

一种正极材料、正极极片、锂离子电池

技术领域

本发明实施例涉及但不限于锂离子电池技术领域，具体而言，涉及一种正极材料、正极极片、锂离子电池。

背景技术

磷酸锰铁锂兼顾安全及低成本的特点，通过固溶锰提高电压平台使得能量密度提升 10%到 20%，但是会牺牲材料的循环和倍率性能，目前不仅固溶锰的含量不统一，而且应用上也没有固定的方法。三元材料成本较高，相比于高镍三元材料，中镍三元材料的能量密度低，通常采用提升电压牺牲长期性能的方式来提升能量密度，高镍三元材料能量密度更高，但是目前安全性能限制其快速应用。

通过将磷酸锰铁锂和三元材料掺混形成的复合正极体系，可以获得均衡的能量密度以及安全性能。但是，目前，对于使用磷酸锰铁锂和三元材料掺混得到的正极材料而言，当这两种材料的掺混比例不当时，使用该正极材料制得的锂离子电池，容易出现容量保持率低、循环保持率低、循环产气量较高等问题。另外，对于使用磷酸锰铁锂和三元材料掺混得到的正极材料而言，使用该正极材料制得的锂离子电池，难以同时具备适宜的能量密度、较高的容量保持率、较高的循环保持率和较低的循环产气量。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本发明实施例提供了一种正极材料，其包括 w1 份 A 活性物质 $\text{Li}_{i1}\text{Mn}_{x1}\text{Fe}_{y1}\text{PO}_4\text{M}_{f1}$ 和 w2 份 B 活性物质 $\text{Li}_{i2}\text{Ni}_{x2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_{z2}\text{O}_2\text{H}_{f2}$ ，

其中，i1 为 0.95 到 1.1，x1 与 y1 的比值为 0.5 到 4，x1 与 y1 之和为 1，f1 为 200ppm 到 3000ppm，M 包括 V、Al、Mo、Zr、Mg、Ti、W、Sr、Cr、

La 和 Ce 中的至少一种； i_2 为 0.95 到 1.1， x_2 、 y_2 和 z 三者之和为 1， f_2 为 200ppm 到 8000ppm，H 包括 Al、Zr、Ti、Mg、Sr、W、Y、Nb、Ca、Mo、B、F、Ge、Sn、Ce 和 Ta 中的至少一种；

所述 A 活性物质的实际克容量为 c_1 ，所述 B 活性物质的实际克容量为 c_2 ， c_2 与 c_1 的比值为 k ， w_2 与 w_1 的比值为 n ；当 k 小于或等于 1.34 时， n 为 1 到 9；当 k 大于 1.34 时， n 为 0.1 到 1。

可选地，所述 A 活性物质的 D50 为 $0.2\mu\text{m}$ 到 $5\mu\text{m}$ ，比表面积不高于 $25\text{m}^2/\text{g}$ ，所述 B 活性物质的 D50 为 $2\mu\text{m}$ 到 $13\mu\text{m}$ ，比表面积不高于 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ 。

可选地，所述 A 活性物质的粒度分布情况满足如下关系式：

$$(D_{90}-D_{50}) / (D_{90}-D_{10}) \leq 0.96; 0.03 \leq (D_{50}-D_{10}) / (D_{90}-D_{50}) \leq 0.24。$$

可选地，所述 B 活性物质的粒度分布情况满足如下关系式：

$$(D_{50}-D_{10}) / (D_{90}-D_{10}) \leq 0.40; 0.35 \leq (D_{50}-D_{10}) / (D_{90}-D_{50}) \leq 0.75。$$

可选地，所述 A 活性物质和所述 B 活性物质的物性参数满足如下关系式：

$$0.95 \leq (T_1 \cdot T_2 \cdot S_1 \cdot S_2) / (D_1 \cdot D_2 \cdot P_1 \cdot P_2) \leq 1.15；$$

其中， T_1 、 T_2 分别为所述 A 活性物质和所述 B 活性物质的振实密度， D_1 、 D_2 分别为所述 A 活性物质和所述 B 活性物质的 D50， P_1 、 P_2 分别为所述 A 活性物质和所述 B 活性物质的粉末压实密度， S_1 、 S_2 分别为所述 A 活性物质和所述 B 活性物质的比表面积。

可选地，所述 A 活性物质的 XRD 图谱的三强峰满足如下关系式：

$$0.99 \leq I_{a1}/I_{a2} \leq 1.39, 0.74 \leq F_{a1}/F_{a2} \leq 1.14, 1.07 \leq I_{a1}/I_{a3} \leq 1.47, 0.82 \leq F_{a1}/F_{a3} \leq 1.22；$$

其中， I_{a1} 、 I_{a2} 、 I_{a3} 分别为所述 A 活性物质的第一强峰的强度、第二强峰的强度、第三强峰的强度， F_{a1} 、 F_{a2} 、 F_{a3} 分别为所述 A 活性物质的第一强峰的半峰宽、第二强峰的半峰宽、第三强峰的半峰宽；

所述 B 活性物质的 XRD 图谱的三强峰满足如下关系式：

$$1.23 \leq I_{b1}/I_{b2} \leq 1.63, 0.6 \leq F_{b1}/F_{b2} \leq 1.0, 3.45 \leq I_{b1}/I_{b3} \leq 3.85, 0.67 \leq F_{b1}/F_{b3} \leq 1.07；$$

