1 相同。

对比例 6

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.8mol，0.7mol 的 $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 换成 1.2mol 的 ZnSO_4 ，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.499mol，将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.001mol 的 MgSO_4 之外，其他与制备例 1 相同。

对比例 7

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.4mol， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.6mol，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.534mol，将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.001mol 的 MgSO_4 ，将磷酸的量改成 0.88mol， H_4SiO_4 的量改成 0.12mol， NH_4HF_2 的量改成 0.025mol 之外，其他与制备例 1 相同。

对比例 8

除了将 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 1.2mol， $\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的量改为 0.8mol，将 Li_2CO_3 的量改变为 0.474mol，将 0.001mol 的 $\text{Mo}(\text{SO}_4)_3$ 换成 0.001mol 的 MgSO_4 ，将磷酸的量改成 0.93mol， H_4SiO_4 的量改成

0.07mol, NH_4HF_2 的量改成 0.06mol 之外, 其他与制备例 1 相同。

将正极活性材料、粘结剂 PVDF 和导电剂超导炭黑(Super-P)按照 97%:1.5%:1.5%的质量比混合, 然后分散于 N-甲基吡咯烷酮溶剂中, 得到固含量为 60% w/w 的正极活性材料的浆料。

正极极片的制备

实施例 1

将制备例 1 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面, 在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 的高温下真空干燥 14h, 辊压机压实, 得到正极极片 P1。

实施例 2

将制备例 55 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面, 在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 的高温下真空干燥 14h, 辊压机压实, 得到正极极片 P2。

实施例 3

将制备例 1 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂布在铝箔的一面上, 将制备例 55 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂布在铝箔的另一面上, 在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 的高温下真空干燥 14h, 辊压机压实, 得到正极极片 P3。

实施例 4

将制备例 56 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面, 其他与实施例 3 相同, 得到正极极片 P4。

实施例 5

将制备例 1 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂布在铝箔的一面上, 将制备例 56 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的

涂布量均匀涂布在铝箔的另一面上，其他与实施例 3 相同，得到正极极片 P5。

实施例 6

将制备例 55 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂布在铝箔的一面上，将制备例 56 正极活性材料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量的浆料均匀涂布在铝箔的另一面上，其他与实施例 3 相同，得到正极极片 P6。

实施例 7

在铝箔的两面均依次涂布制备例 1 正极活性材料的浆料和制备例 55 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，然后，在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 高温真空干燥 14h，辊压机压实，得到正极极片 P7。

实施例 8

在铝箔的两面均依次涂布制备例 55 正极活性材料的浆料和制备例 1 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 7 相同，得到正极极片 P8。

实施例 9

在铝箔的两面均依次涂布制备例 1 正极活性材料的浆料和制备例 56 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 7 相同，得到正极极片 P9。

实施例 10

在铝箔的两面均依次涂布制备例 56 正极活性材料的浆料和制备例 1 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 7 相同，得到正极极片 P10。

实施例 11

在铝箔的两面均依次涂布制备例 55 正极活性材料的浆料和制备例 56 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 7 相同，得到正极极片 P11。

实施例 12

在铝箔的两面均依次涂布制备例 56 正极活性材料的浆料和制备例 55 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 7 相同，得到正极极片 P12。

实施例 13

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 1 正极活性材料的浆料和制备例 55 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 1 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，然后，在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 高温真空干燥 14h，辊压机压实，得到正极极片 P13。

实施例 14

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 1 正极活性材料的浆料和制备例 55 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 55 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正极极片 P14。

实施例 15

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 1 正极活性材料的浆料和制备例 55 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 56 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正极极片 P15。

实施例 16

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 55 正极活性材料的浆料和制备例 1 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 1 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正极极片 P16。

实施例 17

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 55 正极活性材料的浆料和制备例 1 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 55 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正极极片 P17。

实施例 18

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 55 正极活性材料的浆料和制备例 1 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 56 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正极极片 P18。

实施例 19

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 1 正极活性材料的浆料和制备例 56 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 1 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正极极片 P19。

实施例 20

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 1 正极活性材料的浆料和制备例 56 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 55 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正极极片 P20。

实施例 21

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 1 正极活性材料的浆料和制备例 56 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 56 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正极极片 P21。

实施例 22

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 56 正极活性材料的浆料和制备例 1 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 1 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正极极片 P22。

实施例 23

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 56 正极活性材料的浆料和制备例 1 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 55 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正极极片 P23。

实施例 24

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 56 正极活性材料的浆料和制备例 1 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 56 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正极极片 P24。

实施例 25

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 55 正极活性材料的浆料和制备例 56 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 1 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正极极片 P25。

实施例 26

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 55 正极活性材料的浆料和制备例 56 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 55 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正积极片 P26。

实施例 27

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 55 正极活性材料的浆料和制备例 56 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 56 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正积极片 P27。

实施例 28

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 56 正极活性材料的浆料和制备例 55 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 1 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正积极片 P28。

实施例 29

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 56 正极活性材料的浆料和制备例 55 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 55 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正积极片 P29。

实施例 30

在铝箔的 A 面均依次涂布制备例 56 正极活性材料的浆料和制备例 55 正极活性材料的浆料，每层浆料的涂布量均为 $0.010\text{g}/\text{cm}^2$ ，在铝箔的 B 面均匀涂布制备例 56 正极活性材料的浆料，浆料的涂布量为 $0.020\text{g}/\text{cm}^2$ ，其他与实施例 13 相同，得到正积极片 P30。

实施例 31

将制备例 57 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面，在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 的高温下真空干燥 14h，辊压机压实，得到正极极片 P31。

实施例 32

将制备例 58 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面，在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 的高温下真空干燥 14h，辊压机压实，得到正极极片 P32。

实施例 33

将制备例 59 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面，在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 的高温下真空干燥 14h，辊压机压实，得到正极极片 P33。

实施例 34

将制备例 60 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面，在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 的高温下真空干燥 14h，辊压机压实，得到正极极片 P34。

实施例 35

将制备例 61 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面，在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 的高温下真空干燥 14h，辊压机压实，得到正极极片 P35。

实施例 36

将制备例 62 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面，在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 的高温下真空干燥 14h，辊压机压实，得到正极极片 P36。

实施例 37

将制备例 63 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面，在 $100\sim 120^\circ\text{C}$ 的高温下真空干燥 14h，辊压机压实，得到正极极片 P37。

实施例 38

将制备例 64 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面，其他与实施例 37 相同，得到正极极片 P38。

实施例 39

将制备例 65 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面，其他与实施例 37 相同，得到正极极片 P39。

实施例 40

将制备例 66 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面，其他与实施例 37 相同，得到正极极片 P40。

实施例 41

将制备例 67 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面，其他与实施例 37 相同，得到正极极片 P41。

实施例 42

将制备例 68 正极活性材料的浆料以 $0.019\text{g}/\text{cm}^2$ 的涂布量均匀涂在集流体铝箔的两面，其他与实施例 37 相同，得到正极极片 P42。

以上各正极极片的参数见表 3。

表 3 正极极片参数

正极极片	铝箔 A 面的 正极膜层层数	铝箔 A 面的正 极活性材料	铝箔 B 面 的正极膜 层层数	铝箔 B 面的正 极活性材料	正极极片的 厚度 (mm)	正极极片的 密度 (g/cm^3)	正极活性材料中 第一正极活性材 料的质量含量#	正极活性材料中 第二正极活性材 料的质量含量#
正极极片	1	制备例 1	1	制备例 1	0.168	2.50	100%	NA

