

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局



(43) 国际公布日
2018 年 4 月 12 日 (12.04.2018)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2018/064907 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/525 (2010.01) H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/52 (2010.01) H01M 10/0525 (2010.01)
H01M 4/48 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/093545

(22) 国际申请日: 2017 年 7 月 19 日 (19.07.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:

201610875042.9 2016 年 10 月 8 日 (08.10.2016) CN

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 唐代春 (TANG, Daichun); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路 1 号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京五洲洋和知识产权代理有限公司 (普通合伙) (BEIJING WUZHOUYANGHE & PARTNERS); 中国北京市西城区阜成门外大街 2 号 A1908 张向琨, Beijing 100037 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS,

JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

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

本国际公布:

— 包括国际检索报告 (条约第 21 条 (3))。

(54) Title: PREPARATION METHOD FOR MODIFIED POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND LITHIUM-ION BATTERY

(54) 发明名称: 改性正极材料的制备方法及锂离子电池

(57) Abstract: A preparation method for a modified positive electrode material and a lithium-ion battery. The preparation method for the modified positive electrode material comprises the steps of: mixing a layered positive electrode active substance with an acid of which the boiling point is no greater than 600 ° C and/or an acid salt of the acid of which the boiling point is no greater than 600 ° C, then heating beyond the boiling point temperature or sublimation temperature of the acid, or heating beyond the decomposition temperature, the boiling point temperature, or the sublimation temperature of the acidic salt for heat processing, thereby allowing the acid and/or the acidic salt to transition into the gaseous state and to react with any residual alkaline on the surface of the layered positive electrode active substance, thus reducing the content of the residual alkaline, and producing the modified positive electrode material. When the modified positive electrode material produced per the present method is applied in a lithium-ion battery, gas production of the lithium-ion battery is reduced, and the service life of the lithium-ion battery is increased.

(57) 摘要: 一种改性正极材料的制备方法及锂离子电池, 所述改性正极材料的制备方法包括步骤: 将层状正极活性物质与沸点不大于 600℃ 的酸和/或沸点不大于 600℃ 的酸的酸式盐混合后, 加热至所述酸的沸点温度或升华温度之上, 或加热至所述酸式盐的分解温度、沸点温度或升华温度之上进行热处理, 使所述酸和/或酸式盐变成气态与所述层状正极活性物质表面的残余碱反应, 降低残余碱的含量, 即得到改性正极材料。将通过此方法得到的改性正极材料应用到锂离子电池中后能够降低锂离子电池的产气, 提高锂离子电池的使用寿命。

WO 2018/064907 A1

改性正极材料的制备方法及锂离子电池

5 技术领域

本发明涉及锂离子电池领域，具体涉及一种改性正极材料的制备方法及锂离子电池。

背景技术

10 锂离子电池因具有比能量高、循环性能好、自放电小、无记忆效应等优点而广泛应用于便携式电子设备、电动车及军用通信等领域。锂离子电池正极材料是影响电池性能和成本的关键材料。目前锂离子电池正极材料主要包括尖晶石材料、聚阴离子型材料和层状材料。层状材料，特别是高镍层状正极材料以其比容量高而受到广泛关注。

15 层状正极材料随着镍含量的增加，表面结构逐渐不稳定，锂离子容易从晶格中脱出，并与空气中的水和二氧化碳反应，导致层状正极材料表面存在大量的碳酸锂或氢氧化锂等残余碱。残余碱过高，容易导致软包电芯产气鼓胀，硬壳电芯 SSD 提前翻转，严重影响了软包和硬壳电芯的使用寿命。

20 现有降低层状正极材料表面残余碱含量的方法主要有控制合成条件降低层状正极材料的表面残余碱含量、添加过渡金属化合物与表面残余碱反应生成稳定化合物、采用有机溶剂或水对层状正极材料进行清洗。例如 2013 年 3 月 13 日申请的中国专利文献 CN201310079543.2 公开了在制备过程中分两次加入锂盐优化合成工艺，虽然能够一定程度上降低正极材料表面残余碱含量，但操作步骤繁琐复杂，合成时间长，对电化学性能有很大影响（其循环 25 50 次后的容量只有 140mAh/g）。又例如 2012 年 9 月 15 日申请的中国专利文献 CN201210359842.7 公开了在高镍正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_z\text{O}_2$ （其中， $0.6 \leq x \leq 1$ ， $0 \leq y \leq 0.4$ ， $0 \leq z \leq 0.4$ ，且 $x+y+z=1$ ）的表面均匀包覆锂离子导体化合物 LiAlO_2 、 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li_2ZrO_3 中的一种或多种，该方法不仅消耗了残余碱，而且包覆层具有高的锂离子电导率，有利于锂离子在电极界面的传输。但是 30 该方法采用高温二次烧结工艺，容易造成正极材料晶体表面结构的破坏，从

