

(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
2020年4月2日 (02.04.2020)



(10) 国际公布号
WO 2020/062046 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/131 (2010.01) *H01M 4/62* (2006.01)
H01M 4/1391 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2018/108383

(22) 国际申请日: 2018年9月28日 (28.09.2018)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁波致良新能源有限公司 (NINGBO ZHILIANG NEW ENERGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国浙江省宁波市奉化区经济开发区尚桥科技工业园金海东路55号, Zhejiang 315500 (CN)。

(72) 发明人: 卢威 (LU, Wei); 中国浙江省宁波市奉化区经济开发区尚桥科技工业园金海东路55号, Zhejiang 315500 (CN)。 李伟红 (LI, Weihong); 中国浙江省宁波市奉化区经济开发区尚桥科技工业园金海东路55号, Zhejiang 315500 (CN)。 陈朝阳 (CHEN, Chaoyang); 中国浙江省宁波市奉化区经济开发区尚桥科技工业园金海东路55号, Zhejiang 315500 (CN)。 陈立桅 (CHEN, Liwei); 中国浙江省宁波市奉化区经济开发区尚桥科技工业园金海东路55号, Zhejiang 315500 (CN)。

(74) 代理人: 广州华进联合专利商标代理有限公司 (ADVANCE CHINA IP LAW OFFICE); 中国广东省广州市天河区珠江东路6号4501房 (部位: 自编01-03和08-12单元) (仅限办公用途), Guangdong 510623 (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: POSITIVE ELECTRODE ADDITIVE AND PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 正极添加剂及其制备方法、正极及其制备方法和锂离子电池

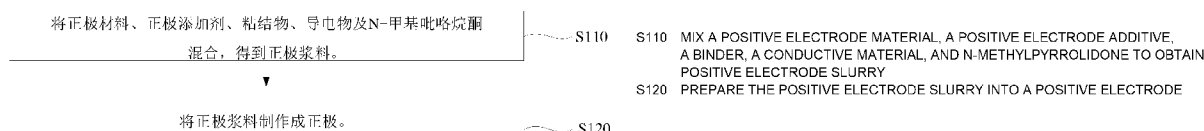


图1

(57) Abstract: A positive electrode additive, comprising, in percentage by mass, 10% to 40% of carbon-coated lithium manganese iron phosphate and an organic solvent. The carbon-coated lithium manganese iron phosphate is dispersed in the organic solvent, and the median particle diameter of the carbon-coated lithium manganese iron phosphate is 30 nm to 100 nm.

(57) 摘要: 一种正极添加剂, 按照质量百分含量计, 包括10%~40%的碳包覆的磷酸锰铁锂和有机溶剂, 碳包覆的磷酸锰铁锂分散在有机溶剂中, 碳包覆的磷酸锰铁锂的中位粒径为30纳米~100纳米。

WO 2020/062046 A1

正极添加剂及其制备方法、正极及其制备方法和锂离子电池

技术领域

本发明涉及锂离子电池领域，特别是涉及一种正极添加剂及其制备方法、正极及其制备方法和锂离子电池。

5

背景技术

近年来，随着智能手机、平板电脑、电子手环等各类消费类电子产品日新月异、节能环保的电动交通工具市场飞速增长以及储能电池市场展露头角，作为这些产品电源的锂离子电池的市场得以飞速发展。随着锂电池应用领域与市场的爆发式增长，对锂离子电池的能量密度不断提出更高的要求，为此，在锂离子电池的正极材料端，人们开始使用高电压钴酸锂（充电电压 $>4.3\text{V}$ ）、高镍三元材料如 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 以及镍钴铝酸锂等，这些材料都已经实现了商品化的生产，同时人们还在开发高电压尖晶石材料 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、富锂相正极材料等。这些正极材料的使用，能够有效提高锂离子电池的能量密度。

传统钴酸锂材料充电至 4.2V 时，能够放出 140mAh/g 的克容量，而充电至 4.5V 时，克容量发挥可以达到 190mAh/g ，并且工作电压有所提升，目前的部分手机中电池已经将钴酸锂电池充电至 4.35V 。另外，为了提升电动汽车的续航里程，并且降低电池中钴元素的用量，目前电动汽车电池中使用的三元材料正在由 NCM111 ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) 转向使用 NCM523 ($\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$)，并进一步向 NCM811 ($\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$) 与 NCA (镍钴铝酸锂) 发展。随着正极材料中镍含量的提高，正极材料的克容量逐渐提高，这有助于提高电池的能量密度，而同时三元材料中钴含量的降低，也能够降低正极材料的原料成本。因此，可以说，目前锂离子电池正极材料正在向着高电压、高克容量的方向发展，包括提升钴酸锂材料的工作电压以及提高正极材料中的镍含量等。

但是，钴酸锂电池工作电压提升后，会造成正极材料与有机电解液的界面不稳定，而且高电压状态的正极具有很高的反应活性，电池容易产生热失控，造成燃烧或爆炸；而对于三元材料，随着镍含量的升高而正极材料的热稳定性迅速降低，也增加了很大的安全隐患，当被大量应用于电动汽车的动力电池组中，会带来更为严重的后果。因此，在追求电池高能量密度的同时，如何保证电池的安全性成为锂离子电池行业中的重大挑战。

发明内容

基于此，有必要提供一种能够使锂离子电池兼具较高的能量密度和较高的安全性能的正极添加剂。

此外，还提供一种正极添加剂的制备方法、正极及其制备方法和锂离子电池。

一种正极添加剂，按照质量百分含量计，包括 $10\%\sim 40\%$ 的碳包覆的磷酸锰铁锂和有机溶剂，所述碳包覆的磷酸锰铁锂分散在所述有机溶剂中，所述碳包覆的磷酸锰铁锂的中位粒径为 $30\text{ 纳米}\sim 100\text{ 纳米}$ 。

一种正极添加剂的制备方法，包括如下步骤：将碳包覆的磷酸锰铁锂分散在有机溶剂中，得到正极添加剂。

一种正极的制备方法，包括如下步骤：

将正极材料、正极添加剂、粘结物、导电物及N-甲基吡咯烷酮混合，得到正极浆料，其中，所述正极添加剂为上述正极添加剂或上述正极添加剂的制备方法制备得到的正极添加剂，所述正极材料与上述正极添加剂中的所述碳包覆的磷酸锰铁锂的质量比为

5 80:20~99:1；及

将所述正极浆料制作成正极。

一种正极，由上述正极的制备方法制备得到。

一种锂离子电池，包括上述正极。

10 本发明的一个或多个实施例的细节在下面的附图和描述中提出。本发明的其它特征、目的和优点将从说明书、附图以及权利要求书变得明显。

附图说明

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明

15 的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动的前提下，还可以根据这些附图获得其他实施例的附图。

图1为一实施方式的正极的制备方法的流程图。

图2a为对比例6制备的正极上的正极材料的扫描电镜图。

图2b为图2a放大10倍的扫描电镜图。

20 图3a为实施例20制备的正极上的正极材料的扫描电镜图。

图3b为图3a放大10倍的扫描电镜图。

图4a为对比例7制备的正极上的正极材料的扫描电镜图。

图4b为图4a放大10倍的扫描电镜图。

图5a为实施例26制备的正极上的正极材料的扫描电镜图。

25 图5b为图5a放大10倍的扫描电镜图。

图6a为对比例8制备的正极上的正极材料的扫描电镜图。

图6b为图6a放大10倍的扫描电镜图。

图7a为实施例27制备的正极上的正极材料的扫描电镜图。

图7b为图7a放大10倍的扫描电镜图。

30 图8为实施例20制备的正极上的正极材料的EDX能谱图。

图9为实施例26制备的正极上的正极材料的EDX能谱图。

图10为实施例27制备的正极上的正极材料的EDX能谱图。

图11为实施例20和对比例6的正极组装成扣式半电池的电测试曲线图。

图12为实施例26和对比例7的正极组装成扣式半电池的电测试曲线图。

35 图13为实施例27和对比例8的正极组装成扣式半电池的电测试曲线图。

图14为实施例20和对比例6的正极组装成扣式半电池的倍率测试对比图。

具体实施方式

为了便于理解本发明，下面将参照相关附图对本发明进行更全面的描述。

一实施方式的正极添加剂，为一种磷酸锰铁锂的分散液，按照质量百分含量计，包括10%~40%的碳包覆的磷酸锰铁锂（LMFP）和有机溶剂，碳包覆的磷酸锰铁锂分散在有机溶剂中。

其中，碳包覆的磷酸锰铁锂的中位粒径（ D_{50} ）为30nm~100nm，若碳包覆的磷酸锰铁锂的中位粒径大于100nm，无法很好地包覆正极材料，而且会影响正极材料的容量，导致正极材料的容量较低。碳包覆的磷酸锰铁锂可通过市面购买得到。通常，碳包覆的磷酸锰铁锂中的碳质量百分含量为2%~15%。

其中，有机溶剂可为本领域常用的有机溶剂。具体地，有机溶剂选自N-甲基吡咯烷酮（NMP）及N,N-二甲基甲酰胺（DMF）中的至少一种。

在其中一个实施例中，正极添加剂的制备步骤包括：将碳包覆的磷酸锰铁锂分散在有机溶剂中，以得到碳包覆的磷酸锰铁锂的分散液，从而得到正极添加剂。具体地，通过在有机溶剂中研磨碳包覆的磷酸锰铁锂，以使碳包覆的磷酸锰铁锂分散在有机溶剂中，形成分散液。即通过研磨以使团聚的碳包覆的磷酸锰铁锂解聚分散，以使正极添加剂中的碳包覆的磷酸锰铁锂为一次颗粒，即中位粒径（ D_{50} ）为30nm~100nm。

进一步地，碳包覆的磷酸锰铁锂的中位粒径（ D_{50} ）为60nm~80nm，碳包覆的磷酸锰铁锂的粒径过小，成本高，会增加正极材料的生产成本，而该粒径范围的碳包覆的磷酸锰铁锂不仅能够保证正极添加剂具有合适的成本，而且还能够很好地包覆正极材料，并且是正极材料具有较高的容量。