P1								
正积极片 P2	1	制备例 55	1	制备例 55	0.138	3.10	NA	100%
正积极片 P3	1	制备例 1	1	制备例 55	0.169	2.50	50%	50%
正积极片 P4	1	制备例 56	1	制备例 56	0.151	2.80	50%	50%
正积极片 P5	1	制备例 1	1	制备例 56	0.168	2.50	75%	25%
正积极片 P6	1	制备例 55	1	制备例 56	0.145	2.95	25%	75%
正积极片 P7	2	第 1 层*：制备例 1	2	第 1 层：制备例 1	0.169	2.50	50%	50%
		第 2 层*：制备例 55		第 2 层：制备例 55				
正积极片 P8	2	第 1 层：制备例 55	2	第 1 层：制备例 55	0.169	2.50	50%	50%
		第 2 层：制备例 1		第 2 层：制备例 1				
正积极片 P9	2	第 1 层：制备例 1	2	第 1 层：制备例 1	0.168	2.50	75%	25%
		第 2 层：制备例 56		第 2 层：制备例 56				
正积极片 P10	2	第 1 层：制备例 56	2	第 1 层：制备例 56	0.161	2.65	75%	25%
		第 2 层：制备例 1		第 2 层：制备例 1				
正积极片 P11	2	第 1 层：制备例 55	2	第 1 层：制备例 55	0.145	2.95	25%	75%
		第 2 层：制备例 56		第 2 层：制备例 56				
正积极片 P12	2	第 1 层：制备例 56	2	第 1 层：制备例 56	0.145	2.95	25%	75%
		第 2 层：制备例 55		第 2 层：制备例 55				
正积极片 P13	2	第 1 层：制备例 1	1	制备例 1	0.168	2.50	75%	25%
		第 2 层：制备例 55						
正积极片 P14	2	第 1 层：制备例 1	1	制备例 55	0.168	2.50	25%	75%
		第 2 层：制备例 55						

正积极片 P15	2	第 1 层：制备例 1	1	制备例 56	0.169	2.50	50%	50%
		第 2 层：制备例 55						
正积极片 P16	2	第 1 层：制备例 55	1	制备例 1	0.168	2.50	75%	25%
		第 2 层：制备例 1						
正积极片 P17	2	第 1 层：制备例 55	1	制备例 55	0.145	2.95	25%	75%
		第 2 层：制备例 1						
正积极片 P18	2	第 1 层：制备例 55	1	制备例 56	0.151	2.80	50%	50%
		第 2 层：制备例 1						
正积极片 P19	2	第 1 层：制备例 1	1	制备例 1	0.168	2.50	87.5%	12.5%
		第 2 层：制备例 56						
正积极片 P20	2	第 1 层：制备例 1	1	制备例 55	0.169	2.50	37.5%	62.5%
		第 2 层：制备例 56						
正积极片 P21	2	第 1 层：制备例 1	1	制备例 56	0.168	2.50	62.5%	37.5%
		第 2 层：制备例 56						
正积极片 P22	2	第 1 层：制备例 56	1	制备例 1	0.168	2.50	87.5%	12.5%
		第 2 层：制备例 1						
正积极片 P23	2	第 1 层：制备例 56	1	制备例 55	0.148	2.88	37.5%	62.5%
		第 2 层：制备例 1						
正积极片 P24	2	第 1 层：制备例 56	1	制备例 56	0.155	2.73	62.5%	37.5%
		第 2 层：制备例 1						
正积极片 P25	2	第 1 层：制备例 55	1	制备例 1	0.168	2.50	62.5%	37.5%
		第 2 层：制备例						

		56						
正积极片 P26	2	第 1 层：制备例 55	1	制备例 55	0.142	3.03	12.5%	87.5%
		第 2 层：制备例 56						
正积极片 P27	2	第 1 层：制备例 55	1	制备例 56	0.148	2.88	37.5%	62.5%
		第 2 层：制备例 56						
正积极片 P28	2	第 1 层：制备例 56	1	制备例 1	0.168	2.50	62.5%	37.5%
		第 2 层：制备例 55						
正积极片 P29	2	第 1 层：制备例 56	1	制备例 55	0.142	3.03	12.5%	87.5%
		第 2 层：制备例 55						
正积极片 P30	2	第 1 层：制备例 56	1	制备例 56	0.148	2.88	37.5%	62.5%
		第 2 层：制备例 55						
正积极片 P31	1	制备例 57	1	制备例 57	0.138	3.1	NA	100%
正积极片 P32	1	制备例 58	1	制备例 58	0.138	3.1	NA	100%
正积极片 P33	1	制备例 59	1	制备例 59	0.138	3.1	NA	100%
正积极片 P34	1	制备例 60	1	制备例 60	0.138	3.1	NA	100%
正积极片 P35	1	制备例 61	1	制备例 61	0.138	3.1	NA	100%
正积极片 P36	1	制备例 62	1	制备例 62	0.138	3.1	NA	100%
正积极片 P37	1	制备例 63	1	制备例 63	0.151	2.8	50%	50%
正积极片 P38	1	制备例 64	1	制备例 64	0.151	2.8	50%	50%
正积极片 P39	1	制备例 65	1	制备例 65	0.151	2.8	50%	50%
正积极片 P40	1	制备例 66	1	制备例 66	0.151	2.8	50%	50%
正积极片 P41	1	制备例 67	1	制备例 67	0.151	2.8	50%	50%

正极极片 P42	1	制备例 68	1	制备例 68	0.151	2.8	50%	50%
-------------	---	--------	---	--------	-------	-----	-----	-----

“*”：第 1 层指与铝箔表面接触的一层，第 2 层指设置在第 1 层上的一层。

“#”：第一正极活性材料指制备例 1 制得的正极活性材料，第二正极活性材料指制备例 55、制备例 57、制备例 58、制备例 59、制备例 60、制备例 61 或制备例 62 的正极活性材料。

负极极片的制备

将负极活性材料人造石墨、导电剂超导炭黑(Super-P)、粘结剂丁苯橡胶 (SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC-Na) 按照质量比为 95%：1.5%：1.8%：1.7%溶于去离子水中，充分搅拌混合均匀后，得到粘度 3000mPa.s、固含 52%的负极浆料；将负极浆料涂覆在 6 μ m 的负极集流体铜箔上，之后在 100℃烘烤 4 小时以烘干，辊压，得到压实密度为 1.75g/cm³ 的负极极片。

隔离膜

采用聚丙烯膜。

电解液的制备

将碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯和 1,2-丙二醇碳酸酯按体积比 1:1:1 混合，然后将 LiPF₆ 均匀溶解在上述溶液中，得到电解液。该电解液中，LiPF₆ 的浓度为 1 mol/L。

全电池的制备

采用上述的正极极片，按照负极极片、隔膜、正极极片的顺序，采用卷绕法形成裸电芯，分别冲切出铝极耳和铜极耳，得到裸电芯；通过转接片将两个裸电芯铜与铜极耳，铝与铝极耳一起焊接到电池顶盖上，对裸电芯进行包裹绝缘后，将裸电芯装入铝壳中，将顶盖与铝壳焊接形成干电芯，对于电芯进行烘烤除水后注入电解液，对电池进行化成和老化，相应地得到全电池。其中，正极极片 P1、P2、P3、P8、P10、P11、P12、P17、P18、P23、P24、P26、P27 所制的电池

结构如图 7-19 所示。

扣式电池的制备

将上述的正极极片与负极、电解液一起在扣电箱中组装成扣式电池（下文也称“扣电”）。

I. 正极活性材料的性质测试

1. 正极活性材料化学式的测定

采用球差电镜仪（ACSTEM）对正极活性材料内部微观结构和表面结构进行高空间分辨率表征，结合三维重构技术得到正极活性材料的化学式。

2. 晶格变化率测量方法

在 25℃ 恒温环境下，将正极活性材料样品置于 XRD（型号为 Bruker D8 Discover）中，采用 1°/min 对样品进行测试，并对测试数据进行整理分析，参照标准 PDF 卡片，计算出此时的晶格常数 a_0 、 b_0 、 c_0 和 v_0 （ a_0 、 b_0 和 c_0 表示晶胞各个方面的长度大小， v_0 表示晶胞体积，可通过 XRD 精修结果直接获取）。

将正极活性材料样品按照制备正极极片 P1 的方法制成正极极片，然后按照上述“扣式电池的制备”制备成扣电，并对上述扣电以 0.05C 小倍率进行充电，直至电流减小至 0.01C。然后将扣电中的正极极片取出，并置于 DMC 中浸泡 8 小时。然后烘干，刮粉，并筛选出其中粒径小于 500nm 的颗粒。取样并按照与上述测试新鲜样品同样的方式计算出其晶格常数 v_1 ，将 $(v_0 - v_1)/v_0 \times 100\%$ 作为其完全脱嵌锂前后的晶格变化率示于表中。