其中， I_{b1} 、 I_{b2} 、 I_{b3} 分别为所述 B 活性物质的第一强峰的强度、第二强峰

的强度、第三强峰的强度， F_{b1} 、 F_{b2} 、 F_{b3} 分别为所述B活性物质的第一强峰的半峰宽、第二强峰的半峰宽、第三强峰的半峰宽。

本发明实施例还提供了一种正极极片，包括如上所述的正极材料。

本发明实施例还提供了一种锂离子电池，包括如上所述的正极极片。

可选地，所述正极极片的压实密度为 2.0g/cm^3 到 3.6g/cm^3 。

可选地，所述锂离子电池在制备过程中电解液的注液系数为 h ，所述锂离子电池的电池负极容量和正极容量的比值为 q ， h 与 q 的比值为 2.43 到 3.48。

与现有技术相比，本发明实施例采用磷酸锰铁锂材料（A 活性物质）和三元正极材料（B 活性物质）混合作为正极材料，采用本发明实施例所限定的元素比例的磷酸锰铁锂材料和三元正极材料混合作为正极活性材料得到的正极片中过渡金属离子总体比例含量适中。同时，本发明实施例中，在磷酸锰铁锂材料和三元材料进行掺混时，根据三元材料和磷酸锰铁锂材料实际克容量的比值 k 的范围，来确定该正极材料中三元材料和磷酸锰铁锂材料的质量比 n ，具体而言，当 k 在 1.34 以下时， n 为 1 到 9；当 k 大于 1.34 时， n 为 0.1 到 1，能够避免以下情况的发生：由于两种材料的掺混比例不当，使用该正极材料制得的锂离子电池，容易出现容量保持率低、循环保持率低、循环产气现象严重等问题。从而使得该正极材料制得的锂离子电池，有可能同时具备较高的能量密度、较高的容量保持率、较高的循环保持率和较低的循环产气量。

在阅读并理解了详细描述后，可以明白其他方面。

具体实施方式

为使本发明实施例的上述目的、特征和优点能够更为明显易懂，下面对本发明的具体实施例做详细的说明。

需要说明的是，在不冲突的情况下，本发明中的实施例中的特征可以相互组合。术语“包含”、“包括”、“含有”、“具有”的含义是非限制性的，即可加入不影响结果的其它步骤和其它成分。以上术语涵盖术语“由……组成”和“基

本上由.....组成”。如无特殊说明的，材料、设备、试剂均为市售。另外需要说明的是，本发明实施例中 ppm 表示百万分之一。

本发明实施例提供了一种正极材料，按重量份数计，其包括 w1 份 A 活性物质 $\text{Li}_{i1}\text{Mn}_{x1}\text{Fe}_{y1}\text{PO}_4\text{M}_{f1}$ 和 w2 份 B 活性物质 $\text{Li}_{i2}\text{Ni}_{x2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_z\text{O}_2\text{H}_{f2}$ ，

其中，其中， $i1$ 为 0.95 到 1.1， $x1$ 与 $y1$ 的比值为 0.5 到 4， $x1$ 与 $y1$ 之和为 1， $f1$ 为 200ppm 到 3000ppm，M 包括 V、Al、Mo、Zr、Mg、Ti、W、Sr、Cr、La 和 Ce 中的至少一种； $i2$ 为 0.95 到 1.1， $x2$ 、 $y2$ 和 z 三者之和为 1， $f2$ 为 200ppm 到 8000ppm，H 包括 Al、Zr、Ti、Mg、Sr、W、Y、Nb、Ca、Mo、B、F、Ge、Sn、Ce 和 Ta 中的至少一种；

所述 A 活性物质的实际克容量为 $c1$ ，所述 B 活性物质的实际克容量为 $c2$ ， $c2$ 与 $c1$ 的比值为 k ， $w2$ 与 $w1$ 的比值为 n ；当 k 小于或等于 1.34 时， n 为 1 到 9；当 k 大于 1.34 时， n 为 0.1 到 1。

与现有技术相比，本实施例采用的磷酸锰铁锂材料（A 活性物质）和三元正极材料（B 活性物质）混合作为正极材料，采用本发明实施例所限定的元素比例的磷酸锰铁锂材料和三元正极材料混合作为正极活性材料得到的正极片中过渡金属离子总体比例含量适中。同时，本实施例中，在磷酸锰铁锂材料和三元材料进行掺混时，根据三元材料和磷酸锰铁锂材料实际克容量的比值 k 的范围，来确定该正极材料中三元材料和磷酸锰铁锂材料的质量比 n ，具体而言，当 k 在 1.34 以下时， n 为 1 到 9；当 k 大于 1.34 时， n 为 0.1 到 1，能够避免以下情况的发生：由于两种材料的掺混比例不当，使用该正极材料制得的锂离子电池，容易出现容量保持率低、容量保持率低、循环产气现象严重等问题。从而使得该正极材料制得的锂离子电池，有可能同时具备较高的能量密度、较高的容量保持率、较高的循环保持率和较低的循环产气量。

本实施例中，A 活性物质 $\text{Li}_{i1}\text{Mn}_{x1}\text{Fe}_{y1}\text{PO}_4\text{M}_{f1}$ 的实际克容量 $c1$ 采用扣电测试方法获得，下面以 2032 型扣式电池为例介绍测试方法，具体过程如下：

以 A 活性物质作为正极活性材料，制备扣式电池，取 10 个电池进行克容量测试，对得到的电池克容量数据取平均值，得到 A 活性物质的实际克容量 $c1$ 。该 2032 型扣式电池制备过程中涉及的工艺参数如下：正极配方：导电剂

