

(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11月2日 (02.11.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/206394 A1

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

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/090386

(22) 国际申请日: 2022年4月29日 (29.04.2022)

(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: 张立美 (ZHANG, Limei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。陈培培 (CHEN, Peipei); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。刘

姣 (LIU, Jiao); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

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

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

(54) Title: SECONDARY BATTERY, BATTERY MODULE, BATTERY PACK AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 二次电池、电池模块、电池包和用电装置

5

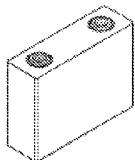
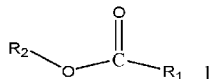
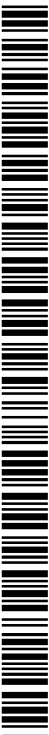


图 1



(57) Abstract: The present application provides a secondary battery, a battery module, a battery pack and an electric device. The secondary battery comprises a positive electrode plate and a non-aqueous electrolyte. The positive electrode plate comprises a positive electrode active material having a core-shell structure, and the positive electrode active material comprises an inner core and a shell coating the inner core, wherein the chemical formula of the inner core is $Li_{1+x}Mn_{1-y}A_yP_{1-z}R_zO_4$, where A is one or more elements selected from Zn, Al, Na, K, Mg, Mo, W, Ti, V, Zr, Fe, Ni, Co, Ga, Sn, Sb, Nb and Ge, and R is one or more elements selected from B, Si, N and S; a first coating layer comprises crystalline pyrophosphate $Li_aMP_2O_7$ and/or $Mb(P_2O_7)_c$, a second coating layer comprises crystalline phosphate XPO_4 , and a third coating layer is carbon. The non-aqueous electrolyte comprises a first solvent, and the first solvent comprises one or more of compounds as shown in formula 1.

(57) 摘要: 本申请提供一种二次电池、电池模块、电池包和用电装置。该二次电池包括正极极片以及非水电解液, 正极极片包括具有核-壳结构的正极活性材料, 正极活性材料包括内核及包覆内核的壳, 内核的化学式为 $Li_{1+x}Mn_{1-y}A_yP_{1-z}R_zO_4$, A为选自Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb和Ge中的一种或多种元素, R为选自B、Si、N和S中的一种或多种元素; 第一包覆层包括晶态焦磷酸盐 $Li_aMP_2O_7$ 和/或 $Mb(P_2O_7)_c$, 第二包覆层包括晶态磷酸盐 XPO_4 , 第三包覆层为碳; 非水电解液包括第一溶剂, 第一溶剂包括式1所示化合物中的一种或多种。



WO 2023/206394 A1

SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US,
UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

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

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

二次电池、电池模块、电池包和用电装置

技术领域

[001] 本申请涉及电池技术领域，特别是涉及一种二次电池、电池模块、电池包
5 和用电装置。

背景技术

[002] 近年来，随着锂离子二次电池技术的发展，锂离子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，并在电动工具、电动自行车、电动
10 摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域有着广泛应用。由于锂离子二
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。

[003] 磷酸锰锂作为锂离子二次电池的正极活性材料，具有容量高、安全性好、
成本低的优点。然而磷酸锰锂的倍率性能较差，制约了其商业化应用。

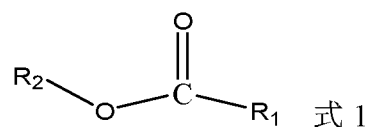
15

发明内容

[004] 本申请提供了一种二次电池、电池模块、电池包和用电装置，以解决以磷
酸锰锂作为锂离子二次电池的正极活性材料时，二次电池的倍率性能差的问题。

[005] 本发明的第一方面提供了一种二次电池，该二次电池包括正极极片以及非
水电解液，其中，正极极片包括具有核-壳结构的正极活性材料，正极活性材料包括
20 内核及包覆内核的壳，内核的化学式为 $\text{Li}_{1-x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，其中 x 为在-0.100-
0.100 范围内的任意数值， y 为在 0.001-0.500 范围内的任意数值， z 为在 0.001-0.100
范围内的任意数值，A 为选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、
Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，可选为 Fe、Ti、V、Ni、
25 Co 和 Mg 中一种或多种元素，R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素，可选
地，R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种元素； x 、 y 和 z 的值满足以下条件：使整个
内核保持电中性；壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以
及包覆第二包覆层的第三包覆层，其中，第一包覆层包括晶态焦磷酸盐 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$
和/或 $\text{Mb}(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ ，其中， $0 \leq a \leq 2$ ， $1 \leq b \leq 4$ ， $1 \leq c \leq 6$ ， a 、 b 和 c 的值满足以下条
30 件：使晶态焦磷酸盐 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$ 或 $\text{Mb}(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 保持电中性，晶态焦磷酸盐 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$
和 $\text{Mb}(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 中的 M 各自独立地为选自 Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、
Nb 或 Al 中的一种或多种元素，第二包覆层包括晶态磷酸盐 XPO_4 ，其中，X 为选
自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 中的一种或多种元素；
第三包覆层为碳；非水电解液包括有机溶剂，有机溶剂包括第一溶剂，第一溶剂包

括式 1 所示化合物中的一种或多种，



R_1 和 R_2 分别独立地为 C1~C10 烷基、C1~C10 卤代烷基中的一种，可选地， R_1 和 R_2 分别独立地为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、氟代甲基、氟代乙基、氟代丙基、氟代丁基、氟代戊基、氟代己基中的一种，进一步可选地， R_1 和 R_2 分别独立地为甲基、乙基、丙基、氟代甲基、氟代乙基、氟代丙基中的一种。

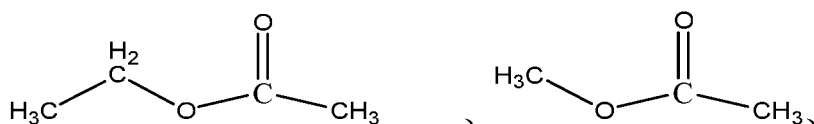
[006] 除非另有说明，否则上述化学式中，当 A 为两种以上元素时，上述对于 y 数值范围的限定不仅是对每种作为 A 的元素的化学计量数的限定，也是对各个作为 A 的元素的化学计量数之和的限定。例如当 A 为两种以上元素 A1、A2……An 时，A1、A2……An 各自的化学计量数 y_1 、 y_2 …… y_n 各自均需落入本申请对 y 限定的数值范围内，且 y_1 、 y_2 …… y_n 之和也需落入该数值范围内。类似地，对于 R 为两种以上元素的情况，本申请中对 R 化学计量数的数值范围的限定也具有上述含义。

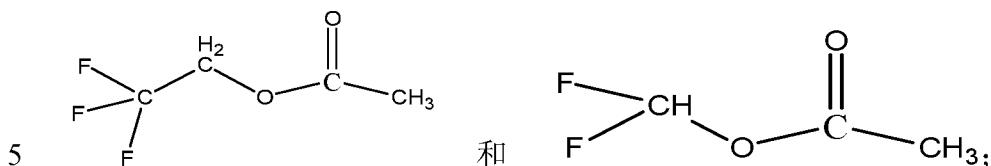
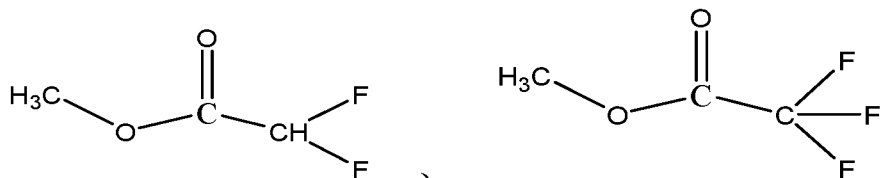
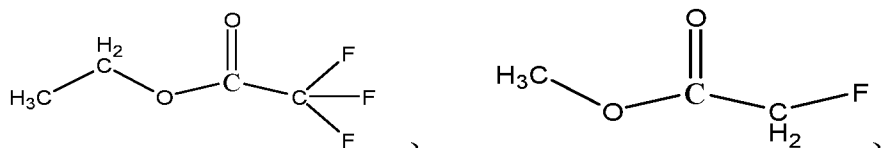
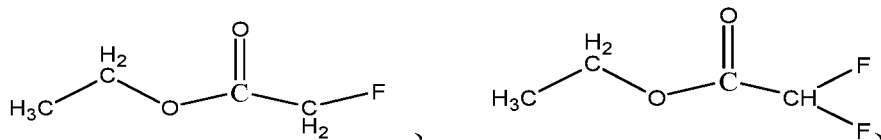
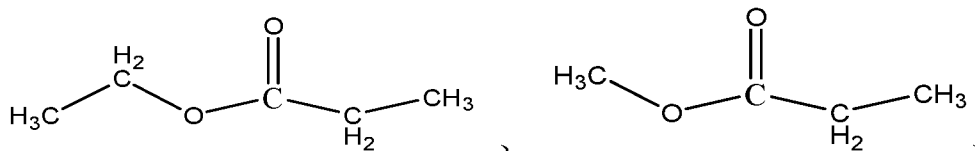
[007] 本文中，晶态意指结晶度在 50%以上，即 50%-100%。结晶度小于 50%的称为玻璃态。本申请所述的晶态焦磷酸盐和晶态磷酸盐的结晶度为 50%至 100%。具备一定结晶度的焦磷酸盐和磷酸盐不但有利于充分发挥焦磷酸盐包覆层阻碍锰离子溶出和磷酸盐包覆层优异的导锂离子的能力、减少界面副反应的功能，而且能够使得焦磷酸盐包覆层和磷酸盐包覆层能够更好的进行晶格匹配，从而能够实现包覆层和包覆层之间紧密的结合。

[008] 本申请通过在磷酸锰锂的锰位掺杂元素 A 并在磷位掺杂元素 R 得到掺杂的磷酸锰锂内核并在内核表面依次进行三层包覆，提供了一种新型的具有核-壳结构的磷酸锰锂正极活性材料，将该正极活性材料应用于二次电池中，能够显著改善二次电池的高温循环性能、循环稳定性和高温储存性能。

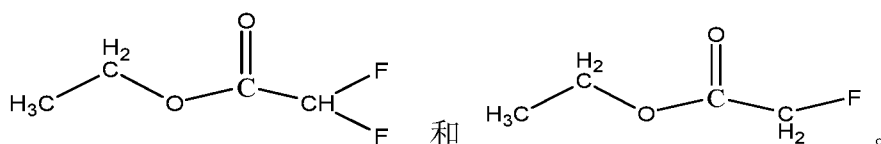
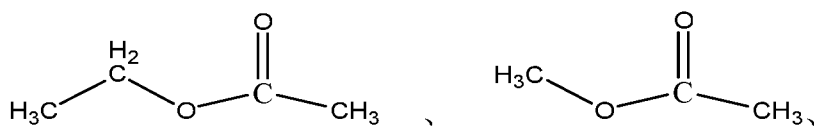
[009] 同时，非水电解液中的第一溶剂具有很好的解离锂盐的能力，但相对于碳酸酯而言，第一有机溶剂与 Li^+ 的作用力却很小，随着第一溶剂逐渐主导第一溶剂化层， Li^+ 去溶剂化能会逐渐降低，这有利于 Li^+ 在界面处的快速嵌入和脱出，进而提升二次电池的倍率性能。此外，第一溶剂具有较低的粘度，可使正极活性材料脱出的锂离子迅速迁移并嵌入到负极侧，在浓差极化的驱动下，使正极材料界面处的锂离子快速转移到电解液中，进一步提高二次电池的倍率性能。

[010] 在第一方面的任意实施方式中，上述第一溶剂包括如下化合物中的至少一种：





[011] 在第一方面的任意实施方式中，可选地，第一溶剂包括如下化合物中的至少一种：



10 [012] 当第一溶剂选择上述各物质时，电解液粘度更低，浸润性更好，因此锂离子的传输能力更好，进而更好地提升了二次电池的倍率性能；同时上述各第一溶剂的化学稳定性更好，对正极活性材料的氧化耐受性更好。

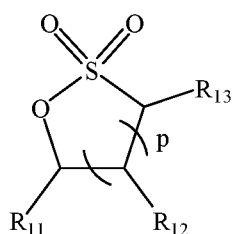
15 [013] 在第一方面的任意实施方式中，基于有机溶剂的总质量，第一溶剂的质量百分数为 w1，w1 的范围为 20% ~ 80%；可选地，w1 的范围为 30% ~ 75%。通过上述质量百分数的控制，可以在利用第一溶剂在提高电池快速充电性能的同时，使二次电池具有良好的循环性能和存储性能。

[014] 在第一方面的任意实施方式中，可选地，有机溶剂还包括第二溶剂，第二溶剂包括链状碳酸酯、环状碳酸酯组成的组中的一种或多种；进一步可选地，基于有机溶剂的总质量，第二溶剂的质量百分数为 w2，w2 的范围为 20% ~ 80%；可选

地，w₂ 的范围为 25% ~70%。以利用第二溶剂与第一溶剂配合提升二次电池的循环性能。

[015] 在第一方面的任意实施方式中，上述非水电解液还包括第一添加剂，第一添加剂包含磺酸内酯、环状硫酸酯组成的组中的一种或多种。非水电解液中引入磺酸内酯或环状硫酸酯，在二次电池充电过程中它们在正极活性材料表面形成一层导离子能力强的聚合物，如酯基硫酸物等。该聚合物既可以进一步改善二次电池的倍率性能，又可以有效抑制正极活性材料对第一溶剂的催化氧化，进而改善二次电池的循环和存储性能。此外，磺酸内酯或环状硫酸酯可优于第一溶剂在负极成膜，减小第一溶剂上的 α -H 与负极还原得到的活性锂反应，进而进一步改善二次电池的循环和存储性能。

[016] 在第一方面的任意实施方式中，上述磺酸内酯包括式 2 所示化合物中的至少一种，



式 2

[017] p 表示 1、2 或 3，

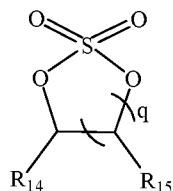
[018] R₁₁ 表示氢原子、卤原子、C₁~C₁₂ 烷基、C₁~C₁₂ 卤代烷基、C₁~C₁₂ 烷氧基、C₁~C₁₂ 卤代烷氧基中的一种；可选地，R₁₁ 表示氢原子、卤原子、C₁~C₆ 烷基、C₁~C₃ 卤代烷基、C₁~C₃ 烷氧基、C₁~C₃ 卤代烷氧基中的一种；可选地烷氧基为链状烷氧基或环状烷氧基，可选地环状烷氧基与磺酸内酯的母环共用一个碳原子，进一步可选地环状烷氧基为碳原子数为 4、5 或 6；

[019] 各 R₁₂ 分别独立地表示氢原子、卤原子、C₁~C₁₂ 烷基、C₁~C₁₂ 卤代烷基、C₁~C₁₂ 烷氧基、C₁~C₁₂ 卤代烷氧基、4 至 7 元磺酸内酯基中的一种；可选地，各 R₁₂ 分别独立地表示氢原子、卤原子、C₁~C₃ 烷基、C₁~C₃ 卤代烷基、C₁~C₃ 烷氧基、C₁~C₃ 卤代烷氧基、5 至 6 元磺酸内酯基中的一种；可选地，磺酸内酯基与磺酸内酯的母环共用一个碳原子，可选地磺酸内酯基为 5 元环；

[020] R₁₁ 和 R₁₂ 与各自连接的碳原子可形成 5 至 10 元的环烷基；

[021] R₁₃ 表示氢原子、卤原子、羰基、C₂~C₆ 的酯基、C₁~C₁₂ 烷基、C₁~C₁₂ 卤代烷基、C₂~C₁₂ 烯基、C₁~C₁₂ 烷氧基、C₁~C₁₂ 卤代烷氧基、C₆~C₂₀ 芳基或苄基中的一种；可选地，R₁₃ 表示氢原子、卤原子、羰基、C₂~C₃ 的酯基、C₁~C₃ 烷基、C₁~C₃ 卤代烷基、C₂~C₆ 烯基、C₁~C₃ 烷氧基、C₁~C₃ 卤代烷氧基、C₆~C₁₀ 芳基或苄基中的一种。上述磺酸内酯为本领域常用的磺酸内酯，来源广泛，成本较低。

[022] 在第一方面的任意实施方式中，上述环状硫酸酯包括式 3 所示化合物中的至少一种，



式 3

[023] q 表示 1、2 或 3

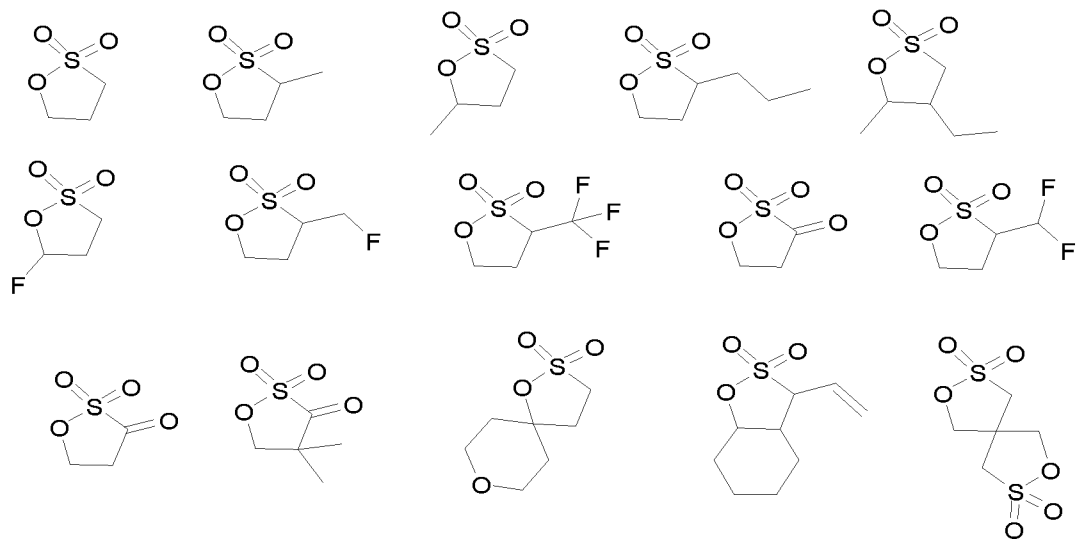
[024] R₁₄ 表示氢原子、卤原子、羰基、C1~C12 烷基、C1~C12 卤代烷基、C2~C12 烯基、C1~C12 烷氧基、C1~C12 卤代烷氧基、C2~C6 的酯基、4 至 7 元的环状硫酸酯基中的一种；可选地，R₁₄ 表示氢原子、卤原子、羰基、双键、C1~C6 烷基、C1~C3 卤代烷基、C1~C3 烷氧基、C1~C3 卤代烷氧基、C2~C3 的酯基、4 至 5 元的环状硫酸酯基中的一种；可选地环状硫酸酯基与环状硫酸酯共用一个碳原子；

[025] 各 R₁₅ 分别独立地表示氢原子、卤原子、C1~C12 烷基、C1~C12 卤代烷基、C1~C12 烷氧基、C1~C12 卤代烷氧基、C6~C20 芳基中的一种；可选地，各 R₁₅ 分别独立地表示氢原子、卤原子、C1~C6 烷基、C1~C3 卤代烷基、C1~C3 烷氧基、C1~C3 卤代烷氧基、C6~C10 芳基中的一种；

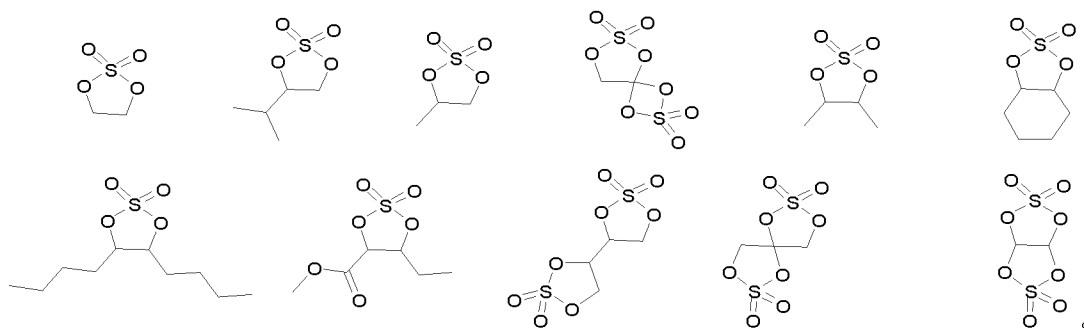
[026] 或者 R₁₄ 和 R₁₅ 与各自链接的碳原子共同形成 4 至 7 元的环状硫酸酯基，进一步可选地，R₁₄ 和 R₁₅ 与各自链接的碳原子共同形成 5 元的环状硫酸酯基。

[027] 上述环状硫酸酯为本领域常用的环状硫酸酯，来源广泛，成本较低。

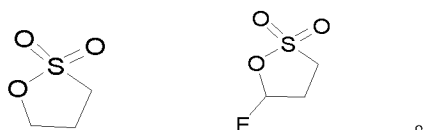
[028] 在第一方面的任意实施方式中，可选地，磺酸内酯包括如下化合物中的至少一种：



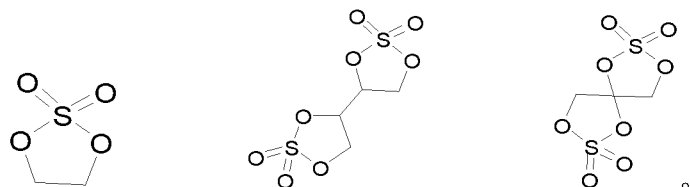
[029] 在第一方面的任意实施方式中，可选地，环状硫酸酯包括如下化合物中的至少一种：



[030] 进一步可选地，磺酸内酯包括如下化合物中的至少一种：



[031] 进一步可选地，环状硫酸酯包括如下化合物中的至少一种：



[032] 上述磺酸内酯和环状硫酸酯更容易在正极形成聚合物。

[033] 在第一方面的任意实施方式中，基于非水电解液的总质量，上述第一添加剂的含量为 W_3 ，且 $0.01\% \leq W_3 \leq 20\%$ ，可选地 $0.1\% \leq W_3 \leq 10\%$ ，进一步可选地 $0.3\% \leq W_3 \leq 5\%$ 。避免引入过多的磺酸内酯或环状硫酸酯导致的正负极阻抗增大，进而保证了锂离子电池的容量和倍率性能的显著提升。

[034] 在第一方面的任意实施方式中，非水电解液还包括第二添加剂，第二添加剂包括亚硫酸酯化合物、二磺酸酯化合物、腈化合物、芳香化合物、磷腈化合物、酸酐化合物、亚磷酸酯化合物、磷酸酯化合物、硼酸酯化合物组成的组中的一种或多种。上述第二添加剂有助于在正极和/或负极活性材料表面形成更为致密且稳定的界面膜，从而进一步提升二次电池的循环性能、存储性能、倍率性能中的至少一者。

[035] 在第一方面的任意实施方式中，基于非水电解液的总质量，第二添加剂的含量为 W_4 ， $0.01\% \leq W_4 \leq 20\%$ ，可选地 $0.05\% \leq W_4 \leq 5\%$ ，进一步可选地 $0.1\% \leq W_4 \leq 3\%$ 。以使第二添加剂的作用得到充分发挥。

[036] 在第一方面的任意实施方式中，基于内核的重量计，第一包覆层的包覆量为 C_1 重量%， C_1 大于 0 且小于或等于 6，可选为大于 0 且小于或等于 5.5，更可选为大于 0 且小于或等于 2。和/或基于内核的重量计，第二包覆层的包覆量为 C_2 重量%， C_2 大于 0 且小于或等于 6，可选为大于 0 且小于或等于 5.5，更可选为 2-4。和/或基于内核的重量计，第三包覆层的包覆量为 C_3 重量%， C_3 大于 0 且小于或等

于 6, 可选为大于 0 且小于或等于 5.5, 更可选为大于 0 且小于或等于 2。上述实施方式的具有核-壳结构的正极活性材料中, 三层包覆层的包覆量优选在上述范围内, 由此能够对内核进行充分包覆, 并同时在不牺牲正极活性材料克容量的前提下, 进一步改善二次电池的动力学性能和安全性能。

- 5 [037] 在第一方面的任意实施方式中, 第一包覆层中的晶态焦磷酸盐的晶面间距范围为 0.293-0.470 nm, 晶向(111)的夹角范围为 18.00° -32.00°; 第二包覆层中的晶态磷酸盐的晶面间距范围为 0.244-0.425 nm, 晶向(111)的夹角范围为 20.00° -37.00°。上述实施方式的正极活性材料中的第一包覆层和第二包覆层均使用晶态物质, 它们的晶面间距和夹角范围在上述范围内, 能够更有效地避免包覆层中的杂质相, 从而进一步提升材料的克容量, 循环性能和倍率性能。

[038] 在第一方面的任意实施方式中, 在内核中, y 与 $1-y$ 的比值为 1: 10 至 1: 1, 可选为 1: 4 至 1: 1。由此, 进一步提升二次电池的循环性能和倍率性能。

