

(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 12 月 28 日 (28.12.2023)



(10) 国际公布号
WO 2023/245682 A1

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

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/101330

(22) 国际申请日: 2022 年 6 月 24 日 (24.06.2022)

(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: 马晴岩 (MA, Qingyan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。赵玉珍 (ZHAO, Yuzhen); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。官英杰 (GUAN, Yingjie); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。温严 (WEN, Yan); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。黄起森 (HUANG, Qisen); 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: 北京东方亿思知识产权代理有限公司 (BEIJING EAST IP LTD.); 中国北京市东城区东长安街1号东方广场东方经贸城东2座1601室, Beijing 100738 (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, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

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

(54) **Title:** POSITIVE ELECTRODE MATERIAL COMPOSITION AND PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE SHEET COMPRISING POSITIVE ELECTRODE MATERIAL COMPOSITION, SECONDARY BATTERY, AND ELECTRICAL DEVICE

(54) 发明名称: 正极材料组合物、其制备方法以及包含其的正极极片、二次电池及用电装置

5

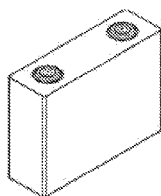


图 1

(57) **Abstract:** The present application provides a positive electrode material composition and a preparation method therefor, a positive electrode sheet comprising the positive electrode material composition, a secondary battery, and an electrical device. The positive electrode material composition comprises a positive electrode active material which has a core-shell structure, and an organopolysiloxane compound. The positive electrode active material comprises a core and a shell covering the core. The core comprises $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$. The shell comprises a first coating layer covering the core and a second coating layer covering the first coating layer. By means of the positive electrode material composition in the present application, the secondary battery has relatively high energy density and improved cycle performance, safety performance and/or rate capability.

(57) 摘要: 本申请提供一种正极材料组合物、其制备方法以及包含其的正极极片、二次电池及用电装置。正极材料组合物包含具有核-壳结构的正极活性材料和有机聚硅氧烷化合物, 其中, 正极活性材料包括内核及包覆内核的壳, 内核包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$, 壳包括包覆内核的第一包覆层以及包覆第一包覆层的第二包覆层。本申请的正极材料组合物能使二次电池具有较高的能量密度以及兼顾改善的循环性能、安全性能、和/或倍率性能。

WO 2023/245682 A1

正极材料组合物、其制备方法以及包含其的正极极片、二次电池及用电装置

5

技术领域

本申请属于电池技术领域，具体涉及一种正极材料组合物、其制备方法以及包含其的正极极片、二次电池及用电装置。

10 背景技术

近年来，二次电池被广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。随着二次电池的应用及推广，其安全性能受到越来越多的关注。磷酸锰锂由于具有容量高、安全性能好及原材料来源丰富等优势成为了目前最受关注的正极活性材料之一，然而磷酸锰锂在充电时容易发生锰离子溶出，导致容量迅速衰减。

15

发明内容

本申请的目的在于提供一种正极材料组合物、其制备方法以及包含其的正极极片、二次电池及用电装置，其能使应用所述正极材料组合物的二次电池具有较高的能量密度以及兼顾改善的循环性能、安全性能、和/或倍率性能。

20

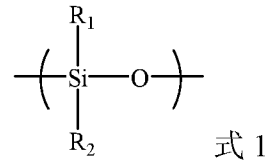
本申请第一方面提供一种正极材料组合物，包含具有核-壳结构的正极活性材料和有机聚硅氧烷化合物，其中，所述正极活性材料包括内核及包覆所述内核的壳，所述内核包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ， x 为 -0.100 至 0.100，可选为 -0.100 至 0.006， y 为 0.001 至 0.500，可选为 0.100 至 0.450， z 为 0.001 至 0.100，所述 A 选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种，可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种，所述 R 选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种；所述壳包括包覆所述内核的第一包覆层以及包覆所述第一包覆层的第二包覆层，所述第一包覆层包括焦磷酸盐 MP_2O_7 和磷酸盐 XPO_4 ，所述 M 和 X 各自独立地选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种，所述第二包覆层包含碳。

25

本申请通过对磷酸锰锂进行特定的元素掺杂和表面包覆，能够有效抑制脱嵌锂过程中的锰离子溶出，同时促进锂离子的迁移。将本申请的正极活性材料与有机聚硅氧烷化合物搭配使用后，能够缓解电解液对于正极活性材料表面的侵蚀，减少锰离子溶出，从而有利于提升正极活性材料的电化学性能。因此，采用本申请正极材料组合物的正极极片以及二次电池等用电装置能够具有较高的能量密度以及兼顾改善的循环性能、安全性能、和/或倍率性能。

30

在本申请的任意实施方式中，所述有机聚硅氧烷化合物包含至少一种式 1 所示的结构单元，



R_1 、 R_2 分别独立地表示 H 或由以下官能团组成的组中的至少一种：-COOH、-OH、-SH、-CN、-SCN、氨基、磷酸酯基、羧酸酯基、酰胺基、醛基、磺酰基、聚醚链段、C1~C20 脂肪烃基、C1~C20 卤代脂肪烃基、C1~C20 杂脂肪烃基、C1~C20 卤代杂脂肪烃基、C6~C20 芳香烃基、C6~C20 卤代芳香烃基、C2~C20 杂芳香烃基、C2~C20 卤代杂芳香烃基。可选地， R_1 、 R_2 分别独立地表示 H 或由以下官能团组成的组中的至少一种：-COOH、-OH、-SH、氨基、磷酸酯基、聚醚链段、C1~C8 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯基、C2~C8 卤代烯基、苯基。更可选地， R_1 、 R_2 分别独立地表示 H 或由以下官能团组成的组中的至少一种：-OH、-SH、氨基、磷酸酯基、聚醚链段、C1~C8 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯基、C2~C8 卤代烯基。

由此能够进一步减少锰离子溶出，从而显著改善二次电池的循环性能和/或高温稳定性。

在本申请的任意实施方式中，所述有机聚硅氧烷化合物包括选自线状结构的聚硅氧烷、环状结构的聚硅氧烷中的一种或多种，可选地，所述有机聚硅氧烷化合物选自线状结构的聚硅氧烷。

由此，能够进一步缓解电解液中酸性物质对于正极活性材料表面的侵蚀，减少锰离子溶出，从而显著改善二次电池的循环性能和存储性能。由于环状结构的聚硅氧烷的环中电子具有一定的离域性，因此，与线状结构的聚硅氧烷相比，其 Si-O 骨架对于富含电子的含 F 离子的亲和性较小，进而对电解液中含 F 离子的去除率略低，减少锰离子溶出的作用稍弱，对二次电池循环性能的改善效果略差。

在本申请的任意实施方式中，所述线状结构的聚硅氧烷还包含封端基。可选地，所述封端基包括以下官能团组成的组中的至少一种：聚醚、C1~C8 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯基、C2~C8 卤代烯基、C6~C20 芳香烃基、C1~C8 烷氧基、C2~C8 环氧基、羟基、C1~C8 羟基烷基、氨基、C1~C8 氨基烷基、羧基、C1~C8 羧基烷基。

在本申请的任意实施方式中，所述线状结构的聚硅氧烷包括聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚甲基乙基硅氧烷、聚甲基乙烯基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷、聚甲基氢硅氧烷、羧基功能化聚硅氧烷、聚甲基氯丙基硅氧烷、聚甲基三氟丙基硅氧烷、全氟辛基甲基聚硅氧烷、巯丙基聚硅氧烷、氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷、甲氧基封端聚二甲基硅氧烷、羟丙基封端聚二甲基硅氧烷、氨丙基封端聚二甲基硅氧烷、端环氧基聚硅氧烷、端羟基聚二甲基硅氧烷、端基聚醚聚二甲基硅氧烷、侧链氨丙基聚硅氧烷、侧链羟甲基聚硅氧烷、侧链羟丙基聚硅氧烷、侧链聚醚接枝聚二甲基硅氧烷、侧链磷酸酯接枝聚二甲基硅氧烷中的一种或多种。可选地，所述线状结构的聚硅氧烷包括聚二甲基硅氧烷、聚甲基氯丙基硅氧烷、聚甲基三氟丙基硅氧烷、巯丙基聚硅氧烷、氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷、端羟基聚二甲基硅氧烷、端基聚醚聚二甲基硅氧烷、侧链磷酸酯接枝聚二甲基硅氧烷中的一种或多种。

在本申请的任意实施方式中，所述环状结构的聚硅氧烷包括环状聚二甲基硅氧烷、环状聚甲基乙烯基硅氧烷、环状聚甲基氢硅氧烷、环状聚甲基三氟丙基硅氧烷中的一种或多种。可选地，所述环状结构的聚硅氧烷包括 1,3,5,7-八甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四氢-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、环五聚二甲基硅氧烷、2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷、2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙烯基环四硅氧烷、十六甲基环八硅氧烷、十四甲基环七硅氧烷中的一种或多种。

在本申请的任意实施方式中，所述有机聚硅氧烷化合物的数均分子量在 300000 以下，可选为 400 至 80000。由此能使二次电池同时兼顾良好的动力学性能和高温稳定性。

在本申请的任意实施方式中，所述有机聚硅氧烷化合物中极性官能团的质量百分含量为 α ， $0 \leq \alpha < 50\%$ ，可选地， $5\% \leq \alpha \leq 30\%$ 。由此能够更好地改善二次电池的循环性能和/或高温稳定性。

在本申请的任意实施方式中，所述有机聚硅氧烷化合物的含量为 0.01 重量%至 2 重量%，可选为 0.1 重量%至 2 重量%，基于所述正极材料组合物的总重量计。由此能够更好地改善二次电池的循环性能和/或高温稳定性。

在本申请的任意实施方式中，所述第一包覆层的包覆量为大于 0 重量%且小于等于 7 重量%，可选为 4 重量%至 5.6 重量%，基于所述内核的重量计。由此能够有效发挥第一包覆层的功能，同时不会由于包覆层过厚而影响二次电池的动力学性能。

在本申请的任意实施方式中，所述第二包覆层的包覆量为大于 0 重量%且小于等于 6 重量%，可选为 3 重量%至 5 重量%，基于所述内核的重量计。由此能够有效提升正极活性材料的克容量。

在本申请的任意实施方式中，所述第一包覆层的磷酸盐的晶面间距为 0.345nm 至 0.358nm，晶向 (111) 的夹角为 24.25° 至 26.45° 。由此能够进一步提升二次电池的循环性能和倍率性能。

在本申请的任意实施方式中，所述第一包覆层的焦磷酸盐的晶面间距为 0.293nm 至 0.326nm，晶向 (111) 的夹角为 26.41° 至 32.57° 。由此能够进一步提升二次电池的循环性能和倍率性能。

在本申请的任意实施方式中，在所述内核中，y 与 1-y 的比值为 1:10 至 10:1，可选为 1:4 至 1:1。由此二次电池的能量密度和循环性能可进一步提升。

在本申请的任意实施方式中，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。由此二次电池的能量密度和循环性能可进一步提升。

在本申请的任意实施方式中，所述第一包覆层中焦磷酸盐和磷酸盐的重量比为 1:3 至 3:1，可选为 1:3 至 1:1。由此有利于发挥焦磷酸盐和磷酸盐的协同作用。

在本申请的任意实施方式中，所述第一包覆层中焦磷酸盐和磷酸盐的结晶度各自独立地为 10%至 100%，可选为 50%至 100%。由此有利于充分发挥焦磷酸盐阻碍锰离子溶出和磷酸盐减少表面杂锂含量、减少界面副反应的作用。

在本申请的任意实施方式中，所述 A 选自 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的至少两种。由此能够进一步降低表面氧活性和抑制锰离子的溶出。

在本申请的任意实施方式中，所述正极活性材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度为 4%以下，可选为 2%以下。由此能够提升正极活性材料的克容量和倍率性能。

在本申请的任意实施方式中，所述正极活性材料的晶格变化率为8%以下，可选为4%以下。由此能够改善二次电池的倍率性能。

在本申请的任意实施方式中，所述正极活性材料的表面氧价态为-1.88 以下，可选为-1.98 至-1.88。由此能够改善二次电池的循环性能和高温存储性能。

5 在本申请的任意实施方式中，所述正极活性材料在 3 吨下的压实密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上，可选为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。由此有利于提升二次电池的体积能量密度。

在本申请的任意实施方式中，所述正极材料组合物还包含导电剂和粘结剂。可选地，所述粘结剂的含量为 1.79 重量%至 10 重量%，基于所述正极材料组合物的总重量计；可选地，所述导电剂的含量为 0.2 重量%至 10 重量%，基于所述正极材料组合物的总重量计。

10 在本申请的任意实施方式中，所述正极材料组合物在 12MPa 下的粉末电阻率为 $4\Omega/\text{cm}$ 至 $55\Omega/\text{cm}$ ，可选为 $4\Omega/\text{cm}$ 至 $40\Omega/\text{cm}$ 。由此能使二次电池具有更好的动力学性能。

在本申请的任意实施方式中，所述正极材料组合物的比表面积为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 至 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。由此能使二次电池具有更好的电化学性能。

15 本申请第二方面提供一种正极材料组合物的制备方法，包括以下提供内核材料的步骤、包覆步骤和混合步骤。

提供内核材料的步骤：所述内核包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，其中，x 为-0.100 至 0.100，可选为-0.100 至 0.006，y 为 0.001 至 0.500，可选为 0.100 至 0.450，z 为 0.001 至 0.100，所述 A 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，可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种，所述 R 选自
20 B、Si、N 和 S 中的一种或多种。

包覆步骤：提供 MP_2O_7 粉末和包含碳的源的 XPO_4 悬浊液，将所述内核材料、 MP_2O_7 粉末加入到包含碳的源的 XPO_4 悬浊液中并混合，经烧结获得正极活性材料，其中，所述 M 和 X 各自独立地选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种，所得到的正极活性材料具有核-壳结构，包括所述内核及包覆所述内核的壳，所述
25 壳包括包覆所述内核的第一包覆层以及包覆所述第一包覆层的第二包覆层，所述第一包覆层包括焦磷酸盐 MP_2O_7 和磷酸盐 XPO_4 ，所述第二包覆层包含碳。

混合步骤：将所得到的正极活性材料与有机聚硅氧烷化合物、可选的粘结剂和可选的导电剂混合均匀得到正极材料组合物。

在本申请的任意实施方式中，所述提供内核材料的步骤包括以下步骤：步骤（1）：
30 将锰的源、元素 A 的源和酸在容器中混合并搅拌，得到掺杂有元素 A 的锰盐颗粒；步骤（2）：将所述掺杂有元素 A 的锰盐颗粒与锂的源、磷的源和元素 R 的源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 的磷酸锰锂，其中，所述掺杂有元素 A 和元素 R 的磷酸锰锂为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，x 为-0.100 至 0.100，可选为-0.100 至 0.006，y 为 0.001 至 0.500，可选为 0.100 至 0.450，z 为 0.001 至 0.100，所述 A
35 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，可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种，所述 R 选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种。

在本申请的任意实施方式中，所述步骤（1）在 20°C 至 120°C ，可选为 25°C 至 80°C 的温度下进行。

在本申请的任意实施方式中,所述步骤(1)中所述搅拌在 500rpm 至 700rpm 下进行 60 分钟至 420 分钟,可选为 120 分钟至 360 分钟。

通过控制掺杂时的反应温度、搅拌速率和混合时间,能够使掺杂元素均匀分布,并且烧结后材料的结晶度更高,从而可提升正极活性材料的克容量和倍率性能等。

5 在本申请的任意实施方式中,所述元素 A 的源选自元素 A 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。

在本申请的任意实施方式中,所述元素 R 的源选自元素 R 的单质、硫酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氧化物或氢氧化物以及元素 R 的无机酸中的一种或多种。

通过在上述范围内选择各掺杂元素的源,能够有效改善正极活性材料的性能。

10 在本申请的任意实施方式中,所述 MP_2O_7 粉末通过以下方法制备:将元素 M 的源和磷的源添加到溶剂中,得到混合物,调节混合物的 pH 为 4 至 6,搅拌并充分反应,然后经干燥、烧结获得,其中, M 选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种。

在本申请的任意实施方式中,在制备 MP_2O_7 粉末过程中,所述干燥步骤为在 100℃ 至 15 300℃、可选 150℃ 至 200℃ 下干燥 4 小时至 8 小时。

在本申请的任意实施方式中,在制备 MP_2O_7 粉末过程中,所述烧结步骤为在 500℃ 至 800℃、可选 650℃ 至 800℃ 下,在惰性气体气氛下烧结 4 小时至 10 小时。

在本申请的任意实施方式中,所述包覆步骤中获得正极活性材料时的烧结温度为 500℃ 至 800℃,烧结时间为 4 小时至 10 小时。通过控制包覆时的烧结温度和时间,可以进一步 20 提升正极活性材料的克容量和倍率性能等。

本申请第三方面提供一种正极极片,其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,所述正极膜层包括本申请第一方面的正极材料组合物或通过本申请第二方面的方法制备的正极材料组合物,并且所述正极材料组合物在所述正极膜层中的含量为 50 重量%以上,基于所述正极膜层的总重量计。

25 在本申请的任意实施方式中,所述正极材料组合物在所述正极膜层中的含量为 90 重量%至 100 重量%,基于所述正极膜层的总重量计。

在本申请的任意实施方式中,所述正极膜层与非水有机溶剂之间的固液接触角在 3° 至 90° 之间,可选地在 3° 至 60° 之间,进一步地在 10° 至 30° 之间。接触角在合适的范围内时,二次电池能够具有较高的能量密度以及兼顾改善的循环性能、安全性能、和/或倍率 30 性能。

在本申请的任意实施方式中,所述正极膜层的孔隙率为 15% 至 50%,可选为 15% 至 30%。孔隙率在合适的范围内时,二次电池能够具有较高的能量密度以及兼顾改善的循环性能、安全性能、和/或倍率性能。