SP:粘结剂PVDF:正极活性材料=4:4:92, 正极集流体为铝箔, 对电极为金属 Li, 使用的电解液为六氟磷酸, 使用的隔膜为 Celgard2400。正极浆料涂覆面密度控制在 $8.75 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$, 正极极片的压实密度为 1.6 g/cm^3 。

单个电池的克容量测试方法如下:

在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 条件下, 半电池以恒流 0.1C 充电至 V_1 , 恒压 V_1 充电至 0.05C , 再以 0.1C 恒流放电至 V_2 , 循环 2 次; 根据第二次放电容量值计算电池的克容量, 计算公式如下:

$$C = C_{\text{放电}} / [(M_{\text{电极}} - M_{\text{铝箔}}) * 0.92];$$

其中, $C_{\text{放电}}$ 为半电池循环两次的容量, $M_{\text{电极}}$ 为正极片的质量, $M_{\text{铝箔}}$ 的正极极片中集流体铝箔的质量, V_1 为 4.5V , V_2 为 2V 。

本实施例中, B 活性物质 $\text{Li}_{12}\text{Ni}_{x2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_z\text{O}_2\text{H}_2$ 的实际克容量 c_2 采用扣电测试方法获得, 下面以 2032 型扣式电池为例介绍测试方法, 具体过程如下:

以 B 活性物质作为正极活性材料, 制备扣式电池, 取 10 个电池进行克容量测试, 对得到的电池克容量数据取平均值, 得到 B 活性物质的实际克容量 c_2 。该 2032 型扣式电池制备过程中涉及的工艺参数如下: 正极配方: 导电剂 SP:粘结剂PVDF:正极活性材料=4:4:92, 正极集流体为铝箔, 对电极为金属 Li, 使用的电解液为六氟磷酸, 使用的隔膜为 Celgard2400。正极浆料涂覆面密度控制在 $8.75 \pm 0.1 \text{ mg/cm}^2$, 正极极片的压实密度为 2.6 g/cm^3 。

单个电池的克容量测试方法如下:

在 $25 \pm 2^\circ\text{C}$ 条件下, 半电池以恒流 0.1C 充电至 V_1 , 恒压 V_1 充电至 0.05C , 再以 0.1C 恒流放电至 V_2 , 循环 2 次; 根据第二次放电容量值计算电池的克容量, 计算公式如下:

$$C = C_{\text{放电}} / [(M_{\text{电极}} - M_{\text{铝箔}}) * 0.92];$$

其中, $C_{\text{放电}}$ 为半电池循环两次的容量, $M_{\text{电极}}$ 为正极片的质量, $M_{\text{铝箔}}$ 的正极极片中集流体铝箔的质量, 当 x_2 小于 0.8 时, V_1 为 4.4V , V_2 为 3.0V , 当 x_2 大于或等于 0.8 时, V_1 为 4.3V , V_2 为 3.0V 。

本发明的一些实施例中, 所述 A 活性物质的 D50 为 $0.2\text{-}5\mu\text{m}$, 比表面积

不高于 $25\text{m}^2/\text{g}$ ，所述 A 活性物质的粒度分布情况满足如下关系式：

$$(D90-D50) / (D90-D10) \leq 0.96; 0.03 \leq (D50-D10) / (D90-D50) \leq 0.24。$$

A 活性物质导电性较差，A 活性物质中的大颗粒较多，会导致锂离子传输路径增长，阻抗增加，从而影响 A 活性物质的容量发挥。本发明实施例中，通过控制正极材料中 A 活性物质的粒度大小及粒度分布情况，从而避免正极材料中出现较多的 A 活性物质大颗粒，从而充分发挥 A 活性物质高能量密度的优势，确保采用该正极材料制得的锂离子电池具有较为合适的能量密度。

本发明的一些实施例中，所述 B 活性物质的 D50 为 $2-13\mu\text{m}$ ，比表面积不高于 $1.5\text{m}^2/\text{g}$ ，所述 B 活性物质的粒度分布情况满足如下关系式：

$$(D50-D10) / (D90-D10) \leq 0.40; 0.35 \leq (D50-D10) / (D90-D50) \leq 0.75。$$

当 B 活性物质小颗粒增多时，副反应会增多，导致锂离子电池的循环产气量增加。本发明实施例中，通过控制正极材料中 B 活性物质的粒度大小及粒度分布情况，从而避免正极材料中出现较多的 B 活性物质小颗粒。

本发明的一些实施例中，所述 A 活性物质和所述 B 活性物质的物性参数满足如下关系式：

$$0.95 \leq (T1 \cdot T2 \cdot S1 \cdot S2) / (D1 \cdot D2 \cdot P1 \cdot P2) \leq 1.15，$$

其中，T1、T2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质振实密度，D1、D2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质的 D50，P1、P2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质的粉末压实密度，S1、S2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质的比表面积。

本发明的一些实施例中，所述 A 活性物质的 XRD 图谱的三强峰满足如下关系式：

$$0.99 \leq I_{a1}/I_{a2} \leq 1.39, 0.74 \leq F_{a1}/F_{a2} \leq 1.14, 1.07 \leq I_{a1}/I_{a3} \leq 1.47, 0.82 \leq F_{a1}/F_{a3} \leq 1.22;$$

其中， I_{a1} 、 I_{a2} 、 I_{a3} 分别为所述 A 活性物质的第一强峰的强度、第二强峰的强度、第三强峰的强度， F_{a1} 、 F_{a2} 、 F_{a3} 分别为所述 A 活性物质的第一强峰的半峰宽、第二强峰的半峰宽、第三强峰的半峰宽；

