

NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

正极浆料、正极极片及包括所述正极极片的二次电池

5 技术领域

本申请涉及锂电池技术领域，尤其涉及一种包含聚醚磷酸酯的正极极片。此外，本申请还涉及包括所述正极极片的二次电池以及包括所述二次电池的电池包、电池模块和用电装置。

10 背景技术

近年来，随着锂离子电池的应用范围越来越广泛，锂离子电池广泛应用于水力、火力、风力和太阳能电站等储能电源系统，以及电动工具、电动自行车、电动摩托车、电动汽车、军事装备、航空航天等多个领域。由于锂离子电池取得了极大的发展，因此对其能量密度的提升和成本的降低提出了更高的要求。

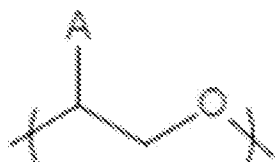
目前，提升锂离子电池能量密度的其中一种有效方式是提高正极极片的涂布重量。然而，提高正极极片的涂布重量，会导致极片制造时存在严重的风险。由于正极浆料特性和极片特性直接影响电芯的制作，因此提高正极极片的涂布重量也会导致电芯难以制成。

20 因此，正极极片仍有待改进。

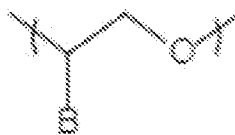
发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于，提供一种包含特定聚醚磷酸酯的正极浆料以及使用所述正极浆料制备的正极极片或包括所述正极浆料的正极极片。

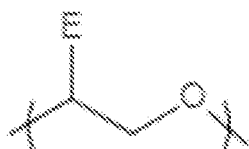
因此，本申请的第一方面提供了一种正极浆料，其包括正极活性物质和聚醚磷酸酯，其中，所述聚醚磷酸酯至少包括如下结构单元：



(I)



(II)



(III)

，以及结构单元 (IV) 磷酸酯基团，

其中，

A 为氢、卤素或卤代烷基，所述卤素可选为氟、氯或溴，所述 A 可
5 选为氢或氟甲基；

B 为羟基、R、OR、或 ROR'，其中 R、R' 各地独立地为含 1~8 个碳
的直链或支链烷基；可选地，B 为甲基、乙基或乙氧基甲基；

E 为苯基、烷基取代的苯基、醚代的苯基或卤代苯基，所述 E 可选
为苯基或氟苯基。

10 在本申请的任意实施方案中，在向正极浆料中添加所述聚醚磷酸酯
后，所得到的锂离子电池的能量密度明显提升。另外，由于正极极片的
改进，可节省电芯的用量，从而降低了电芯的物料总成本。

在一些实施方式中，所述聚醚磷酸酯的数均分子量范围为
10,000~80,000，可选范围为 10,000~60,000，更可选范围为 30,000~50,000。

15 分子量过小时，正极浆料稳定性较差，容易发生物理凝胶的现象，
并且会使正极膜片电阻劣化，对电池性能也产生不良影响。分子量过大，
则不利于聚醚磷酸酯在正极浆料中的分散。因此，所述聚醚磷酸酯的数
均分子量须控制上上述范围内。

20 基于结构单元 (I) ~ 结构单元 (IV) 的总摩尔量计，结构单元 (I)
的摩尔占比为 0-75 摩尔%，结构单元 (II) 的摩尔占比为 0-65 摩尔%，
结构单元 (III) 的摩尔占比为 5-65 摩尔%，结构单元 (IV) 的摩尔占比

为 4-15 摩尔%，其中结构单元 (I) 和结构单元 (II) 的摩尔占比不同时为零。

上述结构单元 (I) - (IV) 的摩尔占比能够确保所得到的聚醚磷酸酯与正极活性物质、集流体等之间形成足够的氢键和合适量的共价键，
5 进而保证正极极片制备过程中的稳定性并且确保正极极片的柔韧性和各种正极物质的分散性，从而改善电池的能量密度。

在一些实施方式中，所述聚醚磷酸酯与所述正极活性物质的重量比为 0.0005~0.030，可选范围为 0.001~0.02，更可选范围为 0.001~0.01，最
10 可选范围为 0.001~0.007。

当该比值过小时，正极极片在高涂布重量时发生开裂，当该比值过大时，会对电池性能产生不利影响。

在一些实施方式中，所述正极活性物质选自磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、
15 锰酸锂、钴酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、镍酸锂或它们的混合物中的至少一种。

当正极活性物质为磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、锰酸锂、钴酸锂、镍钴
20 锰酸锂、镍钴铝酸锂、镍酸锂或它们的混合物中的至少一种时，添加所述聚醚磷酸酯能够更好的实现改善极片柔韧性、提高极片最大涂布重量等效果。

在一些实施方式中，所述正极浆料的凝胶态因子 G 范围为 0~1，可
25 选范围为 0~0.3，

其中 $G=(m1-m2)/m1$ ， $G = 0\sim 0.3$ 时，判定浆料不凝胶， $G > 0.3$ 时，判定为凝胶；

$m1$ 为采用 100 目滤网将 2 kg 初始正极浆料过滤 10 分钟后得到的正极浆料的质量，

25 $m2$ 为采用 100 目滤网将 2 kg 的放置 48 小时的正极浆料过滤 10 分钟后得到的正极浆料的质量，其中，

测定 $m1$ 时使用的所述正极浆料和测定 $m2$ 时使用的所述正极浆料为同一批正极浆料。

正极浆料静置 48h 后过滤得到的正极浆料的质量与初始得到的质量越相近，G 值越小，表明浆料越不容易凝胶性，浆料状态越好。本申请所述正极浆料的凝胶性能非常好。

本申请的第二方面提供一种正极极片，其包括

5 正极集流体；以及

位于所述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所述的正极浆料。如上所述，通过添加所述聚醚磷酸酯，本申请允许正极极片上最大涂布重量提高。这也表现在正极膜层的最大重量的增加。在一些实施方式中，所述正极膜层在单位面积极片上的质量的范围为 13-43 mg/cm²，可选范围为 22-31 mg/cm²，更可选范围为 22-29 mg/cm²，所述质量为极片单个表面上的正极膜层的质量。如果正极极片上两个表面上均有正极膜层，则正极膜层在单位面积极片上的质量范围为上述范围的 2 倍，即，范围为 26~86 mg/cm²，可选范围为 44~62 mg/cm²，更可选范围为 44~58 mg/cm²，所述质量为极片两个表面上的正极膜层的质量。

当单位面积极片上的正极膜层的重量过小时，极片均一性差；当单位面积极片上的正极膜层的重量过大时，极片涂布过程严重开裂，无法继续生产。本申请将单位面积极片上的正极膜层的重量限于上述范围内，确保在该范围内能够实现最好的效果。

20 本申请所述的正极极片具有非常好的柔韧性，并且涂布重量得到了显著改善。将所述正极极片应用于二次电池中，例如，在制备时直接加入到正极浆料中，可显著提高电池的能量密度。

在一些实施方式中，所述正极膜层包括两个亚层，所述亚层平行于所述正极集流体且互相叠置，其中与所述正极集流体最接近的亚层中的聚醚磷酸酯的重量含量相对于与所述正极集流体距离最远的亚层中的聚醚磷酸酯的重量含量之比的范围为 0~60，可选范围为 0.1~30。

当涂布重量在 23 mg/cm² 以上时，与单次厚涂布相比，两次涂布可降低柔性添加剂的物料成本，同时本申请所述的聚醚磷酸酯可以更好地发挥作用而不影响电性能。

在一些实施方式中，通过本申请所述卷针测量所述正极极片的柔韧性时，

在卷针直径 $R \leq 3.0 \text{ mm}$ 时，所述正极极片不产生裂纹，或者，

在卷针直径 $R = 3.0 \text{ mm}$ 时，所述正极极片产生裂纹，但在卷针直径

5 $R = 4.0 \text{ mm}$ 时无裂纹。

添加了本申请所述的聚醚磷酸酯后，可降低冷压压力，从而减少裂纹，减少断带风险，进而改善了极片的柔韧性。

在一些实施方式中，所述正极极片的浸润率提升率 I 范围为 2~20%，
可选范围为 6~15%，

10 其中 $I = (I_2 - I_1) / I_1 \times 100\%$ ，

I_2 为所述正极极片在电解液中的浸润率，

I_1 为不包括所述聚醚磷酸酯的正极极片在电解液中的浸润率，

其中测定 I_1 时使用的正极极片和测定 I_2 时使用的所述正极极片相同，
不同之处仅在于测定 I_1 时使用的正极极片中不包括所述聚醚磷酸酯，而
15 测定 I_2 时使用的所述正极极片中含有所述聚醚磷酸酯。

极片的浸润性好，可以实现对电解液良好的浸润和保液性，从而实现电芯极片的有效浸润，避免极片浸润不充分，提升电芯注液效率及循环过程中极片的浸润性，从而有效提高电池产品性能。本申请所述正极极片在电解液中的浸润性能非常好。

20 本申请的第三方面提供一种二次电池，其中，包括本申请第一方面所述的负极极片。

本申请的第四方面提供一种电池模块，其包括本申请第二方面所述的二次电池。

25 本申请的第五方面提供一种电池包，其包括本申请第三方面所述的电池模块。

本申请的第六方面提供一种用电装置，其包括本申请第三方面所述的二次电池、本申请第四方面所述的电池模块或本申请第五方面所述的电池包中的至少一种。

附图说明

图 1 为本申请正极极片中聚醚磷酸酯与正极极片中其他物质之间相互作用的原理示意图，其中聚醚磷酸酯为本申请所述的聚醚磷酸酯。

图 2 为现有技术中出现的正极极片在涂布过程中由于毛细管张力引起的涂布开裂的过程的示意图，其中活性物质为正极活性物质，且作用力为涂布过程中的作用力，其中不使用本申请所述的聚醚磷酸酯。