在本申请的任意实施方式中,所述正极膜层的电阻大于 0 且小于等于 6Ω 。由此能使 35 二次电池具有更好的动力学性能。

在本申请的任意实施方式中,所述正极膜层与所述正极集流体的粘结力大于等于 0.5Mpa。由此有利于二次电池性能的发挥。

在本申请的任意实施方式中,所述正极膜层的面密度为 $0.006\text{g}/\text{cm}^2$ 至 $0.065\text{g}/\text{cm}^2$ 。由此有利于提升二次电池的体积能量密度。

在本申请的任意实施方式中，所述正极膜层对电解液的吸液速率为 0.0125 μ g/s 至 100 μ g/s，可选为 0.5 μ g/s 至 40 μ g/s。由此有利于提高二次电池的电化学性能。

本申请的正极极片用于二次电池中，能够改善二次电池能量密度、循环性能、安全性能、和/或倍率性能。

5 本申请第四方面提供一种二次电池，包括本申请第一方面的正极材料组合物、或通过本申请第二方面的方法制备的正极材料组合物、或本申请第三方面的正极极片。

本申请第五方面提供一种用电装置，包括本申请第四方面的二次电池。

本申请的正极极片、二次电池、用电装置包括本申请的正极材料组合物，因而至少具有与所述正极活料组合物相同的优势。

10

附图说明

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方式，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

15

图 1 是本申请的二次电池的一实施方式的示意图。

图 2 是图 1 的二次电池的分解示意图。

图 3 是本申请的电池模块的一实施方式的示意图。

图 4 是本申请的电池包的一实施方式的示意图。

20

图 5 是图 4 所示的电池包的分解示意图。

图 6 是包含本申请的二次电池作为电源的用电装置的一实施方式的示意图。

图 7 是实施例 1-1 制备的正极活性材料内核的 XRD 谱图与磷酸锰锂 XRD 标准谱图（00-033-0804）的对比图。

在附图中，附图未必按照实际的比例绘制。附图标记说明如下：1 电池包，2 上箱体，

25

3 下箱体，4 电池模块，5 二次电池，51 壳体，52 电极组件，53 盖板。

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的正极材料组合物、其制备方法以及包含其的正极极片、二次电池及用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细

30

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

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下

35

限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和

如果列出了最大范围值 3, 4 和 5, 则下面的范围可全部预料到: 1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中, 除非有其他说明, 数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示, 其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数, “0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外, 当表述某个参数为 ≥ 2 的整数, 则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明, 本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案, 并且这样的技术方案应被认为包含在本申请的公开内容中。

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, 并且这样的技术方案应被认为包含在本申请的公开内容中。

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。

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。

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)。

在本文中, 中值粒径 Dv_{50} 是指材料累计体积分布百分数达到 50%时所对应的粒径。在本申请中, 材料的中值粒径 Dv_{50} 可采用激光衍射粒度分析法测定。例如参照标准 GB/T 19077-2016, 使用激光粒度分析仪(例如 Malvern Master Size 3000)进行测定。

在本文中, 化合物的取代基以组或范围公开。明确地预期这种描述包括这些组和范围的成员的每一个单独的子组合。例如, 明确地预期术语“C1~C8 烷基”单独地公开 C1、C2、C3、C4、C5、C6、C7、C8、C1~C8、C1~C7、C1~C6、C1~C5、C1~C4、C1~C3、C1~C2、C2~C8、C2~C7、C2~C6、C2~C5、C2~C4、C2~C3、C3~C8、C3~C7、C3~C6、C3~C5、C3~C4、C4~C8、C4~C7、C4~C6、C4~C5、C5~C8、C5~C7、C5~C6、C6~C8、C6~C7 和 C7~C8 烷基。

在本文中, 术语“脂肪烃基”包括烷基、烯基和炔基, 术语“杂脂肪烃基”是指脂肪烃基中含有杂原子(例如 N、O、S 等)。术语“杂烷基”是指烷基中含有杂原子(例如 N、O、S 等), 例如可以为烷氧基、烷硫基等。

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。另外, 每一层包覆层可以是完全包覆, 也可以是部分包覆。

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。

在本文中，术语“多个”、“多种”是指两个或两种以上。

在本文中，“约”某个数值表示一个范围，表示该数值 $\pm 10\%$ 的范围。

本申请发明人在实际作业中发现：磷酸锰锂 LiMnPO_4 正极活性材料在深度充放电过程中，锰离子溶出比较严重。虽然现有技术有尝试对磷酸锰锂进行磷酸铁锂包覆，从而减少界面副反应，但这种包覆无法阻止溶出的锰离子向电解液中迁移。溶出的锰离子在迁移到负极后，被还原成金属锰。这些产生的金属锰相当于“催化剂”，能够催化负极表面的 SEI 膜（solid electrolyte interphase，固态电解质界面膜）分解，产生的副产物一部分为气体，容易导致电池发生膨胀，影响二次电池的安全性能，另一部分沉积在负极表面，阻碍锂离子进出负极的通道，造成二次电池的阻抗增加，影响二次电池的动力学性能。此外，为补充损失的 SEI 膜，电解液和电池内部的活性锂离子还被不断消耗，由此还给二次电池的容量保持率带来不可逆的影响。

发明人经过大量研究后发现，对于磷酸锰锂正极活性材料，锰离子溶出严重和表面反应活性高等问题可能是由于脱锂后 Mn^{3+} 的姜-泰勒效应和 Li^+ 通道大小变化引起的。为此，发明人通过对磷酸锰锂进行改性，得到了能够显著降低锰离子溶出和降低晶格变化率，进而具备良好的循环性能、安全性能、和/或倍率性能的正极活性材料。同时本申请的发明人发现，将正极活性材料与有机聚硅氧烷化合物搭配使用后，能缓解电解液对于正极活性材料表面的侵蚀，从而有利于充分发挥正极活性材料的电化学性能。

正极材料组合物

具体而言，本申请的第一方面提出了一种正极材料组合物，包含具有核-壳结构的正极活性材料和有机聚硅氧烷化合物。

所述正极活性材料包括内核及包覆所述内核的壳。所述内核包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ， x 为 -0.100 至 0.100， y 为 0.001 至 0.500， z 为 0.001 至 0.100，所述 A 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，可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种，所述 R 选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种；所述壳包括包覆所述内核的第一包覆层以及包覆所述第一包覆层的第二包覆层，所述第一包覆层包括焦磷酸盐 MP_2O_7 和磷酸盐 XPO_4 ，所述 M 和 X 各自独立地选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种，所述第二包覆层包含碳。

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。

本申请的磷酸锰锂正极活性材料为具有双层包覆层的核-壳结构，内核包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ 。所述内核在磷酸锰锂的锰位掺杂的元素 A 有助于减小脱嵌锂过程中磷酸锰锂的晶格变化率，提高磷酸锰锂正极活性材料的结构稳定性，大大减少锰离子的溶出并降

低颗粒表面的氧活性。在磷位掺杂的元素 R 有助于改变 Mn-O 键长变化的难易程度，从而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。

本申请的正极活性材料的第一包覆层包括焦磷酸盐和磷酸盐。由于过渡金属在焦磷酸盐中的迁移势垒较高 ($>1\text{eV}$)，能够有效抑制过渡金属离子的溶出。而磷酸盐具有优异的导锂离子的能力，并可减少表面杂锂含量。

本申请的正极活性材料的第二包覆层为含碳层，因而能够有效改善 LiMnPO_4 的导电性能和去溶剂化能力。此外，第二包覆层的“屏障”作用可以进一步阻碍锰离子迁移到电解液中，并减少电解液对正极活性材料的侵蚀。

因此，本申请通过对磷酸锰锂进行特定的元素掺杂和表面包覆，能够有效抑制脱嵌锂过程中的锰离子溶出，同时促进锂离子的迁移，从而改善二次电池的循环性能、安全性能、和/或倍率性能。

本申请的正极材料组合物包含正极活性材料和有机聚硅氧烷化合物。本申请的发明人发现，将上述正极活性材料与有机聚硅氧烷化合物搭配使用后，能够缓解电解液对于正极活性材料表面的侵蚀，减少锰离子溶出，从而有利于提升正极活性材料电化学性能。可能的原因在于，有机聚硅氧烷化合物的 Si-O 骨架可以去除电解液中的含 F 离子，从而能够降低电解液酸度并缓解电解液中酸性物质对于正极活性材料表面的侵蚀；有机聚硅氧烷化合物还具有一定的憎水性，将其与正极活性材料一起制备成正极极片后，所得正极极片与电解液之间的接触角增加，从而能够缓解电解液对于正极活性材料表面的侵蚀。

因此，采用本申请正极材料组合物的正极极片以及二次电池等用电装置能够具有较高的能量密度以及兼顾改善的循环性能、安全性能、和/或倍率性能。

需要指出的是，本申请的正极活性材料内核与 LiMnPO_4 掺杂前的主要特征峰的位置基本一致，说明本申请的掺杂的磷酸锰锂正极活性材料内核没有杂质相，二次电池性能的改善主要来自元素掺杂，而不是杂质相导致的。

在一些实施方式中，可选地，所述第一包覆层的包覆量为大于 0 重量%且小于等于 7 重量%，可选为 4 重量%至 5.6 重量%，基于所述内核的重量计。当所述第一包覆层的包覆量在上述范围内时，能够进一步抑制锰离子溶出，同时进一步促进锂离子的传输。并能够有效避免以下情况：若第一包覆层的包覆量过小，则可能会导致焦磷酸盐对锰离子溶出的抑制作用不充分，同时对锂离子传输性能的改善也不显著；若第一包覆层的包覆量过大，则可能会导致包覆层过厚，增大电池阻抗，影响二次电池的动力学性能。

在一些实施方式中，可选地，所述第二包覆层的包覆量为大于 0 重量%且小于等于 6 重量%，可选为 3 重量%至 5 重量%，基于所述内核的重量计。作为第二包覆层的含碳层一方面可以发挥“屏障”功能，避免正极活性材料与电解液直接接触，从而减少电解液对正极活性材料的侵蚀，提高二次电池在高温下的安全性能。另一方面，其具备较强的导电能力，可降低电池内阻，从而改善二次电池的动力学性能。然而，由于碳材料的克容量较低，因此当第二包覆层的用量过大时，可能会降低正极活性材料整体的克容量。因此，第二包覆层的包覆量在上述范围时，能够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。

在所述内核中, x 为-0.100至0.100, 例如 x 可以为0.006、0.004、0.003、0.002、0.001、0、-0.001、-0.003、-0.004、-0.005、-0.006、-0.007、-0.008、-0.009、-0.100。可选地, x 为-0.100至0.006。

在所述内核中, y 为0.001至0.500, 例如 y 可以为0.100、0.200、0.250、0.300、0.350、0.400、0.450。可选地, y 为0.100至0.450。

在所述内核中, z 为0.001至0.100, 例如 z 可以为0.001、0.002、0.003、0.004、0.005、0.006、0.007、0.008、0.009、0.100。

在一些实施方式中, 可选地, 在所述内核中, y 与 $1-y$ 的比值为1:10至10:1, 可选为1:4至1:1。此处 y 表示 Mn 位掺杂元素的化学计量数之和。在满足上述条件时, 二次电池的能量密度和循环性能可进一步提升。

在一些实施方式中, 可选地, 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。此处 y 表示 P 位掺杂元素的化学计量数之和。在满足上述条件时, 二次电池的能量密度和循环性能可进一步提升。

在一些实施方式中, 可选地, 所述 A 选自 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的至少两种。

在磷酸锰锂正极活性材料中的锰位同时掺杂两种以上的上述元素有利于增强掺杂效果, 一方面进一步减小晶格变化率, 从而抑制锰离子的溶出, 减少电解液和活性锂离子的消耗, 另一方面也有利于进一步降低表面氧活性, 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高温存储性能。

在一些实施方式中, 可选地, 所述第一包覆层的磷酸盐的晶面间距为 0.345nm 至 0.358nm, 晶向 (111) 的夹角为 24.25°至 26.45°。

在一些实施方式中, 可选地, 第一包覆层的焦磷酸盐的晶面间距为 0.293nm 至 0.326nm, 晶向 (111) 的夹角为 26.41°至 32.57°。

当第一包覆层中磷酸盐和焦磷酸盐的晶面间距和晶向 (111) 的夹角在上述范围时, 能够有效避免包覆层中的杂质相, 从而提升正极活性材料的克容量、循环性能和倍率性能。

在一些实施方式中, 可选地, 所述第一包覆层中焦磷酸盐和磷酸盐的重量比为 1:3 至 3:1, 可选为 1:3 至 1:1。焦磷酸盐和磷酸盐的合适配比有利于充分发挥二者的协同作用, 既可有效阻碍锰离子溶出, 又可有效减少表面杂锂含量, 减少界面副反应。并能够有效避免以下情况: 如果焦磷酸盐过多而磷酸盐过少, 则可能导致电池阻抗增大; 如果磷酸盐过多而焦磷酸盐过少, 则抑制锰离子溶出的效果不显著。

在一些实施方式中, 可选地, 所述第一包覆层中焦磷酸盐和磷酸盐的结晶度各自独立地为 10%至 100%, 可选为 50%至 100%。在本申请磷酸锰锂正极活性材料的第一包覆层中, 具备一定结晶度的焦磷酸盐和磷酸盐有利于保持第一包覆层的结构稳定, 减少晶格缺陷。这一方面有利于充分发挥焦磷酸盐阻碍锰离子溶出的作用, 另一方面也有利于磷酸盐减少表面杂锂含量、降低表面氧的价态, 从而减少正极活性材料与电解液的界面副反应, 减少对电解液的消耗, 改善二次电池的循环性能和安全性能。

需要说明的是, 在本申请中, 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。焦磷酸盐和磷酸盐的结晶度可通过本

领域中已知的方法测量，例如通过 X 射线衍射法、密度法、红外光谱法、差示扫描量热法和核磁共振吸收方法等方法测量。

在一些实施方式中，可选地，所述正极活性材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度为 4% 以下，可选为 2% 以下。Li/Mn 反位缺陷是指 LiMnPO_4 晶格中， Li^+ 和 Mn^{2+} 的位置发生互换。

5 Li/Mn 反位缺陷浓度指的是正极活性材料中与 Mn^{2+} 发生互换的 Li^+ 占 Li^+ 总量的百分比。由于 Li^+ 传输通道为一维通道， Mn^{2+} 在 Li^+ 传输通道中难以迁移，因此，反位缺陷的 Mn^{2+} 会阻碍 Li^+ 的传输。在本申请的正极活性材料中，通过将 Li/Mn 反位缺陷浓度控制在低水平，能够提升正极活性材料的克容量和倍率性能。本申请中，反位缺陷浓度例如可根据 JIS K 0131-1996 测定。

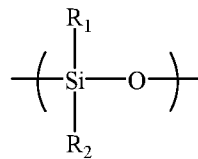
10 在一些实施方式中，可选地，所述正极活性材料的晶格变化率为 8% 以下，可选为 6% 以下，更可选为 4% 以下。 LiMnPO_4 的脱嵌锂过程是两相反应。两相的界面应力由晶格变化率大小决定，晶格变化率越小，界面应力越小， Li^+ 传输越容易。因此，减小内核的晶格变化率将有利于增强 Li^+ 的传输能力，从而改善二次电池的倍率性能。

15 在一些实施方式中，可选地，所述正极活性材料的扣电平均放电电压为 3.5V 以上，放电克容量在 140mAh/g 以上；可选为平均放电电压 3.6V 以上，放电克容量在 145mAh/g 以上。尽管未掺杂的 LiMnPO_4 的平均放电电压在 4.0V 以上，但它的放电克容量较低，通常小于 120mAh/g，因此，二次电池的能量密度较低；通过掺杂调整晶格变化率，可使其放电克容量大幅提升，在平均放电电压微降的情况下，二次电池整体能量密度有明显升高。

20 在一些实施方式中，可选地，所述正极活性材料的表面氧价态为 -1.88 以下，可选为 -1.98 至 -1.88。这是由于氧在化合物中的价态越高，其得电子能力越强，即氧化性越强。而在本申请的磷酸锰锂正极活性材料中，通过将氧的表面价态控制在较低水平，可降低正极活性材料表面的反应活性，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高温存储性能。

25 在一些实施方式中，可选地，所述正极活性材料在 3 吨 (T) 下的压实密度为 2.0g/cm^3 以上，可选为 2.2g/cm^3 以上。正极活性材料的压实密度越高，即单位体积活性材料的重量越大，将更有利于提升二次电池的体积能量密度。本申请中，压实密度例如可根据 GB/T 24533-2009 测定。

在一些实施方式中，所述有机聚硅氧烷化合物包含至少一种式 1 所示的结构单元，



式 1

30 R_1 、 R_2 分别独立地表示 H 或由以下官能团组成的组中的至少一种：-COOH、-OH、-SH、-CN、-SCN、氨基、磷酸酯基、羧酸酯基、酰胺基、醛基、磺酰基、聚醚链段、C1~C20 脂肪烃基、C1~C20 卤代脂肪烃基、C1~C20 杂脂肪烃基、C1~C20 卤代杂脂肪烃基、C6~C20 芳香烃基、C6~C20 卤代芳香烃基、C2~C20 杂芳香烃基、C2~C20 卤代杂芳香烃基。可选地， R_1 、 R_2 分别独立地表示 H 或由以下官能团组成的组中的至少一种：-COOH、-OH、-SH、氨基、磷酸酯基、聚醚链段、C1~C8 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯基、C2~C8 卤代烯基、苯基。更可选地，

R_1 、 R_2 分别独立地表示 H 或由以下官能团组成的组中的至少一种：-OH、-SH、氨基、磷酸酯基、聚醚链段、C1~C8 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯基、C2~C8 卤代烯基。