进一步地，正极添加剂还包括质量百分含量为2%以下的粘结剂。过多的粘结剂会影响正极材料的电性能。其中，粘结剂可为本领域常用的粘结剂。具体地，粘结剂为聚偏氟乙烯（PVDF）或丁苯橡胶（SBR）。此时，正极添加剂通过如下步骤制备得到：将粘结剂与有机溶剂搅拌混合至完全溶解，然后加入碳包覆的磷酸锰铁锂，得到正极添加剂。

进一步地，正极添加剂还包括质量百分含量为0.5%以下的无机材料，无机材料选自纳米氧化铝、纳米氧化钛及纳米氧化镁中的至少一种，这些无机材料为惰性的金属氧化物材料，上述含量的无机材料可以有效阻挡正极材料与电解液之间的反应，能进一步提高安全可靠，然而过多的无机材料会影响正极材料克容量的发挥。此时，在制备正极添加剂时，在加入碳包覆的磷酸锰铁锂的步骤中，还加入了无机材料。

更进一步地，无机材料与碳包覆的磷酸锰铁锂的质量比为1:20以下。若无机材料过多，会导致正极材料的导电性差，致使正极材料的容量较低。

进一步地，正极添加剂还包括质量百分含量为10%以下的导电剂，导电剂过多，会降低有效物质含量，造成容量降低。其中，导电剂可为本领域常用的导电剂。具体地，导电剂选自乙炔黑、科琴黑、石墨烯及碳纳米管中的至少一种，这些物质均为纳米碳，且为锂离子电池的常用的导电剂，因此，正极添加剂中也使用这些物质作为导电剂。此时，在制备正极添加剂时，在加入碳包覆的磷酸锰铁锂的步骤中，还加入了导电剂。

进一步地，正极添加剂中的固体的质量百分含量为10%~45%。该固含量的正极添加剂粘稠适中，若浓度过高，正极添加剂流动性差，不易使用；浓度过低，导致后期正极添加剂的用量过多，造成溶剂浪费，不经济。进一步地，正极添加剂中的固体的质量百分含量为25%~30%。

上述正极添加剂至少有以下优点：

(1) 经实验发现, 上述配方的正极添加剂添加到正极材料中与正极材料一同制作成正极, 不仅能够降低正极上的正极材料与电解液的直接接触面积, 以减少正极材料与电解液之间副反应, 而减少正极材料中的金属离子溶出到电解液中, 甚至还能够能够在锂离子电池在发生穿刺、短路、过充以及在高温等极端情况下, 降低锂离子电池发生燃烧、爆炸等危险的可能性, 使得锂离子电池具有较高的安全性能, 同时, 还能够保证正极材料具有较高的克容量和倍率性能, 以使锂离子电池具有较高的能量密度。

(2) 通过在正极添加剂中加入粘结剂, 能将碳包覆的磷酸锰铁锂更好地分散于有机溶剂中, 且在有机溶剂中不容易发生沉降, 减少正极混浆过程中的称量误差。

(3) 通过在正极添加剂中加入导电剂, 将碳包覆的磷酸锰铁锂与导电剂混合均匀, 能提高碳包覆的磷酸锰铁锂自身材料的导电性, 从而提高正极材料的克容量。

如图 1 所示, 一实施方式的正极的制备方法, 包括如下步骤:

步骤 S110: 将正极材料、正极添加剂、粘结物、导电物及 N-甲基吡咯烷酮混合, 得到正极浆料。

在其中一个实施例中, 步骤 S110 包括: 在持续搅拌的条件下, 将粘结物与 N-甲基吡咯烷酮混合, 然后依次加入导电物、正极添加剂和正极材料, 得到正极浆料, 以使正极浆料混合得更加均匀。

需要说明的是, 步骤 S110 也不限于为上述步骤, 例如, 在另一个实施例中, 还可以直接将正极材料、正极添加剂、粘结物、导电物及 N-甲基吡咯烷酮搅拌混合。

其中, 正极材料可以为本领域常用的正极材料, 具体地, 正极材料选自镍钴锰三元材料 (NCM)、镍钴铝三元材料 (NCA)、锰酸锂 (LiMn_2O_4) 及钴酸锂 (LiCoO_2) 中的至少一种。

其中, 镍钴锰三元材料的结构通式为 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $y+z < 1$ 。

其中, 镍钴铝三元材料 (NCA) 的结构通式为 $\text{LiNi}_{1-y-z}\text{Co}_y\text{Al}_z\text{O}_2$, $0 < y < 1$, $0 < z < 1$, $y+z < 1$, $1-y-z \geq 0.8$ 。

进一步地, 正极材料的中位粒径为 3 微米~20 微米。

其中, 正极添加剂为上述正极添加剂, 在此不再赘述。正极材料与正极添加剂中的碳包覆的磷酸锰铁锂的质量比为 80:20~99:1。若正极材料与正极添加剂中的碳包覆的磷酸锰铁锂的质量比大于 99:1, 不能提供足够安全性, 小于 80:20, 正极的制作成本过高, 而且会造成正极压实偏低。当添加剂使用量在 60:40~80:20 之间时, 也能起到安全性改善的效果, 但会造成能量密度的降低。

其中, 粘结物可以为本领域常用的粘结剂。具体地, 粘结物为聚偏氟乙烯。

其中, 导电物可以为本领域常用的导电剂。导电物为由质量比为 1:0.1~1:2 的乙炔黑和碳纳米管组成。若正极材料与正极添加剂中的碳包覆的磷酸锰铁锂的质量比大于 99:1, 不能提供足够安全性, 小于 80:20, 正极的制作成本过高, 而且会造成正极压实偏低。当添加剂使用量在 60:40~80:20 之间时, 也能起到安全性改善的效果, 但会造成能量密度的降低。

其中, N-甲基吡咯烷酮为有机溶剂。

进一步地, 正极材料和正极添加剂中的碳包覆的磷酸锰铁锂的总量与粘结物、导电物三者的质量比 (94~98.49) : (1.5~3) : (0.01~3)。

步骤 S120: 将正极浆料制作成正极。

具体地, 将正极浆料制作成正极的步骤包括: 将正极涂布在集流体上, 然后干燥, 得到正极。集流体可以为本领域常用的正极集流体, 例如铝箔、泡沫镍等。

上述正极的制备方法至少有以下优点:

5 (1) 上述正极的制备方法操作简单, 易于工业化生产。

(2) 上述正极的制备方法通过上述配方的正极添加剂与正极材料、粘结物、导电物及 N-甲基吡咯烷酮共同制作正极浆料, 再将该正极浆料制作成正极, 使得到的正极的正极材料与电解液的直接接触面积较少, 较少了正极材料与电解液之间副反应, 而减少正极材料中的金属离子溶出到电解液中, 甚至还能够锂离子在发生穿刺、短路、过充以及高温等极端情况下, 降低锂离子电池发生燃烧、爆炸等危险的可能性, 使得锂离子电池具有较高的安全性能, 同时, 还能够正极还具有较高的克容量和倍率性能, 能够使锂离子电池具有较高的能量密度。

一实施方式的正极, 由上述正极的制备方法制备得到。该正极不仅具有较高的克容量和较高的倍率性能, 有利于提高锂离子电池的能量密度, 而且还较好的循环性能, 有利提高锂离子电池的循环寿命和安全性能。

一实施方式的锂离子电池, 包括上述正极。该锂离子电池兼具较高的能量密度、较长的循环寿命和较好的安全性能。

以下为具体实施例部分 (以下实施例如无特殊说明, 则不含有除不可避免的杂质以外的其它未明确指出的组分。):

20 实施例 1~10

实施例 1~10 的正极添加剂的制备过程如下:

按照质量百分含量计, 根据表 1 称取各原料; 将粘结剂与有机溶剂机械搅拌混合 1 小时, 得到预混液, 然后将碳包覆的磷酸锰铁锂、无机材料和导电剂加入到预混液, 机械搅拌 0.5 小时, 再在砂磨机中砂磨 2 小时, 以使磷酸锰铁锂、无机材料和导电剂分散在预混液中, 得到正极添加剂。其中, 实施例 1~10 中使用的碳包覆的磷酸锰铁锂中的碳的质量百分含量见表 2。

表 1

实施 例	碳包覆的磷酸 锰铁锂		无机材料		粘结剂		导电剂		有机 溶剂	正极添 加剂的 固含量 (wt%)
	中位粒 径(nm)	含量 (%)	物质	含量 (%)	物质	含 量 (%)	物质	含量 (%)		
实施 例 1	30	10	纳米氧化 铝	0.2	PVD F	2.0	石墨烯	0.01	NMP	12.21
实施 例 2	60	20	纳米氧化 钛	0.01	PVD F	0.01	碳纳米管	1	NMP	21.02
实施 例 3	80	30	纳米氧化 镁	0.5	SBR	0.5	科琴黑	0.5	DMF	31.5

实施例 4	100	40	纳米氧化铝：纳米氧化钛=1:1	0.1	SBR	1	乙炔黑	2	DMF	43.1
实施例 5	60	25	纳米氧化钛：纳米氧化铝：纳米氧化镁=1:3:6	0.4	PVDF	0.8	乙炔黑	2	NMP	28.2
实施例 6	65	27	纳米氧化铝	0.1	PVDF	0.1	碳纳米管：石墨烯=1:1	1	NMP	28.2
实施例 7	70	27	纳米氧化钛	0.2	PVDF	0.2	碳纳米管	0.2	NMP	27.6
实施例 8	60	28	纳米氧化钛	0.05	SBR	0.8	科琴黑	0.6	DMF	29.45
实施例 9	60	25	纳米氧化镁	0.2	SBR	0.6	石墨烯	0.1	DMF	25.9
实施例 10	60	25	纳米氧化铝	0.2	PVDF	0.3	乙炔黑	0.5	DMF : NMP =1:2	26
实施例 11	70	27	--	--	--	--	--	--	NMP	27
实施例 12	70	27	纳米氧化钛	0.2	--	--	--	--	NMP	27.2
实施例 13	70	27	--	--	PVDF	0.4	--	--	NMP	27.4
实施例 14	70	27	--	--	--	--	碳纳米管	0.2	NMP	27.2
实施例 15	70	27	纳米氧化钛	0.2	PVDF	0.4	--	--	NMP	27.6
实施例 16	70	27	纳米氧化钛	0.2	--	--	碳纳米管	0.2	NMP	27.4
实施例 17	70	20	纳米氧化钛	0.01	PVDF	0.01	碳纳米管	5.78	NMP	25.8
实施例 18	70	18	纳米氧化钛	0.05	PVDF	0.03	碳纳米管	10	NMP	28.08