图 3 为本申请所述的正极极片在涂布过程中无开裂的示意图，其中活性物质为正极活性物质，作用力为涂布过程中的作用力，并且其中使用了本申请所述的聚醚磷酸酯。

图 4 为在使用本申请的聚醚磷酸酯后正极极片中单位面积最大涂布重量增加的示意图，其中正极材料表示正极活性物质材料，SP 表示正极极片中使用的导电剂，PVDF 表示正极极片中使用的粘结剂；其中 X 表示不包含聚醚磷酸酯的正极浆料的最大涂布厚度，Y 表示在同样条件下包含聚醚磷酸酯的正极浆料的最大涂布厚度，很明显，Y 大于 X。

图 5 为本申请正极极片的柔韧性测试中使用的卷针的示意图。

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负极极片及其制造方法、正极极片、二次电池、电池模块、电池包和电学装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1

和 2, 和如果列出了最大范围值 3, 4 和 5, 则下面的范围可全部预料到:
1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-6。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,
5 “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。

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

如果没有特别的说明, 本申请的所有步骤可以顺序进行, 也可以随机进行, 可选是顺序进行的。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)
15 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
20 含没有列出的其他组分, 也可以仅包括或包含列出的组分。

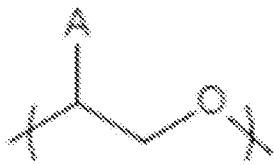
如果没有特别的说明, 在本申请中, 术语“或”是包括性的。举例来说, 短语“A 或 B”表示“A, B, 或 A 和 B 两者”。更具体地, 以下任一条件均满足条件“A 或 B”: A 为真 (或存在) 并且 B 为假 (或不存在); A 为假 (或不存在) 而 B 为真 (或存在); 或 A 和 B 都为真 (或存在)。

25 发明构思

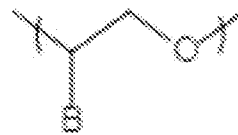
对锂离子电池而言, 提升能量密度是趋势所向, 而提升能量密度的其中一种方式是提高正极极片的涂布重量。然而, 本申请发明人发现, 如图 2 所示, 在常规的正极浆料的涂布过程中, 在溶剂蒸发过程中或溶剂蒸发之后, 由于毛细管张力的作用, 正极极片会开裂, 并且所述开裂

会进一步传播，造成大面积开裂。此外，在此过程中还伴有极片边缘卷曲的现象。另外，由于正极极片硬脆，在冷压过程中会断带，卷绕过程中内圈会发生严重断裂。基于此，本申请发明人设计合成了一种柔性高分子材料聚醚磷酸酯，通过添加该柔性材料来提高涂布重量，改善涂布质量，并消除冷压和卷绕过程中带来的风险问题，同时降低了制造电池使用的物料的总成本。

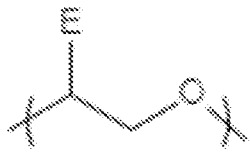
因此，本申请的第一方面提供了一种正极浆料，其包括正极活性物质和聚醚磷酸酯，所述聚醚磷酸酯至少包括如下结构单元：



(I)



(II)



(III)

，以及结构单元 (IV) 磷酸酯基团，

其中，

A 为氢、卤素或卤代烷基，所述卤素可选为氟、氯或溴，所述 A 可选为氢或氟甲基；

15 B 为羟基、R、OR、或 ROR'，其中 R、R' 各地独立地为含 1~8 个碳的直链或支链烷基；可选地，B 为甲基、乙基或乙氧基甲基；

E 为苯基、烷基取代的苯基、醚代的苯基或卤代苯基，所述 E 可选为苯基或氟苯基。

在本申请所述的聚醚磷酸酯中，结构单元 (IV) 作为端基存在。

20 可选地，在一些实施方式中，所述聚醚磷酸酯由以下组分聚合而成：

(a) 未被取代或被卤素或卤代 C₁₋₈ 烷基取代的环氧乙烷；

(b) 被羟基、羟烷基、R、OR、或ROR'取代的环氧乙烷，其中R、R'各自独立地为C₁₋₈烷基，其中羟烷基中的烷基为C₁₋₈烷基；

(c) 被卤代苯基、卤代烷基苯基或苯基取代的环氧乙烷；

(d) 磷化剂，其为五氧化二磷；

5 其中，基于组分(a) - (d)的总的摩尔量计，组分(a)的摩尔占比为0-75摩尔%；组分(b)的摩尔占比为0-65摩尔%；组分(c)的摩尔占比为5-65摩尔%；组分(d)的摩尔占比为4-15摩尔%，

其中组分(a)和(b)不同时为零。

10 在一些实施方式中，可选地，组分(a)选自环氧乙烷、环氧氟丙烷、环氧氯丙烷、环氧溴丙烷。

在一些实施方式中，可选地，组分(b)选自环氧丙烷、乙基缩水甘油基醚、异丙基缩水甘油基醚、丁基缩水甘油基醚、异丙基缩水甘油基醚、环氧丁烷、1,2-环氧丁烷、1,2-环氧戊烷、1,2-环氧庚烷、1,2-环氧辛烷、1,2-环氧癸烷、1,2-环氧-3-甲基丁烷、缩水甘油。

15 在一些实施方式中，可选地，组分(c)选自氧化苯乙烯、苯基。

本申请中，C₁₋₈烷基为含1-8个碳的直链或支链烷基，所述含1-8个碳的直链或支链烷基可选自，例如，甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、异丙基、异丁基、叔丁基、异戊基、叔戊基、新戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、2-甲基己基、3-甲基己基、2,2-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、2,3-二甲基戊基、2,4-二甲基戊基、3-乙基戊基、2,2,3-三甲基丁基、2-甲基庚基、3-甲基庚基、4-甲基庚基、2,2-二甲基己烷、3,3-二甲基己烷、2,3-二甲基己烷、2,4-二甲基己烷、2,5-二甲基己烷、3,4-二甲基己烷、3-乙基己烷、2,2,3-三甲基戊烷、2,2,4-三甲基戊烷、2,3,3-三甲基戊烷、2,3,4-三甲基戊烷、2-甲基-3-乙基戊烷、3-甲基-3-乙基戊烷、2,2,3,3-四甲基丁烷。

25

本申请中，C₁₋₈烯基为含1-8个碳的直链或支链烯基，其可包括，但不限于，乙烯基、丙烯基、烯丙基、1-甲基丙-2-烯-1-基、2-甲基丙-2-烯-1-基、丁-2-烯-1-基、丁-3-烯-1-基、1-甲基丁-3-烯-1-基和1-甲基丁-2-烯-1-基等。

本申请中，烷基取代基可为含 1-8 个碳的直链或支链烷基，其可选地选自甲基、乙基、丙基、异丙基、正丁基、异丁基、叔丁基。可选地，所述烷基取代之为单取代或二取代。在一些实施方式中，烷基取代的苯基可以选自，例如，3,4-二甲基苯基、2-甲基苯基、3,5-二甲基苯基、4-(2-
5 甲基丙基)苯基。

本申请中，卤代烷基中的烷基可选为含 1-8 个碳的直链或支链烷基，例如，所述卤代烷基中的烷基可选地选自甲基、乙基、丙基、丁基、戊基、己基、庚基、辛基、异丙基、异丁基、叔丁基、异戊基、叔戊基、新戊基、2-甲基戊基、3-甲基戊基、2,2-二甲基丁基、2,3-二甲基丁基、
10 2-甲基己基、3-甲基己基、2,2-二甲基戊基、3,3-二甲基戊基、2,3-二甲基戊基、2,4-二甲基戊基、3-乙基戊基、2,2,3-三甲基丁基、2-甲基庚基、3-甲基庚基、4-甲基庚基、2,2-二甲基己烷、3,3-二甲基己烷、2,3-二甲基己烷、2,4-二甲基己烷、2,5-二甲基己烷、3,4-二甲基己烷、3-乙基己烷、2,2,3-三甲基戊烷、2,2,4-三甲基戊烷、2,3,3-三甲基戊烷、2,3,4-三甲基戊烷、
15 2-甲基-3-乙基戊烷、3-甲基-3-乙基戊烷、2,2,3,3-四甲基丁烷。所述卤代烷基中的卤素选自氟、氯、溴、碘。

本申请中，醚基取代基可为含 1-8 个碳的直链或支链烷氧基，可选地选自甲氧基、乙氧基、丙氧基或丁氧基。在一些实施方式中，醚代的苯基可选自，例如，4-甲氧基苯基、3-甲氧基苯基等。

20 本申请中，卤代烷基苯基指被卤代烷基取代的苯基，其中卤代烷基指被卤素取代的烷基，其中烷基为 C₁₋₈ 烷基。

本申请中，卤代苯基代表被卤素取代的苯基。本申请中，卤素可选自氟、氯、溴、碘。在一些实施方式中，卤代的苯基可选自，例如，4-氟苯基、2-氟苯基、2,6-二氟苯基、4-(三氟甲基)苯基、4-氯苯基、3-氯苯基、
25 4-溴苯基、3-溴苯基或 2-溴苯基。

本申请所述的聚醚磷酸酯的结构式 (1) 中结构单元 (I) (或组分 (a) 形成的结构单元) 可以提高聚合物与正极颗粒表面、导电碳、铝箔之间形成氢键的能力；结构单元 (II) (或组分 (b) 形成的结构单元) 可以延长分子的支链，保证所述聚醚磷酸酯与正极颗粒表面、导电碳、

铝箔表面形成共价键，保证正极颗粒在涂布过程中不迁移；结构单元(III)（或组分(c)形成的结构单元）能够提高所述聚醚磷酸酯的刚性，使其具备一定的强度和硬度，从而提高聚醚磷酸酯的抗氧化性和耐电解液性，同时苯环与正极颗粒表面形成相互作用，保证聚醚磷酸酯的分散性。磷酸酯端基起锚定作用，可作为润湿分散剂将正极活性组分颗粒均匀稳定分散于 NMP 介质中。