[039] 在第一方面的任意实施方式中, 在内核中, z 与 $1-z$ 的比值为 1: 999 至 1: 9, 可选为 1: 499 至 1: 249。由此, 进一步提升二次电池的循环性能和倍率性能。

- 15 [040] 在第一方面的任意实施方式中, 第三包覆层的碳为 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的混合物, 可选地, SP2 形态碳与 SP3 形态碳的摩尔比为在 0.1-10 范围内的任意数值, 可选为在 2.0-3.0 范围内的任意数值。上述实施方式通过将 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的摩尔比限制在上述范围内, 更好地提升了二次电池的综合性能。

- [041] 在第一方面的任意实施方式中, 第一包覆层的厚度为 1-10 nm; 和/或第二包覆层的厚度为 2-15 nm; 和/或第三包覆层的厚度为 2-25 nm。在上述实施方式中, 当第一包覆层的厚度范围为 1-10 nm 时, 能够避免过厚时可能产生的对材料的动力学性能的不利影响, 且能够避免过薄时不能有效阻碍过渡金属离子的迁移的问题。当第二包覆层的厚度在 2-15 nm 范围内时, 第二包覆层的表面结构稳定, 与电解液的副反应小, 因此能够更有效地减轻界面副反应, 从而更显著地提升二次电池的高温性能。当第三包覆层的厚度范围为 2-20 nm 时, 能够进一步提升材料的电导性能并且改善使用正极活性材料制备的电池极片的压实密度性能。

- [042] 在第一方面的任意实施方式中, 基于具有核-壳结构的正极活性材料的重量计, 锰元素含量在 10 重量%-35 重量%范围内, 可选在 15 重量%-30 重量%范围内, 更可选在 17 重量%-20 重量%范围内, 磷元素的含量在 12 重量%-25 重量%范围内, 30 可选在 15 重量%-20 重量%范围内, 锰元素和磷元素的重量比范围为 0.90-1.25, 可选为 0.95-1.20。

[043] 上述实施方式的具有核-壳结构的正极活性材料中, 锰元素的含量在上述范围内, 能够有效避免若锰元素含量过大可能会引起的材料结构稳定性变差、密度下降等问题, 从而更有效地提升二次电池的循环、存储和压实密度等性能; 且能够避

免若锰元含量过小可能会导致的电压平台低等问题，从而提升二次电池的能量密度。

5 [044] 上述实施方式的具有核-壳结构的正极活性材料中，磷元素的含量在上述范围内，能够有效避免以下情况：若磷元素的含量过大，可能会导致 P-O 的共价性过强而影响小极化子导电，从而影响材料的电导率；若磷元素的含量过小，可能会使内核、第一包覆层中的焦磷酸盐和/或第二包覆层中的磷酸盐晶格结构的稳定性下降，从而影响材料整体的稳定性。

10 [045] 上述实施方式的具有核-壳结构的正极活性材料中，锰元素与磷元素的重量比在上述范围内，能够有效避免以下情况：若该重量比过大，可能会导致过渡金属溶出增加，影响材料的稳定性和二次电池的循环及存储性能；若该重量比过小，可能会使材料的放电电压平台下降，从而使二次电池的能量密度降低。

15 [046] 在第一方面的任意实施方式中，具有核-壳结构的正极活性材料在完全脱嵌锂前后的晶格变化率为 4%以下，可选为 3.8%以下，更可选为 2.0-3.8%。上述实施方式的具有核-壳结构的正极活性材料能够实现 4%以下的脱嵌锂前后的晶格变化率。因此使用正极活性材料能够更有效地改善二次电池的克容量和倍率性能。

[047] 在第一方面的任意实施方式中，具有核-壳结构的正极活性材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度为 4%以下，可选为 2.2%以下，更可选为 1.5-2.2%。通过 Li/Mn 反位缺陷浓度在上述范围内，能够更有效地避免 Mn^{2+} 阻碍 Li^+ 的传输，同时进一步提升正极活性材料的克容量和倍率性能。

20 [048] 在第一方面的任意实施方式中，具有核-壳结构的正极活性材料在 3T（吨）下的压实密度为 2.2 g/cm^3 以上，可选地为 2.2 g/cm^3 以上且 2.8 g/cm^3 以下。由此，提高压实密度，则单位体积活性材料的重量增大，更有利于提高二次电池的体积能量密度。

25 [049] 在第一方面的任意实施方式中，具有核-壳结构的正极活性材料的表面氧价态为 -1.90 以下，可选地为 -1.90 至 -1.98。由此，通过如上将正极活性材料的表面氧价态限定在上述范围内，能够进一步减轻正极材料与电解液的界面副反应，从而改善电芯的循环，高温存储产气等性能。

[050] 本申请的第二方面还提供一种电池模块，该电池模块包括二次电池，该二次电池为本申请的任意一种上述二次电池。

30 [051] 本申请的第三方面还提供一种电池包，该电池包包括电池模块，该电池模块为本申请的上述电池模块。

[052] 本申请的第四方面还提供一种用电装置，该用电装置包括二次电池、电池模块或电池包中的至少一种，上述二次电池、电池模块和电池包均为本申请的提供的二次电池、电池模块、电池包。

[053] 由此，本申请的电池模块、电池包具有较高的循环性能、倍率特性，进而为具有本申请二次电池、电池模块或电池包的用电装置提供了较高的动力循环稳定性和倍率特性。

5 附图说明

[054] 为了更清楚地说明本申请实施例的技术方案，下面将对本申请实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面所描述的附图仅仅是本申请的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据附图获得其他的附图。

10 [055] 图1是本申请一实施方式的二次电池的示意图。

[056] 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。

[057] 图3是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

[058] 图4是本申请一实施方式的电池包的示意图。

[059] 图5是图4所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

15 [060] 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。

[061] 在附图中，附图并未按照实际的比例绘制。

[062] 附图标记说明：

[063] 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。

20

具体实施方式

[064] 下面结合附图和实施例对本申请的实施方式作进一步详细描述。以下实施例的详细描述和附图用于示例性地说明本申请的原理，但不能用来限制本申请的范围，即本申请不限于所描述的实施例。

25 [065] 以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的二次电池、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。

30

[066] 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。

10 [067] 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。

[068] 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。

15 [069] 如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述提到所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

20 [070] 如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

25 [071] 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）。

30 [072] 在本文中，术语“包覆层”是指包覆在内核上的物质层，所述物质层可以完全或部分地包覆内核，使用“包覆层”只是为了便于描述，并不意图限制本发明。同样地，术语“包覆层的厚度”是指包覆在内核上的所述物质层在内核径向上的厚度。

[073] 在本文中，术语“源”是指作为某种元素的来源的化合物，作为实例，所述“源”的种类包括但不限于碳酸盐、硫酸盐、硝酸盐、单质、卤化物、氧化物和氢氧化物等。

[074] [二次电池]

[075] 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。

[076] 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。

[077] 本发明的第一方面提供了一种二次电池，该二次电池包括正极极片以及非水电解液，其中，正极极片包括具有核-壳结构的正极活性材料，正极活性材料包括内核及包覆内核的壳，内核的化学式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，其中 x 为在 -0.100-0.100 范围内的任意数值， y 为在 0.001-0.500 范围内的任意数值， z 为在 0.001-0.100 范围内的任意数值， A 为选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中一种或多种元素， R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素，可选地， R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种元素； x 、 y 和 z 的值满足以下条件：使整个内核保持电中性；壳包括包覆内核的第一包覆层、包覆第一包覆层的第二包覆层以及包覆第二包覆层的第三包覆层，其中，第一包覆层包括晶态焦磷酸盐 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{Mb}(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ ，其中， $0 \leq a \leq 2$ ， $1 \leq b \leq 4$ ， $1 \leq c \leq 6$ ， a 、 b 和 c 的值满足以下条件：使晶态焦磷酸盐 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$ 或 $\text{Mb}(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 保持电中性，晶态焦磷酸盐 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$ 和 $\text{Mb}(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 中的 M 各自独立地为选自 Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 中的一种或多种元素，第二包覆层包括晶态磷酸盐 XPO_4 ，其中， X 为选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 中的一种或多种元素；第三包覆层为碳；非水电解液包括有机溶剂，有机溶剂包括第一溶剂，第一溶剂包括式 1 所示化合物中的一种或多种，



R_1 和 R_2 分别独立地为 C1~C10 烷基、C1~C10 卤代烷基中的一种，可选地， R_1 和 R_2 分别独立地为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、氟代甲基、氟代乙基、氟代丙基、氟代丁基、氟代戊基、氟代己基中的一种，进一步可选地， R_1 和 R_2 分别独立地为甲基、乙基、丙基、氟代甲基、氟代乙基、氟代丙基中的一种。

[078] 除非另有说明，否则上述化学式中，当 A 为两种以上元素时，上述对于 y 数值范围的限定不仅是对每种作为 A 的元素的化学计量数的限定，也是对各个作为 A 的元素的化学计量数之和的限定。例如当 A 为两种以上元素 A_1 、 A_2 A_n 时， A_1 、 A_2 A_n 各自的化学计量数 y_1 、 y_2 y_n 各自均需落入本申请对 y 限定的数值范围内，且 y_1 、 y_2 y_n 之和也需落入该数值范围内。类似地，对于 R 为两种以上元素的情况，本申请中对 R 化学计量数的数值范围的限定也具有上述含义。

[079] 本申请的二次电池利用具有包覆层的正极活性材料以及电解液组成的改进，不仅有效提升了二次电池的倍率性能，而且改善了二次电池的循环性能。具体地：

[080] 本申请的正极活性材料能够提高二次电池的克容量、循环性能和安全性能。虽然机理尚不清楚，但推测是本申请的磷酸锰锂正极活性材料为核-壳结构，其中通过对磷酸锰锂内核的锰位和磷位分别掺杂元素 A 和元素 R，不仅可有效减少锰溶出，进而减少迁移到负极的锰离子，减少因 SEI 膜分解而消耗的电解液，提高二次电池的循环性能和安全性能，还能够促进 Mn-O 键调整，降低锂离子迁移势垒，促进锂离子迁移，提高二次电池的倍率性能；通过对内核包覆包括晶态焦磷酸盐的第一包覆层，能够进一步增大锰的迁移阻力，减少其溶出，并减少表面杂锂含量、减少内核与电解液的接触，从而减少界面副反应、减少产气，提高二次电池的高温存储性能、循环性能和安全性能；通过进一步包覆具有优异导锂离子的能力的晶态磷酸盐包覆层，可以使正极活性材料的表面的界面副反应有效降低，进而改善二次电池的高温循环及存储性能；通过再进一步包覆碳层作为第三包覆层，能够进一步提升二次电池的安全性能和动力学性能。

[081] 此外，在所述内核中，在磷酸锰锂的锰位掺杂的元素 A 还有助于减小该材料在脱嵌锂过程中磷酸锰锂的晶格变化率，提高磷酸锰锂正极材料的结构稳定性，大大减少锰的溶出并降低颗粒表面的氧活性；在磷位掺杂的元素 R 还有助于改变 Mn-O 键长变化的难易程度，从而改善电子电导并降低锂离子迁移势垒，促进锂离子迁移，提高二次电池的倍率性能。

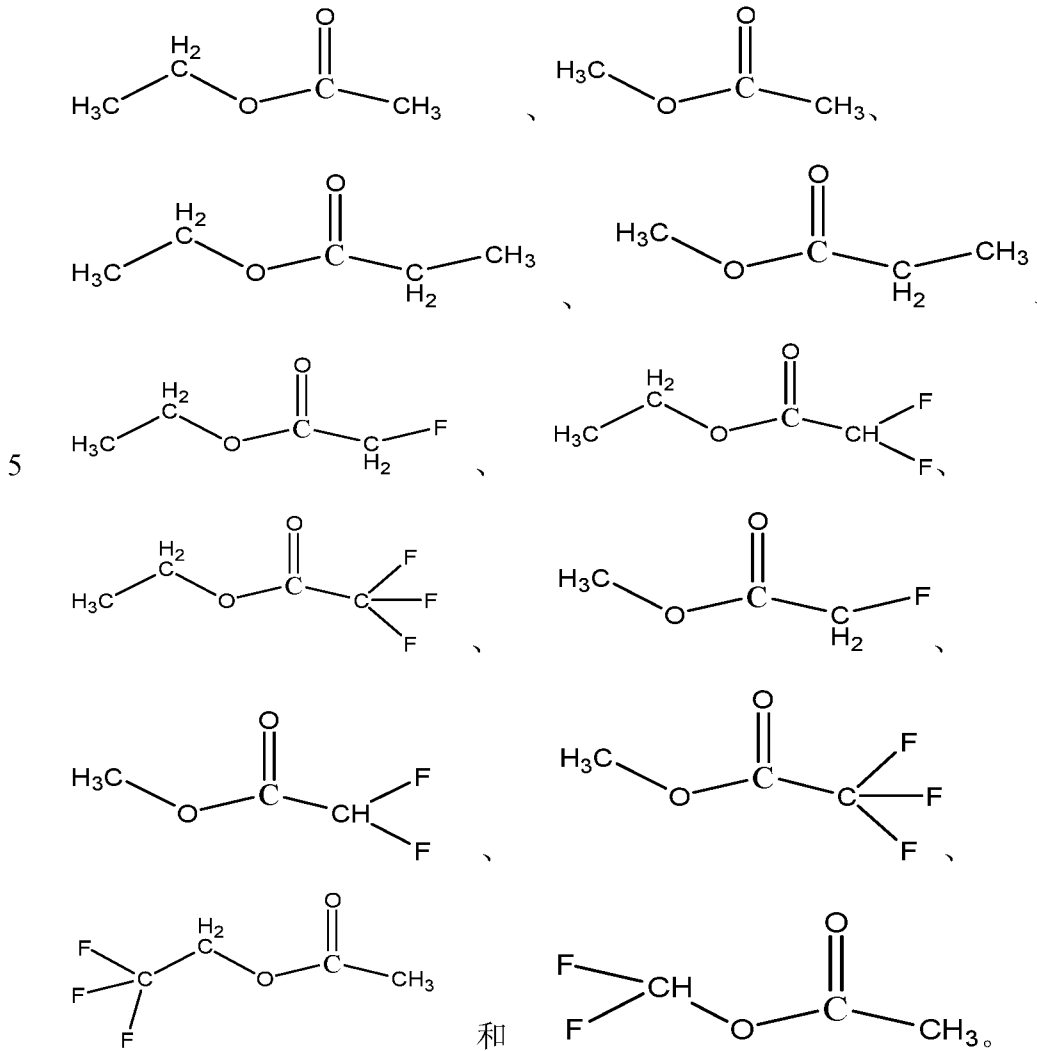
[082] 另外，整个内核体系保持电中性，能够保证正极活性材料中的缺陷和杂相尽量少。如果正极活性材料中存在过量的过渡金属（例如锰），由于该材料体系本身结构较稳定，那么多余的过渡金属很可能会以单质的形式析出，或在晶格内部形成杂相，保持电中性可使这样的杂相尽量少。另外，保证体系电中性还可以在部分情况下使材料中产生锂空位，从而使材料的动力学性能更优异。

[083] 可见，本申请通过在磷酸锰锂的锰位掺杂元素 A 并在磷位掺杂元素 R 得到掺杂的磷酸锰锂内核并在内核表面依次进行三层包覆，提供了一种新型的具有核-壳结构的磷酸锰锂正极活性材料，将该正极活性材料应用于二次电池中，能够显著改善二次电池的高温循环性能、循环稳定性和高温储存性能。

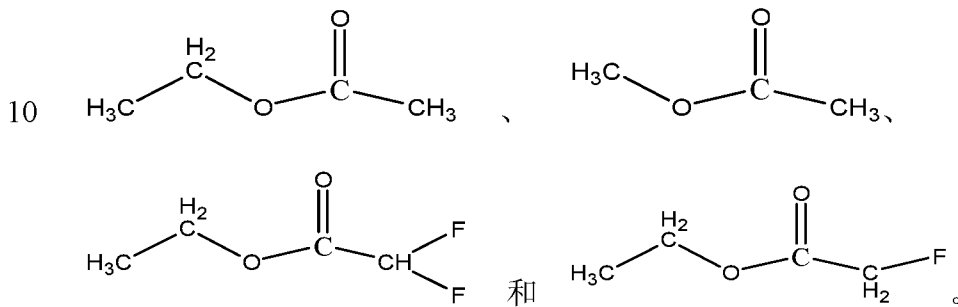
[084] 同时，非水电解液中的第一溶剂具有很好的解离锂盐的能力，但相对于碳酸酯而言，第一有机溶剂与 Li^+ 的作用力却很小，随着第一溶剂逐渐主导第一溶剂化层， Li^+ 去溶剂化能会逐渐降低，这有利于 Li^+ 在界面处的快速嵌入和脱出，进而提升二次电池的倍率性能。此外，第一溶剂具有较低的粘度，可使正极活性材料脱出的锂离子迅速迁移并嵌入到负极侧，在浓差极化的驱动下，使正极材料界面处的锂离子快速转移到电解液中，进一步提高二次电池的倍率性能。

[085] [非水电解液]

[086] 用于本申请的第一溶剂可以为前述式 1 内所涵盖的任意羧酸酯，在一些实施方式中，上述第一溶剂包括如下化合物中的至少一种：



[087] 在一些实施方式中，可选地，第一溶剂包括如下化合物中的至少一种：



[088] 当第一溶剂选择上述各物质时，电解液粘度更低，浸润性更好，因此锂离子的传输能力更好，进而更好地提升了二次电池的倍率性能；同时上述各第一溶剂的化学稳定性更好，对正极活性材料的氧化耐受性更好。

15 [089] 第一溶剂虽然具有低粘度、高电导率的优势，但是其容易与二次电池的正极和负极发生化学反应，进而影响二次电池的循环性能。在一些实施方式中，基于

有机溶剂的总质量，第一溶剂的质量百分数为 w_1 ， w_1 的范围为 20% ~ 80%（比如 20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75% 或 80%）；可选地， w_1 的范围为 30% ~ 75%。通过上述质量百分数的控制，可以在利用第一溶剂在提高电池快速充电性能的同时，使二次电池具有良好的循环性能和存储性能。

[090] 本申请在使用第一溶剂作为非水电解液的溶剂时，为了既可以尽可能保证二次电池具有高的循环性能和存储性能，在一些实施方式中，可选地，有机溶剂还包括第二溶剂，第二溶剂包括链状碳酸酯、环状碳酸酯组成的组中的一种或多种；进一步可选地，基于有机溶剂的总质量，第二溶剂的质量百分数为 w_2 ，所述 w_2 的范围为 20% ~ 80%（比如 20%、25%、30%、35%、40%、45%、50%、55%、60%、65%、70%、75% 或 80%）；可选地，所述 w_2 的范围为 25% ~ 70%。以利用第二溶剂与第一溶剂配合提升二次电池的循环性能。

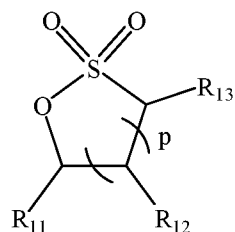
[091] 上述第二溶剂的链状碳酸酯、环状碳酸酯种类没有特别的限制，可根据实际需求进行选择，可选地，第二溶剂可包括碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯、碳酸丁烯酯、 γ -丁内酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸甲酯中的一种或几种。

[092] 在第一方面的一些实施例中，上述非水电解液的溶剂还可以包括四氢呋喃、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜等常用溶剂，本申请不再一一赘述。

[093] 通常，非水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。

[094] 进一步地，在一些实施方式中，上述非水电解液还包括第一添加剂，第一添加剂包含磺酸内酯、环状硫酸酯组成的组中的一种或多种。非水电解液中引入磺酸内酯或环状硫酸酯，在二次电池充电过程中它们在正极活性材料表面形成一层导电离子能力强的聚合物，如酯基硫酸物等。该聚合物既可以进一步改善二次电池的倍率性能，又可以有效抑制正极活性材料对第一溶剂的催化氧化，进而改善二次电池的循环和存储性能。此外，磺酸内酯或环状硫酸酯可优于第一溶剂在负极成膜，减小第一溶剂上的 α -H 与负极还原得到的活性锂反应，进而进一步改善二次电池的循环和存储性能。

[095] 用于本申请上述实施方式的磺酸内酯和环状硫酸酯可以为现有技术中常用的相应物质，在一些实施方式中，上述磺酸内酯包括式 2 所示化合物中的至少一种，



式 2

[096] p 表示 1、2 或 3，

[097] R₁₁ 表示氢原子、卤原子、C1~C12 烷基、C1~C12 卤代烷基、C1~C12 烷氧基、C1~C12 卤代烷氧基中的一种；可选地，R₁₁ 表示氢原子、卤原子、C1~C6 烷基、C1~C3 卤代烷基、C1~C3 烷氧基、C1~C3 卤代烷氧基中的一种；可选地烷氧基为链状烷氧基或环状烷氧基，可选地环状烷氧基与磺酸内酯的母环共用一个碳原子，进一步可选地环状烷氧基为碳原子数为 4、5 或 6；

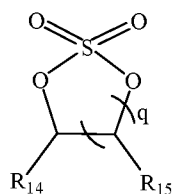
[098] 各 R₁₂ 分别独立地表示氢原子、卤原子、C1~C12 烷基、C1~C12 卤代烷基、C1~C12 烷氧基、C1~C12 卤代烷氧基、4 至 7 元磺酸内酯基中的一种；可选地，各 R₁₂ 分别独立地表示氢原子、卤原子、C1~C3 烷基、C1~C3 卤代烷基、C1~C3 烷氧基、C1~C3 卤代烷氧基、5 至 6 元磺酸内酯基中的一种；可选地，磺酸内酯基与磺酸内酯的母环共用一个碳原子，可选地所酸内酯基为 5 元环；

[099] R₁₁ 和 R₁₂ 与各自连接的碳原子可形成 5 至 10 元的环烷基；

[0100] R₁₃ 表示氢原子、卤原子、羰基、C2~C6 的酯基、C1~C12 烷基、C1~C12 卤代烷基、C2~C12 烯基、C1~C12 烷氧基、C1~C12 卤代烷氧基、C6~C20 芳基或苄基中的一种；可选地，R₁₃ 表示氢原子、卤原子、羰基、C2~C3 的酯基、C1~C3 烷基、C1~C3 卤代烷基、C2~C6 烯基、C1~C3 烷氧基、C1~C3 卤代烷氧基、C6~C10 芳基或苄基中的一种。

[0101] 上述磺酸内酯为本领域常用的磺酸内酯，来源广泛，成本较低。

[0102] 在一些实施方式中，上述环状硫酸酯包括式 3 所示化合物中的至少一种，



式 3

[0103] q 表示 1、2 或 3，

[0104] R₁₄ 表示氢原子、卤原子、羰基、C1~C12 烷基、C1~C12 卤代烷基、C2~C12 烯基、C1~C12 烷氧基、C1~C12 卤代烷氧基、C2~C6 的酯基、4 至 7 元的环状硫酸酯基中的一种；可选地，R₁₄ 表示氢原子、卤原子、羰基、双键、C1~C6 烷基、C1~C3 卤代烷基、C1~C3 烷氧基、C1~C3 卤代烷氧基、C2~C3 的酯基、4 至 5 元的环状硫酸酯基中的一种；可选地环状硫酸酯基与环状硫酸酯共用一个碳原子；

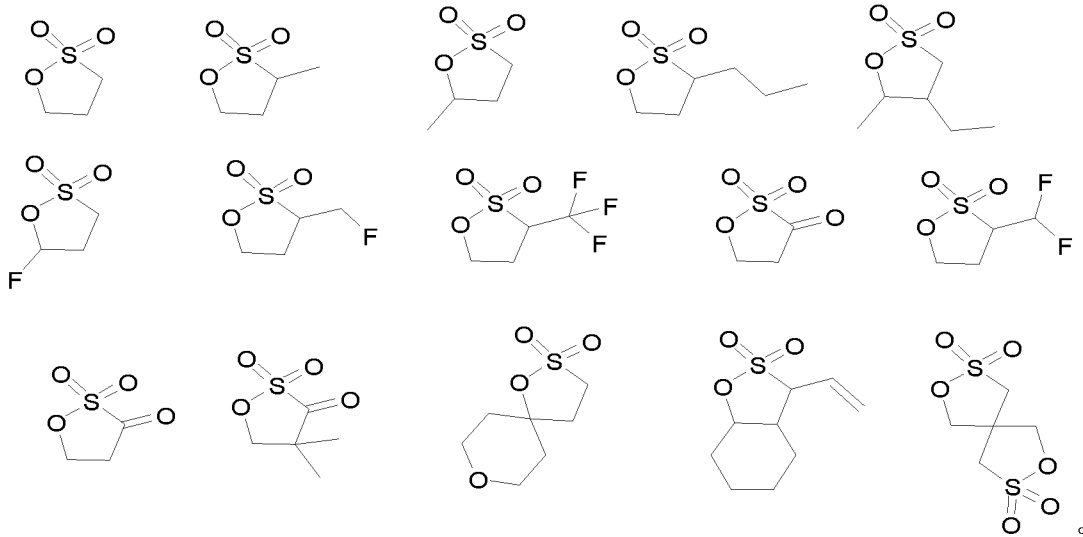
[0105] 各 R₁₅ 分别独立地表示氢原子、卤原子、C1~C12 烷基、C1~C12 卤代烷基、C1~C12 烷氧基、C1~C12 卤代烷氧基、C6~C20 芳基中的一种；可选地，各 R₁₅