而影响电化学性能的发挥。再例如 2014 年 5 月 7 日申请的中国专利文献 CN201410191376.5 采用有机溶剂为碳酸乙烯酯、碳酸二甲酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、碳酸丙烯酯中的一种或两种以上的混合物清洗正极材料，虽然该方法一定程度上能够降低正极材料表面残余碱，但该方法价格昂贵，有机溶剂挥发严重，对人体伤害大。

发明内容

鉴于背景技术中存在的问题，本发明的目的在于提供一种改性正极材料的制备方法及其锂离子电池，所述改性正极材料的制备方法能够有效地降低层状正极活性物质表面的残余碱含量，降低锂离子电池的产气，提高锂离子电池的使用寿命。

为了达到上述目的，在本发明的一方面，本发明提供了一种改性正极材料的制备方法，其包括步骤：将层状正极活性物质与沸点不大于 600℃的酸和/或沸点不大于 600℃的酸的酸式盐混合后，加热至所述酸的沸点温度或升华温度之上，或加热至所述酸式盐的分解温度、沸点温度或升华温度之上进行热处理，使所述酸和/或酸式盐变成气体与所述层状正极活性物质表面的残余碱反应，降低残余碱的含量，即得到改性正极材料。

在本发明的另一方面，本发明提供了一种锂离子电池，其包括本发明一方面所述的改性正极材料。

相对于现有技术，本发明的有益效果为：

本发明改性正极材料的制备方法能够有效地降低层状正极活性物质表面的残余碱含量，当采用此方法得到的改性正极材料应用到锂离子电池中后，能够有效降低锂离子电池的产气，提高锂离子电池的使用寿命。

具体实施方式

下面详细说明根据本发明的改性正极材料的制备方法及其锂离子电池。

首先说明根据本发明第一方面的改性正极材料的制备方法。

根据本发明第一方面的改性正极材料的制备方法包括步骤：将层状正极活性物质与沸点不大于 600℃的酸（对应下面的“所述酸”）和/或沸点不大

于 600℃ 的酸的酸式盐（对应下面的“所述酸式盐”）混合后，加热至所述酸的沸点温度或升华温度之上，或加热至所述酸式盐的分解温度、沸点温度或升华温度之上进行热处理，使所述酸和/或酸式盐变成气态与所述层状正极活性物质表面的残余碱反应，降低残余碱的含量，即得到改性正极材料。其中，“所述酸式盐的分解温度”是指酸式盐分解为对应的酸的温度。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，通过将所述层状正极活性物质与所述酸和/或酸式盐物理混合，然后加热至所述酸的沸点温度或升华温度之上，或加热至所述酸式盐的分解温度、沸点温度或升华温度之上，使所述酸或者酸式盐变成气态充分与所述层状正极活性物质接触并反应，从而消耗掉层状正极活性物质表面的残余碱，降低残余碱的含量。通过此方法得到的改性正极材料具有较低的 pH 值，将其应用到锂离子电池中后，能够降低锂离子电池的产气，提高锂离子电池的使用寿命。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，当将层状正极活性物质仅与沸点不大于 600℃ 的酸混合时，可加热至所述酸的沸点温度或升华温度之上，使所述酸变成气态与层状正极活性物质表面的残余碱进行反应。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，当将层状正极活性物质仅与沸点不大于 600℃ 的酸的酸式盐混合时，可加热至所述酸式盐的沸点温度或升华温度之上，使所述酸式盐变成气态与层状正极活性物质表面的残余碱进行反应。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，将层状正极活性物质同时与沸点不大于 600℃ 的酸以及沸点不大于 600℃ 的酸的酸式盐混合时，加热的温度只要保证所述酸和所述酸式盐均变成气态能与层状正极活性物质表面的残余碱进行反应。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，所述层状正极活性物质的通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ ， $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0.95 \leq a \leq 1.1$ ，且 $0 \leq x+y \leq 1$ ，M 选自 Mn、Al、Mg、Ti 中的一种或几种。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，所述层状正极活性物质选自 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、