如图 1 所示，本申请的聚醚磷酸酯为长长的柔性链，其既可通过结构单元(I)（或组分(a)形成的结构单元）与正极活性物质、正极集流体之间形成氢键，也可通过结构单元(II)（或组分(b)形成的结构单元）与正极活性物质、正极集流体之间形成共价键，此外还可通过结构单元(III)（或组分(c)形成的结构单元）中的苯环与正极活性物质颗粒表面相互作用。另外，本申请的聚醚磷酸酯之间也可以形成共价键。因此，通过向正极浆料中加入柔性添加剂，即，本申请所述的聚醚磷酸酯，能够提高正极浆料的稳定性，提高正极极片的柔韧性，并且保证正极极片中各物质的分散性，从而能够提高正极极片的涂布重量。如图 3 所示，在添加了所述聚醚磷酸酯后，本申请的正极浆料在整个涂布过程中都没有开裂。如图 4 所示，在添加了本申请的聚醚磷酸酯后，正极极片中的最大涂布厚度（重量）明显提高。

本申请所述的聚醚磷酸酯可根据本领域常规技术手段获得，也可使用以下步骤制备：

步骤 1：使环氧烷烃单体在碱性条件下生成聚醚，其中，可选地，使用的溶剂为二甲基亚砷、丙酮、乙醚中的一种或多种；可选地，在制备中可能添加的碱性物质为，例如，NaOH、KOH、二环己基碳二亚胺；可选地，该反应的反应温度范围为 80~160℃，反应时间范围为 3-7h；可选地，反应过程中搅拌速度范围为 1000-2000 转/分钟；可选地，反应结束后，进行减压蒸馏纯化步骤。

步骤 2：使步骤(1)中的聚醚与磷化剂反应生成聚醚磷酸酯，其中，可选地，反应在反应釜中进行；可选地，该反应的范围温度范围为 60~130℃；可选地，反应时间范围为 2~15h；可选地，在反应过程中进

行搅拌，搅拌时间范围可选为 1~10h，搅拌速度范围可选为 1000-2000r/min；可选地，反应结束后，进行减压蒸馏纯化步骤。

在一些实施方案中，本申请所述的正极浆料在 20~60℃下的 pH 范围为约 6~9。pH 值根据本领域常规手段测试。

5 在本申请的任意实施方案中，在向正极浆料中添加所述聚醚磷酸酯后，所得到的锂离子电池的能量密度明显提升。另外，由于正极极片的改进，可节省电芯的用量，从而降低了电芯的物料总成本。

在一些实施方式中，所述聚醚磷酸酯的数均分子量范围为 10,000~80,000，可选范围为 10,000~60,000，更可选范围为 30,000~50,000。

10 分子量大小对正极极片的加工性能有影响。在分子量较小的情况下，正极极片的柔韧性改善不明显，依然会有在涂布中开裂的现象，并且可能出现冷压断带和卷绕断裂的问题。分子量过小时，正极浆料稳定性较差，容易发生物理凝胶的现象，并且会使正极膜片电阻劣化，对电池性能也产生不良影响。分子量过大，则不利于聚醚磷酸酯在正极浆料中的分散。因此，所述聚醚磷酸酯的数均分子量须控制上上述范围内。

15 在一些实施方式中，在本申请所述聚醚磷酸酯中，基于结构单元(I)~结构单元(IV)的总摩尔量计，结构单元(I)的摩尔占比为 0-75 摩尔%，结构单元(II)的摩尔占比为 0-65 摩尔%，结构单元(III)的摩尔占比为 5-65 摩尔%，结构单元(IV)的摩尔占比为 4-15 摩尔%，其中结构单元(I)和结构单元(II)的摩尔占比不同时为零。

20 可选地，基于结构单元(I)~结构单元(IV)的总摩尔量计，结构单元(I)的摩尔占比(或基于组分(a)~(d)的总摩尔量计，组分(a)的摩尔占比)可为约 0 摩尔%、约 5 摩尔%、约 10 摩尔%、约 14 摩尔%、约 15 摩尔%、约 17 摩尔%、约 20 摩尔%、约 25 摩尔%、约 26 摩尔%、
25 约 27 摩尔%、约 28 摩尔%、约 29 摩尔%、约 30 摩尔%、约 31 摩尔%、约 32 摩尔%、约 33 摩尔%、约 35 摩尔%、约 40 摩尔%、约 42 摩尔%、约 45 摩尔%、约 50 摩尔%、约 55 摩尔%、约 60 摩尔%、约 62 摩尔%、约 65 摩尔%、约 68 摩尔%、约 70 摩尔%、约 72 摩尔%或约 75 摩尔%。或者，结构单元(I)的摩尔占比在上述任意值组成的任意范围内。

可选地，基于结构单元 (I) ~ 结构单元 (IV) 的总摩尔量计，结构单元 (II) 的摩尔占比 (或基于组分 (a) ~ (d) 的总摩尔量计，组分 (b) 的摩尔占比) 可为约 0 摩尔%、约 5 摩尔%、约 10 摩尔%、约 14 摩尔%、约 15 摩尔%、约 17 摩尔%、约 20 摩尔%、约 22 摩尔%、约 25 摩尔%、约 30 摩尔%、约 31 摩尔%、约 35 摩尔%、约 40 摩尔%、约 42 摩尔%、约 43 摩尔%、约 45 摩尔%、约 50 摩尔%、约 52 摩尔%、约 53 摩尔%、约 54 摩尔%、约 55 摩尔%、约 56 摩尔%、约 58 摩尔%、约 60 摩尔%、约 63 摩尔%、约 65 摩尔%。或者，结构单元 (II) 的摩尔占比在上述任意值组成的任意范围内。

10 可选地，基于结构单元 (I) ~ 结构单元 (IV) 的总摩尔量计，结构单元 (III) 的摩尔占比 (或基于组分 (a) ~ (d) 的总摩尔量计，组分 (c) 的摩尔占比) 为约 5 摩尔%、约 6 摩尔%、约 7 摩尔%、约 9 摩尔%、约 10 摩尔%、约 11 摩尔%、约 15 摩尔%、约 20 摩尔%、约 23 摩尔%、约 24 摩尔%、约 25 摩尔%、约 26 摩尔%、约 30 摩尔%、约 31 摩尔%、约 33 摩尔%、约 35 摩尔%、约 40 摩尔%、约 45 摩尔%、约 50 摩尔%、约 55 摩尔%、约 59 摩尔%、约 60 摩尔%、约 61 摩尔%或约 65 摩尔%。或者，结构单元 (III) 的摩尔占比在上述任意值组成的任意范围内。

20 可选地，基于结构单元 (I) ~ 结构单元 (IV) 的总摩尔量计，结构单元 (IV) 的摩尔占比 (或基于组分 (a) ~ (d) 的总摩尔量计，组分 (d) 的摩尔占比) 为约 4 摩尔%、约 5 摩尔%、约 6 摩尔%、约 7 摩尔%、约 8 摩尔%、约 9 摩尔%、约 10 摩尔%、约 11 摩尔%、约 12 摩尔%、约 13 摩尔%、约 14 摩尔%或约 15 摩尔%。或者，结构单元 (IV) 的摩尔占比在上述任意值组成的任意范围内。

本申请中，“约”某个数值表示一个范围，即该数值的 $\pm 3\%$ 的范围。

25 上述结构单元 (I) - (IV) (或组分 (a) - (d)) 的摩尔占比能够确保所得到的聚醚磷酸酯与正极活性物质、集流体等之间形成足够的氢键和合适量的共价键，进而保证正极极片制备过程中的稳定性并且确保正极极片的柔韧性和各种正极物质的分散性，从而改善电池的能量密度。

在一些实施方式中，所述聚醚磷酸酯与所述正极活性物质的重量比为 0.0005~0.030，可选范围为 0.001~0.02，更可选范围为 0.001~0.01，最可选范围为 0.001~0.007。

所述聚醚磷酸酯与所述正极活性物质的重量比为 0.0005~0.030。当该比值过小时，正极极片在高涂布重量时发生开裂，当该比值过大时，会对电池性能产生不利影响。

在一些实施方式中，所述正极活性物质选自磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、锰酸锂、钴酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、镍酸锂或它们的混合物中的至少一种。

理论上，对于二次电池的正极，本申请可采用本领域公知的用于电池的任何正极活性材料。作为示例，正极活性材料可包括以下材料中的至少一种：橄榄石结构的含锂磷酸盐、锂过渡金属氧化物及其各自的改性化合物。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作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、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。

然而，本申请发明人发现，当正极活性物质为磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、锰酸锂、钴酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、镍酸锂或它们的混合

物中的至少一种时，添加所述聚醚磷酸酯能够更好的实现改善极片柔韧性、提高极片最大涂布重量等效果。

在一些实施方式中，所述正极浆料的凝胶态因子 G 范围为 $0\sim 1$ ，可选范围为 $0\sim 0.3$ ，

5 其中 $G=(m1-m2)/m1$ ， $G =0\sim 0.3$ 时，判定浆料不凝胶， $G>0.3$ 时，判定为凝胶；

$m1$ 为采用 100 目滤网将 2 kg 初始正极浆料过滤 10 分钟后得到的正极浆料的质量，

10 $m2$ 为采用 100 目滤网将 2 kg 的放置 48 小时的正极浆料过滤 10 分钟后得到的正极浆料的质量，其中，

测定 $m1$ 时使用的所述正极浆料和测定 $m2$ 时使用的所述正极浆料为同一批正极浆料。

15 正极浆料静置 48h 后过滤得到的正极浆料的质量与初始得到的质量越相近， G 值越小，表明浆料越不容易凝胶性，浆料状态越好。本申请所述正极浆料的凝胶性能非常好。

