

(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 19 日 (19.04.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/068702 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/505 (2010.01) *H01M 4/36* (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/105536
- (22) 国际申请日: 2017 年 10 月 10 日 (10.10.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610886045.2 2016 年 10 月 11 日 (11.10.2016) CN
- (71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY 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: 郭永林 (GUO, Yonglin); 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: 北京德恒律治知识产权代理有限公司 (DEHENG IP LAW, LLC); 中国北京市西城区阜成门外大街 22 号 1 幢 1602-2, 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,

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE TAB AND LITHIUM-ION BATTERY HAVING ELECTRODE TAB

(54) 发明名称: 一种正极极片及含有该极片的锂离子电池

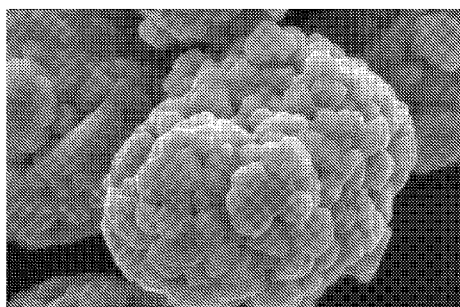


图 1

(57) Abstract: The present application relates to the field of lithium-ion batteries and, specifically, relates to a positive electrode tab and a lithium-ion battery having the electrode tab. The positive electrode tab of the present invention comprises a positive electrode current collector and a positive electrode active material attached onto the positive electrode current collector, the positive electrode active material comprising a modified ternary material having on the surface thereof a covering layer, the structural formula of the modified ternary material being $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$, $0 < x \leq 0.3$, $0 < y \leq 0.3$, $0 < x + y \leq 0.6$, and the covering layer comprising imidazolium ionic liquid. The present application, by means of optimizing the content ratio of elemental Ni to elemental Mn in the ternary element and, at the same time, adding the imidazolium ionic liquid in a positive electrode slurry preparation process, prevents corrosion caused by direct contact between the active material and an electrolyte, thus increasing the stability of the battery.

(57) 摘要: 本申请涉及锂离子电池领域, 具体讲, 涉及一种正极极片及含有该极片的锂离子电池。本申请的正极极片包括正极集流体, 以及附着在正极集流体上的正极活性材料, 正极活性材料中含有表面有包覆层的改性三元材料, 改性三元材料的结构式为 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$, $0 < x \leq 0.3$, $0 < y \leq 0.3$, $0 < x + y \leq 0.6$, 包覆层中含有咪唑离子液体。本申请通过采用对三元材料中 Ni 元素和 Mn 元素含量配比进行优化, 同时在正极制浆过程中加入咪唑离子液体, 阻断了活性材料与电解液的直接接触造成的腐蚀, 提高了电池的稳定性。

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))。

一种正积极片及含有该极片的锂离子电池

技术领域

- 5 本申请涉及锂离子电池领域，具体讲，涉及一种正积极片及含有该极片的锂离子电池。

背景技术

- 10 随着现代科学技术的迅速发展，小型/微型电子产品和通讯工具的使用越来越广泛，对这类电子产品的电池性能也提出了更高的要求。锂离子电池作为新一代绿色高能充电电池，具有比能量高、工作电压高、循环寿命长、自放电率低和安全性能好等特点，广泛应用于移动电话、便携式电脑、摄像机、照相机等的电源，并在航空航海、医疗仪器以及军用通讯设备领域逐步替代传统的电池。同时，随着锂离子电池应用领域的扩展，消费者
15 对锂离子电池的能量密度以及安全性能提出了更高的要求。

- 几种常见的锂离子电池正极材料中，Ni系正极材料具有很高的比容量和较低的成本，如 LiNiO_2 是优良的正极材料，其理想可逆比容量为280 mAh/g，然而，化学和电化学性质方面的不稳定性造成其在合成难度和安全方面存在缺陷，使得难以推广使用。Mn系正极材料环境友好，成本较低，
20 如尖晶石锰酸锂 LiMn_2O_4 材料的氧化还原温度高达250℃，具有很高的安全性能，但这类材料能量密度偏低，循环使用过程中容易发生晶型畸变以及锰离子的溶解，导致电池容量衰减快。传统的 LiCoO_2 具有制备工艺简单，充放电容量高，循环性能好等优点，但因钴资源稀少、成本较高、环境污染较大和抗过充能力较差，其发展空间受到限制。

- 25 Ni-Co-Mn系三元材料综合了 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 的优点，但是其二次颗粒的低压实以及高电压条件下的电化学不稳定等缺点大大制约了其在追求更高能量密度消费类锂离子电池中的运用。