$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 中的一种或几种。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，所述酸和/或酸式盐的总质量为所述层状正极活性物质的质量的 0.1%~50%。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，所述酸选自
5 草酸、硝酸、盐酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸、亚硫酸、焦磷酸、三聚磷酸、偏磷酸、硫化氢、醋酸、甲酸、丙酸、丁酸、异丁酸、磷酸、乳酸、苯甲酸、丙烯酸、油酸中的一种或几种。优选地，所述酸选自草酸。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，所述沸点不
10 大于 600℃ 的酸的酸式盐可为所述沸点不大于 600℃ 的酸的铵盐，即所述酸式盐可为铵盐。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，所述酸式盐
选自草酸铵、草酸氢铵、硝酸铵、氯化铵、氟化铵、氟化氢铵、溴化铵、碘
化铵、亚硫酸铵、硫化铵、硫化氢铵、醋酸铵、甲酸铵、丙酸铵、丁酸铵、
15 磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、乳酸铵、苯甲酸铵、丙烯酸铵、油酸铵中的一种
或几种。优选地，所述酸式盐选自草酸铵、草酸氢铵中的一种或两种。

当本发明的酸或者酸式盐与层状正极活性物质表面的残余碱作用时，如
果反应后的产物不溶于电解液，该产物会附着在层状正极活性物质的表面，
隔离层状正极活性物质与电解液的接触，从而进一步抑制锂离子电池的产
气，提高了锂离子电池的使用寿命。此外，电解液中的 PF_5 对锂离子电池的
20 产气有直接影响，当用草酸、草酸铵、草酸氢铵中的一种或几种对层状正
极活性物质进行处理时，反应生成的草酸锂能够捕获电解液中两摩尔的 PF_5 反
应生成 $\text{LiPF}_4\text{C}_2\text{O}_4$ 和 LiPF_6 ，从而有助于进一步抑制锂离子电池的产气，提高
锂离子电池的使用寿命。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，所述热处理
25 温度为 80℃~600℃。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，所述热处理
工艺可直接加热进行一步处理。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，所述热处理
也可分两步进行，例如可首先在 80℃~300℃ 低温下热处理一段时间，然后升
30 温至 400℃~600℃ 进行进一步热处理。分步热处理的方法可避免了直接热处

理过程对层状正极活性物质表面结构的破坏，从而将热处理温度对锂离子电池的电化学性能的影响降到最低。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，所述热处理的时间为 2h~72h。

- 5 在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，所述热处理在氧气气氛或空气气氛中进行。

在根据本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法中，所述残余碱包括 Li_2CO_3 、 LiOH 中的一种或两种。

- 10 其次说明根据本发明第二方面的锂离子电池。

根据本发明第二方面所述的锂离子电池包括正极片、负极片、隔离膜、电解液。

- 15 在根据本发明第二方面所述的锂离子电池中，所述正极片包括正极集流体和设置于所述正极集流体上的正极膜片，其中，所述正极膜片包括改性正极材料，所述改性正极材料通过本发明第一方面所述的改性正极材料的制备方法得到。

- 在根据本发明第二方面所述的锂离子电池中，所述负极片包括负极集流体和设置于所述负极集流体上的负极膜片。所述负极膜片包括负极材料。其中，所述负极材料的具体种类均不受到具体的限制，可根据需求进行选择。
- 20 所述负极材料可以选自金属锂，所述负极材料也可以选自相对于 Li/Li^+ 平衡电位的电极电位 $< 2\text{V}$ 时可以嵌入锂的材料。具体地，所述负极材料可选自天然石墨、人造石墨、中间相微碳球（简称为 MCMB）、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、 Li-Sn 合金、 Li-Sn-O 合金、 Sn 、 SnO 、 SnO_2 、尖晶石结构的锂化 TiO_2 - $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、 Li-Al 合金中的一种或几种。

