

正极极片、二次电池和用电装置

交叉引用

本申请要求于 2024 年 1 月 8 日递交的名称为“正极极片、二次电池和用电装置”的第 202410027211.8 号中国专利申请的优先权，所述中国专利申请通过引用被全部并入本申请中。

技术领域

本申请涉及二次电池技术领域，尤其涉及一种正极极片、二次电池和用电装置。

背景技术

作为锂离子电池正极材料，磷酸铁锂由于资源丰富、价格低、环境友好、两相反应具备稳定的电压而迅速成为全球研究的热点。现有的正极极片中使用的磷酸铁锂正极活性材料，如纳米级的磷酸铁锂、磷酸锰铁锂等材料的粒径较小，具有较高的比表面积，与空气接触吸水性较强，因而固液表面易发生副反应，同时冷压过程中易发生粘辊、延展进而出现掉粉现象，实际涂布所需粘结剂含量较高而较高粘结剂用量实际影响电池容量大小。

发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，其目的在于提供一种正极极片、二次电池和用电装置，正极极片具有高内聚力，吸水性低，能够保持较高的能量密度。

本申请的第一方面提供了一种正极极片，包括集流体和正极活性层，正极活性层设置在集流体的至少一面上，正极活性层包括直接涂布在集流体上的第一活性层，以及涂布在第一活性层的远离集流体一侧的表面的第二活性层，第一活性层包含第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒，第二活性层包含第二磷酸铁锂盐颗粒，第一

磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的一次平均粒径为 150nm-480nm，第二磷酸铁锂盐颗粒的一次平均粒径为 500nm-3000nm。

如上所述，本申请的正极极片设置了包含第一活性层和第二活性层的正极活性层，第一活性层包含靠近集流体的一次平均粒径较小的磷酸铁锂盐颗粒和/或磷酸锰铁锂盐颗粒（也简称为“磷酸（锰）铁锂盐颗粒”）。

其中，通过使本申请的实施方式的第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒以及第二磷酸铁锂盐颗粒的一次平均粒径在上述范围内，能够使第一活性层和第二活性层的颗粒保持合适的微米级尺寸，从而避免了在将颗粒进行纳米化时所带来的界面副反应以及加工困难的问题，且不会使颗粒受限于过大的尺寸而带来的动力学性能降低。

此外，第二活性层包含远离集流体的一次平均粒径较大的磷酸铁锂盐颗粒，通过形成该结构，本申请的实施方式的正极极片由于在表面设置了一层大颗粒磷酸铁锂盐颗粒，能够提升表层的内聚力，此外由于大颗粒磷酸铁锂盐颗粒的粒径相对较大，比表面积较小，能够降低材料的吸水性，由此保持正极极片的高能量密度。此外，通过将大颗粒磷酸铁锂盐颗粒作为第二活性层设置在上层（极片外表面），能够保证作为第二活性层的大颗粒磷酸铁锂盐颗粒实现更好的粘结作用、正极极片的压实密度得以提高，同时具有该正极极片的二次电池的动力学性能优异。

在任意的实施方式中，正极极片的内聚力为 $\geq 32\text{N/m}$ 。

申请的正极极片通过本申请实施例中记载的测定方法所测定的内聚力在上述范围，由此在正极极片的加工过程中能够避免掉粉现象并提升正极表面和隔离膜的粘结力。

在任意的实施方式中，第一活性层的厚度范围为 $80\mu\text{m}$ - $140\mu\text{m}$ ，在一些实施方式中厚度范围为 $90\mu\text{m}$ - $120\mu\text{m}$ ，第二活性层的厚度范围为 $8\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ ，在一些实施方式中厚度范围为 $20\mu\text{m}$ - $35\mu\text{m}$ 。

通过将第一活性层与第二活性层各组的厚度设定在上述范围内，

能够进一步优选地实现本申请的上述技术效果。

在任意的实施方式中，第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的 BET 比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ - $18\text{m}^2/\text{g}$ ，在一些实施方式中 BET 比表面积为 $12\text{m}^2/\text{g}$ - $16\text{m}^2/\text{g}$ ，第二磷酸铁锂盐颗粒的 BET 比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}$ - $8\text{m}^2/\text{g}$ ，在一些实施方式中 BET 比表面积为 $4\text{m}^2/\text{g}$ - $7\text{m}^2/\text{g}$ 。

通过使本申请的实施方式的第一磷酸铁锂盐颗粒以及第二磷酸铁锂盐颗粒和/或第二磷酸锰铁锂盐颗粒的 BET 比表面积分别在上述范围内，能够有利于包含该磷酸铁锂盐颗粒的浆料的搅拌以及固含量的提升，从而改善电芯的加工问题，进而提高电池的体积能量密度。

在任意的实施方式中，第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的球形度 ≤ 1.3 ，第二磷酸铁锂盐颗粒的球形度 ≥ 1.5 ，第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒相比于第二磷酸铁锂盐颗粒更接近球形。

在本文中，术语“球形度”可以用颗粒的长径比来衡量，长径比数值越小，球形度越好；长径比即一次颗粒的长轴方向的直径与短轴方向的直径的比值，设长轴方向的直径为 a ，短轴方向的直径为 b ，长径比 $=a/b$ ；此参数常用来表述颗粒形貌，可用来衡量其球形度，该数值越接近 1，表示球形度越高。

球形度的测定可以采用本申请实施例中进行的方法进行。

通过使第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒以及第二磷酸铁锂盐颗粒的球形度各自在上述范围内，能够进一步优选地实现本申请的上述技术效果。

在任意的实施方式中，第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的分子式为 $\text{Li}_{x'}\text{M1}_{y'}\text{Mn}_{m'}\text{Fe}_{z'}\text{M2}_{k'}\text{PO}_4$ ，其中，M1 包括 Na，K，Ca，Al，Mg 中的至少一种或者两种及以上的组，M2 包括 Ni，Cu，Zn，Ti，Nb，V，Cr 和 Co 中的一种或者两种及以上的组， $0.95 \leq x' \leq 1.15$ ， $0 \leq y' \leq 0.1$ ， $0.1 \leq m' \leq 0.9$ ， $0.1 \leq z' \leq 1$ ， $0 \leq k' \leq 0.1$ ，Mn 的含量 $\leq 1000\text{ppm}$ 。

本申请中对于第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的组成没有特别限定，能够使用现有的任意的小颗粒磷酸（锰）铁锂

盐颗粒。示例性地，在本申请的实施方式中，通过采用具有上述组成的第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒，通过与本申请的实施方式中的第二磷酸铁锂盐颗粒形成双层结构，能够更好地实现本申请的上述效果。

在任意的实施方式中，第二磷酸铁锂盐颗粒的分子式为 $\text{Li}_m\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_j\text{Q}_q$ ，其中 Q 包括 Al、Na、K、Mg、Cu、Mn、Cr、Zn、Pb、Ca、Co、Ni、Sr、Nb、V、Ti、B、S、Si、N、F、Cl、Br 中的至少一种， $0.95 \leq m \leq 1.15$ ， $0.9 \leq x \leq 1$ ， $0.95 \leq y \leq 1$ ， $3.5 \leq j \leq 4$ ， $0 < q \leq 0.1$ 。

通过使本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐为上述分子式，同时对其加入一种或多种上述元素进行改性，从而实现了第二磷酸铁锂盐颗粒的高负载量体相改性，这有助于提升磷酸铁锂盐颗粒的体相离子传输能力，可有效解决大颗粒固有的动力学性能差的问题。此外，通过进行上述改性，能够使得该第二磷酸铁锂盐颗粒在作为正极材料时，显示出良好的动力学性能。在本申请中，改性具体可表现为掺杂和/或包覆。

在任意的实施方式中，Q 包括 Ti、V、Mg、Nb 中的至少一种，在一些实施方式中为 Ti，以第二磷酸铁锂盐颗粒的总重量为基准计算，Q 的含量为 1000ppm-10000ppm，在一些实施方式中含量为 2500ppm-6000ppm。

通过在本申请的实施方式的磷酸铁锂盐中掺杂上述一种或多种元素并且使得含量在上述范围内，能够在保证磷酸铁锂盐颗粒的一次平均粒径的前提下更良好地实现对第二磷酸铁锂盐颗粒进行的金属体相改性，进一步提升磷酸铁锂盐颗粒的体相离子传输能力，更好地解决大颗粒固有的动力学性能差的问题。

在任意的实施方式中，第二磷酸铁锂盐颗粒包含碳，以第二磷酸铁锂盐颗粒的总重量为基准计算，碳含量为 1.0 重量%-2.0 重量%。

通过将第二磷酸铁锂盐颗粒的含碳量设定为 0.8 重量%-2.0 重量%，能够使碳包覆在第二磷酸铁锂盐颗粒的表面，形成具有均匀致密的碳包覆层的磷酸铁锂材料，大幅提升颗粒表面导电性。

在任意的实施方式中，第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒、以及第二磷酸铁锂盐颗粒各自独立地为单晶颗粒和/或多晶颗粒，在一些实施方式中，以第二磷酸铁锂盐颗粒的总颗粒数量为基准计算，单晶颗粒的数量占比为 90% 以上。