 鉴于此，特提出本申请。

发明内容

本申请的首要发明目的在于提出一种正积极片。

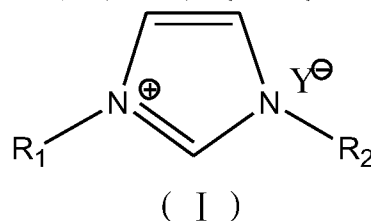
本申请的第二发明目的在于提出一种含有该极片的锂离子电池。

为了完成本申请的目的，采用的技术方案为：

- 5 本申请涉及一种正积极片，包括正极集流体，以及附着在正极集流体上的正极活性材料，所述正极活性材料中含有表面有包覆层的改性三元材料，所述改性三元材料的结构式为 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ ， $0 < x \leq 0.3$ ， $0 < y \leq 0.3$ ， $0 < x+y \leq 0.6$ ；所述包覆层中含有咪唑离子液体。

- 优选的，所述改性三元材料与离子液体包覆层的质量比为 1：
10 0.0005~0.02，优选 1 : 0.005~0.02。

 优选的，所述咪唑离子液体的结构式如式 I 所示：



- 在式 I 中， R_1 选自 C_{1-6} 烷基， R_2 选自取代或未取代的 C_{1-8} 烷基、取代
15 或未取代的醚基；取代基选自 C_{1-6} 烷氧基；Y 选自 BF_4^- 或 PF_6^- ；

 优选的， R_1 选自 C_{1-3} 烷基， R_2 选自取代或未取代的 C_{1-6} 烷基、取代或未取代的醚基；取代基选自 C_{1-3} 烷氧基。

 优选的， R_1 选自 C_{1-3} 烷基， R_2 选自取代的 C_{1-6} 烷基、取代的醚基；取代基选自 C_{1-3} 烷氧基。

- 20 优选的，在所述改性三元材料表面还包覆有含有金属元素的包覆层，所述含有金属元素的包覆层设置于含有咪唑离子液体的包覆层内；所述金属元素选自 Al、Ti、Zr 中至少一种。

- 优选的，所述改性三元材料的制备方法为使用碳酸盐共沉淀法将含不同摩尔浓度的含 Co、Ni、Mn 化合物的溶液与沉淀剂反应制备成多元化合物，将所述多元化合物进行煅烧得到复合氧化物，将所述复合氧化物与锂盐进行烧结得到所述改性三元材料。
25

 优选的，在制备过程中，所添加原料中的 Li 元素、Co 元素、Ni 元素和 Mn 元素之间的摩尔关系为： $1.0 \leq \text{Li} : (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Mn}) \leq 1.1$ ；优选的，Co

元素、Ni 元素、Mn 元素的摩尔比为 0.4~0.8: 0.3~0.1 : 0.3~0.1; 最优选为 0.7 : 0.15: 0.15。

优选的, 所述锂盐选自 Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiNO_3 中的至少一种, 所述含 Co 化合物选自 CoSO_4 或 CoCl_2 ; 所述含 Ni 化合物选自 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 或 Ni_2SO_4 ,
5 所述含 Mn 化合物选自 MnSO_4 或 MnCl_2 。

优选的, 所述复合氧化物与所述锂盐混合后烧结温度 800~1000℃。

优选的, 采用共沉淀法制备得到的多元化合物的煅烧温度为 450~550℃。
优选的, 沉淀剂选自 NH_4HCO_3 或 Na_2CO_3 。

优选的, 将制备得到的改性三元材料与含铝化合物混合烧结, 得到包
10 覆有含有铝元素的包覆层的改性三元材料。

本申请还涉及一种锂离子电池, 包括正积极片、负积极片、间隔于正负积极片之间的隔离膜, 及其电解液, 所述正积极片为本申请的正积极片。

优选的, 所述负积极片中的负极活性材料为碳材料, 优选石墨、硬碳、金属氮化物、Sn 或其合金、Si 或其合金、SnC 复合物、SiC 复合物、 SnO/SnO_2 、
15 SiO_x 、 SbO_x ($0.5 < x < 2$) 中的至少一种。

本申请的技术方案至少具有以下有益的效果:

本申请采用对常规的三元材料进行 Co、Ni、Mn 三种元素含量进行调整, 提高 Co 元素含量, 使改性材料在保持原材料优点的前提下, 增加材料
20 的振实密度, 提高材料的克容量。

本申请在改性三元材料的表面包覆有包覆层, 包覆层中含有咪唑离子液体, 通过正极制浆过程中加入一定量的含咪唑离子液体, 使其均匀包覆于正极材料表面。咪唑离子液体分子中的氮原子很容易与溶解在电解液中的金属离子如铁、钴、镍、锰等形成稳定的螯结构配合物, 从而降低金属
25 离子的浓度, 抑制金属离子在负积极片表面的还原沉积, 阻断了活性材料与电解液的直接接触造成的腐蚀, 提高了电池的稳定性。另外, 通过对改性材料进行含金属元素包覆层处理, 可以进一步得到同时具备高能量密度和高安全性能的正极活性材料。