所述 B 活性物质的 XRD 图谱的三强峰满足如下关系式：

$$1.23 \leq I_{b1}/I_{b2} \leq 1.63, 0.6 \leq F_{b1}/F_{b2} \leq 1.0, 3.45 \leq I_{b1}/I_{b3} \leq 3.85, 0.67 \leq F_{b1}/F_{b3} \leq 1.07;$$

其中, I_{b1} 、 I_{b2} 、 I_{b3} 分别为所述 B 活性物质的第一强峰的强度、第二强峰的强度、第三强峰的强度, F_{b1} 、 F_{b2} 、 F_{b3} 分别为所述 B 活性物质的第一强峰的半峰宽、第二强峰的半峰宽、第三强峰的半峰宽。

材料的三强峰强度和半峰宽反应材料的晶体结晶度, 材料的晶体结晶度影响材料性能发挥。

本发明实施例还提供了一种正极极片, 包括如上所述的正极材料。

本发明实施例还提供了锂离子电池, 包括如上所述的正极极片, 所述正极极片的压实密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 到 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$; 所述锂离子电池在制备过程中电解液的注液系数为 h , 所述锂离子电池的电池负极容量和正极容量的比值为 q , h 与 q 的比值为 2.43 到 3.48。

下面结合具体实施例, 进一步阐述本发明。应理解, 这些实施例仅用于说明本发明而并不用于限制本发明的范围。

实施例 1

按重量份数计, 该实施例中正极材料包括 w_1 份 A 活性物质 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4\text{M}_{f1}$ 和 w_2 份 B 活性物质 $\text{LiNi}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2\text{H}_{f2}$, 其中, f_1 为 500ppm, M 为 Ti; f_2 为 2000ppm, H 为 Zr。

经检测, A 活性物质的实际克容量 c_1 为 152mAh/g, 所述 B 活性物质的实际克容量 c_2 为 220mAh/g, c_2 与 c_1 的比值为 k , w_2 与 w_1 的比值为 n ;

该实施例中, k 为 1.45, n 为 0.25, A 活性物质的 $D_{90}=4.72\mu\text{m}$, $D_{50}=0.556\mu\text{m}$, $D_{10}=0.302\mu\text{m}$, $(D_{90}-D_{50})/(D_{90}-D_{10})=0.94$ 且 $(D_{50}-D_{10})/(D_{90}-D_{50})=0.06$, 粒度分布满足如下关系式:

$$(D_{90}-D_{50})/(D_{90}-D_{10}) \leq 0.96, 0.03 \leq (D_{50}-D_{10})/(D_{90}-D_{50}) \leq 0.24;$$

B 活性物质的 $D_{90}=6.939\mu\text{m}$, $D_{50}=3.917\mu\text{m}$, $D_{10}=2.158\mu\text{m}$, $(D_{50}-D_{10})/(D_{90}-D_{10})=0.36$ 且 $(D_{50}-D_{10})/(D_{90}-D_{50})=0.56$, 粒度分布满足如下关系式:

$$(D_{50}-D_{10})/(D_{90}-D_{10}) \leq 0.40 \text{ 且 } 0.35 \leq (D_{50}-D_{10})/(D_{90}-D_{50}) \leq 0.75$$

该实施例中, 所述 A 活性物质和所述 B 活性物质的物性参数满足如下关

系式:

$$0.95 \leq (T1 \cdot T2 \cdot S1 \cdot S2) / (D1 \cdot D2 \cdot P1 \cdot P2) \leq 1.15;$$

其中, T1、T2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质振实密度, D1、D2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质的 D50, P1、P2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质的粉末压实密度, S1、S2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质的比表面积。具体而言, 该实施例中: T1、T2 分别为 0.593 g/cm³、1.93 g/cm³, D1、D2 分别为 0.556μm、3.917μm, P1、P2 分别为 2.205 g/cm³、3.127g/cm³, S1、S2 分别为 19.43m²/g、0.716 m²/g。

所述 A 活性物质的 XRD 图谱的三强峰强度之间的关系为: ①I_{a1}/I_{a2}=1.19, F_{a1}/F_{a2}=0.94, ②I_{a1}/I_{a3}=1.27, F_{a1}/F_{a3}=1.02;

三强峰满足如下关式系:

$$0.99 \leq I_{a1}/I_{a2} \leq 1.39, 0.74 \leq F_{a1}/F_{a2} \leq 1.14, 1.07 \leq I_{a1}/I_{a3} \leq 1.47, 0.82 \leq F_{a1}/F_{a3} \leq 1.22;$$

其中, I_{a1}、I_{a2}、I_{a3} 分别为 A 活性物质的第一强峰的强度、第二强峰的强度、第三强峰的强度, F_{a1}、F_{a2}、F_{a3} 分别为 A 活性物质的第一强峰的半峰宽、第二强峰的半峰宽、第三强峰的半峰宽;

所述 B 活性物质的 XRD 图谱的三强峰强度之间的关系为: I_{b1}/I_{b2}=1.43, F_{b1}/F_{b2}=0.8, ②I_{b1}/I_{b3}=3.65, F_{b1}/F_{b3}=0.87,

三强峰满足如下关系式:

$$1.23 \leq I_{b1}/I_{b2} \leq 1.63, 0.6 \leq F_{b1}/F_{b2} \leq 1.0, 3.45 \leq I_{b1}/I_{b3} \leq 3.85, 0.67 \leq F_{b1}/F_{b3} \leq 1.07;$$