通过在本申请的正极极片的各活性层中采用磷酸铁锂盐的单晶颗粒，可以有效规避多晶颗粒在冷压过程中被压碎，产生脱膜的现象，由此能够提高第二活性层与第一活性层或隔离膜之间的粘结力，进而提高正极极片的动力学性能和能量密度。

在任意的实施方式中，第二磷酸铁锂盐颗粒的容量占比 $\eta \geq 88\%$ ， η 定义为：将包含第二磷酸铁锂盐颗粒作为正极材料的电池在 2.0V~3.75V 电压范围内以倍率为 0.1C 恒流充放电两次，随后以倍率为 1C 恒流充放电一次，在倍率为 1C 的充放电测试中，提取放电电压为 3.2V 的容量值记为 C1，提取放电电压至 2.0V 的容量值为 C2， $\eta = C1/C2$ ，其中，充电过程中包括恒压充电，恒压 3.75V，恒压截止电流 50uA。

本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐颗粒的容量占比 $\eta \geq 88\%$ ，表示本申请的第二磷酸铁锂盐颗粒在作为正极材料时能够使二次电池显示出良好的动力学性能。

在任意的实施方式中，第二磷酸铁锂盐颗粒的制造过程包括：提供至少含有锂源、铁源、磷源、碳源、碳成膜剂、改性剂的原材料，进行至少两次烧结，其中，第一次烧结的温度为 500°C-760°C，在一些实施方式中为 550°C-720°C，第一次烧结后材料的碳含量为 0.01 重量%-0.79 重量%，在一些实施方式中为 0.05 重量%-0.4% 重量；第二次烧结的温度为 700°C-800°C，在一些实施方式中为 720°C-780°C，第二次烧结后材料的碳含量为 0.8 重量%-2.0 重量%，在一些实施方式中为 1.0 重量%-1.6 重量%。

在本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐颗粒的制备过程中，实施了两次烧结。其中，通过将第一次烧结的温度控制在上述范围内且使得烧结后的中间体的含碳量在上述范围内，能够使得第一次烧结后得到的磷酸铁锂前驱体具有较大的一次粒径，直接改善了最终产物的

粉末压实以及极片压实密度；同时在第一次烧结前添加的碳源可对原料中的三价铁进行有效还原，提高产品纯度以及稳定性；通过将第二次烧结的温度控制在上述范围内且使得烧结后的材料的含碳量为 0.8 重量%-2.0 重量%，能够使碳包覆在第二磷酸铁锂盐颗粒的表面，形成具有均匀致密的碳包覆层的磷酸铁锂材料，大幅提升颗粒表面导电性。

在任意的实施方式中，在进行第一次烧结后进行第一次粉碎，在进行第二次烧结后进行第二次粉碎，其中，第一次粉碎后产物的 $Dv50$ 为 300nm-1200nm，在一些实施方式中为 400nm-1100nm；第二次粉碎后产物的 $Dv50$ 为 500nm-5000nm，在一些实施方式中为 700nm-2500nm。

在本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐颗粒的制备方法中，实施了两次烧结后的粉碎。通过在第一次烧结后进行第一次粉碎，使得产物的一次平均粒径为 300nm-1200nm，能够规避碳材料以及改性元素对晶体的生长阻隔，得到微米级磷酸铁锂前驱体；通过在第二次烧结后进行第二次粉碎，使得产物的一次平均粒径为 500nm-3000nm，能够得到期望颗粒粒径的磷酸铁锂盐颗粒，得到均匀致密的碳包覆层，大幅提升了颗粒表面导电性。

在任意的实施方式中，第一活性层和第二活性层还可以任意地包含导电剂、粘结剂和分散剂，其中，在第一活性层中，第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒：粘结剂：导电剂：分散剂的重量比例为 96-99：0.5-3：0.5-3：0.5-3，在一些实施方式中为 96：1.0：2.5：0.5；在第二活性层中，第二磷酸铁锂盐颗粒：粘结剂：导电剂：分散剂的重量比例为 96-99：0.5-3：0.5-3：0.5-3，在一些实施方式中为 96.5：0.5：2.5：0.5；第一活性层中的粘结剂的重量比小于或等于第二活性层中的粘结剂的重量比。

在任意的实施方式中，导电剂包括天然石墨、人造石墨、导电炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯以及导电聚合物或金属粉末中的任意一种或至少两种的组合，在一些实施方式中为导电炭黑，粘结剂包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物或聚四氟乙烯中的任意一

种或至少两种的组合，在一些实施方式中为聚偏氟乙烯；分散剂没有特别限定，只要是本领域中常用的分散剂即可，包括 PVP（聚乙烯吡咯烷酮）等。

通过使用上述特定的导电剂、粘结剂和分散剂，并且使得第一磷酸铁锂盐颗粒：粘结剂：导电剂：分散剂的重量比例在上述范围内，能够使本申请的正极活性层更好地实现本申请的上述效果。

本申请的第二方面提供一种二次电池，包含本申请第一方面的正积极片。

本申请的第三方面提供一种用电装置，包含本申请第二方面的二次电池。

附图说明

- 图 1 是本申请一实施方式的正积极片的结构示意图。
- 图 2 是本申请一实施方式的正积极片的电镜图。
- 图 3 是示例性地表示本申请的一次颗粒的粒径的示意图。
- 图 4 是本申请一实施方式的二次电池的示意图。
- 图 5 是图 4 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。
- 图 6 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。
- 图 7 是本申请一实施方式的电池包的示意图。
- 图 8 是图 7 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。
- 图 9 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示意图。

附图标记说明：

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

具体实施方式

以下，详细说明本申请的正积极片、二次电池和用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明的情况。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限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特别范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60~120 和 80~110 的范围，理解为 60~110 和 80~120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1~3、1~4、1~5、2~3、2~4 和 2~5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a~b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0~5”表示本文中已经全部列出了“0~5”之间的全部实数，“0~5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为 ≥ 2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

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

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

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，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)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)。

现有的正积极片所使用的磷酸铁锂正极活性材料, 如纳米级的磷酸铁锂、磷酸锰铁锂等材料的粒径较小, 具有较高的比表面积, 吸水性较强。一般采用在表面涂覆二次颗粒的活性物质层来提升极片表面内聚力, 但二次颗粒在冷压时会出现开裂和破碎。

基于此, 本申请提出了一种正积极片, 在极片表面设计涂覆一层粒径较大的一次颗粒材料用以改善极片表面内聚力, 可以规避二次颗粒受压破碎的问题, 由此能改善动力学性能和能量密度。

[正积极片]

本申请的实施方式的正积极片包括集流体和正极活性层, 所述正极活性层设置在所述集流体的至少一面上, 所述正极活性层包括直接涂布在所述集流体上的第一活性层, 以及涂布在所述第一活性层的远离集流体一侧的表面的第二活性层, 所述第一活性层包含第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒, 所述第二活性层包含第二磷酸铁锂盐颗粒, 所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的一次平均粒径为 150 纳米 (nm) -480nm, 所述第二磷酸铁锂盐颗粒的一次平均粒径为 500nm-3000nm。

在一些实施方式中, 所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的一次平均粒径可选为 150nm、160nm、170nm、180nm、190nm、200nm、210nm、220nm、230nm、240nm、250nm、260nm、270nm、280nm、290nm、300nm、310nm、320nm、330nm、340nm、350nm、360nm、370nm、380nm、390nm、400nm、410nm、420nm、430nm、440nm、450nm、460nm、470nm 或者 480nm, 或者上述任意两数值之间的范围。在一些实施方式中, 所述第二磷酸铁锂盐颗粒的一次平均粒径可选为 500nm、600nm、650nm、700nm、790nm、800nm、870nm、900nm、920nm、1000nm、1100nm、1200nm、1250nm、1300nm、1400nm、1500nm、1600nm、1700nm、1800nm、1900nm、2000nm、2100nm、2200nm、2300nm、2400nm、2500nm、2600nm、2700nm、2800nm、2900nm 或者 3000nm, 或者上述任意两数值之间的范围。

在本文中，术语“一次平均粒径”是指在扫描电镜视野下，用长径统计法对颗粒的粒径进行统计分析所得到的粒径值。其中，粒径统计过程中，一次平均粒径小于或等于 80nm 的颗粒不计入统计范围。本申请的一次平均粒径如图 3 所示。所述一次平均粒径是指一次颗粒的平均粒径。在本文中，“一次颗粒”是指在颗粒扫描电镜图中没有明显的团聚界面，但可能会存在微小的孔隙以及点或线缺陷的颗粒，区别于没有堆积以及絮联等结构的最小单元的粉体颗粒。所述一次平均粒径、后述的碳含量以及 BET 比表面积的测定方法可以使用实施例中所记载的测定方法进行。

如上所述，本申请的正极极片设置了包含第一活性层和第二活性层的正极活性层，所述第一活性层包含靠近集流体的一次平均粒径较小的磷酸铁锂盐颗粒和/或磷酸锰铁锂盐颗粒（也简称为“磷酸（锰）铁锂盐颗粒”）。

其中，通过使本申请的实施方式的第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒以及第二磷酸铁锂盐颗粒的一次平均粒径在上述范围内，能够使第一活性层和第二活性层的颗粒保持合适的微米级尺寸，从而避免了在将颗粒进行纳米化时所带来的界面副反应以及加工困难的问题，且不会使颗粒受限于过大的尺寸而带来的动力学性能降低。