这些官能团能够起到络合锰离子和/或与电解液中的酸性物质反应的作用，从而能够减少锰离子溶出，进一步改善二次电池的循环性能和/或高温稳定性。

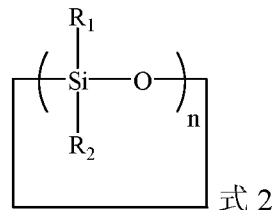
当这些官能团还具有吸电子性时，可使得有机聚硅氧烷化合物 Si-O 骨架中的 Si 更缺电子，由此可以进一步增强与电解液中含 F 离子的亲和性，进一步缓解电解液中酸性物质对于正极活性材料表面的侵蚀，减少锰离子溶出，从而显著改善二次电池的循环性能和/或高温稳定性。

在一些实施方式中，所述有机聚硅氧烷化合物包括选自线状结构的聚硅氧烷、环状结构的聚硅氧烷中的一种或多种，可选地，所述有机聚硅氧烷化合物选自线状结构的聚硅氧烷。

由此，能够进一步缓解电解液中酸性物质对于正极活性材料表面的侵蚀，减少锰离子溶出，从而显著改善二次电池的循环性能和存储性能。由于环状结构的聚硅氧烷的环中电子具有一定的离域性，因此，与线状结构的聚硅氧烷相比，其 Si-O 骨架对于富含电子的含 F 离子的亲和性较小，进而对电解液中含 F 离子的去除率略低，减少锰离子溶出的作用稍弱，对二次电池循环性能的改善效果略差。

在一些实施方式中，所述线状结构的聚硅氧烷还可以包含封端基。可选地，所述封端基包括以下官能团组成的组中的至少一种：聚醚、C1~C8 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯基、C2~C8 卤代烯基、C6~C20 芳香烃基、C1~C8 烷氧基、C2~C8 环氧基、羟基、C1~C8 羟基烷基、氨基、C1~C8 氨基烷基、羧基、C1~C8 羧基烷基。

在一些实施方式中，所述环状结构的聚硅氧烷的分子式可以如式 2 所示，n 表示式 1 所示的结构单元的聚合度。可选地， $n \leq 12$ ， $n \leq 11$ ， $n \leq 10$ ， $n \leq 9$ 或 $n \leq 8$ 。



作为示例，所述线状结构的聚硅氧烷包括但不限于聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚甲基乙基硅氧烷、聚甲基乙烯基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷、聚甲基氢硅氧烷、羧基功能化聚硅氧烷、聚甲基氯丙基硅氧烷、聚甲基三氟丙基硅氧烷、全氟辛基甲基聚硅氧烷、疏丙基聚硅氧烷、氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷、甲氧基封端聚二甲基硅氧烷、羟丙基封端聚二甲基硅氧烷、氨丙基封端聚二甲基硅氧烷、端环氧基聚硅氧烷、端羟基聚二甲基硅氧烷、端基聚醚聚二甲基硅氧烷、侧链氨丙基聚硅氧烷、侧链羟甲基聚硅氧烷、侧链羟丙基聚硅氧烷、侧链聚醚接枝聚二甲基硅氧烷、侧链磷酸酯接枝聚二甲基硅氧烷中的一种或多种。可选地，所述线状结构的聚硅氧烷包括聚二甲基硅氧烷、聚甲基氯丙基硅氧烷、聚甲基三氟丙基硅氧烷、疏丙基聚硅氧烷、氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷、端羟基聚二甲基硅氧烷、端基聚醚聚二甲基硅氧烷、侧链磷酸酯接枝聚二甲基硅氧烷中的一种或多种。

作为示例，所述环状结构的聚硅氧烷包括但不限于环状聚二甲基硅氧烷、环状聚甲基乙基硅氧烷、环状聚甲基氢硅氧烷、环状聚甲基三氟丙基硅氧烷中的一种或多种。可选地，所述环状结构的聚硅氧烷包括 1,3,5,7-八甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四氢-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、环五聚二甲基硅氧烷、2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷、2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙基环四硅氧烷、十六甲基环八硅氧烷、十四甲基环七硅氧烷中的一种或多种。

在一些实施方式中，所述有机聚硅氧烷化合物的数均分子量在 300000 以下，例如，可以为 400 至 300000、400 至 200000、400 至 100000、400 至 80000、400 至 50000、400 至 20000、400 至 10000、1000 至 100000、1000 至 50000、1000 至 20000、1000 至 10000。

有机聚硅氧烷化合物的数均分子量可通过本领域中已知的方法，例如采用凝胶渗透色谱法（GPC）进行测定。测试仪器可以采用 PL-GPC 220 高温凝胶渗透色谱仪。在本申请，“有机聚硅氧烷化合物”既可以是低聚物也可以是高聚物。

有机聚硅氧烷化合物的数均分子量在合适的范围内时，还可以使二次电池同时兼顾良好的动力学性能和高温稳定性。并能够有效避免以下情况：有机聚硅氧烷化合物的数均分子量太小，可能会造成其疏水性较差，由此可能无法有效增加正极膜层与电解液之间的接触角，进而可能无法有效缓解电解液对于正极活性材料表面的侵蚀，从而导致对二次电池的循环性能和/或高温稳定性的改善效果可能不明显；有机聚硅氧烷化合物的数均分子量太大，其疏水性可能较强，同时也可能不利于浆料的分散，从而影响对二次电池性能的改善效果。

在一些实施方式中，所述有机聚硅氧烷化合物中极性官能团的质量百分含量为 α ， $0 \leq \alpha < 50\%$ ，可选地， $5\% \leq \alpha \leq 30\%$ 。

在本申请中，“有机聚硅氧烷化合物中极性官能团的质量百分含量”是指 R_1 、 R_2 以及封端基中的极性官能团在有机聚硅氧烷化合物中的质量占比。在本申请中，极性官能团包括 -COOH、-OH、-SH、-CN、-SCN、氨基（包括 -NH₂、-NH-）、磷酸酯基、羧酸酯基（-COO-）、酰胺基（-CONH-）、醛基（-CHO）、磺酰基（-S(=O)₂-）、聚醚链段、卤素原子、烷氧基、环氧基中的一种或多种。当上述极性官能团与硅原子直接连接时， α 即表示这些极性官能团在有机聚硅氧烷化合物中的质量分数；当上述极性官能团与硅原子不是直接连接时，则 α 表示极性官能团和与其直接连接的二价至四价甲基（例如 -CH₂、-CH-、-C-等）在有机聚硅氧烷化合物中的质量分数之和，这里“二价至四价甲基”表示与极性官能团直接连接且位于极性官能团和硅原子之间的碳原子以及碳原子上连接的其他非极性官能团。以聚甲基三氟丙基硅氧烷为例， α 是指其中 -CF₃ 的质量百分含量，不包括其中的亚乙基；以聚甲基氯丙基硅氧烷为例， α 是指 -CH₂Cl 的质量百分含量，不包括其中的亚乙基；以羟丙基封端聚二甲基硅氧烷为例， α 是指 -CH₂OH 的质量百分含量。有机聚硅氧烷化合物中极性官能团的质量百分含量可通过本领域中已知的方法，例如采用滴定法（例如酸碱滴定法、氧化还原滴定法、沉淀滴定法）、红外光谱法、核磁共振谱法进行测定。

有机聚硅氧烷化合物中极性官能团含量在合适的范围内时，其降低电解液酸度、去除电解液中含 F 离子的效果更好，从而能够更好地缓解电解液中酸性物质对正极活性材料表面的侵蚀，更好地改善二次电池的循环性能和/或高温稳定性。并能够有效避免以下情

况：有机聚硅氧烷化合物中极性官能团含量太高时，其降低电解液酸度、去除电解液中含 F 离子的作用不会进一步提升，但是可能导致正极膜层与电解液的接触角变小，由此导致对二次电池循环性能的改善效果不明显。

在一些实施方式中，所述有机聚硅氧烷化合物的含量为 0.01 重量%至 2 重量%，可选为 0.1 重量%至 2 重量%，基于所述正极材料组合物的总重量计。有机聚硅氧烷化合物的含量在合适的范围内时，其降低电解液酸度、去除电解液中含 F 离子的效果更好，从而能够更好地缓解电解液中酸性物质对正极活性材料表面的侵蚀，更好地改善二次池的循环性能和/或高温稳定性。并能够有效避免以下情况：有机聚硅氧烷化合物的含量太高时，可能影响正极膜层的电解液浸润性，影响二次电池的动力学性能，同时由于有机聚硅氧烷化合物不提供容量，其含量太高时，还会降低二次电池的能量密度；有机聚硅氧烷化合物的含量太低时，其降低电解液酸度、去除电解液中含 F 离子的作用不明显，不能有效缓解电解液中酸性物质对正极活性材料表面的侵蚀，从而导致对二次电池循环性能和/或高温稳定性的改善效果可能不明显。

在一些实施方式中，所述正极材料组合物还可以包含粘结剂。所述粘结剂可为本领域已知的可起到粘结效果的物质，可选地，所述粘结剂包括聚偏氟乙烯（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、含氟丙烯酸酯类树脂中的至少一种。可选地，所述粘结剂的含量为 1.79 重量%至 10 重量%，可选为 2 重量%至 5 重量%，基于所述正极材料组合物的总重量计。

在一些实施方式中，所述的正极材料组合物还可以包含导电剂。所述导电剂可为本领域已知的可起到电子传导效果的物质，可选地，所述正极导电剂包括超导碳、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维中的至少一种。可选地，所述导电剂的含量为 0.2 重量%至 10 重量%，可选为 0.5 重量%至 5 重量%，基于所述正极材料组合物的总重量计。

在一些实施方式中，所述正极材料组合物在 12MPa 下的粉末电阻率为 $4\Omega/\text{cm}$ 至 $55\Omega/\text{cm}$ ，可选为 $4\Omega/\text{cm}$ 至 $50\Omega/\text{cm}$ 。调节正极材料组合物的粉末电阻率在合适范围内，能使二次电池具有更好的动力学性能。正极材料组合物的粉末电阻率可通过本领域中已知的方法进行测定。例如可以参照 GB/T 30835-2014，采用粉末电阻率测试仪进行测试。一个示例性测试方法包括步骤：称取一定量的待测样品粉末置于专用模具中，设置测试压强，即可得到不同压强下的粉末电阻率。本申请中，测试压强可以设置为 12Mpa。测试仪器可以为苏州晶格 ST2722-SZ 型四探针法粉末电阻率测试仪。

在一些实施方式中，所述正极材料组合物的比表面积为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$ ，可选为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 至 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。调节正极材料组合物的比表面积在合适范围内，能减少采用其的正极极片与电解液的界面副反应，降低二次电池体积膨胀，由此能使二次电池具有更好的电化学性能。正极材料组合物的比表面积可通过本领域中已知的方法进行测定。例如可以参照 GB/T 19587-2017，采用氮气吸附比表面积分析测试方法测试，并用 BET（Brunauer Emmett Teller）法计算得出。氮气吸附比表面积分析测试可以通过美国 Micromeritics 公司的 Tri-Star 3020 型比表面积孔径分析测试仪进行。

制备方法

本申请的第二方面提供本申请的第一方面的正极材料组合物的制备方法，其包括以下提供内核材料的步骤、包覆步骤和混合步骤。

提供内核材料的步骤：所述内核包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ，其中， x 为 -0.100 至 0.100，可选为 -0.100 至 0.006， y 为 0.001 至 0.500，可选为 0.100 至 0.450， z 为 0.001 至 0.100，所述 A 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，可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种，所述 R 选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种。

包覆步骤：提供 MP_2O_7 粉末和包含碳的源的 XPO_4 悬浊液，将所述内核材料、 MP_2O_7 粉末加入到包含碳的源的 XPO_4 悬浊液中并混合，经烧结获得正极活性材料，其中，所述 M 和 X 各自独立地选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种，所得到的正极活性材料具有核-壳结构，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以及包覆所述第一包覆层的第二包覆层，所述第一包覆层包括焦磷酸盐 MP_2O_7 和磷酸盐 XPO_4 ，所述第二包覆层包含碳。

混合步骤：将所得到的正极活性材料与有机聚硅氧烷化合物、可选的粘结剂和可选的导电剂混合均匀得到正极材料组合物。

本申请的制备方法对材料的来源没有特别的限制。可选地，本申请制备方法中的内核材料可以是市售获得的，也可以是通过本申请的方法制备获得的。可选地，所述内核材料通过下文所述方法制备获得。

在一些实施方式中，可选地，提供内核材料的步骤包括以下步骤：步骤（1）：将锰的源、元素 A 的源和酸在容器中混合并搅拌，得到掺杂有元素 A 的锰盐颗粒；步骤（2）：将所述掺杂有元素 A 的锰盐颗粒与锂的源、磷的源和元素 R 的源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 的磷酸锰锂，其中，所述掺杂有元素 A 和元素 R 的磷酸锰锂为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ， x 为 -0.100 至 0.100，可选为 -0.100 至 0.006， y 为 0.001 至 0.500，可选为 0.100 至 0.450， z 为 0.001 至 0.100，所述 A 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，可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种，所述 R 选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种。

在一些实施方式中，可选地，所述步骤（1）在 20℃ 至 120℃，可选为 25℃ 至 80℃ 的温度下进行。

在一些实施方式中，所述步骤（1）中所述搅拌在 500rpm 至 700rpm 下进行 60 分钟至 420 分钟，可选为 120 分钟至 360 分钟。

通过控制掺杂时的反应温度、搅拌速率和混合时间，能够使掺杂元素均匀分布，减少晶格缺陷，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，从而可提升正极活性材料的克容量和倍率性能等。

需要说明的是，在本申请中，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是。作为示例，所述元素 A 的源选自元素 A 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；和/或，所述元素 R 的源选自元

素 R 的单质、硫酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氧化物或氢氧化物以及元素 R 的无机酸中的一种或多种。

在一些实施方式中，可选地，本申请中锰的源为选自单质锰、二氧化锰、磷酸锰、草酸锰、碳酸锰中的一种或多种。

5 在一些实施方式中，可选地，元素 A 为铁，并且可选地，铁的源为选自碳酸亚铁、氢氧化铁、硫酸亚铁中的一种或多种。

在一些实施方式中，可选地，在步骤（1）中，所述酸选自盐酸、硫酸、硝酸、磷酸、有机酸如草酸等中的一种或多种，可选为草酸。在一些实施方式中，所述酸为浓度为 60 重量%以下的稀酸。

10 在一些实施方式中，可选地，元素 R 的无机酸选自磷酸、硝酸、硼酸、亚硅酸、原硅酸中的一种或多种。

在一些实施方式中，可选地，本申请中锂的源为选自碳酸锂、氢氧化锂、磷酸锂、磷酸二氢锂中的一种或多种。

15 在一些实施方式中，可选地，本申请中磷的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。

在一些实施方式中，可选地，本申请中碳的源为有机碳源，并且所述有机碳源选自淀粉、蔗糖、葡萄糖、聚乙烯醇、聚乙二醇、柠檬酸中的一种或多种。

20 在一些实施方式中，可选地，本申请所述制备方法中使用的溶剂为本领域通常使用的溶剂。例如，本申请制备方法中的溶剂可各自独立地选自乙醇、水（例如去离子水）中的至少一种。

在一些实施方式中，可选地，在制备 A 元素掺杂的锰盐颗粒的过程中，控制溶液 pH 为 4 至 6。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。

25 在一些实施方式中，可选地，在步骤（2）中，所述掺杂有元素 A 的锰盐颗粒与锂的源、磷的源的摩尔比为 1:(0.5-2.1):(0.5-2.1)。

在一些实施方式中，可选地，在步骤（2）中，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℃至 800℃下烧结 4 小时至 10 小时。由此，烧结后材料的结晶度更高，从而可提升正极活性材料的克容量和倍率性能等。

30 在一些实施方式中，可选地，惰性气体与氢气混合物为氮气（70 体积%至 90 体积%）+氢气（10 体积%至 30 体积%）。

在一些实施方式中，可选地，所述 MP_2O_7 粉末是市售产品，或者可选地，所述 MP_2O_7 粉末通过以下方法制备：将元素 M 的源和磷的源添加到溶剂中，得到混合物，调节混合物的 pH 为 4 至 6，搅拌并充分反应，然后经干燥、烧结获得，其中，M 选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种。

35 在一些实施方式中，可选地，在 MP_2O_7 粉末的制备过程中，所述干燥步骤为在 100℃至 300℃、可选 150℃至 200℃下干燥 4 小时至 8 小时。

在一些实施方式中，可选地，在 MP_2O_7 粉末的制备过程中，所述烧结步骤为在 500℃至 800℃、可选 650℃至 800℃下，在惰性气体气氛下烧结 4 小时至 10 小时。

在一些实施方式中，可选地，所述包含碳的源的 XPO_4 悬浊液是市售可得的，或者可选地，通过以下方法来制备：将锂的源、X 的源、磷的源和碳的源在溶剂中混合均匀，然后将反应混合物升温至 60°C 至 120°C 保持 2 小时至 8 小时即可获得包含碳的源的 XPO_4 悬浊液。可选地，在制备包含碳的源的 XPO_4 悬浊液的过程中，调节所述混合物的 pH 为 4 至 6。

在一些实施方式中，可选地，在包覆步骤中，所述 A 元素和 R 元素掺杂的磷酸锰锂（内核）、 MP_2O_7 粉末和包含碳的源的 XPO_4 悬浊液的质量比为 $1:(0.001-0.05):(0.001-0.05)$ 。

在一些实施方式中，可选地，所述包覆步骤中获得正极活性材料时的烧结温度为 500°C 至 800°C ，烧结时间为 4 小时至 10 小时。

在一些实施方式中，可选地，本申请双层包覆的磷酸锰锂正极活性材料的一次颗粒的中值粒径 D_{v50} 为 50nm 至 2000nm。

正极极片

本申请的第三方面提供一种正极极片，其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，所述正极膜层包括本申请第一方面的正极材料组合物或通过本申请第二方面的方法制备的正极材料组合物，并且所述正极材料组合物在所述正极膜层中的含量为 50 重量%以上，基于所述正极膜层的总重量计。所述正极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面，所述正极膜层设置于所述正极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