附图说明

图 1 为实施例 4 制备得到的三元材料的扫描电子显微镜照片（放大倍数 $\times 8000$ ）；

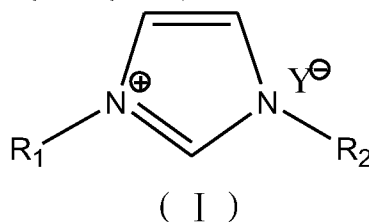
图 2 为实施例 6 制备得到的改性三元材料采用扫描电子显微镜照片（放大倍数 $\times 8000$ ）。

具体实施方式

下面结合具体实施例，进一步阐述本申请。应理解，这些实施例仅用于说明本申请而不用用于限制本申请的范围。

10 本申请提供了一种正极极片，可在高电压条件下同时满足高能量密度和高安全性能的要求。该正极极片包括集流体、以及附着在集流体上的正极活性材料，正极活性材料选用改性三元材料， $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ ，其中： $0 < x \leq 0.3$ ， $0 < y \leq 0.3$ ， $0 < x+y \leq 0.6$ 。

15 本申请在改性三元材料的表面包覆有包覆层，包覆层中含有咪唑离子液体，可通过红外光谱分析离子液体存在，咪唑离子液体的特征峰包括在 3060cm^{-1} 附近出现咪唑环 C-H 振动吸收峰，在 2855cm^{-1} 和 2932cm^{-1} 附近出现咪唑环烷基取代基上 C-H 振动吸收峰。咪唑离子液体具有较宽的电化学窗口、较宽热稳定温度范围、化学稳定性高等优点，同时其分子中的氮原子很容易与溶解在电解液中的金属离子如钴、镍、锰等形成稳定的配合物，
20 从而降低金属离子的浓度，抑制金属离子在负极极片表面的还原沉积。本申请中咪唑离子液体的结构式如式 I 所示：



25 在式 I 中， R_1 选自 C_{1-6} 烷基， R_2 选自取代或未取代的 C_{1-8} 烷基、取代或未取代的醚基；取代基选自 C_{1-6} 烷氧基；Y 选自 BF_4^- 或 PF_6^- 。

作为本申请正极极片的一种改进， R_1 选自 C_{1-3} 烷基， R_2 选自取代或未取代的 C_{1-6} 烷基、取代或未取代的醚基；取代基选自 C_{1-3} 烷氧基。

作为本申请正极极片的一种改进， R_1 选自 C_{1-3} 烷基， R_2 选自取代的

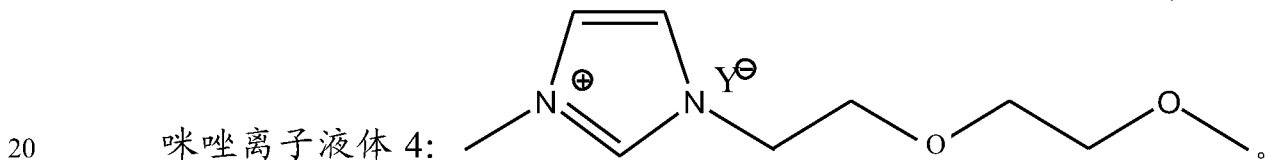
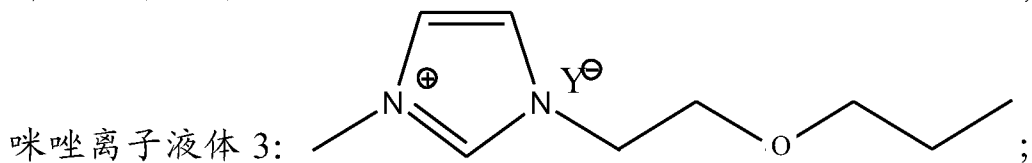
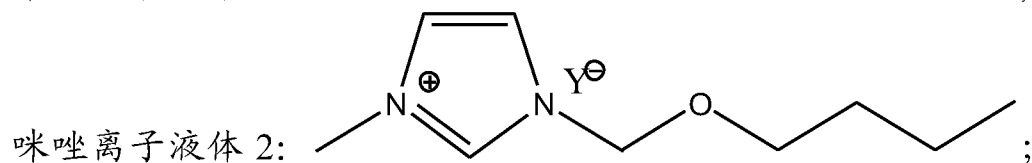
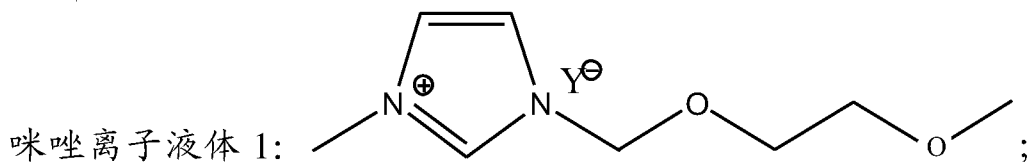
C_{1-6} 烷基、取代的醚基；取代基选自 C_{1-3} 烷氧基。