其中, I_{b1}、I_{b2}、I_{b3} 分别为所述 B 活性物质的第一强峰的强度、第二强峰的强度、第三强峰的强度, F_{b1}、F_{b2}、F_{b3} 分别为所述 B 活性物质的第一强峰的半峰宽、第二强峰的半峰宽、第三强峰的半峰宽。

使用该实施例中的正极材料制备锂离子电池, 该锂离子电池制备过程中, 正极涂布双面面密度为 372g/m², 辊压后正极极片的压实密度为 2.5g/cm³, 电解液的注液系数 h 为 3.6, 所述锂离子电池的电池负极容量和正极容量的比值 q 为 1.08, h 与 q 的比值为 3.3。

实施例 2

按重量份数计，该实施例中正极材料包括 w1 份 A 活性物质 $\text{LiMn}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{PO}_4\text{M}_{f1}$ 和 w2 份 B 活性物质 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2\text{H}_{f2}$ ，其中，f1 为 500ppm，M 为 Ti；f2 为 2000ppm，H 为 Zr。

经检测，A 活性物质的实际克容量 c1 为 152mAh/g，所述 B 活性物质的实际克容量 c2 为 197mAh/g，c2 与 c1 的比值为 k，w2 与 w1 的比值为 n；

该实施例中，k 为 1.30，n 为 4，A 活性物质的 $D_{90}=4.72\mu\text{m}$ ， $D_{50}=0.556\mu\text{m}$ ， $D_{10}=0.302\mu\text{m}$ ， $(D_{90}-D_{50}) / (D_{90}-D_{10}) = 0.94$ 且 $(D_{50}-D_{10}) / (D_{90}-D_{50}) = 0.06$ ，粒度分布满足如下关系：

$$(D_{90}-D_{50}) / (D_{90}-D_{10}) \leq 0.96; 0.03 \leq (D_{50}-D_{10}) / (D_{90}-D_{50}) \leq 0.24;$$

B 活性物质的 $D_{90}=6.920\mu\text{m}$ ， $D_{50}=3.920\mu\text{m}$ ， $D_{10}=2.155\mu\text{m}$ ， $(D_{50}-D_{10}) / (D_{90}-D_{10}) = 0.37$ 且 $(D_{50}-D_{10}) / (D_{90}-D_{50}) = 0.59$ ，粒度分布满足如下关系：

$$(D_{50}-D_{10}) / (D_{90}-D_{10}) \leq 0.40; 0.35 \leq (D_{50}-D_{10}) / (D_{90}-D_{50}) \leq 0.75。$$

该实施例中，所述 A 活性物质和所述 B 活性物质的物性参数满足如下关系式：

$$0.95 \leq (T1 * T2 * S1 * S2) / (D1 * D2 * P1 * P2) \leq 1.15;$$

其中，T1、T2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质振实密度，D1、D2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质的 D_{50} ，P1、P2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质的粉末压实密度，S1、S2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质的比表面积。具体而言，该实施例中：T1、T2 分别为 $0.593\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $1.928\text{g}/\text{cm}^3$ ，D1、D2 分别为 $0.556\mu\text{m}$ 、 $3.920\mu\text{m}$ ，P1、P2 分别为 $2.205\text{g}/\text{cm}^3$ 、 $3.124\text{g}/\text{cm}^3$ ，S1、S2 分别为 $19.43\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.713\text{m}^2/\text{g}$ 。

所述 A 活性物质的 XRD 图谱的三强峰强度之间的关系为：① $I_{a1}/I_{a2}=1.19$ ， $F_{a1}/F_{a2}=0.94$ ，② $I_{a1}/I_{a3}=1.27$ ， $F_{a1}/F_{a3}=1.02$ ；

满足如下关系式：

$$0.99 \leq I_{a1}/I_{a2} \leq 1.39, 0.74 \leq F_{a1}/F_{a2} \leq 1.14, 1.07 \leq I_{a1}/I_{a3} \leq 1.47, 0.82 \leq F_{a1}/F_{a3} \leq 1.22;$$

其中， I_{a1} 、 I_{a2} 、 I_{a3} 分别为 A 活性物质的第一强峰的强度、第二强峰的强度、第三强峰的强度， F_{a1} 、 F_{a2} 、 F_{a3} 分别为 A 活性物质的第一强峰的半峰宽、

第二强峰的半峰宽、第三强峰的半峰宽；

所述 B 活性物质的 XRD 图谱的三强峰强度之间的关系为： $I_{b1}/I_{b2}=1.45$ ， $F_{b1}/F_{b2}=0.81$ ，② $I_{b1}/I_{b3}=3.61$ ， $F_{b1}/F_{b3}=0.91$ ，

三强峰满足如下关系式：

$$1.23 \leq I_{b1}/I_{b2} \leq 1.63, 0.6 \leq F_{b1}/F_{b2} \leq 1.0, 3.45 \leq I_{b1}/I_{b3} \leq 3.85, 0.67 \leq F_{b1}/F_{b3} \leq 1.07;$$

其中， I_{b1} 、 I_{b2} 、 I_{b3} 分别为所述 B 活性物质的第一强峰的强度、第二强峰的强度、第三强峰的强度， F_{b1} 、 F_{b2} 、 F_{b3} 分别为所述 B 活性物质的第一强峰的半峰宽、第二强峰的半峰宽、第三强峰的半峰宽。