此外，所述第二活性层包含远离集流体的一次平均粒径较大的磷酸铁锂盐颗粒，通过形成该结构，本申请的实施方式的正极极片由于在表面设置了一层大颗粒磷酸铁锂盐颗粒，能够提升表层的内聚力，此外由于大颗粒磷酸铁锂盐颗粒的粒径相对较大，比表面积较小，能够降低材料的吸水性，由此保持正极极片的高能量密度。此外，通过将大颗粒磷酸铁锂盐颗粒作为第二活性层设置在上层（极片外表面），能够保证作为第二活性层的大颗粒磷酸铁锂盐颗粒实现更好的粘结作用、正极极片的压实密度得以提高，同时具有该正极极片的二次电池的动力学性能优异。

在任意的实施方式中，所述正极极片的内聚力为 ≥ 32 牛/米（N/m）。

申请的正极极片通过本申请实施例中记载的测定方法所测定的内聚力在上述范围,由此在正极极片的加工过程中能够避免掉粉现象并提升正极表面和隔离膜的粘结力。

在任意的实施方式中,所述第一活性层的厚度范围为 80 微米(μm)-140 μm ,在一些实施方式中厚度范围为 90 μm -120 μm ,所述第二活性层的厚度范围为 8 μm -50 μm ,在一些实施方式中厚度范围为 20 μm -35 μm 。

在一些实施方式中,所述第一活性层的厚度可选为 80 μm 、81 μm 、84 μm 、87 μm 、90 μm 、93 μm 、96 μm 、99 μm 、100 μm 、103 μm 、106 μm 、109 μm 、110 μm 、113 μm 、116 μm 、119 μm 、120 μm 、123 μm 、126 μm 、129 μm 、130 μm 、133 μm 、136 μm 、139 μm 或者 140 μm ,或者上述任意之间的范围。在一些实施方式中,所述第一活性层的厚度为可选为 8 μm 、11 μm 、14 μm 、17 μm 、19 μm 、21 μm 、24 μm 、27 μm 、30 μm 、34 μm 、37 μm 、40 μm 、43 μm 、46 μm 、49 μm 或者 50 μm ,或者上述任意两数值之间的范围。

通过将所述第一活性层与所述第二活性层各组的厚度设定在上述范围内,能够进一步优选地实现本申请的上述技术效果。

在任意的实施方式中,所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的 BET 比表面积为 10 平方米/克 (m^2/g)-18 m^2/g ,在一些实施方式中 BET 比表面积为 12 m^2/g -16 m^2/g ,所述第二磷酸铁锂盐颗粒的 BET 比表面积为 3 m^2/g -8 m^2/g ,在一些实施方式中 BET 比表面积为 4 m^2/g -7 m^2/g 。

在一些实施方式中,所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的 BET 比表面积可选为 10 m^2/g 、11 m^2/g 、12 m^2/g 、13 m^2/g 、14 m^2/g 、15 m^2/g 、16 m^2/g 、17 m^2/g 或者 8 m^2/g ,或者上述任意两数值之间的范围。在一些实施方式中,所述第二磷酸铁锂盐颗粒的 BET 比表面积可选为 3 m^2/g 、4 m^2/g 、5 m^2/g 、6 m^2/g 、7 m^2/g 或者 8 m^2/g ,或者上述任意两数值之间的范围。所述 BET 比表面积的测定方法可以使用实施例中所记载的测定方法进行。

通过使本申请的实施方式的第一磷酸铁锂盐颗粒以及第二磷酸

铁锂盐颗粒和/或第二磷酸锰铁锂盐颗粒的 BET 比表面积分别在上述范围内,能够有利于包含该磷酸铁锂盐颗粒的浆料的搅拌以及固含量的提升,从而改善电芯的加工问题,进而提高电池的体积能量密度。

在任意的实施方式中,所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的球形度 ≤ 1.3 ,所述第二磷酸铁锂盐颗粒的 ≥ 1.5 ,所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的球形度高于所述第二磷酸铁锂盐颗粒的球形度。

在本文中,术语“球形度”可以用颗粒的长径比来衡量,长径比数值越小,球形度越好;长径比即一次颗粒的长轴方向的直径与短轴方向的直径的比值,设长轴方向的直径为 a ,短轴方向的直径为 b ,长径比 $=a/b$;此参数常用来表述颗粒形貌,可用来衡量其球形度。

所述球形度的测定可以采用本申请实施例中记载的方法进行。

通过使所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒以及第二磷酸铁锂盐颗粒的球形度各自在上述范围内,能够进一步优选地实现本申请的上述技术效果。

[第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒]

在任意的实施方式中,所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的分子式为 $\text{Li}_{x'}\text{M1}_{y'}\text{Mn}_{m'}\text{Fe}_{z'}\text{M2}_{k'}\text{PO}_4$,其中,所述 M1 包括 Na, K, Ca, Al, Mg 中的至少一种或者两种及以上的组合,所述 M2 包括 Ni, Cu, Zn, Ti, Nb, V, Cr 和 Co 中的一种或者两种及以上的组合, $0.95 \leq x' \leq 1.15$, $0 \leq y' \leq 0.1$, $0.1 \leq m' \leq 0.9$, $0.1 \leq z' \leq 1$, $0 \leq k' \leq 0.1$,所述 Mn 的含量 $\leq$ 每百万分之 1000 (1000ppm)。

本申请中对于所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的组成没有特别限定,能够使用现有的任意的小颗粒磷酸(锰)铁锂盐颗粒。示例性地,在本申请的实施方式中,通过采用具有上述组成的第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒,通过与本申请的实施方式中的第二磷酸铁锂盐颗粒形成双层结构,能够更好地实现本申请的上述效果。

[第二磷酸铁锂盐颗粒]

本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐颗粒的一次平均粒径为一

次平均粒径为 500nm~3000nm, 在一些实施方式中为 650nm~2500nm, BET 比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}$ ~ $8\text{m}^2/\text{g}$, 在一些实施方式中为 $4\text{m}^2/\text{g}$ ~ $7\text{m}^2/\text{g}$, 以所述第二磷酸铁锂盐颗粒的总重量为基准计算, 所述第二磷酸铁锂盐颗粒的碳含量为 C_x 重量%, 其中, $0.8 \leq C_x \leq 2.0$, 在一些实施方式中为 $1.0 \leq C_x \leq 1.6$, 所述 BET 比表面积与 C_x 的比值 z 满足 $1.5 \leq z \leq 8.5$, 在一些实施方式中为满足 $3 \leq z \leq 6$ 。

通过使本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐颗粒的一次平均粒径为 500nm~3000nm、BET 比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}$ ~ $8\text{m}^2/\text{g}$ 、以所述第二磷酸铁锂盐颗粒的总重量为基准计算的碳含量为 C_x 重量% ($0.8 \leq C_x \leq 2.0$), 同时使第二磷酸铁锂盐颗粒的 BET 比表面积与 C_x 的比值 z (即 BET 比表面积/ C_x) 满足 $1.5 \leq z \leq 8.5$ 范围, 能够改善一次平均粒径在上述范围内的第二磷酸铁锂盐颗粒的动力学性能; 使颗粒保持合适的微米级尺寸, 从而避免了在将颗粒进行纳米化时所带来的界面副反应以及加工困难的问题, 且不会使颗粒受限于过大的尺寸而带来的动力学性能降低; 此外, 有利于包含该第二磷酸铁锂盐颗粒的浆料的搅拌以及固含量的提升, 从而改善电芯的加工问题, 进而提高电池的体积能量密度; 另外, 能够避免因碳包覆致密度过高而影响锂离子的正常脱嵌, 从而影响电芯容量的发挥。

与现有技术相比, 本申请的实施方式中的所述第二磷酸铁锂盐颗粒在包含相同含量碳的情况下具有更小的比表面积, 意味着颗粒中包含的浮碳少, 能够使所述第二磷酸铁锂盐颗粒所包含的碳更加均匀致密且各颗粒均被包覆, 从而提升颗粒表面导电性, 改善其作为正极材料的动力学性能。

在任意的实施方式中, 所述第二磷酸铁锂盐具有分子式 $\text{Li}_m\text{Fe}_x\text{P}_y\text{O}_j\text{Q}_q$, 其中 Q 包括 Al、Na、K、Mg、Cu、Mn、Cr、Zn、Pb、Ca、Co、Ni、Sr、Nb、V、Ti、B、Si、N、S、F、Cl、Br 中的至少一种, $0.95 \leq m \leq 1.15$, $0.9 \leq x \leq 1$, $0.95 \leq y \leq 1$, $3.5 \leq j \leq 4$, $0 < q \leq 0.1$ 。

通过使本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐为上述分子式, 同时对其加入一种或多种上述元素进行改性, 从而实现了所述第二磷酸铁锂盐颗粒的高负载量体相改性, 这有助于提升第二磷酸铁锂盐颗粒

的体相离子传输能力,可有效解决大颗粒固有的动力学性能差的问题。此外,通过进行上述改性,能够使得该第二磷酸铁锂盐颗粒在作为正极材料时,显示出良好的动力学性能。在本申请中,所述改性具体可表现为掺杂和/或包覆。