在本申请中，碳原子数为 1~8 的烷基，烷基可为链状烷基，也可为环烷基，所述烷基中碳原子数优选的下限值为 2，3，4，优选的上限值为 3，4，5，6，7。优选地，选择碳原子数为 1~6 的链状烷基，更进一步优选地，
5 选择碳原子数为 1~4 的链状烷基。作为烷基的实例，具体可以举出：甲基、乙基、正丙基、异丙基、正丁基、异丁基、仲丁基、叔丁基、正戊基、异戊基、新戊基、己基、2-甲基-戊基、3-甲基-戊基、1,1,2-三甲基-丙基。

在本申请中，醚基中氧原子连接的两个烃基可为相同的烷基也可为不同的烷基，通式为 $R-O-R'$ ， R' 和 R 各自独立的选自 C_{1-6} 直链或支链烷基。

10 在本申请中，碳原子数为 1~6 的烷氧基，优选地，选择碳原子数为 1~5 的烷氧基，进一步优选地，选择碳原子数为 1~4 的烷氧基，更进一步优选地，选择碳原子数为 1~3 的烷氧基。作为烷氧基的实例，具体可以举出：甲氧基、乙氧基、正丙氧基、异丙氧基、正丁氧基、仲丁氧基、叔丁氧基、正戊氧基、异戊氧基。

15 作为本申请正极极片的一种改进，咪唑离子液体选自以下化合物中的至少一种：



作为本申请正极极片的一种改进，改性三元材料与离子液体包覆层的质量比为 1: 0.0005~0.02，优选 1: 0.005~0.02。当质量比小于 1: 0.0005 时，抑制金属离子沉积作用不明显；当质量比大于 1: 0.02 时，浓度过大

导致电池倍率性能下降。最优选的，改性三元材料与离子液体包覆层的质量比为 1: 0.005。

作为本申请正积极片的一种改进，在改性三元材料表面还包覆有含有金属元素的包覆层，含有金属元素的包覆层设置于含有咪唑离子液体的包覆层内。经实验证实，在改性三元材料表面进行金属元素包覆，获得的正
5 极活性材料的综合性能最佳。

其中，金属元素选自 Al、Ti、Zr 中至少一种。优选的，金属元素中同时含有 Al 和 Ti。

优选的，在改性三元材料表面进行金属元素包覆中，金属元素与改性
10 三元材料中 Co 元素的摩尔比为 1: 1~300, 优选 1: 1~200, 最优选 1: 1~140。

作为本申请正积极片的一种改进，改性三元材料的制备方法为使用碳酸盐共沉淀法将含不同摩尔浓度的 Co、Ni、Mn 的溶液与沉淀剂反应制备成多元化合物，共沉淀法可以使得 Co、Ni、Mn 三种元素非常均匀的分布在材料颗粒内部，更加有利于发挥 Ni 和 Mn 两种元素在充放电过程中的协
15 同作用，既保证提高材料的容量，同时保证材料的安全性能。再将多元化合物进行煅烧得到复合氧化物，将复合氧化物与锂盐进行烧结得到改性三元材料。

作为本申请正积极片的一种改进，所添加原料中的 Li 元素、Co 元素、Ni 元素和 Mn 元素之间的摩尔关系为 $1.0 \leq \text{Li} : (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Mn}) \leq 1.1$ 。Co
20 元素、Ni 元素、Mn 元素的摩尔比为 0.4~0.8: 0.3~0.1: 0.3~0.1; 最优选为 0.7: 0.15: 0.15。

作为本申请正积极片的一种改进，采用共沉淀法制备得到的多元化合物的煅烧温度为 450~550℃，煅烧时间为 4~6 小时得到复合氧化物；优选的，使用 500℃煅烧 5 小时。

25 作为本申请正积极片的一种改进，将所述复合氧化物与锂盐进行烧结温度为 800~1000℃，烧结时间 9~12 小时；优选的，使用 900℃烧结 10 小时。

作为本申请正积极片的一种改进，将制备得到的改性三元材料与含金属元素的化合物混合烧结，得到包覆有含有金属元素的包覆层的改性三元

材料，其中，金属元素选自 Al、Ti、Zr 中至少一种。

所述含金属元素的化合物选自 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 ZrO_2 、 TiO_2 中至少一种，并优选纳米级的含金属元素的化合物，烧结温度为 $700\sim 800^\circ\text{C}$ ，烧结时间为 $6\sim 8$ 小时；优选的，使用 750°C 烧结 7 小时。