使用该实施例中的正极材料制备锂离子电池，该锂离子电池制备过程中，正极涂布双面面密度为 372g/m^2 ，辊压后正极极片的压实密度为 2.5g/cm^3 ，电解液的注液系数 h 为 3.6，所述锂离子电池的电池负极容量和正极容量的比值 q 为 1.08， h 与 q 的比值为 3.3。

实施例 3

与实施例 1 的区别之处在于， n 为 1，其余均与实施例 1 相同。

实施例 4

与实施例 1 的区别之处在于， n 为 0.1，其余均与实施例 1 相同。

实施例 5

与实施例 2 的区别之处在于， n 为 1，其余均与实施例 2 相同。

实施例 6

与实施例 2 的区别之处在于， n 为 9，其余均与实施例 2 相同。

对比例 1

与实施例 1 的区别之处在于， n 为 1.3，其余均与实施例 1 相同。

对比例 2

与实施例 2 的区别之处在于， n 为 0.25，其余均与实施例 2 相同。

对比例 3

该正极材料为实施例 1 中的 A 活性物质，锂离子电池制备方法与实施例 1 相同。

对比例 4

该正极材料为实施例 2 中的 B 活性物质，锂离子电池制备方法与实施例 1 相同。

对比例 5

与实施例 1 的区别之处在于，A 活性物质的 $D_{90}=1.52\mu\text{m}$ ， $D_{50}=0.9\mu\text{m}$ ， $D_{10}=0.4\mu\text{m}$ ， $(D_{90}-D_{50})/(D_{90}-D_{10})=1.2$ ， $(D_{50}-D_{10})/(D_{90}-D_{50})=0.81$ ，粒度分布不满足如下关系：

$$(D_{90}-D_{50})/(D_{90}-D_{10}) \leq 0.96; 0.03 \leq (D_{50}-D_{10})/(D_{90}-D_{50}) \leq 0.24;$$

其余均与实施例 1 相同。

对比例 6

与实施例 1 的区别之处在于，B 活性物质的 $D_{90}=6.5\mu\text{m}$ ， $D_{50}=3.6\mu\text{m}$ ， $D_{10}=0.9\mu\text{m}$ ， $(D_{50}-D_{10})/(D_{90}-D_{10})=0.48$ 且 $(D_{50}-D_{10})/(D_{90}-D_{50})=0.93$ ，粒度分布不满足如下关系：

$$(D_{50}-D_{10})/(D_{90}-D_{10}) \leq 0.40; 0.35 \leq (D_{50}-D_{10})/(D_{90}-D_{50}) \leq 0.75。$$

其余均与实施例 1 相同。

对比例 7

与实施例 1 的区别之处在于，所述 A 活性物质的 XRD 图谱的三强峰强度之间的关系为：① $I_{a1}/I_{a2}=0.9$ ， $F_{a1}/F_{a2}=0.68$ ，② $I_{a1}/I_{a3}=0.98$ ， $F_{a1}/F_{a3}=0.76$ ；

三强峰不满足如下关系式：

$$0.99 \leq I_{a1}/I_{a2} \leq 1.39, 0.74 \leq F_{a1}/F_{a2} \leq 1.14, 1.07 \leq I_{a1}/I_{a3} \leq 1.47, 0.82 \leq F_{a1}/F_{a3} \leq 1.22;$$

其余均与实施例 1 相同。

对比例 8

与实施例 1 的不同之处在于，所述 A 活性物质和所述 B 活性物质的物性参数不满足如下关系式：

$$0.95 \leq (T1 * T2 * S1 * S2) / (D1 * D2 * P1 * P2) \leq 1.15;$$

其中，T1、T2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质振实密度，D1、D2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质的 D50，P1、P2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质的粉末压实密度，S1、S2 分别为 A 活性物质和 B 活性物质的比表面积。具体而言，该对比例中与 A 活性物质有关的相关参数发生了变化：T1、T2 分别为 0.45g/cm^3 、 1.93g/cm^3 ，D1、D2 分别为 $0.55\mu\text{m}$ 、 $3.917\mu\text{m}$ ，P1、P2 分别为 2.20g/cm^3 、 3.127g/cm^3 ，S1、S2 分别为 $22\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.716\text{m}^2/\text{g}$ 。

其余均与实施例 1 相同。

对比例 9

与实施例 1 的不同之处在于，电解液的注液系数 h 为 2.3，所述锂离子电池的电池负极容量和正极容量的比值 q 为 1.08，h 与 q 的比值为 2.13。其余均与实施例 1 相同。

实验例

对实施例 1-6 以及对比例 1-9 中制得的电池分别进行极限压实密度、全电克容量发挥、倍率性能、容量保持率低、循环保持率和循环产气量测试，结果见表 1。

从表 1 可以看出，使用实施例 1-6 中的正极材料制备的锂离子电池同时具备较高的全电克容量发挥、较高的容量保持率、较佳的循环性能和较佳的安全性能。可见在合适的掺混比例下，A 活性物质对 B 活性物质起到很好的包覆作用，减少 B 活性物质的副反应，稳定界面，同时在合适的掺混比例下，B 活性物质提高 A 活性物质的能量密度，增强倍率性能，减少 Mn 元素溶出，提高存储和循环性能。

对比例 1 与实施例 1、实施例 3、实施例 4 相比，由于三元材料比例偏多，锂离子电池容量保持率、循环保持率及循环产气恶化严重。对比例 2 与实施例 2、实施例 4、实施例 5 相比，由于三元材料比例偏少，锂离子电池容量保持率、循环保持率及循环产气同样恶化严重。对比例 3 与实施例 4 相比，在边界掺混比例下，在磷酸锰铁锂材料（A 活性物质）中掺混少量的三元材料（B 活性物质），由于三元材料离子扩散速度更快，可改善倍率性能，对存