- 25 在根据本发明第二方面所述的锂离子电池中，所述隔离膜的具体种类并不受到具体的限制，可以是现有锂离子电池中使用的任何隔离膜材料，例如聚乙烯、聚丙烯、聚偏氟乙烯以及它们的多层复合膜，但不仅限于这些。

- 在根据本发明第二方面所述的锂离子电池中，所述电解液包括锂盐、有机溶剂以及可选的添加剂，其中所述添加剂的具体种类均不受到具体的限制，可根据需求进行选择。所述锂盐可选自 LiPF_6 、 LiBF_4 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ （简
- 30

写为 LiFSi)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (简称为 LiTFSi)、 LiClO_4 、 LiAsF_6 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (简称为 LiBOB)、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (简称为 LiDFOB)、 LiPO_2F_2 中的一种或几种。所述有机溶剂可选自碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸甲乙酯 (EMC)、 γ -丁内酯 (BL)、
5 甲酸甲酯 (MF)、甲酸乙酯 (MA)、乙酸乙酯 (EA)、丙酸乙酯 (EP)、丙酸丙酯 (PP)、二甲基亚砷 (DMSO)、环丁砜 (TMSO)、二甲基砜 (MSM)、四氢呋喃 (THF) 中的一种或几种。

下面结合实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明
10 本申请而不适用于限制本申请的范围。在以下实施例中，所用到的材料、试剂以及仪器如没有特殊说明，均可从商业途径购买获得。

实施例 1

(1) 正极片的制备

15 将正极活性物质 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 和草酸按质量比为 1:0.05 的比例混合，然后球磨干混 1h 制得混合料；将上述制得的混合料置于马弗炉中，在通入空气的条件下升温至 100°C ，保温 5h，然后升温至 450°C ，保温 5h，之后冷却到室温，即得到改性正极材料。

将上述改性正极材料、粘结剂聚偏氟乙烯、导电剂乙炔黑按照质量比
20 98:1:1 进行混合，加入 N-甲基吡咯烷酮 (NMP)，在真空搅拌机作用下搅拌至体系成均一透明状，获得正极浆料；将正极浆料均匀涂覆于厚度为 $12\mu\text{m}$ 的正极集流体铝箔上；将铝箔在室温晾干后转移至 120°C 烘箱干燥 1h，然后经过冷压、分切得到正极片。

(2) 负极片的制备

25 将负极材料人造石墨、增稠剂羧甲基纤维素钠 (CMC)、粘结剂丁苯橡胶按照质量比 98:1:1 进行混合，加入去离子水，在真空搅拌机作用下获得负极浆料；将负极浆料均匀涂覆在厚度为 $8\mu\text{m}$ 的负极集流体铜箔上；将铜箔在室温晾干后转移至 120°C 烘箱干燥 1h，然后经过冷压、分切得到负极片。

(3) 电解液的制备

30 在含水量 $<10\text{ppm}$ 的氩气气氛手套箱中，将 EC、PC、DEC 按照体积比

为 EC:PC:DEC=1:1:1 进行混合,接着将充分干燥的锂盐 LiPF_6 溶解于混合有机溶剂中,混合均匀后获得电解液。

(4) 隔离膜的制备

以聚丙烯微孔膜作为隔离膜。

5 (5) 锂离子电池的制备

将正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好,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;将裸电芯置于外包装箔中,将上述制备好的电解液注入到干燥后的裸电芯中,经过真空封装、静置、化成、整形等工序,获得锂离子电池。

10

实施例 2

锂离子电池的制备过程同实施例 1,区别在于:在正极片的制备中,正极活性物质为 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。

15 实施例 3

锂离子电池的制备过程同实施例 1,区别在于:在正极片的制备中,正极活性物质为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

实施例 4

20 锂离子电池的制备过程同实施例 2,区别在于:在正极片的制备中, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 与草酸的质量比为 1:0.01。

实施例 5

25 锂离子电池的制备过程同实施例 2,区别在于:在正极片的制备中, $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 与草酸的质量比为 1:0.5。

实施例 6

锂离子电池的制备过程同实施例 1,区别在于:在正极片的制备中,用草酸铵替代草酸。

30

实施例 7

锂离子电池的制备过程同实施例 1，区别在于：在正极片的制备中，用盐酸替代草酸。

5 实施例 8

锂离子电池的制备过程同实施例 1，区别在于：在正极片的制备中，用氯化铵替代草酸。

对比例 1

10 锂离子电池的制备过程同实施例 1，区别在于：在正极片的制备中，以常规 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 为正极材料，未进行热处理消除残余碱。