本申请的第二方面提供一种正极极片，其包括

正极集流体；以及

20 位于所述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所述的正极浆料。如上所述，通过添加所述聚醚磷酸酯，本申请允许正极极片上最大涂布重量提高。这也表现在正极膜层的最大重量的增加。在一些实施方式中，所述正极膜层在单位面积极片上的质量的范围为 $13\sim 43\text{ mg/cm}^2$ ，可选范围为 $22\sim 31\text{ mg/cm}^2$ ，更可选范围为 $22\sim 29\text{ mg/cm}^2$ ，所述质量为极片单个表面上的正极膜层的质量。如果正极极片上两个表面上均有正极膜层，则正极膜层在单位面积极片上的质量范围
25 为上述范围的 2 倍，即，范围为 $26\sim 86\text{ mg/cm}^2$ ，可选范围为 $44\sim 62\text{ mg/cm}^2$ ，更可选范围为 $44\sim 58\text{ mg/cm}^2$ ，所述质量为极片两个表面上的正极膜层的质量。

在一些实施方式中，在添加本申请所述的聚醚磷酸酯之后，正极极片上单位面积的涂布重量最大可达 $41\text{mg}/\text{cm}^2$ ，可选地，正极极片上单位面积的涂布重量最大可在 $23\text{-}41\text{ mg}/\text{cm}^2$ 范围内。

当单位面积极片上的正极膜层的重量过小时，极片均一性差；当单位面积极片上的正极膜层的重量过大时，极片涂布过程严重开裂，无法继续生产。本申请将单位面积极片上的正极膜层的重量限于上述范围内，确保在该范围内能够实现最好的效果。

所述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。

10 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。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 15 高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

在所述正极极片中，正极活性物质在正极膜层中的质量含量为 90-97%，基于正极膜层计。该含量可以使用 EDS 进行测量。该质量含量过小时，所制备的电池能量密度低，无法满足电池容量需求；该质量含量 20 过大时，粘结剂和导电剂不足，导致电池性能差。

在所述正极极片中，在正极膜层中的粘结剂质量含量为 2~5%，基于正极膜层的总质量计。作为示例，所述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 25 含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。现有的常规正极极片中使用特定结晶度或类似结晶度的粘结剂，经涂布、烘干成膜后较脆，在应力作用下，极片容易开裂，而本申请正极极片中使用同样具有这种结晶度的粘结剂，极片不开裂。

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，所述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。

5 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，例如正极活性物质、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。

10 本申请所述的正极极片具有非常好的柔韧性，并且涂布重量得到了显著提升。将所述正极极片应用于二次电池中，例如，在制备时直接加入到正极浆料中，可显著提高电池的能量密度。

15 在一些实施方式中，所述正极膜层包括两个亚层，所述亚层平行于所述正极集流体且互相叠置，其中与所述正极集流体最接近的亚层（即，离集流体近的亚层）中的聚醚磷酸酯的重量含量相对于与所述正极集流体距离最远的亚层（即，离集流体远的亚层）中的聚醚磷酸酯的重量含量之比的范围为 0~60，可选范围为 0.1~30。

20 在一些实施方式中，与所述正极集流体最接近的亚层中的聚醚磷酸酯的重量含量相对于与所述正极集流体距离最远的亚层中的聚醚磷酸酯的重量含量之比可为约 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、约 10、约 11、约 12、约 13、约 14、约 15、约 16、约 17、约 18、约 19、约 20、约 21、约 22、约 23、约 24、约 25、约 26、约 27、约 28、约 29、约 30、约 31、约 32、约 33、约 34、约 35、约 36、约 37、约 38、约 39、约 40、约 41、约 42、约 43、约 44、约 45、约 46、约 47、约 48、约 49、约 50、约 51、约 52、约 53、约 54、约 55、约 56、约 57、约 58、约 59 或约 60。或者，与所述正极集流体最接近的亚层中的聚醚磷酸酯的重量含量相对于与所述正极集流体距离最远的亚层中的聚醚磷酸酯的重量含量之比在上述任意值组成的任意范围内。

25

在一些可选实施方式中，离集流体近的亚层中，所述聚醚磷酸酯与所述正极活性物质的重量比为 0~0.043；在离集流体远的亚层中，所述聚醚磷酸酯与所述正极活性物质的重量比为 0.0006~0.004。

5 当涂布重量在 23 mg/cm² 以上时，与单次厚涂布相比，多次涂布可降低柔性添加剂的物料成本，同时本申请所述的聚醚磷酸酯可以更好地发挥作用而不影响电性能。

可选地，在制备具有两个亚层的正极膜层时，首先制备两种包含不同量的聚醚磷酸酯的正极浆料，然后将一种浆料涂覆在集流体上，烘干，再涂覆另一层浆料，再烘干。

10 在一些实施方式中，通过卷针测量所述正极极片的柔韧性时，在卷针直径 $R \leq 3.0$ mm 时，所述正极极片不产生裂纹，或者，在卷针直径 $R = 3.0$ mm 时，所述正极极片产生裂纹，但在卷针直径 $R = 4.0$ mm 时无裂纹。

15 在任意实施方式中，在根据本申请所述的正极极片中，通过卷针测量所述正极极片的柔韧性时，制备长宽 50mm×长度为 100mm 的极片样品，在特制的卷针上进行卷绕，用目测和显微镜结合的方式，观察极片裂纹情况。根据以下方法判断柔韧性等级：

卷针的直径为 R，

$R \leq 3.0$ mm 时极片不产生裂纹，为柔韧性一级；

20 $R = 3.0$ mm 有裂纹， $R = 4.0$ mm 无裂纹，为柔韧性二级

$R = 4.0$ mm 有裂纹， $R = 5.0$ mm 有裂纹，为柔韧性三级；

$R = 5.0$ mm 无裂纹， $R = 6.0$ mm 有裂纹，为柔韧性四级；

$R = 6.0$ mm 无裂纹， $R = 7.0$ mm 有裂纹，为柔韧性五级。

卷针的制备方法如下：

25 将常规直径分别为 3.0mm、4.0 mm、5.0 mm、6.0 mm、7.0 mm 的 304 不锈钢棒截取 60 mm，焊接于 150mm×300 mm 的钢板上进行固定即得所述卷针。

使用的卷针直径越小而极片又不开裂，表明极片的柔韧性越好，反之，使用的卷针直径越大而极片又裂纹，表明极片的柔韧性越差。

在冷压过程中，已形成的氢键被破坏，柔性主链伸展。但添加了本申请所述的聚醚磷酸酯后，可降低冷压压力，从而减少裂纹，减少断带风险。

在一些实施方式中，所述正极极片的浸润率提升率I范围为2~20%，

5 可选范围为6~15%，

其中 $I = (I_2 - I_1) / I_1 \times 100\%$ ，

I₂ 为所述正极极片在电解液中的浸润率，

I₁ 为不包括所述聚醚磷酸酯的正极极片在电解液中的浸润率，

其中测定I₁时使用的正极极片和测定I₂时使用的所述正极极片相同，
10 不同之处仅在于测定I₁时使用的正极极片中不包括所述聚醚磷酸酯，而测定I₂时使用的所述正极极片中含有所述聚醚磷酸酯。

极片的浸润性好，可以实现对电解液良好的浸润和保液性，从而实现电芯极片的有效浸润，避免极片浸润不充分，提升电芯注液效率及循环过程中极片的浸润性，从而有效提高电池产品性能。本申请所述正极
15 极片在电解液中的浸润性能非常好。

本申请的第三方面提供一种二次电池，其中，包括根据本申请第二方面所述的正极极片，或者，使用根据本申请第一方面所述的正极浆料制备。本申请所述的二次电池的能量密度得到了明显提升。此外，在制备所述电池时，物料总成本降低。

20 下面对本申请的二次电池、电池模块、电池包和用电装置进行说明。

二次电池

通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、电解质和隔离膜。在电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和
25 脱出。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。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，同时可以使离子通过。

[正极极片]

采用本申请第二方面所述的正极极片或使用根据本申请第一方面所述的正极浆料制备。

[负极极片]

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

5 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 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。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 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、磷基材料、锡基材料和钛酸锂等。所述磷基材料可选自单质磷、磷氧化物、磷碳复合物、磷氮复合物以及磷合金中的至少一种。所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

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

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

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

5 [电解质]

电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有具体的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可以选自固态电解质及液态电解质（即电解液）中的至少一种。

10 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。

在一些实施方式中，电解质盐可选自六氟磷酸锂（ LiPF_6 ）、四氟硼酸锂（ LiBF_4 ）、高氯酸锂（ LiClO_4 ）、六氟砷酸锂（ LiAsF_6 ）、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（ LiPO_2F_2 ）、二氟二草酸磷酸锂（ LiDFOP ）及四氟草酸磷酸锂（ LiTFOP ）中的一种或几种。

20 在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯（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）中的一种或几种。

25 在一些实施方式中，电解液中还可选地包括添加剂。例如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、改善电池低温性能的添加剂等。

[隔离膜]

在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间起到隔离的作用。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 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。

[外包装]

- 10 在一些实施方式中，二次电池可以包括外包装，用于封装正极极片、负极极片和电解质。作为一个示例，正极极片、负极极片和隔离膜可经叠片或卷绕形成叠片结构电芯或卷绕结构电芯，电芯封装在外包装内；电解质可采用电解液，电解液浸润于电芯中。二次电池中电芯的数量可以为一个或几个，可以根据需求来调节。

- 15 在一个实施方式中，本申请提供一种电极组件。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。所述外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

- 20 在一些实施方式中，二次电池的外包装可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，如可包括聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚丁二酸丁二醇酯（PBS）等中的一种或几种。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。

二次电池的制备方法

在一个实施方式中，本申请提供一种二次电池的制备方法，其中，使用本申请所述的负极极片或根据本申请所述的方法制备的负极极片。

- 25 二次电池的制备还可以包括将本申请的负极极片、正极极片和电解质组装形成二次电池的步骤。在一些实施方式中，可将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序卷绕或叠片，使隔离膜处于正极极片与负极极片之间起到隔离的作用，得到电芯。将电芯置于外包装中，注入电解液并封口，得到二次电池。

在一些实施方式中，二次电池的制备还可以包括制备正极极片的步骤。作为示例，可以将正极活性物质、导电剂和粘结剂分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮，简称 NMP）中，形成均匀的正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，得到正极极片。