分别独立地表示氢原子、卤原子、C1~C6 烷基、C1~C3 卤代烷基、C1~C3 烷氧基、C1~C3 卤代烷氧基、C6~C10 芳基中的一种；

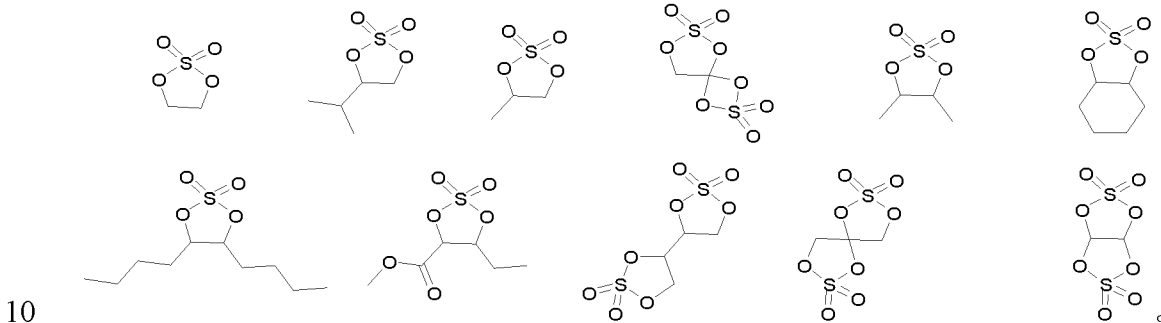
[0106] 或者 R₁₄ 和 R₁₅ 与各自链接的碳原子共同形成 4 至 7 元的环状硫酸酯基，进一步可选地，R₁₄ 和 R₁₅ 与各自链接的碳原子共同形成 5 元的环状硫酸酯基。

5 [0107] 上述环状硫酸酯为本领域常用的环状硫酸酯，来源广泛，成本较低。

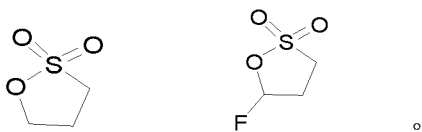
[0108] 在一些实施方式中，可选地，磺酸内酯包括如下化合物中的至少一种：



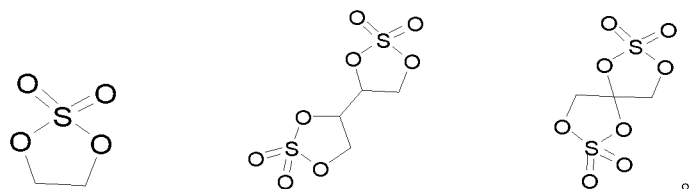
[0109] 在一些实施方式中，可选地，环状硫酸酯包括如下化合物中的至少一种：



[0110] 进一步可选地，磺酸内酯包括如下化合物中的至少一种：



[0111] 进一步可选地，环状硫酸酯包括如下化合物中的至少一种：



[0112] 上述磺酸内酯和环状硫酸酯更容易在正极形成聚合物。

[0113] 磺酸内酯和环状硫酸酯相对于第一溶剂，虽然可以改善二次电池的循环性能和存储性能，但是，如果其用量过多则有可能导致二次电池的正负极阻抗增大，影响二次电池的倍率，本领域技术人员可以以现有磺酸内酯和环状硫酸酯的常规用量为参考选择其在本申请非水电解液中的用量。在一些实施方式中，基于非水电解液的总质量，上述第一添加剂的含量为 W_3 ，且 $0.01\% \leq W_3 \leq 20\%$ （比如 0.01%、0.05%、0.1%、0.2%、0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、10%、15%或 20%），可选地 $0.1\% \leq W_3 \leq 10\%$ ，进一步可选地 $0.3\% \leq W_3 \leq 5\%$ 。在有效抑制第一溶剂导致的循环性能下降的基础上，避免引入过多的磺酸内酯或环状硫酸酯导致的正负极阻抗增大，进而保证了锂离子电池的容量和倍率性能的显著提升。

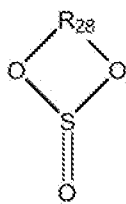
[0114] 在一些实施方式中，用于本申请的非水电解液还包括第二添加剂，第二添加剂包括亚硫酸酯化合物、二磺酸酯化合物、腈化合物、芳香化合物、磷腈化合物、酸酐化合物、亚磷酸酯化合物、磷酸酯化合物、硼酸酯化合物组成的组中的一种或多种。上述第二添加剂有助于在正极和/或负极活性材料表面形成更为致密且稳定的界面膜，从而进一步提升二次电池的循环性能、存储性能、倍率性能中的至少一者。

[0115] 在一些实施方式中，基于非水电解液的总质量，第二添加剂的含量为 W_4 ， $0.01\% \leq W_4 \leq 20\%$ ，可选地 $0.05\% \leq W_4 \leq 5\%$ ，进一步可选地 $0.1\% \leq W_4 \leq 3\%$ 。以使第二添加剂的作用得到充分发挥。

[0116] 以下对部分第二添加剂进行举例说明。

[0117] 亚硫酸酯化合物

[0118] 亚硫酸酯化合物优选为环状亚硫酸酯化合物，具体可选自式 4 所示的化合物中的一种或几种。



[0119] 式 4

[0120] 在式 4 中， R_{28} 选自取代或未取代的 $C_1 \sim C_6$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2 \sim C_6$ 亚烯基，其中，取代基选自卤素原子、 $C_1 \sim C_3$ 烷基、 $C_2 \sim C_4$ 烯基中的一种或

几种。

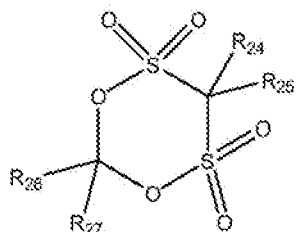
[0121] 在式 4 中, 可选地, R_{28} 选自取代或未取代的 C1~C4 亚烷基、取代或未取代的 C2~C4 亚烯基, 其中, 取代基选自卤素原子、C1~C3 烷基、C2~C4 烯基中的一种或几种。

5 [0122] 可选地, 亚硫酸酯化合物可选自亚硫酸乙烯酯(简称为 ES)、亚硫酸丙烯酯(简称为 PS)、亚硫酸丁烯酯(简称为 BS)中的一种或几种。

[0123] 二磺酸酯化合物

[0124] 二磺酸酯化合物为含有两个磺酸基(-S(=O)₂O-)的化合物, 优选选自二磺酸亚甲酯化合物, 二磺酸亚甲酯化合物可选自式 5 所示的化合物中的一种或几种。在式 5 中, R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 各自独立地选自氢原子、卤素原子、取代或未取代的 C1~C10 烷基、取代或未取代的 C2~C10 烯基, 其中, 取代基选自卤素原子、C1~C3 烷基、C2~C4 烯基中的一种或几种。

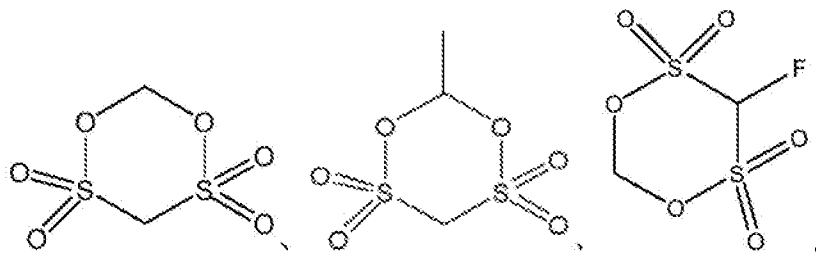
10



[0125] 式 5

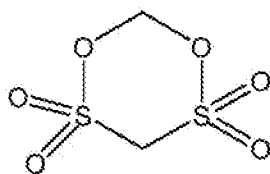
15 [0126] 在式 5 中, 可选地, R_{24} 、 R_{25} 、 R_{26} 、 R_{27} 各自独立地选自氢原子、卤素原子、取代或未取代的 C1~C4 烷基、取代或未取代的 C2~C6 烯基, 其中, 取代基选自卤素原子、C1~C3 烷基、C2~C4 烯基中的一种或几种。

[0127] 可选地, 二磺酸酯化合物可具体选自以下化合物中的一种或几种, 但本申请不限于此:



[0128]

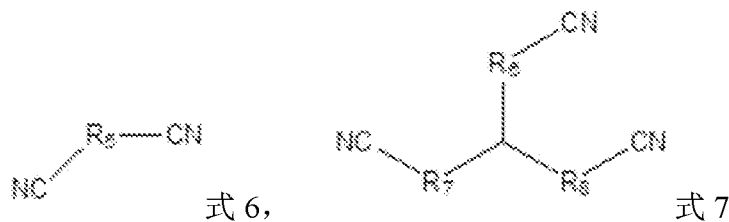
20 [0129] 进一步可选地, 二磺酸酯化合物可选自甲烷二磺酸亚甲酯(简称为 MMDS), 具体结构如下:



[0130]

[0131] 腈化合物

[0132] 腈化合物可以为式 6 或式 7 示出的化合物中的任意一种或中，



[0134] 在式 6、式 7 中： R_5 选自取代或未取代的 $C_1\sim C_{12}$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{12}$ 亚烯基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{12}$ 亚炔基， R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地选自取代或未取代的 $C_0\sim C_{12}$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{12}$ 亚烯基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{12}$ 亚炔基，其中，取代基选自卤素原子、腈基、 $C_1\sim C_6$ 烷基、 $C_2\sim C_6$ 烯基、 $C_1\sim C_6$ 烷氧基中的一种或几种。可选地， R_5 选自取代或未取代的 $C_1\sim C_{10}$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{10}$ 亚烯基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{10}$ 亚炔基， R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地选自取代或未取代的 $C_0\sim C_{10}$ 亚烷基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{10}$ 亚烯基、取代或未取代的 $C_2\sim C_{10}$ 亚炔基，其中，取代基选自卤素原子。

[0135] 进一步可选地，在式 6 中， R_5 选自 $C_1\sim C_6$ 亚烷基、 $C_2\sim C_6$ 亚烯基、 $C_2\sim C_6$ 亚炔基，可选地， R_5 选自 $C_2\sim C_4$ 亚烷基、 $C_2\sim C_4$ 亚烯基、 $C_2\sim C_4$ 亚炔基；在式 7 中， R_6 、 R_7 、 R_8 各自独立地选自 $C_0\sim C_6$ 亚烷基、 $C_2\sim C_6$ 亚烯基、 $C_2\sim C_6$ 亚炔基，可选地， R_6 选自 $C_0\sim C_1$ 亚烷基， R_7 、 R_8 各自独立地选自 $C_2\sim C_4$ 亚烷基、 $C_2\sim C_4$ 亚烯基、 $C_2\sim C_4$ 亚炔基。

[0136] 在一些实施例中，上述腈化合物选自乙二腈、丁二腈、戊二腈、己二腈、庚二腈、辛二腈、壬二腈、癸二腈、十一烷二腈、十二烷二腈、四甲基琥珀腈、甲基戊二腈、丁烯二腈、2-戊烯二腈、己-2-烯二腈、己-3-烯二腈、辛-4-烯二腈、辛-4-炔二腈、1,2,3-丙三甲腈、1,3,5-戊三甲腈、1,3,6-己烷三腈中的一种或几种。

[0137] 芳香化合物

[0138] 芳香化合物可选自环己基苯、氟代环己基苯化合物(1-氟-2-环己基苯、1-氟-3-环己基苯、1-氟-4-环己基苯)、叔丁基苯、叔戊基苯、1-氟-4-叔丁基苯、联苯、三联苯(邻位体、间位体、对位体)、二苯基醚、氟苯、二氟苯(邻位体、间位体、对位体)、茴香醚、2,4-二氟茴香醚、三联苯的部分氢化物(1,2-二环己基苯、2-苯基双环己基、1,2-二苯基环己烷、邻环己基联苯)中的一种或几种。

[0139] 可选地，芳香化合物可选自联苯、三联苯(邻位体、间位体、对位体)、氟苯、环己基苯、叔丁基苯、叔戊基苯中的一种或几种，进一步可选地，芳香化合物可选自联苯、邻三联苯、氟苯、环己基苯、叔戊基苯中的一种或几种。

[0140] 磷腈化合物

[0141] 磷腈化合物优选为环状磷腈化合物。环状磷腈化合物可选自甲氧基五氟环三磷腈、乙氧基五氟环三磷腈、苯氧基五氟环三磷腈、乙氧基七氟环四磷腈中的一种或几种。

5 [0142] 可选地，环状磷腈化合物可选自甲氧基五氟环三磷腈、乙氧基五氟环三磷腈、苯氧基五氟环三磷腈中的一种或几种。

[0143] 进一步可选地，环状磷腈化合物可选自甲氧基五氟环三磷腈或乙氧基五氟环三磷腈。

[0144] 酸酐化合物

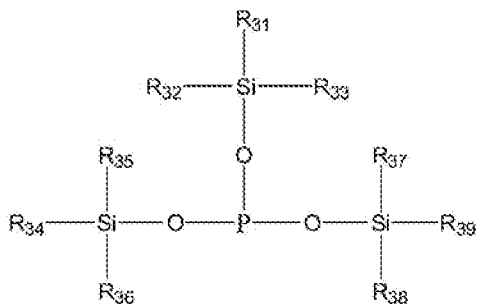
10 [0145] 酸酐化合物可为链状酸酐或环状酸酐。具体地，酸酐化合物可选自乙酸酐、丙酸酐、琥珀酸酐、马来酸酐、2-烯丙基琥珀酸酐、戊二酸酐、衣康酸酐、3-磺基-丙酸酐中的一种或几种。

[0146] 可选地，酸酐化合物可选自琥珀酸酐、马来酸酐、2-烯丙基琥珀酸酐中的一种或几种。进一步可选地，酸酐化合物可选自琥珀酸酐、2-烯丙基琥珀酸酐中

15

[0147] 亚磷酸酯化合物

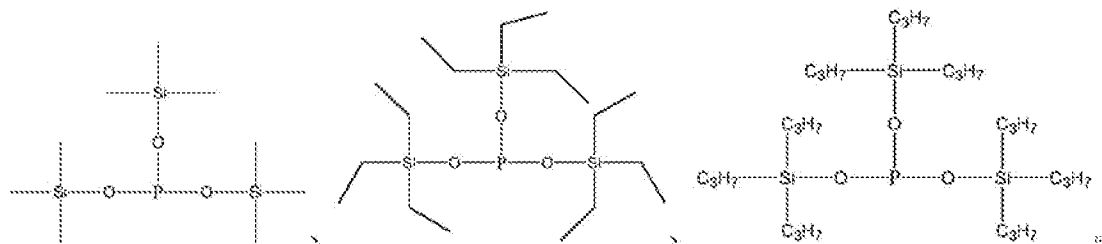
[0148] 亚磷酸酯化合物可选自硅烷亚磷酸酯化合物，具体可选自式 8 所示的化合物中的一种或几种。在式 8 中，R₃₁、R₃₂、R₃₃、R₃₄、R₃₅、R₃₆、R₃₇、R₃₈、R₃₉ 各自独立地选自卤素取代或未取代的 C1~C6 烷基。



20

[0149] 式 8

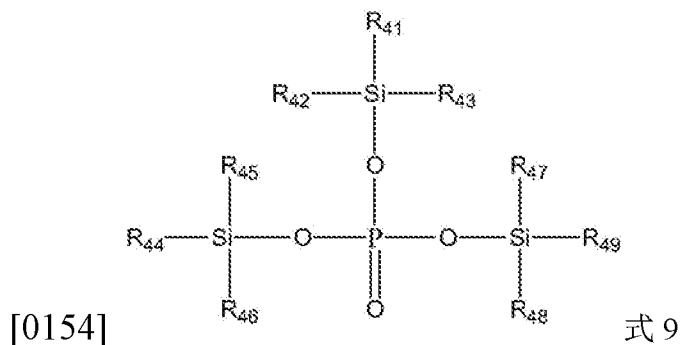
[0150] 可选地，硅烷亚磷酸酯化合物可具体选自以下化合物中的一种或几种，但本申请不限于此：



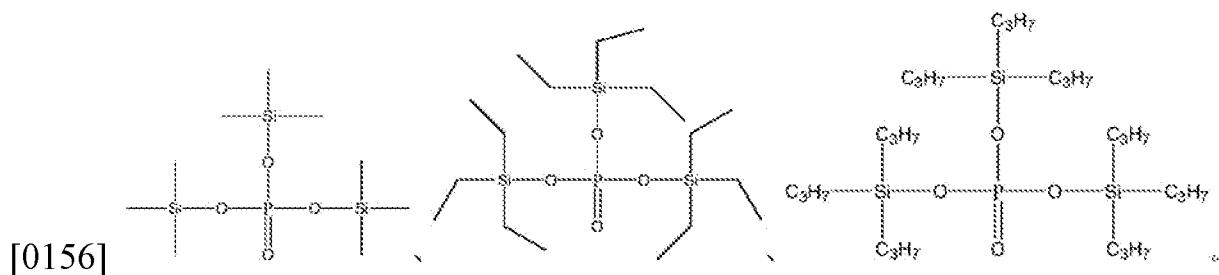
[0151]

[0152] 磷酸酯化合物

[0153] 磷酸酯化合物可选自硅烷磷酸酯化合物，具体可选自式 9 所示的化合物中的一种或几种。在式 9 中，R₄₁、R₄₂、R₄₃、R₄₄、R₄₅、R₄₆、R₄₇、R₄₈、R₄₉ 各自独立地选自卤素取代或未取代的 C1~C6 烷基。

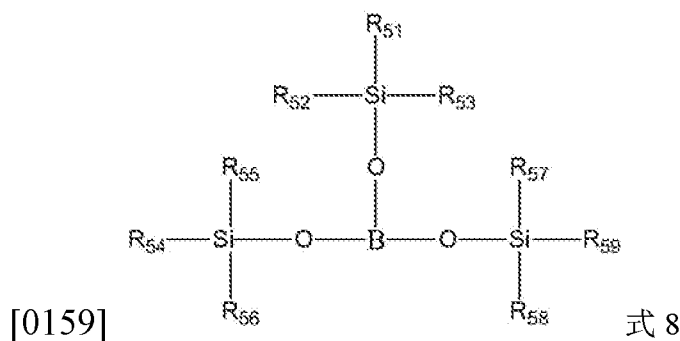


5 [0155] 可选地，硅烷磷酸酯化合物可具体选自以下化合物中的一种或几种，但本申请不限于此：

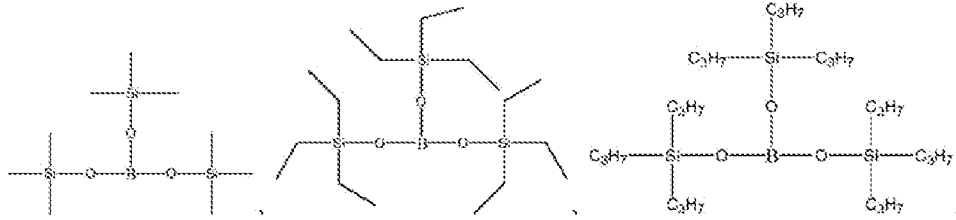


[0157] 硼酸酯化合物

10 [0158] 硼酸酯化合物可选自硅烷硼酸酯化合物，具体可选自式 10 所示的化合物中的一种或几种。在式 10 中，R₅₁、R₅₂、R₅₃、R₅₄、R₅₅、R₅₆、R₅₇、R₅₈、R₅₉ 各自独立地选自卤素取代或未取代的 C1~C6 烷基。



[0160] 可选地，硅烷硼酸酯化合物可具体选自以下化合物中的一种或几种，但本申请不限于此：



[0161]

[0162] 另外，本申请的二次电池的非水电解液还包括锂盐，锂盐的种类没有特别的限制，可根据实际需求进行选择。比如锂盐可选自 $\text{LiN}(\text{C}_x\text{F}_{2x'+1}\text{SO}_2)(\text{C}_y\text{F}_{2y'+1}\text{SO}_2)$ 、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiBOB 、 LiAsF_6 、 $\text{Li}(\text{FSO}_2)_2\text{N}$ 、 LiCF_3SO_3 以及 LiClO_4 中的一种或几种，其中， x' 、 y' 为自然数，比如各自独立地为 0、1、2、3、4、5 或 6 等。在一些实施方式中，上述锂盐的浓度范围为 0.5 mol/L~2.5 mol/L，优选 0.8 mol/L~2 mol/L。

[0163] [正极极片]

[0164] 正极极片通常包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极膜层，正极膜层包括正极活性材料。

[0165] 作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极膜层设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

[0166] 在一些实施方式中，正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（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。

[0167] 本申请二次电池中的上述具有内核及包覆内核的壳的正极活性材料中，A 元素和 R 元素掺杂后的磷酸锰锂的 XRD 图中的主要特征峰位置与未掺杂的 LiMnPO_4 的一致，说明掺杂过程没有引入杂质相，因此，内核性能的改善主要是来自元素掺杂，而不是杂相导致的。本申请发明人在制备上述正极活性材料后，通过聚焦离子束（简称 FIB）切取已制备好的正极活性材料颗粒的中间区域，通过透射电子显微镜（简称 TEM）以及 X 射线能谱分析（简称 EDS）进行测试发现，各元素分布均匀，未出现聚集。

[0168] 在一个可选的实施方式中，当 A 为选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种、两种、三种或四种元素时， A_y 为 $\text{Q}_{n1}\text{D}_{n2}\text{E}_{n3}\text{K}_{n4}$ ，其中 $n1+n2+n3+n4=y$ ，且 $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $n4$ 均为正数且不同时为零，Q、D、E、K 各自独立地为选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 的一种，可选地，Q、D、E、K 中至少一个为 Fe。可选地， $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $n4$ 之一为零，其余不为零；更可选地， $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $n4$ 中的两个为零，其余不为零；还可选地， $n1$ 、 $n2$ 、 $n3$ 、 $n4$ 中的三个为

零，其余不为零。所述内核 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ 中，在锰位掺杂一种、两种、三种或四种上述 A 元素是有利的，可选地，掺杂一种、两种或三种上述 A 元素；此外，在磷位掺杂一种或两种 R 元素是有利的，这样有利于使掺杂元素均匀分布。

5 [0169] 所述内核 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ 中，x 的大小受 A 和 R 的价态大小以及 y 和 z 的大小的影响，以保证整个体系呈现电中性。如果 x 的值过小，会导致整个内核体系的含锂量降低，影响材料的克容量发挥。y 值会限制所有掺杂元素的总量，如果 y 过小，即掺杂量过少，掺杂元素起不到作用，如果 y 超过 0.5，会导致体系中的 Mn 含量较少，影响材料的电压平台。所述 R 元素掺杂在 P 的位置，由于 P-O 四面体较稳定，而 z 值过大会影响材料的稳定性，因此将 z 值限定为 0.001-0.100。

10 [0170] 通过工艺控制（例如，对各种源的材料进行充分混合、研磨），能够保证各元素在晶格中均匀分布，不出现聚集的情况。A 元素和 R 元素掺杂后的磷酸锰锂的 XRD 图中的主要特征峰位置与未掺杂的 LiMnPO_4 的一致，说明掺杂过程没有引入杂质相，因此，所述内核性能的改善主要是来自元素掺杂，而不是杂相导致的。本申请发明人在制备本申请所述的正极活性材料后，通过聚焦离子束（简称 FIB）
15 切取已制备好的正极活性材料颗粒的中间区域，通过透射电子显微镜（简称 TEM）以及 X 射线能谱分析（简称 EDS）进行测试发现，各元素分布均匀，未出现聚集。

[0171] 本申请中，晶态意指结晶度在 50%以上，即 50%-100%。结晶度小于 50%的称为玻璃态。本申请晶态焦磷酸盐和晶态磷酸盐的结晶度为 50%至 100%。具备一定结晶度的焦磷酸盐和磷酸盐不但有利于充分发挥焦磷酸盐包覆层阻碍锰离子溶
20 出和磷酸盐包覆层优异的导锂离子的能力、减少界面副反应的功能，而且能够使得焦磷酸盐包覆层和磷酸盐包覆层能够更好的进行晶格匹配，从而能够实现包覆层更紧密的结合。

[0172] 本申请中，正极活性材料的第一包覆层物质晶态焦磷酸盐和第二包覆层物质晶态磷酸盐的结晶度可以通过本领域中常规的技术手段来测试，例如通过密度
25 法、红外光谱法、差示扫描量热法和核磁共振吸收方法测量，也可以通过例如，X 射线衍射法来测试。

[0173] 具体的 X 射线衍射法测试正极活性材料的第一包覆层晶态焦磷酸盐和第二包覆层晶态磷酸盐的结晶度的方法可以包括以下步骤：

30 [0174] 取一定量的正极活性材料粉末，通过 X 射线测得总散射强度，它是整个空间物质的散射强度之和，只与初级射线的强度、正极活性材料粉末化学结构、参加衍射的总电子数即质量多少有关，而与样品的序态无关；然后从衍射图上将结晶散射和非结晶散射分开，结晶度即是结晶部分散射对散射总强度之比。