对比例 2

15 锂离子电池的制备过程同实施例 2，区别在于：在正极片的制备中，以 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 为正极材料，未进行热处理消除残余碱。

对比例 3

锂离子电池的制备过程同实施例 3，区别在于：在正极片的制备中，以 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 为正极材料，未进行热处理消除残余碱。

20

对比例 4

锂离子电池的制备过程同实施例 2，区别在于：在正极片的制备中， $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 与草酸的质量比为 1:0.6。

25 接下来说明锂离子电池的测试过程。

(1) 锂离子电池的高温存储性能

在 25℃ 下，将锂离子电池以 1C 恒流充电至电压为 4.2V，然后以 4.2V 恒压充电至电流为到 0.05C，此时采用排水法测试锂离子电池的体积并记为 V_0 ；然后将锂离子电池置于 60℃ 烘箱中存储两个月后取出，采用排水法测试
30 此时离子电池的体积并记为 V_1 。

锂离子电池 60℃ 存储两个月后的体积膨胀率 (%) = $[(V_1 - V_0)/V_0] \times 100\%$ 。

(2) 锂离子电池的高温循环性能

在 60℃ 下，将锂离子电池在 2.8V~4.2V 之间以 1C 恒流充放电循环进行 200 周，最后计算锂离子电池的容量保持率。

5

表 1 实施例 1-8 和对比例 1-4 的性能测试结果

	60℃ 存储两个月后的体积膨胀率	60℃ 循环 200 周后的容量保持率
实施例 1	5%	91%
实施例 2	7%	87%
实施例 3	10%	79%
实施例 4	15%	90%
实施例 5	3%	74%
实施例 6	7%	90%
实施例 7	6%	91%
实施例 8	7%	90%
对比例 1	15%	90%
对比例 2	20%	88%
对比例 3	33%	80%
对比例 4	2%	60%

从表 1 的相关数据分析可知，实施例 1-8 中采用沸点不大于 600℃ 的酸或沸点不大于 600℃ 的酸的酸式盐降低层状正极活性物质表面的残余碱含量，锂离子电池在 60℃ 存储两个月后的体积膨胀率较对比例 1-3 得到了明显改善。在实施例 2、实施例 4-5 与对比例 4 的比较中可以看出，随着草酸含量的增加，锂离子电池存储后的体积膨胀率降低，但锂离子电池多次循环后的容量保持率也随之降低。即实施例 1-8 中采用沸点不大于 600℃ 的酸或沸点不大于 600℃ 的酸的酸式盐可降低层状正极活性物质表面的残余碱含量，适当含量的酸或酸式盐并不会恶化循环性能甚至能改善循环性能，但参照对比例 4 可知，过多的酸或者酸式盐对循环性能有明显恶化作用。

根据上述说明书的揭示，本申请所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行适当的变更和修改。因此，本申请并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本申请的一些修改和变更也应当落入本申请的权利要求的保护范围内。

权 利 要 求 书

- 1.一种改性正极材料的制备方法，其特征在于，包括步骤：将层状正极活性物质与沸点不大于 600℃的酸和/或沸点不大于 600℃的酸的酸式盐混合后，加热至所述酸的沸点温度或升华温度之上，或加热至所述酸式盐的分解温度、沸点温度或升华温度之上进行热处理，使所述酸和/或酸式盐变成气态与所述层状正极活性物质表面的残余碱反应，降低残余碱含量，即得到改性正极材料。
- 2.根据权利要求 1 所述的改性正极材料的制备方法，其特征在于，所述层状正极活性物质的通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ ， $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y \leq 1$ ， $0.95 \leq a \leq 1.1$ ，且 $0 \leq x+y \leq 1$ ，M 选自 Mn、Al、Mg、Ti 中的一种或几种。
- 3.根据权利要求 2 所述的改性正极材料的制备方法，其特征在于，所述层状正极活性物质选自 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.3}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.4}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.4}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.2}\text{Co}_{0.4}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 中的一种或几种。
- 4.根据权利要求 1 所述的改性正极材料的制备方法，其特征在于，所述酸和/或酸式盐的总质量为所述层状正极活性物质的质量的 0.1%~50%。
- 5.根据权利要求 1 所述的改性正极材料的制备方法，其特征在于，所述酸选自草酸、硝酸、盐酸、氢氟酸、氢溴酸、氢碘酸、亚硫酸、焦磷酸、三聚磷酸、偏磷酸、硫化氢、醋酸、甲酸、丙酸、丁酸、异丁酸、磷酸、乳酸、苯甲酸、丙烯酸、油酸中的一种或几种，优选地，所述酸选自草酸。
- 6.根据权利要求 1 所述的改性正极材料的制备方法，其特征在于，所述酸式盐为铵盐。
- 7.根据权利要求 6 所述的改性正极材料的制备方法，其特征在于，所述