5 在一些实施方式中，二次电池的制备包括根据本申请所述的方法制备负极极片的步骤。

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。

10 在一些实施方式中，本申请提供一种用电装置、电池模块或电池包，其中，所述用电装置、电池模块或电池包包括如本申请所述的二次电池或根据本申请所述的方法制备的二次电池。

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。

15 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。

20 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）、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，但不限于此。作为另一个示例的
25 装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。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。

因此，本申请提供一种电池模块，其包括本申请所述的二次电池。

此外，本申请还提供一种电池包，其包括上述电池模块。

本申请进一步提供一种用电装置，其包括本申请所述的二次电池、上述电池模块或上述电池包中的至少一种。

实施例

5 下面通过实施例来详细说明本申请，该说明是非限制性的。

1. 聚醚磷酸酯的制备

步骤 1：使前驱体 1、前驱体 2、前驱体 3（具体种类和用量参见表 1）在碱性条件下生成聚醚，当聚醚的数均分子量达到 $2w$ （即 20000）时，停止反应；

10 步骤 2：使步骤（1）中制备的聚醚与磷化剂（五氧化二磷）（具体用量参见表 1）反应生成聚醚磷酸酯，反应完毕后，经过滤、透析，截取数均分子量为 $2w-3w$ （即 20000-30000）的聚醚磷酸酯。

2. 正极浆料的制备

15 将正极活性物质（磷酸铁锂）、导电剂（导电炭黑 Super P）、粘接剂 PVDF（具体用量参见表 2）混合 30 min。然后将所得到的混合物加入 NMP 中，并搅拌 180min 以使其均匀分散。最后加入步骤 1 制备的聚醚磷酸酯，再充分搅拌 60 min，使其形成均匀的正极浆料。

3. 正极极片的制备

20 将该正极浆料涂覆于正极集流体铝箔的表面上，极片经干燥、冷压后，得到正极极片。经一系列正极极片性能测试（主要是（1）测试极片涂布时是否开裂，（2）冷压后是否断裂，（3）进行本文所述的正极极片的柔韧性测试方法，柔韧性二级以下且涂布时不开裂、冷压后不断裂的最大涂布重量即为单位面积最大涂布重量），单位面积最大涂布重量为 41 mg/cm^2 。

25 4. 负极极片的制备

将负极活性物质（石墨）、导电剂（Super P）、粘接剂（SBR）、增稠剂（CMC）按 96.2:0.8:1.8:1.2 的质量比在适量的去离子水中充分搅拌混合，使其形成均匀的负极浆料。将此负极浆料涂覆于负极集流体铜箔的两个表面上，经干燥、冷压后，得到负极极片。

5. 电解液的制备

将碳酸亚乙酯（EC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）体积比 1:1:1 混合，然后将 LiPF_6 均匀溶解在上述溶液中得到电解液，其中 LiPF_6 的浓度为 1 mol/L。

5 6. 隔离膜

采用聚乙烯（PE）薄膜。

7. 二次电池的制备

将上述正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，经卷绕后得到电
极组件，将电极组件装入外包装中，加入上述电解液，经封装、静置、
化成、老化等工序后，得到实施例 1 的二次电池。所述外包装选择长×
10 宽×高为 148 mm×28.5 mm×97.5mm 的硬壳壳体。

实施例 2~19 和对比例 1

类似于实施例 1 进行，不同之处在于使用如表 1、表 2 所示的原料
和用量以及在制备中各自截取如表 5-6 中所示的聚醚磷酸酯的数均分子
15 量，其中对比例 1 中不使用聚醚磷酸酯。

实施例 21

步骤 1、4-7 的制备过程参照实施例 1，聚醚磷酸酯数均分子量的截
取范围如表 8 所示，步骤 2-3 的制备过程更改如下：

步骤 2：正极浆料的制备

20 将 3124.9 g 的正极活性物质(磷酸铁锂)、32.5 g 的导电剂(Super P)、
81.25 g 的粘结剂 PVDF 混合 30 min。然后将所得到的混合物加入 1750 g
的 NMP 溶剂中，并搅拌 180 min 以使其均匀分散。最后加入步骤 1 中制
备的 11.38 g 的聚醚磷酸酯，再充分搅拌 60 min，使其形成均匀的正极浆
料 1。

25 将 3134.6 g 的正极活性物质(磷酸铁锂)、32.5 g 的导电剂(Super P)、
81.25 g 的粘结剂 PVDF 混合 30 min。然后将所得到的混合物加入 1750 g
的 NMP 溶剂中，并搅拌 180 min 以使其均匀分散。最后加入 1.63 g 的步
骤 1 中制备的聚醚磷酸酯，再充分搅拌 60 min，使其形成均匀的正极浆
料 2。

步骤 3：正极极片的制备

将步骤 2 中的正极浆料 1 涂覆于正极集流体铝箔的表面上，经干燥后，再将正极浆料 2 涂覆于干燥后的浆料 1 的表面上，正极浆料 1 与正极浆料 2 的涂布厚度保持一致。经一系列正极极片性能测试（主要是测试极片涂布时是否开裂，冷压后是否断裂，参见本文所述的正极极片的柔韧性测试方法，柔韧性二级以下且涂布时不开裂、冷压后不断裂的最大涂布重量即为单位面积最大涂布重量），总的单位面积涂布重量为 41 mg/cm²。

实施例 20

10 与实施例 21 的差别在于正极浆料 1 中不含聚醚磷酸酯，其他制备过程与实施例 21 类似，具体方法参数参见表 1、表 3，截取的数均分子量范围如表 7 所示。

实施例 22~26

15 制备过程与实施例 21 类似，不同之处在于使用如表 1、表 3 所示的原料和用量以及截取如表 8 所示的数均分子量。

本申请中，所有实施例和对比例中的正极极片中的均将正极浆料涂覆于正极集流体的两个表面上，即，双面涂布。

表 1: 聚醚磷酸酯的制备中使用的原料及用量

制备例	前驱体 1	所用克数	前驱体 2	所用克数	前驱体 3	所用克数	磷化剂	所用克数
实施例 1	环氧乙烷	8800	环氧丙烷	11600	氧化苯乙烯	6000	无氧化二磷	4258.2
实施例 2	环氧氟丙烷	15200	乙基缩水甘油基醚	20400	±-(4-氟苯基)环氧乙烷	6900	无氧化二磷	4258.2
实施例 3	环氧乙烷	2200	环氧丙烷	2900	氧化苯乙烯	6000	无氧化二磷	1419.4
实施例 4	环氧乙烷	13200	环氧丙烷	23200	氧化苯乙烯	27600	无氧化二磷	9935.8
实施例 5	环氧乙烷	13200	环氧丙烷	29000	氧化苯乙烯	12000	无氧化二磷	8516.4
实施例 6	环氧乙烷	880	环氧丙烷	870	氧化苯乙烯	2400	无氧化二磷	709.7
实施例 7	环氧乙烷	8800	环氧丙烷	34800	氧化苯乙烯	36000	无氧化二磷	12774.6
实施例 8	环氧乙烷	12320	环氧丙烷	5800	氧化苯乙烯	4800	无氧化二磷	4258.2
实施例 9	环氧乙烷	4620	环氧丙烷	6090	氧化苯乙烯	12600	无氧化二磷	4258.2
实施例 10	环氧乙烷	1760	环氧丙烷	2320	氧化苯乙烯	20400	无氧化二磷	4258.2
实施例 11	环氧乙烷	0	环氧丙烷	12180	氧化苯乙烯	13200	无氧化二磷	4258.2
实施例 12	环氧乙烷	12320	环氧丙烷	0	氧化苯乙烯	12000	无氧化二磷	4258.2

实施例 13~26 中使用的前驱体 1-3 和磷化剂均与实施例 1 相同。

表 2: 正极浆料的制备中使用的物质及用量

制备例	正极活性材料	所用克数	聚醚磷酸酯所用克数
实施例 1	磷酸铁锂	3123.25	13.00
实施例 13	磷酸铁锂	3134.63	1.63
实施例 14	磷酸铁锂	3038.75	97.50
实施例 15	磷酸铁锂	3133.00	3.25
实施例 16	磷酸铁锂	3071.25	65.00
实施例 17	磷酸铁锂	3113.50	22.75
实施例 18	磷酸铁锂	3135.60	0.65
实施例 19	磷酸铁锂	2973.75	162.50

表 2 中，实施例 1 和 13~19 中，均使用了 1750g 的溶剂 NMP，32.5g 的导电碳 super P，81.25g 的粘结剂 PVDF。实施例 2-12 中用于制备正极浆料的各物质用量均与实施例 1 相同。

5 表 3：包括具有双层正极膜层的正极浆料的制备中每个亚层使用的物质及用量

制备例	集流体一个表面上正极膜层的层数	正极活性材料	所用克数	聚醚磷酸酯所用克数
实施例 1	单层	磷酸铁锂	3123.3	13.00
实施例 20	最接近的亚层	磷酸铁锂	3136.3	0.00
	最远的亚层	磷酸铁锂	3123.3	13.00
实施例 21	最接近的亚层	磷酸铁锂	3124.9	11.38
	最远的亚层	磷酸铁锂	3134.6	1.63
实施例 22	最接近的亚层	磷酸铁锂	3129.4	6.83
	最远的亚层	磷酸铁锂	3130.1	6.18
实施例 23	最接近的亚层	磷酸铁锂	3134.6	1.63
	最远的亚层	磷酸铁锂	3124.9	11.38
实施例 24	最接近的亚层	磷酸铁锂	3042.0	94.25
	最远的亚层	磷酸铁锂	3133.0	3.25
实施例 25	最接近的亚层	磷酸铁锂	3040.4	95.88
	最远的亚层	磷酸铁锂	3134.6	1.63
实施例 26	最接近的亚层	磷酸铁锂	3008.0	128.21
	最远的亚层	磷酸铁锂	3134.5	1.79