在任意的实施方式中,所述Q包括Ti、V、Mg、Nb中的至少一种,在一些实施方式中为Ti,以所述第二磷酸铁锂盐颗粒的总重量为基准计算,所述Q的含量为1000ppm-10000ppm,在一些实施方式中为2500ppm-6000ppm。在一些实施方式中,以所述第二磷酸铁锂盐颗粒的总重量为基准计算,所述Ti、V、Mg和/或Nb的含量可选为2500ppm、2600ppm、2700ppm、2800ppm、2900ppm、3000ppm、3100ppm、3200ppm、3300ppm、3400ppm、3500ppm、3600ppm、3700ppm、3800ppm、3900ppm、4000ppm、4100ppm、4200ppm、4300ppm、4400ppm、4500ppm、4600ppm、4700ppm、4800ppm、4900ppm、5000ppm、5100ppm、5200ppm、5300ppm、5400ppm、5500ppm、5600ppm、5700ppm、5800ppm、5900ppm或者6000ppm,或者上述任意两数值之间的范围。

通过在本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐中加入上述一种或多种元素并且使得含量在上述范围内,能够在保证第二磷酸铁锂盐颗粒的一次平均粒径的前提下更良好地实现对所述第二磷酸铁锂盐颗粒进行的金属体相改性,进一步提升第二磷酸铁锂盐颗粒的体相离子传输能力,更好地解决大颗粒固有的动力学性能差的问题。

在任意的实施方式中,所述第二磷酸铁锂盐颗粒包含碳,以所述第二磷酸铁锂盐颗粒的总重量为基准计算,所述碳含量为1.0重量%-2.0重量%。

在本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐颗粒中,所述碳的存在形态可以是与所述第二磷酸铁锂盐颗粒混合的状态,也可以是包覆在所述第二磷酸铁锂盐颗粒上的状态。可选为所述第二磷酸铁锂盐颗粒中的碳呈现为包覆在所述第二磷酸铁锂盐颗粒上的状态,由此能够使碳在所述第二磷酸铁锂盐颗粒表面形成均匀且致密的碳包覆层,从而提升颗粒表面导电性。

在任意的实施方式中,所述第二磷酸铁锂盐颗粒的容量占比

$\eta \geq 88\%$, 所述 η 定义为: 将包含所述第二磷酸铁锂盐颗粒作为正极材料的电池在 2.0 伏 (V) ~3.75V 电压范围内以倍率为 0.1 库伦 (C) 恒流充放电两次, 随后以倍率为 1C 恒流充放电一次, 在所述倍率为 1C 的充放电测试中, 提取放电电压为 3.2V 的容量值记为 C1、提取放电电压至 2.0V 的容量值为 C2, $\eta = C1/C2$, 其中, 充电过程中包括恒压充电, 恒压 3.75V, 恒压截止电流 50 微安 (uA)。

η 代表了材料的平台保持性能, 该值和电池的放电功率性能相关性强。当该值较大时, 电池放电到低 SOC (电池荷电状态) 时, 仍然可以保持较好的功率性能, 即在低电量时电池大电流放电时电池的电压降低值较小。本申请的实施方式的所述第二磷酸铁锂盐颗粒的容量占比 $\eta \geq 88\%$, 表示本申请的所述第二磷酸铁锂盐颗粒在作为正极材料时能够使二次电池显示出良好的动力学性能。

在任意的实施方式中, 所述第二磷酸铁锂盐颗粒满足下述 a) -f) 中的至少一项:

- a) 所述第二磷酸铁锂盐颗粒的 $Dv10 \geq 0.2\mu\text{m}$;
- b) 所述第二磷酸铁锂盐颗粒的 $Dv50$ 为 $0.5\text{-}5\mu\text{m}$;
- c) 所述第二磷酸铁锂盐颗粒的 $Dv90 \leq 8\mu\text{m}$;
- d) 所述第二磷酸铁锂盐颗粒的 $Dv99 \leq 10\mu\text{m}$;
- e) 所述第二磷酸铁锂盐在 3T 压力下的粉末压实密度 ≥ 2.25 克/立方厘米 (g/cm^3);
- f) 所述第二磷酸铁锂盐的粉末电阻率小于 60 欧·米 ($\Omega \cdot \text{cm}$)。

在本申请中, 上述 $Dv10$ 、 $Dv90$ 、 $Dv99$ 是指颗粒中体积累计粒径分布百分数分别达到 10%、90%、99% 时所对应的粒径。其测试方法与上述 $Dv50$ 相同, 可以采用本申请实施例中的标准进行测定。

需要说明的是, 所述 $Dv10$ 为望大指标, 因此无法给出上限, 所述 $Dv90$ 为望小指标, 因此无法给出下限。

通过使所述第二磷酸铁锂盐颗粒满足 a) -f) 中的至少一项, 能够使得第二磷酸铁锂盐颗粒更良好地实现上述技术效果。

在本申请中, 所述粉末电阻率的测试方法为: 参考国家标准 GB/T 33822-2017, 采用粉末电阻率仪 (苏州晶格, ST2722 型), 称取 1 克

(g)样品(误差在 $\pm 0.005\text{g}$ 以内)加入至加料腔中,施加 8 兆帕(MPa)压强,分别测试样品的正向电阻率和反向电阻率,取二者的平均值作为样品的粉末电阻率。

在本申请中,所述粉末压实密度的定义为:在外力压缩过程中,随着粉末的移动和变形,较大的空隙被填充,颗粒间接触面积增大,使原子间产生吸引力且颗粒间的机械契合作用增强,从而形成的具有一定密度和强度的压坯的密度,单位为 g/cm^3 。

所述压实密度的测试方法为:参照国家标准 GB/T 24533-2009,将一定量的粉末放于压实模具上,模具中间空心上下各一片金属圆片。粉末放于金属圆片之间,顶部放一根金属圆柱,将模具放在压实密度仪器上面,设置不同压力,在设备上可以读出不同压力下粉末的厚度,通过 $\rho=m/v$,计算出压实密度。

按照以下粉末压实密度计算结果, $\rho_c=m/V=m/(S \times H)$; 式中 ρ_c 为粉末压实密度 (g/cm^3)、 m 为称取物料的质量 (g)、 S 为模具底面积 (1.327 平方厘米 (cm^2))、 H 为压实后样品的高度 (厘米 (cm))。

在一些实施方式中,所述第二磷酸铁锂盐颗粒的碳含量可选为 0.8 重量%、0.9 重量%、1 重量%、1.1%、1.2 重量%、1.3 重量%、1.4 重量%、1.5 重量%、1.6 重量%、1.7 重量%、1.8 重量%、1.9 重量%或者 2.0 重量%,或者上述任意两数值之间的范围。

通过将第二磷酸铁锂盐颗粒的含碳量设定为 0.8 重量%-2.0 重量%,能够使碳包覆在所述第二磷酸铁锂盐颗粒的表面,形成具有均匀致密的碳包覆层的磷酸铁锂材料,大幅提升颗粒表面导电性。

在本申请的实施方式的磷酸铁锂盐颗粒中,所述碳的存在形态可以是与所述第二磷酸铁锂盐颗粒混合的状态,也可以是包覆在所述第二磷酸铁锂盐颗粒上的状态。在一些实施方式中为所述第二磷酸铁锂盐颗粒中的碳呈现为包覆在所述第二磷酸铁锂盐颗粒上的状态,由此能够使碳在所述第二磷酸铁锂盐颗粒表面形成均匀且致密的碳包覆层,从而提升颗粒表面导电性。

在任意的实施方式中,所述第二铁锂盐颗粒为单晶颗粒和/或多晶颗粒。在一些实施方式中,以所述第二铁锂盐颗粒的总颗粒数量为

基准计算, 所述单晶颗粒的数量占比为 90% 以上。

通过在本申请的正极极片的各活性层中采用上述比例的磷酸铁锂盐的单晶颗粒, 可以有效规避多晶颗粒在冷压过程中被压碎, 产生脱膜的现象, 由此能够提高第二活性层与第一活性层或隔离膜之间的粘结力, 进而提高正极极片的动力学性能和能量密度。

[第二磷酸铁锂盐颗粒的制备方法]

在任意的实施方式中, 所述第二磷酸铁锂盐颗粒的制造过程包括: 提供至少含有锂源、铁源、磷源、碳源、碳成膜剂、改性剂的原材料, 进行至少两次烧结, 其中, 第一次烧结的温度为 500 摄氏度 (°C) - 760°C, 在一些实施方式中为 550°C-720°C, 第一次烧结后材料的碳含量为 0.01 重量%-0.79 重量%, 在一些实施方式中为 0.05 重量%-0.4% 重量; 第二次烧结的温度为 700°C-800°C, 在一些实施方式中为 720°C-780°C, 第二次烧结后材料的碳含量为 0.8 重量%-2.0 重量%, 在一些实施方式中为 1.0 重量%-1.6 重量%。