在一些实施方式中，可选地，所述正极材料组合物在所述正极膜层中的含量为 90 重量%至 100 重量%，基于所述正极膜层的总重量计。

正极膜层并不排除除了本申请第一方面的正极材料组合物或通过本申请第二方面的方法制备的正极材料组合物以外的其他组分，例如正极膜层还可以包括本申请的双层包覆的磷酸锰锂正极活性材料以外的其他正极活性材料，可选地，所述其他正极活性材料可以包括锂过渡金属氧化物及其改性化合物中的至少一种。作为示例，所述其他正极活性材料可包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂镍钴氧化物、锂锰钴氧化物、锂镍锰氧化物、锂镍钴锰氧化物、锂镍钴铝氧化物及其各自的改性化合物中的至少一种。

在一些实施方式中，所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为金属箔片的示例，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例，金属材料可选自铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银、银合金中的至少一种。作为示例，高分子材料基层可选自聚丙烯（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。

在一些实施方式中，所述正极膜层与非水有机溶剂之间的固液接触角在 3° 至 90° 之间，可选地在 3° 至 60° 之间，进一步地在 10° 至 30° 之间。接触角在合适的范围内时，二次电池能够具有较高的能量密度以及兼顾改善的循环性能、安全性能、和/或倍率性能。并能够有效避免以下情况：接触角太小时，不能有效缓解电解液中酸性物质对正极活性材料表面的侵蚀，其改善循环性能的作用可能不明显；接触角太大时，可能会造成正极膜层的电解液浸润性变差，影响二次电池的倍率性能和循环性能等。正极膜层与非水有机溶剂之间的固液接触角为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法进行测试，例如可以

参照 GBT 30693-2014 进行测定。一个示例性的测试方法包括如下步骤：室温下，将非水有机溶剂液滴滴在正极极片表面，通过接触角测量仪测试其在 60 秒内的接触角。测试仪器可以采用德国 LAUDA Scientific 公司的 LSA 200 型光学接触角测量仪。非水有机溶剂可采用本领域公知的用于二次电池非水电解液的非水有机溶剂，可选地，所述非水有机溶剂采用碳酸乙烯酯（EC）。

在一些实施方式中，所述正极膜层的孔隙率为 15%至 50%，可选为 15%至 30%。孔隙率在合适的范围内时，二次电池能够具有较高的能量密度以及兼顾改善的循环性能、安全性能、和/或倍率性能。并能够有效避免以下情况：孔隙率太小时，可能会造成正极膜层的电解液浸润性变差，影响二次电池的倍率性能和循环性能等；孔隙率太大时，可能会影响二次电池整体的能量密度。正极膜层的孔隙率为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法进行测试，例如可以通过胶带剥离正极膜层后参照 GB/T 24586-2009 进行测定。孔隙率 $P = [(V2 - V1) / V2] \times 100\%$ 。V1 (cm³) 表示真体积，可以利用具有小分子直径的惰性气体（例如氦气）通过置换法，结合阿基米德原理和玻尔定律进行测定。V2 (cm³) 表示表观体积， $V2 = S \times H \times A$ ，S (cm²) 表示面积，H (cm) 表示厚度，A 表示样品数。

在一些实施方式中，所述正极膜层的电阻大于 0 且小于等于 6Ω。由此能保证正极极片具备良好的导电能力，使二次电池具有更好的动力学性能。正极膜层的电阻为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法进行测试，例如采用极片电阻仪进行测试。一个示例性测试方法如下：取单面涂布且经冷压后的正极极片（若是双面涂布的正极极片，可先擦拭掉其中一面的正极膜层）平行放置于极片电阻仪的两个导电端子之间，施加一定的压力固定，即得到正极膜层的电阻。可选地，导电端子的直径可为 14mm，施加的压力可为 15Mpa 至 27Mpa，采点的时间范围可为 10 秒至 20 秒。测试仪器可采用 IEST BER1000 型极片电阻仪，来自元能科技有限公司。

在一些实施方式中，所述正极膜层与所述正极集流体的粘结力大于等于 0.5Mpa。在此范围内，能防止正极极片掉粉现象的发生，从而有利于二次电池性能的发挥。正极膜层与正极集流体的粘结力为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法进行测试。一个示例性测试方法如下：将正极极片裁成长 100 mm、宽 10 mm 的测试样品；取一条宽度 25mm 的不锈钢板，贴双面胶（例如宽度为 11mm），将测试样品粘贴在不锈钢板上的双面胶上，用 2000 g 压辊在其表面来回滚压三次（例如辊压速率为 300 mm/min）；将测试样品 180°弯折，手动将测试样品的正极膜层与正极集流体剥开 25 mm，将该测试样品固定在试验机（例如 INSTRON 336）上，使剥离面与试验机力线保持一致，试验机以 30 mm/min 连续剥离，得到的剥离力曲线，取平稳段的均值作为剥离力 F₀；正极膜层与正极集流体的粘结力 = F₀/测试样品的宽度。

在一些实施方式中，所述正极膜层的面密度为 0.006g/cm² 至 0.065g/cm²。由此有利于提升二次电池的体积能量密度。正极膜层的面密度为本领域公知的含义，可采用本领域已知的方法进行测试。一个示例性测试方法如下：取单面涂布且经冷压后的正极极片（若是双面涂布的正极极片，可先擦拭掉其中一面的正极膜层）冲切成面积为 S₁ 的小圆片，称其重量，记录为 M₁；然后将上述称重后的正极极片擦掉，称量正极集流体的重量，记录为 M₀；正极膜层的面密度 = (M₁ - M₀) / S₁。

在一些实施方式中，所述正极膜层对电解液的吸液速率为 $0.0125\mu\text{g/s}$ 至 $100\mu\text{g/s}$ ，可选为 $0.5\mu\text{g/s}$ 至 $40\mu\text{g/s}$ 。由此能够保证电解液在电极组件中具有良好的浸润性，使其能够快速进入电极组件内部，并及时在正极极片表面形成新的 SEI 膜，进而提高二次电池的电化学性能。

所述正极膜层通常是将正极浆料涂布在正极集流体上，经干燥、冷压而成的。所述正极浆料通常是将正极活性材料、可选的导电剂、可选的粘结剂以及任意的其他组分分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP），但不限于此。

需要说明的是，本申请所给的各正极膜层参数（例如接触角、孔隙率、电阻、粘结力、面密度、对电解液的吸液速率等）均指正极集流体单侧的正极膜层的参数。当正极膜层设置在正极集流体的两侧时，其中任意一侧的正极膜层参数满足本申请，即认为落入本申请的保护范围内。

此外，上述针对正极膜层的各参数测试，可以在正极极片或电池制备过程中取样测试，也可以从制备好的电池中取样测试。

当上述测试样品是从制备好的电池中取样时，作为示例，可以按如下步骤进行取样：将电池做放电处理（为了安全起见，一般使电池处于满放状态）；将电池拆卸后取出正极极片，使用碳酸二甲酯（DMC）将正极极片浸泡一定时间（例如 2 小时至 10 小时）；然后将正极极片取出并在一定温度和时间下干燥处理（例如 60°C 、4 小时），干燥后取出正极极片，此时即可以在干燥后的正极极片中取样测试本申请上述的正极膜层相关的各参数。

二次电池

本申请的第四方面提供了一种二次电池，其包括本申请第三方面的正极极片。

二次电池又称为充电电池或蓄电池，是指在电池放电后可通过充电的方式使活性材料激活而继续使用的电池。通常情况下，二次电池包括电极组件和电解质，电极组件包括正极极片、负极极片和隔离膜。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。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导活性离子的作用。

[正极极片]

本申请的二次电池中使用的正极极片为本申请第三方面任一实施例所述的正极极片。

[负极极片]

在一些实施方式中，所述负极极片包括负极集流体以及设置在所述负极集流体至少一个表面且包括负极活性材料的负极膜层。例如，所述负极集流体具有在自身厚度方向相对的两个表面，所述负极膜层设置在所述负极集流体的两个相对表面中的任意一者或两者上。

所述负极活性材料可采用本领域公知的用于二次电池的负极活性材料。作为示例，所述负极活性材料包括但不限于天然石墨、人造石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料、钛酸锂中的至少一种。所述硅基材料可包括单质硅、硅氧化物、硅碳复合物、硅氮复合物、硅合金材料中的至少一种。所述锡基材料可包括单质锡、锡氧化物、锡合金材料中的至少一种。本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作二次电池负极活性材料的传统公知的材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以

上组合使用。

在一些实施方式中，所述负极膜层还可选地包括负极导电剂。本申请对所述负极导电剂的种类没有特别的限制，作为示例，所述负极导电剂可包括超导碳、导电石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯、碳纳米纤维中的至少一种。

5 在一些实施方式中，所述负极膜层还可选地包括负极粘结剂。本申请对所述负极粘结剂的种类没有特别的限制，作为示例，所述负极粘结剂可包括丁苯橡胶（SBR）、水溶性不饱和树脂 SR-1B、水性丙烯酸类树脂（例如，聚丙烯酸 PAA、聚甲基丙烯酸 PMAA、聚丙烯酸钠 PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）、羧甲基壳聚糖（CMCS）中的至少一种。

10 在一些实施方式中，所述负极膜层还可选地包括其他助剂。作为示例，其他助剂可包括增稠剂，例如，羧甲基纤维素钠（CMC）、PTC 热敏电阻材料等。

在一些实施方式中，所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。作为金属箔片的示例，可采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层以及形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属材料层。作为示例，金属材料可选自铜、铜合金、镍、镍合金、钛、
15 钛合金、银、银合金中的至少一种。作为示例，高分子材料基层可选自聚丙烯（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。

所述负极膜层通常是将负极浆料涂布在负极集流体上，经干燥、冷压而成的。所述负极浆料通常是将负极活性材料、可选的导电剂、可选地粘结剂、其他可选的助剂分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP）或去离子水，但不
20 限于此。

所述负极极片并不排除除了所述负极膜层以外的其他附加功能层。例如在某些实施例中，本申请所述的负极极片还包括夹在所述负极集流体和所述负极膜层之间、设置于所述负极集流体表面的导电底涂层（例如由导电剂和粘结剂组成）。在另外一些实施例中，
25 本申请所述的负极极片还包括覆盖在所述负极膜层表面的保护层。

[电解质]

本申请对所述电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，所述电解质可以选自固态电解质及液态电解质（即电解液）中的至少一种。

在一些实施方式中，所述电解质采用电解液，所述电解液包括电解质盐和溶剂。

30 所述电解质盐的种类不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。在一些实施方式中，作为示例，所述电解质盐可包括六氟磷酸锂（LiPF₆）、四氟硼酸锂（LiBF₄）、高氯酸锂（LiClO₄）、六氟砷酸锂（LiAsF₆）、双氟磺酰亚胺锂（LiFSI）、双三氟甲磺酰亚胺锂（LiTFSI）、三氟甲磺酸锂（LiTFS）、二氟草酸硼酸锂（LiDFOB）、二草酸硼酸锂（LiBOB）、二氟磷酸锂（LiPO₂F₂）、二氟二草酸磷酸锂（LiDFOP）、四氟草酸磷酸
35 锂（LiTFOP）中的至少一种。

所述溶剂的种类不受具体的限制，可根据实际需求进行选择。在一些实施方式中，作为示例，所述溶剂可包括碳酸乙烯酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲丙酯（MPC）、碳酸乙丙酯（EPC）、碳酸亚丁酯（BC）、氟代碳酸亚乙酯（FEC）、

甲酸甲酯（MF）、乙酸甲酯（MA）、乙酸乙酯（EA）、乙酸丙酯（PA）、丙酸甲酯（MP）、丙酸乙酯（EP）、丙酸丙酯（PP）、丁酸甲酯（MB）、丁酸乙酯（EB）、1,4-丁内酯（GBL）、环丁砜（SF）、二甲砜（MSM）、甲乙砜（EMS）及二乙砜（ESE）中的至少一种。

5 在一些实施方式中，所述电解液中还可选地包括添加剂。例如，所述添加剂可以包括负极成膜添加剂，也可以包括正极成膜添加剂，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、改善电池高温性能的添加剂、改善电池低温功率性能的添加剂等。

[隔离膜]

10 采用电解液的二次电池、以及一些采用固态电解质的二次电池中，还包括隔离膜。所述隔离膜设置在所述正极极片和所述负极极片之间，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。本申请对所述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。

15 在一些实施方式中，所述隔离膜的材质可以包括玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的至少一种。所述隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜。当所述隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料相同或不同。

在一些实施方式中，所述正极极片、所述隔离膜和所述负极极片可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

20 在一些实施方式中，所述二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

在一些实施方式中，所述二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。所述二次电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。所述软包的材质可以是塑料，如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）等中的至少一种。

25 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。如图 1 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

30 在一些实施方式中，如图 2 所示，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。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 用于盖设所述开口，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和/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。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，可以根据需求来调节。

35 本申请的二次电池的制备方法是公知的。在一些实施方式中，可将正极极片、隔离膜、负极极片和电解液组装形成二次电池。作为示例，可将正极极片、隔离膜、负极极片经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件，将电极组件置于外包装中，烘干后注入电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序，得到二次电池。

在本申请的一些实施例中，根据本申请的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多个，具体数量可根据电池模块的应用和容量来调节。

图 3 是作为一个示例的电池模块 4 的示意图。如图 3 所示，在电池模块 4 中，多个二

次电池 5 可以是沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个二次电池 5 进行固定。

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

5 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根据电池包的应用和容量进行调节。

图 4 和图 5 是作为一个示例的电池包 1 的示意图。如图 4 和图 5 所示，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 用于盖设下箱体 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
10 按照任意的方式排布于电池箱中。

用电装置

本申请的第五方面提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请的二次电池、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。所述用电装置可以但不限于
15 是移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（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。

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。

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

作为另一个示例的用电装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该用电装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

实施例

25 下述实施例更具体地描述了本申请公开的内容，这些实施例仅仅用于阐述性说明，因为在本申请公开内容的范围内进行各种修改和变化对本领域技术人员来说是明显的。除非另有声明，以下实施例中所报道的所有份、百分比、和比值都是基于质量计，而且实施例中使用的
所有试剂都可商购获得或是按照常规方法进行合成获得，并且可直接使用而无需进一步处理，以及实施例中使用的仪器均可商购获得。

30 本申请实施例涉及的原材料来源如下：

名称	化学式	厂家	规格
碳酸锰	MnCO_3	山东西亚化学工业有限公司	1Kg
碳酸锂	Li_2CO_3	山东西亚化学工业有限公司	1Kg
碳酸镁	MgCO_3	山东西亚化学工业有限公司	1Kg
碳酸锌	ZnCO_3	武汉鑫儒化工有限公司	25Kg
碳酸亚铁	FeCO_3	西安兰之光精细材料有限公司	1Kg
硫酸镍	NiCO_3	山东西亚化学工业有限公司	1Kg

硫酸钛	$\text{Ti}(\text{SO}_4)_2$	山东西亚化学工业有限公司	1Kg
硫酸钴	CoSO_4	厦门志信化学有限公司	500g
二氯化钒	VCl_2	上海金锦乐实业有限公司	1Kg
二水合草酸	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	上海金锦乐实业有限公司	1Kg
磷酸二氢铵	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$	上海澄绍生物科技有限公司	500g
蔗糖	$\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$	上海源叶生物科技有限公司	100g
硫酸	H_2SO_4	深圳海思安生物技术有限公司	质量分数 60%
硝酸	HNO_3	安徽凌天精细化工有限公司	质量分数 60%
亚硅酸	H_2SiO_3	上海源叶生物科技有限公司	100g
硼酸	H_3BO_3	常州市启迪化工有限公司	1Kg

实施例 1-1

正极活性材料的制备

(1) 共掺杂磷酸锰锂内核的制备

制备 Fe、Co 和 V 共掺杂的草酸锰：将 689.5g 碳酸锰（以 MnCO_3 计，下同）、455.2g 碳酸亚铁（以 FeCO_3 计，下同）、4.6g 硫酸钴（以 CoSO_4 计，下同）和 4.9g 二氯化钒（以 VCl_2 计，下同）在混料机中充分混合 6 小时。将混合物转移至反应釜中，并加入 5 升去离子水和 1260.6g 二水合草酸（以 $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计，下同）。将反应釜加热至 80°C ，以 600rpm 的转速搅拌 6 小时，直至反应终止（无气泡产生），得到 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的草酸锰悬浮液。然后过滤所述悬浮液，将滤饼在 120°C 下烘干，之后进行研磨，得到中值粒径 D_{v50} 为 100nm 的 Fe、Co 和 V 共掺杂的二水草酸锰颗粒。

制备 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的磷酸锰锂：将前一步骤获得的二水草酸锰颗粒（1793.4g）、369.0g 碳酸锂（以 Li_2CO_3 计，下同），1.6g 浓度为 60% 的稀硫酸（以 60% H_2SO_4 计，下同）和 1148.9g 磷酸二氢铵（以 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 计，下同）加入到 20 升去离子水中，将混合物搅拌 10 小时使其混合均匀，得到浆料。将所述浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒，设定干燥温度为 250°C ，干燥 4 小时，得到粉料。在氮气（90 体积%）+氢气（10 体积%）保护气氛中，将上述粉料在 700°C 下烧结 4 小时，得到 1572.1g 的 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的磷酸锰锂，即内核。