3. Li/Mn 反位缺陷浓度测量方法

将“晶格变化率测量方法”中测试的 XRD 结果与标准晶体的 PDF（Powder Diffraction File）卡片对比，得出 Li/Mn 反位缺陷浓度。具体而言，将“晶格变化率测量方法”中测试的 XRD 结果导入通用结构

分析系统（GSAS）软件中，自动获得精修结果，其中包含了不同原子的占位情况，通过读取精修结果获得 Li/Mn 反位缺陷浓度。

4. 表面氧价态测量方法

取 5g 正极活性材料样品按照上述制备正极极片 P1 的方法制成正极极片，然后按照上述“扣式电池的制备”制备成扣电。对扣电采用 0.05C 小倍率进行充电，直至电流减小至 0.01C。然后将扣电中的正极极片取出，并置于 DMC 中浸泡 8 小时。然后烘干，刮粉，并筛选出其中粒径小于 500nm 的颗粒。将所得颗粒用电子能量损失谱（EELS，所用仪器型号为 Talos F200S）进行测量，获取能量损失近边结构（ELNES），其反映元素的态密度和能级分布情况。根据态密度和能级分布，通过对价带态密度数据进行积分，算出占据的电子数，从而推算出充电后的表面氧的价态。

5. 压实密度测量方法

取 5g 正极活性材料的粉末放于压实专用模具（美国 CARVER 模具，型号 13mm）中，然后将模具放在压实密度仪器上。施加 3T 的压力，在设备上读出压力下粉末的厚度（卸压后的厚度），通过 $\rho=m/v$ ，计算出压实密度。

6. 循环后 Mn（以及 Mn 位掺杂的 Fe）溶出量测量方法

将正极活性材料样品按照上述制备正极极片 P1 的方法制成正极极片，然后按照上述“全电池的制备”制备成全电池。

采用将 45℃ 下循环至容量衰减至 80% 后的全电池采用 0.1C 倍率进行放电至截止电压 2.0V。然后将电池拆开，取出负极极片，在负极极片上随机取 30 个单位面积（1540.25mm²）的圆片，用 Agilent ICP-OES730 测试电感耦合等离子体发射光谱（ICP）。根据 ICP 结果计算其中 Fe（如果正极活性材料的 Mn 位掺杂有 Fe 的话）和 Mn 的量，从而计算循环后 Mn（以及 Mn 位掺杂的 Fe）的溶出量。测试标准依据 EPA-6010D-2014。

7. 扣式电池初始克容量测量方法

在 2.5~4.3V 下，将扣式电池按照 0.1C 充电至 4.3V，然后在 4.3V 下恒压充电至电流小于等于 0.05mA，静置 5min，然后按照 0.1C 放电至 2.0V，此时的放电容量为初始克容量，记为 D0。

8. 3C 充电恒流比测量方法

在 25℃ 恒温环境下，将新鲜全电池静置 5min，按照 1/3C 放电至 2.5V。静置 5min，按照 1/3C 充电至 4.3V，然后在 4.3V 下恒压充电至电流小于等于 0.05mA。静置 5min，记录此时的充电容量为 C0。按照 1/3C 放电至 2.5V，静置 5min，再按照 3C 充电至 4.3V，静置 5min，记录此时的充电容量为 C1。3C 充电恒流比即为 $C1/C0 \times 100\%$ 。

3C 充电恒流比越高，说明电池的倍率性能越好。

9. 全电池 45℃ 循环性能测试

在 45℃ 的恒温环境下，在 2.5~4.3V 下，将全电池按照 1C 充电至 4.3V，然后在 4.3V 下恒压充电至电流小于等于 0.05mA。静置 5min，然后按照 1C 放电至 2.5V，记录此时的放电容量为 D0。重复前述充放电循环，直至放电容量降低到 D0 的 80%。记录此时电池经过的循环圈数。

10. 全电池 60℃ 胀气测试

在 60℃ 下，存储 100% 充电状态（SOC）的全电池。在存储前后及过程中测量电芯的开路电压（OCV）和交流内阻（IMP）以监控 SOC，并测量电芯的体积。其中在每存储 48 h 后取出全电池，静置 1h 后测试开路电压（OCV）、内阻（IMP），并在冷却至室温后用排水法测量电芯体积。排水法即先用表盘数据自动进行单位转换的天平单独测量电芯的重力 F_1 ，然后将电芯完全置于去离子水（密度已知为 1g/cm^3 ）中，测量此时的电芯的重力 F_2 ，电芯受到的浮力 $F_{\text{浮}}$ 即为 $F_1 - F_2$ ，然后根据阿基米德原理 $F_{\text{浮}} = \rho \times g \times V_{\text{排}}$ ，计算得到电芯体积 $V = (F_1 - F_2)$

$/(ρ \times g)$ 。

由 OCV、IMP 测试结果来看，本实验过程中直至存储结束，实施例的电池始终保持 99% 以上的 SOC。

存储 30 天后，测量电芯体积，并计算相对于存储前的电芯体积，存储后的电芯体积增加的百分比。

另外，测量电芯残余容量。在 2.5~4.3V 下，将全电池按照 1C 充电至 4.3V，然后在 4.3V 下恒压充电至电流小于等于 0.05mA。静置 5min，记录此时的充电容量为电芯残余容量。

表 4 中示出制备例 1-11 和对比例 1-8 的正极活性材料组成。表 5 中示出制备例 1-11 和对比例 1-8 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据。表 6 示出制备例 12-27 的正极活性材料组成。表 7 中示出制备例 12-27 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据。表 8 中示出制备例 28-41 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据。表 9 中示出制备例 42-54 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得性能数据。

表 4 制备例 1-11 及对比例 1-8 正极活性材料的化学式

	化学式
制备例 1	$\text{Li}_{0.994}\text{Mo}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$
制备例 2	$\text{Li}_{0.977}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.34}\text{Ti}_{0.01}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$
制备例 3	$\text{Li}_{0.992}\text{W}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$
制备例 4	$\text{Li}_{0.997}\text{Al}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.35}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{Cl}_{0.001}$
制备例 5	$\text{Li}_{0.993}\text{Nb}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.345}\text{V}_{0.005}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$
制备例 6	$\text{Li}_{0.993}\text{Nb}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.34}\text{V}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$
制备例 7	$\text{Li}_{0.993}\text{Nb}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.34}\text{V}_{0.005}\text{Co}_{0.005}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$
制备例 8	$\text{Li}_{0.993}\text{Nb}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.34}\text{V}_{0.005}\text{Ni}_{0.005}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$
制备例 9	$\text{Li}_{0.991}\text{Nb}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.349}\text{Ti}_{0.001}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{Cl}_{0.001}$
制备例 10	$\text{Li}_{0.995}\text{Nb}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.34}\text{V}_{0.005}\text{Mg}_{0.005}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{Br}_{0.001}$

制备例 11	$\text{Li}_{0.998}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.345}\text{V}_{0.005}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{Br}_{0.001}$
对比例 1	LiMnPO_4
对比例 2	$\text{LiMn}_{0.85}\text{Fe}_{0.15}\text{PO}_4$
对比例 3	$\text{Li}_{0.990}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}\text{PO}_4$
对比例 4	$\text{Li}_{0.90}\text{Nb}_{0.01}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_{3.95}\text{F}_{0.05}$
对比例 5	$\text{Li}_{0.76}\text{Mg}_{0.12}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$
对比例 6	$\text{Li}_{0.998}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.4}\text{Zn}_{0.6}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$
对比例 7	$\text{Li}_{1.068}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{P}_{0.88}\text{Si}_{0.12}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$
对比例 8	$\text{Li}_{0.948}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{P}_{0.93}\text{Si}_{0.07}\text{O}_{3.88}\text{F}_{0.12}$