储性能和循环性能改善更明显。对比例 4 与实施例 6 相比，在边界掺混比例下，在三元材料（B 活性物质）中掺混少量的磷酸锰铁锂材料（A 活性物质），由于磷酸锰铁锂材料改善了三元材料的界面，减少副反应，可有效提升循环性能。从以上分析可以看出，在磷酸锰铁锂材料（A 活性物质）和三元材料（B 活性物质）进行掺混时，需要根据三元材料和磷酸锰铁锂材料实际克容量的比值 k 的范围，来确定该正极材料中三元材料和磷酸锰铁锂材料的质量比 n ，具体而言，当 k 在 1.34 以下时， n 为 1 到 9；当 k 大于 1.34 时， n 为 0.1 到 1，才能够避免以下情况的发生：由于两种材料的掺混比例不当，使用该正极材料制得的锂离子电池，容易出现容量保持率低、循环保持率低、循环产气现象严重等问题。

从表 1 可以看出，与实施例 1 相比，对比例 5 中的锂离子电池的全电克容量发挥降低、倍率性能变差。这是由于 A 活性物质的粒度分布产生变化，大颗粒更多，导电性更差，导致电池的全电克容量发挥降低、倍率性能变差。

与实施例 1 相比，对比例 6 中的锂离子容量保持率降低、循环保持率降低及循环产气增加。这是由于 B 活性物质的粒度分布产生变化，小颗粒更多，副反应更加严重，导致容量保持率降低、循环保持率降低及循环产气增加。

与实施例 1 相比，对比例 7 中的锂离子电池的极片压实密度降低、容量保持率降低、循环保持率降低和循环产气增加。这是由于 A 活性物质的晶体结构发育较差。

与实施例 1 相比，对比例 8 中的锂离子电池的极片压实密度明显降低。

与实施例 1 相比，对比例 9 中的锂离子电池的容量保持率降低、循环保持率降低。

综上所述，在磷酸锰铁锂材料（A 活性物质）和三元材料（B 活性物质）进行掺混时，需要根据三元材料和磷酸锰铁锂材料实际克容量的比值 k 的范围，来确定该正极材料中三元材料和磷酸锰铁锂材料的质量比 n ，具体而言，当 k 在 1.34 以下时， n 为 1 到 9；当 k 大于 1.34 时， n 为 0.1 到 1，才能够避免以下情况的发生：由于两种材料的掺混比例不当，使用该正极材料制得的锂离子电池，容易出现容量保持率低、循环保持率低、循环产气现象严重等

问题。为了使锂离子电池同时具备较高的能量密度、较高的容量保持率、较佳的循环性能和较佳的安全性能，除需要控制合适的掺混比，还需要对两种掺混材料的粒度分布、晶体结构、振实密度、粉末压实密度、比表面积等进行严格的控制。

表 1

	极限 压实 密度	全电克容 量发挥 (mAh/g@ 0.33C)	倍率性能 (3C/0.33C)	60℃容量保持 率/容量恢复 率（30d）	常温循环保 持率（循环 500次）	循环产气量 （ml/Ah@ 循环500次）
实施 例 1	2.60	149	92.5%	94.5%/95.5%	93.5%	0.5
实施 例 2	3.3	182	92%	94.9%/95.6%	93.6%	0.4
实施 例 3	2.9	173	92.5%	93%/94%	92%	0.7
实施 例 4	2.46	145	91.9%	90.5%/91.4%	91.5%	0.55
实施 例 5	2.9	165.5	92.6%	95%/95.7%	93.9%	0.6
实施 例 6	3.34	187.5	93.1%	90.1%/91.5%	93.8.	0.4
对 比 例	3.40	178	93%	92.3/93.1%	90.1%	1.0

1						
对比例 2	2.57	149	92.5%	91.5%/92%	91%	0.8
对比例 3	2.35	138	91.7%	89.7%/91.2%	88.1%	1.1
对比例 4	3.45	193	94.1%	90.6%/91.0%	89.5%	0.9
对比例 5	2.62	147	91.5%	94.2%/95.6%	92.2%	0.5
对比例 6	2.58	150	92.8%	93.8%/95.2%	91.9%	0.8
对比例 7	2.51	149.1	92.5%	91.2%/91.9%	91.6%	0.8
对比例 8	2.29	149.2	93%	94.3%/95.2%	93.1%	0.6
对比例 9	2.6	149	91.1%	90.1%/90.8%	85.2%	0.51

本发明实施例中的涉及的部分锂离子性能测试方法如下：

倍率性能：按照 GB/T 31486- 2015 《电动汽车用动力蓄电池循环寿命要求及试验方法》中单体电芯要求进行充电，用 0.33C 定容循环 2 圈后，使用第二圈定容容量作为 0.33C 放电标定容量，然后 0.33C 充电 3C 放电循环 2 周；

使用第 2 圈容量作为 3C 放电标定容量，3C 和 0.33C 标定容量的比值来量化倍率性能。

循环测试：按照 GB/T 31484- 2015《电动汽车用动力蓄电池循环寿命要求及试验方法》标准循环寿命测试要求进行循环测试，取 500 圈循环容量保持率，取 500 圈循环产气量。