IV. 本申请正极浆料和正极极片的性能评价

浆料参数的测试：

1. 正极浆料的凝胶态因子

10 通过以下方法评价正极浆料的凝胶态：

所述正极浆料的凝胶态因子表示为 G， $G=|(m_2-m_1)/m_1|$ ，

其中

m1 为采用 200 目滤网将 2 kg 初始正极浆料过滤 10 分钟后得到的正极浆料的质量，

m2 为采用 200 目滤网将 2 kg 的放置 48 小时的正极浆料过滤 10 分钟后得到的正极浆料的质量，其中，

- 5 测定 m1 时使用的所述正极浆料和测定 m2 时使用的所述正极浆料为同一批正极浆料。

G 在 0~0.3 范围内判定不凝胶；G>0.3 判定为凝胶。

正极极片参数的测试

1. 正极极片的柔韧性测试

- 10 通过卷针评价正极极片的柔韧性，测试方法如下：

制备长宽 50mm×长度为 100mm 的极片样品，在特制的卷针上进行卷绕，用目测和显微镜结合的方式，观察极片裂纹情况。

特制的卷针：

- 15 将常规直径分别为 2.0mm、3.0mm、4.0 mm、5.0 mm、6.0 mm、7.0 mm 的 304 不锈钢棒截取 60 mm，焊接于 150mm×300 mm 的钢板上进行固定即可，如图 5 所示。

根据以下方法判断柔韧性等级：

卷针的直径为 R，

R≤3.0 mm 时极片不产生裂纹，为柔韧性一级；

- 20 R=3.0 mm 有裂纹，R=4.0 mm 无裂纹，为柔韧性二级

R=4.0 mm 有裂纹，R=5.0 mm 有裂纹，为柔韧性三级；

R=5.0 mm 无裂纹，R=6.0 mm 有裂纹，为柔韧性四级；

R=6.0 mm 无裂纹，R=7.0 mm 有裂纹，为柔韧性五级。

2. 正极极片的浸润率提升率

- 25 所述正极极片的浸润率提升率表示为 I， $I = (I_2 - I_1) / I_1 \times 100\%$ ，

其中

I2 为所述正极极片在电解液中的浸润率，

I1 为不包括所述聚醚磷酸酯的正极极片在电解液中的浸润率，

其中测定 I1 时使用的正极极片和测定 I2 时使用的所述正极极片相同，不同之处仅在于测定 I1 时使用的正极极片中不包括所述聚醚磷酸酯，而测定 I2 时使用的所述正极极片中含有所述聚醚磷酸酯。

I1、I2 测定过程如下：

- 5 采用毛细管法测试极片吸液速率。准备尺寸 $\geq 50\text{mm} \times 50\text{mm}$ 的极片，表面平整无褶皱，无脱膜掉粉；挑选内径 $d=100\mu\text{m}$ 的毛细管，用砂纸打磨至端口整齐，毛细管吸取电解液 $h=5\text{mm}$ ，控制电解液高度为 5mm ，将毛细管至于显微镜下，是其与极片接触，毛细管液面下降的同时用秒表记录时间，当液面下降完毕后，读取洗液时间，记录数据 t ，电解液浸润率等于

$$\pi \times (d/2)^2 \times h \times \rho / t,$$

其中 π 为 3.14， ρ 为电解液密度。

3. 单位面积涂布重量测量

- 15 准备空白铝箔和涂布过程中已经烘干的正极极片（此正极极片正极集流体两面均有涂层），分别冲切面积为 1540.25 mm^2 的小圆片 15 个，用极片小圆片的平均质量减去空铝箔小圆片的平均质量再除以 2，即可得单位面积的涂布重量。所述“单面”是指仅在集流体的一个表面进行涂布，而与本申请所述的“亚层”的层数不是同一概念。表格中的单位面积最大涂布重量是指单面重量。

- 20 本申请表格实施例中的涂布重量的数据均是指单面单位面积最大涂布重量的数据，极片性能和电池性能均在最大涂布重量下测量。

- 25 单位面积最大涂布重量是指在（1）测试涂布极片的过程中是否开裂（2）冷压时是否断裂，（3）进行本申请所述正极极片柔韧性测试后，在柔韧性二级以下且涂布时不开裂、冷压后不断裂的最大涂布重量。

电池相关性能测试

1. 能量密度测定

对实施例和对比例中制备的电池进行称重，得到整个电池的质量；对电池进行容量化成后， 25°C 电池静置 10min 后进行 0.33C 充电至

100%SOC,小电流去极化后静置 10min,再进行 0.33 放电至 0%SOC,得到的容量即为电池的 0.33C 容量。电池静置 30min 后,充电至 100%SOC,再经过静置 30min 后,0.01C 恒电流放电 30min,电压有一个平稳的过程,而这一平稳值就是充放电平台,即可得到平台电压;
5 最后计算电池的重量能量密度,即电池质量能量密度=电池容量×放电平台电压/整个电池的重量,基本单位为 Wh/kg(瓦时/千克)。

2. 直流电阻 (Direct Current Resistance, 简称 DCR) 的测定

在 25℃下对电池进行容量测试,容量测试方法如上。然后进行恒压 0.05C 充电,静置 60min,0.33C 放电至 50%SOC,静置 60min,
10 0.33C 放电至 20%SOC,静置 60min,0.33C 放电至 0%SOC,测试 0%SOC 的开路电压,整理 30s 的 DCR 数据。

测量结果参见表 4~7,其中表中的“/”代表没有这一项、未添加或检测不出。

表 4-7 中,“(I)/(II)/(III)/(IV)”表示结构单元 (I) 摩尔量/结构单元 (II) 摩尔量/结构单元 (3) 摩尔量/结构单元 (IV) 摩尔量,其中
15 结构单元 (I) 摩尔量对应于各实施例中前驱体 1 的摩尔量;结构单元 (II) 摩尔量对应于各实施例中前驱体 2 的摩尔量;结构单元 (3) 摩尔量对应于各实施例中前驱体 3 的摩尔量;结构单元 (IV) 摩尔量对应于各实施例中磷酸酯基团的摩尔量。

表 4. 添加聚醚磷酸酯和未添加聚醚磷酸酯对比

编号	实施例 1	实施例 2	对比例 1
聚醚磷酸酯	A/B/E	氟/甲氧基/氟苯基	/
	(I)/(II)/(III)/(IV)	200/200/50/30	/
	数均分子量	3w-4w	/
	聚醚磷酸酯与正极活性物质的重量比	0.004	/
正极浆料	凝胶态因子 G	0.15	0.5
	正极膜的层数	单层	单层
	卷针直径 R/mm	≤3	6
正极极片	单位面积最大涂布重量 (mg/cm ²)	29	22
	浸润率提升率 I	10%	/
	能量密度 (单位 Wh/kg)	195	187
电池	DCR(mΩ)	2.0	3.0
		2.6	

由表 4 可知，与对比例 1 相比，实施例中的正极浆料中添加聚醚磷酸酯后，单位面积涂布重量提升 24%，能量密度提升 4%，电池性能得到明显改善。

表 5. 各组分摩尔占比和分子量的考察

编号	实施例 1	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7	实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12
聚醚磷酸酯	A/B/E 氢/甲基/苯基 200/200 /50/30 2w-3w	氢/甲基/苯基 50/50/5 0/10 1w-2w	氢/甲基/苯基 300/400 /230/70 6w-7w	氢/甲基/苯基 300/500 /100/60 5w-6w	氢/甲基/苯基 20/15/2 0/5 <1w	氢/甲基/苯基 200/600 /300/90 >9w	氢/甲基/苯基 280/100 /40/30 2w-3w	氢/甲基/苯基 105/105/ 105/30 2w-3w	氢/甲基/苯基 40/40/1 70/30 2w-3w	氢/甲基/苯基 0/210/1 10/30 2w-3w	氢/甲基/苯基 280/0/10 0/30 2w-3w
正极浆料	0.004 0.15	0.004 0.17	0.004 0.3	0.004 0.3	0.004 0.5	0.004 1.5	0.004 0.18	0.004 0.2	0.004 0.15	0.004 0.25	0.004 0.19
正极	单层	单层	单层	单层	单层	单层	单层	单层	单层	单层	单层
极	≤3	3	≤3	≤3	6	4	3	3	≤3	3	≤3
极	29	28	30	30	22	29	30	28	29	28	29

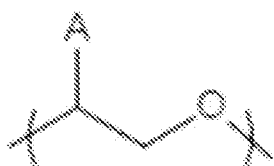
	(I)/(II)/(III)/(IV)	200/200/5 0/30	200/200 /50/30	200/200/50 0/30	200/200/50 /30	200/200/50 /30	200/200/50 2w-3w	200/200 /50/30	200/200/50/ 30	200/200/5
正 极 浆 料	数均分子量	2w-3w	2w-3w	2w-3w	2w-3w	2w-3w	2w-3w	2w-3w	2w-3w	2w-3w
	离集流体近的亚层中聚醚磷酸酯与正极活性物质重量之比	/	0	0.004	0.002	0.0005	0.0005	0.031	0.032	0.043
	离集流体远的亚层中聚醚磷酸酯与正极活性物质重量之比	/	0.004	0.0005	0.002	0.004	0.002	0.001	0.0005	0.0006
	离集流体近的正极浆料凝胶态因子 G	0.15	0.3	0.15	0.16	0.2	0.16	0.3	0.3	0.7
	离集流体远的正极浆料凝胶态因子 G		0.15	0.2	0.16	0.15	0.16	0.16	0.2	0.2
	正极膜的层数	单层	两个亚层	两个亚层	两个亚层	两个亚层	两个亚层	两个亚层	两个亚层	两个亚层
正 极 片	两层之间聚醚磷酸酯重量之比（近/远）	/	0	6.98	1.11	0.14	0.14	29.00	58.82	71.63
	卷针直径 R/mm	≤ 3	≤ 3	≤ 3	3	≤ 3	≤ 3	3	≤ 3	3
	单位面积最大涂布重量 (mg/cm ²)	29	39	41	40	41	41	40	39	40
	浸润率提升率 I	10%	11%	12%	10%	12%	12%	9%	11%	8%
电 池	能量密度（单位 Wh/kg）	195	211	215	213	215	215	213	211	213
	DCR(Ω)	2.0	2.4	3.0	2.8	3.0	3.0	5.0	5.2	10.0