表 5 制备例 1-11 和对比例 1-8 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据

	晶格 变化 率(%)	Li/Mn 反位缺 陷浓度 (%)	表面 氧价 态	压实密度 (g/cm ³)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	扣电初始 克容量 (mAh/g)	3C 充 电恒 流比 (%)	45 °C 容 量保持 率 80% 循环圈 数	60 °C 存储 电芯 膨胀 率(%)
对比例 1	11.4	5.2	-1.55	1.7	2060	125.6	50.1	121	48.6
对比例 2	10.6	4.3	-1.51	1.87	1510	126.4	50.4	129	37.3
对比例 3	10.8	3.6	-1.64	1.88	1028	134.7	51.7	134	31.9
对比例 4	9.7	2.4	-1.71	1.93	980	141.3	62.3	148	30.8
对比例 5	5.6	1.8	-1.81	1.98	873	110.8	50.2	387	21.4
对比例 6	3.7	1.5	-1.80	2.01	574	74.3	65.8	469	15.8

对 比 例 7	7.8	1.5	-1.75	2.05	447	139.4	64.3	396	18.3
对 比 例 8	8.4	1.4	-1.79	2.16	263	141.7	63.9	407	22.7
制 备 例 1	6.3	1.2	-1.82	2.21	192	156.2	68.1	552	8.4
制 备 例 2	6.8	1.1	-1.85	2.25	161	153.4	75.1	583	7.5
制 备 例 3	6.4	0.9	-1.86	2.31	144	154.6	76.7	646	8.6
制 备 例 4	5.5	0.9	-1.89	2.38	125	153.6	78.4	638	8.3
制 备 例 5	5.3	0.7	-1.98	2.45	102	153.8	84.5	769	7.8
制 备 例 6	2.4	0.7	-1.95	2.47	88	157.5	92.5	747	6.4
制 备 例 7	2.2	0.6	-1.96	2.49	85	158.5	94.8	858	6.3
制 备 例 8	3.4	0.5	-1.98	2.51	79	157.6	93.8	726	6.2
制 备 例 9	3.8	0.5	-1.96	2.45	86	146.8	90.3	686	6.8
制 备 例 10	4.0	0.6	-1.97	2.46	103	155.7	91.2	638	6.5
制 备 例 11	3.6	0.7	-1.95	2.46	112	155.8	92.6	587	6.4

表 6 制备例 12-27 正极活性材料的化学式及元素比

	化学式	(1-y):y	a: x
--	-----	---------	------

制备例 12	$\text{Li}_{0.997}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.68}\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{0.02}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	2.26	997
制备例 13	$\text{Li}_{0.997}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.58}\text{Fe}_{0.4}\text{V}_{0.02}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1.45	997
制备例 14	$\text{Li}_{0.997}\text{Mg}_{0.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.3}\text{V}_{0.05}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	2.17	997
制备例 15	$\text{Li}_{0.988}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.05}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1.71	197.6
制备例 16	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.05}\text{P}_{0.995}\text{S}_{0.005}\text{O}_{3.999}\text{F}_{0.001}$	1.71	196.8
制备例 17	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.05}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	1.71	196.8
制备例 18	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.05}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	2.60	196.8
制备例 19	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.20}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	3.25	196.8
制备例 20	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.05}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.15}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	15.0	196.8
制备例 21	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.05}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	2.60	196.8
制备例 22	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.10}\text{V}_{0.05}\text{Ni}_{0.10}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	7.50	196.8
制备例 23	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.15}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	4.67	196.8
制备例 24	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.6}\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	2.40	196.8
制备例 25	$\text{Li}_{0.984}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.35}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_{3.995}\text{F}_{0.005}$	1.43	196.8
制备例 26	$\text{Li}_{1.01}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.15}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{P}_{0.9}\text{Si}_{0.1}\text{O}_{3.92}\text{F}_{0.08}$	4.67	202
制备例 27	$\text{Li}_{0.97}\text{Mg}_{0.005}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.15}\text{V}_{0.05}\text{Co}_{0.10}\text{P}_{0.92}\text{Si}_{0.08}\text{O}_{3.9}\text{F}_{0.1}$	4.67	194

表 7 制备例 12-27 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据

	晶格 变化 率 (%)	Li/Mn 反位缺 陷浓度 (%)	表 面 氧 价 态	压 实 密 度 (g/cm ³)	循 环 后 Mn 和 Fe 溶 出 量 (ppm)	扣 电 初 始 克 容 量 (mAh/g)	3C 充 电 恒 流 比 (%)	45 °C 容 量 保 持 率 80% 循 环 圈 数	60 °C 存 储 电 芯 膨 胀 率(%)
制 备 例 12	7.4	0.5	-1.96	2.45	92	153.3	97.2	948	6.7
制 备 例 13	7.6	0.4	-1.98	2.48	83	157.1	85.1	953	7.8
制 备 例 14	7.8	0.6	-1.95	2.47	87	155.4	85.2	1067	6.9
制 备 例 15	6.4	0.5	-1.97	2.49	86	156.4	82.1	938	7.5
制 备 例 16	5.4	0.7	-1.94	2.44	86	156.1	87.3	927	8.4

制 备 例 17	4.2	0.6	-1.98	2.42	88	156.5	92.1	919	7.5
制 备 例 18	2.5	0.4	-1.96	2.46	84	157.4	94.0	1057	6.4
制 备 例 19	2.4	0.4	-1.97	2.47	84	156.8	94.4	1064	6.7
制 备 例 20	2.6	0.4	-1.95	2.45	86	154.8	93.7	975	7.3
制 备 例 21	3.3	0.5	-1.93	2.46	82	155.7	91.5	989	6.3
制 备 例 22	3.1	0.5	-1.95	2.46	75	157.3	91.6	964	6.3
制 备 例 23	2.8	0.6	-1.96	2.44	67	151.8	84.4	864	5.9
制 备 例 24	2.5	0.5	-1.97	2.45	65	152.3	90.2	976	5.6
制 备 例 25	2.2	0.4	-1.98	2.46	58	153.3	92.2	986	5.2
制 备 例 26	3.4	0.6	-1.95	2.25	45	147.3	92.5	978	9.3
制 备 例 27	2.7	0.5	-1.98	2.28	42	145.8	91.8	937	10.5

表 8 制备例 28-41 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据

	晶格 变化 率 (%)	Li/M n 反 位缺 陷浓 度	表 面 氧 价 态	压 实 密 度 (g/cm ³)	循 环 后 Mn 和 Fe 溶 出 量 (ppm)	扣 电 初 始 克 容 量 (mAh/g)	3C 充 电 恒 流 比 (%)	45 °C 容 量 保 持 率 80% 循 环 圈 数	60 °C 存 储 电 芯 膨 胀 率(%)
制 备 例 28	7.8	5.6	-1.59	1.89	341	138.1	53.1	594	24.1
制 备 例 29	7.4	4.8	-1.62	1.94	279	140.3	55.6	628	22.4
制 备 例 30	7.2	4.5	-1.66	1.98	248	141.5	56.8	689	21.6
制 备 例 31	7.1	4.1	-1.68	2.01	216	142.3	57.5	721	18.7
制 备 例 32	6.8	3.8	-1.71	2.04	184	143.8	59.3	749	15.6
制 备 例 33	6.7	3.4	-1.75	2.06	176	144.2	61.4	756	11.3

制 备 例 34	6.6	3.1	-1.76	2.08	139	148.2	62.6	787	10.8
制 备 例 35	6.4	2.7	-1.76	2.13	126	149.8	63.8	816	9.6
制 备 例 36	6.4	1.9	-1.77	2.15	103	152.3	65.4	937	8.9
制 备 例 37	6.4	1.4	-1.84	2.27	89	157.2	69.1	982	8.2
制 备 例 38	6.5	1.8	-1.78	2.16	113	153.9	66.3	921	9.1
制 备 例 39	6.8	2.7	-1.76	2.12	134	152.1	64.5	998	9.8
制 备 例 40	7.1	3.4	-1.74	2.08	161	150.2	63.4	926	10.5
制 备 例 41	7.8	4.5	-1.70	2.03	189	148.1	61.3	837	11.8