[0175] 需要说明的是，在本申请中，包覆层中的焦磷酸盐和磷酸盐的结晶度例如可通过调整烧结过程的工艺条件例如烧结温度、烧结时间等进行调节。

35 [0176] 本申请中，由于金属离子在焦磷酸盐中难以迁移，因此焦磷酸盐作为第一

包覆层可以将掺杂金属离子与电解液进行有效隔离。晶态焦磷酸盐的结构稳定，因此，晶态焦磷酸盐包覆能够有效抑制过渡金属的溶出，改善循环性能。

[0177] 第一包覆层与核之间的结合类似于异质结，其结合的牢固程度受晶格匹配程度的限制。晶格失配在 5%以下时，晶格匹配较好，两者容易结合紧密。紧密的结合能够保证在后续的循环过程中，包覆层不会脱落，有利于保证材料的长期稳定性。第一包覆层与核之间的结合程度的衡量主要通过计算核与包覆各晶格常数的失配度来进行。本申请中，在内核中掺杂了 A 和 R 元素后，与不掺杂元素相比，内核与第一包覆层的匹配度得到改善，内核与焦磷酸盐包覆层之间能够更紧密地结合在一起。

[0178] 选择晶态磷酸盐作为第二包覆层，首先，是因为它与第一层包覆物晶态焦磷酸盐的晶格匹配度较高（失配度仅为 3%）；其次，磷酸盐本身的稳定性好于焦磷酸盐，用其包覆焦磷酸盐有利于提高材料的稳定性。晶态磷酸盐的结构很稳定，其具有优异导锂离子的能力，因此，使用晶态磷酸盐进行包覆能够使正极活性材料的表面的界面副反应得到有效降低，从而改善二次电池的高温循环及存储性能。第二包覆层和第一包覆层之间的晶格匹配方式等，与上述第一包覆层和核之间的结合情况相似，晶格失配在 5%以下时，晶格匹配较好，两者容易结合紧密。

[0179] 碳作为第三层包覆的主要原因是碳层的电子导电性较好。由于在二次电池中应用时发生的是电化学反应，需要有电子的参与，因此，为了增加颗粒与颗粒之间的电子传输，以及颗粒上不同位置的电子传输，可以使用具有优异导电性能的碳来对正极活性材料进行包覆。碳包覆可有效改善正极活性材料的导电性能和去溶剂化能力。

[0180] 本申请的各包覆层可以是完全包覆，也可以是部分包覆。

[0181] 在一些实施方式中，基于内核的重量计，第一包覆层的包覆量为 C1 重量%，C1 大于 0 且小于或等于 6，可选为大于 0 且小于或等于 5.5，更可选为大于 0 且小于或等于 2。和/或基于内核的重量计，第二包覆层的包覆量为 C2 重量%，C2 大于 0 且小于或等于 6，可选为大于 0 且小于或等于 5.5，更可选为 2-4。和/或基于内核的重量计，第三包覆层的包覆量为 C3 重量%，C3 大于 0 且小于或等于 6，可选为大于 0 且小于或等于 5.5，更可选为大于 0 且小于或等于 2。

[0182] 本申请中，每一层的包覆量均不为零。

[0183] 上述实施方式中的具有核-壳结构的正极活性材料中，三层包覆层的包覆量优选在上述范围内，由此能够对内核进行充分包覆，并同时在不牺牲正极活性材料克容量的前提下，进一步改善二次电池的动力学性能和安全性能。

[0184] 对于第一包覆层而言，通过包覆量在上述范围内，则能够避免以下情况：包覆量过少则意味着包覆层厚度较薄，可能无法有效阻碍过渡金属的迁移；包覆量过大则意味着包覆层过厚，会影响 Li⁺的迁移，进而影响材料的倍率性能。

[0185] 对于第二包覆层而言，通过包覆量在上述范围内，则能够避免以下情况：包覆量过多，可能会影响材料整体的平台电压；包覆量过少，可能无法实现足够的包覆效果。

5 [0186] 对于第三包覆层而言，碳包覆主要起到增强颗粒间的电子传输的作用，然而由于结构中还含有大量的无定形碳，因此碳的密度较低，因此，如果包覆量过大，会影响极片的压实密度。

[0187] 上述实施方式的具有核-壳结构的正极活性材料中，三层包覆层的包覆量优选在上述范围内，由此能够对内核进行充分包覆，并同时在不牺牲正极活性材料克容量的前提下，进一步改善二次电池的动力学性能和安全性能。

10 [0188] 在任意实施方式中，第一包覆层中的晶态焦磷酸盐的晶面间距范围为 0.293-0.470 nm，晶向(111)的夹角范围为 18.00° - 32.00° ；第二包覆层中的晶态磷酸盐的晶面间距范围为 0.244-0.425 nm，晶向(111)的夹角范围为 20.00° - 37.00° 。

15 [0189] 对于包覆层中的晶态焦磷酸盐和晶态磷酸盐，可通过本领域中常规的技术手段进行表征，也可以例如借助透射电镜（TEM）进行表征。在 TEM 下，通过测试晶面间距可以区分内核和包覆层。

[0190] 包覆层中的晶态焦磷酸盐和晶态磷酸盐的晶面间距和夹角的具体测试方法可以包括以下步骤：

20 [0191] 取一定量的经包覆的正极活性材料样品粉末于试管中，并在试管中注入溶剂如酒精，然后进行充分搅拌分散，然后用干净的一次性塑料吸管取适量上述溶液滴加在 300 目铜网上，此时，部分粉末将在铜网上残留，将铜网连带样品转移至 TEM 样品腔中进行测试，得到 TEM 测试原始图片，保存原始图片。

[0192] 将上述 TEM 测试所得原始图片在衍射仪软件中打开，并进行傅里叶变换得到衍射花样，量取衍射花样中衍射光斑到中心位置的距离，即可得到晶面间距，夹角根据布拉格方程进行计算得到。

25 [0193] 晶态焦磷酸盐的晶面间距范围和晶态磷酸盐的存在差异，可通过晶面间距的数值直接进行判断。

30 [0194] 上述实施方式的正极活性材料中的第一包覆层和第二包覆层均使用晶态物质，它们的晶面间距和夹角范围在上述范围内。由此，能够有效避免包覆层中的杂质相，从而提升材料的克容量，循环性能和倍率性能。而且在上述晶面间距和夹角范围内的晶态焦磷酸盐和晶态磷酸盐，能够更有效地抑制脱嵌锂过程中磷酸锰锂的晶格变化率和锰离子溶出，从而提升二次电池的高温循环性能、循环稳定性和高温储存性能。

[0195] 在一些实施方式中，在内核中，y 与 1-y 的比值为 1: 10 至 1: 1，可选为 1: 4 至 1: 1。在满足上述条件时，使用所述正极活性材料的二次电池的能量密度和循环性能可进一步提升。

5 [0196] 在一些实施方式中，在内核中，z 与 1-z 的比值为 1: 9 至 1: 999，可选为 1: 499 至 1: 249。此处 z 表示 P 位掺杂元素 R 的化学计量数之和。在满足上述条件时，使用正极活性材料的二次电池的能量密度和循环性能可进一步提升。

[0197] 在一些实施方式中，第三包覆层的碳为 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的混合物，可选地，SP2 形态碳与 SP3 形态碳的摩尔比为在 0.1-10 范围内的任意数值，可选为在 2.0-3.0 范围内的任意数值。

10 [0198] 在一些实施方式中，SP2 形态碳与 SP3 形态碳的摩尔比可为约 0.1、约 0.2、约 0.3、约 0.4、约 0.5、约 0.6、约 0.7、约 0.8、约 0.9、约 1、约 2、约 3、约 4、约 5、约 6、约 7、约 8、约 9 或约 10，或在上述任意值的任意范围内。

[0199] 本申请中，“约”某个数值表示一个范围，表示该数值±10%的范围。

15 [0200] 通过选择碳包覆层中碳的形态，从而提升二次电池的综合电性能。具体来说，通过使用 SP2 形态碳和 SP3 形态碳的混合形态并将 SP2 形态碳和 SP3 形态碳的比例限制在一定范围内，能够避免以下情况：如果包覆层中的碳都是无定形 SP3 形态，则导电性差；如果都是石墨化的 SP2 形态，则虽然导电性良好，但是锂离子通路少，不利于锂的脱嵌。另外，将 SP2 形态碳与 SP3 形态碳的摩尔比限制在上述范围内，既能实现良好的导电性，又能保证锂离子的通路，因此有利于二次电池功能的优化及其循环性能的改善。

20 [0201] 第三包覆层碳的 SP2 形态和 SP3 形态的混合比可以通过烧结条件例如烧结温度和烧结时间来控制。例如，在使用蔗糖作为碳源制备第三包覆层的情况下，使蔗糖在高温下进行裂解后，在第二包覆层上沉积同时在高温作用下，会产生既有 SP3 形态也有 SP2 形态的碳包覆层。SP2 形态碳和 SP3 形态碳的比例可以通过选择高温裂解条件和烧结条件来调控。

[0202] 第三包覆层碳的结构和特征可通过拉曼（Raman）光谱进行测定，具体测试方法如下：通过对 Raman 测试的能谱进行分峰，得到 Id/Ig（其中 Id 为 SP3 形态碳的峰强度，Ig 为 SP2 形态碳的峰强度），从而确认两者的摩尔比。

30 [0203] 在一些实施方式中，第一包覆层的厚度为 1-10 nm；和/或第二包覆层的厚度为 2-15 nm；和/或第三包覆层的厚度为 2-25 nm。

[0204] 在一些实施方式中，第一包覆层的厚度可为约 2 nm、约 3 nm、约 4 nm、约 5 nm、约 6 nm、约 7 nm、约 8 nm、约 9 nm 或约 10 nm，或在上述任意数值的任意范围内。

[0205] 在一些实施方式中，第二包覆层的厚度可为约 2 nm、约 3 nm、约 4 nm、

约 5 nm、约 6 nm、约 7 nm、约 8 nm、约 9 nm、约 10 nm、约 11 nm、约 12 nm、约 13 nm、约 14 nm、约 15 nm，或在上述任意数值的任意范围内。

5 [0206] 在一些实施方式中，第三层包覆层的厚度可为约 2 nm、约 3 nm、约 4 nm、约 5 nm、约 6 nm、约 7 nm、约 8 nm、约 9 nm、约 10 nm、约 11 nm、约 12 nm、约 13 nm、约 14 nm、约 15 nm、约 16 nm、约 17 nm、约 18 nm、约 19 nm、约 20 nm、约 21 nm、约 22 nm、约 23 nm、约 24 nm 或约 25 nm，或在上述任意数值的任意范围内。

10 [0207] 当第一包覆层的厚度范围为 1-10 nm 时，能够避免过厚时可能产生的对材料的动力学性能的不利影响，且能够避免过薄时可能无法有效阻碍过渡金属离子的迁移的问题。

[0208] 当第二包覆层的厚度在 2-15 nm 范围内时，第二包覆层的表面结构稳定，与电解液的副反应小，因此能够更有效地减轻界面副反应，从而进一步提升二次电池的高温性能。

15 [0209] 当第三包覆层的厚度范围为 2-25 nm 时，能够进一步提升材料的电导性能并且更好地改善使用该正极活性材料制备的电池极片的压密性能。

[0210] 包覆层的厚度大小测试主要通过 FIB 进行，具体方法可以包括以下步骤：从待测正极活性材料粉末中随机选取单个颗粒，从所选颗粒中间位置或中间位置附近切取 100 nm 左右厚度的薄片，然后对薄片进行 TEM 测试，量取包覆层的厚度，测量 3-5 个位置，取平均值。

20 [0211] 在一些实施方式中，基于正极活性材料的重量计，锰元素含量在 10 重量%-35 重量%范围内，可选在 15 重量%-30 重量%范围内，更可选在 17 重量%-20 重量%范围内，磷元素的含量在 12 重量%-25 重量%范围内，可选在 15 重量%-20 重量%范围内，锰元素和磷元素的重量比范围为 0.90-1.25，可选为 0.95-1.20。

25 [0212] 在本申请中，在仅正极活性材料的内核中含有锰的情况下，锰的含量可与内核的含量相对应。

[0213] 在上述实施方式中，将锰元素的含量限制在上述范围内，能够有效避免若锰元素含量过大可能会引起的材料结构稳定性变差、密度下降等问题，从而有效提升二次电池的循环、存储和压密等性能；且能够避免若锰元含量过小可能会导致的电压平台低等问题，从而进一步提升二次电池的能量密度。

30 [0214] 上述实施方式中，将磷元素的含量限制在上述范围内，能够有效避免以下情况：若磷元素的含量过大，可能会导致 P-O 的共价性过强而影响小极化子导电，从而影响材料的电导率；若磷含量过小，可能会使内核、第一包覆层中的焦磷酸盐和/或第二包覆层中的磷酸盐晶格结构的稳定性下降，从而影响材料整体的稳定性。

[0215] 锰与磷含量重量比大小对二次电池的性能具有以下影响：该重量比过大，

意味着锰元素过多，锰离子溶出增加，影响正极活性材料的稳定性和克容量发挥，进而影响二次电池的循环性能及存储性能；该重量比过小，意味着磷元素过多，则容易形成杂相，会使材料的放电电压平台下降，从而使二次电池的能量密度降低。

5 [0216] 锰元素和磷元素的测量可采用本领域中常规的技术手段进行。特别地，采用以下方法测定锰元素和磷元素的含量：将材料在稀盐酸中（浓度 10-30%）溶解，利用 ICP 测试溶液各元素的含量，然后对锰元素的含量进行测量和换算，得到其重量占比。

[0217] 在一些实施方式中，具有核-壳结构的正极活性材料在完全脱嵌锂前后的晶格变化率为 4%以下，可选为 3.8%以下，更可选为 2.0-3.8%。

10 [0218] 磷酸锰锂（ LiMnPO_4 ）的脱嵌锂过程是两相反应。两相的界面应力由脱嵌锂前后的晶格变化率大小决定，晶格变化率越小，界面应力越小， Li^+ 传输越容易。因此，减小内核的晶格变化率将有利于增强 Li^+ 的传输能力，从而改善二次电池的倍率性能。上述实施方式的具有核-壳结构的正极活性材料能够实现 4%以下的脱嵌锂前后的晶格变化率，因此使用所述正极活性材料能够改善二次电池的倍率性能。
15 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。

[0219] 在一些实施方式中，具有核-壳结构的正极活性材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度为 4%以下，可选为 2.2%以下，更可选为 1.5-2.2%。

20 [0220] 本申请的 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。相应地，Li/Mn 反位缺陷浓度指的是与 Mn^{2+} 发生互换的 Li^+ 占 Li^+ 总量的百分比。本申请中，Li/Mn 反位缺陷浓度例如，可以依据 JIS K 0131-1996 进行测试。

[0221] 上述实施方式的具有核-壳结构的正极活性材料能够实现上述较低的 Li/Mn 反位缺陷浓度。虽然机理尚不十分清楚，但本申请发明人推测，由于 LiMnPO_4 晶格中， Li^+ 与 Mn^{2+} 会发生位置互换，而 Li^+ 传输通道为一维通道，因此 Mn^{2+} 在 Li^+ 通道中将难以迁移，进而阻碍 Li^+ 的传输。由此，本申请所述的具有核-壳结构的正极活性材料由于 Li/Mn 反位缺陷浓度较低，在上述范围内，因此，能够避免 Mn^{2+} 阻碍 Li^+ 的传输，同时提升正极活性材料的克容量发挥和倍率性能。
25

[0222] 在一些实施方式中，正极活性材料在 3T 下的压实密度为 2.2 g/cm^3 以上，可选地为 2.2 g/cm^3 以上且 2.8 g/cm^3 以下。压实密度越高，单位体积活性材料的重量越大，因此提高压实密度有利于提高电芯的体积能量密度。压实密度可依据 GB/T 30 24533-2009 测量。

[0223] 在一些实施方式中，正极活性材料的表面氧价态为 -1.90 以下，可选地为 -1.90 至 -1.98。氧的稳定价态本为 -2 价，价态越接近 -2 价，其得电子能力越强，即氧化性越强，通常情况下，其表面价态在 -1.7 以下。上述实施方式通过如上所述将正极活性材料的表面氧价态限定在上述范围内，能够减轻正极材料与电解液的界面副反应，从而改善电芯的循环，高温存储产气等性能。
35

[0224] 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。

[0225] 本申请还提供一种正极活性材料的制备方法，包括以下步骤：

[0226] 提供内核材料的步骤：所述内核化学式为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，其中 x 为在 -0.100-0.100 范围内的任意数值， y 为在 0.001-0.500 范围内的任意数值， z 为在 0.001-0.100 范围内的任意数值，所述 A 为选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种元素，所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素，可选地，所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种元素；

10 [0227] 包覆步骤：分别提供 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 以及 XPO_4 悬浊液，将所述内核材料加入到上述悬浊液中并混合，经烧结获得正极活性材料，其中 $0 \leq a \leq 2$ ， $1 \leq b \leq 4$ ， $1 \leq c \leq 6$ ，所述 a 、 b 和 c 的值满足以下条件：使晶态焦磷酸盐 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$ 或 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ 保持电中性；M 各自独立地为选自 Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 中的一种或多种元素；X 为选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 中的一种或多种元素；

20 [0228] 其中，所述正极活性材料具有核-壳结构，其包括所述内核及包覆所述内核的壳，所述壳包括包覆所述内核的第一包覆层、包覆所述第一包覆层的第二包覆层以及包覆所述第二包覆层的第三包覆层，所述第一包覆层包括晶态焦磷酸盐 $\text{Li}_a\text{MP}_2\text{O}_7$ 和/或 $\text{M}_b(\text{P}_2\text{O}_7)_c$ ，所述第二包覆层包括晶态磷酸盐 XPO_4 ，所述第三包覆层为碳。

[0229] 在一些实施方式中，所述提供内核材料的步骤包括以下步骤：

[0230] 步骤（1）：将锰源、元素 A 的掺杂剂和酸在容器中混合并搅拌，得到掺杂有元素 A 的锰盐颗粒；

25 [0231] 步骤（2）：将所述掺杂有元素 A 的锰盐颗粒与锂源、磷源和元素 R 的掺杂剂在溶剂中混合并得到浆料，在惰性气体气氛保护下烧结后得到掺杂有元素 A 和元素 R 的内核，其中，所述掺杂有元素 A 和元素 R 的内核为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，其中 x 为在 -0.100-0.100 范围内的任意数值， y 为在 0.001-0.500 范围内的任意数值， z 为在 0.001-0.100 范围内的任意数值，所述 A 为选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种元素，所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素，可选地，所述 R 为选自 B、Si、N 和 S 中的一种元素。

30 [0232] 本申请的制备方法对材料的来源并没有特别的限制，某种元素的来源可包括该元素的单质、硫酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氧化物或氢氧化物中的一种或多种，前体是该来源可实现本申请制备方法的目的。

[0233] 在一些实施方式中，所述元素 A 的掺杂剂为选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种元素各自的单质、碳酸盐、硫酸盐、氯化盐、硝酸盐、有机酸盐、氧化物、氢氧化物中的一种或多种。

5 [0234] 在一些实施方式中，所述元素 R 的掺杂剂为选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种元素各自的无机酸、亚酸、有机酸、硫酸盐、氯化盐、硝酸盐、有机酸盐、氧化物、氢氧化物中的一种或多种；

[0235] 本申请中，锰源可为本领域已知的可用于制备磷酸锰锂的含锰物质。作为示例，所述锰源可为选自单质锰、二氧化锰、磷酸锰、草酸锰、碳酸锰中的一种或多种。
10

[0236] 本申请中，酸可为选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、硅酸、亚硅酸等有机酸和有机酸如草酸中的一种或多种。在一些实施方式中，所述酸为浓度为 60 重量%以下的稀的有机酸。

[0237] 本申请中，锂源可为本领域已知的可用于制备磷酸锰锂的含锂物质。作为示例，所述锂源为选自碳酸锂、氢氧化锂、磷酸锂、磷酸二氢锂中的一种或多种。
15

[0238] 本申请中，磷源可为本领域已知的可用于制备磷酸锰锂的含磷物质。作为示例，所述磷源为选自磷酸氢二铵、磷酸二氢铵、磷酸铵和磷酸中的一种或多种。

[0239] 在一些可选实施方式中，在所述锰源、所述元素 A 的掺杂剂与所述酸在溶剂中反应得到掺杂有元素 A 的锰盐悬浮液后，将所述悬浮液过滤，烘干，并进行砂磨以得到粒径为 50-200 nm 的经元素 A 掺杂的锰盐颗粒。
20

[0240] 在一些可选实施方式中，将步骤（2）中的浆料进行干燥得到粉料，然后将粉料烧结得到掺杂有元素 A 和元素 R 的内核。

[0241] 在一些实施方式中，所述步骤（1）在 20-120℃、可选为 40-120℃ 的温度下进行混合；和/或

25 [0242] 所述步骤（1）中所述搅拌在 400-700 rpm 下进行 1-9 小时，可选地为 3-7 小时。

[0243] 可选地，所述步骤（1）中的反应温度可在约 30℃、约 50℃、约 60℃、约 70℃、约 80℃、约 90℃、约 100℃、约 110℃ 或约 120℃ 进行；所述步骤（1）中所述搅拌进行约 2 小时、约 3 小时、约 4 小时、约 5 小时、约 6 小时、约 7 小时、约 8 小时或约 9 小时；可选地，所述步骤（1）中的反应温度、搅拌时间可在上述任意数值的任意范围内。
30

[0244] 在一些实施方式中，所述步骤（2）在 20-120℃、可选为 40-120℃ 的温度下进行混合 1-12 小时。可选地，所述步骤（2）中的反应温度可在约 30℃、约 50℃、约 60℃、约 70℃、约 80℃、约 90℃、约 100℃、约 110℃ 或约 120℃ 进行；所述步

骤(2)中所述混合进行约2小时、约3小时、约4小时、约5小时、约6小时、约7小时、约8小时、约9小时、约10小时、约11小时或约12小时；可选地，所述步骤(2)中的反应温度、混合时间可在上述任意数值的任意范围内。

5 [0245] 当内核颗粒制备过程中的温度和时间处于上述范围内时，制备获得的内核以及由其制得的正极活性材料的晶格缺陷较少，有利于抑制锰离子溶出，减少正极活性材料与电解液的界面副反应，从而改善二次电池的循环性能和安全性能。

10 [0246] 在一些实施方式中，可选地，在制备A元素和R元素掺杂的稀酸锰颗粒的过程中，控制溶液pH为3.5-6，可选地，控制溶液pH为4-6，更可选地，控制溶液pH为4-5。需要说明的是，在本申请中可通过本领域通常使用的方法调节所得混合物的pH，例如可通过添加酸或碱。

[0247] 在一些实施方式中，可选地，在步骤(2)中，所述锰盐颗粒与锂源、磷源的摩尔比为1:0.5-2.1:0.5-2.1，更可选地，所述掺杂有元素A的锰盐颗粒与锂源、磷源的摩尔比为约1:1:1。

15 [0248] 在一些实施方式中，可选地，制备A元素和R元素掺杂的磷酸锰锂过程中的烧结条件为：在惰性气体或惰性气体与氢气混合气氛下在600-950℃下烧结4-10小时；可选地，所述烧结可在约650℃、约700℃、约750℃、约800℃、约850℃或约900℃下烧约2小时、约3小时、约4小时、约5小时、约6小时、约7小时、约8小时、约9小时或约10小时；可选地，所述烧结的温度、烧结时间可在上述任意数值的任意范围内。在制备A元素和R元素掺杂的磷酸锰锂过程中，烧结温度过低以及烧结时间过短时，会导致材料内核的结晶度较低，会影响整体的性能发挥，而烧结温度过高时，材料内核中容易出现杂相，从而影响整体的性能发挥；烧结时间过长时，材料内核颗粒长的较大，从而影响克容量发挥，压实密度和倍率性能等。

25 [0249] 在一些可选实施方式中，可选地，保护气氛为70-90体积%氮气和10-30体积%氢气的混合气体。

[0250] 在一些实施方式中，所述包覆步骤包括：

[0251] 第一包覆步骤：将元素M的源、磷源和酸以及任选地锂源，溶于溶剂中，得到第一包覆层悬浊液；将内核步骤中获得的内核与第一包覆步骤获得的第一包覆层悬浊液充分混合，干燥，然后烧结，得到第一包覆层包覆的材料；

30 [0252] 第二包覆步骤：将元素X的源、磷源和酸溶于溶剂中，得到第二包覆层悬浊液；将第一包覆步骤中获得的第一包覆层包覆的材料与第二包覆步骤获得的第二包覆层悬浊液充分混合，干燥，然后烧结，得到两层包覆层包覆的材料；