由表 7 可知，由实施例在单位面积涂布重量基本相同的前提下，具有两个亚层的正极极片对应的电池能量密度较高；进一步地，与所述正极集流体最接近的亚层中的聚醚磷酸酯的重量含量相对于与正极集流体距离最远的亚层中的聚醚磷酸酯的重量含量之比在 0~60 范围内，当该比例 >60 时（实施例 26），影响浆料的稳定性和极片的膜片电阻，电芯的 DCR 较大。

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

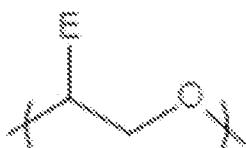
1. 一种正极浆料，其特征在于，包括正极活性物质和聚醚磷酸酯，所述聚醚磷酸酯至少包括如下结构单元：



(I)



(II)



(III)

，以及结构单元 (IV) 磷酸酯基团，

其中，

A 为氢、卤素或卤代烷基，所述卤素可选为氟、氯或溴，所述 A 可选为氢或氟甲基；

10 B 为羟基、R、OR、或 ROR'，其中 R、R' 各地独立地为含 1~8 个碳的直链或支链烷基；可选地，B 为甲基、乙基或乙氧基甲基；

E 为苯基、烷基取代的苯基、醚代的苯基或卤代苯基，所述 E 可选为苯基或氟苯基。

2. 根据权利要求 1 或 2 所述的正极浆料，其特征在于，

15 所述聚醚磷酸酯的数均分子量范围为 10,000~80,000，可选范围为 10,000~60,000，更可选范围为 30,000~50,000。

3. 根据权利要求 1 所述的正极浆料，其特征在于，

20 基于结构单元 (I)~结构单元 (IV) 的总摩尔量计，结构单元 (I) 的摩尔占比为 0-75 摩尔%，结构单元 (II) 的摩尔占比为 0-65 摩尔%，结构单元 (III) 的摩尔占比为 5-65 摩尔%，结构单元 (IV) 的摩尔占比

为 4-15 摩尔%，其中结构单元 (I) 和结构单元 (II) 的摩尔占比不同时为零。

4. 根据权利要求 1~3 中任一项所述的正极浆料，其特征在于，所述聚醚磷酸酯与所述正极活性物质的重量比为 0.0005~0.030，可选范围为 5 0.001~0.02，更可选范围为 0.001~0.01，最可选范围为 0.001~0.007。

5. 根据权利要求 1~4 中任一项所述的正极浆料，其特征在于，所述正极活性物质选自磷酸铁锂、磷酸锰铁锂、锰酸锂、钴酸锂、镍钴锰酸锂、镍钴铝酸锂、镍酸锂或它们的混合物中的至少一种。

6. 根据权利要求 1~5 中任一项所述的正极浆料，其特征在于，10 所述正极浆料的凝胶态因子 G 范围为 0~1，可选范围为 0~0.3，其中 $G=(m1-m2)/m1$ ， $G = 0\sim 0.3$ 时，判定浆料不凝胶， $G > 0.3$ 时，判定为凝胶；

$m1$ 为采用 100 目滤网将 2 kg 初始正极浆料过滤 10 分钟后得到的正极浆料的质量，

15 $m2$ 为采用 100 目滤网将 2 kg 的放置 48 小时的正极浆料过滤 10 分钟后得到的正极浆料的质量，其中，

测定 $m1$ 时使用的所述正极浆料和测定 $m2$ 时使用的所述正极浆料为同一批正极浆料。

7. 一种正极极片，其包括
20 正极集流体；以及

位于所述正极集流体至少一个表面的正极膜层，所述正极膜层由权利要求 1~6 中任一项中所述的正极浆料制备，所述正极膜层在单位面积极片上的质量的范围为 13~43 mg/cm^2 ，可选范围为 20~43 mg/cm^2 ，更可选范围为 22~33 mg/cm^2 ，最可选范围为 25~31 mg/cm^2 ，所述质量为极片
25 单个表面上的正极膜层的质量。

8. 根据权利要求 7 所述的正极极片，其特征在于，

所述正极膜层包括两个亚层，所述亚层平行于所述正极集流体且互相叠置，其中与所述正极集流体最接近的亚层中的聚醚磷酸酯的重量含

量相对于与所述正极集流体距离最远的亚层中的聚醚磷酸酯的重量含量之比的范围为 0~60，可选范围为 0.1~30。

9. 根据权利要求 7 或 8 所述的正极极片，其特征在于，
通过卷针测量所述正极极片的柔韧性时，

5 在卷针直径 $R \leq 3.0 \text{ mm}$ 时，所述正极极片不产生裂纹，或者，
在卷针直径 $R = 3.0 \text{ mm}$ 时，所述正极极片产生裂纹，但在卷针直径
 $R = 4.0 \text{ mm}$ 时无裂纹。

10. 根据权利要求 7~9 中任一项所述的正极极片，其特征在于，
所述正极极片的浸润率提升率 I 范围为 2~20%，可选范围为 6~15%，

10 其中 $I = (I_2 - I_1) / I_1 \times 100\%$ ，

I_2 为所述正极极片在电解液中的浸润率，

I_1 为不包括所述聚醚磷酸酯的正极极片在电解液中的浸润率，

其中测定 I_1 时使用的正极极片和测定 I_2 时使用的所述正极极片相同，
不同之处仅在于测定 I_1 时使用的正极极片中不包括所述聚醚磷酸酯，而
15 测定 I_2 时使用的所述正极极片中含有所述聚醚磷酸酯。

11. 一种二次电池，其特征在于，包括权利要求 7~10 中任一项所述
的正极极片，或者，通过权利要求 1~6 中任一项所述的正极浆料获得。

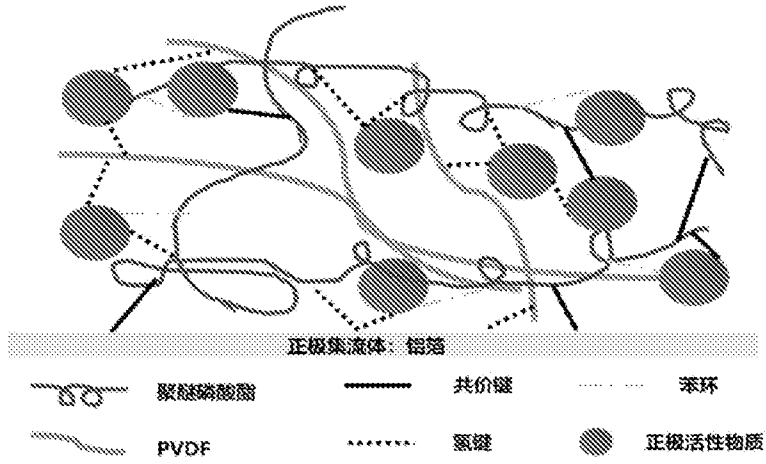


图 1

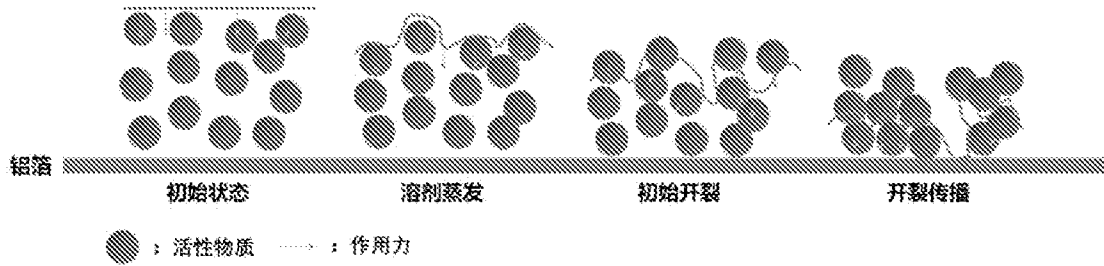


图 2

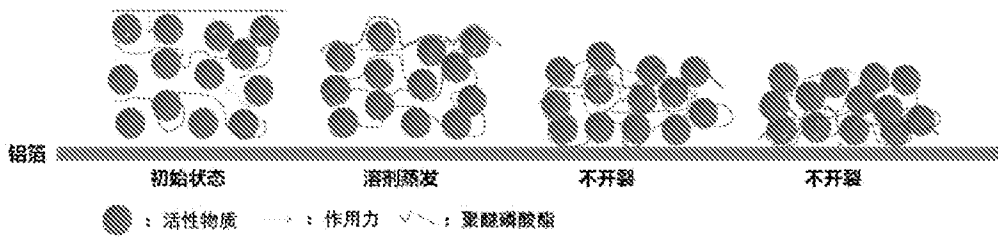
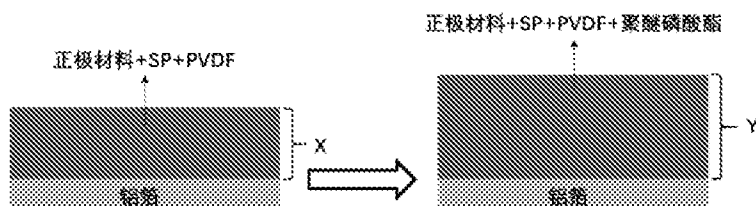