5 作为本申请还涉及一种锂离子电池，包括正极极片、负极极片、间隔于正负极极片之间的隔离膜，及其电解液，正极极片为本申请的正极极片。

作为本申请锂离子电池的一种改进，负极极片中的负极活性材料为碳材料，优选石墨、硬碳、金属氮化物、Sn 或其合金、Si 或其合金、SnC 复合物、SiC 复合物、 SnO/SnO_2 、 SiO_x 、 SbO_x ($0.5 < x < 2$) 中的至少一种。采用本申请的正极活性材料与高能量密度的负极材料搭配使用，从而获得能量密度高、安全性能高的锂离子电池。

作为本申请锂离子电池的一种改进，隔离膜可以是聚丙烯 (PP) 隔离膜，聚乙烯 (PE) 隔离膜，或 PP 和 PE 复合的高分子隔离膜，也可以是聚偏二氟乙烯 (PVDF)、偏二氟乙烯-六氟丙烯共聚物 (PVDF-HFP)、聚甲基丙烯酸甲酯 (PMMA)、聚乙二醇 (PEG) 等形成的聚合物凝聚态隔离膜。

作为本申请锂离子电池的一种改进，电解液可以是液态电解液，也可以是聚合物电解质。

作为本申请锂离子电池的一种改进，集流体可以是铜集流体，也可以是表面经过特殊处理的多孔的铜集流体。

实施例 1

一种锂离子电池正极极片及使用该正极的锂离子电池，其具体制备步骤如下：

25 1、三元材料的制备：

1.1 将 MnSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 、 CoCl_2 溶液混合均匀，三种金属元素摩尔配比 $\text{Co}:\text{Ni}:\text{Mn}=0.6:0.2:0.2$ ，再与沉淀剂 NH_4HCO_3 反应，使用共沉淀的方式制备前驱体；

1.2 将前驱体在空气气氛下、 500°C 处理 5 小时，得到含 Ni、Co、Mn

元素的复合氧化物;

1.3 将含 Ni、Co、Mn 元素的复合氧化物中加入 Li_2CO_3 , 摩尔比为 $1 \leq \text{Li} : (\text{Ni} + \text{Mn} + \text{Co}) \leq 1.1$, 球磨混合均匀后在空气气氛中, 于 900°C 处理 10 小时, 制备得到常规三元材料 $\text{LiCo}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_2$ 。

5 2、正极极片的制备:

2.1 将制得的三元材料、粘结剂 PVDF、导电碳粉 SP 和含咪唑离子液体 1 按比例 (质量比为 97%: 1.4%: 1.6%: 0.485%) 溶于溶剂 NMP 中, 搅拌均匀为浆料, 然后将浆料均匀涂布在集流体的表面, 烘干;

10 2.2 经冷压、切片 (即对极片进行裁减、切割成所需要大小的尺寸), 制得正极极片。

3、负极的制备: 将负极活性材料 (天然石墨), 增稠剂 (CMC) 和粘结剂 (SBR) 按一定比例 (质量比 97.7%: 1.1%: 1.2%) 溶于溶剂 (水) 中, 搅拌均匀为浆料, 然后将浆料均匀涂布在负极集流体 (例如: 铜箔) 上。最后经过冷压、切片, 制得负极极片。

15 4、电池的组装: 将正极极片, 隔离膜及负极极片卷绕后, 形成型号为 413180 的裸电芯, 经过封装、注液、化成, 抽气成型制得锂离子电池。

实施例 2

20 1、三元材料的制备: 前三步参照实施例 1, 改变其中三种金属元素配比, $\text{Co} : \text{Ni} : \text{Mn} = 0.6 : 0.3 : 0.1$, 制备得到改性三元材料。

2、正极极片的制备参照实施例 1。

3、负极的制备参照实施例 1。

4、电池的组装参照实施例 1。

25 **实施例 3**

1、三元材料的制备: 前三步参照实施例 1, 改变其中三种金属元素配比, $\text{Co} : \text{Ni} : \text{Mn} = 0.6 : 0.1 : 0.3$, 制备得到改性三元材料。