在一些实施方式中, 所述第一次烧结的温度可选为 500°C、510°C、520°C、530°C、540°C、550°C、560°C、570°C、580°C、590°C、600°C、610°C、620°C、630°C、640°C、650°C、660°C、670°C、680°C、690°C、700°C、710°C、720°C、730°C、740°C、750°C 或者 760°C, 或者上述任意两数值之间的范围。所述第二次烧结的温度可选为 700°C、710°C、720°C、730°C、740°C、750°C、760°C、770°C、780°C、790°C 或者 800°C, 或者上述任意两数值之间的范围。第一次烧结后材料的碳含量可选为 0.01 重量%、0.05 重量%、0.10 重量%、0.15 重量%、0.2 重量%、0.25 重量%、0.3 重量%、0.35 重量%、0.4 重量%、0.45 重量%、0.5 重量%、0.55 重量%、0.6 重量%、0.65 重量%、0.7 重量%、0.75 重量%、0.79 重量%, 第二次烧结后材料的碳含量为 0.8 重量%-2.0 重量%, 可选为 0.8 重量%、0.9 重量%、1 重量%、1.1%、1.2 重量%、1.3 重量%、1.4 重量%、1.5 重量%、1.6 重量%、1.7 重量%、1.8 重量%、1.9 重量% 或者 2.0 重量%, 或者上述任意两数值之间的范围。

在本申请的实施方式的所述第二磷酸铁锂盐颗粒的制备过程中实施了两次烧结。其中, 通过将第一次烧结的温度控制在上述范围内

且使得烧结后的中间体的含碳量在上述范围内,能够使得第一次烧结后得到的磷酸铁锂前驱体具有较大的颗粒尺寸,直接改善了最终产物的粉末压实以及极片压实密度。此外,通过在第一次烧结时加入较低含量的碳源,极大地降低了碳层对磷酸铁锂颗粒生长过程中的阻隔作用,有利于颗粒在较低的温度下进行结晶生长,同时有利于改性剂和磷酸铁锂材料之间的固相扩散反应,从而实现较高浓度的金属离子掺杂。相比于传统方法中采用高温实现颗粒生长,本申请的上述制备方法可以在较低的温度先进行大颗粒的合成,可以改善颗粒表面碳层在高温下发生皸裂的现象,提升表面碳的致密性;同时在第一次烧结过程中,碳源可对原料中的三价铁进行有效还原,提高产品纯度以及稳定性;通过将第二次烧结的温度控制在上述范围内且使得烧结后的材料的含碳量为 0.8 重量%-2.0 重量%,能够使碳包覆在所述第二铁锂盐颗粒的表面,形成具有均匀致密的碳包覆层的磷酸铁锂材料,大幅提升颗粒表面导电性。

在任意的实施方式中,在进行所述第一次烧结后进行第一次粉碎,在进行所述第二次烧结后进行第二次粉碎,其中,所述第一次粉碎后产物的 Dv50 为 300nm-1200nm,在一些实施方式中为 400nm-1100nm;所述第二次粉碎后产物的 Dv50 为 500nm-5000nm,在一些实施方式中为 700nm-2500nm。

在一些实施方式中,所述第一次粉碎后产物的 Dv50 为 300nm、400nm、500nm、600nm、700nm、800nm、900nm、1000nm、1100nm、或者 1200nm,或者上述任意两数值之间的范围。在一些实施方式中,所述第二次粉碎后产物的 Dv50 为 500nm、600nm、700nm、800nm、900nm、1000nm、1100nm、1200nm、1300nm、1400nm、1500nm、1600nm、1700nm、1800nm、1900nm、2000nm、2300nm、2500nm、2700nm、3000nm、3300nm、3500nm、3700nm、4000nm、4300nm、4500nm、4700nm、5000nm,或者上述任意两数值之间的范围。

在本文中,术语“Dv50”是指颗粒中体积累计粒径分布百分数达到 50%时所对应的粒径。所述 Dv50 的测定可以使用实施例中所记载的测定方法进行。

在本申请的实施方式的所述第二铁锂盐颗粒的制备方法中，实施了两次烧结后的粉碎。通过在所述第一次烧结后进行第一次粉碎，使得产物的一次平均粒径为 300nm-1200nm，能够规避碳材料以及改性元素对晶体的生长阻隔，得到微米级磷酸铁锂前驱体；通过在所述第二次烧结后进行第二次粉碎，使得产物的一次平均粒径为 500nm-5000nm，能够得到期望颗粒粒径的磷酸铁锂盐颗粒，得到均匀致密的碳包覆层，大幅提升了颗粒表面导电性。

在任意的实施方式中，所述第一活性层和第二活性层还可以任意地包含导电剂、粘结剂和分散剂，其中，在第一活性层中，所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒：粘结剂：导电剂：分散剂的重量比例为 96-99：0.5-3：0.5-3：0.5-3，在一些实施方式中为 96：1.0：2.5：0.5；在第二活性层中，所述第二磷酸铁锂盐颗粒：粘结剂：导电剂：分散剂的重量比例为 96-99：0.5-3：0.5-3：0.5-3，在一些实施方式中为 96.5：0.5：2.5：0.5；所述第一活性层中的粘结剂的重量比小于或等于所述第二活性层中的粘结剂的重量比。

在任意的实施方式中，所述导电剂包括天然石墨、人造石墨、导电炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯以及导电聚合物或金属粉末中的任意一种或至少两种的组合，在一些实施方式中为导电炭黑，所述粘结剂包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物或聚四氟乙烯中的任意一种或至少两种的组合，在一些实施方式中为聚偏氟乙烯。

通过使用上述特定的导电剂、粘结剂和分散剂，并且使得第一磷酸铁锂盐颗粒：粘结剂：导电剂：分散剂的重量比例在上述范围内，能够使本申请的正极活性层更好地实现本申请的上述效果。

在任意的实施方式中，所述第二铁锂盐颗粒的制备方法包括：提供至少含有锂源、铁源、磷源、碳源、改性剂、碳成膜剂作为原材料，其中，所述锂源、铁源、磷源的混合比例以各元素的原子摩尔数计，满足 $\text{Fe}:\text{P}=0.96-0.985$ 、 $\text{Li}:\text{Fe}=1.0-1.1:0.95-1.1$ ；所述碳源与碳成膜剂以重量比计满足碳源：碳成膜剂=9：1-2：8。

在一些实施方式中，以各元素的原子摩尔数计，铁源与磷源的混合比例满足， $\text{Fe}:\text{P}=0.96:1$ 、 $\text{Fe}:\text{P}=0.965:1$ 、 $\text{Fe}:\text{P}=0.97:1$ 、 $\text{Fe}:$

$P=0.975:1$ 、 $Fe:P=0.98:1$ 或者 $Fe:P=0.985:1$ 。

在一些实施方式中，以各元素的原子摩尔数计，锂源与铁源的混合比例满足， $Li:Fe=1.0:1.1$ 、 $Li:Fe=0.99:1.1$ 、 $Li:Fe=0.98:1.1$ 、 $Li:Fe=0.97:1.1$ 、 $Li:Fe=0.96:1.1$ 或者 $Li:Fe=0.95:1.1$ 。

在一些实施方式中，碳源和碳成膜剂的重量比可选为 9:1、8:2、7:3、6:4、5:5、4:6、3:7 或者 2:8。

通过使用以上述比例含有锂源、铁源、磷源、碳源、改性剂、碳成膜剂的原材料，能够良好地形成本申请第二方面的第二磷酸铁锂盐颗粒所具有的一次平均粒径、碳含量、BET 比表面积以及 z 值。具体而言，如上所述，通过使本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐颗粒的一次平均粒径为 500nm~3000nm，能够使颗粒保持合适的微米级尺寸，从而避免了在将颗粒进行纳米化时所带来的界面副反应以及加工困难的问题，且不会使颗粒受限于过大的尺寸而带来的动力学性能降低。此外，通过使本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐颗粒的 BET 比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}\sim 8\text{m}^2/\text{g}$ ，能够有利于包含该磷酸铁锂盐颗粒的浆料的搅拌以及固含量的提升，从而改善电芯的加工问题，进而提高电池的体积能量密度。另外，通过使本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐颗粒的 BET 比表面积与 C_x 的比值 z 满足 $1.5\leq z\leq 8.5$ 范围，能够使所述第二铁锂盐颗粒所包含的碳更加均匀致密，从而提升颗粒表面导电性。

在任意的实施方式中，所述第二铁锂盐颗粒的制备方法中，所述锂源为锂的化合物，包括磷酸二氢锂、草酸锂、碳酸锂、氧化锂、氢氧化锂和醋酸锂中的一种或几种，在一些实施方式中为碳酸锂；所述铁源为铁的化合物，包括氢氧化铁、氯化亚铁、三氧化二铁、磷酸铁、焦磷酸铁、草酸亚铁、铁粉、硝酸铁、四氧化三铁、羟基氧化铁中的至少一种，在一些实施方式中为三氧化二铁；所述磷源为磷酸化合物，包括磷酸、磷酸二氢铵和磷酸氢二铵中的一种或几种，在一些实施方式中为磷酸；所述改性剂包括二氧化钛、五氧化二钒、钛酸正丁酯、偏钒酸铵、乙醇铌、草酸铌、五氧化二铌、氢氧化镁、硝酸镁中的至少一种，在一些实施方式中为二氧化钛；所述碳源包括柠檬酸，葡萄糖，蔗糖，淀粉，果糖，乳糖中的至少一种，在一些实施方式中为葡