酸式盐选自草酸铵、草酸氢铵、硝酸铵、氯化铵、氟化铵、氟化氢铵、溴化铵、碘化铵、亚硫酸铵、硫化铵、硫化氢铵、醋酸铵、甲酸铵、丙酸铵、丁酸铵、磷酸二氢铵、磷酸氢二铵、乳酸铵、苯甲酸铵、丙烯酸铵、油酸铵中的一种或几种，优选地，所述酸式盐选自草酸铵、草酸氢铵中的一种或两种。

5

8.根据权利要求 1 所述的改性正极材料的制备方法，其特征在于，所述热处理温度为 80℃~600℃。

9.根据权利要求 1 所述的改性正极材料的制备方法，其特征在于，所述
10 残余碱包括 Li_2CO_3 、 LiOH 中的一种或两种。

10.一种锂离子电池，其特征在于，包括根据权利要求 1-9 中任一项所述的改性正极材料的制备方法得到的改性正极材料。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2017/093545

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/525 (2010.01) i; H01M 4/52 (2010.01) i; H01M 4/48 (2010.01) i; H01M 4/36 (2006.01) i; H01M 10/0525 (2010.01) i
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

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

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

CNABS, CNTXT, DWPI, CNKI, ISI Web of Knowledge: 正极, 阴极, 活性, 改性, 加热, 烧, 热处理, 盐酸, 硝酸, 磷酸, 草酸, 酸, positive, cathode, active, modif+, heat+, acid, hydrochloric acid, nitric acid, phosphoric acid, oxalic acid

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 105280885 A (BEIJING EASPRING MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.), 27 January 2016 (27.01.2016), description, paragraphs 0005-0012 and 0018	1-10
X	CN 104638227 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.), 20 May 2015 (20.05.2015), description, paragraphs 0010-0022, 0026 and 0034-0035	1-10
X	CN 104900860 A (GENERAL RESEARCH INSTITUTE FOR NONFERROUS METALS), 09 September 2015 (09.09.2015), description, paragraphs 0006-0016	1-10
X	CN 1731605 A (ZHEJIANG UNIVERSITY), 08 February 2006 (08.02.2006), description, page 2, penultimate paragraph to page 3, paragraph 9	1-10
X	CN 104600282 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.), 06 May 2015 (06.05.2015), description, paragraphs 0008-0016	1-10
A	CN 104505500 A (HUNAN SHANSHAN NEW ENERGY CO., LTD.), 08 April 2015 (08.04.2015), entire document	1-10
A	JP 5083743 B2 (TOHOKU TECHNOARCH K.K.), 28 November 2012 (28.11.2012), entire document	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“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
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“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
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“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
“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)	“&” document member of the same patent family
“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	

Date of the actual completion of the international search 19 September 2017	Date of mailing of the international search report 28 September 2017
Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer WANG, Yan Telephone No. (86-10) 62414399

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/093545

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2016260968 A1 (US GOV. AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE ARMY), 08 September 2016 (08.09.2016), entire document	1-10

International application No.
PCT/CN2017/093545

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 2009)