表 9 制备例 42-54 的正极活性材料或扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据

	晶格 变化 率(%)	Li/Mn 反位 缺陷 浓度	表面 氧价 态	压实密 度 (g/cm ³)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	扣电初 始克容 量 (mAh/g)	3C 充 电恒 流比 (%)	45℃容 量保持 率 80% 循环圈 数	60℃存 储电芯 膨胀率 (%)
制 备 例 42	6.5	2.8	-1.80	2.19	95	155.7	67.3	519	10.3
制 备 例 43	6.7	2.6	-1.81	2.18	88	156.1	67.6	525	9.8
制 备 例 44	6.8	2.7	-1.83	2.20	91	155.5	67.5	522	10.1
制 备 例 45	6.7	2.6	-1.82	2.17	85	155.9	67.4	517	9.5
制 备 例 46	6.4	2.5	-1.83	2.18	134	150.9	61.4	501	11.6
制 备 例 47	6.1	2.1	-1.81	2.21	114	152.8	63.7	518	10.8
制 备 例 48	6.6	1.8	-1.79	2.23	105	154.3	65.4	538	9.2
制 备 例 49	6.4	1.4	-1.85	2.22	95	156.6	68.4	572	8.7
制 备 例 50	7.5	3.4	-1.75	2.08	115	149.5	58.3	426	9.6

制备例 51	6.5	1.5	-1.83	2.21	95	155.8	67.5	531	8.8
制备例 52	6.8	1.7	-1.81	2.23	101	154.6	66.9	518	7.4
制备例 53	6.6	1.6	-1.82	2.24	118	155.3	67.2	508	7.9
制备例 54	8.7	2.4	-1.79	2.17	129	152.3	65.4	483	11.2

由上述表 5、7、8、9 可见，本申请制备例的各正极活性材料均在循环性能、高温稳定性、克容量和压实密度中的一个甚至全部方面实现了对比比例更优的效果。

由制备例 18-20、23-25 之间相比，可以看出，在其他元素相同的情况下，(1-y):y 在 1 至 4 范围内，能够进一步提升二次电池的能量密度和循环性能。

II. 电池测试

采用正极极片 P1-P42 制备的二次电池进行如下测试：

(1)按照国标 GB 38031-2020“电动汽车用动力蓄电池安全要求”中的方法测定二次电池的能量密度和炉温实验结果；

(2)针刺测试：将二次电池充满至 100%SOC，用 $\Phi 8\text{mm}$ 钢针以 25mm/2 的速度刺穿电芯，观察 1h，如未发生起火，则通过测试；

(3)按照国标 GBT31486-2015“电动汽车用动力蓄电池电性能要求及试验方法”测定二次电池的室温 1C 充电容量保持率以及低温放电容量保持率，以获取电池的动力学数据；

(4)按照国标 GBT31484-2015“电动汽车用动力蓄电池循环寿命要求及试验方法”测定二次电池的循环寿命数据；

上述结果见表 10

表 10 电池测试的结果

电芯所用 正极极片	能量密度 (Wh/L)		能量密度 (Wh/kg)		炉温实 验	针刺实 验	室温 1C 充电容 量保持率 (Vs 0.33C)	循环寿 命, Cycles (80%SOH, 25℃)	-20℃, 0.33C 放电 容量保持率
正极极片 P1	431.4	BASE	191.3	BASE	PASS	PASS	84%	3000	70%
正极极片 P2	567.7	↑ 32%	228.5	↑ 19%	起火	起火	100%	2000	80%
正极极片 P3	476.7	↑ 10%	209.8	↑ 10%	PASS	PASS	92%	2540	71%
正极极片 P4	508.6	↑ 18%	212.8	↑ 11%	PASS	PASS	92%	2570	71%
正极极片 P5	454.4	↑ 5%	200.6	↑ 5%	PASS	PASS	87%	2820	73%
正极极片 P6	526.7	↑ 22%	215.8	↑ 13%	PASS	PASS	97%	2360	79%
正极极片 P7	476.7	↑ 10%	209.8	↑ 10%	PASS	PASS	91%	2590	75%
正极极片 P8	476.7	↑ 10%	209.8	↑ 10%	PASS	PASS	91%	2470	73%
正极极片 P9	454.4	↑ 5%	200.6	↑ 5%	PASS	PASS	88%	2970	72%
正极极片 P10	467.4	↑ 8%	201.3	↑ 5%	PASS	PASS	88%	2580	72%
正极极片	526.7	↑ 22%	215.8	↑ 13%	PASS	PASS	95%	2070	79%

[illegible]

[illegible]

P37													
正极极片 P38	508.6	↑18%	212.8	↑11%	PASS	PASS	93%	2320				73%	
正极极片 P39	508.6	↑18%	212.8	↑11%	PASS	PASS	92%	2240				73%	
正极极片 P40	508.6	↑18%	212.8	↑11%	PASS	PASS	93%	2210				77%	
正极极片 P41	508.6	↑18%	212.8	↑11%	PASS	PASS	91%	1900				76%	
正极极片 P42	508.6	↑18%	212.8	↑11%	PASS	PASS	91%	2120				75%	

根据上述结果可知：

与采用正极极片 P1 的二次电池相比，采用正极极片 P3-P30、P37-P42 的二次电池的能量密度更高、室温充电容量保持率和低温放电容量保持率更高，并且顺利通过炉温实验和针刺测试；相较于采用正极极片 P3-P30 的二次电池，采用正极极片 P2 的二次电池没能通过炉温实验和针刺测试，测试过程中发生起火，并且，采用正极极片 P3-25 和正极极片 P27-P30 的二次电池比采用正极极片 P2 的二次电池的循环寿命更长；相较于采用正极极片 P37-P42 的二次电池，采用正极极片 P31-P36 的二次电池没能通过炉温实验和针刺测试，测试过程中发生起火；正极极片 P37-P42 包含第一正极活性材料和第二正极活性材料，正极极片 P31-P36 包含等量的与之对应的第二正极活性材料，可知，采用包含第一正极活性材料和第二正极活性材料的正极极片的二次电池比采用单一包含第二正极活性材料的正极极片的二次电池的循环寿命更长。

以上说明，本申请正极极片所制二次电池的能量密度更高，电芯倍率性能更高，动力学性能和低温性能更

好，循环寿命更长，同时安全性更高。

需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

权 利 要 求 书

1. 一种正极极片，包括正极集流体和设置在所述正极集流体的至少一个表面上的正极膜层；所述正极膜层为单层结构或多层结构；当所述正极膜层为单层结构时，至少一个所述正极膜层同时包含化学式为 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 的第一正极活性材料和第二正极活性材料；和/或，当所述正极膜层为多层结构时，至少一个所述正极膜层的至少一层中同时包含化学式为 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 的第一正极活性材料和第二正极活性材料；

其中，

所述 A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素；

所述 R 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素；

所述 C 包括选自 B、S、Si 和 N 中的一种或多种元素；

所述 D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素；

所述 a 选自 0.9 至 1.1 的范围，所述 x 选自 0.001 至 0.1 的范围，所述 y 选自 0.001 至 0.5 的范围，所述 z 选自 0.001 至 0.1 的范围，所述 n 选自 0.001 至 0.1 的范围；

所述第二正极活性材料选自 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 中的一种或多种；其中，b 独立地选自 0.3-0.9（可选为 0.33-0.8），b 与 c 之和独立地选自 0.3-0.9（可选为 0.66-0.9）。

2. 一种正极极片，包括正极集流体和设置在所述正极集流体的至少一个表面上的正极膜层；至少一个所述正极膜层为多层结构，任一具有多层结构的正极膜层在不同层中分别包含化学式为 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 的第一正极活性材料和第二正极活性材料；

其中，

所述 A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素，

所述 R 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，

所述 C 包括选自 B、S、Si 和 N 中的一种或多种元素，

所述 D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素，

所述 a 选自 0.9 至 1.1 的范围，所述 x 选自 0.001 至 0.1 的范围，所述 y 选自 0.001 至 0.5 的范围，所述 z 选自 0.001 至 0.1 的范围，所述 n 选自 0.001 至 0.1 的范围；

所述第二正极活性材料选自 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 中的一种或多种；其中，b 独立地选自 0.3-0.9（可选为 0.33-0.8），b 与 c 之和独立地选自 0.3-0.9（可选为 0.66-0.9）；