(2) 焦磷酸铁锂和磷酸铁锂的制备

制备焦磷酸铁锂粉末：将 4.77g 碳酸锂、7.47g 碳酸亚铁、14.84g 磷酸二氢铵和 1.3g 二水合草酸溶于 50mL 去离子水中。混合物的 pH 为 5，搅拌 2 小时使反应混合物充分反应。然后将反应后的溶液升温到 80°C 并保持该温度 4 小时，得到包含 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的悬浊液，将悬浊液进行过滤，用去离子水洗涤，并在 120°C 下干燥 4 小时，得到粉末。将所述粉末在 650°C 、氮气气氛下烧结 8 小时，并自然冷却至室温后进行研磨，得到 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 粉末。

制备磷酸铁锂悬浊液：将 11.1g 碳酸锂、34.8g 碳酸亚铁、34.5g 磷酸二氢铵、1.3g 二水合草酸和 74.6g 蔗糖（以 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 计，下同）溶于 150mL 去离子水中，得到混合物，

然后搅拌 6 小时使上述混合物充分反应。然后将反应后的溶液升温到 120℃并保持该温度 6 小时，得到包含 LiFePO_4 的悬浊液。

(3) 包覆

5 将 1572.1g 上述 Fe、Co、V 和 S 共掺杂的磷酸锰锂（内核）与 15.72g 上述焦磷酸铁锂（ $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ）粉末加入到上一步骤制备获得的磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）悬浊液中，搅拌混合均匀后转入真空烘箱中在 150℃下干燥 6 小时。然后通过砂磨分散所得产物。在分散后，将所得产物在氮气气氛中、在 700℃下烧结 6 小时，得到目标产物双层包覆的磷酸锰锂，即正极活性材料。

正极极片的制备

10 将正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF）和氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷（极性官能团为 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{NH}-$ ，质量百分含量 α 约为 12%，数均分子量为 3700）按照重量比 93.4:1.5:4.5:0.6 在搅拌机中搅拌至物料混合均匀得到正极材料组合物。然后将上述正极材料组合物加入到 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，搅拌混合均匀，得到正极浆料。然后将正极浆料按照涂覆面密度 $0.018\text{g}/\text{cm}^2$ 均匀涂覆于铝箔上，经烘干、冷
15 压、分切，得到正极极片。

负极极片的制备

将负极活性材料人造石墨、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。将负极浆料按照涂覆面密度 $0.0075\text{g}/\text{cm}^2$ 均匀涂覆在负极集流体铜箔上，
20 经过烘干、冷压、分切得到负极极片。

电解液的制备

在氩气气氛手套箱中（ $\text{H}_2\text{O}<0.1\text{ppm}$ ， $\text{O}_2<0.1\text{ppm}$ ），作为有机溶剂，将碳酸亚乙酯（EC）/碳酸甲乙酯（EMC）按照体积比 3/7 混合均匀，加入 12.5 重量%（基于所述有机溶剂的重量计） LiPF_6 溶解于上述有机溶剂中，搅拌均匀，得到电解液。

25 隔离膜的制备

使用市售的厚度为 $20\mu\text{m}$ 、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）。

全电池的制备

30 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，并卷绕得到电极组件。将电极组件置于外包装中，注入上述电解液并封装，得到全电池（下文也称“全电”）。

扣式电池的制备

35 将正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF）和氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷（极性官能团为 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{NH}-$ ，质量百分含量 α 约为 12%，数均分子量为 3700）按照重量比 89.4:5:5:0.6 在搅拌机中搅拌至物料混合均匀得到正极材料组合物；然后将上述正极材料组合物加入至 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。涂覆面密度为 $0.015\text{g}/\text{cm}^2$ ，压实密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 。

采用锂片作为负极，采用 1mol/L 的 LiPF_6 在体积比 1:1:1 的碳酸亚乙酯 (EC) + 碳酸二乙酯 (DEC) + 碳酸二甲酯 (DMC) 中的溶液作为电解液，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”）。

实施例 1-2 至 1-33

5 除了正极活性材料的制备以外，其他均与实施例 1-1 的工艺相同。

实施例 1-2 至 1-6

10 正极活性材料的制备：在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中，除不使用二氯化钒和硫酸钴、使用 463.4g 的碳酸亚铁，1.6g 的 60%浓度的稀硫酸，1148.9g 的磷酸二氢铵和 369.0g 碳酸锂以外，实施例 1-2 至 1-6 中磷酸锰锂内核的制备条件与实施例 1-1 相同。此外，在焦磷酸铁锂和磷酸铁锂的制备过程以及包覆第一包覆层和第二包覆层的过程中，除所使用的原料按照表 1 中所示包覆量与实施例 1-1 对应的包覆量的比值对应调整，以使实施例 1-2 至 1-6 中 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{LiFePO}_4$ 的用量分别为 12.6g/37.7g、15.7g/47.1g、18.8g/56.5g、22.0/66.0g 和 25.1g/75.4g，实施例 1-2 至 1-6 中蔗糖的用量为 37.3g 以外，其他条件与实施例 1-1 相同。

15 实施例 1-7 至 1-10

正极活性材料的制备：除蔗糖的用量分别为 74.6g、149.1g、186.4g 和 223.7g 以使作为第二包覆层的碳层的对应包覆量分别为 31.4g、62.9g、78.6g 和 94.3g 以外，实施例 1-7 至 1-10 的条件与实施例 1-3 相同。

实施例 1-11 至 1-14

20 正极活性材料的制备：除在焦磷酸铁锂和磷酸铁锂的制备过程中按照表 1 中所示包覆量对应调整各种原料的用量以使 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7/\text{LiFePO}_4$ 的用量分别为 23.6g/39.3g、31.4g/31.4g、39.3g/23.6g 和 47.2g/15.7g 以外，实施例 1-11 至 1-14 的条件与实施例 1-7 相同。

实施例 1-15

25 正极活性材料的制备：除在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 492.80g 碳酸锌代替碳酸亚铁以外，实施例 1-15 的条件与实施例 1-14 相同。

实施例 1-16 至 1-18

30 正极活性材料的制备：除实施例 1-16 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 466.4g 的碳酸镍、5.0g 的碳酸锌和 7.2g 的硫酸钛代替碳酸亚铁，实施例 1-17 在共掺杂的磷酸锰锂内核的制备过程中使用 455.2g 的碳酸亚铁和 8.5g 的二氯化钒，实施例 1-18 在共掺杂的磷酸锰锂内核的制备过程中使用 455.2g 的碳酸亚铁、4.9g 的二氯化钒和 2.5g 的碳酸镁以外，实施例 1-16 至 1-18 的条件与实施例 1-7 相同。

实施例 1-19 至 1-20

35 正极活性材料的制备：除实施例 1-19 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 369.4g 的碳酸锂、和以 1.05g 的 60%浓度的稀硝酸代替稀硫酸，实施例 1-20 在共掺杂的磷酸锰锂内核的制备过程中使用 369.7g 的碳酸锂、和以 0.78g 的亚硅酸代替稀硫酸以外，实施例 1-19 至 1-20 的条件与实施例 1-18 相同。

实施例 1-21 至 1-22

正极活性材料的制备：除实施例 1-21 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 632.0g 碳酸锰、463.30g 碳酸亚铁、30.5g 的二氯化钒、21.0g 的碳酸镁和 0.78g 的亚硅酸；实施例

1-22 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 746.9g 碳酸锰、289.6g 碳酸亚铁、60.9g 的二氯化钒、42.1g 的碳酸镁和 0.78g 的亚硅酸以外，实施例 1-21 至 1-22 的条件与实施例 1-20 相同。

实施例 1-23 至 1-24

- 5 正极活性材料的制备：除实施例 1-23 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 804.6g 碳酸锰、231.7g 碳酸亚铁、1156.2g 的磷酸二氢铵、1.2g 的硼酸（质量分数 99.5%）和 370.8g 碳酸锂；实施例 1-24 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 862.1g 碳酸锰、173.8g 碳酸亚铁、1155.1g 的磷酸二氢铵、1.86g 的硼酸（质量分数 99.5%）和 371.6g 碳酸锂以外，实施例 1-23 至 1-24 的条件与实施例 1-22 相同。

10 实施例 1-25

正极活性材料的制备：除实施例 1-25 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 370.1g 碳酸锂、1.56g 的亚硅酸和 1147.7g 的磷酸二氢铵以外，实施例 1-25 的条件与实施例 1-20 相同。

实施例 1-26

- 15 正极活性材料的制备：除实施例 1-26 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 368.3g 碳酸锂、4.9g 质量分数为 60% 的稀硫酸、919.6g 碳酸锰、224.8g 碳酸亚铁、3.7g 二氯化钒、2.5g 碳酸镁和 1146.8g 的磷酸二氢铵以外，实施例 1-26 的条件与实施例 1-20 相同。

实施例 1-27

- 20 正极活性材料的制备：除实施例 1-27 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 367.9g 碳酸锂、6.5g 浓度为 60% 的稀硫酸和 1145.4g 的磷酸二氢铵以外，实施例 1-27 的条件与实施例 1-20 相同。

实施例 1-28 至 1-33

- 25 正极活性材料的制备：除实施例 1-28 至 1-33 在共掺杂磷酸锰锂内核的制备过程中使用 1034.5g 碳酸锰、108.9g 碳酸亚铁、3.7g 二氯化钒和 2.5g 碳酸镁，碳酸锂的使用量分别为：367.6g、367.2g、366.8g、366.4g、366.0g 和 332.4g，磷酸二氢铵的使用量分别为：1144.5g、1143.4g、1142.2g、1141.1g、1139.9g 和 1138.8g，浓度为 60% 的稀硫酸的使用量分别为：8.2g、9.8g、11.4g、13.1g、14.7g 和 16.3g 以外，实施例 1-28 至 1-33 的条件与实施例 1-20 相同。

实施例 2-1 至 2-3

- 30 除了正极活性材料的制备以外，其他均与实施例 1-1 的工艺相同。

实施例 2-1

- 35 正极活性材料的制备：除在焦磷酸铁锂（ $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ）的制备过程中在粉末烧结步骤中的烧结温度为 550℃，烧结时间为 1 小时以控制 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的结晶度为 30%，在磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）的制备过程中在包覆烧结步骤中的烧结温度为 650℃，烧结时间为 2 小时以控制 LiFePO_4 的结晶度为 30% 以外，其他条件与实施例 1-1 相同。

实施例 2-2

正极活性材料的制备：除在焦磷酸铁锂（ $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ ）的制备过程中在粉末烧结步骤中的烧结温度为 550℃，烧结时间为 2 小时以控制 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的结晶度为 50%，在磷酸铁

锂 (LiFePO_4) 的制备过程中在包覆烧结步骤中的烧结温度为 650°C , 烧结时间为 3 小时以控制 LiFePO_4 的结晶度为 50% 以外, 其他条件与实施例 1-1 相同。

实施例 2-3

正极活性材料的制备: 除在焦磷酸铁锂 ($\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$) 的制备过程中在粉末烧结步骤中的烧结温度为 600°C , 烧结时间为 3 小时以控制 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的结晶度为 70%, 在磷酸铁锂 (LiFePO_4) 的制备过程中在包覆烧结步骤中的烧结温度为 650°C , 烧结时间为 4 小时以控制 LiFePO_4 的结晶度为 70% 以外, 其他条件与实施例 1-1 相同。

实施例 3-1 至 3-5

除了在全电池的制备和扣式电池的制备中, 调整了正极材料组合物中的氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷的重量百分含量外, 其他均与实施例 1-1 的工艺相同。

实施例 3-1

全电池的制备: 将正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷 (极性官能团为 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{NH}-$, 质量百分含量 α 约为 12%, 数均分子量为 3700) 按照重量比 93.99:1.5:4.5:0.01 在搅拌机中搅拌至物料混合均匀得到正极材料组合物。

扣式电池的制备: 将正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷 (极性官能团为 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{NH}-$, 质量百分含量 α 约为 12%, 数均分子量为 3700) 按照重量比 89.99:5:5:0.01 在搅拌机中搅拌至物料混合均匀得到正极材料组合物。

实施例 3-2

全电池的制备: 将正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷 (极性官能团为 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{NH}-$, 质量百分含量 α 约为 12%, 数均分子量为 3700) 按照重量比 93.9:1.5:4.5:0.1 在搅拌机中搅拌至物料混合均匀得到正极材料组合物。

扣式电池的制备: 将正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷 (极性官能团为 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{NH}-$, 质量百分含量 α 约为 12%, 数均分子量为 3700) 按照重量比 89.9:5:5:0.1 在搅拌机中搅拌至物料混合均匀得到正极材料组合物。

实施例 3-3

全电池的制备: 将正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷 (极性官能团为 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{NH}-$, 质量百分含量 α 约为 12%, 数均分子量为 3700) 按照重量比 93:1.5:4.5:1 在搅拌机中搅拌至物料混合均匀得到正极材料组合物。

扣式电池的制备: 将正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯 (PVDF) 和氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷 (极性官能团为 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{NH}-$, 质量百分含量 α 约为 12%, 数均分子量为 3700) 按照重量比 89:5:5:1 在搅拌机中搅拌至物料混合均匀得到正极材料组合物。

实施例 3-4

全电池的制备：将正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF）和氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷（极性官能团为 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{NH}-$ ，质量百分含量 α 约为12%，数均分子量为3700）按照重量比92:1.5:4.5:2在搅拌机中搅拌至物料混合均匀得到正极材料组合物。

- 5 扣式电池的制备：将正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF）和氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷（极性官能团为 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{NH}-$ ，质量百分含量 α 约为12%，数均分子量为3700）按照重量比88:5.5:2在搅拌机中搅拌至物料混合均匀得到正极材料组合物。

实施例 3-5

- 10 全电池的制备：将正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF）和氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷（极性官能团为 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{NH}-$ ，质量百分含量 α 约为12%，数均分子量为3700）按照重量比89:1.5:4.5:5在搅拌机中搅拌至物料混合均匀得到正极材料组合物。

- 15 扣式电池的制备：将正极活性材料、导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯（PVDF）和氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷（极性官能团为 $-\text{CH}_2\text{NH}_2$ 和 $-\text{CH}_2\text{NH}-$ ，质量百分含量 α 约为12%，数均分子量为3700）按照重量比85:5.5:5在搅拌机中搅拌至物料混合均匀得到正极材料组合物。

实施例 3-6 至 3-23

- 20 除了在全电池的制备和扣式电池的制备中，将正极材料组合物中的氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷分别替换为如下有机聚硅氧烷化合物外，其他均与实施例 1-1 的工艺相同。

实施例 3-6：聚二甲基硅氧烷（极性官能团质量百分含量 α 约为0%，数均分子量为1200）。

实施例 3-7：聚甲基氯丙基硅氧烷（极性官能团为 $-\text{CH}_2\text{Cl}$ ，质量百分含量 α 约为30.2%，数均分子量为2500）。

- 25 实施例 3-8：聚甲基三氟丙基硅氧烷（极性官能团为 $-\text{CF}_3$ ，质量百分含量 α 约为44.0%，数均分子量为1400）。

实施例 3-9：巯丙基聚硅氧烷（极性官能团为 $-\text{CH}_2\text{SH}$ ，质量百分含量 α 约为15.0%，数均分子量为2000）。

- 30 实施例 3-10：端羟基聚二甲基硅氧烷（极性官能团为 $-\text{OH}$ ，质量百分含量 α 约为3.4%，数均分子量为1000）。

实施例 3-11：甲氧基封端聚二甲基硅氧烷（极性官能团为甲氧基，质量百分含量 α 约为3.1%，数均分子量为2800）。

实施例 3-12：端基聚醚聚二甲基硅氧烷（极性官能团为聚醚链段，质量百分含量 α 约为10.0%，数均分子量为2110）。

- 35 实施例 3-13：侧链磷酸酯接枝聚二甲基硅氧烷（极性官能团为磷酸酯基，质量百分含量 α 约为1.4%，数均分子量为15600）、

实施例 3-14：1,3,5,7-八甲基环四硅氧烷（极性官能团质量百分含量 α 约为0%，分子量为280）。

实施例 3-15: 环五聚二甲基硅氧烷 (极性官能团质量百分含量 α 约为 0%, 分子量为 370)。

实施例 3-16: 端基聚醚聚二甲基硅氧烷 (极性官能团为聚醚链段, 质量百分含量 α 约为 55.0%, 数均分子量为 25132)。

5 实施例 3-17: 聚二甲基硅氧烷 (极性官能团质量百分含量 α 约为 0%, 数均分子量为 400)。

实施例 3-18: 聚二甲基硅氧烷 (极性官能团质量百分含量 α 约为 0%, 数均分子量为 10000)。

10 实施例 3-19: 聚二甲基硅氧烷 (极性官能团质量百分含量 α 约为 0%, 数均分子量为 50000)。

实施例 3-20: 聚二甲基硅氧烷 (极性官能团质量百分含量 α 约为 0%, 数均分子量为 80000)。

实施例 3-21: 聚二甲基硅氧烷 (极性官能团质量百分含量 α 约为 0%, 数均分子量为 100000)。

15 实施例 3-22: 聚二甲基硅氧烷 (极性官能团质量百分含量 α 约为 0%, 数均分子量为 300000)。

实施例 3-23: 聚二甲基硅氧烷 (极性官能团质量百分含量 α 约为 0%, 数均分子量为 400000)。

对比例 1 至 7

20 除了按照如下方法制备正极活性材料, 以及全电池的制备和扣式电池的制备中未在正极材料组合中加入氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷以外, 其他均与实施例 1-1 的工艺相同。

对比例 1

25 制备草酸锰: 将 1149.3g 碳酸锰加至反应釜中, 并加入 5 升去离子水和 1260.6g 二水合草酸 (以 $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$ 计, 下同)。将反应釜加热至 80℃, 以 600rpm 的转速搅拌 6 小时, 直至反应终止 (无气泡产生), 得到草酸锰悬浮液, 然后过滤所述悬浮液, 将滤饼在 120℃ 下烘干, 之后进行研磨, 得到中值粒径 Dv_{50} 为 100nm 的二水草酸锰颗粒。