葡萄糖；所述碳成膜剂包括聚乙二醇，聚苯胺，聚丙烯腈，聚乙烯吡咯烷酮，聚乙烯醇中的一种或者几种组合，在一些实施方式中为聚苯胺。

通过选用上述物质分别作为本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐颗粒的制备方法中采用的锂源、铁源、磷源、改性剂、碳源以及碳成膜剂，能够良好地形成本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐颗粒所具有的一次平均粒径、碳含量、BET 比表面积以及 z 值。由此更良好地实现本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐颗粒的大颗粒尺寸，同时在其作为正极材料时实现优异的动力学性能。

在任意的实施方式中，所述第一次烧结与所述第二次烧结中的升温的速度各自独立地为 2 摄氏度/分钟 ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$) -20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、第一烧结恒温时间 1 小时 (h) -6h；第二烧结恒温时间 2h-12h。

在一些实施方式中，所述第一次烧结和所述第二次烧结中的升温速率各自独立地为 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、13 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、15 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、17 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 或 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 。

在一些实施方式中，第一次烧结的恒温烧结时间为 1h-6h。在一些实施方式中，第一次烧结的恒温烧结时间可选为 1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h 或 6h。

在一些实施方式中，第二次烧结的恒温烧结时间为 2h-12h。在一些实施方式中，第二次烧结的恒温烧结时间可选为 1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h、5.5h、6h、6.5h、7h、7.5h、8h、8.5h、9h、9.5h、10h、10.5h、11h、11.5h 或 12h。

通过将第一次烧结和第二次烧结中的升温速度以及恒温时间控制在上述范围内，能够防止因升温过快而导致烧结过程中副反应过多，由此影响得到的第二磷酸铁锂盐颗粒的一次平均粒径、碳含量、BET 比表面积以及 z 值。由此更良好地实现本申请的实施方式的第二磷酸铁锂盐颗粒的大颗粒尺寸，同时在其作为正极材料时实现优异的动力学性能。

在任意的实施方式中，在所述第一次烧结后、第二次烧结前，对所述第一次烧结后的产物进行碳包覆，所述碳包覆的量为 0.01-1.99%，在一些实施方式中为 0.2-1.5%。在一些实施方式中为 0.2 重量%-1.6

重量%, 在一些实施方式中具体为 0.2 重量%、0.3 重量%、0.4 重量%、0.5 重量%、0.6 重量%、0.7 重量%、0.8 重量%、0.9 重量%、1.0 重量%、1.1 重量%、1.2 重量%、1.3 重量%、1.4 重量%、1.5 重量%或者 1.6 重量%, 或者上述任意两数值之间的范围。

通过在所述第一次烧结后、第二次烧结前, 对所述第一次烧结后的产物进行上述含量范围的碳包覆, 能够在第二次烧结过程中在磷酸铁锂盐颗粒表面形成均匀致密的碳包覆层。

在任意的实施方式中, 所述碳包覆是通过烧结过程中的气相沉积、或者在高温下将碳源碳化包碳的方式进行的。

在本发明的实施方式的所述第二磷酸铁锂盐颗粒的制备方法中, 所述碳包覆的实施方式没有特别限定, 在一些实施方式中为采用气相沉积法对所述第二磷酸铁锂盐颗粒进行碳包覆, 由此能够在第二磷酸铁锂盐颗粒表面形成均匀致密的碳包覆层在任意的实施方式中, 在所述第一次烧结后和所述第二次烧结后, 对烧结产物进行粉碎, 所述粉碎可选为机械破碎、砂磨、气流破碎中的一种或多种。

在本发明的实施方式的所述第二磷酸铁锂盐颗粒的制备方法中, 所述粉碎方式没有特别限定, 通过采用上述特定的粉碎方式, 能够有利于得到期望的一次平均粒径。

在本发明的实施方式的所述第二磷酸铁锂盐颗粒的制备方法中, 所述粉碎方式没有特别限定, 通过采用上述特定的粉碎方式, 能够有利于得到期望的一次平均粒径。

[集流体]

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, 可以采用铝箔。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铝箔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。

[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。

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

在一些实施方式中，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。

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

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括粘结剂。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。

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：将所述用于制备负极极片的组分，例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成负极浆料；将负极浆

料涂覆在负极集流体上,经烘干、冷压等工序后,即可得到负极极片。

[电解质]

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

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

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

在一些实施方式中,所述电解液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、正极成膜添加剂,还可以包括能够改善电池某些性能的添加剂,例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[隔离膜]

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

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

[二次电池]

本申请的一个实施方式中,提供一种二次电池,其包括所述正极

极片。

通常情况下，二次电池包括正积极片、负积极片、电解质和隔离膜。在电池充放电过程中，活性离子在正积极片和负积极片之间往返嵌入和脱出。电解质在正积极片和负积极片之间起到传导离子的作用。隔离膜设置在正积极片和负积极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使离子通过。

在一些实施方式中，正积极片、负积极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件。

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

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

本申请对二次电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 4 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

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

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

图 6 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 6，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。

在一些实施方式中，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

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

图 7 和图 8 是作为一个示例的电池包 1。参照图 7 和图 8，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 6。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

[用电装置]

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

作为另一个示例的装置可以是手机、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。

实施例

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照

产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市购获得的常规产品。

实施例 1

1、磷酸铁锂盐颗粒的制备

1) 第二磷酸铁锂盐颗粒的制备

分别称取碳酸锂、三氧化二铁、磷酸、葡萄糖、二氧化钛（以磷酸铁锂盐颗粒的总重量计，二氧化钛的加入量满足制备得到的磷酸铁锂盐颗粒中钛的含量为 5000ppm）和聚苯胺，其中 Li 元素、Fe 元素和 P 元素的重量比满足： $\text{Fe}:\text{P}=0.968:1$ 、 $\text{Li}:\text{Fe}=1:0.98$ ，葡萄糖和聚苯胺的重量比满足：葡萄糖：聚苯胺=1：2。葡萄糖的加入量满足第一次烧结完成后，碳含量占磷酸铁锂前驱体重量的 0.15%。在上述物质中加入水得到混合物浆料。

使用球磨机将混合物浆料混合均匀，采用砂磨机研磨，得到浆料固含量为 38%， D_{v50} 为 $0.40\mu\text{m}$ ，喷雾干燥（高速喷雾干燥机的负压为 -650~-200 帕（Pa），进口温度为 300°C ~ 360°C ，出口温度为 100°C ~ 140°C ）。将干燥完的反应物装填到烧结炉中，进行第一次烧结，升温速度控制为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，保温温度控制在 650°C ，保温时间为 4h。物料冷却后，采用机械磨粉碎得到粉末。

在得到的粉末中加入作为碳源的葡萄糖和作为碳成膜剂的聚苯胺，然后与水混合，得到固含量为 40%的物料。其中，葡萄糖和聚苯胺的添加量满足第二次烧结后产物的碳含量为 1.2%（以磷酸铁锂盐颗粒的总重量计）、葡萄糖与聚苯胺的重量比满足葡萄糖：聚苯胺=1：2。采用球磨和砂磨机处理上述物料得到浆料，浆料中不溶物的 D_{v50} 为 550nm。喷雾干燥（高速喷雾干燥机的负压为 -650~-200Pa，进口温度为 300°C ~ 360°C ，出口温度为 100°C ~ 140°C ）。将干燥后的反应物装填到烧结炉中进行第二次低温（升温速度控制为 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ ，烧结温度为 750°C ，烧结时间为 4h）烧结。待物料冷却后，对其进行第二次粉碎至一次平均粒径为 870nm，除磁后得到磷酸铁锂盐颗粒，碳含量为 1.2%，Ti 元素在磷酸铁锂盐颗粒中含量为 5000ppm。

2) 第一磷酸铁锂盐颗粒的制备

本申请中使用的第一磷酸铁锂盐颗粒为市售品,购自广东邦普循环科技有限公司,货号为 BP-LFP-101;本申请中使用的第二磷酸锰铁锂盐颗粒购自购买于广东邦普循环科技有限公司,货号为 BP-115。

2、活性层浆料的制备

1) 第一活性层浆料的制备

将第一磷酸铁锂盐颗粒、作为导电剂的导电炭黑、作为粘结剂的聚偏氟乙烯以及作为分散剂的 PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 按照质量百分比为 96.0 : 2.5 : 1.0 : 0.5 混合,加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮混合均匀搅拌,分散,制得第一活性层正极浆料。所述第一磷酸铁锂盐颗粒的 BET 比表面积大于第二磷酸铁锂盐颗粒的 BET 比表面积,所述第一磷酸铁锂盐颗粒的一次平均粒径为 360nm、且 Dv50 为 1.0 μ m。

2) 第二活性层浆料的制备

将第二磷酸铁锂盐颗粒、作为导电剂的导电炭黑、作为粘结剂的聚偏氟乙烯以及作为分散剂的 PVP (聚乙烯吡咯烷酮) 按照质量比为 96.5 : 2.5 : 0.5 : 0.5 混合,其中第二磷酸铁锂盐颗粒为橄榄石结构单晶磷酸铁锂,其 BET 比表面积为 7m²/g、Dv50 为 2.0 μ m、一次平均粒径为 500nm,将上述包含正极活性材料的物料混合后加入一定量的 N-甲基吡咯烷酮混合搅拌,分散均匀后制成第一活性层浆料。