2、正极极片的制备参照实施例 1。

3、负极的制备参照实施例 1。

4、电池的组装参照实施例 1。

实施例 4

1、三元材料的制备：前三步参照实施例 1，改变其中三种金属元素配
5 比，Co: Ni: Mn=0.7: 0.15: 0.15，制备得到改性三元材料。

2、正极极片制备参照实施例 1。

3、负极的制备参照实施例 1。

4、电池的组装参照实施例 1。

10 实施例 5

1、三元材料的制备：前三步参照实施例 1，改变其中三种金属元素配
比，Co: Ni: Mn=0.8: 0.1: 0.1，制备得到改性三元材料。

2、正极极片的制备参照实施例 1。

3、负极的制备参照实施例 1。

15 4、电池的组装参照实施例 1。

实施例 6

1、三元材料的制备：取实施例 4 制备得到的三元材料，其采用扫描电
子显微镜拍摄的照片如图 1 所示（放大倍数×8000）。加入纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$
20 （Al 与 Co 元素的摩尔比为 1: 140），球磨混合均匀，在空气气氛中、720℃
处理 6 小时，得到含有金属元素的包覆层的改性三元材料；改性三元材料
采用扫描电子显微镜拍摄的照片如图 2 所示（放大倍数×8000）。

2、正极极片的制备参照实施例 1。

3、负极的制备参照实施例 1。

25 4、电池的组装参照实施例 1。

实施例 7

1、三元材料的制备：取实施例 4 制备得到的三元材料，加入纳米 TiO_2
（Ti 与 Co 元素的摩尔比为 1: 140），球磨混合均匀，在空气气氛中、720℃

处理 6 小时，得到含有金属元素的包覆层的改性三元材料；

- 2、正极极片的制备参照实施例 1。
- 3、负极的制备参照实施例 1。
- 4、电池的组装参照实施例 1。

5

实施例 8

1、三元材料的制备：取实施例 4 制备得到的三元材料，加入纳米 ZrO_2 （Zr 与 Co 元素的摩尔比为 1: 150），球磨混合均匀，在空气气氛中、720℃处理 6 小时，得到含有金属元素的包覆层的改性三元材料；

- 10
- 2、正极极片的制备参照实施例 1。
 - 3、负极的制备参照实施例 1。
 - 4、电池的组装参照实施例 1。

实施例 9

15 1、三元材料的制备：取实施例 4 制备得到的三元材料，加入纳米 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 和纳米 TiO_2 （Al、Ti 与 Co 元素的摩尔比分别为 0.6: 140、0.4: 140），球磨混合均匀，在空气气氛中、720℃处理 6 小时，得到含有金属元素的包覆层的改性三元材料；

- 20
- 2、正极极片的制备参照实施例 1。
 - 3、负极的制备参照实施例 1。
 - 4、电池的组装参照实施例 1。

实施例 10

25 1、三元材料的制备：取实施例 4 制备得到的三元材料，加入纳米 ZrO_2 和纳米 TiO_2 （Zr、Ti 与 Co 元素的摩尔比分别为 0.6: 140、0.4: 140），球磨混合均匀，在空气气氛中、720℃处理 6 小时，得到含有金属元素的包覆层的改性三元材料；

- 2、正极极片的制备参照实施例 1。
- 3、负极的制备参照实施例 1。

4、电池的组装参照实施例 1。

对比例 1

1、三元材料的制备：取常规 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 三元材料 2Kg 和粘结剂 PVDF、导电碳粉 SP 按比例(质量比 97%: 1.4%: 1.6%)溶于溶剂 NMP 中，搅拌均匀为浆料，然后将浆料均匀涂布在集流体的表面，烘干；

2、正极极片的制备：经冷压、切片（即对极片进行裁减、切割成所需要大小的尺寸），制得含三元材料正极极片。

3、负极的制备：参照实施例 1。

10 4、电池的组装：参照实施例 1。

对比例 2

1、三元材料的制备：

15 取常规 $\text{LiCo}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{O}_2$ 三元材料 2Kg、粘结剂 PVDF、导电碳粉 SP 和含咪唑离子液体 1 按比例（质量比为 97%: 1.4%: 1.6%: 0.485%）溶于溶剂 NMP 中，搅拌均匀为浆料，然后将浆料均匀涂布在集流体的表面，烘干；

2、正极极片的制备：

20 经冷压、切片（即对极片进行裁减、切割成所需要大小的尺寸），制得三元材料/离子液体正极极片。

3、负极的制备参照实施例 1。

4、电池的组装参照实施例 1。

对比例 3

25 1、 正极极片的制备：

参照实施例 4，三种金属元素配比，Co: Ni: Mn=0.7: 0.15: 0.15，制备得到改性三元材料。但是没有使用咪唑离子液体 1 包覆处理。

2、负极的制备参照实施例 1。

3、电池的组装参照实施例 1。

对比例 4**1、正极的制备:**

参照实施例 6, 三种金属元素配比, Co: Ni: Mn=0.7: 0.15: 0.15, 制备得到改性三元材料。有含有金属元素的包覆层 (Al 与 Co 元素的摩尔比为 1: 140), 但是没有使用咪唑离子液体 1 包覆处理。

2、负极的制备参照实施例 1。**3、电池的组装参照实施例 1。****性能测试**

1. 能量密度测试: 在 25℃ 条件下, 以 0.7C (C 为电池容量) 充电到 4.35V, 截至电流 0.025C; 以 0.2C 放电到 3.0V 得到电池容量, 再除以电池体积, 得到能量密度。结果如表 1。