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/093545

A. 主题的分类 H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/52(2010.01)i; H01M 4/48(2010.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i 按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类																										
B. 检索领域 检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号) H01M 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用)) CNABS, CNTXT, DWPI, CNKI, ISI Web of Knowledge: 正极, 阴极, 活性, 改性, 加热, 烧, 热处理, 盐酸, 硝酸, 磷酸, 草酸, 酸, positive, cathode, active, modif+, heat+, acid, hydrochloric acid, nitric acid, phosphoric acid, oxalic acid																										
C. 相关文件 <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>X</td> <td>CN 105280885 A (北京当升材料科技股份有限公司) 2016年 1月 27日 (2016 - 01 - 27) 说明书第0005-0012, 0018段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104638227 A (合肥国轩高科动力能源股份公司) 2015年 5月 20日 (2015 - 05 - 20) 说明书第0010-0022, 0026, 0034-0035段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104900860 A (北京有色金属研究总院) 2015年 9月 9日 (2015 - 09 - 09) 说明书第0006段-0016段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 1731605 A (浙江大学) 2006年 2月 8日 (2006 - 02 - 08) 说明书第2页倒数第2段-第3页第9段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104600282 A (合肥国轩高科动力能源股份公司) 2015年 5月 6日 (2015 - 05 - 06) 说明书第0008-0016段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104505500 A (湖南杉杉新能源有限公司) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 5083743 B2 (TOHOKU TECHNOARCH K. K.) 2012年 11月 28日 (2012 - 11 - 28) 全文</td> <td>1-10</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	X	CN 105280885 A (北京当升材料科技股份有限公司) 2016年 1月 27日 (2016 - 01 - 27) 说明书第0005-0012, 0018段	1-10	X	CN 104638227 A (合肥国轩高科动力能源股份公司) 2015年 5月 20日 (2015 - 05 - 20) 说明书第0010-0022, 0026, 0034-0035段	1-10	X	CN 104900860 A (北京有色金属研究总院) 2015年 9月 9日 (2015 - 09 - 09) 说明书第0006段-0016段	1-10	X	CN 1731605 A (浙江大学) 2006年 2月 8日 (2006 - 02 - 08) 说明书第2页倒数第2段-第3页第9段	1-10	X	CN 104600282 A (合肥国轩高科动力能源股份公司) 2015年 5月 6日 (2015 - 05 - 06) 说明书第0008-0016段	1-10	A	CN 104505500 A (湖南杉杉新能源有限公司) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 全文	1-10	A	JP 5083743 B2 (TOHOKU TECHNOARCH K. K.) 2012年 11月 28日 (2012 - 11 - 28) 全文	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 105280885 A (北京当升材料科技股份有限公司) 2016年 1月 27日 (2016 - 01 - 27) 说明书第0005-0012, 0018段	1-10																								
X	CN 104638227 A (合肥国轩高科动力能源股份公司) 2015年 5月 20日 (2015 - 05 - 20) 说明书第0010-0022, 0026, 0034-0035段	1-10																								
X	CN 104900860 A (北京有色金属研究总院) 2015年 9月 9日 (2015 - 09 - 09) 说明书第0006段-0016段	1-10																								
X	CN 1731605 A (浙江大学) 2006年 2月 8日 (2006 - 02 - 08) 说明书第2页倒数第2段-第3页第9段	1-10																								
X	CN 104600282 A (合肥国轩高科动力能源股份公司) 2015年 5月 6日 (2015 - 05 - 06) 说明书第0008-0016段	1-10																								
A	CN 104505500 A (湖南杉杉新能源有限公司) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 全文	1-10																								
A	JP 5083743 B2 (TOHOKU TECHNOARCH K. K.) 2012年 11月 28日 (2012 - 11 - 28) 全文	1-10																								
☒ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																										
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																										
国际检索实际完成的日期 2017年 9月 19日		国际检索报告邮寄日期 2017年 9月 28日																								
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451		授权官员 王燕 电话号码 (86-10)62414399																								

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	US 2016260968 A1 (US GOV. AS REPRESENTED BY THE SECRETARY OF THE ARMY) 2016 年 9月 8日 (2016 - 09 - 08) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/093545

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	105280885	A	2016年 1月 27日	无	
CN	104638227	A	2015年 5月 20日	无	
CN	104900860	A	2015年 9月 9日	无	
CN	1731605	A	2006年 2月 8日	CN 100346510	C 2007年 10月 31日
CN	104600282	A	2015年 5月 6日	无	
CN	104505500	A	2015年 4月 8日	无	
JP	5083743	B2	2012年 11月 28日	JP 2007018828	A 2007年 1月 25日
US	2016260968	A1	2016年 9月 8日	无	