其中,表 1 中的“-”表示该没有该物质或物质的含量为 0;且表 1 中的无机材料中的“物质”一列中,纳米氧化铝:纳米氧化钛=1:1、纳米氧化钛:纳米氧化铝:纳米氧化镁=1:3:6 表示的是质量比,导电剂的“物质”一列中的碳纳米管:石墨烯=1:1 表示质量比,“有机溶剂”一列中的 DMF:NMP=1:2 为质量比。

5

表 2

	实施 例 1	实施 例 2	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
碳含量 (wt%)	9	5	8	4	2	7	15	8	13	10

实施例 11

本实施例的正极的制备过程与实施例 7 大致相同,区别在于,本实施例的步骤 (1) 的正极添加剂的制备有所不同,本实施例的正极添加剂中没有无机材料、粘结剂和导电剂,制备过程如下:

按照质量百分含量计,根据表 1 称取各原料;将有机溶剂与碳包覆的磷酸锰铁锂机械搅拌 0.5 小时,再在砂磨机中砂磨 2 小时,得到正极添加剂。其中,本实施例使用的碳包覆的磷酸锰铁锂中的碳的质量百分含量与实施例 7 相同。

15

实施例 12

本实施例的正极的制备过程与实施例 7 大致相同,区别在于,本实施例的步骤 (1) 的正极添加剂的制备有所不同,本实施例的正极添加剂中没有导电剂与粘结剂,制备过程如下:

按照质量百分含量计,根据表 1 称取各原料;将碳包覆的磷酸锰铁锂、无机材料加入到有机溶剂中,机械搅拌 0.5 小时,再在砂磨机中砂磨 2 小时,得到正极添加剂。其中,本实施例使用的碳包覆的磷酸锰铁锂中的碳的质量百分含量与实施例 7 相同。

20

实施例 13

本实施例的正极的制备过程与实施例 7 大致相同,区别在于,本实施例的步骤 (1) 的正极添加剂的制备有所不同,本实施例的正极添加剂中没有无机材料和导电剂,制备过程如下:

按照质量百分含量计,根据表 1 称取各原料;将粘结剂与有机溶剂机械搅拌混合 1 小时,得到预混液,然后将碳包覆的磷酸锰铁锂加入到预混液,机械搅拌 0.5 小时,再在砂磨机中砂磨 2 小时,得到正极添加剂。其中,本实施例使用的碳包覆的磷酸锰铁锂中的碳的质量百分含量与实施例 7 相同。

30

实施例 14

本实施例的正极的制备过程与实施例 7 大致相同,区别在于,本实施例的步骤 (1) 的正极添加剂的制备有所不同,本实施例的正极添加剂中没有无机材料和粘结剂,制备过

35

程如下：

按照质量百分含量计，根据表 1 称取各原料；将导电剂和碳包覆的磷酸锰铁锂加入到预混液，机械搅拌 0.5 小时，再在砂磨机中砂磨 2 小时，得到正极添加剂。其中，本实施例使用的碳包覆的磷酸锰铁锂中的碳的质量百分含量与实施例 7 相同。

5

实施例 15

本实施例的正极的制备过程与实施例 7 大致相同，区别在于，本实施例的步骤 (1) 的正极添加剂的制备有所不同，本实施例的正极添加剂中没有导电剂，制备过程如下：

按照质量百分含量计，根据表 1 称取各原料；将粘结剂与有机溶剂机械搅拌混合 1 小时，得到预混液，将无机材料和碳包覆的磷酸锰铁锂加入到预混液，机械搅拌 0.5 小时，再在砂磨机中砂磨 2 小时，得到正极添加剂。其中，本实施例使用的碳包覆的磷酸锰铁锂中的碳的质量百分含量与实施例 7 相同。

实施例 16

本实施例的正极的制备过程与实施例 7 大致相同，区别在于，本实施例的步骤 (1) 的正极添加剂的制备有所不同，本实施例的正极添加剂中没有粘结剂，制备过程如下：

按照质量百分含量计，根据表 1 称取各原料；将碳包覆的磷酸锰铁锂、无机材料和导电剂加入到有机溶剂中，机械搅拌 0.5 小时，再在砂磨机中砂磨 2 小时，得到正极添加剂。其中，本实施例使用的碳包覆的磷酸锰铁锂中的碳的质量百分含量与实施例 7 相同。

20

实施例 17 和实施例 18

实施例 17 和实施例 18 的正极的制备过程与实施例 7 大致相同，区别在于，各原料的质量百分含量不同，其中，实施例 17 和实施例 18 的正极的制备过程如表 1 所示，实施例 17 和实施例 18 使用的碳包覆的磷酸锰铁锂中的碳的质量百分含量与均实施例 7 相同。

25

对比例 1

对比例 1 的正极添加剂的制备过程与实施例 1 大致相同，区别在于，本实施例的步骤 (1) 的正极添加剂的制备有所不同，本实施例的正极添加剂中没有碳包覆的磷酸锰铁锂。此时，正极添加剂中，无机材料的质量百分含量为 10.2%，粘结剂的质量百分含量为 1.5%，导电剂的质量百分含量为 0.01%，正极添加剂的固含量为 11.71wt%。其中，本实施例使用的碳包覆的磷酸锰铁锂中的碳的质量百分含量与实施例 1 相同。

30

实施例 19~实施例 34

实施例 19~实施例 34 的正极的制备过程如下：

根据表 3 中的具体物质和配比，将粘结物与 N-甲基吡咯烷酮搅拌混合 30 分钟，然后在持续搅拌的条件下加入导电物，再搅拌混合 30 分钟之后加入将实施例 1~18 制备得到的正极添加剂，接着在搅拌混合 30 分钟后加入正极材料，最后再搅拌混合 12 小时，得到正极浆料，将正极浆料涂布在集流体上，并在 110°C 下干燥，得到正极。其中，实施例 19~28 的正极材料的粒径如表 3 所示，实施例 29~36 的正极材料的粒径与实施例 25 相同。

35

表 3 中, A 表示正极材料的质量, B 表示正极添加剂中的碳包覆的磷酸锰铁锂的质量, 那么, 正极材料和正极添加剂中的碳包覆的磷酸锰铁锂的质量之和记作 A+B, 正极材料和正极添加剂中的碳包覆的磷酸锰铁锂的质量比记作 A:B; C 表示粘结物的质量, D 表示导电物的质量, (A+B) :C:D 则表示正极材料和正极添加剂中的碳包覆的磷酸锰铁锂的总量与粘结物、导电物三者的质量比。

表 3

	正极材料	正极添加剂	粘结物	导电物	A:B	(A+B) :C:D
实施例 19	NCM (523)	实施例 1	PVDF	质量比为 1:2 的乙炔黑和碳纳米管	99:1	95:2.5:2.5
实施例 20	NCM (523)	实施例 2	PVDF	质量比为 1:2 的乙炔黑和碳纳米管	93:7	97:1.5:1.5
实施例 21	NCM (622)	实施例 3	PVDF	质量比为 1:2 的乙炔黑和碳纳米管	90:10	96:2:2
实施例 22	质量比为 1:1 的 NCM(523) 和 LiCoO ₂	实施例 4	PVDF	质量比为 1:2 的乙炔黑和碳纳米管	88:12	97:2:1
实施例 23	NCM (811)	实施例 5	PVDF	质量比为 1:2 的乙炔黑和碳纳米管	90:10	95:3:2
实施例 24	质量比为 1:1 的 NCM(622) 和 LiMn ₂ O ₄	实施例 6	PVDF	质量比为 1:2 的乙炔黑和碳纳米管	85:15	97:1:2
实施例 25	LiNi _{0.8} Co _{0.15} Al _{0.05} O ₂	实施例 7	PVDF	质量比为 1:2 的乙炔黑和碳纳米管	88:12	97:1.5:1.5
实施例 26	LiMn ₂ O ₄	实施例 8	PVDF	质量比为 1:2 的乙炔黑和碳纳米管	93:7	97:1.5:1.5
实施例 27	LiCoO ₂	实施例 9	PVDF	质量比为 1:2 的乙炔黑和碳纳米管	90:10	97:2:1
实施例 28	LiMn ₂ O ₄	实施例 10	PVDF	质量比为 1:2 的乙炔黑和碳纳米管	80:20	94:3:3

实施例 29	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{A}$ $\text{l}_{0.05}\text{O}_2$	实施例 11	PVDF	质量比为 1:2 的 乙炔黑和碳纳米 管	88:12	97:1.5:1.5
实施例 30	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{A}$ $\text{l}_{0.05}\text{O}_2$	实施例 12	PVDF	质量比为 1:2 的 乙炔黑和碳纳米 管	88:12	97:1.5:1.5
实施例 31	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{A}$ $\text{l}_{0.05}\text{O}_2$	实施例 13	PVDF	质量比为 1:2 的 乙炔黑和碳纳米 管	88:12	97:1.5:1.5
实施例 32	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{A}$ $\text{l}_{0.05}\text{O}_2$	实施例 14	PVDF	质量比为 1:2 的 乙炔黑和碳纳米 管	88:12	97:1.5:1.5
实施例 33	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{A}$ $\text{l}_{0.05}\text{O}_2$	实施例 15	PVDF	质量比为 1:2 的 乙炔黑和碳纳米 管	88:12	97:1.5:1.5
实施例 34	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{A}$ $\text{l}_{0.05}\text{O}_2$	实施例 16	PVDF	质量比为 1:2 的 乙炔黑和碳纳米 管	88:12	97:1.5:1.5
实施例 35	NCM (523)	实施例 17	PVDF	质量比为 1:1 的 乙炔黑和碳纳米 管	93:7	98:1.5:0.5
实施例 36	NCM (622)	实施例 18	PVDF	质量比为 1:0.1 的 乙炔黑和碳纳米 管	90:10	98.49:1.5:0.01

其中, NCM (523) 表示 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.3}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$; NCM (622) 表示 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$; NCM (811) 表示 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。