2. 循环性能测试: 在 25℃ 条件下, 以 0.7C (C 为电池容量) 充电到 4.35V, 截至电流 0.025C; 以 1.0C 放电到 3.0V。重复 300 次, 计算 300 次循环容量保持率。结果如表 1。

3. 安全性能测试: 取 5 个电芯, 在 25℃ 条件下, 以 0.7C (C 为电池容量) 充电到 4.35V, 截至电流 0.025C; 以 5℃/min 的速率升至 130℃ ± 2℃, 并保持 60 min, 统计未失效的电芯个数。结果如表 1。

4. Co 和 Mn 溶出实验: 将上述实例制备的阴极极片制备成工作电极, 并在隔绝空气条件下与对电极 (锂金属电极), 参比电极 (甘汞电极) 组装成 3 电极体系, 在电解液 (FEC: DMC=3: 7, 1.15mol/L LiPF₆) 使用循环伏安法充放电 10 次 (10mV/s, 0V~4.35V), 取电解液中的上层清液, 利用电感耦合等离子光谱仪测试电解液中 Co 与 Mn 元素总含量。结果如表 1。

表 1: 对比例与实施例测试结果

	能量密度 (Wh/L)	循环性能 (300cls)	安全性能 (Pass)	Co 和 Mn 溶出总量 (ppm)
实施例 1	628	85%	3/5	264
实施例 2	635	81%	2/5	250
实施例 3	621	83%	3/5	254

实施例 4	628	89%	4/5	230
实施例 5	622	87%	3/5	263
实施例 6	628	92%	4/5	207
实施例 7	626	91%	4/5	223
实施例 8	627	92%	4/5	211
实施例 9	624	94%	5/5	189
实施例 10	623	93%	5/5	195
对比例 1	615	75%	0/5	387
对比例 2	615	80%	0/5	289
对比例 3	614	83%	0/5	355
对比例 4	613	79%	1/5	316

从表 1 可以得到以下结论：

1. 阴极材料使用离子液体作为包覆剂可以显著提高电池的循环性能，同时可以降低 Co 和 Mn 元素的溶出量。

5 2. Mn 元素与 Ni 元素在等含量下协同作用最佳，对材料的能量密度以及安全性能的平衡非常明显。

3. 适当提高三元材料中 Co 含量，减少 Ni 与 Mn 含量，在保证材料能量密度以及安全性能的前提下可以提升材料的循环性能。

10 4. 在材料表面进行 Al 和 Ti 共包覆，能够制备出综合性能最佳的正极活性材料。

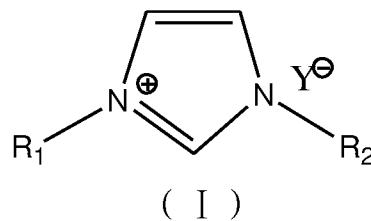
需要说明的是，根据上述说明书的揭示和阐述，本发明所属领域的技术人员还可以对上述实施方式进行了变更和修改。因此，本发明并不局限于上面揭示和描述的具体实施方式，对本发明的一些等同修改和变更也应当
15 在本发明的权利要求的保护范围内。此外，尽管本说明书中使用了一些特定的术语，但这些术语只是为了方便说明，并不对本发明构成任何限制。

权利要求书

1. 一种正极极片，包括正极集流体，以及附着在正极集流体上的正极活性材料，其特征在于，所述正极活性材料中含有表面有包覆层的改性三元材料，所述改性三元材料的结构式为 $\text{LiCo}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{O}_2$ ， $0 < x \leq 0.3$ ， $0 < y \leq 0.3$ ， $0 < x+y \leq 0.6$ ，所述包覆层中含有咪唑离子液体。

2. 根据权利要求 1 所述的正极极片，其特征在于，所述改性三元材料与咪唑离子液体包覆层的质量比为 1: 0.0005 ~ 0.02，优选 1: 0.005 ~ 0.02。

3. 根据权利要求 1 所述的正极极片，其特征在于，所述咪唑离子液体的结构式如式 I 所示：



在式 I 中， R_1 选自 C_{1-6} 烷基， R_2 选自取代或未取代的 C_{1-8} 烷基、取代或未取代的醚基；取代基选自 C_{1-6} 烷氧基；Y 选自 BF_4^- 或 PF_6^- ；

15 优选的， R_1 选自 C_{1-3} 烷基， R_2 选自取代或未取代的 C_{1-6} 烷基、取代或未取代的醚基；取代基选自 C_{1-3} 烷氧基。

4. 根据权利要求 1 所述的正极极片，其特征在于，在所述改性三元材料表面还包覆有含有金属元素的包覆层，所述含有金属元素的包覆层设置于含有咪唑离子液体的包覆层内，所述金属元素选自 Al、Ti、Zr 中至少一种。