30 制备碳包覆的磷酸锰锂: 取 1789.6g 上述获得的二水草酸锰颗粒、369.4g 碳酸锂 (以 Li_2CO_3 计, 下同), 1150.1g 磷酸二氢铵 (以 $NH_4H_2PO_4$ 计, 下同) 和 31g 蔗糖 (以 $C_{12}H_{22}O_{11}$ 计, 下同) 加入到 20 升去离子水中, 将混合物搅拌 10 小时使其混合均匀, 得到浆料。将所述浆料转移到喷雾干燥设备中进行喷雾干燥造粒, 设定干燥温度为 250℃, 干燥 4 小时, 得到粉料。在氮气 (90 体积%) + 氢气 (10 体积%) 保护气氛中, 将上述粉料在 700℃ 下烧结 4 小时, 得到碳包覆的磷酸锰锂。

对比例 2

35 除使用 689.5g 的碳酸锰和额外添加 463.3g 的碳酸亚铁以外, 对比例 2 的其他条件与对比例 1 相同。

对比例 3

除使用 1148.9g 的磷酸二氢铵和 369.0g 碳酸锂, 并额外添加 1.6g 的 60% 浓度的稀硫酸以外, 对比例 3 的其他条件与对比例 1 相同。

对比例 4

除使用 689.5g 的碳酸锰、1148.9g 的磷酸二氢铵和 369.0g 碳酸锂，并额外添加 463.3g 的碳酸亚铁、1.6g 的 60%浓度的稀硫酸以外，对比例 4 的其他条件与对比例 1 相同。

对比例 5

- 5 除额外增加以下步骤：制备焦磷酸铁锂粉末：将 9.52g 碳酸锂、29.9g 碳酸亚铁、29.6g 磷酸二氢铵和 32.5g 二水合草酸溶于 50mL 去离子水中。混合物的 pH 为 5，搅拌 2 小时使反应混合物充分反应。然后将反应后的溶液升温到 80℃并保持该温度 4 小时，得到包含 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的悬浊液，将悬浊液进行过滤，用去离子水洗涤，并在 120℃下干燥 4 小时，得到粉末。将所述粉末在 500℃、氮气气氛下烧结 4 小时，并自然冷却至室温后进行
- 10 研磨，控制 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的结晶度为 5%，制备碳包覆的材料时， $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的用量为 62.8g 以外，对比例 5 的其他条件与对比例 4 相同。

对比例 6

- 除额外增加以下步骤：制备磷酸铁锂悬浊液：将 14.7g 碳酸锂、46.1g 碳酸亚铁、45.8g 磷酸二氢铵和 50.2g 二水合草酸溶于 500mL 去离子水中，然后搅拌 6 小时使混合物
- 15 充分反应。然后将反应后的溶液升温到 120℃并保持该温度 6 小时，得到包含 LiFePO_4 的悬浊液，在磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）的制备过程中在包覆烧结步骤中的烧结温度为 600℃，烧结时间为 4 小时以控制 LiFePO_4 的结晶度为 8%以外，制备碳包覆的材料时， LiFePO_4 的用量为 62.8g 以外，对比例 6 的其他条件与对比例 4 相同。

对比例 7

- 20 制备焦磷酸铁锂粉末：将 2.38g 碳酸锂、7.5g 碳酸亚铁、7.4g 磷酸二氢铵和 8.1g 二水合草酸溶于 50mL 去离子水中。混合物的 pH 为 5，搅拌 2 小时使反应混合物充分反应。然后将反应后的溶液升温到 80℃并保持该温度 4 小时，得到包含 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的悬浊液，将悬浊液进行过滤，用去离子水洗涤，并在 120℃下干燥 4 小时 h，得到粉末。将所述粉末在 500℃、氮气气氛下烧结 4 小时，并自然冷却至室温后进行研磨，控制 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的结晶度
- 25 为 5%。

制备磷酸铁锂悬浊液：将 11.1g 碳酸锂、34.7g 碳酸亚铁、34.4g 磷酸二氢铵、37.7g 二水合草酸和 37.3g 蔗糖（以 $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ 计，下同）溶于 1500mL 去离子水中，然后搅拌 6 小时使混合物充分反应。然后将反应后的溶液升温到 120℃并保持该温度 6 小时，得到包含 LiFePO_4 的悬浊液。

- 30 包覆：将得到的焦磷酸铁锂粉末 15.7g，加入上述磷酸铁锂（ LiFePO_4 ）和蔗糖悬浊液中，制备过程中在包覆烧结步骤中的烧结温度为 600℃，烧结时间为 4 小时以控制 LiFePO_4 的结晶度为 8%以外，对比例 7 的其他条件与对比例 4 相同，得到非晶态焦磷酸铁锂、非晶态磷酸铁锂、碳包覆的正极活性材料。

对比例 8

- 35 除了在全电池的制备和扣式电池的制备中未加入氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷以外，其他均与实施例 1-1 的工艺相同。

相关参数测试

1. 内核化学式及不同包覆层组成的测定：

采用球差电镜仪（ACSTEM）对正极活性材料内部微观结构和表面结构进行高空间分辨率表征，结合三维重构技术得到正极活性材料的内核化学式及第一包覆层、第二包覆层的组成。

2. 扣式电池初始克容量测试：

- 5 将上述制得的扣式电池按照 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 5 分钟，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。

3. 扣电平均放电电压（V）测试：

- 10 将上述制得的扣式电池在 25℃ 恒温环境下，静置 5 分钟，按照 0.1C 放电至 2.5V，静置 5 分钟，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 5 分钟；然后按照 0.1C 放电至 2.5V，此时的放电容量为初始克容量，记为 D0，放电能量为初始能量，记为 E0，扣电平均放电电压 V 即为 E0/D0。

4. 全电池 60℃ 胀气测试：

- 15 在 60℃ 下，存储 100% 充电状态（SOC）的上述制得的全电池。在存储前后及过程中测量电池的开路电压（OCV）和交流内阻（IMP）以监控 SOC，并测量电池的体积。在每存储 48 小时后取出全电池，静置 1 小时后测试开路电压（OCV）、内阻（IMP），并在冷却至室温后用排水法测量电池体积。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池的重力 F_1 ，然后将电池完全置于去离子水（密度已知为 1g/cm^3 ）中，测量此时的电池的重力 F_2 ，电池受到的浮力 $F_{\text{浮}}$ 即为 $F_1 - F_2$ ，然后根据阿基米德原理 $F_{\text{浮}} = \rho \times g \times V_{\text{排}}$ ，计算得到电池体积 $V = (F_1 - F_2) / (\rho \times g)$ 。

由 OCV、IMP 测试结果来看，本测试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。

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

- 25 5. 全电池 45℃ 下循环性能测试：

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

- 30 6. 过渡金属溶出测试：

- 将 45℃ 下循环至容量衰减至 80% 后的全电池采用 0.1C 倍率进行放电至截止电压 2.0V。然后将电池拆开，取出负极极片，在负极极片上随机取 30 个单位面积（ 1540.25mm^2 ）的圆片，用 Agilent ICP-OES730 测试电感耦合等离子体发射光谱（ICP）。根据 ICP 结果计算其中 Fe（如果正极活性材料的 Mn 位掺杂有 Fe 的话）和 Mn 的量，从而计算循环后 Mn（以及 Mn 位掺杂的 Fe）的溶出量。测试标准依据 EPA-6010D-2014。

7. 晶格变化率测量方法：

在 25℃ 恒温环境下，将上述制得的正极活性材料样品置于 XRD（型号为 Bruker D8 Discover）中，采用 1° /分钟对样品进行测试，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 表示晶胞各个方向上的长度大小， v_0 表示晶胞体积，可通过 XRD 精修结果直接获取）。

采用上述扣电制备方法，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。

8. Li/Mn 反位缺陷浓度测试：

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。

9. 表面氧价态测试：

取 5g 上述制得的正极活性材料样品按照上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。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。

10. 压实密度测量：

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（吨）的压力，在设备上读出压力下粉末的厚度（卸压后的厚度，用于测试的容器的面积为 1540.25mm^2 ），通过 $\rho = m/v$ ，计算出压实密度。

11. X 射线衍射法测试焦磷酸盐和磷酸盐的结晶度：

取 5g 上述制得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、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与散射总强度之比。

12. 晶面间距和夹角：

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。

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。

13. 粉末电阻率测试：

取适量用于制备全电池的正极材料组合物样品粉末置于粉末电阻率测试仪的专用模具中，设置测试压强，即可得到不同压强下的粉末电阻率。本申请中，测试压强为12Mpa。测试仪器为苏州晶格 ST2722-SZ 型四探针法粉末电阻率测试仪。

14. 比表面积测试：

- 5 取 5g 用于制备全电池的正极材料组合物样品粉末，通过美国 Micromeritics 公司的 Tri-Star 3020 型比表面积孔径分析测试仪测试比表面积。比表面积的计算方法为 BET (BrunauerEmmett Teller) 法。

15. 接触角测试：

- 10 室温下，将碳酸乙烯酯 (EC) 液滴滴在正极膜层表面，采用德国 LAUDA Scientific 公司的 LSA 200 型光学接触角测量仪测试其在 60 秒内的固液接触角。

表 1 示出实施例 1-1 至 1-33、对比例 1 至 8 的正极活性材料组成。

表 2 示出实施例 1-1 至 1-33、实施例 2-1 至 2-3、实施例 3-1 至 3-23 中正极材料组合物中有机聚硅氧烷化合物种类及其含量。

- 15 表 3 示出实施例 1-1 至 1-33、对比例 1 至 8 的正极活性材料、正极材料组合物、正极极片、扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据。

表 4 示出实施例 2-1 至 2-3 的正极活性材料、正极材料组合物、正极极片、扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据。

表 5 示出实施例 3-1 至 3-23 的正极材料组合物、正极极片、扣电或全电按照上述性能测试方法测得的性能数据。

20

表 1

序号	正极活性材料		
	内核	第一包覆层	第二包覆层
对比例 1	LiMnPO ₄	-	1%碳
对比例 2	LiMn _{0.60} Fe _{0.40} PO ₄	-	1%碳
对比例 3	Li _{0.999} MnP _{0.999} S _{0.001} O ₄	-	1%碳
对比例 4	Li _{0.999} Mn _{0.60} Fe _{0.40} P _{0.999} S _{0.001} O ₄	-	1%碳
对比例 5	Li _{0.999} Mn _{0.60} Fe _{0.40} P _{0.999} S _{0.001} O ₄	4%非晶态 Li ₂ FeP ₂ O ₇	1%碳
对比例 6	Li _{0.999} Mn _{0.60} Fe _{0.40} P _{0.999} S _{0.001} O ₄	4%非晶态 LiFePO ₄	1%碳
对比例 7	Li _{0.999} Mn _{0.60} Fe _{0.40} P _{0.999} S _{0.001} O ₄	1%非晶态 Li ₂ FeP ₂ O ₇ +3%非晶态 LiFePO ₄	1%碳
对比例 8	Li _{0.999} Mn _{0.60} Fe _{0.393} V _{0.004} Co _{0.003} P _{0.999} S _{0.001} O ₄	1% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3% LiFePO ₄	2%碳
实施例 1-1	Li _{0.999} Mn _{0.60} Fe _{0.393} V _{0.004} Co _{0.003} P _{0.999} S _{0.001} O ₄	1% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3% LiFePO ₄	2%碳
实施例 1-2	Li _{0.999} Mn _{0.60} Fe _{0.40} P _{0.999} S _{0.001} O ₄	0.8% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /2.4% LiFePO ₄	1%碳
实施例 1-3	Li _{0.999} Mn _{0.60} Fe _{0.40} P _{0.999} S _{0.001} O ₄	1% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3% LiFePO ₄	1%碳
实施例 1-4	Li _{0.999} Mn _{0.60} Fe _{0.40} P _{0.999} S _{0.001} O ₄	1.2% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3.6% LiFePO ₄	1%碳
实施例 1-5	Li _{0.999} Mn _{0.60} Fe _{0.40} P _{0.999} S _{0.001} O ₄	1.4% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /4.2% LiFePO ₄	1%碳
实施例 1-6	Li _{0.999} Mn _{0.60} Fe _{0.40} P _{0.999} S _{0.001} O ₄	1.6% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /4.8% LiFePO ₄	1%碳
实施例 1-7	Li _{0.999} Mn _{0.60} Fe _{0.40} P _{0.999} S _{0.001} O ₄	1% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3% LiFePO ₄	2%碳
实施例 1-8	Li _{0.999} Mn _{0.60} Fe _{0.40} P _{0.999} S _{0.001} O ₄	1% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3% LiFePO ₄	4%碳
实施例 1-9	Li _{0.999} Mn _{0.60} Fe _{0.40} P _{0.999} S _{0.001} O ₄	1% Li ₂ FeP ₂ O ₇ /3% LiFePO ₄	5%碳

实施例 1-10	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	6%碳
实施例 1-11	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1.5% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /2.5% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-12	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	2% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /2% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-13	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	2.5% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /1.5% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-14	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	3% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /1% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-15	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Zn}_{0.40}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	3% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /1% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-16	$\text{Li}_{0.993}\text{Mn}_{0.6}\text{Ni}_{0.393}\text{Zn}_{0.004}\text{Ti}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-17	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.007}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-18	$\text{Li}_{0.999}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{S}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-19	$\text{LiMn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{N}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-20	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-21	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.55}\text{Fe}_{0.40}\text{V}_{0.025}\text{Mg}_{0.025}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-22	$\text{Li}_{1.001}\text{Mn}_{0.65}\text{Fe}_{0.25}\text{V}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{P}_{0.999}\text{Si}_{0.001}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-23	$\text{Li}_{1.004}\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{V}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{P}_{0.998}\text{B}_{0.002}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-24	$\text{Li}_{1.006}\text{Mn}_{0.75}\text{Fe}_{0.15}\text{V}_{0.05}\text{Mg}_{0.05}\text{P}_{0.997}\text{B}_{0.003}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-25	$\text{Li}_{1.002}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.998}\text{Si}_{0.002}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-26	$\text{Li}_{0.997}\text{Mn}_{0.80}\text{Fe}_{0.194}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.997}\text{S}_{0.003}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-27	$\text{Li}_{0.996}\text{Mn}_{0.60}\text{Fe}_{0.393}\text{V}_{0.004}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.996}\text{S}_{0.004}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-28	$\text{Li}_{0.995}\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.094}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.995}\text{S}_{0.005}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-29	$\text{Li}_{0.994}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_{0.094}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.994}\text{S}_{0.006}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-30	$\text{Li}_{0.993}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_{0.094}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.993}\text{S}_{0.007}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-31	$\text{Li}_{0.992}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_{0.094}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.992}\text{S}_{0.008}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-32	$\text{Li}_{0.991}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_{0.094}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.991}\text{S}_{0.009}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
实施例 1-33	$\text{Li}_{0.9}\text{Mn}_{0.90}\text{Fe}_{0.094}\text{V}_{0.003}\text{Mg}_{0.003}\text{P}_{0.9}\text{S}_{0.1}\text{O}_4$	1% $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ /3% LiFePO_4	2%碳
备注：1) 实施例 1-1 至 1-33 中 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 和 LiFePO_4 的结晶度均为 100%；2) 对比例 5-7 中，非晶态 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 的结晶度为 5%，非晶态 LiFePO_4 的结晶度为 8%。			

表 2

序号	有机聚硅氧烷化合物			
	种类	极性官能团含量 α	数均分子量	在正极材料组合物中的含量
对比例 1 至 8	-	-	-	-
实施例 1-1 至 1-33、实施例 2-1 至 2-3	氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷	12.0%	3700	0.6 重量%
实施例 3-1	氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷	12.0%	3700	0.01 重量%
实施例 3-2	氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷	12.0%	3700	0.1 重量%
实施例 3-3	氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷	12.0%	3700	1%重量
实施例 3-4	氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷	12.0%	3700	2 重量%
实施例 3-5	氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷	12.0%	3700	5 重量%
实施例 3-6	聚二甲基硅氧烷	0%	1200	0.6 重量%
实施例 3-7	聚甲基氨丙基硅氧烷	30.2%	2500	0.6 重量%
实施例 3-8	聚甲基三氟丙基硅氧烷	44.0%	1400	0.6 重量%

实施例 3-9	疏丙基聚硅氧烷	15.0%	2000	0.6 重量%
实施例 3-10	端羟基聚二甲基硅氧烷	3.4%	1000	0.6 重量%
实施例 3-11	甲氧基封端聚二甲基硅氧烷	3.1%	2800	0.6 重量%
实施例 3-12	端基聚醚聚二甲基硅氧烷	10.0%	2110	0.6 重量%
实施例 3-13	侧链磷酸酯接枝聚二甲基硅氧烷	1.4%	15600	0.6 重量%
实施例 3-14	1,3,5,7-八甲基环四硅氧烷	0%	280	0.6 重量%
实施例 3-15	环五聚二甲基硅氧烷	0%	370	0.6 重量%
实施例 3-16	端基聚醚聚二甲基硅氧烷	55.0%	25312	0.6 重量%
实施例 3-17	聚二甲基硅氧烷	0%	400	0.6 重量%
实施例 3-18	聚二甲基硅氧烷	0%	10000	0.6 重量%
实施例 3-19	聚二甲基硅氧烷	0%	50000	0.6 重量%
实施例 3-20	聚二甲基硅氧烷	0%	80000	0.6 重量%
实施例 3-21	聚二甲基硅氧烷	0%	100000	0.6 重量%
实施例 3-22	聚二甲基硅氧烷	0%	300000	0.6 重量%
实施例 3-23	聚二甲基硅氧烷	0%	400000	0.6 重量%