表 4

	实施 例 19	实施 例 20	实施 例 21	实施 例 22	实施 例 23	实施 例 24	实施 例 25	实施 例 26	实施 例 27	实施 例 28
正极 材料 的粒 径(微 米)	10	12	3	20	8	15	18	5	6	14

5 对比例 2

对比例 2 的正极的制备过程与实施例 19 大致相同, 区别在于, 对比例 2 的正极用的对比例 1 的正极添加剂。

对比例 3

对比例 3 的正极的制备过程具体如下：

将粘结物与 N-甲基吡咯烷酮搅拌混合 30 分钟，然后在持续搅拌的条件下加入导电物，再搅拌混合 30 分钟之后加入纳米氧化铝，接着在搅拌混合 30 分钟后加入 NCM (523) 正极材料，最后再搅拌混合 12 小时，得到正极浆料，将正极浆料涂布在集流器上，并在 110°C 下干燥，得到正极。其中，正极材料、粘结物、导电物、N-甲基吡咯烷酮均与实施例 20 相同，且添加比例也与实施例 20 相同，对比例 3 中正极材料与氧化铝的质量比为 93:7，正极材料与氧化铝的质量之和:粘结物的质量:导电物的质量=97:1.5:1.5。

对比例 4

对比例 4 的正极的制备过程具体如下：

将粘结物与 N-甲基吡咯烷酮搅拌混合 30 分钟，然后在持续搅拌的条件下加入导电物，再搅拌混合 30 分钟之后加入碳包覆的磷酸锰铁锂，接着在搅拌混合 30 分钟后加入正极材料，最后再搅拌混合 12 小时，得到正极浆料，将正极浆料涂布在集流器上，并在 110°C 下干燥，得到正极。其中，正极材料、粘结物、导电物、N-甲基吡咯烷酮均与实施例 20 相同，且添加比例也与实施例 20 相同，对比例 4 中正极材料与碳包覆的磷酸锰铁锂的质量比为 93:7，正极材料与碳包覆的磷酸锰铁锂的质量之和:粘结物的质量:导电物的质量=97:1.5:1.5。

对比例 5

对比例 5 的正极的制备过程具体如下：

将碳包覆的磷酸锰铁锂和 NCM (523) 按照质量比为 93:7 机械融合 15 分钟，然后加入导电剂和粘结剂继续机械融合 15 分钟，得到正极活性材料；将粘结物与 N-甲基吡咯烷酮搅拌混合 30 分钟，然后在持续搅拌的条件下加入导电物，搅拌混合 30 分钟之后加入正极活性材料，最后再搅拌混合 12 小时，得到正极浆料，将正极浆料涂布在集流器上，并在 110°C 下干燥，得到正极。其中，对比例 5 的导电剂和粘结剂均与实施例 1 的导电剂和粘结剂相同，导电剂与碳包覆的磷酸锰铁锂的质量比为 1:14.3，粘结剂与碳包覆的磷酸锰铁锂的质量比 1:19，粘结物、导电物、N-甲基吡咯烷酮均与实施例 20 相同，且添加比例也实施例 20 相同，对比例 5 中正极活性材料的质量:粘结物的质量:导电物的质量=97:1.5:1.5。

对比例 6

对比例 6 的正极的制备过程具体如下：

将粘结物与 N-甲基吡咯烷酮搅拌混合 30 分钟，然后在持续搅拌的条件下加入导电物，再搅拌混合 30 分钟之后加入 NCM (523) 正极材料，最后再搅拌混合 12 小时，得到正极浆料，将正极浆料涂布在集流器上，并在 110°C 下干燥，得到正极。其中，粘结物、导电物、N-甲基吡咯烷酮均与实施例 20 相同，对比例 6 的正极材料的质量:粘结物的质量:导电物的质量=97:1.5:1.5。

对比例 7

对比例 7 的正极的制备过程具体如下：

将粘结物与 N-甲基吡咯烷酮搅拌混合 30 分钟，然后在持续搅拌的条件下加入导电物，再搅拌混合 30 分钟之后加入 LiMn_2O_4 正极材料，最后再搅拌混合 12 小时，得到正极浆料，将正极浆料涂布在集流器上，并在 110°C 下干燥，得到正极。其中，粘结物、导电物、N-甲基吡咯烷酮均与实施例 26 相同，对比例 7 的正极材料的质量:粘结物的质量:导电物的质量=97:1.5:1.5。

10 对比例 8

对比例 8 的正极的制备过程具体如下：

将粘结物与 N-甲基吡咯烷酮搅拌混合 30 分钟，然后在持续搅拌的条件下加入导电物，再搅拌混合 30 分钟之后加入 LiCoO_2 正极材料，最后再搅拌混合 12 小时，得到正极浆料，将正极浆料涂布在集流器上，并在 110°C 下干燥，得到正极。其中，粘结物、导电物、N-甲基吡咯烷酮均与实施例 27 相同，对比例 8 的正极材料的质量:粘结物的质量:导电物的质量=97:2:1。

测试：

1、扫描电镜测试：

20 图 2a 为对比例 6 制备得到的正极上的正极材料的扫描电镜 (SEM) 图，图 2b 为 2a 放大 10 倍的放大图，从图中可以看出，正极材料的颗粒表面包覆了一层导电物，导电物之间形成了均匀的网络层结构。

图 3a 为实施例 20 制备得到的正极上的正极材料的 (SEM) 扫描电镜图，图 3b 为 3a 放大 10 倍的放大图，从图中可以看出，磷酸锰铁锂与导电剂形成了均匀的网络层结构，该网络层结构均匀且致密地包覆在正极材料的颗粒表面，磷酸锰铁锂的颗粒尺寸约为 60nm。

图 4a 为对比例 7 制备得到的正极上的正极材料的扫描电镜图，图 4b 为 4a 放大 10 倍的放大图，从图中可以看出，正极材料不规则的颗粒表面包覆了一层导电剂，导电物之间形成了均匀的网络层结构。

30 图 5a 为实施例 26 制备得到的正极上的正极材料的扫描电镜图，图 5b 为 5a 放大 10 倍的放大图，从图中可以看出，磷酸锰铁锂与导电剂形成了均匀的网络层结构，该网络层结构均匀且致密地包覆在锰酸锂材料的不规则颗粒表面，磷酸锰铁锂的颗粒尺寸约为 60nm。

图 6a 为对比例 8 制备得到的正极上的正极材料的扫描电镜图，图 6b 为 6a 放大 10 倍的放大图，从图中可以看出，正极材料的球形颗粒表面包覆了一层导电物，导电物之间形成了均匀的网络层结构。

图 7a 为实施例 27 制备得到的正极上的正极材料的扫描电镜图，图 7b 为 7a 放大 10 倍的放大图，从图中可以看出，磷酸锰铁锂颗粒与导电剂形成了均匀的网络层结构，该网络层结构均匀且致密地包覆在正极材料的类球形颗粒表面；磷酸锰铁锂的颗粒尺寸约为

60nm。

其中，实施例 19、21~25、及实施例 28~36 的正极上的正极材料具有与实施例 20、26 及 27 相类似的形貌，在此不再赘述。

5 2、EDX 测试：

图 8 为实施例 20 制备得到的正极上的正极材料的 EDX 能谱图，从图中可以看出，正极材料中含有 Ni、Co、Mn、Fe、O、P 及 C 等元素，这些说明三元正极材料的表面是含有磷酸锰铁锂成分的。

10 图 9 为实施例 26 制备得到的正极上的正极材料的 EDX 能谱图，从图中可以看出，正极材料内含有 Mn、Fe、O、P、C 等元素，这些说明锰酸锂正极材料的表面是含有磷酸锰铁锂成分的。

图 10 为实施例 27 制备得到的正极上的正极材料的 EDX 能谱图，从图中可以看出，正极材料内含有 Co、Mn、Fe、O、P 及 C 等元素，这证明钴酸锂正极材料表面是含有磷酸锰铁锂成分的。

15 其中，实施例 19、21~25 及实施例 28~36 的正极上的正极材料具有与实施例 20、26 及 27 具有相似的 EDX 能谱图，在此不再赘述。

3、电性能测试：

20 分别将实施例 20、26、27 和对比例 6~8 的正极组装成扣式半电池，其中，所有半电池均以锂片作负极，将实施例 20 和对比例 6 的正极制作的半电池在 2.75V~4.3V 范围内以 0.2C 的电流进行恒流恒压充放电，将实施例 26 和对比例 7 的正极制作的半电池在 3.0V~4.3V 范围内以 0.2C 的电流进行恒流恒压充放电，将实施例 27 和对比例 8 的正极制作的半电池在 3.5V~4.35V 范围内以 0.2C 的电流进行恒流恒压充放电。

25 图 11 为实施例 20 和对比例 6 的正极组装成扣式半电池的电测试数据曲线图，实施例 20 与对比例 6 的正极制作的半电池在 0.2C 电流下的放电克容量分别为 163.5mAh/g 和 162.8mAh/g；这说明，实施例 1 的正极添加剂不影响三元锂离子电池的电化学性能。同时，在图中可以发现，采用了实施例 20 的正极制作的半电池的电曲线在 3.6V~3.4V 电压平台处有一个小幅度的弯曲，这应该是磷酸锰铁锂中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的放电平台，因为实施例 2 的正极添加剂的加入量较少，弯曲幅度较小。

30 图 12 为实施例 26 和对比例 7 的正极组装成扣式半电池的电测试数据曲线图，从图中可以看出，实施例 26 与对比例 7 的正极制作的半电池在 0.2C 电流下的放电比容量分别为 109.0mAh/g 和 108.9mAh/g；这说明，实施例 8 的正极添加剂不影响锰酸锂锂离子电池的电化学性能。同时，在图中可以发现，实施例 26 的电曲线在 3.6V~3.4V 电压平台处有一个小幅度的弯曲，这应该是磷酸锰铁锂中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的放电平台，因为正极添加剂的加入量
35 较少，弯曲幅度较小。