[0253] 第三包覆步骤：将碳源溶于溶剂中，充分溶解得到第三包覆层溶液；然后将第二包覆步骤中获得的两层包覆层包覆的材料加入所述第三包覆层溶液中，混合

均匀，干燥，然后烧结得到三层包覆层包覆的材料，即正极活性材料。

[0254] 在一些实施方式中，所述元素 M 的源为选自 Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 中的一种或多种元素各自的单质、碳酸盐、硫酸盐、氯化盐、硝酸盐、有机酸盐、氧化物、氢氧化物中的一种或多种。

- 5 [0255] 在一些实施方式中，所述元素 X 的源为选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 或 Al 中的一种或多种元素各自的单质、碳酸盐、硫酸盐、氯化盐、硝酸盐、有机酸盐、氧化物、氢氧化物中的一种或多种。

[0256] 所述元素 A、R、M、X 各自的源的加入量取决于目标掺杂量，锂源、锰源和磷源的用量之比符合化学计量比。

- 10 [0257] 作为示例，所述碳源为选自淀粉、蔗糖、葡萄糖、聚乙烯醇、聚乙二醇、柠檬酸中的一种或多种。

[0258] 在一些实施方式中，所述第一包覆步骤中，控制溶解有元素 M 的源、磷源和酸以及任选地锂源的溶液 pH 为 3.5-6.5，然后搅拌并反应 1-5h，然后将所述溶液升温至 50-120℃，并保持该温度 2-10 小时，和/或，烧结在 650-800℃下进行 2-6 小
15 时。

[0259] 可选地，在第一包覆步骤中，所述反应充分进行。可选地，在第一包覆步骤中，所述反应进行约 1.5 小时、约 2 小时、约 3 小时、约 4 小时、约 4.5 小时或约 5 小时。可选地，第一包覆步骤中，所述反应的反应时间可在上述任意数值的任意范围内。

- 20 [0260] 可选地，在第一包覆步骤中，控制溶液 pH 为 4-6。可选地，在第一包覆步骤中，将所述溶液升温至约 55℃、约 60℃、约 70℃、约 80℃、约 90℃、约 100℃、约 110℃或约 120℃，并在该温度下保持约 2 小时、约 3 小时、约 4 小时、约 5 小时、约 6 小时、约 7 小时、约 8 小时、约 9 小时或约 10 小时；可选地，第一包覆步骤中，所述升温的温度和保持时间可在上述任意数值的任意范围内。

- 25 [0261] 可选地，在所述第一包覆步骤中，所述烧结可在约 650℃、约 700℃、约 750℃、或约 800℃下烧约 2 小时、约 3 小时、约 4 小时、约 5 小时或约 6 小时；可选地，所述烧结的温度、烧结时间可在上述任意数值的任意范围内。

- [0262] 在所述第一包覆步骤中，通过将烧结温度和时间控制在以上范围内，可以避免以下情况：当所述第一包覆步骤中的烧结温度过低以及烧结时间过短时，会导致第一包覆层的结晶度低，非晶态物质较多，这样会导致抑制金属溶出的效果下降，从而影响二次电池的循环性能和高温存储性能；而烧结温度过高时，会导致第一包覆层出现杂相，也会影响到其抑制金属溶出的效果，从而影响二次电池的循环和高温存储性能等；烧结时间过长时，会使第一包覆层的厚度增加，影响 Li⁺的迁移，从而影响材料的克容量发挥和倍率性能等。
30

[0263] 在一些实施方式中，所述第二包覆步骤中，将元素 X 的源、磷源和酸溶于溶剂后，搅拌并反应 1-10 小时，然后将所述溶液升温至 60-150℃，并保持该温度 2-10 小时，和/或，烧结在 500-700℃下进行 6-10 小时。

5 [0264] 可选地，在第二包覆步骤中，所述反应充分进行。可选地，在第二包覆步骤中，所述反应进行约 1.5 小时、约 2 小时、约 3 小时、约 4 小时、约 4.5 小时、约 5 小时、约 6 小时、约 7 小时、约 8 小时、约 9 小时或约 10 小时。可选地，第二包覆步骤中，所述反应的反应时间可在上述任意数值的任意范围内。

10 [0265] 可选地，在第二包覆步骤中，将所述溶液升温至约 65℃、约 70℃、约 80℃、约 90℃、约 100℃、约 110℃、约 120℃、约 130℃、约 140℃或约 150℃，并在该温度下保持约 2 小时、约 3 小时、约 4 小时、约 5 小时、约 6 小时、约 7 小时、约 8 小时、约 9 小时或约 10 小时；可选地，第二包覆步骤中，所述升温的温度和保持时间可在上述任意数值的任意范围内。

15 [0266] 在所述提供内核材料的步骤和所述第一包覆步骤和所述第二包覆步骤中，在烧结之前，即，在发生化学反应的内核材料的制备中（步骤（1）-（2））以及在第一包覆层悬浮液和第二包覆层悬浮液的制备中，通过如上所述选择适当的反应温度和反应时间，从而能够避免以下情况：反应温度过低时，则反应无法发生或反应速率较慢；温度过高时，产物分解或形成杂相；反应时间过长时，产物粒径较大，可能会增加后续工艺的时间和难度；反应时间过短时，则反应不完全，获得的产物较少。

20 [0267] 可选地，在第二包覆步骤中，所述烧结可在约 550℃、约 600℃或约 700℃下烧约 6 小时、约 7 小时、约 8 小时、约 9 小时或约 10 小时；可选地，所述烧结的温度、烧结时间可在上述任意数值的任意范围内。

25 [0268] 在所述第二包覆步骤中，通过将烧结温度和时间控制在以上范围内，可以避免以下情况：当所述第二包覆步骤中的烧结温度过低以及烧结时间过短时，会导致第二包覆层的结晶度低，非晶态较多，降低材料表面反应活性的性能下降，从而影响二次电池的循环和高温存储性能等；而烧结温度过高时，会导致第二包覆层出现杂相，也会影响到其降低材料表面反应活性的效果，从而影响二次电池的循环和高温存储性能等；烧结时间过长时，会使第二包覆层的厚度增加，影响材料的电压平台，从而使材料的能量密度下降等。

30 [0269] 在一些实施方式中，所述第三包覆步骤中的烧结在 700-800℃下进行 6-10 小时。可选地，在第三包覆步骤中，所述烧结可在约 700℃、约 750℃或约 800℃下烧约 6 小时、约 7 小时、约 8 小时、约 9 小时或约 10 小时；可选地，所述烧结的温度、烧结时间可在上述任意数值的任意范围内。

35 [0270] 在所述第三包覆步骤中，通过将烧结温度和时间控制在以上范围内，可以避免以下情况：当所述第三包覆步骤中的烧结温度过低时，会导致第三包覆层的石

墨化程度下降，影响其导电性，从而影响材料的克容量发挥；烧结温度过高时，会造成第三包覆层的石墨化程度过高，影响 Li^+ 的传输，从而影响材料的克容量发挥等；烧结时间过短时，会导致包覆层过薄，影响其导电性，从而影响材料的克容量发挥；烧结时间过长时，会导致包覆层过厚，影响材料的压实密度等。

5 [0271] 在上述第一包覆步骤、第二包覆步骤、第三包覆步骤中，所述干燥均在 100°C 至 200°C 、可选为 110°C 至 190°C 、更可选为 120°C 至 180°C 、甚至更可选为 120°C 至 170°C 、最可选为 120°C 至 160°C 的干燥温度下进行，干燥时间为 3-9 小时、可选为 4-8 小时，更可选为 5-7 小时，最可选为约 6 小时。

10 [0272] 通过本申请所述的正极活性材料的制备方法所制备的正极活性材料，其制备的二次电池在循环后 Mn 与 Mn 位掺杂元素的溶出量降低，且高温稳定性、高温循环性能和倍率性能得到改善。另外，原料来源广泛、成本低廉，工艺简单，有利于实现工业化。

15 [0273] 在一些实施方式中，正极活性材料可采用本领域公知的用于电池的其他正极活性材料。作为示例，其他正极活性材料还可以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钴氧化物（如 LiCoO_2 ）、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、
20 锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物（如 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{333} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{523} ）、 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.25}\text{Mn}_{0.25}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{211} ）、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{622} ）、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ （也可以简称为 NCM_{811} ）、锂镍钴铝氧化物（如 $\text{LiNi}_{0.85}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ）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
25 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。

30 [0274] 在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

[0275] 在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，导电剂可以包括超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的至少一种。

35 [0276] 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂

(例如 N-甲基吡咯烷酮) 中, 形成正极浆料; 将正极浆料涂覆在正极集流体上, 经烘干、冷压等工序后, 即可得到正极极片。

[0277] [负极极片]

5 [0278] 负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层, 所述负极膜层包括负极活性材料。

[0279] 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。

10 [0280] 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。

15 [0281] 在一些实施方式中, 负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极活性材料。作为示例, 负极活性材料可包括以下材料中的至少一种: 人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、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
20 使用一种, 也可以将两种以上组合使用。

[0282] 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。

25 [0283] 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。

[0284] 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。

30 [0285] 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。

[0286] [隔离膜]

[0287] 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。

5 [0288] 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。

[0289] 在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

10 [0290] 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。

15 [0291] 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。

[0292] 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。

20 [0293] 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 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。二次电池 5 所含电极组件 52 的数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体实际需求进行选择。

25 [0294] 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。

[0295] 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。

30 [0296] 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。

[0297] 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。

[0298] 图 4 和图 5 是作为一个示例的电池包 1。参照图 4 和 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。

- 5 [0299] 另外，本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请提供的二次电池、电池模块、或电池包中的至少一种。所述二次电池、电池模块、或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、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。
- 10

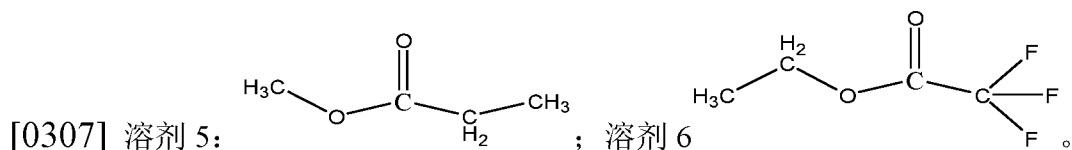
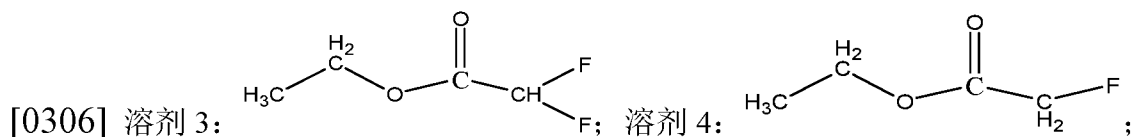
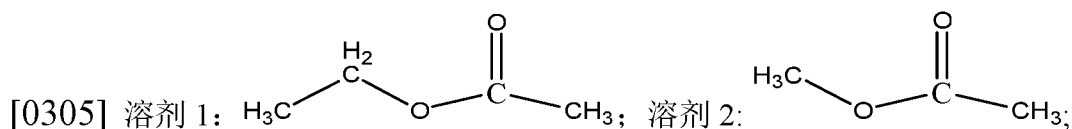
[0300] 作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

- [0301] 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。
- 15

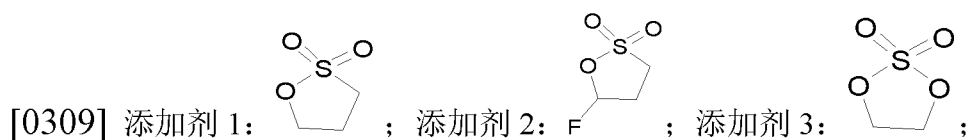
[0302] [实施例]

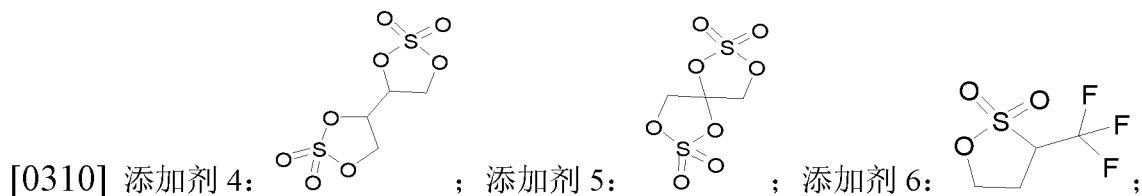
- [0303] 以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。
- 20

[0304] 其中，第一溶剂选自如下溶剂：

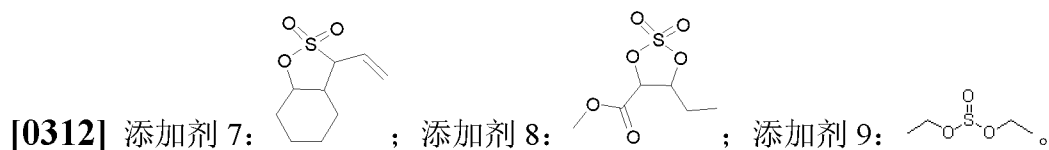


- 25 [0308] 第一添加剂选自如下化合物：





[0311]



[0313] I. 电池制备

5 [0314] 实施例 1:

[0315] 步骤 1: 正极活性材料的制备

[0316] 步骤 S1: 制备 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的草酸锰

[0317] 将 689.6 g 碳酸锰、455.27 g 碳酸亚铁、4.65 g 硫酸钴、4.87 g 二氧化钒加入混料机中充分混合 6 h。然后将得到的混合物转入反应釜中，并加入 5 L 去离子水和
10 1260.6 g 二水合草酸，加热至 80°C，以 500 rpm 的转速充分搅拌 6h，混合均匀，直至反应终止无气泡产生，得到 Fe、Co、和 V 共掺杂的草酸锰悬浮液。然后将悬浮液过滤，在 120°C 下烘干，再进行砂磨，得到粒径为 100 nm 的草酸锰颗粒。

[0318] 步骤 S2: 制备内核 $\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$

[0319] 取 (1) 中制备的草酸锰 1793.1 g 以及 368.3g 碳酸锂、1146.6 g 磷酸二氢铵和 4.9g 稀硫酸，将它们加入到 20 L 去离子水中，充分搅拌，在 80°C 下均匀混合反应 10 h，得到浆料。将所述浆料转入喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，在 250°C 的温度下进行干燥，得到粉料。在保护气氛 (90%氮气和 10%氢气) 中，在 700°C 下将所述粉料在辊道窑中进行烧结 4 h，得到上述内核材料。

[0320] 步骤 S3: 第一包覆层悬浊液的制备

20 [0321] 制备 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 溶液，将 7.4g 碳酸锂，11.6g 碳酸亚铁，23.0g 磷酸二氢铵和 12.6g 二水合草酸溶于 500mL 去离子水中，控制 pH 为 5，然后搅拌并在室温下反应 2h 得到溶液，之后将该溶液升温到 80°C 并保持此温度 4h，得到第一包覆层悬浊液。

[0322] 步骤 S4: 第一包覆层的包覆

25 [0323] 将步骤 S2 中获得的掺杂后的 1571.9g 磷酸锰锂内核材料加入到步骤 S3 中获得的 第一包覆层悬浊液(包覆物质含量为 15.7g)中，充分搅拌混合 6h，混合均匀后，转入 120°C 烘箱中干燥 6h，然后在 650°C 下烧结 6h 得到焦磷酸盐包覆后的材料。

[0324] 步骤 S5: 第二包覆层悬浊液的制备

[0325] 将 3.7g 碳酸锂、11.6g 碳酸亚铁、11.5g 磷酸二氢铵和 12.6g 二水合草酸溶于 1500mL 去离子水中, 然后搅拌并反应 6h 得到溶液, 之后将该溶液升温到 120°C 并保持此温度 6h, 得到第二包覆层悬浊液。

5 [0326] 步骤 S6: 第二包覆层的包覆

[0327] 将步骤 S4 中获得的 1586.8g 的焦磷酸盐包覆后的材料加入到步骤 S5 中得到的第二包覆层悬浊液 (包覆物质含量为 47.1g) 中, 充分搅拌混合 6h, 混合均匀后, 转入 120°C 烘箱中干燥 6h, 然后 700°C 烧结 8h 得到两层包覆后的材料。

[0328] 步骤 S7: 第三包覆层水溶液的制备

10 [0329] 将 37.3g 蔗糖溶于 500 g 去离子水中, 然后搅拌并充分溶解, 得到蔗糖水溶液。

[0330] 步骤 S8: 第三包覆层的包覆

[0331] 将步骤 S6 中获得的两层包覆的材料 1633.9g 加入到步骤 S7 中得到的蔗糖溶液中, 一同搅拌混合 6h, 混合均匀后, 转入 150°C 烘箱中干燥 6h, 然后在 700°C 下
15 烧结 10h 得到三层包覆后的材料。

[0332] 步骤 2: 正极极片的制备

[0333] 将上述制备的三层包覆后的正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按重量比为 97.0: 1.2: 1.8 加入到 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, 搅拌混合均匀, 得到正极浆料。然后将正极浆料按 0.280g/1540.25mm² 均匀涂覆于
20 铝箔上, 经烘干、冷压、分切, 得到正极极片。

[0334] 步骤 3: 负极极片的制备

[0335] 将负极活性物质人造石墨、硬碳、导电剂乙炔黑、粘结剂丁苯橡胶 (SBR)、增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC) 按照重量比为 90: 5: 2: 2: 1 溶于溶剂去离子水中, 搅拌混合均匀后制备成负极浆料。将负极浆料按 0.117g/1540.25
25 mm² 均匀涂覆在负极集流体铜箔上, 经过烘干、冷压、分切, 得到负极极片。

[0336] 步骤 4: 电解液的制备

[0337] 在氩气气氛手套箱中 (H₂O<0.1ppm, O₂<0.1ppm), 采用溶剂 1 作为第一溶剂, 碳酸乙烯酯 (EC)/碳酸甲乙酯 (EMC) 按照体积比 3/7 混合形成的混合液作为第二溶剂, 采用添加剂 1 作为第一添加剂, 采用 LiPF₆ 作为锂盐均匀, 其中第一溶剂、第二溶剂、第一添加剂和锂盐组成电解液, 第一溶剂和第二溶剂的质量比为 1:1, 以电解液的总质量计, 第一添加剂的质量含量为 3%, 锂盐的质量含量为
30 12.5%。

[0338] 步骤 5: 隔离膜的制备

[0339] 使用市售的厚度为 20 μm 、平均孔径为 80nm 的 PP-PE 共聚物微孔薄膜 (来自卓高电子科技有限公司, 型号 20)。

[0340] 步骤 6: 全电池的制备

- 5 [0341] 将上述获得的正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好, 使隔离膜处于正负极中间起到隔离的作用, 并卷绕得到裸电芯。将裸电芯置于外包装中, 注入上述电解液并封装, 得到全电池 (下文也称“全电”)。

[0342] 【扣式电池的制备】

- 10 [0343] 将上述制备的正极活性材料、聚偏二氟乙烯 (PVDF)、乙炔黑以 90: 5: 5 的重量比加入至 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中, 在干燥房中搅拌制成浆料。在铝箔上涂覆上述浆料, 干燥、冷压制成正极极片。涂覆量为 0.2g/cm², 压实密度为 2.0g/cm³。

- 15 [0344] 采用锂片作为负极, 采用溶剂 1 作为第一溶剂, 体积比 1: 1: 1 的碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 形成的混合液作为第二溶剂, 采用添加剂 1 作为第一添加剂, 采用 LiPF₆ 作为锂盐均匀, 其中第一溶剂、第二溶剂、第一添加剂和锂盐组成电解液, 第一溶剂和第二溶剂的质量比为 1:1, 以电解液的总质量计, 第一添加剂的质量含量为 3%, 锂盐的质量含量为 1mol/L。与上述制备的正极极片一起在扣电箱中组装成扣式电池 (下文也称“扣电”)。

[0345] 实施例 2 至 27 和对比例 1 至 19

- 20 [0346] 以类似于实施例 1 的方式制备实施例 2 至 27 和对比例 1 至 19 中的正极活性材料和电池, 正极活性材料的制备中的不同之处参见表 1-6, 其中对比例 1-2、4-10 和 12 未包覆第一层, 因此没有步骤 S3、S4; 对比例 1-11 未包覆第二层, 因此没有步骤 S5-S6。

- 25 [0347] 注: 本申请所有实施例和对比例中, 如未标明, 则使用的第一包覆层物质和/或第二包覆层物质均默认为晶态。

[0348] 表 1: 内核的制备原料

编号	内核	步骤 S1 中使用的原料	步骤 S2 中使用的原料
对比例 1 和对比例 13	LiMnPO_4	碳酸锰, 1149.3g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1789.6g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L
对比例 2	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{PO}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 463.4g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1793.2g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L
对比例 3	$\text{LiMn}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{PO}_4$	碳酸锰, 919.4g; 碳酸亚铁, 231.7g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1791.4g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L
对比例 4	$\text{LiMn}_{0.70}\text{Fe}_{0.295}\text{V}_{0.005}\text{PO}_4$	碳酸锰, 804.5g; 碳酸亚铁, 341.8g; 二氯化钒, 6.1g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.295}\text{V}_{0.005}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1792.0g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L
对比例 5 和对比例 15	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.395}\text{Mg}_{0.005}\text{PO}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 457.6g; 碳酸镁, 4.2g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁镁 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.395}\text{Mg}_{0.005}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1791.6g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L
对比例 6	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.35}\text{Ni}_{0.05}\text{PO}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 405.4g; 碳酸镍, 59.3g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.35}\text{Ni}_{0.05}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1794.6g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L
对比例 7 和对比例 9	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.395}\text{V}_{0.002}\text{Ni}_{0.003}\text{PO}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 457.6g; 二氯化钒, 2.4g; 碳酸镍, 3.6g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.395}\text{V}_{0.002}\text{Ni}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1793.2g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L
对比例 8	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.395}\text{V}_{0.002}\text{Mg}_{0.003}\text{PO}_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 457.6g; 二氯化钒, 2.4g; 碳酸镁, 2.53g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镁 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.395}\text{V}_{0.002}\text{Mg}_{0.003}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1792.1g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1150.1g; 水, 20L

对比例 10-12、对比例 16-17 和实施例 1-10	$\text{Li}_{10.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	碳酸锰，689.6g；碳酸亚铁，455.3g；硫酸钴，4.7g；二氯化钒，4.9g；水，5L；二水合草酸，1260.6g；	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴（以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计），1793.1g；碳酸锂，368.3g；磷酸二氢铵，1146.6g；稀硫酸，4.9g；水，20L
对比例 14	$\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.8}\text{Si}_{0.2}\text{O}_4$	碳酸锰，1149.3g；水，5L；二水合草酸，1260.6g；	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰（以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计），1789.6g；碳酸锂，443.3g；磷酸二氢铵，920.1g；亚硅酸，156.2g；水，20L
实施例 11	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	碳酸锰，689.6g；碳酸亚铁，455.3g；硫酸钴，4.7g；二氯化钒，4.9g；水，5L；二水合草酸，1260.6g；	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴（以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计），1793.1g；碳酸锂，369.8g；磷酸二氢铵，1148.9g；亚硅酸，0.8g；水，20L
实施例 12	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.998}\text{N}_{0.002}\text{O}_4$	碳酸锰，689.6g；碳酸亚铁，455.3g；硫酸钴，4.7g；二氯化钒，4.9g；水，5L；二水合草酸，1260.6g；	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴（以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计），1793.1g；碳酸锂，369.4g；磷酸二氢铵，1147.8g；稀硝酸，2.7g；水，20L
实施例 13	$\text{Li}_{0.995}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.341}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.005}\text{P}_{0.995}\text{S}_{0.005}\text{O}_4$	碳酸锰，747.1g；碳酸亚铁，395.1g；硫酸钴，7.8g；二氯化钒，4.9g；水，5L；二水合草酸，1260.6g；	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴（以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.341}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.005} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计），1792.7g；碳酸锂，367.6g；磷酸二氢铵，1144.3g；稀硫酸，8.2g；水，20L
实施例 14	$\text{Li}_{1.002}\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.293}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.998}\text{Si}_{0.002}\text{O}_4$	碳酸锰，804.6g；碳酸亚铁，339.5g；硫酸钴，4.7g；二氯化钒，4.9g；水，5L；二水合草酸，1260.6g；	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴（以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.293}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计），1792.2g；碳酸锂，370.2g；1147.8；亚硅酸，1.6g；水，20L
实施例 15、17	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_4$	碳酸锰，689.6g；碳酸亚铁，455.3g；硫酸钴，4.7g；二氯化钒，4.9g；水，5L；二水合草酸，1260.6g；	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴（以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计），1793.1g；碳酸锂，369.4g；磷酸二氢铵，1148.9g；稀硝酸，1.4g；水，20L
实施例 16	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	碳酸锰，689.6g；碳酸亚铁，	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒钴（以