可选地，任一具有多层结构的所述正极膜层在相邻层中分别包含所述第一正极活性材料和所述第二正极活性材料。

3. 一种正极极片，包括正极集流体和分别设置在所述正极集流体的两个表面上的正极膜层 A 和正极膜层 B；所述正极膜层 A 和所述正极膜层 B 独立地为单层结构或多层结构；所述正极膜层 A 的至少一层中包含化学式为 $\text{Li}_a\text{A}_x\text{Mn}_{1-y}\text{R}_y\text{P}_{1-z}\text{C}_z\text{O}_{4-n}\text{D}_n$ 的第一正极活性材料，同时，所述正极膜层 B 的至少一层中包含第二正极活性材料；

其中，

所述 A 包括选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Nb、Mo 和 W 中的一种或多种元素，

所述 R 包括选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，

所述 C 包括选自 B、S、Si 和 N 中的一种或多种元素，

所述 D 包括选自 S、F、Cl 和 Br 中的一种或多种元素，

所述 a 选自 0.9 至 1.1 的范围，所述 x 选自 0.001 至 0.1 的范围，所述 y 选自 0.001 至 0.5 的范围，所述 z 选自 0.001 至 0.1 的范围，所

述 n 选自 0.001 至 0.1 的范围；

所述第二正极活性材料选自 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 和 LiCoO_2 中的一种或多种；其中， b 独立地选自 0.3-0.9（可选为 0.33-0.8）， b 与 c 之和独立地选自 0.3-0.9（可选为 0.66-0.9）。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的正极极片，其中，所述第一活性材料与所述第二活性材料的质量比为 1:7-7:1，可选为 1:4-4:1。

5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的正极极片，其中，所述第一正极活性材料中，

R 选自 Ti、V、Zr、Fe、Ni、Mg、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的至少两种元素；

可选地，

所述 A 为选自 Mg 和 Nb 中的任一种元素，和/或，

所述 R 为选自 Fe、Ti、V、Co 和 Mg 中的至少两种元素，可选地为 Fe 与选自 Ti、V、Co 和 Mg 中的一种以上元素，和/或，

所述 C 为 S，和/或，

所述 D 为 F。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的正极极片，其中，所述第一正极活性材料中，所述 x 选自 0.001-0.005 的范围；和/或，所述 y 选自 0.01 至 0.5 的范围，可选地选自 0.25 至 0.5 的范围；和/或，所述 z 选自 0.001 至 0.005 的范围；和/或，所述 n 选自 0.001 至 0.005 的范围；和/或， $(1-y)$ 与 y 的比值选自 1-4，可选为选自 1.5-3；和/或， a 与 x 的比值选自 9-1100，可选为选自 190-998。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的正极极片，其中，所述第一正极活性材料的晶格变化率为 8% 以下，可选地为 4% 以下。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的正极极片，其中，所述第一正极活性材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度为 2% 以下，可选地为 0.5% 以下。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的正极极片，其中，所述第一正极活性材料的表面氧价态为 -1.82 以下，可选地为 -1.89~ -1.98。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的正极极片，其中，所述第一正极活性材料在 3T 下的压实密度为 2.0g/cm^3 以上，可选地为 2.2g/cm^3 以上。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的正极极片，其中，所述第一正极活性材料的表面还包覆有碳。

12. 根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的正极极片，其中，所述第一正极活性材料中，

$\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Mn}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 中的 b 、 $(1-b-c)$ 和 c 的比值为 5:2:3 或 3:1:1 或 8:1:1；和/或，

$\text{LiNi}_b\text{Co}_c\text{Al}_{(1-b-c)}\text{O}_2$ 中的 b 、 c 和 $(1-b-c)$ 的比值为 5:2:3 或 3:1:1 或 8:1:1。

13. 根据权利要求 1 至 12 中任一项所述的正极极片，其中，所述第一正极活性材料和所述第二正极活性材料的质量之和占所述正极极片的质量的 88%-98.7%。