高温存储性能测试：将满电态电池在 60℃恒温箱内，存储 60d，测量容量保持率和容量恢复率。

极限压实密度测试：将正极极片进行辊压，测量正极极片在脆性破坏之前的临界状态的压实密度。

全电克容量发挥测试：按照 GB/T 31486- 2015《电动汽车用动力蓄电池循环寿命要求及试验方法》中单体电芯要求进行充电，用 0.33C 定容循环 2 圈后，使用第二圈定容容量作为全电克容量发挥。

另外，需要说明的是，虽然本发明实施例披露如上，但本发明实施例的保护范围并非仅限于此。本领域技术人员在不脱离本发明实施例的精神和范围的前提下，可进行各种变更与修改，这些变更与修改均将落入本发明实施例的保护范围。

权 利 要 求 书

1、一种正极材料，包括 w1 份 A 活性物质 $\text{Li}_{i1}\text{Mn}_{x1}\text{Fe}_{y1}\text{PO}_4\text{M}_{f1}$ 和 w2 份 B 活性物质 $\text{Li}_{i2}\text{Ni}_{x2}\text{Co}_{y2}\text{Mn}_z\text{O}_2\text{H}_{f2}$ ，

其中，i1 为 0.95 到 1.1，x1 与 y1 的比值为 0.5 到 4，x1 与 y1 之和为 1，f1 为 200ppm 到 3000ppm，M 包括 V、Al、Mo、Zr、Mg、Ti、W、Sr、Cr、La 和 Ce 中的至少一种；i2 为 0.95-1.1，x2、y2 和 z 三者之和为 1，f2 为 200ppm 到 8000ppm，H 包括 Al、Zr、Ti、Mg、Sr、W、Y、Nb、Ca、Mo、B、F、Ge、Sn、Ce 和 Ta 中的至少一种；

所述 A 活性物质的实际克容量为 c1，所述 B 活性物质的实际克容量为 c2，c2 与 c1 的比值为 k，w2 与 w1 的比值为 n；当 k 小于或等于 1.34 时，n 为 1 到 9；当 k 大于 1.34 时，n 为 0.1 到 1。

2、根据权利要求 1 所述的正极材料，其中，所述 A 活性物质的 D50 为 0.2-5 μm ，比表面积不高于 25 m^2/g ，所述 B 活性物质的 D50 为 2 μm 到 13 μm ，比表面积不高于 1.5 m^2/g 。

3、根据权利要求 2 所述的正极材料，其中，所述 A 活性物质的粒度分布情况满足如下关系式：

$$(D90-D50) / (D90-D10) \leq 0.96; 0.03 \leq (D50-D10) / (D90-D50) \leq 0.24。$$

4、根据权利要求 2 所述的正极材料，其中，所述 B 活性物质的粒度分布情况满足如下关系式：

$$(D50-D10) / (D90-D10) \leq 0.40; 0.35 \leq (D50-D10) / (D90-D50) \leq 0.75。$$

5、根据权利要求 1 所述的正极材料，其中，所述 A 活性物质和所述 B 活性物质的物性参数满足如下关系式：

$$0.95 \leq (T1 * T2 * S1 * S2) / (D1 * D2 * P1 * P2) \leq 1.15;$$

式中，T1、T2 分别为所述 A 活性物质和所述 B 活性物质的振实密度，D1、D2 分别为所述 A 活性物质和所述 B 活性物质的 D50，P1、P2 分别为所述 A 活性物质和所述 B 活性物质的粉末压实密度，S1、S2 分别为所述 A 活性物质和所述 B 活性物质的比表面积。

6、根据权利要求1所述的正极材料，其中，所述A活性物质的XRD图谱的三强峰满足如下关式系：

$$0.99 \leq I_{a1}/I_{a2} \leq 1.39, 0.74 \leq F_{a1}/F_{a2} \leq 1.14, 1.07 \leq I_{a1}/I_{a3} \leq 1.47, 0.82 \leq F_{a1}/F_{a3} \leq 1.22;$$

式中， I_{a1} 、 I_{a2} 、 I_{a3} 分别为所述A活性物质的第一强峰的强度、第二强峰的强度、第三强峰的强度， F_{a1} 、 F_{a2} 、 F_{a3} 分别为所述A活性物质的第一强峰的半峰宽、第二强峰的半峰宽、第三强峰的半峰宽；

所述B活性物质的XRD图谱的三强峰满足如下关系式：

$$1.23 \leq I_{b1}/I_{b2} \leq 1.63, 0.6 \leq F_{b1}/F_{b2} \leq 1.0, 3.45 \leq I_{b1}/I_{b3} \leq 3.85, 0.67 \leq F_{b1}/F_{b3} \leq 1.07;$$

式中， I_{b1} 、 I_{b2} 、 I_{b3} 分别为所述B活性物质的第一强峰的强度、第二强峰的强度、第三强峰的强度， F_{b1} 、 F_{b2} 、 F_{b3} 分别为所述B活性物质的第一强峰的半峰宽、第二强峰的半峰宽、第三强峰的半峰宽。

7、一种正极极片，包括如权利要求1-6任一项所述的正极材料。

8、一种锂离子电池，包括如权利要求7所述的正极极片。

9、根据权利要求8所述的锂离子电池，其中，所述正极极片的压实密度为 $2.0\text{g}/\text{cm}^3$ 到 $3.6\text{g}/\text{cm}^3$ 。

10、根据权利要求9所述的锂离子电池，其中，所述锂离子电池在制备过程中电解液的注液系数为 h ，所述锂离子电池的电池负极容量和正极容量的比值为 q ， h 与 q 的比值为2.43到3.48。