		455.3g; 硫酸钴, 4.7g; 二氧化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	$C_2O_4Mn_{0.60}Fe_{0.393}V_{0.004}C_{0.003} \cdot 2H_2O$ 计), 1793.1g; 碳酸锂, 368.7g; 磷酸二氢铵, 1146.6g; 稀硫酸, 4.9g; 水, 20L
实施例 18	$LiMn_{0.60}Fe_{0.393}V_{0.004}Mg_{0.003}P_{0.995}N_{0.005}O_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 碳酸镁, 2.5g; 二氧化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $C_2O_4Mn_{0.60}Fe_{0.393}V_{0.004}Mg_{0.003} \cdot 2H_2O$ 计), 1791.1g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1144.3g; 稀硝酸, 7.0g; 水, 20L
实施例 19	$Li_{0.999}Mn_{0.60}Fe_{0.393}V_{0.004}Mg_{0.003}P_{0.999}S_{0.001}O_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 碳酸镁, 2.5g; 二氧化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $C_2O_4Mn_{0.60}Fe_{0.393}V_{0.004}Mg_{0.003} \cdot 2H_2O$ 计), 1791.1g; 碳酸锂, 369.0g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 稀硫酸, 1.6g; 水, 20L
实施例 20	$Li_{0.998}Mn_{0.60}Fe_{0.393}V_{0.004}Ni_{0.003}P_{0.998}S_{0.002}O_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 碳酸镍, 3.6g; 二氧化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $C_2O_4Mn_{0.60}Fe_{0.393}V_{0.004}Ni_{0.003} \cdot 2H_2O$ 计), 1792.2g; 碳酸锂, 368.7g; 磷酸二氢铵, 1147.8g; 稀硫酸, 3.2g; 水, 20L
实施例 21-24	$Li_{1.001}Mn_{0.60}Fe_{0.393}V_{0.004}Ni_{0.003}P_{0.999}Si_{0.001}O_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 碳酸镍, 3.6g; 二氧化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $C_2O_4Mn_{0.60}Fe_{0.393}V_{0.004}Ni_{0.003} \cdot 2H_2O$ 计), 1793.1g; 碳酸锂, 369.8g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 亚硫酸, 0.8g; 水, 20L
实施例 25	$Li_{1.001}Mn_{0.50}Fe_{0.493}V_{0.004}Ni_{0.003}P_{0.999}Si_{0.001}O_4$	碳酸锰, 574.7g; 碳酸亚铁, 571.2g; 碳酸镍, 3.6g; 二氧化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $C_2O_4Mn_{0.50}Fe_{0.493}V_{0.004}Ni_{0.003} \cdot 2H_2O$ 计), 1794.0g; 碳酸锂, 369.8g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 亚硫酸, 0.8g; 水, 20L
实施例 26	$Li_{1.001}Mn_{0.999}Fe_{0.001}P_{0.999}Si_{0.001}O_4$	碳酸锰, 1148.2g; 碳酸亚铁, 1.2g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁 (以 $C_2O_4Mn_{0.999}Fe_{0.001} \cdot 2H_2O$ 计), 1789.6g; 碳酸锂, 369.8g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 亚硫酸, 0.8g; 水, 20L
实施例 27	$LiMn_{0.60}Fe_{0.393}V_{0.004}Ni_{0.003}P_{0.9}N_{0.100}O_4$	碳酸锰, 689.6g; 碳酸亚铁, 455.3g; 碳酸镍, 3.6g; 二氧化钒, 4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $C_2O_4Mn_{0.60}Fe_{0.393}V_{0.004}Ni_{0.003} \cdot 2H_2O$ 计), 1793.1g; 碳酸锂, 368.7g; 磷酸二氢铵, 1146.6g; 稀硫酸, 4.9g; 水, 20L

		4.9g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	1793.1g; 碳酸锂, 369.4g; 磷酸二氢铵, 1035.1g; 稀硝酸, 140.0g; 水, 20L
实施例 28	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.40}\text{Fe}_{0.593}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	碳酸锰, 459.7g; 碳酸亚铁, 686.9g; 二氯化钒, 4.8g; 碳酸镍, 3.6g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.40}\text{Fe}_{0.593}\text{V}_{0.004}\text{Ni}_{0.003} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1794.9g; 碳酸锂, 369.8g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 亚硅酸, 0.8g; 水, 20L
实施例 29	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.40}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.204}\text{Ni}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	碳酸锰, 459.7g; 碳酸亚铁, 455.2g; 二氯化钒, 248.6g; 碳酸镍, 3.6g; 水, 5L; 二水合草酸, 1260.6g;	步骤 S1 中得到的二水合草酸锰铁钒镍 (以 $\text{C}_2\text{O}_4\text{Mn}_{0.40}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.204}\text{Ni}_{0.003} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计), 1785.1g; 碳酸锂, 369.8g; 磷酸二氢铵, 1148.9g; 亚硅酸, 0.8g; 水, 20L

[0349] 表 2: 第一包覆层悬浊液的制备 (步骤 S3)

实施例编号	第一包覆层包覆物质	第一包覆层悬浊液的制备
对比例 3、16	非晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	将 7.4g 碳酸锂; 11.6g 碳酸亚铁; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸; 控制 pH 为 5
对比例 11、13-15、17 和实施例 1-14、19、21-29	晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	7.4g 碳酸锂; 11.6g 碳酸亚铁; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸; 控制 pH 为 5
实施例 15-16	晶态 $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	53.3g 氯化铝; 34.5g 磷酸二氢铵; 18.9g 二水合草酸; 控制 pH 为 4
实施例 17-18、20	晶态 $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$	7.4g 碳酸锂; 11.9g 碳酸镍; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸; 控制 pH 为 5

[0350] 表 3: 第一包覆层的包覆 (步骤 S4)

编号	第一包覆层包覆物质及其量 (基于内核重量)	在步骤 S4 中加入的内核的量	步骤 S4: 第一层包覆层的包覆			
			混合时间 (h)	烘干温度 (°C)	烧结温度 (°C)	烧结时间 (h)
对比例 3	2%非晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1570.4g	6	120	500	4
对比例 11	1%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.1g	6	120	650	6
对比例 13	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1568.5g	6	120	650	6
对比例 14	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1562.8g	6	120	650	6

对比例 15	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1570.6g	31.4g	6	120	650	6
对比例 16	2%非晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.1g	31.4g	6	120	500	4
对比例 17	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.1g	31.4g	6	120	650	6
实施例 1-4、8-10	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.9g	15.7g	6	120	650	6
实施例 5	2% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.9g	31.4g	6	120	650	6
实施例 6	3% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.1g	47.1g	6	120	650	6
实施例 7	5% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.9g	78.6g	6	120	650	6
实施例 11	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1572.1g	15.7g	6	120	650	6
实施例 12	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.7g	15.7g	6	120	650	6
实施例 13	2% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.4g	31.4g	6	120	650	6
实施例 14	2.5% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.9g	39.3g	6	120	650	6
实施例 15	2% $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	1571.9g	31.4g	6	120	680	8
实施例 16	3% $\text{Al}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$	1571.9g	47.2g	6	120	680	8
实施例 17	1.5% $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$	1571.9g	23.6g	6	120	630	6
实施例 18	1% $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$	1570.1g	15.7g	6	120	630	6
实施例 19	2% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1571.0g	31.4g	6	120	650	6
实施例 20	1% $\text{Li}_2\text{NiP}_2\text{O}_7$	1571.9g	15.7g	6	120	630	6
实施例 21-24	2% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1572.1g	31.4g	6	120	650	6
实施例 22	5.50% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1572.1g	86.5g	6	120	650	6
实施例 25	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1573.0g	15.7g	6	120	650	6
实施例 26	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1568.6g	15.7g	6	120	650	6
实施例 27	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1569.2g	15.7g	6	120	650	6
实施例 28	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1573.9g	31.4g	6	120	650	6
实施例 29	2%晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	1564.1g	31.2g	6	120	650	6

[0351] 表 4: 第二包覆层悬浊液的制备 (步骤 S5)

实施例编号	第二包覆层物质	步骤 S5: 第二包覆层悬浊液的制备
-------	---------	--------------------

对比例 12、实施例 1-14、18-19、25-27	晶态 LiFePO_4	3.7g 碳酸锂；11.6g 碳酸亚铁；11.5g 磷酸二氢铵；12.6g 二水合草酸
对比例 13-16；实施例 15、17、20、21-24、28-29	晶态 LiCoPO_4	3.7g 碳酸锂；15.5g 硫酸钴；11.5g 磷酸二氢铵；12.6g 二水合草酸
对比例 17	非晶态 LiCoPO_4	3.7g 碳酸锂；15.5g 硫酸钴；11.5g 磷酸二氢铵；12.6g 二水合草酸
实施例 16	晶态 LiNiPO_4	3.7g 碳酸锂；11.9g 碳酸镍；11.5g 磷酸二氢铵；12.6g 二水合草酸

[0352] 表 5: 第二包覆层的包覆 (步骤 S6)

编号	第二包覆层物质及其量 (基于内核重量)	在步骤 S6 中加入的焦磷酸盐包覆的材料量 (其中对比例 12 为加入的内核的量) (g)	步骤 S6: 第二层包覆层的包覆				
			第二包覆层悬浮液中相应包覆物质的量 (g)	混合时间 (h)	烘干温度 ($^{\circ}\text{C}$)	烧结温度 ($^{\circ}\text{C}$)	烧结时间 (h)
对比例 12	3% LiFePO_4	1571.1	47.1	6	120	700	8
对比例 13	4% LiCoPO_4	1599.9	62.7	6	120	750	8
对比例 14	4% LiCoPO_4	1594.0	62.5	6	120	750	8
对比例 15	4% LiCoPO_4	1602.0	62.8	6	120	750	8
对比例 16	4% LiCoPO_4	1602.5	62.8	6	120	750	8
对比例 17	4%非晶态 LiCoPO_4	1602.5	62.8	6	120	650	8
实施例 1-4	3% LiFePO_4	1586.8	47.1	6	120	700	8
实施例 5	3% LiFePO_4	1602.5	47.1	6	120	700	8
实施例 6	3% LiFePO_4	1618.2	47.1	6	120	700	8
实施例 7	3% LiFePO_4	1649.6	47.1	6	120	700	8
实施例 8	1% LiFePO_4	1586.8	15.7	6	120	700	8
实施例 9	4% LiFePO_4	1586.8	62.8	6	120	700	8
实施例 10	5% LiFePO_4	1586.8	78.6	6	120	700	8
实施例 11	2.50% LiFePO_4	1587.8	39.3	6	120	700	8
实施例 12	3% LiFePO_4	1587.4	47.2	6	120	700	8

实施例 13	2% LiFePO ₄	1602.8	31.4	6	120	700	8
实施例 14	3.50% LiFePO ₄	1610.5	55.0	6	120	700	8
实施例 15	2.5%LiCoPO ₄	1603.3	39.3	6	120	750	8
实施例 16	3% LiNiPO ₄	1619.0	47.2	6	120	680	8
实施例 17	2.5%LiCoPO ₄	1595.5	39.3	6	120	750	8
实施例 18	3% LiFePO ₄	1585.9	47.1	6	120	700	8
实施例 19	4% LiFePO ₄	1602.4	62.8	6	120	700	8
实施例 20	3% LiCoPO ₄	1587.7	47.2	6	120	750	8
实施例 21	4% LiCoPO ₄	1603.5	62.9	6	120	750	8
实施例 22	4% LiCoPO ₄	1658.6	62.9	6	120	750	8
实施例 23	5.50% LiCoPO ₄	1603.5	86.5	6	120	750	8
实施例 24	4% LiCoPO ₄	1603.5	62.9	6	120	750	8
实施例 25	3% LiFePO ₄	1588.7	47.2	6	120	700	8
实施例 26	3% LiFePO ₄	1584.3	47.1	6	120	700	8
实施例 27	3% LiFePO ₄	1584.9	47.1	6	120	700	8
实施例 28	4%LiCoPO ₄	1605.4	63.0	6	120	750	8
实施例 29	4%LiCoPO ₄	1605.4	63.0	6	120	750	8

[0353] 表 6: 第三层包覆层的包覆 (步骤 S8)

	第三包 覆层	SP2 与 SP3 摩尔 比	步骤 S8 中加入的已包覆两层的材料的量 (其中对比例 1-2、4-10 为加入的内核的材 料的量) (g)	步骤 S8: 第三包覆层的包覆				
				蔗糖的量 (g)	混合时间 (h)	烘干温度 (°C)	烧结温度 (°C)	烧结时间 (h)
对比例 1	1%碳	2.5	1568.5	37.3	6	150	650	8
对比例 2	2%碳	2.8	1572.2	74.7	6	150	680	8
对比例 3	2%碳	2.7	1601.8	74.6	6	150	680	7
对比例 4	1%碳	2.4	1571.0	37.3	6	150	630	8
对比例 5	1.5%碳	2.6	1570.6	56.0	6	150	650	7
对比例 6	2.5%碳	2.8	1573.6	93.4	6	150	680	8
对比例 7	1%碳	2.7	1572.2	37.3	6	150	680	7
对比例 8	1.5%碳	2.9	1571.1	56.0	6	150	680	10
对比例 9	1%碳	2.2	1572.2	37.3	6	150	600	8
对比例 10	1%碳	2.4	1571.1	37.3	6	150	630	8
对比例 11	1%碳	2.3	1586.8	37.3	6	150	620	8
对比例 12	1%碳	2.1	1618.2	37.3	6	150	600	6
对比例 13	1%碳	2	1662.6	37.3	6	120	600	6
对比例 14	1%碳	1.8	1656.5	37.1	6	120	600	6
对比例 15	1%碳	1.7	1664.8	37.3	6	100	600	6
对比例 16	1%碳	3.1	1665.4	37.3	6	150	700	10
对比例 17	1%碳	3.5	1665.4	37.3	6	150	750	10
实施例 1	1%碳	2.2	1633.9	37.3	6	150	700	10
实施例 2	3%碳	2.3	1633.9	111.9	6	150	600	9
实施例 3	4%碳	2.1	1633.9	149.2	6	150	600	6
实施例 4	5%碳	2.4	1633.9	186.5	6	150	630	8
实施例 5	1%碳	2.5	1649.6	37.3	6	150	650	8
实施例 6	1%碳	2.5	1665.3	37.3	6	150	650	8
实施例 7	1%碳	2.4	1696.7	37.3	6	150	630	8

实施例 8	1%碳	2.3	1602.5		37.3	6	150	600	9
实施例 9	1%碳	2.2	1649.6		37.3	6	150	600	8
实施例 10	1%碳	2.2	1665.3		37.3	6	150	600	9
实施例 11	1.5%碳	2.3	1629.0		56.1	6	150	600	9
实施例 12	2%碳	2.4	1634.6		74.7	6	150	630	8
实施例 13	2%碳	2.5	1634.2		74.6	6	150	650	8
实施例 14	2.5%碳	2.7	1665.5		93.3	6	150	680	7
实施例 15	2%碳	2.8	1642.6		74.7	6	150	680	8
实施例 16	1%碳	2.7	1666.2		37.3	6	150	680	7
实施例 17	1.5%碳	2.3	1634.8		56.0	6	150	600	9
实施例 18	1%碳	2.6	1633.0		37.3	6	150	650	7
实施例 19	1.5%碳	2.4	1665.2		56.0	6	150	630	8
实施例 20	1.5%碳	2.2	1634.8		56.0	6	150	600	9
实施例 21	1%碳	2.2	1666.4		37.3	6	150	600	9
实施例 22	1%碳	2.3	1721.4		37.3	6	150	600	9
实施例 23	1%碳	2.4	1690.0		37.3	6	150	630	8
实施例 24	5.5%碳	2.6	1666.4		205.4	6	150	650	7
实施例 25	1%碳	2.4	1635.9		37.4	6	150	630	8
实施例 26	1%碳	2.3	1631.3		37.3	6	150	600	9
实施例 27	1.5%碳	2.1	1631.9		55.9	6	150	600	6
实施例 28	1%碳	0.07	1668.3		37.4	6	80	600	6
实施例 29	1%碳	13	1668.3		37.4	6	150	850	10

[0354] 实施例 30-42: 其他包覆盖层物质的考察

[0355] 实施例 30-42 以类似于实施例 1 中的方法进行, 不同之处参见下表 7-9。

[0356] 表 7: 第一包覆盖层物质的考察

编号	第一包覆盖层包覆盖物质	第一包覆盖层悬浊液的制备
实施例 30	$\text{Li}_2\text{MgP}_2\text{O}_7$	7.4g 碳酸锂; 8.4g 碳酸镁; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸

实施例 31	$\text{Li}_2\text{CoP}_2\text{O}_7$	7.4g 碳酸锂、15.5g 硫酸钴; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸
实施例 32	$\text{Li}_2\text{CuP}_2\text{O}_7$	7.4g 碳酸锂、16.0g 硫酸铜; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸
实施例 33	$\text{Li}_2\text{ZnP}_2\text{O}_7$	7.4g 碳酸锂、12.5g 碳酸锌; 23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸
实施例 34	TiP_2O_7	24.0g 硫酸钛、23.0g 磷酸二氢铵; 12.6g 二水合草酸
实施例 35	$\text{Ag}_4\text{P}_2\text{O}_7$	67.9g 硝酸银、23.0g 磷酸二氢铵和 25.2g 二水合草酸
实施例 36	ZrP_2O_7	56.6g 硫酸锆、23.0g 磷酸二氢铵和 25.2g 二水合草酸

[0357] 表 8: 第二包覆层物质的考察

编号	第二包覆层物质	第二包覆层悬浊液的制备
实施例 37	$\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$	48.0g 硫酸铜; 23.0g 磷酸二氢铵; 37.8g 二水合草酸
实施例 38	$\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2$	37.6g 碳酸锌; 23.0g 磷酸二氢铵; 37.8g 二水合草酸
实施例 39	$\text{Ti}_3(\text{PO}_4)_4$	72.0g 硫酸钛; 46.0g 磷酸二氢铵; 75.6g 二水合草酸
实施例 40	Ag_3PO_4	50.9g 硝酸银; 11.5g 磷酸二氢铵; 18.9g 二水合草酸
实施例 41	$\text{Zr}_3(\text{PO}_4)_4$	85.0g 硫酸锆; 46.0g 磷酸二氢铵; 37.8g 二水合草酸
实施例 42	AlPO_4	13.3g 氯化铝; 11.5g 磷酸二氢铵; 18.9g 二水合草酸

[0358] II. 性能评价

[0359] 1. 晶格变化率测试方法:

[0360] 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)。

[0361] 采用上述实施例中扣电制备方法, 将所述正极活性材料样品制备成扣电, 并对上述扣电以 0.05C 小倍率进行充电, 直至电流减小至 0.01C。然后将扣电中的正极极片取出, 并置于碳酸二甲酯 (DMC) 中浸泡 8 小时。然后烘干, 刮粉, 并筛选出其中粒径小于 500nm 的颗粒。取样并按照与上述测试新鲜样品同样的方式计算出其晶胞体积 v_1 , 将 $(v_0 - v_1) / v_0 \times 100\%$ 作为其完全脱嵌锂前后的晶格变化率 (晶胞体积变化率) 示于表中。

[0362] 2. Li/Mn 反位缺陷浓度

[0363] 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。

[0364] 3. 压实密度

[0365] 取 5g 的上述制得的正极活性材料粉末放于压实专用模具 (美国 CARVER 模具, 型号 13mm) 中, 然后将模具放在压实密度仪器上。施加 3T 的压力, 在设备上读出压力下粉末的厚度 (卸压后的厚度), 通过 $\rho = m/v$, 计算出压实密度, 其中使用的面积值为标准的小图片面积 1540.25mm²。

[0366] 4. 3C 充电恒流比

[0367] 在 25℃ 恒温环境下, 将上述各个实施例和对比例制备的新鲜全电池静置 5min, 按照 1/3C 放电至 2.5V。静置 5min, 按照 1/3C 充电至 4.3V, 然后在 4.3V 下恒压充电至电流小于等于 0.05mA。静置 5min, 记录此时的充电容量为 C_0 。按照 1/3C 放电至 2.5V, 静置 5min, 再按照 3C 充电至 4.3V, 静置 5min, 记录此时的充电容量为 C_1 。3C 充电恒流比即为 $C_1 / C_0 \times 100\%$ 。

[0368] 3C 充电恒流比越高, 说明二次电池的倍率性能越好。

[0369] 5. 过渡金属 Mn (以及 Mn 位掺杂的 Fe) 溶出测试

[0370] 将 45℃ 下循环至容量衰减至 80% 后的上述各个实施例和对比例制备的全电池采用 0.1C 倍率进行放电至截止电压 2.0V。然后将电池拆开, 取出负极极片, 在负极极片上随机取 30 个单位面积 (1540.25mm²) 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。

[0371] 6. 表面氧价态

[0372] 取 5g 上述制得的正极活性材料样品按照上述实施例中所述扣电制备方法制备成扣电。对扣电采用 0.05C 小倍率进行充电，直至电流减小至 0.01C。然后将扣电中的正极极片取出，并置于 DMC 中浸泡 8 小时。然后烘干，刮粉，并筛选出其中粒径小于 500nm 的颗粒。将所得颗粒用电子能量损失谱（EELS，所用仪器型号为 Talos F200S）进行测量，获取能量损失近边结构（ELNES），其反映元素的态密度和能级分布情况。根据态密度和能级分布，通过对价带态密度数据进行积分，算出占据的电子数，从而推算出充电后的表面氧的价态。

[0373] 7. 正极活性材料中锰元素和磷元素的测量

[0374] 将 5 g 上述制得的正极活性材料在 100 ml 逆王水（浓盐酸：浓硝酸=1：3）中（浓盐酸浓度~37%，浓硝酸浓度~65%）溶解，利用 ICP 测试溶液各元素的含量，然后对锰元素或磷元素的含量进行测量和换算（锰元素或磷元素的量/正极活性材料的量*100%），得到其重量占比。

[0375] 8. 扣式电池初始克容量测量方法

[0376] 在 2.5-4.3V 下，将上述各实施例和对比例制备的扣式电池按照 0.1C 充电至 4.3V，然后在 4.3V 下恒压充电至电流小于等于 0.05mA，静置 5min，然后按照 0.1C 放电至 2.0V，此时的放电容量为初始克容量，记为 D0。

[0377] 10. 全电池 60℃存储 30 天电芯膨胀测试：

[0378] 在 60℃下，存储 100%充电状态（SOC）的上述各个实施例和对比例制备的全电池。在存储前后及过程中测量电芯的开路电压（OCV）和交流内阻（IMP）以监控 SOC，并测量电芯的体积。其中在每存储 48 h 后取出全电池，静置 1h 后测试开路电压（OCV）、内阻（IMP），并在冷却至室温后用排水法测量电芯体积。排水法即先用表盘数据自动进行单位转换的天平单独测量电芯的重力 F1，然后将电芯完全置于去离子水（密度已知为 1g/cm³）中，测量此时的电芯的重力 F2，电芯受到的浮力 F 浮即为 F1-F2，然后根据阿基米德原理 F

$$F_{\text{浮}} = \rho \times g \times V_{\text{排}}$$
，计算得到电芯体积 $V = (F1-F2) / (\rho \times g)$ 。

[0379] 由 OCV、IMP 测试结果来看，本实验过程中直至存储结束，全部实施例的电池始终保持 99%以上的 SOC。

[0380] 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。

[0381] 11. 全电池 45℃下循环性能测试

[0382] 在 45℃的恒温环境下，在 2.5-4.3V 下，按照 1C 充电至 4.3V，然后在 4.3V 下恒压充电至电流≤0.05mA，静置 5min，然后按照 1C 放电至 2.5V，容量记为 D_n(n=0,1,2,...)。重复前述过程，直至容量衰减（fading）到 80%，记录此时的重复次数，即为 45℃下 80%容量保持率对应的循环圈数。

[0383] 12. 晶面间距和夹角测试

[0384] 取 1g 上述制得的各正极活性材料粉末于 50mL 的试管中，并在试管中注入 10mL 质量分数为 75%的酒精，然后进行充分搅拌分散 30 分钟，然后用干

净的一次性塑料吸管取适量上述溶液滴加在 300 目铜网上，此时，部分粉末将在铜网上残留，将铜网连带样品转移至 TEM (Talos F200s G2) 样品腔中进行测试，得到 TEM 测试原始图片，保存原始图片格式 (xx.dm3)。

5 [0385] 将上述 TEM 测试所得原始图片在 DigitalMicrograph 软件中打开，并进行傅里叶变换（点击操作后由软件自动完成）得到衍射花样，量取衍射花样中衍射光斑到中心位置的距离，即可得到晶面间距，夹角根据布拉格方程进行计算得到。

[0386] 通过得到的晶面间距和相应夹角数据，与其标准值比对，即可对包覆层的不同物质进行识别。

10 [0387] 13. 包覆层厚度测试

[0388] 包覆层的厚度大小测试主要通过 FIB 从上述制得的正极活性材料单个颗粒中间切取 100 nm 左右厚度的薄片，然后对薄片进行 TEM 测试，得到 TEM 测试原始图片，保存原始图片格式 (xx.dm3)。

15 [0389] 将上述 TEM 测试所得原始图片在 DigitalMicrograph 软件中打开，通过晶格间距和夹角信息，识别出包覆层，量取包覆层的厚度。

[0390] 对所选颗粒测量三个位置处的厚度，取平均值。

[0391] 14. 第三层包覆层碳中 SP2 形态和 SP3 形态摩尔比的测定

20 [0392] 本测试通过拉曼 (Raman) 光谱进行。通过对 Raman 测试的能谱进行分峰，得到 Id/Ig，其中 Id 为 SP3 形态碳的峰强度，Ig 为 SP2 形态碳的峰强度，从而确认两者的摩尔比。