图 13 为实施例 27 和对比例 8 的正极组装成扣式半电池的电测试数据曲线图，从图中可以看出，实施例 27 与对比例 8 的正极制作的半电池在 0.2C 电流下的放电比容量分别为 160.0mAh/g 和 158.7mAh/g；这说明，实施例 9 的正极添加剂不影响钴酸锂锂离子电池的电化学性能。同时，在图中可以发现，实施例 27 的电曲线在 3.6V~3.4V 电压平台处有一

个小幅度的弯曲，这应该是磷酸锰铁锂中 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 的放电平台，因为正极添加剂的加入量较少，弯曲幅度较小。

图 14 为实施例 20 和对比例 6 的正极组装成扣式半电池的倍率测试对比图，将两种扣电分别用 0.2C、0.5C、1C、2C 倍率下的电流各进行循环 3 次的充放电测试，并将这些数据统计到对比图中。从图中可以发现，实施例 20 与对比例 6 的倍率性能相近。这说明实

5 实施例 2 的正极添加剂不影响三元锂离子电池的倍率性能。

将实施例 19、21~25 及实施例 28~36 和对比例 2~对比例 5 的正极也按照上述方法组装成扣式半电池，将实施例 19、21~25 及实施例 29~36 和和对比例 2~对比例 5 的正极制作的半电池在 2.75V~4.3V 范围内以 0.2C、1C 及 2C 的电流进行恒流恒压充放电，将实

10 例 28 的正极制作的半电池在 3.0V~4.3V 范围内以 0.2C、1C 及 2C 的电流进行恒流恒压充放电。其中，实施例 19~实施例 36 和对比例 2~对比例 8 的正极制作的半电池在 0.2C、1C 及 2C 电流下的放电比容量见表 5。

表 5

	0.2C 放电比容量 (mAh/g)	1C 放电比容量 (mAh/g)	2C 放电比容量 (mAh/g)
实施例 19	167	155	139
实施例 20	163.9	153.0	136.8
实施例 21	176.2	162.3	144.5
实施例 22	150.8	141.0	133.6
实施例 23	200.4	191.8	182.8
实施例 24	137.4	131.1	116.8
实施例 25	198	186.4	175.4
实施例 26	110.3	100.5	89.2
实施例 27	145.0	140.4	130.4
实施例 28	116.3	104.3	92.1
实施例 29	199.3	191.5	180.2
实施例 30	197.0	182.2	173.2
实施例 31	195.6	177.7	170.2
实施例 32	204.6	191.8	182.8
实施例 33	196.6	175.9	164.7
实施例 34	196.2	178.0	171.0
实施例 35	164.0	153.2	137.0
实施例 36	176.0	162.2	144.3
对比例 2	164.3	153.1	137.4
对比例 3	140.7	128.2	115.3
对比例 4	160.0	146.8	132.9
对比例 5	160.4	150.1	134.2
对比例 6	162.8	152.1	135.8

对比例 7	108.9	100.2	88.1
对比例 8	144.3	140.1	130.0

从表 5 中可以看出, 实施例 19~实施例 36 的正极组装成的扣式半电池在 0.2C、1C 及 2C 电流下的放电比容量分别至少为 110.3mAh/g、100.5mAh/g 及 89.2mAh/g, 具有较高的放电比容量。

其中, 实施例 25 的正极组装成的扣式半电池在 0.2C、1C 及 2C 电流下的放电比容量分别为 198 mAh/g、186.4 mAh/g 及 175.4mAh/g, 具有比实施例 26~36 的正极组装成的扣式半电池具有更高的放电比容量。

其中, 实施例 20 和对比例 3 的正极组装成的扣式半电池除了添加剂种类不同外, 其他条件都是一致的, 但实施例 20 所组装的扣式半电池在 0.2C、1C 及 2C 电流下的放电比容量分别至少为 163.9mAh/g、153.0mAh/g 及 136.8mAh/g; 而对比例 3 所组装的扣式半电池在 0.2C、1C 及 2C 电流下的放电比容量分别至少为 140.7mAh/g、128.2mAh/g 及 115.3mAh/g, 远远差于实施例 20, 原因在于, 实施例 20 中采用的是含有容量的磷酸锰铁锂做添加剂, 而对比例 3 中采用的是没有容量的氧化铝做添加剂。这是因为仅无机材料作正极添加剂用于包覆正极材料, 虽然可以形成人工钝化层, 减少电解液与正极材料的直接接触, 抑制金属离子的溶出, 并且在极端情况下能够缓解正极材料与电解液之间的不可逆反应, 能够使正极材料比未经修饰处理的正极材料具有较高的循环和安全稳定性, 但是, 由于无机材料本身是惰性的, 无克容量, 会降低正极材料整体的克容量发挥, 降低锂离子电池的能量密度, 同时, 无机材料对正极材料表面进行包覆后, 减少了电解液与正极材料的直接接触, 也降低了正极材料的倍率性能; 而使用磷酸锰铁锂作正极添加剂时, 既可以解决电池的安全性问题, 同时它自身属于一种正极活性材料, 能发挥出容量, 不会明显降低正极材料的能量密度和倍率性能。即使用含磷酸锰铁锂的正极添加剂或使用磷酸锰铁锂粉末后, 正极材料的克容量均较高, 倍率性能均较好; 而使用仅含无机材料的正极添加剂或无机材料粉末后, 正极材料的克容量均较低, 倍率性能均较差。

从表 5 中还可以看出, 实施例 20 和对比例 4 中除磷酸锰铁锂的引入方式不同 (前者是以制成添加剂的方式, 后者是以粉末方式引入), 其他条件均一致, 但实施例 20 的正极所组装的扣式半电池在 0.2C、1C 及 2C 电流下的放电比容量分别至少为 163.9mAh/g、153.0mAh/g 及 136.8mAh/g; 而对比例 4 所组装的扣式半电池在 0.2C、1C 及 2C 电流下的放电比容量分别仅为 160mAh/g、146.8mAh/g 及 132.9mAh/g, 显然, 对比例 4 的正极所组装的扣式半电池的电化学表现远不如实施例 20, 对比例 4 的正极克容量较低、倍率性能较差, 实施例 20 的正极的克容量较高、倍率性能较好。这是由于正极添加剂中的磷酸锰铁锂一次颗粒均匀包覆在正极材料表面, 而磷酸锰铁锂粉末仅与正极材料混合在一起, 前者的结构有利于磷酸锰铁锂颗粒电导性的提高, 提高磷酸锰铁锂的容量发挥; 采用融合预包覆法制备的 NCM(523)-磷酸锰铁锂正极活性材料与采用磷酸锰铁锂的正极添加剂后的正极材料的克容量发挥和倍率性能均基本一致。

4、安全性能测试:

分别将实施例 20、26、27 和对比例 6~8 制作的正极极片制作成软包电池, 并对软包电池以进行针刺与过充测试和电性能测试。其中, 实施例 20、26、27 和对比例 6~8 得到的软包电池的针刺结果、过充测试结果以及电流为 1C 下的克容量见表 6。

针刺测试：将充满电的软包电池使用直径为 6mm 的光滑不锈钢针，以 2.2cm/s 的速度扎透软包电池后，观察 1 小时，不爆炸不起火为通过。

过充测试：将充满电的软包电池 1C 电流充电至规定条件的充电终止电压的 1.5 倍后，观察 1 小时，不爆炸不起火为通过。

5

表 5

	针刺	过充	克容量 (mAh/g)
对比例 6	起火, 冒烟	起火, 冒烟	150
实施例 20	无明显反应, 不起火不冒烟	无明显反应, 不起火不冒烟	149
对比例 7	起火, 冒烟	起火, 冒烟	94
实施例 26	无明显反应, 不起火不冒烟	无明显反应, 不起火不冒烟	90
对比例 8	起火, 冒烟	起火, 冒烟	148
实施例 27	无明显反应, 不起火不冒烟	无明显反应, 不起火不冒烟	146

从表 5 中可以看出，采用实施例 20、26、27 的正极浆料制作的软包电池的安全性测试均通过了，而采用对比例 6~8 的正极浆料制作的软包电池均未通过；且采用实施例 20、26、27 的正极浆料制作的软包电池分别具有与采用对比例 8~10 的正极浆料制作的软包电池相接近的克容量，这说明，实施例 2、实施例 8 和实施例 9 的正极添加剂对软包电池的克容量发挥影响不大。

10

其中，实施例 19、20~25、28~36 的正极上的正极材料具有与实施例 20、26、27 具有相似的安全性能，在此不再赘述。

15

以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合，为使描述简洁，未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述，然而，只要这些技术特征的组合不存在矛盾，都应当认为是本说明书记载的范围。

以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式，其描述较为具体和详细，但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是，对于本领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明构思的前提下，还可以做出若干变形和改进，这些都属于本发明的保护范围。因此，本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

权利要求书

1、一种正极添加剂，按照质量百分含量计，包括10%~40%的碳包覆的磷酸锰铁锂和有机溶剂，所述碳包覆的磷酸锰铁锂分散在所述有机溶剂中，所述碳包覆的磷酸锰铁锂的中位粒径为30纳米~100纳米。

5 2、根据权利要求1所述的正极添加，其特征在于，所述碳包覆的磷酸锰铁锂的中位粒径为60纳米~80纳米。

3、根据权利要求1所述的正极添加剂，其特征在于，还包括质量百分含量为0.5%以下的无机材料，所述无机材料选自纳米氧化铝、纳米氧化钛及纳米氧化镁中的至少一种。

10 4、根据权利要求1所述的正极添加剂，其特征在于，所述碳包覆的磷酸锰铁锂中的碳的质量百分含量为2%~15%。

5、根据权利要求1所述的正极添加剂，其特征在于，所述有机溶剂选自N-甲基吡咯烷酮及N,N-二甲基甲酰胺中的至少一种。

6、根据权利要求1所述的正极添加剂，其特征在于，还包括质量百分含量为2%以下的粘结剂。

15 7、根据权利要求6所述的正极添加剂，其特征在于，所述粘结剂为聚偏氟乙烯或丁苯橡胶。

8、根据权利要求1~7任一项所述的正极添加剂，其特征在于，还包括质量百分含量为10%以下的导电剂。

20 9、根据权利要求8所述的正极添加剂，其特征在于，所述导电剂选自乙炔黑、科琴黑、石墨烯及碳纳米管中的至少一种。

10、根据权利要求1所述的正极添加剂，其特征在于，所述正极添加剂中的固体的质量百分含量为10%~45%。

11、根据权利要求10所述的正极添加剂，其特征在于，所述正极添加剂中的固体的质量百分含量为25%~30%。

25 12、一种权利要求1~11任一项所述的正极添加剂的制备方法，包括如下步骤：将碳包覆的磷酸锰铁锂分散在有机溶剂中，得到正极添加剂。

13、一种正极的制备方法，包括如下步骤：

30 将正极材料、正极添加剂、粘结物、导电物及N-甲基吡咯烷酮混合，得到正极浆料，其中，所述正极添加剂为权利要求1~11任一项所述的正极添加剂或权利要求12所述的正极添加剂的制备方法制备得到的正极添加剂，所述正极材料与所述正极添加剂中的所述碳包覆的磷酸锰铁锂的质量比为80:20~99:1；及