3、正积极片的制备

将上述制备的浆料搅拌均匀后,调节浆料粘度至 8000-20000 毫帕·秒 (mPa.s),使制成的浆料不发生分层,然后通过双面双腔涂布设备将浆料涂布在基材铝箔上,第一活性层浆料涂布重量为 300mg (毫克) /1540.25cm²、其次第二正极浆料涂布重量为 100mg/1540.25cm²。上述第一活性层浆料和第二正极浆料涂布完成后,依次经过烘干,冷压,分切,制片,最终获得正积极片。

4、负积极片的制备

将作为负极活性材料的人造石墨、作为导电剂的导电炭黑、作为粘结剂的丁苯橡胶(SBR)以及作为增稠剂的羧甲基纤维素钠(CMC)按照质量比为 95.0 : 1.0 : 2.0 : 2.0 的比例混合,加入去离子水搅拌,分散均匀后制成负极浆料,再通过双面涂布机将负极浆料涂布在基材

Cu 箔的两面，双面均完成后，烘干、冷压、分切、制片，制备得到负极极片。

5、电解液的制备

在氩气气氛手套箱中 ($\text{H}_2\text{O} < 0.1\text{ppm}$ 、 $\text{O}_2 < 0.1\text{ppm}$)，将有机溶剂碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸甲乙酯 (EMC) 按照体积比 3:7 混合均匀，将 LiPF_6 锂盐溶解于有机溶剂中配置成重量含量为 12.5% 的溶液，得到电解液。

6、隔离膜

以聚丙烯膜作为隔离膜。

7、电池的制备

将实施例 1 正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，然后卷绕得到裸电芯，给裸电芯焊接极耳，并将裸电芯装入铝壳中，并在 80°C 下烘烤除水，随即注入电解液并封口，得到不带电的电池。不带电的电池再依次经过静置、热冷压、化成、整形、容量测试等工序，获得实施例 1 的锂离子电池产品。

对实施例 1 中得到的锂离子电池实施后述的性能测试，结果参见 1。

此外，如表 1 所示那样变更正极极片中第一磷酸铁锂盐颗粒和第二磷酸铁锂盐颗粒的各参数，其中，实施例 11 和比较例 2 中使用第一磷酸锰铁锂盐颗粒（购自广东邦普循环科技有限公司，货号为 BP-115），除此以外与实施例同样地进行，得到了实施例 2-14 以及比较例 1-4。并分别测定了所得到的正极极片的内聚力、极片压实密度和动力学性能。

一、电池构件的参数测定

1、一次平均粒径

采用氦离子束垂直于极片大面将极片切开，暴露断面，断面采用扫描电镜拍照，采用长径统计法对磷酸（锰）铁锂盐颗粒的最长径进行统计分析。其中，“一次平均粒径”是指所有颗粒一次粒径的平均值，数值上等于总的粒径值除以总的颗粒数量。其中，一次粒径在切

面图中是指以经边缘两个点相连的最长距离。具体可以在电镜扫描照片中统计一次粒径大于 50nm 的磷酸（锰）铁锂盐颗粒的总数量以及统计一次粒径大于 50nm 的磷酸（锰）铁锂盐颗粒的一次粒径的和， $\text{磷酸（锰）铁锂盐颗粒的一次平均粒径} = \frac{\text{总磷酸（锰）铁锂盐颗粒的一次粒径之和}}{\text{总磷酸（锰）铁锂盐颗粒数量}}$ 。其中，上述粒径统计过程中，一次平均粒径小于或等于 50nm 的颗粒不计入统计范围。

2、BET 比表面

以气体吸附法测试比表面积，依据 GB/T19587-2017 测试标准测试，具体如下：取磷酸（锰）铁锂颗粒盐作为样品，将样品管浸没在 -196°C 液氮中，在 0.05-0.30 相对压力下测定不同压力下氮气在固体表面的吸附量，基于 BET 多层吸附理论及其公式求得试样单分子层吸附量，从而计算出材料的比表面积。

3、Dv50

参考 GB/T19077.1-2016，使用激光粒径分析仪（Malvern Master Size 3000）测定磷酸（锰）铁锂盐颗粒的 Dv50 值。此外，本申请的所述 Dv10、Dv90、Dv99 也同样进行测定。

4、碳含量

使用高频感应炉将磷酸（锰）铁锂盐颗粒燃烧后，用红外吸收法进行测试碳含量，具体测试过程依据标准 GB/T 20123-2006/ISO 15350:2000。

5、球形度

取冷压后的极片，通过 Ar 粒子束垂直极片大面方向将极片切开，暴露出端面，通过扫描电子显微镜获得图片。随后通过图像软件分析极片切面的扫描电镜图片，测量颗粒的长径 a 和短径 b，并获取其比值，即为颗粒的长径比。

6、内聚力

选取外观平整的铜板，用无尘纸和酒精擦拭铜板表面后，将双面胶（型号：nitto tape）贴于铜板上，胶带宽度 20 毫米（mm）× 长度 150mm，胶带与钢板边缘平行，且胶带至钢板两边缘距离相等；取待测试极片，用刀片截取宽 25mm × 长度为 160mm 的试样，将截取的

极片试样贴在双面胶上，极片边缘与铜板边缘对齐，确保极片与双面胶贴合平整；使用长度 30mm 左右的铜胶，保证铜胶与测试的极片保持平行，再使用 2 千克(kg)的压辊来回辊压 3-4 次；将铜胶向上翻折铜板未贴极片的一端用下夹具固定，上夹具夹持在纸带与铜板平行；在与拉力机（型号：INSTRON）连接的电脑上进行测试，首先预拉 3mm，速率设置为 10 毫米/分钟（mm/min），位移距离为 15mm，得到数据后，截取 8~15mm 的数据，每次测试都要预拉 3mm，重复四次测试，取平均值即为内聚力。

7、极片压实密度

极片单侧的膜层的压实密度= $m/(V1-V2)$ ，m 表示膜层的重量，V1 表示极片的体积，V2 表示集流体的体积。m 可通过极片重量减去集流体重量得到，极片的表面积与极片厚度的乘积即为极片的体积 V1，极片的表面积与集流体厚度的乘积即为 V2，集流体厚度和极片厚度通过万分尺测极耳区空箔的厚度得到。

二、电池性能的测定

1、电池 1C 放电至 3.2V 容量占比（ η 值）

所述电池的制备与测试流程为：将 2.0000g 样品与 0.1111g 导电炭黑、0.1111gPVDF 混合(按质量比 0.9：0.05：0.05)，再加入 2.5g 有机溶剂 NMP(N-甲基吡咯烷酮)，充分混合均匀后，在铝箔上涂成厚度为 140 μ m 的薄膜，120 $^{\circ}$ C 真空烘干 2h，使用打孔器打成直径 13mm 的圆片，使用压片机在 10Mpa 下压片，120 $^{\circ}$ C 真空保温 12h，称量正负极片的重量，其中活性物质的负载量为 11mg-12mg。在氩气保护的手套箱内装配成扣式电池，以金属锂片为负极，电解液为体积比 1：1 的 EC(碳酸乙烯酯)、DMC(1,2-二甲基碳酸酯)混合溶剂，电解质 LiPF₆，隔膜为 Celgard 2400 微孔聚乙烯膜。将装好的电池在蓝电测试仪上测试电性能。在 2.0V~3.75V 电压范围内，以 0.1C 恒流充/放电两周，接着 1C 恒流充/放电两周测试比容量。充电过程中都有恒压过程，恒压 3.75V，恒压截止电流 50 μ A。

将包含所述第二铁锂盐颗粒作为正极材料的电池在 2.0V~3.75V 电压范围内以倍率为 0.1C 恒流充放电两次，随后以倍率为 1C 恒流充

放电一次，在所述倍率为 1C 的充放电测试中，提取放电电压为 3.2V 的容量值记为 C1，提取放电电压至 2.0V 的容量值为 C2， $\eta=C1/C2$ ，其中，充电过程中包括恒压充电，恒压 3.75V，恒压截止电流 50uA。

2、动力学性能的测定（10%SOC DCR）

本申请中电池的动力学性能具体体现为对直流内阻的测量（功率性能）。

25°C 功率性能测试：

容量标定：将各实施例与对比例制得的锂离子电池在 25°C 下保温 2h 后，以 0.33C 恒流充电至 3.65V，在 3.65V 下恒压充电至 0.05C，充电完成后将所测电池在 25°C 下静止 2h，然后以 0.33C 直流放电至 2.5V，记录其常温放电容量为 C0；

调节 SOC（电池荷电状态）：将标定好容量的锂离子电池在 25°C 下保温 2h 后，以 1/3C0 放电倍率放电 144min，调节锂离子电池容量至 10%SOC；

功率测试：将 10%SOC 的锂离子电池在 25°C 下静置 2h 后，在脉冲电流 I 下以 3C0 的放电倍率放电 30 秒（s），记录其 3C0 放电前电压为 V1，30s 放电末电压为 V2；计算出 $(V1-V2)/I$ 的值，通过此数据可表征电池的功率性能。上述动力学性能的数值越低，表示电池的动力学性能越优异。