14. 一种二次电池，包括权利要求 1 至 13 中任一项所述的正极极片。

15. 一种电池模块，包括权利要求 14 所述的二次电池。

16. 一种电池包，包括权利要求 15 所述的电池模块。

17. 一种用电装置，包括选自权利要求 14 所述的二次电池、权利要求 15 所述的电池模块和权利要求 16 所述的电池包中的至少一种。

5

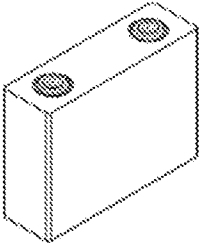


图 1

5

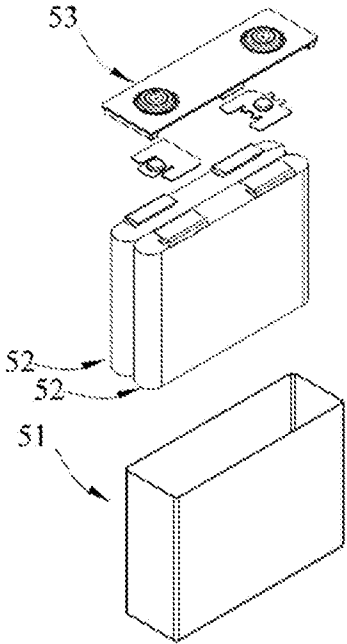


图 2

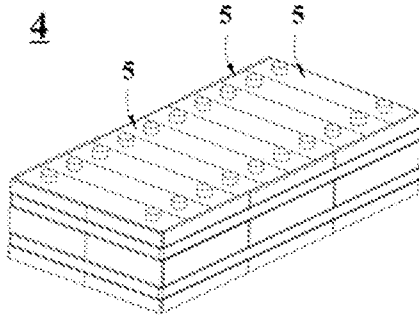


图 3

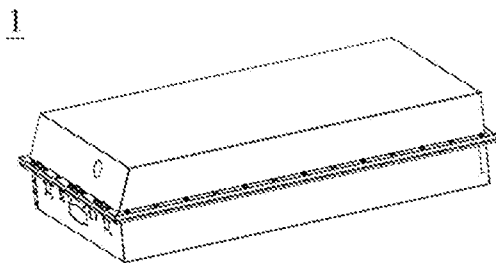


图 4

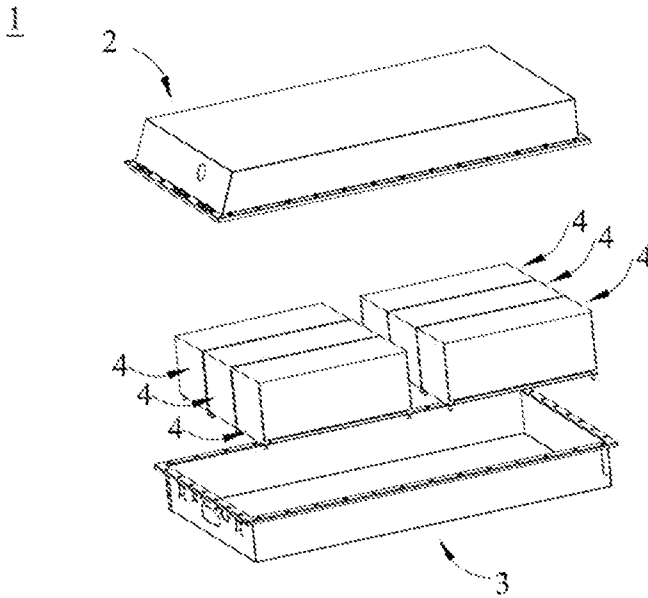


图 5

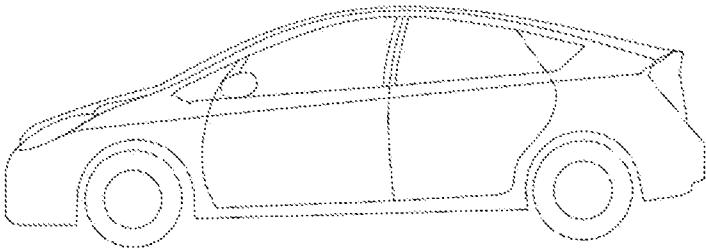


图 6

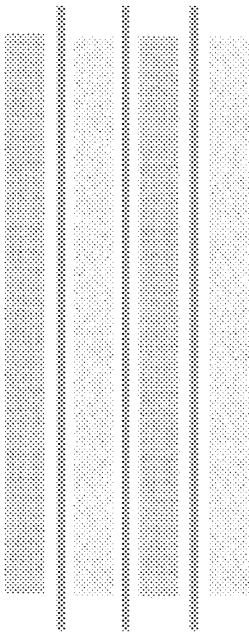


图 7

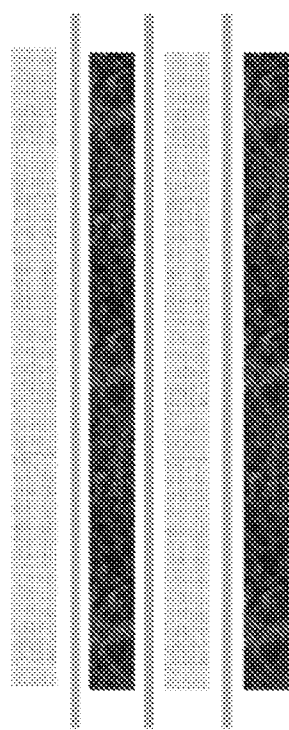


图 8

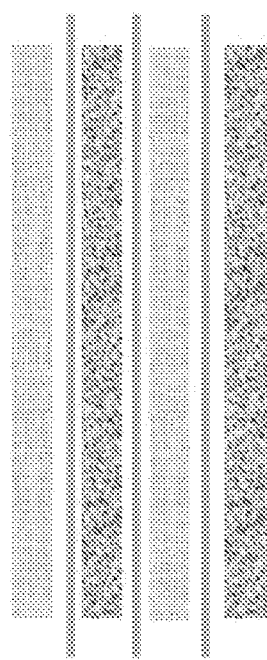


图 9

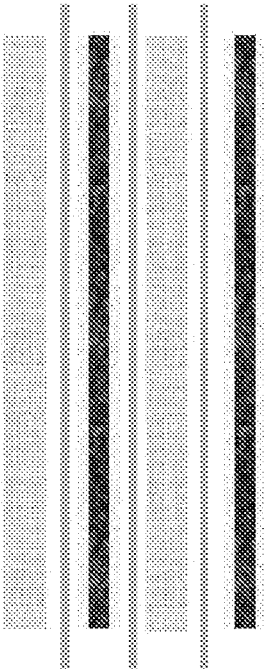


图 10

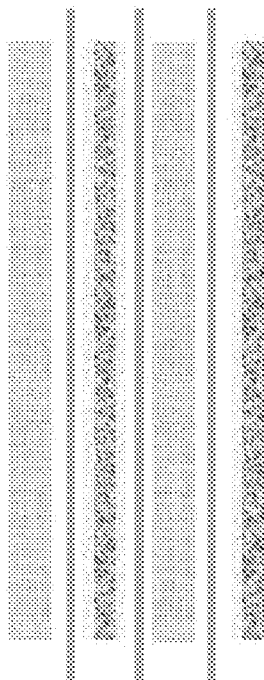


图 11

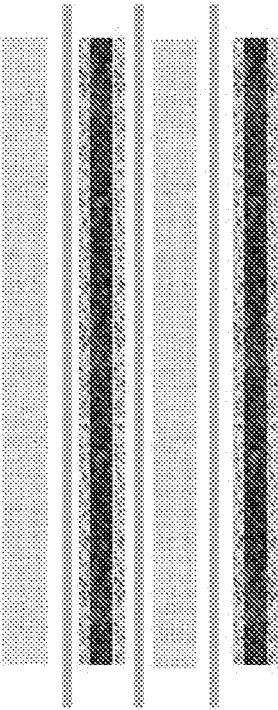


图 12

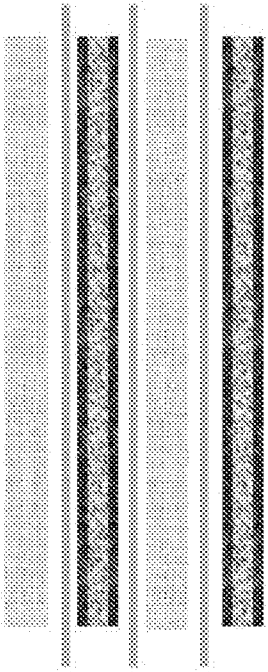


图 13

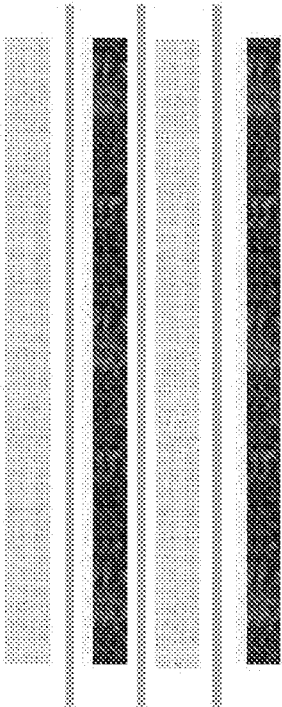


图 14

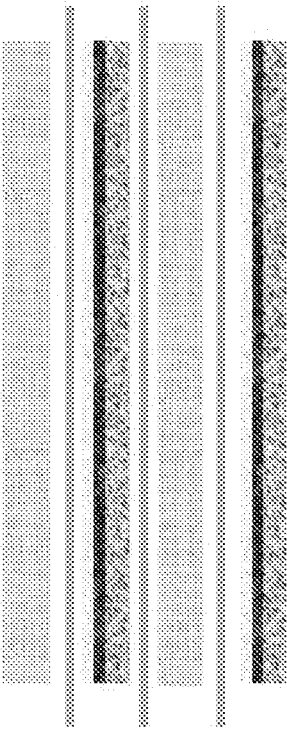


图 15

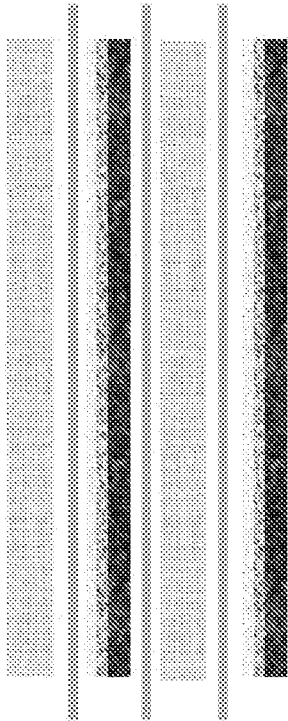


图 16

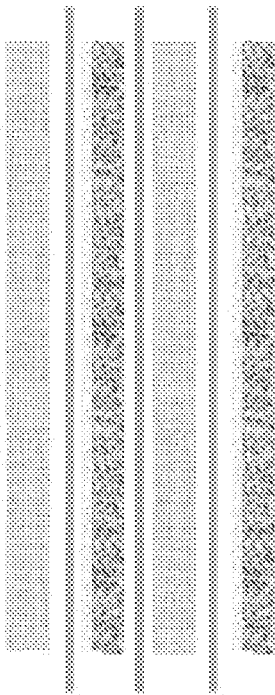


图 17

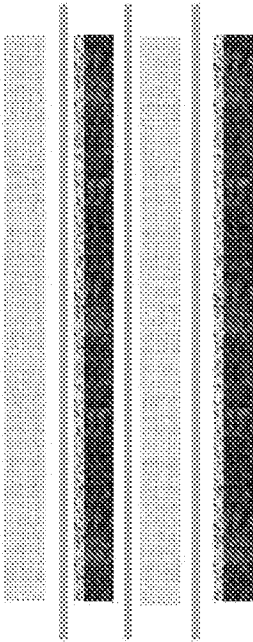


图 18

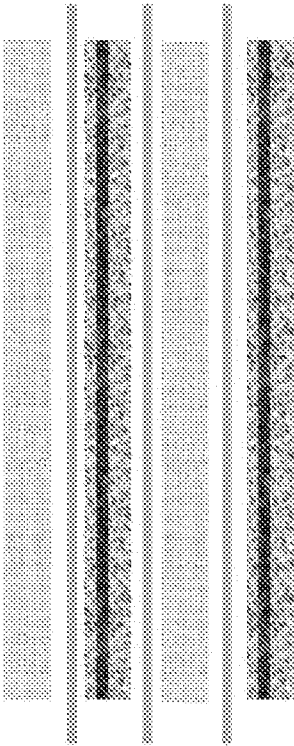


图 19

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/079295

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/505(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)