将所述正极浆料制作成正极。

35 14、根据权利要求13所述的正极的制备方法，其特征在于，所述将正极材料、正极添加剂、粘结物、导电物及N-甲基吡咯烷酮混合，得到正极浆料的步骤包括：在持续搅拌的条件下，将所述粘结物与所述N-甲基吡咯烷酮混合，然后加入所述导电物、所述正极添加剂和所述正极材料，得到所述正极浆料。

15、根据权利要求13所述的正极的制备方法，其特征在于，所述正极材料选自镍钴锰三元材料、镍钴铝三元材料、镍锰酸锂、锰酸锂及钴酸锂中的至少一种。

- 16、一种正极，由权利要求 13~15 任一项所述的正极的制备方法制备得到。
- 17、一种锂离子电池，包括权利要求 16 所述的正极。

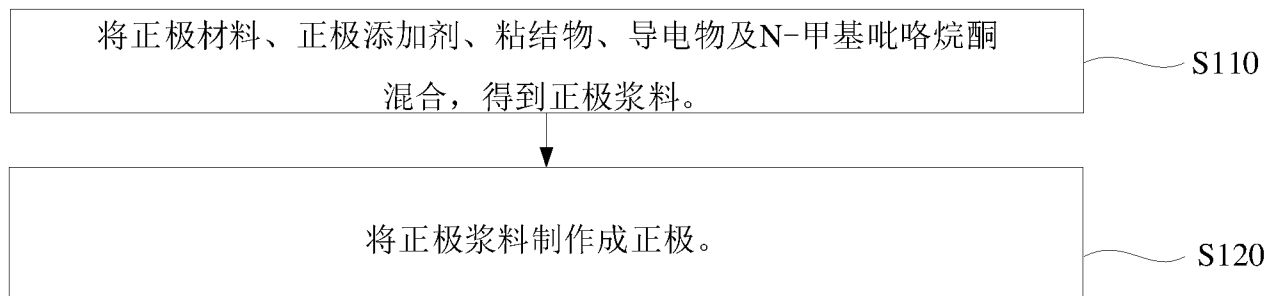


图 1

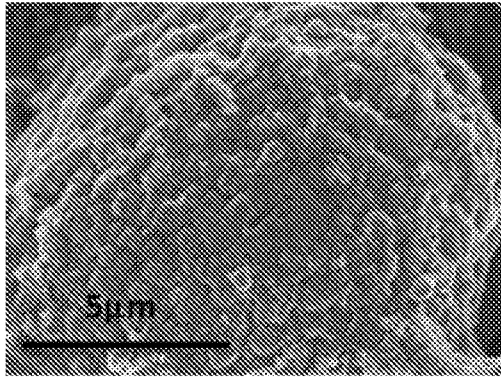


图 2a

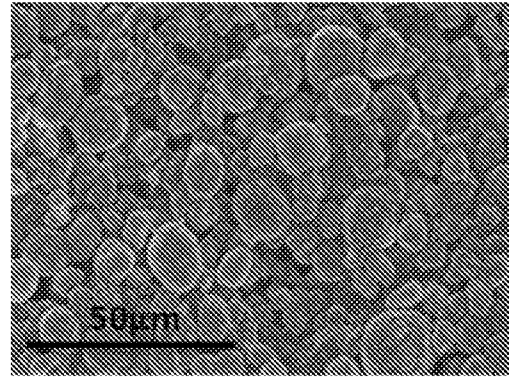


图 2b

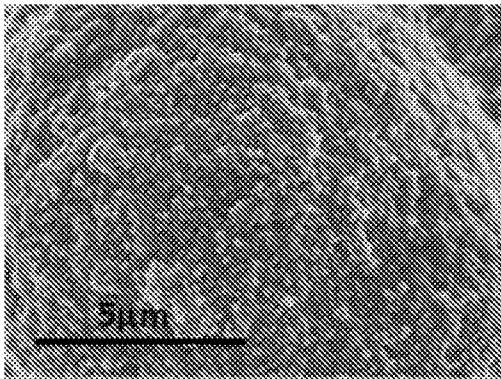


图 3a

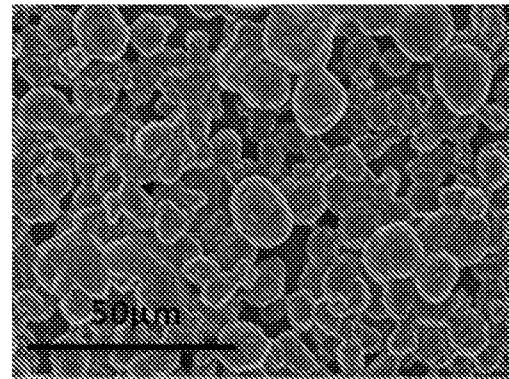


图 3b

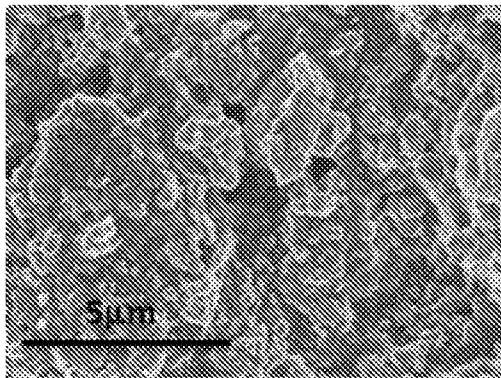


图 4a

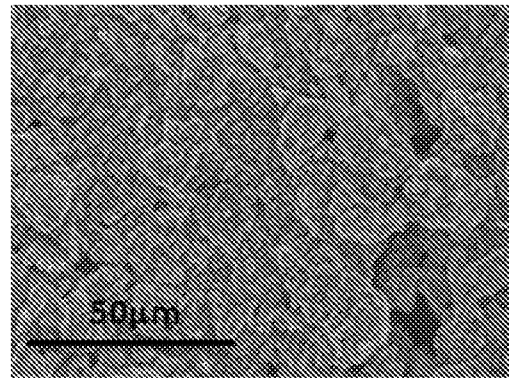


图 4b

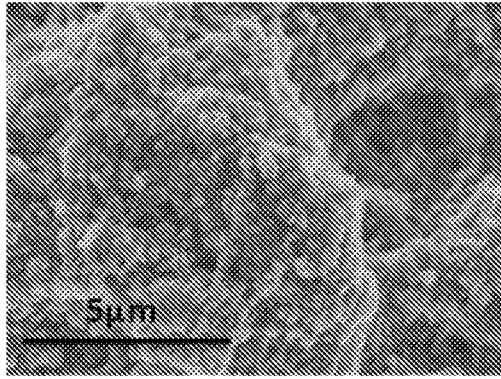


图 5a

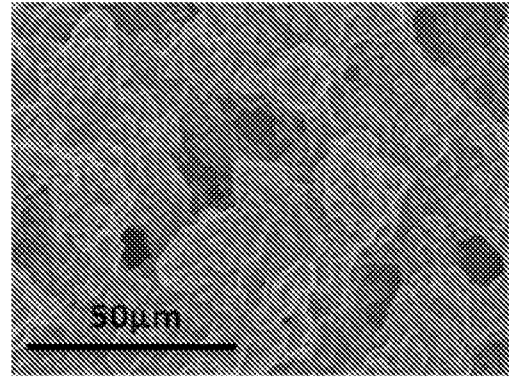


图 5b

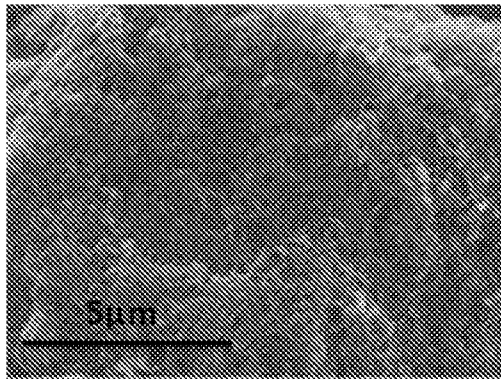


图 6a

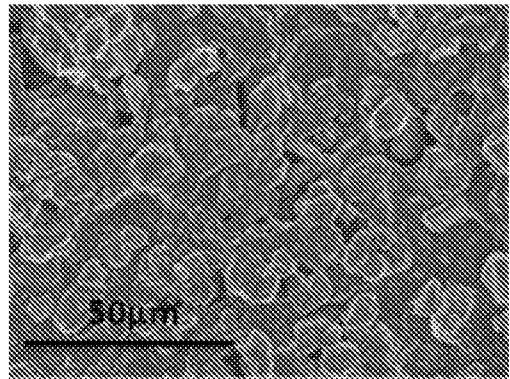


图 6b

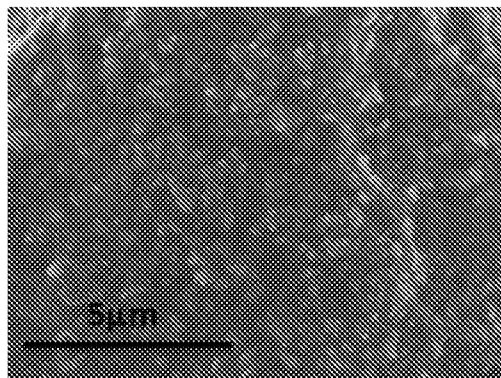


图 7a

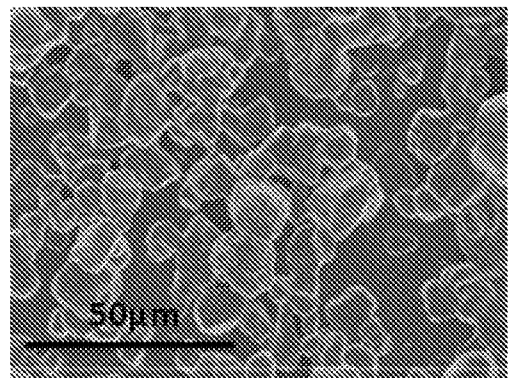


图 7b

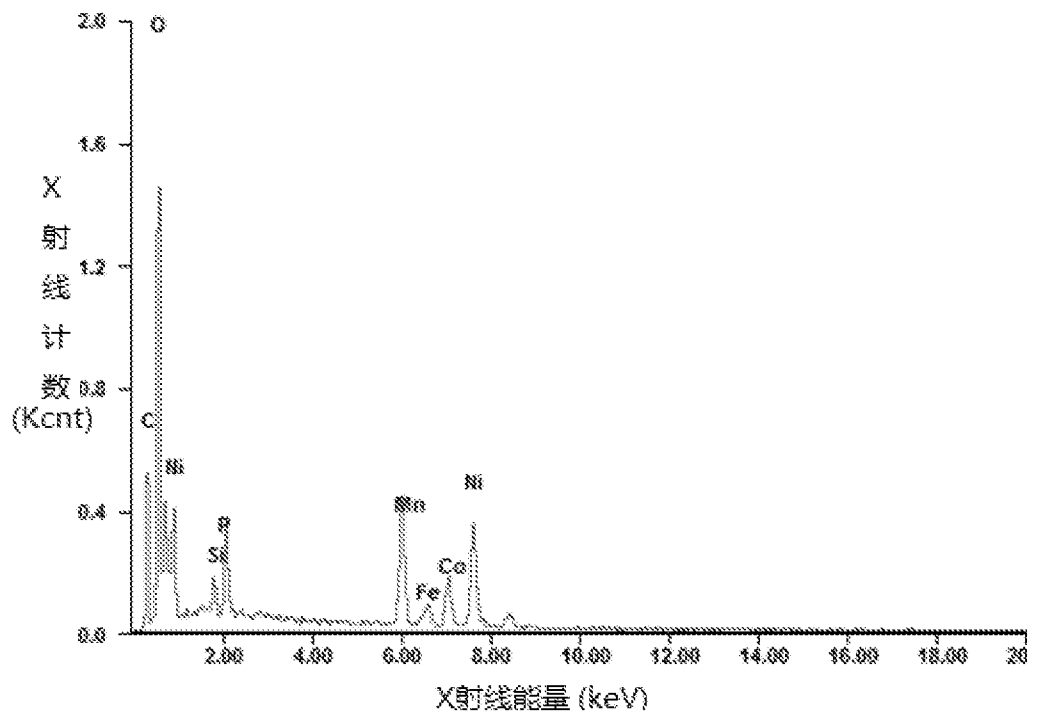


图 8

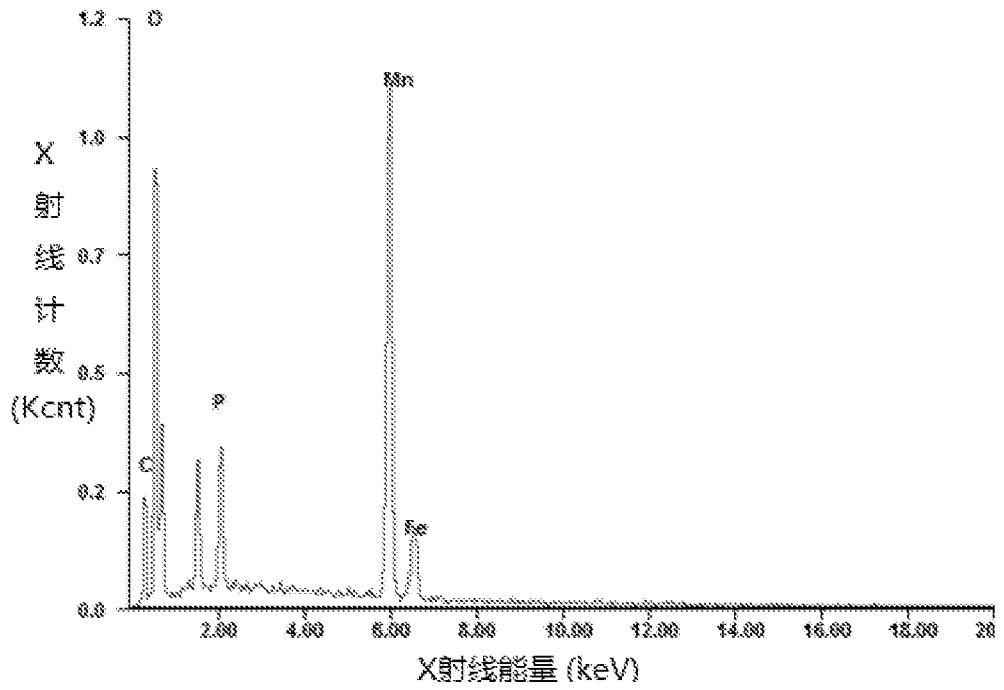


图 9

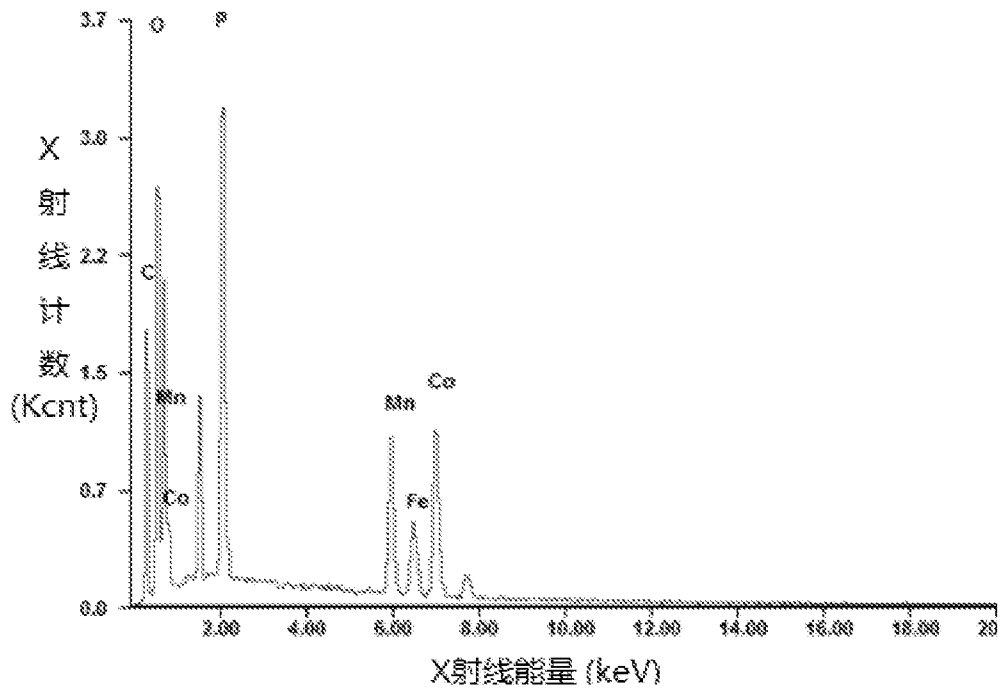


图 10

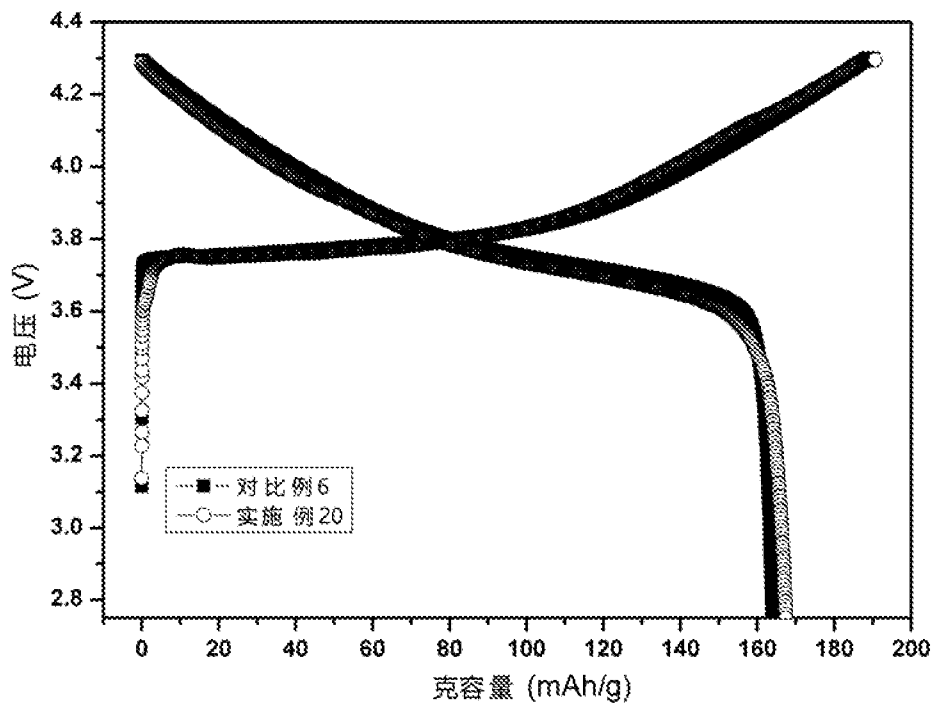


图 11

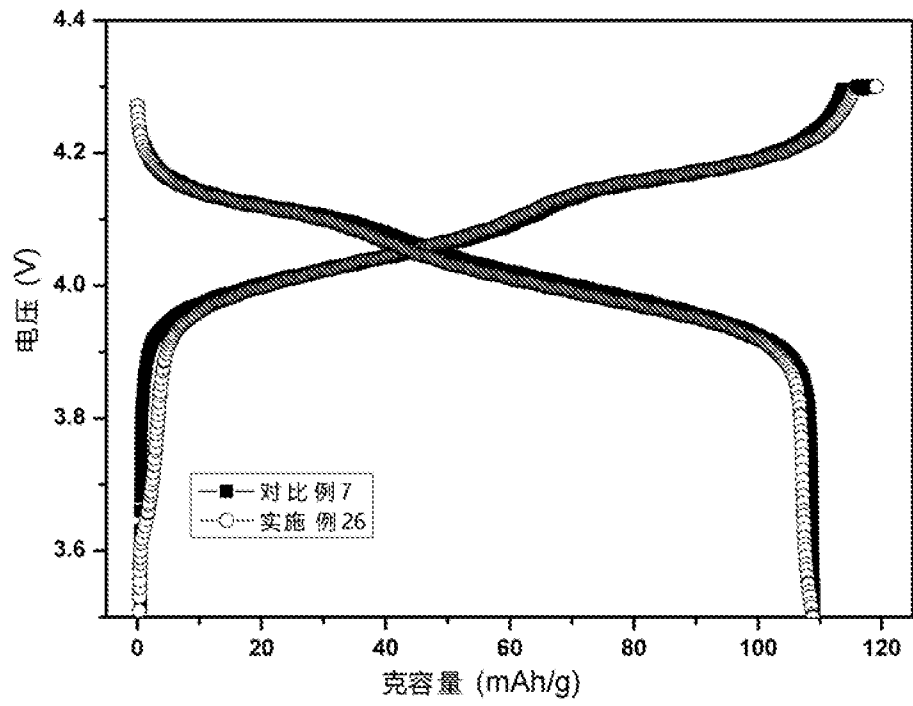


图 12

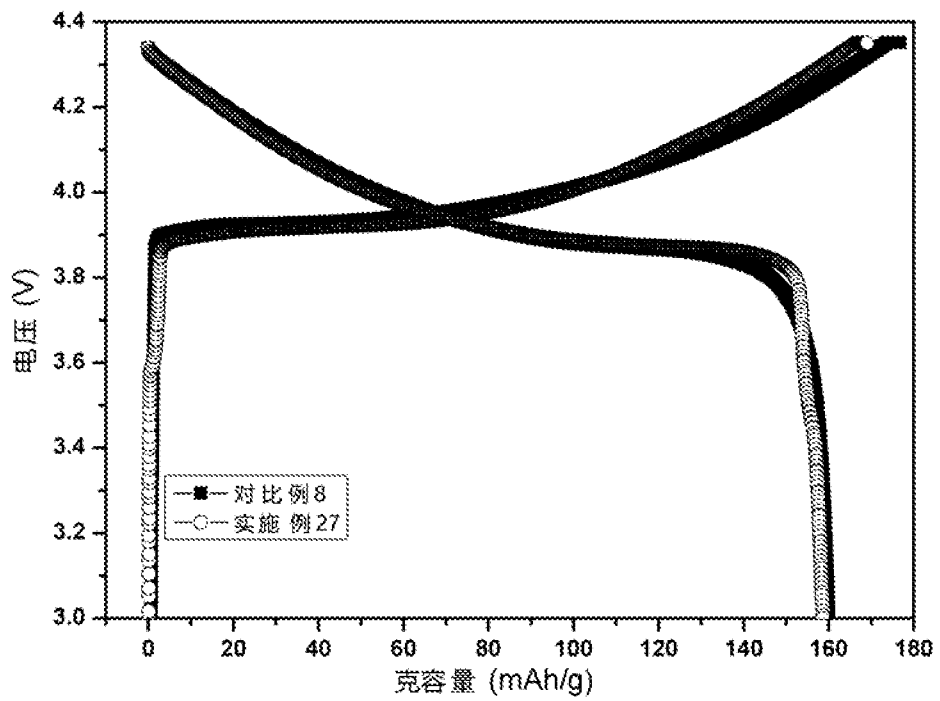


图 13

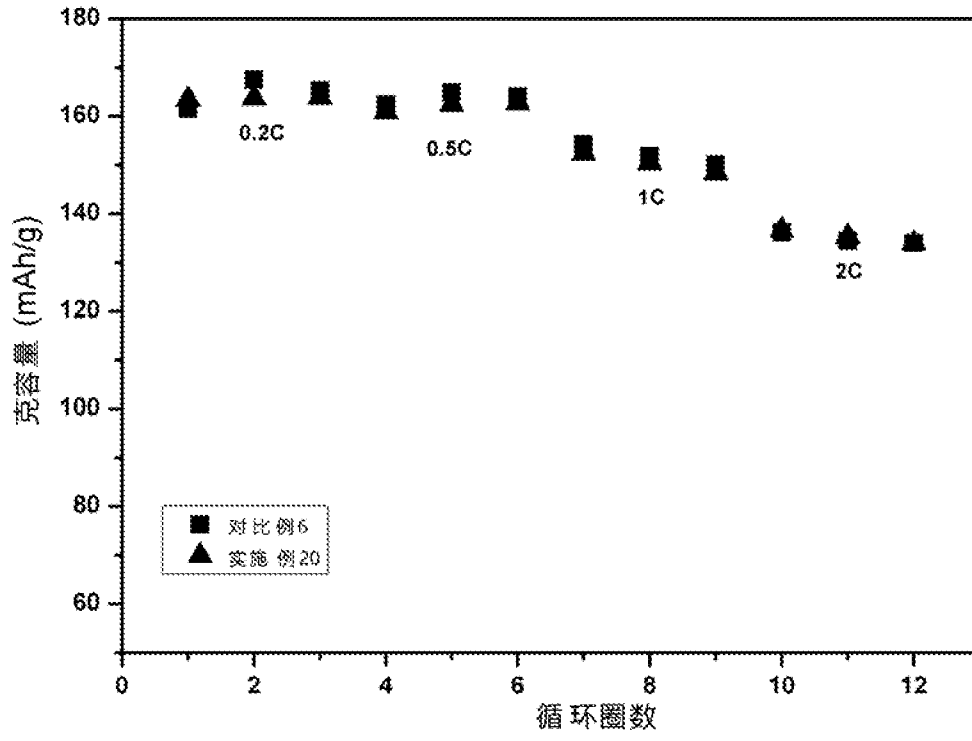


图 14

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2018/108383

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/62(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)

CNTXT, CNABS, VEN, CNKI: 电池, 正极, 磷酸锰铁锂, 磷酸铁锰锂, 碳, 包覆, 粒径, electrode, anode, polar, battery, cell, carbon, lithium, manganese, iron, solvent.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 106129365 A (CAMEL GROUP NEW ENERGY BATTERY CO., LTD.) 16 November 2016 (2016-11-16) claims 1-4, and description, paragraphs [0032]-[0045]	1-17