三、实施例和比较例中参数和性能

按照上述方法分别制备各实施例和对比例的电池，并测量各项性能参数，具体见表 1。

表 1

实例	第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒					第二磷酸铁锂盐颗粒LSC				第一活性层 与第二活性 层的厚度比	正极极片 内聚力 (N/m)	极片压实密 度 (g/cm ³)	10% SOC DCR
	一次平均粒径 (nm)	厚度 (nm)	BET比表面积 (m ² /g)	钛含量 (ppm)	C含量 (%)	一次平均粒径 (nm)	厚度 (nm)	BET比表面积 (m ² /g)	钛含量 (ppm)	C含量 (%)			
实施例1	360	98	12.8	800	1.3	500	8	7	5000	1.20	48	2.50	1525
实施例2	360	98	12.8	800	1.3	870	8	6	5000	1.20	56	2.50	1540
实施例3	360	98	12.8	800	1.3	3000	8	5	5000	1.20	48	2.47	1560
实施例4	150	98	15	1200	1.35	870	8	6	5000	1.20	56	2.40	1470
实施例5	480	98	11	1200	1.35	870	8	6	5000	1.20	56	2.42	1610
实施例6	360	80	12.8	800	1.3	870	26	6	5000	1.20	56	2.46	1290
实施例7	360	140	12.8	800	1.3	870	8	6	5000	1.20	56	2.44	1710
实施例8	360	86	12.8	800	1.3	870	20	6	5000	1.20	56	2.47	1400
实施例9	360	71	12.8	800	1.3	870	35	6	5000	1.20	56	2.44	1275
实施例10	360	56	12.8	800	1.3	870	50	6	5000	1.20	56	2.42	1245
实施例11	360	98	12.8	800	1.3	870	8	6	5000	1.20	56	2.35	1300
实施例12	360	98	12.8	800	1.3	870	8	6	2500	1.20	56	2.50	1600
实施例13	360	98	12.8	800	1.3	870	8	6	6000	1.20	56	2.50	1480
实施例14	360	98	12.8	800	1.3	1200	8	3	5000	1.00	80	2.48	1550
对比例1	360	98	12.8	800	1.3	未设置				/	20	2.30	980
对比例2	360	98	12.8	800	1.3	未设置				/	24	2.52	1680
对比例3	120	98	14.5	800	1.5	870	8	6	5000	1.2	56	2.32	1470
对比例4	800	98	11.5	800	1.25	870	8	6	5000	1.2	56	2.3	1820

根据表 1 可知，本申请实施例 1-14 的正极极片包含第一活性层和第二活性层，所述第一活性层包含第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒，所述第二活性层包含第二磷酸铁锂盐颗粒，所述第二磷酸铁锂盐颗粒的一次平均粒径大于所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的一次平均粒径且二者在特定范围内，最终得到的二次电池的动力学性能优异，电池性能优异。

此外，根据表 1 可知，本申请比较例 1-4 中，比较例 1-2 没有设置第一活性层或者第二活性层中的一者，比较例 3-4 虽然设置了第一活性层和第二活性层，但第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的一次平均粒径过大或者过小，最终得到的二次电池的动力学性能相比于本申请的实施例显著降低，无法满足本申请的性能要求。

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

权 利 要 求 书

1、一种正极极片，包括集流体和正极活性层，所述正极活性层设置在所述集流体的至少一面上，

所述正极活性层包括直接涂布在所述集流体上的第一活性层，以及涂布在所述第一活性层的远离集流体一侧的表面的第二活性层，

所述第一活性层包含第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒，所述第二活性层包含第二磷酸铁锂盐颗粒，

所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的一次平均粒径为 150nm-480nm，所述第二磷酸铁锂盐颗粒的一次平均粒径为 500nm-3000nm。

2、根据权利要求 1 所述的正极极片，其特征在于，所述正极极片的内聚力为 $\geq 32\text{N/m}$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的正极极片，其特征在于，所述第一活性层的厚度范围为 $80\mu\text{m}$ - $140\mu\text{m}$ ，所述第二活性层的厚度范围为 $8\mu\text{m}$ - $50\mu\text{m}$ 。

4、根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的正极极片，其特征在于，所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的 BET 比表面积为 $10\text{m}^2/\text{g}$ - $18\text{m}^2/\text{g}$ ，

所述第二磷酸铁锂盐颗粒的 BET 比表面积为 $3\text{m}^2/\text{g}$ - $8\text{m}^2/\text{g}$ 。

5、根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的正极极片，其特征在于，所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的球形度 ≤ 1.3 ，所述第二磷酸铁锂盐颗粒的球形度 ≥ 1.5 。

6、根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的正极极片，其特征在于，所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒的分子式为 Li_x ，

$M1_y, Mn_m, Fe_z, M2_k, PO_4$, 其中, 所述 M1 包括 Na, K, Ca, Al, Mg 中的至少一种或者两种及以上的组合, 所述 M2 包括 Ni, Cu, Zn, Ti, Nb, V, Cr 和 Co 中的一种或者两种及以上的组合,

$0.95 \leq x' \leq 1.15, 0 \leq y' \leq 0.1, 0.1 \leq m' \leq 0.9, 0.1 \leq z' \leq 1, 0 \leq k' \leq 0.1$, 所述 Mn 的含量 $\leq 1000\text{ppm}$ 。

7、根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的正极极片, 其特征在于, 所述第二磷酸铁锂盐颗粒的分子式为 $Li_mFe_xP_yO_jQ_q$, 其中 Q 包括 Al、Na、K、Mg、Cu、Mn、Cr、Zn、Pb、Ca、Co、Ni、Sr、Nb、V、Ti、B、S、Si、N、F、Cl、Br 中的至少一种, $0.95 \leq m \leq 1.15, 0.9 \leq x \leq 1, 0.95 \leq y \leq 1, 3.5 \leq j \leq 4, 0 < q \leq 0.1$ 。

8、根据权利要求 7 所述的正极极片, 其中所述 Q 包括 Ti、V、Mg、Nb 中的至少一种,

以所述第二磷酸铁锂盐颗粒的总重量为基准计算, 所述 Q 的含量为 $1000\text{ppm}-10000\text{ppm}$ 。

9、根据权利要求 1 至 8 所述的正极极片, 其特征在于, 所述第二磷酸铁锂盐颗粒包含碳, 以所述第二磷酸铁锂盐颗粒的总重量为基准计算, 所述碳含量为 $1.0\text{重量}\%-2.0\text{重量}\%$ 。

10、根据权利要求 1 至 9 所述正极极片, 其特征在于, 所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒、以及所述第二磷酸铁锂盐颗粒各自独立地为单晶颗粒和/或多晶颗粒。

11、根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的正极极片, 其特征在于,

所述第二磷酸铁锂盐颗粒的容量占比 $\eta \geq 88\%$, 所述 η 定义为: 将包含所述第二磷酸铁锂盐颗粒作为正极材料的电池在 $2.0\text{V}\sim 3.75\text{V}$

电压范围内以倍率为 0.1C 恒流充放电两次,随后以倍率为 1C 恒流充放电一次,在所述倍率为 1C 的充放电测试中,提取放电电压为 3.2V 的容量值记为 C1,提取放电电压至 2.0V 的容量值为 C2, $\eta=C1/C2$,其中,充电过程中包括恒压充电,恒压 3.75V,恒压截止电流 50uA。

12、根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的正极极片,其特征在于,所述第二磷酸铁锂盐颗粒的制造过程包括:提供至少含有锂源、铁源、磷源、碳源、碳成膜剂、改性剂的原材料,进行至少两次烧结,其中,

第一次烧结的温度为 500°C-760°C,第一次烧结后材料的碳含量为 0.01 重量%-0.79 重量%;

第二次烧结的温度为 700°C-800°C,第二次烧结后材料的碳含量为 0.8 重量%-2.0 重量%。

13、根据权利要求 12 所述的正极极片,其特征在于,所述第二磷酸铁锂盐颗粒的制造过程中,在进行所述第一次烧结后进行第一次粉碎,在进行所述第二次烧结后进行第二次粉碎,其中,

所述第一次粉碎后产物的 Dv50 为 300nm-1200nm;

所述第二次粉碎后产物的 Dv50 为 500nm-5000nm。

14、根据权利要求 1 至 13 中任一项所述的正极极片,其特征在于,所述第一活性层和所述第二活性层还包含导电剂和粘结剂,其中,

在第一活性层中,所述第一磷酸铁锂盐颗粒和/或第一磷酸锰铁锂盐颗粒:粘结剂:导电剂:分散剂的重量比例为 96-99:0.5-3:0.5-3:0.5-3;

在第二活性层中,所述第二磷酸铁锂盐颗粒:粘结剂:导电剂:分散剂的重量比例为 96-99:0.5-3:0.5-3:0.5-3;

所述第一活性层中的粘结剂的重量比小于或等于所述第二活性层中的粘结剂的重量比。

15、根据权利要求 14 所述的正极极片，其特征在于，所述导电剂包括天然石墨、人造石墨、导电炭黑、碳纤维、碳纳米管、石墨烯以及导电聚合物或金属粉末中的任意一种或至少两种的组合，

所述粘结剂包括聚偏氟乙烯、偏氟乙烯与六氟丙烯的共聚物或聚四氟乙烯中的任意一种或至少两种的组合。

16、一种二次电池，其特征在于，具有权利要求 1-15 中任一项所述的正极极片。

17、一种用电装置，其特征在于，具有权利要求 16 所述的二次电池。