CNPAT; WPI; EPODOC; CNKI: 电池, 电芯, 正极, 极片, 磷酸锰锂, 缺陷, 晶格, 掺杂, 溶出, 循环, 高温, cell?, batter+, core?, li, ni, mn, co, lithium manganese phosphate, defect, lattice, dop+, dissolut+, cycl+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 102754251 A (TOYOTA MOTOR CORPORATION) 24 October 2012 (2012-10-24) description, paragraphs 32-81	1-17
A	CN 103996848 A (SHANGHAI NATIONAL ENGINEERING RESEARCH CENTER FOR NANOTECHNOLOGY CO., LTD.) 20 August 2014 (2014-08-20) entire document	1-17
A	CN 110582875 A (LG CHEMICAL LTD.) 17 December 2019 (2019-12-17) entire document	1-17
A	CN 101369657 A (SHENZHEN BAK BATTERY CO., LTD.) 18 February 2009 (2009-02-18) entire document	1-17
A	CN 101339994 A (LUO SHAOHUA et al.) 07 January 2009 (2009-01-07) entire document	1-17
A	CN 104143626 A (JIANGNAN UNIVERSITY et al.) 12 November 2014 (2014-11-12) entire document	1-17
A	CN 105870432 A (SOUTH-CENTRAL UNIVERSITY FOR NATIONALITIES) 17 August 2016 (2016-08-17) entire document	1-17



Further documents are listed in the continuation of Box C.



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

02 November 2022

Date of mailing of the international search report

25 November 2022

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088, China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/079295**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 101707248 A (CHONGQING TERUI BATTERY MATERIALS CO., LTD.) 12 May 2010 (2010-05-12) entire document	1-17
A	CN 103346295 A (SUZHOU YIYUAN HONGDA INTELLECTUAL PROPERTY AGENCY CO., LTD.) 09 October 2013 (2013-10-09) entire document	1-17
A	JP 2002279989 A (SONY CORP.) 27 September 2002 (2002-09-27) entire document	1-17

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/079295

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	102754251	A	24 October 2012	WO	2011099145	A1	18 August 2011
				JP	WO2011099145	A1	13 June 2013
				US	2012305835	A1	06 December 2012
CN	103996848	A	20 August 2014	None			
CN	110582875	A	17 December 2019	KR	20190051864	A	15 May 2019
				KR	20190051862	A	15 May 2019
				JP	2020525990	A	27 August 2020
				US	2020119341	A1	16 April 2020
				US	2020083524	A1	12 March 2020
				JP	2020537324	A	17 December 2020
				EP	3609002	A2	12 February 2020
				KR	20190051863	A	15 May 2019
				EP	3683873	A2	22 July 2020
				US	2020343536	A1	29 October 2020
				JP	2020532842	A	12 November 2020
				CN	110574194	A	13 December 2019
				EP	3609003	A1	12 February 2020
				CN	111213264	A	29 May 2020
CN	101369657	A	18 February 2009	None			
CN	101339994	A	07 January 2009	None			
CN	104143626	A	12 November 2014	None			
CN	105870432	A	17 August 2016	None			
CN	101707248	A	12 May 2010	None			
CN	103346295	A	09 October 2013	None			
JP	2002279989	A	27 September 2002	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/079295

A. 主题的分类 H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 4/505(2010.01)i 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 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 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)) CNPAT;WPI;EPDOC;CNKI: 电池, 电芯, 正极, 极片, 磷酸锰锂, 缺陷, 晶格, 掺杂, 溶出, 循环, 高温, cell?, batter+, core?, li, ni, mn, co, lithium manganese phosphate, defect, lattice, dop+, dissolut+, cycl+																										
C. 相关文件 <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 102754251 A (丰田自动车株式会社) 2012年10月24日 (2012 - 10 - 24) 说明书第32-81段</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103996848 A (上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司) 2014年8月20日 (2014 - 08 - 20) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 110582875 A (株式会社LG化学) 2019年12月17日 (2019 - 12 - 17) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101369657 A (深圳市比克电池有限公司) 2009年2月18日 (2009 - 02 - 18) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101339994 A (罗绍华 等) 2009年1月7日 (2009 - 01 - 07) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104143626 A (江南大学 等) 2014年11月12日 (2014 - 11 - 12) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105870432 A (中南民族大学) 2016年8月17日 (2016 - 08 - 17) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 102754251 A (丰田自动车株式会社) 2012年10月24日 (2012 - 10 - 24) 说明书第32-81段	1-17	A	CN 103996848 A (上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司) 2014年8月20日 (2014 - 08 - 20) 全文	1-17	A	CN 110582875 A (株式会社LG化学) 2019年12月17日 (2019 - 12 - 17) 全文	1-17	A	CN 101369657 A (深圳市比克电池有限公司) 2009年2月18日 (2009 - 02 - 18) 全文	1-17	A	CN 101339994 A (罗绍华 等) 2009年1月7日 (2009 - 01 - 07) 全文	1-17	A	CN 104143626 A (江南大学 等) 2014年11月12日 (2014 - 11 - 12) 全文	1-17	A	CN 105870432 A (中南民族大学) 2016年8月17日 (2016 - 08 - 17) 全文	1-17
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
A	CN 102754251 A (丰田自动车株式会社) 2012年10月24日 (2012 - 10 - 24) 说明书第32-81段	1-17																								
A	CN 103996848 A (上海纳米技术及应用国家工程研究中心有限公司) 2014年8月20日 (2014 - 08 - 20) 全文	1-17																								
A	CN 110582875 A (株式会社LG化学) 2019年12月17日 (2019 - 12 - 17) 全文	1-17																								
A	CN 101369657 A (深圳市比克电池有限公司) 2009年2月18日 (2009 - 02 - 18) 全文	1-17																								
A	CN 101339994 A (罗绍华 等) 2009年1月7日 (2009 - 01 - 07) 全文	1-17																								
A	CN 104143626 A (江南大学 等) 2014年11月12日 (2014 - 11 - 12) 全文	1-17																								
A	CN 105870432 A (中南民族大学) 2016年8月17日 (2016 - 08 - 17) 全文	1-17																								
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
* 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																										
国际检索实际完成的日期 2022年11月2日		国际检索报告邮寄日期 2022年11月25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		受权官员 曹鹏 电话号码 86-(10)-53961289																								

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 101707248 A (重庆特瑞电池材料有限公司) 2010年5月12日 (2010 - 05 - 12) 全文	1-17
A	CN 103346295 A (苏州懿源宏达知识产权代理有限公司) 2013年10月9日 (2013 - 10 - 09) 全文	1-17
A	JP 2002279989 A (SONY CORP.) 2002年9月27日 (2002 - 09 - 27) 全文	1-17

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/079295

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	102754251	A	2012年10月24日	WO	2011099145	A1	2011年8月18日
				JP	W02011099145	A1	2013年6月13日
				US	2012305835	A1	2012年12月6日
CN	103996848	A	2014年8月20日	无			
CN	110582875	A	2019年12月17日	KR	20190051864	A	2019年5月15日
				KR	20190051862	A	2019年5月15日
				JP	2020525990	A	2020年8月27日
				US	2020119341	A1	2020年4月16日
				US	2020083524	A1	2020年3月12日
				JP	2020537324	A	2020年12月17日
				EP	3609002	A2	2020年2月12日
				KR	20190051863	A	2019年5月15日
				EP	3683873	A2	2020年7月22日
				US	2020343536	A1	2020年10月29日
				JP	2020532842	A	2020年11月12日
				CN	110574194	A	2019年12月13日
				EP	3609003	A1	2020年2月12日
				CN	111213264	A	2020年5月29日
CN	101369657	A	2009年2月18日	无			
CN	101339994	A	2009年1月7日	无			
CN	104143626	A	2014年11月12日	无			
CN	105870432	A	2016年8月17日	无			
CN	101707248	A	2010年5月12日	无			
CN	103346295	A	2013年10月9日	无			
JP	2002279989	A	2002年9月27日	无			