[0393] 所有实施例和对比例的性能测试结果参见下面的表格。

[0394] 表 9: 实施例 1-29 和对比例 1-17 中正极活性材料的粉料性能及所制备的电池的电池性能

实施例编号	正极活性材料粉料性能							电池性能			
	晶格变化率(%)	Li/Mn 反位缺陷浓度 (%)	压实密度 (g/cm ³)	表面氧化价态	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	3C 充电恒流比(%)	0.1C 扣电容量 (mAh/g)	60°C 存储 30d 电芯膨胀(%)	45°C 容量保持率 80%循环圈数		
对比例 1	11.4	5.2	1.5	-1.55	2015	55.6	126.1	46.3	235		
2	10.6	3.3	1.67	-1.51	1768	60.1	127.1	45.2	296		
3	10.8	3.4	1.64	-1.64	1681	57.7	145.3	39.5	425		
4	4.3	2.8	1.69	-1.82	1054	61.4	151.6	6.9	604		
5	2.8	2.5	1.65	-1.85	28	63.7	148.8	6.1	711		
6	3.4	2.4	1.61	-1.86	60	63.7	150.1	7	726		
7	4.5	2.4	1.73	-1.83	82	64.5	148.9	6.8	714		
8	2.3	2.4	1.68	-1.89	27	64.8	152.9	5.6	703		
9	2.3	2.4	1.75	-1.89	28	65.5	152.6	5.7	722		
10	2.3	2.2	1.81	-1.9	23	69.6	154.6	5.8	733		
11	2.3	2.2	1.92	-1.92	9	70.7	154.6	3.9	1036		
12	2.3	2.1	1.95	-1.95	16	71.1	155	2.6	845		
13	11.4	5.2	1.63	-1.96	51	57.9	130.4	3.9	615		
14	8.1	3.8	1.76	-1.96	38	63.7	135.4	3.5	681		
15	2	1.8	2.13	-1.96	6	66.8	154.7	2.4	1174		
16	2	1.9	1.95	-1.96	14	66.3	153.2	3	1066		
17	2	1.9	1.9	-1.89	21	65.7	152.7	3.5	947		
实施例 1	2.5	1.8	2.35	-1.93	6	75.7	157.7	2.5	1180		
2	2.5	1.8	2.24	-1.94	4	75.8	156.6	2.2	1308		
3	2.5	1.8	2.22	-1.94	4	75.6	155.7	1.8	1421		
4	2.5	1.8	2.21	-1.95	3	75.6	154.1	1.4	1459		
5	2.5	1.8	2.33	-1.93	4	75.6	157	1.5	1551		

6	2.5	1.8	2.31	-1.93	3	75.4	156.6	1.3	1628
7	2.5	1.8	2.28	-1.93	3	73.9	156.1	1.1	1697
8	2.5	1.8	2.29	-1.93	7	74.4	156.9	1.8	1104
9	2.5	1.8	2.46	-1.98	5	78.9	157.8	1.4	1336
10	2.5	1.8	2.49	-1.98	4	80.7	158.1	1	1531
11	2.6	1.9	2.38	-1.97	4	78.1	157.5	1.8	1074
12	2.4	1.8	2.41	-1.97	3	80.1	156.6	1.1	1188
13	2.7	1.9	2.42	-1.97	3	80.5	156.9	2	1257
14	2.8	1.9	2.45	-1.97	2	82	154.4	2.3	1355
15	2.2	1.9	2.46	-1.97	2	79.6	154.1	2.2	1156
16	2.1	1.9	2.47	-1.98	4	78.6	154.5	2.1	1182
17	2.5	1.7	2.41	-1.98	3	80.9	155.8	3	1304
18	2.3	1.6	2.42	-1.97	4	81.4	154.6	3.2	1429
19	2.2	1.7	2.43	-1.97	3	82.3	154.7	3.1	1378
20	2.6	1.8	2.42	-1.94	3	80.9	154.2	1.8	1506
21	2.4	1.7	2.41	-1.97	2	81.9	154.7	2	1377
22	2.4	1.8	2.32	-1.95	2	77.6	152.4	1.3	1606
23	2.3	1.7	2.46	-1.96	2	81.8	151.9	0.9	1696
24	2.2	1.8	2.47	-1.95	2	81.8	152.4	1	1594
25	2.1	1.7	2.49	-1.98	2	84.2	158.9	1.4	1588
26	3.6	2.5	2.21	-1.97	6	61.9	152.5	3.1	1064
27	2.8	2.1	2.24	-1.98	5	79.6	155.8	2.3	1179
28	2.5	1.9	1.95	-1.94	7	60.5	155.3	5.1	1033
29	2.4	1.8	1.98	-1.95	6	73.9	155.9	3.2	1098

[0395] 由表 9 可见, 与对比例相比, 实施例实现了更小的晶格变化率、更小的 Li/Mn 反位缺陷浓度、更大的压实密度、更接近于-2 价的表面氧化态、更少的循环后 Mn 和 Fe 溶出量以及更好的电池性能, 例如更好的高温存储性能和高温循环性能。

[0396] 表 10: 实施例 1-14 和对比例 3-4、12 中制备的正极活性材料每一层的厚度以及锰元素和磷元素的重量比

编号	内核	第一包覆层	第二包覆层	第三包覆层	第一包覆层厚度 (nm)	第二包覆层厚度 (nm)	第三包覆层厚度 (nm)	Mn 元素含量 (%)	Mn 元素与 P 元素重量比
对比例 3	$\text{LiMn}_{0.80}\text{Fe}_{0.20}\text{PO}_4$	2%非晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	-	2%碳	4	-	10	26.1	1.383
对比例 4	$\text{LiMn}_{0.70}\text{Fe}_{0.295}\text{V}_{0.005}\text{PO}_4$	-	-	1%碳	-	-	5	24.3	1.241
对比例 12	$\text{Li}_{10.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	-	3% 晶态 LiFePO_4	1%碳	-	7.5	5	19.6	1.034
实施例 1	$\text{Li}_{10.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	3% LiFePO_4	1%碳	2	7.5	5	19.0	1.023
实施例 2	$\text{Li}_{10.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	3% LiFePO_4	3%碳	2	7.5	15	18.3	1.023
实施例 3	$\text{Li}_{10.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	3% LiFePO_4	4%碳	2	7.5	20	18.0	1.023
实施例 4	$\text{Li}_{10.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	3% LiFePO_4	5%碳	2	7.5	25	17.9	1.023
实施例 5	$\text{Li}_{10.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	2% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	3% LiFePO_4	1%碳	4	7.5	5	18.7	1.011

实施例 6	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$3\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$3\%\text{LiFePO}_4$	1%碳	6	7.5	5	18.3	0.999
实施例 7	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$5\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$3\%\text{LiFePO}_4$	1%碳	10	7.5	5	17.6	0.975
实施例 8	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$1\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$1\%\text{LiFePO}_4$	1%碳	2	2.5	5	19.8	1.043
实施例 9	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$1\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$4\%\text{LiFePO}_4$	1%碳	2	10	5	18.7	1.014
实施例 10	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	$1\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$5\%\text{LiFePO}_4$	1%碳	2	12.5	5	18.4	1.004
实施例 11	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	$1\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$2.50\%\text{LiFePO}_4$	1.5%碳	2	6.3	7.5	19.0	1.026
实施例 13	$\text{Li}_{0.995}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.341}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.005}\text{P}_{0.995}\text{S}_{0.005}\text{O}_4$	$2\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$2\%\text{LiFePO}_4$	2%碳	4	5	10	18.7	1.108
实施例 14	$\text{Li}_{1.002}\text{Mn}_{0.70}\text{Fe}_{0.293}\text{V}_{0.004}\text{Co}_{0.003}\text{P}_{0.998}\text{Si}_{0.002}\text{O}_4$	$2.5\%\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$	$3.50\%\text{LiFePO}_4$	2.5%碳	5	8.8	12.5	17.8	1.166

[0397] 由表 10 可以看出, 通过对磷酸锰铁锂 (含锰量 35%, 含磷量约 20%) 的锰位和磷位进行掺杂以及三层包覆, 正极活性材料中的锰元素含量以及锰元素与磷元素的重量含量比明显降低; 此外, 将实施例 1-14 与对比例 3、对比例 4、对比例 12 相比, 结合表 9 可知, 正极活性材料中锰元素和磷元素的降低会导致锰铁溶出量降低并且其制备的二次电池的电池性能提升。

[0398] 表 11: 实施例 30-42 中正极活性材料的粉料性能及所制备的电池的电池性能

实施例编号	正极活性材料粉料性能						电池性能			
	晶格变化率(%)	Li/Mn 反位缺陷浓度 (%)	压实密度 (g/cm ³)	表面氧化价态	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	3C 充电恒流比(%)	0.1C 扣电容量	60°C 存储 30 天电芯膨胀(%)	45°C 容量保持率 80%循环圈数	
实施例 1	2.5	1.8	2.35	-1.93	6	75.7	157.7	2.5	1180	
实施例 30	2.4	1.9	2.36	-1.97	11	71.1	156.4	4.0	1036	
实施例 31	2.5	1.7	2.36	-1.96	10	72.1	155.9	3.6	1107	
实施例 32	2.5	1.7	2.38	-1.97	11	71.5	156.1	3.6	1070	
实施例 33	2.6	1.8	2.39	-1.98	20	71.5	156.2	4.5	1015	
实施例 34	2.6	1.9	2.34	-1.96	14	73.9	156.5	3.9	1023	
实施例 35	2.4	1.7	2.36	-1.94	8	73.3	157.8	4.5	1119	
实施例 36	2.5	1.9	2.33	-1.92	12	74.1	156.1	4.7	1042	
实施例 37	2.5	1.7	2.34	-1.92	16	70.6	156.3	4.3	1071	
实施例 38	2.4	1.9	2.33	-1.95	24	69.8	155.2	5.2	975	
实施例 39	2.2	1.8	2.36	-1.94	22	71.8	156.6	4.9	1031	
实施例 40	2.4	1.9	2.37	-1.91	27	74.3	156	4.6	1009	
实施例 41	2.6	1.9	2.38	-1.94	24	73.2	155.2	4.5	992	
实施例 42	2.4	1.9	2.36	-1.92	13	73.5	157.1	3.5	1170	

[0399] 由表 11 可知, 采用包含本申请范围内的其他元素的第一包覆层和第二包覆层同样获得了具有良好性能的正极活性材料并实现了良好的电池性能结果。

[0400] 将实施例 4 的电解液中的第一溶剂、第二溶剂和第一添加剂依次替换为表 12 中相应物质和含量, 形成实施例 43 至 71 的相应电池。其中, 含量 W1% 和含量 W2% 相加为 100%, 第一添加剂的含量 W3% 是基于电解液计量。

[0401] 表 12

实施例	第一溶剂		第一添加剂		第二溶剂质量含量 W2 (%)		
	物质	含量 W1(%)	物质	含量 W3(%)			
实施例 43	同实施例 4	20	同实施例 4	同实施例 4	80		
实施例 44		80			20		
实施例 45		30			70		
实施例 46		75			25		
实施例 47		15			85		
实施例 48		85			15		
实施例 49		溶剂 2			50	同实施例 4	50
实施例 50		溶剂 3			50		
实施例 51	溶剂 4	50					
实施例 52	溶剂 5	50					
实施例 53	溶剂 6	50					
实施例 54	同实施例 4		0.01	同实施例 4	50		
实施例 55			20				
实施例 56			0.1				
实施例 57			10				
实施例 58			0.3				
实施例 59			5				
实施例 60			7				
实施例 61			15				
实施例 62			25				
实施例 63			同实施例 4			添加剂 9	同实施例 4
实施例 64	添加剂 2						
实施例 65	添加剂 3						
实施例 66	添加剂 4						
实施例 67	添加剂 5						
实施例 68	添加剂 6						
实施例 69	添加剂 7						
实施例 70	添加剂 8						
实施例 71	溶剂 1	100			添加剂 1	20	

[0402] 按照上述测试方法测试 0.1C 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 30 天电芯膨胀率(%), 并将测试结果记录在表 13 中。

5 [0403] 表 13

实施例编号	0.1C 扣电克容量 (mAh/g)	3C 充电恒流比(%)	60℃存储 30 天电芯膨胀(%)	45℃下 80%容量保持率对应循环圈数
实施例 43	153.3	68.1	3.1	1322

实施例 44	152.1	77.1	3.6	1231
实施例 45	153.5	73.8	3.3	1387
实施例 46	153.4	76.4	2.7	1387
实施例 47	153.4	67.5	3.2	1311
实施例 48	151.7	77.3	5.1	1197
实施例 49	153.4	70.6	2.9	1387
实施例 50	153.1	69.6	3.4	1367
实施例 51	152.7	69.4	3.5	1342
实施例 52	152.5	69.1	3.6	1321
实施例 53	152.8	69.0	3.7	1333
实施例 54	152.1	72.1	4.7	1208
实施例 55	153.1	67.8	3.2	1378
实施例 56	153.7	74.1	2.3	1401
实施例 57	153.7	71.2	2.5	1398
实施例 58	153.9	74.8	2.1	1378
实施例 59	153.8	73.9	1.9	1411
实施例 60	153.7	72.5	2.3	1398
实施例 61	153.5	70.2	3.8	1331
实施例 62	152.1	66.7	3	1311
实施例 63	152.7	69.7	3.1	1121
实施例 64	152.4	69.5	3.2	1342
实施例 65	152.7	69.8	3.3	1321
实施例 66	152.4	69.5	3.2	1341
实施例 67	153.1	70	3.1	1378
实施例 68	152.8	69.9	3	1326

实施例 69	152.5	69.5	3.3	1289
实施例 70	152.1	68.7	3.2	1291
实施例 71	153.4	66.4	4.7	1087

[0404] 而且，将上述实施例 1 至 29 的全电池中的电解液替换为：将有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC) /碳酸甲乙酯 (EMC) 按照体积比 3/7 混合均匀，加入 12.5 重量% (基于碳酸乙烯酯/碳酸甲乙酯溶剂的重量计) LiPF_6 溶解于上述有机溶剂中，搅拌均匀，得到电解液；将扣电池的电解液替换为：采用 1mol/L 的 LiPF_6 在体积比 1: 1: 1 的碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 中的溶液为电解液。对形成的对比例 18 至 46 的扣电池或全电池的循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)、0.1C 扣电容量 (mAh/g) (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(%)按照上述方法进行检测，检测结果记录在表 14 中。

表 14

对比例编号	3C 充电恒流比 (%)	循环后 Mn 和 Fe 溶出量 (ppm)	0.1C 扣电容量 (mAh/g)	60℃ 存储 30d 电芯膨胀 (%)	45℃ 容量保持率 80% 循环圈数
对比例 18	70.3	7	157.2	4.2	1128
对比例 19	70.2	6	156.3	3.7	1253
对比例 20	70.1	5	155.4	3.4	1374
对比例 21	70.2	3	153.7	2.9	1406
对比例 22	70.1	5	156.7	3.1	1501
对比例 23	69.7	4	156.2	2.8	1576
对比例 24	68.4	3	155.8	2.5	1647
对比例 25	69.1	9	156.4	3.4	1058
对比例 26	73.4	6	157.6	2.9	1286
对比例 27	75.4	5	157.8	2.5	1486
对比例 28	72.4	6	157.3	3.5	1026
对比例 29	74.5	4	156.3	2.5	1136
对比例 30	75.3	5	156.6	3.5	1207
对比例 31	76.5	3	153.8	3.7	1308
对比例 32	74.3	3	153.8	3.7	1109
对比例 33	73.1	5	154.2	3.8	1132
对比例 34	75.3	4	155.4	4.5	1258
对比例 35	76.1	4	154.3	4.7	1378
对比例 36	76.8	4	154.3	4.7	1328
对比例 37	75.4	4	153.9	3.3	1458
对比例 38	76.1	4	154.5	3.5	1327
对比例 39	72.1	2	152.1	2.7	1556
对比例 40	76.4	3	151.4	2.4	1645

对比例 41	76.3	3	152.1	2.5	1548
对比例 42	78.4	3	158.6	2.9	1538
对比例 43	56.4	8	152.3	4.8	1017
对比例 44	74.3	6	155.4	3.8	1126
对比例 45	54.7	9	154.9	6.4	986
对比例 46	68.4	7	155.6	4.5	1047

[0405] 根据表 9 和表 14 的对比可以看出，本申请的电解液组成可以进一步提高二次电池的倍率性能和循环性能。

[0406] 在实施例 4 的电解液基础上，进一步添加第二添加剂，表 15 中指出了添加剂的种类以及添加剂在电解液中的含量。采用上述方法测试扣电初始克容量(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(%), 并将测试结果记录在表 15 中。

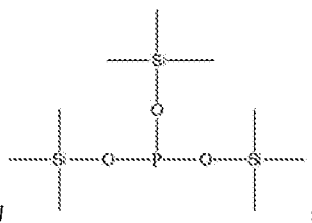
[0407] 表 15

序号	第一添加剂		第二添加剂		0.1C 扣电克容量(mAh/g)	3C 充电恒流比 (%)	60℃存储 30 天电池膨胀(%)	45℃下 80%容量保持率对应循环圈数
	种类	W3(%)	种类	W4(%)				
实施例 72	添加剂 1	3	亚硫酸乙烯酯	0.5	155.8	77.1	1.4	1560
实施例 73			甲烷二磺酸亚甲酯		155.6	76.5	1.4	1610
实施例 74			戊二腈		156.9	78.1	1.3	1670
实施例 75			乙二腈		155.5	77.4	1.4	1604
实施例 76			乙氧基五氟环三磷腈		155.9	77.7	1.4	1582
实施例 77			环己基苯		155.5	77.2	1.5	1616
实施例 78			甲氧基五氟环三磷腈		156	77.3	1.4	1570
实施例 79			琥珀酸酐		155.6	76.5	1.4	1558
实施例 80			硅烷亚磷酸酯化合物		156.2	76.7	1.5	1591
实施例 81			硅烷磷酸酯化合物		155.7	76.5	1.4	1604

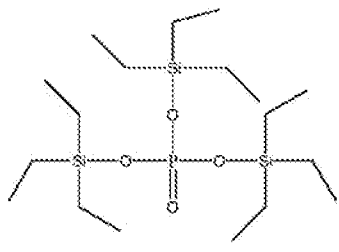
实施 例 82		硅烷硼 酸酯化 合物		156	77	1.4	1546
实施 例 83		戊二腈	0.01	156	77.2	1.5	1597
实施 例 84		戊二腈	20	156.2	77.1	1.4	1621
实施 例 85		戊二腈	0.05	155.9	77.7	1.4	1625
实施 例 86		戊二腈	0.1	156.3	77.8	1.4	1645
实施 例 87		戊二腈	5	156.1	77.5	1.4	1631
实施 例 88		戊二腈	25	154.2	75.7	1.6	1515
实施 例 89		戊二腈	0.005	155.2	75.9	1.8	1482

注：

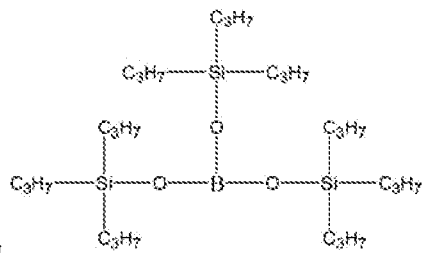
实施例 80 的硅烷亚磷酸酯化合物为



实施例 81 的硅烷磷酸酯化合物为



实施例 82 的硅烷亚磷酸酯化合物为



[0408] 根据表 8 的数据和实施例 4 的数据比较可以看出，当时使用第二添加剂时，可以进一步提高循环性能。

[0409] 虽然已经参考优选实施例对本申请进行了描述，但在不脱离本申请的范围的情况下，可以对其进行各种改进并且可以用等效物替换其中的部件。尤其是，只要不存在结构冲突，各个实施例中所提到的各项技术特征均可以任意方式组合起来。本申请并不局限于文中公开的特定实施例，而是包括落入权利要求的范围内的所有技术方案。

5

权利要求

1. 一种二次电池，包括：包括正极极片以及非水电解液，其中，

所述正极极片包括具有核-壳结构的正极活性材料，所述正极活性材料包括内核及包覆所述内核的壳，

所述内核的化学式为 $Li_{1+x}Mn_{1-y}A_zP_{1-z}R_zO_4$ ，其中 x 为在 $-0.100-0.100$ 范围内的任意数值， y 为在 $0.001-0.500$ 范围内的任意数值， z 为在 $0.001-0.100$ 范围内的任意数值，所述 A 为选自 Zn 、 Al 、 Na 、 K 、 Mg 、 Mo 、 W 、 Ti 、 V 、 Zr 、 Fe 、 Ni 、 Co 、 Ga 、 Sn 、 Sb 、 Nb 和 Ge 中的一种或多种元素，可选为 Fe 、 Ti 、 V 、 Ni 、 Co 和 Mg 中一种或多种元素，所述 R 为选自 B 、 Si 、 N 和 S 中的一种或多种元素，可选地，所述 R 为选自 B 、 Si 、 N 和 S 中的一种元素；所述 x 、 y 和 z 的值满足以下条件：使整个内核保持电中性；

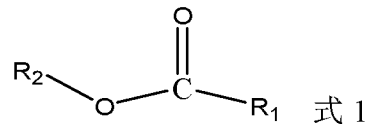
所述壳包括包覆所述内核的第一包覆层、包覆所述第一包覆层的第二包覆层以及包覆所述第二包覆层的第三包覆层，其中，

所述第一包覆层包括晶态焦磷酸盐 $Li_aMP_2O_7$ 和/或 $Mb(P_2O_7)_c$ ，其中， $0 \leq a \leq 2$ ， $1 \leq b \leq 4$ ， $1 \leq c \leq 6$ ，所述 a 、 b 和 c 的值满足以下条件：使晶态焦磷酸盐 $Li_aMP_2O_7$ 或 $Mb(P_2O_7)_c$ 保持电中性，所述晶态焦磷酸盐 $Li_aMP_2O_7$ 和 $Mb(P_2O_7)_c$ 中的 M 各自独立地为选自 Fe 、 Ni 、 Mg 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Ti 、 Ag 、 Zr 、 Nb 或 Al 中的一种或多种元素，

所述第二包覆层包括晶态磷酸盐 XPO_4 ，其中，所述 X 为选自 Li 、 Fe 、 Ni 、 Mg 、 Co 、 Cu 、 Zn 、 Ti 、 Ag 、 Zr 、 Nb 或 Al 中的一种或多种元素；

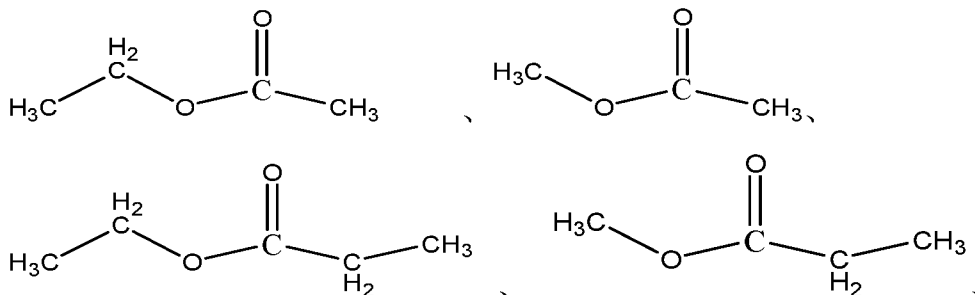
第三包覆层为碳；

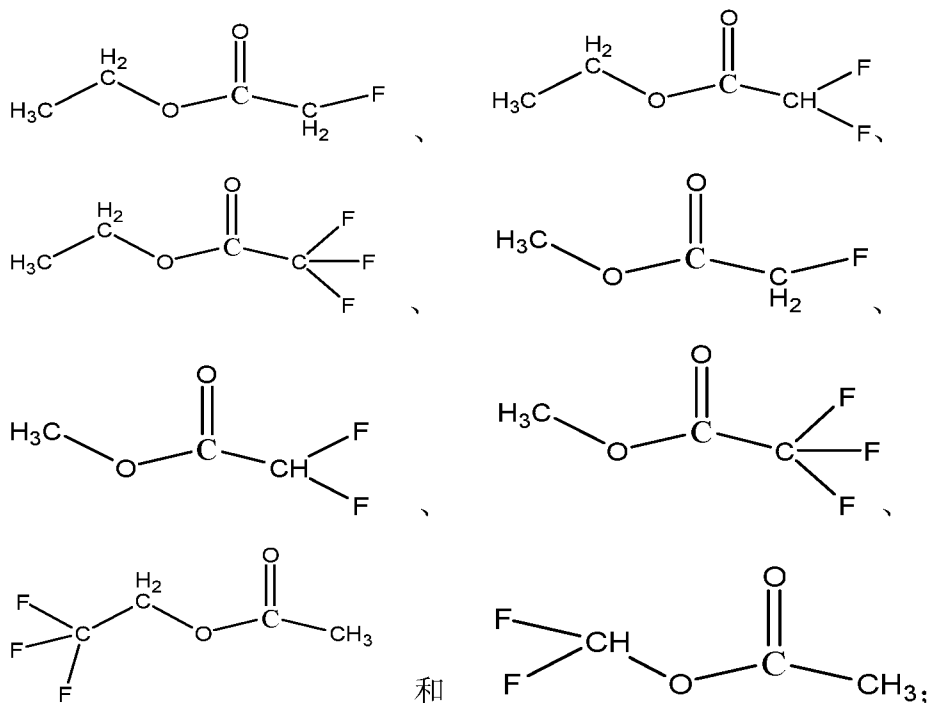
所述非水电解液包括有机溶剂，所述有机溶剂包括第一溶剂，所述第一溶剂包括式 1 所示化合物中的一种或多种，