表 3

序号	正极活性材料				正极材料组合物			正极极片	扣电或全电			
	晶格变化率(%)	Li/Mn 反位缺陷浓度(%)	表面氧化价态	压实密度(g/cm ³)	粉末电阻率(Ω/cm)	比表面积(m ² /g)	接触角(°)	0.1C 扣电克容量(mAh/g)	扣电平均放电电压(V)	60℃存储30 天电池膨胀(%)	45℃下 80%容量保持率对应循环圈数	循环后 Fe 和 Mn 溶出量(ppm)
对比例 1	11.4	3.2	-1.55	1.81	28.792	17.5	0.8	125.5	4.02	48.5	185	2060
对比例 2	8.7	2.8	-1.76	1.92	29.762	18.3	1.6	134.8	3.76	42.5	358	1597
对比例 3	9.8	2.5	-1.66	1.88	28.406	17.2	1.2	128.1	4.05	45.4	267	1895
对比例 4	6.7	1.8	-1.83	1.82	28.908	18.1	2.5	140.5	3.78	38.2	417	1279
对比例 5	6.5	1.8	-1.9	1.79	30.127	17.4	2	140.2	3.73	12.5	519	208
对比例 6	6.6	1.8	-1.91	1.83	30.371	17.2	1.6	140.2	3.74	11.3	528	318
对比例 7	6.6	1.8	-1.9	1.84	29.087	17.5	2.5	140.1	3.75	8.6	682	174
对比例 8	2.4	0.4	-1.98	2.41	23.589	17.5	1.8	158.2	3.78	1.8	1328	8
实施例 1-1	2.4	0.4	-1.98	2.41	18.021	13.1	17.2	158.8	3.78	1.8	1798	4
实施例 1-2	6.6	1.2	-1.97	2.43	23.475	13.6	16.8	148.9	3.75	6.4	1204	42
实施例 1-3	6.5	1.1	-1.97	2.45	23.041	14.1	17.4	148.5	3.74	5.3	1314	28
实施例 1-4	6.5	0.8	-1.97	2.44	24.174	14.4	17.6	147.6	3.73	4.8	1363	12
实施例 1-5	6.5	0.7	-1.98	2.45	24.792	13.9	16.9	146.8	3.73	3.6	1464	8
实施例 1-6	6.6	0.6	-1.98	2.45	24.879	13.8	17.1	145.9	3.72	2.8	1581	3
实施例 1-7	6.5	1	-1.97	2.46	19.156	13.6	16.9	147.5	3.73	4.8	1365	21
实施例 1-8	6.5	1	-1.97	2.47	12.683	13.9	17.3	146.3	3.75	4.3	1410	19
实施例 1-9	6.4	1.1	-1.98	2.44	10.065	14.3	17.6	144.8	3.73	3.7	1501	11
实施例 1-10	6.4	1.1	-1.98	2.41	6.497	14.9	17.3	142.1	3.73	2.8	1614	8
实施例 1-11	6.5	1.1	-1.97	2.44	19.025	13.6	17.2	147.8	3.74	5.2	1321	21
实施例 1-12	6.6	1	-1.96	2.47	18.936	13.2	16.7	147.6	3.74	6.1	1296	13
实施例 1-13	6.7	1.2	-1.96	2.46	19.028	13.6	17.3	147.2	3.74	6.9	1213	9
实施例 1-14	6.7	1.1	-1.97	2.45	18.994	13.8	17.6	147	3.75	7.5	1164	5
实施例 1-15	7.5	2.5	-1.97	2.45	18.963	13.1	17.1	138.6	3.86	8.4	1252	13
实施例 1-16	5.4	0.8	-1.97	2.44	18.597	13.6	18.6	139.4	3.85	4.5	1375	9
实施例 1-17	4.2	0.6	-1.97	2.45	19.833	13.5	17.7	153.2	3.78	3.2	1640	8
实施例 1-18	2.6	0.5	-1.97	2.45	18.111	13.6	17.5	155.6	3.8	2.7	1643	5
实施例 1-19	2.3	0.5	-1.98	2.45	18.821	14.2	17.1	157.7	3.8	2.6	1742	4

实施例 1-20	2.4	0.7	-1.98	2.44	19.932	13.4	16.8	157.4	3.83	2.4	1764	6
实施例 1-21	2.2	0.5	-1.98	2.43	18.894	13.8	18.2	158.4	3.77	2	1853	3
实施例 1-22	2.5	0.8	-1.98	2.42	18.153	14.1	17.3	156.9	3.83	2.4	1681	7
实施例 1-23	2.6	0.8	-1.98	2.43	18.001	13.6	17.5	157.1	3.84	2.6	1665	6
实施例 1-24	2.6	0.8	-1.98	2.44	19.821	14.1	16.9	157.4	3.83	2.6	1723	5
实施例 1-25	2.3	0.7	-1.98	2.45	19.932	13.1	18.3	157.3	3.78	2.4	1766	5
实施例 1-26	2.8	0.9	-1.98	2.45	18.294	13.6	16.3	156.2	3.85	2.9	1528	7
实施例 1-27	2.2	0.6	-1.98	2.46	18.233	13.9	17.8	157.5	3.78	2.4	1798	6
实施例 1-28	3.2	1.1	-1.96	2.45	18.563	13.6	17.4	156.8	3.89	3.2	1483	8
实施例 1-29	3	1.2	-1.95	2.44	18.577	13.4	17.7	156.2	3.89	3.2	1436	9
实施例 1-30	2.8	1.4	-1.95	2.45	19.833	13.6	17.5	155.4	3.91	3.6	1348	11
实施例 1-31	2.6	1.4	-1.94	2.44	18.001	14.3	17.4	155.8	3.89	3	1315	12
实施例 1-32	2.4	1.2	-1.94	2.45	18.221	13.2	17.1	154.2	3.88	2.5	1292	13
实施例 1-33	2.1	0.9	-1.94	2.44	19.932	14.2	18.9	154.5	3.89	2.7	1279	15

表 4

序号	正极活性材料					正极材料组合物			正极极片	扣电或全电			
	焦磷酸盐 和磷酸盐 结晶度	晶格变 化率(%)	Li/Mn反 位缺陷浓 度(%)	表面氧 价态	压实密度 (g/cm ³)	粉末电阻 率(Ω/cm)	比表 面积 (m ² /g)	接触角(°)	0.1C扣电 克容量 (mAh/g)	扣电平均 放电电压 (V)	60℃存储 30 天电池膨胀 (%)	45℃下 80%容 量保持率对应 循环圈数	循环后 Fe 和 Mn 溶 出量(ppm)
实施例 1-1	100%	2.4	0.4	-1.98	2.41	18.021	13.1	17.2	158.8	3.78	1.8	1798	4
实施例 2-1	30%	6.3	1.9	-1.88	2.13	19.833	13.7	17.3	145.5	3.74	5.6	992	42
实施例 2-2	50%	4.7	1.2	-1.89	2.29	19.111	13.6	16.9	149.3	3.75	4.7	1265	15
实施例 2-3	70%	3.5	0.8	-1.91	2.32	19.821	14.3	17.4	151.1	3.76	3.8	1427	8

表 5

序号	正极材料组合物		正积极片 接触角(°)	扣电或全电				45℃下80%容量保持率对应循环圈数	循环后Fe和Mn溶出量(ppm)
	粉末电阻率 (Ω/cm)	比表面积(m ² /g)		0.1C扣电克容量 (mAh/g)	扣电平均放电 电压(V)	60℃存储30天电 池膨胀(%)			
实施例 3-1	22.012	16.9	8.3	158.2	3.78	1.8	1379	7	
实施例 3-2	19.147	15.3	13.9	158.4	3.78	1.8	1569	6	
实施例 3-3	21.985	11.9	21.6	158.1	3.78	1.8	1699	5	
实施例 3-4	23.152	10.9	25.1	158	3.79	1.7	1608	4	
实施例 3-5	51.238	9.8	36.6	156.2	3.77	1.8	1432	6	
实施例 3-6	18.346	13.5	19.4	158.4	3.78	1.7	1781	3	
实施例 3-7	18.692	13.9	18.9	158.3	3.79	1.6	1785	5	
实施例 3-8	17.895	14.2	20.2	158.5	3.78	1.5	1801	3	
实施例 3-9	19.01	13.7	18.4	158.3	3.77	1.8	1811	4	
实施例 3-10	18.69	13.9	18.5	158.2	3.78	1.8	1823	5	
实施例 3-11	18.237	13.4	18.1	158	3.78	1.9	1797	4	
实施例 3-12	18.497	13.8	16.9	158.3	3.79	1.5	1802	2	
实施例 3-13	19.02	14.1	17.6	158.3	3.78	1.6	1815	5	
实施例 3-14	19.696	13.3	15.9	158.2	3.76	1.8	1743	5	
实施例 3-15	19.379	13.6	16.2	158.3	3.77	1.7	1733	3	
实施例 3-16	46.793	14.5	6.3	157.7	3.78	1.6	1569	6	
实施例 3-17	18.134	13.8	15.8	158.4	3.77	1.8	1768	5	
实施例 3-18	19.986	13.4	23.4	158.2	3.78	1.6	1775	5	
实施例 3-19	20.578	13.2	23.9	158.2	3.78	1.8	1770	3	
实施例 3-20	21.095	13.0	25.1	158.1	3.78	1.8	1765	4	
实施例 3-21	23.986	12.8	26.8	158	3.79	1.9	1760	5	
实施例 3-22	24.679	12.1	26.9	157.9	3.78	1.8	1752	4	
实施例 3-23	39.618	11.6	39.2	156.9	3.78	1.7	1731	5	

综合实施例 1-1 至 1-33 以及对比例 1 至 8 可知, 第一包覆层的存在有利于降低所得材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度和循环后 Fe 和 Mn 溶出量, 提高电池的克容量, 并改善电池的安全性能和循环性能。当在 Mn 位和磷位分别掺杂其他元素时, 可显著降低所得材料的晶格变化率、反位缺陷浓度和 Fe 和 Mn 溶出量, 提高电池的克容量, 并改善电池的安全性能
5 能和循环性能。将实施例 1-1 至 1-33 的正极活性材料与有机聚硅氧烷化合物搭配使用后, 能够进一步缓解电解液对于正极活性材料表面的侵蚀, 减少 Fe 和 Mn 溶出量, 从而能够进一步改善电池的循环性能。

综合实施例 1-2 至 1-6 可知, 随着第一包覆层的量从 3.2% 增加至 6.4%, 所得材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度逐渐下降, 循环后 Fe 和 Mn 溶出量逐渐下降, 对应电池的安全性能和
10 45°C 下的循环性能也得到改善, 但克容量略有下降。可选地, 当第一包覆层的总量为 4 重量%至 5.6 重量%时, 对应电池的综合性能最佳。

综合实施例 1-3 以及实施例 1-7 至 1-10 可知, 随着第二包覆层的量从 1% 增加至 6%, 所得材料循环后 Fe 和 Mn 溶出量逐渐下降, 对应电池的安全性能和 45°C 下的循环性能也得到改善, 但克容量却略有下降。可选地, 当第二包覆层的总量为 3 重量%至 5 重量%时,
15 对应电池的综合性能最佳。

综合实施例 1-11 至 1-15 以及对比例 5 至 6 可知, 当第一包覆层中同时存在 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 和 LiFePO_4 、特别是 $\text{Li}_2\text{FeP}_2\text{O}_7$ 和 LiFePO_4 的重量比为 1:3 至 3:1, 并且尤其是 1:3 至 1:1 时, 对电池性能的改善更加明显。

图 7 是实施例 1-1 制备的正极活性材料内核的 XRD 谱图与磷酸锰锂 XRD 标准谱图
20 (00-033-0804) 的对比图。如图 7 所示, 本申请的正极活性材料内核与磷酸锰锂掺杂前的主要特征峰的位置基本一致, 说明本申请的正极活性材料内核没有杂质相, 二次电池性能的改善主要来自元素掺杂, 而不是杂质相导致的。

由表 4 可以看出, 随着第一包覆层中焦磷酸盐和磷酸盐的结晶度逐渐增加, 对应材料的晶格变化率、Li/Mn 反位缺陷浓度和 Fe 和 Mn 溶出量逐渐下降, 电池的克容量逐渐增
25 加, 安全性能和循环性能也逐渐改善。

由表 5 可以看出, 在正极活性材料相同的情况下, 选择满足具有合适的极性官能团含量、数均分子量、添加量中的一者或者多者的有机聚硅氧烷化合物与正极活性材料搭配使用, 能够不影响能量密度和动力学性能的前提下, 进一步改善电池的循环性能。

综合实施例 1-1、3-1 至 3-5 还可知, 随着有机聚硅氧烷化合物添加量的增加, 正极活性材料组合物的粉末电阻先降低后增加。可能的原因在于: 有机聚硅氧烷化合物的添加量在一定范围内时, 由于其具有疏水性, 能够降低导电剂之间的相互作用, 缓解导电剂的团聚, 由此能形成更好的导电网络。

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

权 利 要 求 书

1. 一种正极材料组合物，包含具有核-壳结构的正极活性材料和有机聚硅氧烷化合物，其中，

5 所述正极活性材料包括内核及包覆所述内核的壳，

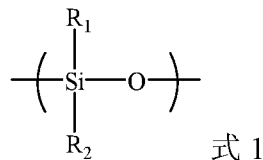
所述内核包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$ ， x 为 -0.100 至 0.100，可选为 -0.100 至 0.006， y 为 0.001 至 0.500，可选为 0.100 至 0.450， z 为 0.001 至 0.100，所述 A 选自 Zn、Al、Na、K、Mg、Mo、W、Ti、V、Zr、Fe、Ni、Co、Ga、Sn、Sb、Nb 和 Ge 中的一种或多种，可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种，所述 R 选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多

10 种；

所述壳包括包覆所述内核的第一包覆层以及包覆所述第一包覆层的第二包覆层，所述第一包覆层包括焦磷酸盐 MP_2O_7 和磷酸盐 XPO_4 ，所述 M 和 X 各自独立地选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种，所述第二包覆层包含碳。

2. 根据权利要求 1 所述的正极材料组合物，其中，所述有机聚硅氧烷化合物包含至少

15 一种式 1 所示的结构单元，



R_1 、 R_2 分别独立地表示 H 或由以下官能团组成的组中的至少一种：-COOH、-OH、-SH、-CN、-SCN、氨基、磷酸酯基、羧酸酯基、酰胺基、醛基、磺酰基、聚醚链段、C1~C20 脂肪烃基、C1~C20 卤代脂肪烃基、C1~C20 杂脂肪烃基、C1~C20 卤代杂脂肪烃

20 基、C6~C20 芳香烃基、C6~C20 卤代芳香烃基、C2~C20 杂芳香烃基、C2~C20 卤代杂芳香烃基；

可选地， R_1 、 R_2 分别独立地表示 H 或由以下官能团组成的组中的至少一种：-COOH、-OH、-SH、氨基、磷酸酯基、聚醚链段、C1~C8 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯基、C2~C8 卤代烯基、苯基；

25 更可选地， R_1 、 R_2 分别独立地表示 H 或由以下官能团组成的组中的至少一种：-OH、-SH、氨基、磷酸酯基、聚醚链段、C1~C8 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯基、C2~C8 卤代烯基。

3. 根据权利要求 1-2 中任一项所述的正极材料组合物，其中，所述有机聚硅氧烷化合物包括选自线状结构的聚硅氧烷、环状结构的聚硅氧烷中的一种或多种，可选地，所述

30 有机聚硅氧烷化合物选自线状结构的聚硅氧烷。

4. 根据权利要求 3 所述的正极材料组合物，其中，所述线状结构的聚硅氧烷还包含封端基，可选地，所述封端基包括以下官能团组成的组中的至少一种：聚醚、C1~C8 烷基、C1~C8 卤代烷基、C1~C8 杂烷基、C1~C8 卤代杂烷基、C2~C8 烯基、C2~C8 卤代烯基、C6~C20 芳香烃基、C1~C8 烷氧基、C2~C8 环氧基、羟基、C1~C8 羟基烷基、氨基、

35 C1~C8 氨基烷基、羧基、C1~C8 羧基烷基。

5. 根据权利要求 3-4 中任一项所述的正极材料组合物，其中，

所述线状结构的聚硅氧烷包括聚二甲基硅氧烷、聚二乙基硅氧烷、聚甲基乙基硅氧烷、聚甲基乙烯基硅氧烷、聚苯基甲基硅氧烷、聚甲基氢硅氧烷、羧基功能化聚硅氧烷、聚甲基氯丙基硅氧烷、聚甲基三氟丙基硅氧烷、全氟辛基甲基聚硅氧烷、疏丙基聚硅氧烷、氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷、甲氧基封端聚二甲基硅氧烷、羟丙基封端聚二甲基硅氧烷、氨丙基封端聚二甲基硅氧烷、端环氧基聚硅氧烷、端羟基聚二甲基硅氧烷、端基聚醚聚二甲基硅氧烷、侧链氨丙基聚硅氧烷、侧链羟甲基聚硅氧烷、侧链羟丙基聚硅氧烷、侧链聚醚接枝聚二甲基硅氧烷、侧链磷酸酯接枝聚二甲基硅氧烷中的一种或多种，可选地包括聚二甲基硅氧烷、聚甲基氯丙基硅氧烷、聚甲基三氟丙基硅氧烷、疏丙基聚硅氧烷、氨乙基氨丙基聚二甲基硅氧烷、端羟基聚二甲基硅氧烷、端基聚醚聚二甲基硅氧烷、侧链磷酸酯接枝聚二甲基硅氧烷中的一种或多种；和/或，