图 3



X: 无添加剂正极配方的最大涂布厚度; Y: 有聚磷磷酸酯正极配方的最大涂布厚度; Y>X

图 4

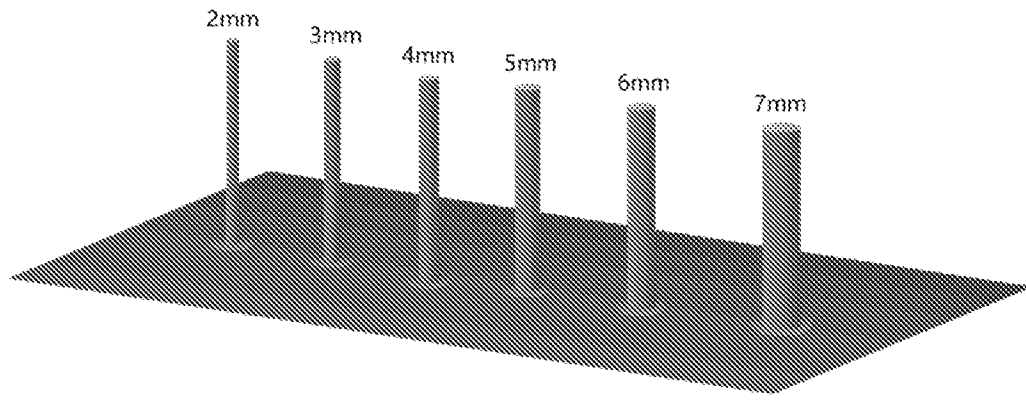


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/133144

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)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)		
CNABS, CNTXT, SIPOABS, DWPI, USTXT: 环氧丙烷, 环氧乙烷, 聚醚, 磷酸酯, 正极, 氧化苯乙烯, 浆料, 添加剂, 分散剂, cathode, slurry, stuff, paste, polyether, phosphoric, phosphate, ester, phenylethylene, styrene, oxide, additive, dispersant		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 113243055 A (PANASONIC INTELLECTUAL PROPERTY MANAGEMENT CO., LTD.) 10 August 2021 (2021-08-10) description, paragraphs 17-55	1-11
Y	US 2002011183 A1 (GOLDSCHMIDT AG TH) 31 January 2002 (2002-01-31) description, paragraphs 3 and 17-42	1-11
A	CN 103553886 A (UCHICAGO ARGONNE, LLC) 05 February 2014 (2014-02-05) entire document	1-11
A	CN 113527572 A (SHENZHEN YANYI NEW MATERIAL CO., LTD.) 22 October 2021 (2021-10-22) entire document	1-11
A	CN 102399362 A (EVONIK GOLDSCHMIDT GMBH) 04 April 2012 (2012-04-04) entire document	1-11
A	CN 104045822 A (EVONIK INDUSTRIES AG.) 17 September 2014 (2014-09-17) entire document	1-11
A	JP 2011014457 A (NIPPON CATALYTIC CHEMISTRY INDUSTRIAL) 20 January 2011 (2011-01-20) entire document	1-11
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "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
09 July 2022		03 August 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
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/133144

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	113243055	A	10 August 2021	WO	2020137349	A1	02 July 2020
				US	2022069272	A1	03 March 2022
				JP	WO2020137349	A1	18 November 2021
US	2002011183	A1	31 January 2002	DE	10029648	C1	07 February 2002
				DE	50104174	D1	25 November 2004
				EP	1167452	A2	02 January 2002
				CA	2350765	A1	15 December 2001
				ES	2228695	T3	16 April 2005
				US	6689731	B2	10 February 2004
				EP	1167452	A3	14 May 2003
				EP	1167452	B1	20 October 2004
CN	103553886	A	05 February 2014	CN	102918701	A	06 February 2013
				JP	2013530944	A	01 August 2013
				KR	20130100884	A	12 September 2013
				WO	2011149970	A2	01 December 2011
				US	2011294003	A1	01 December 2011
				EP	2539956	A2	02 January 2013
				WO	2011149970	A3	01 March 2012
				US	8609287	B2	17 December 2013
				JP	5460922	B2	02 April 2014
				EP	2539956	A4	23 April 2014
				CN	103553886	B	06 July 2016
				CN	102918701	B	03 May 2017
				EP	2539956	B1	06 September 2017
				KR	101831458	B1	04 April 2018
CN	113527572	A	22 October 2021	None			
CN	102399362	A	04 April 2012	DE	102010039140	A1	16 February 2012
				EP	2418234	A1	15 February 2012
				US	2012037036	A1	16 February 2012
				JP	2012041341	A	01 March 2012
				CA	2748650	A1	10 February 2012
				EP	2418234	B1	27 March 2013
				JP	5969181	B2	17 August 2016
CN	104045822	A	17 September 2014	BR	102014006355	B1	12 January 2021
				JP	2014181236	A	29 September 2014
				EP	2778170	A1	17 September 2014
				ES	2659230	T3	14 March 2018
				DE	102013204605	A1	18 September 2014
				BR	102014006355	A2	21 October 2014
				US	2014274863	A1	18 September 2014
				US	9115335	B2	25 August 2015
				CN	104045822	B	13 October 2017
				EP	2778170	B1	15 November 2017
JP	2011014457	A	20 January 2011	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/133144

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/13(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)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>CNABS, CNTXT, SIPOABS, DWPI, USTXT:环氧丙烷, 环氧乙烷, 聚醚, 磷酸酯, 正极, 氧化苯乙烯, 浆料, 添加剂, 分散剂, cathode, slurry, stuff, paste, polyether, phosphoric, phosphate, ester, phenylethylene, styrene, oxide, additive, dispersant</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 113243055 A (松下知识产权经营株式会社) 2021年8月10日 (2021 - 08 - 10) 说明书第17-55段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>US 2002011183 A1 (GOLDSCHMIDT AG TH) 2002年1月31日 (2002 - 01 - 31) 说明书3、17-42段</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103553886 A (U芝加哥阿尔贡股份有限公司) 2014年2月5日 (2014 - 02 - 05) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 113527572 A (深圳市研一新材料有限责任公司) 2021年10月22日 (2021 - 10 - 22) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102399362 A (赢创高施米特有限公司) 2012年4月4日 (2012 - 04 - 04) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104045822 A (赢创工业集团股份有限公司) 2014年9月17日 (2014 - 09 - 17) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2011014457 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 2011年1月20日 (2011 - 01 - 20) 全文</td> <td>1-11</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 113243055 A (松下知识产权经营株式会社) 2021年8月10日 (2021 - 08 - 10) 说明书第17-55段	1-11	Y	US 2002011183 A1 (GOLDSCHMIDT AG TH) 2002年1月31日 (2002 - 01 - 31) 说明书3、17-42段	1-11	A	CN 103553886 A (U芝加哥阿尔贡股份有限公司) 2014年2月5日 (2014 - 02 - 05) 全文	1-11	A	CN 113527572 A (深圳市研一新材料有限责任公司) 2021年10月22日 (2021 - 10 - 22) 全文	1-11	A	CN 102399362 A (赢创高施米特有限公司) 2012年4月4日 (2012 - 04 - 04) 全文	1-11	A	CN 104045822 A (赢创工业集团股份有限公司) 2014年9月17日 (2014 - 09 - 17) 全文	1-11	A	JP 2011014457 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 2011年1月20日 (2011 - 01 - 20) 全文	1-11
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
Y	CN 113243055 A (松下知识产权经营株式会社) 2021年8月10日 (2021 - 08 - 10) 说明书第17-55段	1-11																								
Y	US 2002011183 A1 (GOLDSCHMIDT AG TH) 2002年1月31日 (2002 - 01 - 31) 说明书3、17-42段	1-11																								
A	CN 103553886 A (U芝加哥阿尔贡股份有限公司) 2014年2月5日 (2014 - 02 - 05) 全文	1-11																								
A	CN 113527572 A (深圳市研一新材料有限责任公司) 2021年10月22日 (2021 - 10 - 22) 全文	1-11																								
A	CN 102399362 A (赢创高施米特有限公司) 2012年4月4日 (2012 - 04 - 04) 全文	1-11																								
A	CN 104045822 A (赢创工业集团股份有限公司) 2014年9月17日 (2014 - 09 - 17) 全文	1-11																								
A	JP 2011014457 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 2011年1月20日 (2011 - 01 - 20) 全文	1-11																								
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年7月9日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年8月3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>陈晨</p> <p>电话号码 (86-27) 59371919</p>																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/133144

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	113243055	A	2021年8月10日	WO	2020137349	A1	2020年7月2日
				US	2022069272	A1	2022年3月3日
				JP	W02020137349	A1	2021年11月18日
US	2002011183	A1	2002年1月31日	DE	10029648	C1	2002年2月7日
				DE	50104174	D1	2004年11月25日
				EP	1167452	A2	2002年1月2日
				CA	2350765	A1	2001年12月15日
				ES	2228695	T3	2005年4月16日
				US	6689731	B2	2004年2月10日
				EP	1167452	A3	2003年5月14日
				EP	1167452	B1	2004年10月20日
				CN	103553886	A	2014年2月5日
JP	2013530944	A	2013年8月1日				
KR	20130100884	A	2013年9月12日				
WO	2011149970	A2	2011年12月1日				
US	2011294003	A1	2011年12月1日				
EP	2539956	A2	2013年1月2日				
WO	2011149970	A3	2012年3月1日				
US	8609287	B2	2013年12月17日				
JP	5460922	B2	2014年4月2日				
EP	2539956	A4	2014年4月23日				
CN	103553886	B	2016年7月6日				
CN	102918701	B	2017年5月3日				
EP	2539956	B1	2017年9月6日				
KR	101831458	B1	2018年4月4日				
CN	113527572	A	2021年10月22日	无			
CN	102399362	A	2012年4月4日	DE	102010039140	A1	2012年2月16日
				EP	2418234	A1	2012年2月15日
				US	2012037036	A1	2012年2月16日
				JP	2012041341	A	2012年3月1日
				CA	2748650	A1	2012年2月10日
				EP	2418234	B1	2013年3月27日
				JP	5969181	B2	2016年8月17日
CN	104045822	A	2014年9月17日	BR	102014006355	B1	2021年1月12日
				JP	2014181236	A	2014年9月29日
				EP	2778170	A1	2014年9月17日
				ES	2659230	T3	2018年3月14日
				DE	102013204605	A1	2014年9月18日
				BR	102014006355	A2	2014年10月21日
				US	2014274863	A1	2014年9月18日
				US	9115335	B2	2015年8月25日
				CN	104045822	B	2017年10月13日
				EP	2778170	B1	2017年11月15日
JP	2011014457	A	2011年1月20日	无			