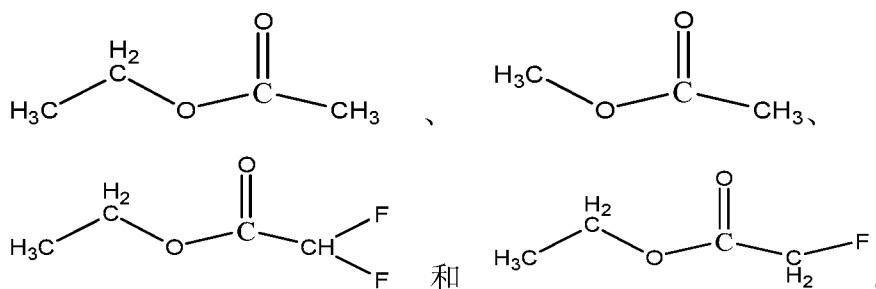
R_1 和 R_2 分别独立地为 $C1\sim C10$ 烷基、 $C1\sim C10$ 卤代烷基中的一种，可选地， R_1 和 R_2 分别独立地为甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、氟代甲基、氟代乙基、氟代丙基、氟代丁基、氟代戊基、氟代己基中的一种，进一步可选地 R_1 和 R_2 分别独立地为甲基、乙基、丙基、氟代甲基、氟代乙基、氟代丙基中的一种。

2. 根据权利要求 1 所述的二次电池，其中，所述第一溶剂包括如下化合物中的至少一种：





可选地，所述第一溶剂包括如下化合物中的至少一种：

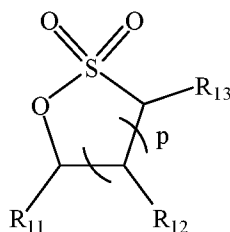


3. 根据权利要求 1 或 2 所述的二次电池，其中，基于所述有机溶剂的总质量，所述第一溶剂的质量百分数为 w1，所述 w1 的范围为 20%~80%；可选地，所述 w1 的范围为 30%~75%；

可选地，所述有机溶剂还包括第二溶剂，所述第二溶剂包括链状碳酸酯、环状碳酸酯组成的组中的一种或多种；进一步可选地，基于所述有机溶剂的总质量，所述第二溶剂的质量百分数为 w2，所述 w2 的范围为 20%~70%；可选地，所述 w2 的范围为 25%~70%。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的二次电池，其中，所述非水电解液还包括第一添加剂，所述第一添加剂包含磺酸内酯、环状硫酸酯组成的组中的一种或多种。

5. 根据权利要求 4 所述的二次电池，其中，所述磺酸内酯包括式 2 所示化合物中的至少一种，



式 2

p 表示 1、2 或 3，

R₁₁ 表示氢原子、卤原子、C1~C12 烷基、C1~C12 卤代烷基、C1~C12 烷氧基、C1~C12 卤代烷氧基中的一种；可选地，R₁₁ 表示氢原子、卤原子、C1~C6 烷基、C1~C3 卤代烷基、C1~C3 烷氧基、C1~C3 卤代烷氧基中的一种；可选地所述烷氧基为链状烷氧基或环状烷氧基，可选地所述环状烷氧基与所述磺酸内酯的母环共用一个碳原子，进一步可选地环状烷氧基为碳原子数为 4、5 或 6；

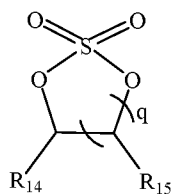
各 R₁₂ 分别独立地表示氢原子、卤原子、C1~C12 烷基、C1~C12 卤代烷基、C1~C12 烷氧基、C1~C12 卤代烷氧基、4 至 7 元磺酸内酯基中的一种；可选地，各 R₁₂ 分别独立地表示氢原子、卤原子、C1~C3 烷基、C1~C3 卤代烷基、C1~C3 烷氧基、C1~C3 卤代烷氧基、5 至 6 元磺酸内酯基中的一种；可选地，所述磺酸内酯基与所述磺酸内酯的母环共用一个碳原子，可选地所述磺酸内酯基为 5 元环；

R₁₁ 和 R₁₂ 与各自连接的碳原子可形成 5 至 10 元的环烷基；

R₁₃ 表示氢原子、卤原子、羰基、C2~C6 的酯基、C1~C12 烷基、C1~C12 卤代烷基、C2~C12 烯基、C1~C12 烷氧基、C1~C12 卤代烷氧基、C6~C20 芳基或苄基中的一种；可选地，R₁₃ 表示氢原子、卤原子、羰基、C2~C3 的酯基、C1~C3 烷基、C1~C3 卤代烷基、C2~C6 烯基、C1~C3 烷氧基、C1~C3 卤代烷氧基、C6~C10 芳基或苄基中的一种；

和/或，

所述环状硫酸酯包括式 3 所示化合物中的至少一种，



式 3

q 表示 1、2 或 3，

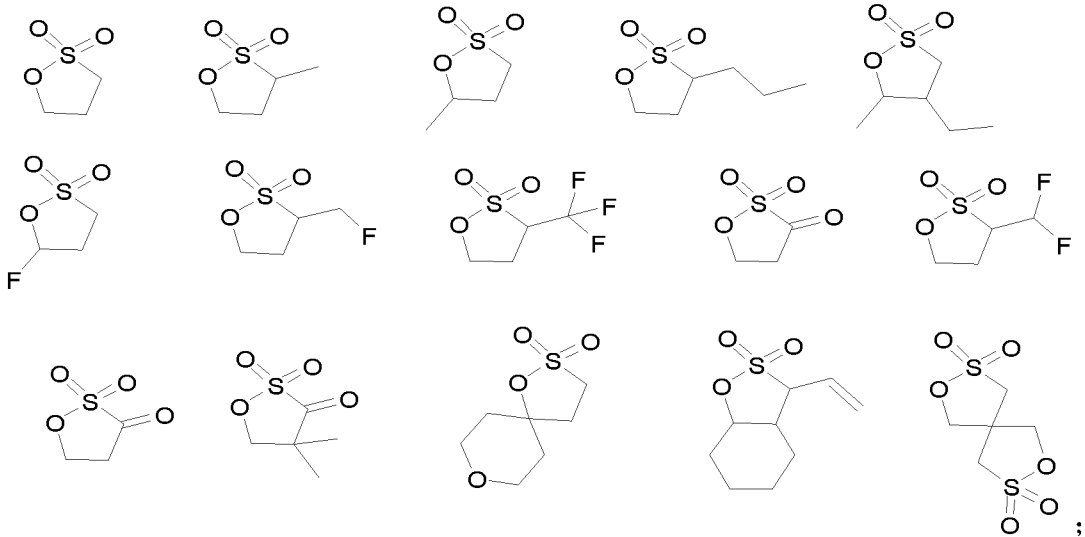
R₁₄ 表示氢原子、卤原子、羰基、C1~C12 烷基、C1~C12 卤代烷基、C2~C12 烯基、C1~C12 烷氧基、C1~C12 卤代烷氧基、C2~C6 的酯基、4 至 7 元的环状硫酸酯基中的一种；可选地，R₁₄ 表示氢原子、卤原子、羰基、双键、C1~C6 烷基、C1~C3 卤代烷基、C1~C3 烷氧基、C1~C3 卤代烷氧基、C2~C3 的酯基、4 至 5 元的环状硫酸酯基中的一种；可选地所述环状硫酸酯基与所述环状硫酸酯共用一个碳原子；

各 R₁₅ 分别独立地表示氢原子、卤原子、C1~C12 烷基、C1~C12 卤代烷基、C1~C12 烷氧基、C1~C12 卤代烷氧基、C6~C20 芳基中的一种；可选地，各 R₁₅ 分别独

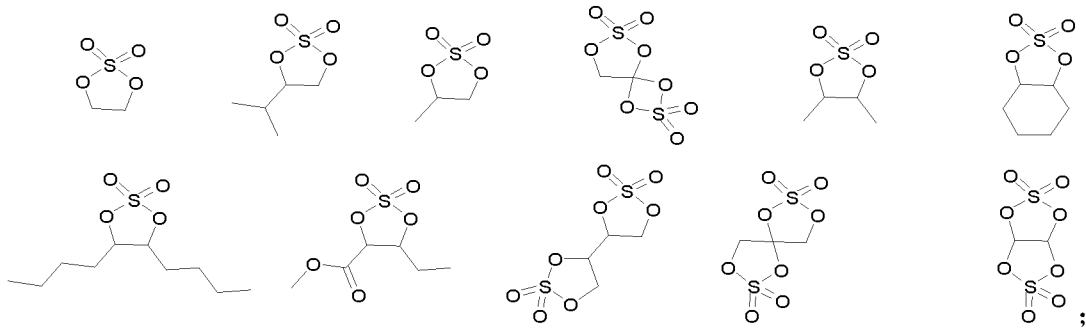
立地表示氢原子、卤原子、C1~C6 烷基、C1~C3 卤代烷基、C1~C3 烷氧基、C1~C3 卤代烷氧基、C6~C10 芳基中的一种；

或者 R₁₄ 和 R₁₅ 与各自链接的碳原子共同形成 4 至 7 元的环状硫酸酯基，进一步可选地，R₁₄ 和 R₁₅ 与各自链接的碳原子共同形成 5 元的环状硫酸酯基；

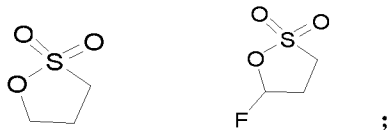
可选地，所述磺酸内酯包括如下化合物中的至少一种：



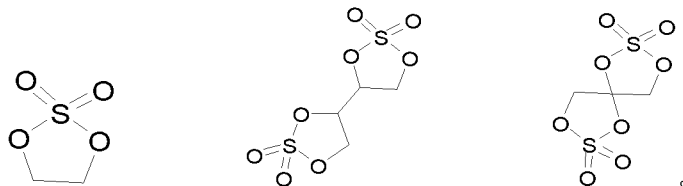
可选地，所述环状硫酸酯包括如下化合物中的至少一种：



进一步可选地，所述磺酸内酯包括如下化合物中的至少一种：



进一步可选地，所述环状硫酸酯包括如下化合物中的至少一种：



6. 根据权利要求 4 或 5 所述的二次电池，其中，基于所述非水电解液的总质量，

所述第一添加剂的含量为 W_3 ，且 $0.01\% \leq W_3 \leq 20\%$ ，可选地 $0.1\% \leq W_3 \leq 10\%$ ，进一步可选地 $0.3\% \leq W_3 \leq 5\%$ 。

7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的二次电池，其中，所述非水电解液还包括第二添加剂，所述第二添加剂包括亚硫酸酯化合物、二磺酸化合物、腈化合物、芳香化合物、磷腈化合物、环状酸酐化合物、亚磷酸酯化合物、磷酸酯化合物、硼酸酯化合物组成的组中的一种或多种。

8. 根据权利要求 7 所述的二次电池，其中，基于所述非水电解液的总质量，所述第二添加剂的含量为 W_4 ，且 $0.01\% \leq W_4 \leq 20\%$ ，可选地 $0.05\% \leq W_4 \leq 5\%$ ，进一步可选地 $0.1\% \leq W_4 \leq 3\%$ 。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的二次电池，其中，

基于所述内核的重量计，所述第一包覆层的包覆量为 C_1 重量%， C_1 大于 0 且小于或等于 6，可选为大于 0 且小于或等于 5.5，更可选为大于 0 且小于或等于 2；和/或

基于所述内核的重量计，所述第二包覆层的包覆量为 C_2 重量%， C_2 大于 0 且小于或等于 6，可选为大于 0 且小于或等于 5.5，更可选为 2-4；和/或

基于所述内核的重量计，所述第三包覆层的包覆量为 C_3 重量%， C_3 大于 0 且小于或等于 6，可选为大于 0 且小于或等于 5.5，更可选为大于 0 且小于或等于 2。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的二次电池，其中，

所述第一包覆层中的晶态焦磷酸盐的晶面间距范围为 0.293-0.470 nm，晶向(111)的夹角范围为 18.00° - 32.00° ；

所述第二包覆层中的晶态磷酸盐的晶面间距范围为 0.244-0.425 nm，晶向(111)的夹角范围为 20.00° - 37.00° 。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的二次电池，其中，

在所述内核中， y 与 $1-y$ 的比值为 1: 10 至 1: 1，可选为 1: 4 至 1: 1；和/或

在所述内核中， z 与 $1-z$ 的比值为 1: 9 至 1: 999，可选为 1: 499 至 1: 249。

12. 根据权利要求 1-11 中任一项所述的二次电池，其中，

所述第三包覆层的碳为 SP_2 形态碳与 SP_3 形态碳的混合物，可选地，所述 SP_2 形态碳与 SP_3 形态碳的摩尔比为在 0.1-10 范围内的任意数值，可选为在 2.0-3.0 范围内的任意数值。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的二次电池，其中，

所述第一包覆层的厚度为 1-10 nm；和/或

所述第二包覆层的厚度为 2-15 nm；和/或

所述第三包覆层的厚度为 2-25 nm。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项所述的二次电池，其中，

基于正极活性材料的重量计，

锰元素含量在 10 重量%-35 重量%范围内，可选在 15 重量%-30 重量%范围内，更可选在 17 重量%-20 重量%范围内；

磷元素的含量在 12 重量%-25 重量%范围内，可选在 15 重量%-20 重量%范围内，

可选地，锰元素和磷元素的重量比范围为 0.90-1.25，可选为 0.95-1.20。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项所述的二次电池，其中，
所述具有核-壳结构的正极活性材料在完全脱嵌锂前后的晶格变化率为 4%以下，
可选为 3.8%以下，更可选为 2.0-3.8%。
16. 根据权利要求 1-15 中任一项所述的二次电池，其中，
所述具有核-壳结构的正极活性材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度为 4%以下，可选为
2.2%以下，更可选为 1.5-2.2%。
17. 根据权利要求 1-16 中任一项所述的二次电池，其中，
所述具有核-壳结构的正极活性材料的表面氧价态为-1.90 以下，可选地为-1.90 至-
1.98。
18. 一种电池模块，包括二次电池，其中，所述二次电池为权利要求 1 至 17 中任
一项所述的二次电池。
19. 一种电池包，包括电池模块，其中所述电池模块为权利要求 18 所述的电池模
块。
20. 一种用电装置，包括二次电池或电池模块或电池包，其中，所述二次电池选自
权利要求 1 至 17 中任一项所述的二次电池、所述电池模块为权利要求 18 所述的电池
模块或所述电池包为权利要求 19 所述的电池包。

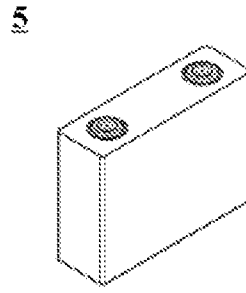


图 1

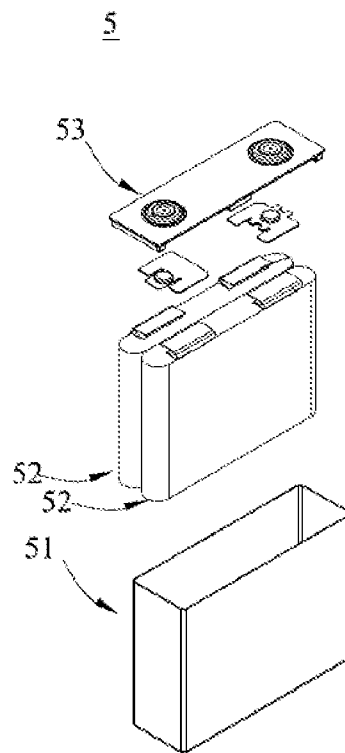


图 2

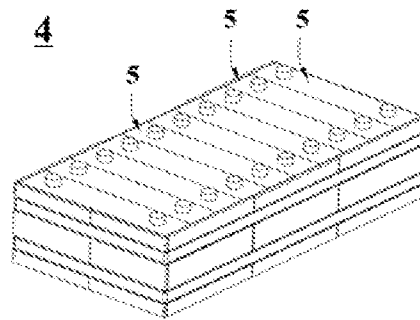


图 3

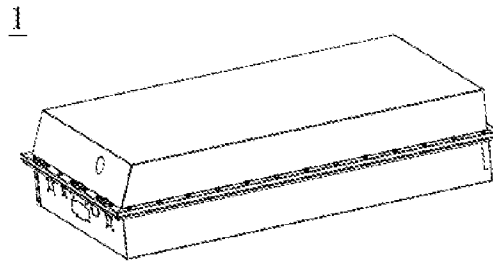


图 4

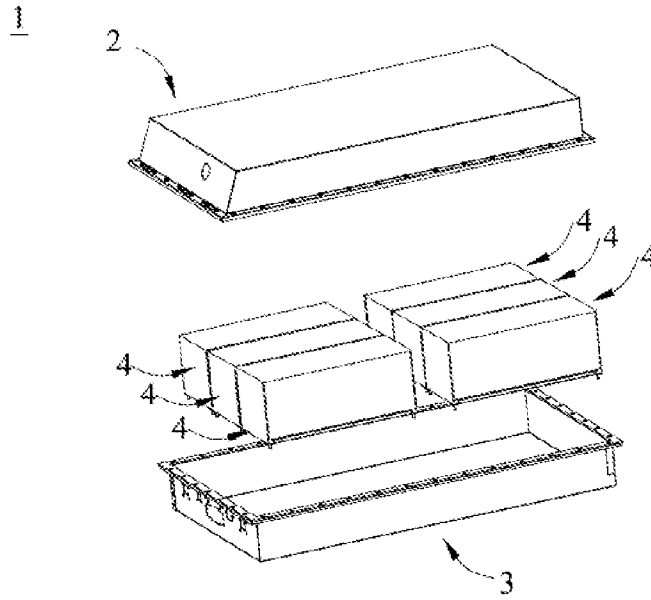


图 5

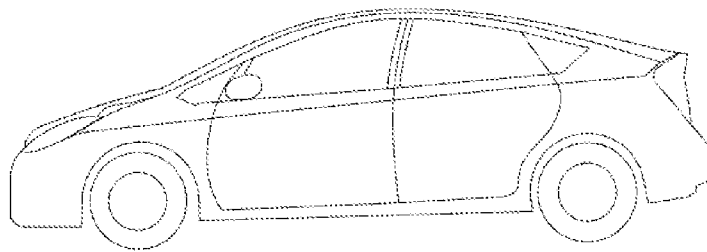


图 6

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/090386

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/0525(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)		
WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 电池, 正极, 阴极, 锂, 锰, 磷酸, 焦磷酸, 碳, 炭, 羧酸酯, 乙酸乙酯, battery, cell, positive, cathode, lithium, li, manganese, phosphate, pyrophosph+, carbon, carboxylic, acetate		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 114256448 A (BYD CO., LTD.) 29 March 2022 (2022-03-29) description, paragraphs 0027-0072	1-20
Y	CN 105186036 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 23 December 2015 (2015-12-23) description, paragraphs [0007]-[0061]	1-20
Y	CN 103199247 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 10 July 2013 (2013-07-10) description, paragraphs [0014] and [0015]	12-20
Y	CN 101383432 A (SHANTOU JINGUANG HIGH-TECH CO., LTD.) 11 March 2009 (2009-03-11) description, pages 1-3	1-20
Y	CN 102468480 A (BEIJING GENERAL RESEARCH INSTITUTE FOR NONFERROUS METALS) 23 May 2012 (2012-05-23) description, paragraphs [0010]-[0028]	12-20
Y	CN 102593462 A (HE JINSONG) 18 July 2012 (2012-07-18) description, paragraphs 3-6	12-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
11 November 2022		29 November 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/090386

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109244362 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 18 January 2019 (2019-01-18) entire document	1-20
A	JP 2012195157 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 11 October 2012 (2012-10-11) entire document	1-20

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/090386

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114256448	A	29 March 2022	None			
CN	105186036	A	23 December 2015	None			
CN	103199247	A	10 July 2013	None			
CN	101383432	A	11 March 2009	None			
CN	102468480	A	23 May 2012	None			
CN	102593462	A	18 July 2012	None			
CN	109244362	A	18 January 2019	EP	3648204	A1	06 May 2020
				US	2020144605	A1	07 May 2020
				US	2021135206	A1	06 May 2021
JP	2012195157	A	11 October 2012	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/090386

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/58(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 电池, 正极, 阴极, 锂, 锰, 磷酸, 焦磷酸, 碳, 炭, 羧酸酯, 乙酸乙酯, battery, cell, positive, cathode, lithium, li, manganese, phosphate, pyrophosph+, carbon, carboxylic, acetate</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 114256448 A (比亚迪股份有限公司) 2022年3月29日 (2022 - 03 - 29) 说明书第0027-0072段</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105186036 A (宁德新能源科技有限公司) 2015年12月23日 (2015 - 12 - 23) 说明书第0007-0061段</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 103199247 A (中南大学) 2013年7月10日 (2013 - 07 - 10) 说明书第0014-0015段</td> <td>12-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 101383432 A (汕头市金光高科有限公司) 2009年3月11日 (2009 - 03 - 11) 说明书第1-3页</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102468480 A (北京有色金属研究总院) 2012年5月23日 (2012 - 05 - 23) 说明书第10-28段</td> <td>12-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102593462 A (何劲松) 2012年7月18日 (2012 - 07 - 18) 说明书第3-6段</td> <td>12-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109244362 A (宁德新能源科技有限公司) 2019年1月18日 (2019 - 01 - 18) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 114256448 A (比亚迪股份有限公司) 2022年3月29日 (2022 - 03 - 29) 说明书第0027-0072段	1-20	Y	CN 105186036 A (宁德新能源科技有限公司) 2015年12月23日 (2015 - 12 - 23) 说明书第0007-0061段	1-20	Y	CN 103199247 A (中南大学) 2013年7月10日 (2013 - 07 - 10) 说明书第0014-0015段	12-20	Y	CN 101383432 A (汕头市金光高科有限公司) 2009年3月11日 (2009 - 03 - 11) 说明书第1-3页	1-20	Y	CN 102468480 A (北京有色金属研究总院) 2012年5月23日 (2012 - 05 - 23) 说明书第10-28段	12-20	Y	CN 102593462 A (何劲松) 2012年7月18日 (2012 - 07 - 18) 说明书第3-6段	12-20	A	CN 109244362 A (宁德新能源科技有限公司) 2019年1月18日 (2019 - 01 - 18) 全文	1-20
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
Y	CN 114256448 A (比亚迪股份有限公司) 2022年3月29日 (2022 - 03 - 29) 说明书第0027-0072段	1-20																								
Y	CN 105186036 A (宁德新能源科技有限公司) 2015年12月23日 (2015 - 12 - 23) 说明书第0007-0061段	1-20																								
Y	CN 103199247 A (中南大学) 2013年7月10日 (2013 - 07 - 10) 说明书第0014-0015段	12-20																								
Y	CN 101383432 A (汕头市金光高科有限公司) 2009年3月11日 (2009 - 03 - 11) 说明书第1-3页	1-20																								
Y	CN 102468480 A (北京有色金属研究总院) 2012年5月23日 (2012 - 05 - 23) 说明书第10-28段	12-20																								
Y	CN 102593462 A (何劲松) 2012年7月18日 (2012 - 07 - 18) 说明书第3-6段	12-20																								
A	CN 109244362 A (宁德新能源科技有限公司) 2019年1月18日 (2019 - 01 - 18) 全文	1-20																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p> <p>* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年11月11日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年11月29日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>姜峰</p> <p>电话号码 86-(10)-53961285</p>																								

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	JP 2012195157 A (TOYO INK SC HOLDINGS CO., LTD.) 2012年10月11日 (2012 - 10 - 11) 全文	1-20
.....		

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/090386

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	114256448	A	2022年3月29日	无			
CN	105186036	A	2015年12月23日	无			
CN	103199247	A	2013年7月10日	无			
CN	101383432	A	2009年3月11日	无			
CN	102468480	A	2012年5月23日	无			
CN	102593462	A	2012年7月18日	无			
CN	109244362	A	2019年1月18日	EP	3648204	A1	2020年5月6日
				US	2020144605	A1	2020年5月7日
				US	2021135206	A1	2021年5月6日
JP	2012195157	A	2012年10月11日	无			