所述环状结构的聚硅氧烷包括环状聚二甲基硅氧烷、环状聚甲基乙烯基硅氧烷、环状聚甲基氢硅氧烷、环状聚甲基三氟丙基硅氧烷中的一种或多种，可选地包括 1,3,5,7-八甲基环四硅氧烷、1,3,5,7-四氢-1,3,5,7-四甲基环四硅氧烷、环五聚二甲基硅氧烷、2,4,6,8-四甲基环四硅氧烷、2,4,6,8-四甲基-2,4,6,8-四乙基环四硅氧烷、十六甲基环八硅氧烷、十四甲基环七硅氧烷中的一种或多种。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的正极材料组合物，其中，所述有机聚硅氧烷化合物的数均分子量在 300000 以下，可选为 400 至 80000。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的正极材料组合物，其中，所述有机聚硅氧烷化合物中极性官能团的质量百分含量为 α ， $0 \leq \alpha < 50\%$ ，可选地， $5\% \leq \alpha \leq 30\%$ 。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的正极材料组合物，其中，所述有机聚硅氧烷化合物的含量为 0.01 重量%至 2 重量%，可选为 0.1 重量%至 2 重量%，基于所述正极材料组合物的总重量计。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的正极材料组合物，其中，

所述第一包覆层的包覆量为大于 0 重量%且小于等于 7 重量%，可选为 4 重量%至 5.6 重量%，基于所述内核的重量计；和/或，

所述第二包覆层的包覆量为大于 0 重量%且小于等于 6 重量%，可选为 3 重量%至 5 重量%，基于所述内核的重量计。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的正极材料组合物，其中，

所述第一包覆层的磷酸盐的晶面间距为 0.345nm 至 0.358nm，晶向 (111) 的夹角为 24.25°至 26.45°；和/或，

所述第一包覆层的焦磷酸盐的晶面间距为 0.293nm 至 0.326nm，晶向 (111) 的夹角为 26.41°至 32.57°。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的正极材料组合物，其中，

在所述内核中，y 与 1-y 的比值为 1:10 至 10:1，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 中任一项所述的正极材料组合物，其中，

所述第一包覆层中焦磷酸盐和磷酸盐的重量比为 1:3 至 3:1，可选为 1:3 至 1:1；和/或，

所述第一包覆层中焦磷酸盐和磷酸盐的结晶度各自独立地为 10%至 100%，可选为 50%至 100%。

13. 根据权利要求 1-12 中任一项所述的正极材料组合物, 其中, 所述 A 选自 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的至少两种。

14. 根据权利要求 1-13 中任一项所述的正极材料组合物, 其中, 所述正极活性材料满足如下条件 (1) 至 (4) 中的至少一者:

- 5 (1) 所述正极活性材料的 Li/Mn 反位缺陷浓度为 4% 以下, 可选为 2% 以下;
(2) 所述正极活性材料的晶格变化率为 8% 以下, 可选为 4% 以下;
(3) 所述正极活性材料的表面氧价态为 -1.88 以下, 可选为 -1.98 至 -1.88;
(4) 所述正极活性材料在 3 吨下的压实密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 以上, 可选为 $2.2\text{g}/\text{cm}^3$ 以上。

15. 根据权利要求 1-14 中任一项所述的正极材料组合物, 其还包含导电剂和粘结剂,
10 可选地, 所述粘结剂的含量为 1.79 重量%至 10 重量%, 基于所述正极材料组合物的总重量计; 可选地, 所述导电剂的含量为 0.2 重量%至 10 重量%, 基于所述正极材料组合物的总重量计。

16. 根据权利要求 1-15 中任一项所述的正极材料组合物, 其中,

所述正极材料组合物在 12MPa 下的粉末电阻率为 $4\Omega/\text{cm}$ 至 $55\Omega/\text{cm}$, 可选为 $4\Omega/\text{cm}$ 至
15 $40\Omega/\text{cm}$; 和/或,

所述正极材料组合物的比表面积为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 至 $20\text{m}^2/\text{g}$, 可选为 $8\text{m}^2/\text{g}$ 至 $15\text{m}^2/\text{g}$ 。

17. 一种正极材料的组合物制备方法, 包括以下步骤:

提供内核材料的步骤: 所述内核包括 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$, 其中, x 为 -0.100 至 0.100, 可选为 -0.100 至 0.006, y 为 0.001 至 0.500, 可选为 0.100 至 0.450, z 为 0.001 至 0.100, 所
20 述 A 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, 可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种, 所述 R 选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种;

包覆步骤: 提供 MP_2O_7 粉末和包含碳的源的 XPO_4 悬浊液, 将所述内核材料、 MP_2O_7 粉末加入到包含碳的源的 XPO_4 悬浊液中并混合, 经烧结获得正极活性材料, 其中, 所述
25 M 和 X 各自独立地选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种, 所得到的正极活性材料具有核-壳结构, 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以及包覆所述第一包覆层的第二包覆层, 所述第一包覆层包括焦磷酸盐 MP_2O_7 和磷酸盐 XPO_4 , 所述第二包覆层包含碳;

混合步骤: 将所得到的正极活性材料与有机聚硅氧烷化合物、可选的粘结剂和可选
30 的导电剂混合均匀得到正极材料组合物。

18. 根据权利要求 17 所述的方法, 其中, 所述提供内核材料的步骤包括以下步骤:

步骤 (1): 将锰的源、元素 A 的源和酸在容器中混合并搅拌, 得到掺杂有元素 A 的锰盐颗粒;

步骤 (2): 将所述掺杂有元素 A 的锰盐颗粒与锂的源、磷的源和元素 R 的源在溶剂
35 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 的磷酸锰锂, 其中, 所述掺杂有元素 A 和元素 R 的磷酸锰锂为 $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{1-y}\text{A}_y\text{P}_{1-z}\text{R}_z\text{O}_4$, x 为 -0.100 至 0.100, 可选为 -0.100 至 0.006, y 为 0.001 至 0.500, 可选为 0.100 至 0.450, z 为 0.001 至 0.100, 所述 A 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, 可选为 Fe、Ti、V、Ni、Co 和 Mg 中的一种或多种, 所述

R 选自 B、Si、N 和 S 中的一种或多种。

19. 根据权利要求 18 所述的方法，其中，

所述步骤（1）在 20℃至 120℃，可选为 25℃至 80℃的温度下进行；和/或，

5 所述步骤（1）中所述搅拌在 500rpm 至 700rpm 下进行 60 分钟至 420 分钟，可选为 120 分钟至 360 分钟。

20. 根据权利要求 18-19 中任一项所述的方法，其中，所述元素 A 的源选自元素 A 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；和/或，所述元素 R 的源选自元素 R 的单质、硫酸盐、卤化物、硝酸盐、有机酸盐、氧化物或氢氧化物以及元素 R 的无机酸中的一种或多种。

10 21. 根据权利要求 17-20 中任一项所述的方法，其中，所述 MP_2O_7 粉末通过以下方法制备：将元素 M 的源和磷的源添加到溶剂中，得到混合物，调节混合物的 pH 为 4 至 6，搅拌并充分反应，然后经干燥、烧结获得，M 选自 Li、Fe、Ni、Mg、Co、Cu、Zn、Ti、Ag、Zr、Nb 和 Al 中的一种或多种。

22. 根据权利要求 21 所述的方法，其中，

15 所述干燥步骤为在 100℃至 300℃、可选 150℃至 200℃下干燥 4 小时至 8 小时；和/或，

所述烧结步骤为在 500℃至 800℃、可选 650℃至 800℃下，在惰性气体气氛下烧结 4 小时至 10 小时；和/或，

20 所述包覆步骤中获得正极活性材料时的烧结温度为 500℃至 800℃，烧结时间为 4 小时至 10 小时。

23. 一种正极极片，其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，所述正极膜层包括权利要求 1-16 中任一项所述的正极材料组合物或通过权利要求 17-22 中任一项所述的方法制备的正极材料组合物，并且所述正极材料组合物在所述正极膜层中的含量为 50 重量%以上，可选为 90 重量%至 100 重量%，基于所述正极膜层的总重量计。

24. 根据权利要求 23 所述的正极极片，其中，所述正极极片满足如下条件（1）至（6）中的至少一者：

（1）所述正极膜层与非水有机溶剂之间的固液接触角在 3°至 90°之间，可选地在 3°至 60°之间，进一步地在 10°至 30°之间；

30 （2）所述正极膜层的孔隙率为 15%至 50%，可选为 15%至 30%；

（3）所述正极膜层的电阻大于 0 且小于等于 6Ω；

（4）所述正极膜层与所述正极集流体的粘结力大于等于 0.5Mpa；

（5）所述正极膜层的面密度为 0.006g/cm² 至 0.065g/cm²；

35 （6）所述正极膜层对电解液的吸液速率为 0.0125μg/s 至 100μg/s，可选为 0.5μg/s 至 40μg/s。

25. 一种二次电池，包括根据权利要求 1-16 中任一项所述的正极材料组合物、或通过权利要求 17-22 中任一项所述的方法制备的正极材料组合物、或权利要求 23-24 中任一项所述的正极极片。

26. 一种用电装置，包括权利要求 25 所述的二次电池。

5

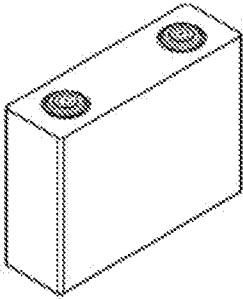


图 1

5

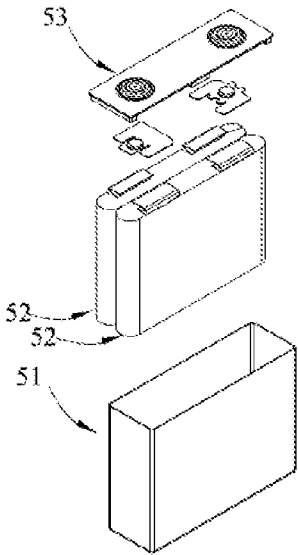


图 2

4

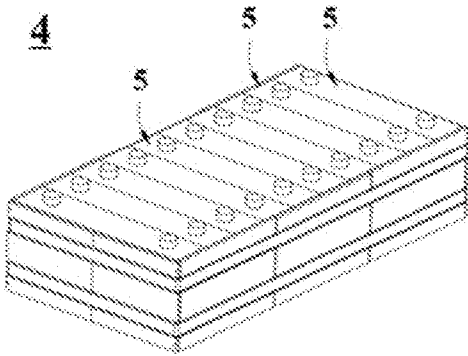


图 3

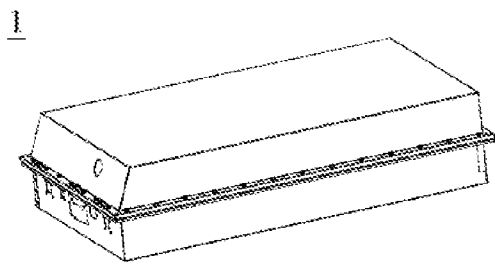


图 4

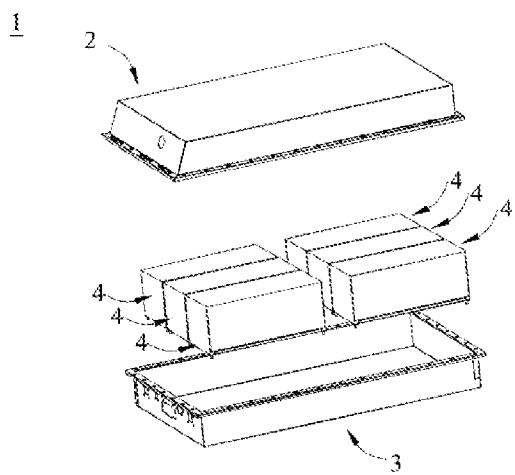


图 5

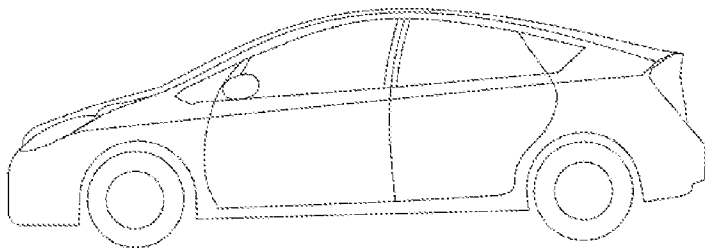


图 6

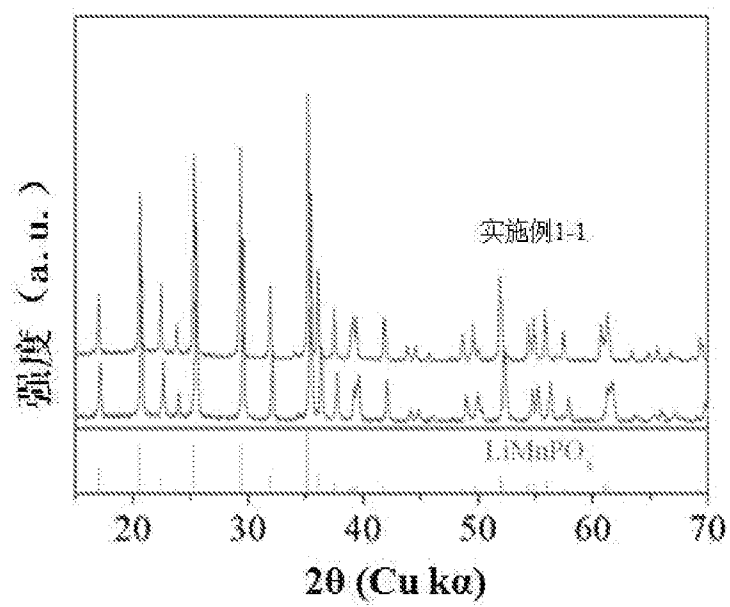


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/101330

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/58(2010.01)i;H01M10/0525(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)

IPC: H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNABS; CNTXT; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI: 正极, 阴极, 核, 磷酸盐, 壳, 包覆, 焦磷酸盐, 聚硅氧烷, positive electrode, cathode, core, phosphate, shell, coat, pyrophosphate, polysiloxane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2014056722 A (ASAHI GLASS CO., LTD.) 27 March 2014 (2014-03-27) description, paragraphs 18-120	1-26
Y	CN 106816600 A (BYD CO., LTD.) 09 June 2017 (2017-06-09) description, paragraphs 7-60	1-26
Y	KR 20170094882 A (KOREA INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 22 August 2017 (2017-08-22) description, paragraphs 14-79	1-26
Y	CN 103069624 A (SHARP CORP.) 24 April 2013 (2013-04-24) description, paragraphs 31-89	1-26
Y	CN 114256448 A (BYD CO., LTD.) 29 March 2022 (2022-03-29) description, paragraphs 3-72	1-26
Y	JP 2014110195 A (JSR CORP.) 12 June 2014 (2014-06-12) description, paragraphs 12-122	1-26



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“D” document cited by the applicant in the international application

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

10 March 2023

Date of mailing of the international search report

13 March 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/101330

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111342018 A (SICHUAN LIANWU NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 26 June 2020 (2020-06-26) entire document	1-26

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/101330

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
JP	2014056722	A	27 March 2014	None			
CN	106816600	A	09 June 2017	CN	106816600	B	25 December 2020
KR	20170094882	A	22 August 2017	KR	101775097	B1	05 September 2017
CN	103069624	A	24 April 2013	US	2013209886	A1	15 August 2013
				US	9005810	B2	14 April 2015
				WO	2012002327	A1	05 January 2012
				JPWO	2012002327	A1	22 August 2013
				JP	5843766	B2	13 January 2016
				CN	103069624	B	22 June 2016
CN	114256448	A	29 March 2022	None			
JP	2014110195	A	12 June 2014	JP	6024896	B2	16 November 2016
CN	111342018	A	26 June 2020	CN	111342018	B	16 September 2022

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/101330

A. 主题的分类

H01M4/58(2010.01)i;H01M10/0525(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC: H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称,和使用的检索词(如使用))

CNABS; CNTXT; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI: 正极, 阴极, 核, 磷酸盐, 壳, 包覆, 焦磷酸盐, 聚硅氧烷, positive electrode, cathode, core, phosphate, shell, coat, pyrophosphate, polysiloxane

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
Y	JP 2014056722 A (ASAHI GLASS CO LTD) 2014年3月27日 (2014 - 03 - 27) 说明书第18-120段	1-26
Y	CN 106816600 A (比亚迪股份有限公司) 2017年6月9日 (2017 - 06 - 09) 说明书第7-60段	1-26
Y	KR 20170094882 A (KOREA INST SCI & TECH) 2017年8月22日 (2017 - 08 - 22) 说明书第14-79段	1-26
Y	CN 103069624 A (夏普株式会社) 2013年4月24日 (2013 - 04 - 24) 说明书第31-89段	1-26
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3-72段	1-26
Y	JP 2014110195 A (JSR CORP) 2014年6月12日 (2014 - 06 - 12) 说明书第12-122段	1-26
A	CN 111342018 A (四川联伍新能源科技有限公司) 2020年6月26日 (2020 - 06 - 26) 全文	1-26

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“D” 申请人在国际申请中引证的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2023年3月10日

国际检索报告邮寄日期

2023年3月13日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

梁锦娟

电话号码 (+86) 020-28950409

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/101330

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)
JP	2014056722	A	2014年3月27日	无	
CN	106816600	A	2017年6月9日	CN	106816600 B 2020年12月25日
KR	20170094882	A	2017年8月22日	KR	101775097 B1 2017年9月5日
CN	103069624	A	2013年4月24日	US	2013209886 A1 2013年8月15日
				US	9005810 B2 2015年4月14日
				WO	2012002327 A1 2012年1月5日
				JPWO	2012002327 A1 2013年8月22日
				JP	5843766 B2 2016年1月13日
				CN	103069624 B 2016年6月22日
CN	114256448	A	2022年3月29日	无	
JP	2014110195	A	2014年6月12日	JP	6024896 B2 2016年11月16日
CN	111342018	A	2020年6月26日	CN	111342018 B 2022年9月16日