Y	CN 105977456 A (CHENGDU ORGANIC CHEMICALS CO., LTD., CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 28 September 2016 (2016-09-28) description, paragraphs [0004]-[0013]	1-17
A	CN 104425845 A (BEIJING NATIONAL BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 March 2015 (2015-03-18) entire document	1-17
A	US 2018026317 A1 (UCHICAGO ARGONNE LLC) 25 January 2018 (2018-01-25) entire document	1-17

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

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

"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

12 June 2019

Date of mailing of the international search report

19 June 2019

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2018/108383

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106129365	A	16 November 2016	CN	106129365	B	17 May 2017
CN	105977456	A	28 September 2016	None			
CN	104425845	A	18 March 2015	None			
US	2018026317	A1	25 January 2018	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2018/108383

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/131(2010.01)i; H01M 4/1391(2010.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 10/0525(2010.01)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>CNXT, CNABS, VEN, CNKI: 电池, 正极, 磷酸锰铁锂, 磷酸铁锰锂, 碳, 包覆, 粒径, electrode, anode, polar, battery, cell, carbon, lithium, manganese, iron, solvent.</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 106129365 A (骆驼集团新能源电池有限公司) 2016年 11月 16日 (2016 - 11 - 16) 权利要求1-4, 说明书第[0032]-[0045]段</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 105977456 A (中国科学院成都有机化学有限公司) 2016年 9月 28日 (2016 - 09 - 28) 说明书第[0004]-[0013]段</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104425845 A (北京国能电池科技有限公司) 2015年 3月 18日 (2015 - 03 - 18) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2018026317 A1 (UCHICAGO ARGONNE LLC) 2018年 1月 25日 (2018 - 01 - 25) 全文</td> <td>1-17</td> </tr> </tbody> </table> <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: “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</p>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 106129365 A (骆驼集团新能源电池有限公司) 2016年 11月 16日 (2016 - 11 - 16) 权利要求1-4, 说明书第[0032]-[0045]段	1-17	Y	CN 105977456 A (中国科学院成都有机化学有限公司) 2016年 9月 28日 (2016 - 09 - 28) 说明书第[0004]-[0013]段	1-17	A	CN 104425845 A (北京国能电池科技有限公司) 2015年 3月 18日 (2015 - 03 - 18) 全文	1-17	A	US 2018026317 A1 (UCHICAGO ARGONNE LLC) 2018年 1月 25日 (2018 - 01 - 25) 全文	1-17
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	CN 106129365 A (骆驼集团新能源电池有限公司) 2016年 11月 16日 (2016 - 11 - 16) 权利要求1-4, 说明书第[0032]-[0045]段	1-17															
Y	CN 105977456 A (中国科学院成都有机化学有限公司) 2016年 9月 28日 (2016 - 09 - 28) 说明书第[0004]-[0013]段	1-17															
A	CN 104425845 A (北京国能电池科技有限公司) 2015年 3月 18日 (2015 - 03 - 18) 全文	1-17															
A	US 2018026317 A1 (UCHICAGO ARGONNE LLC) 2018年 1月 25日 (2018 - 01 - 25) 全文	1-17															
国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期																
2019年 6月 12日	2019年 6月 19日																
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员																
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	高明月																
传真号 (86-10)62019451	电话号码 86-(010)-62411981																

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2018/108383

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	106129365	A	2016年 11月 16日	CN	106129365	B	2017年 5月 17日
CN	105977456	A	2016年 9月 28日	无			
CN	104425845	A	2015年 3月 18日	无			
US	2018026317	A1	2018年 1月 25日	无			

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2015年1月)