5. 根据权利要求 1 所述的正极极片，其特征在于，所述改性三元材料采用碳酸盐共沉淀法将含不同摩尔浓度的含 Co、Ni、Mn 化合物的溶液与沉淀剂反应制备成多元化合物，将所述多元化合物进行煅烧得到复合氧化物，将所述复合氧化物与锂盐进行烧结得到所述改性三元材料。

25 6. 根据权利要求 5 所述的正极极片，在制备过程中，所添加原料中的 Li 元素、Co 元素、Ni 元素和 Mn 元素之间的摩尔关系为： $1.0 \leq \text{Li} : (\text{Co} + \text{Ni} + \text{Mn}) \leq 1.1$ ；优选的，Co 元素、Ni 元素、Mn 元素的摩尔比为 0.4 ~ 0.8: 0.3 ~ 0.1: 0.3 ~ 0.1；最优选为 0.7: 0.15 : 0.15。

7. 根据权利要求 5 所述的正极极片, 其特征在于, 所述锂盐选自 Li_2CO_3 、 LiOH 、 LiNO_3 中的至少一种, 所述含 Co 化合物选自 CoSO_4 或 CoCl_2 ; 所述含 Ni 化合物选自 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 或 Ni_2SO_4 , 所述含 Mn 化合物选自 MnSO_4 或 MnCl_2 。

5 8. 根据权利要求 5 所述的正极极片, 其特征在于, 所述复合氧化物与
所述锂盐混合后烧结温度 $750 \sim 900^\circ\text{C}$ 。

9. 根据权利要求 5 所述的正极极片, 采用共沉淀法制备得到复合氧化物的煅烧温度为 $450 \sim 550^\circ\text{C}$; 优选的, 沉淀剂选自 NH_4HCO_3 或 Na_2CO_3 。

10 10. 一种锂离子电池, 包括正极极片、负极极片、间隔于正负极极片之间的隔离膜, 及其电解液, 其特征在于, 所述正极极片为权利要求 1~9 任一权利要求所述的正极极片。

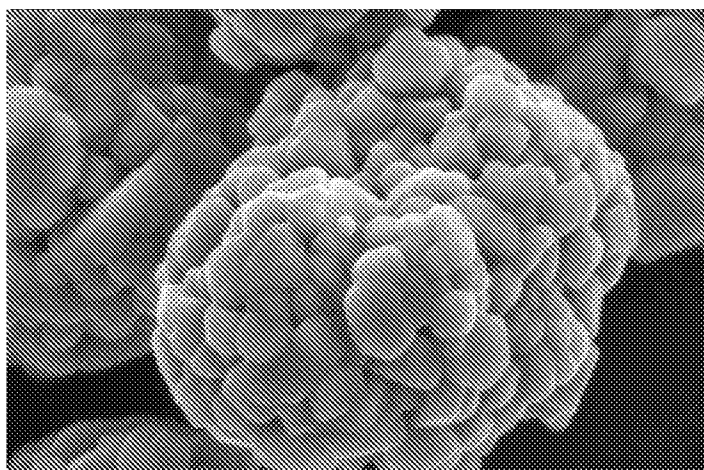


图 1

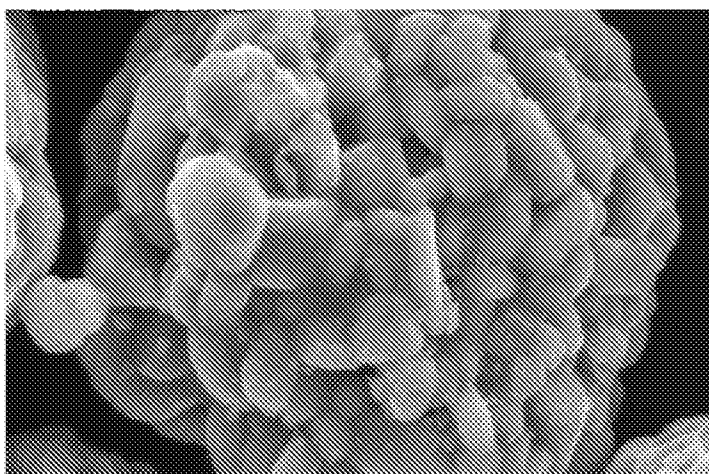


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/105536

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/505 (2010.01) i; H01M 4/525 (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; DWPI; CNTXT; CNKI: 电极, 正极, 阴极, 活性, 层, 膜, 包覆, 涂覆, 涂敷, 咪唑, 三元, 镍, 钴, 猛, positive, cathode, activat+, coat+, Ni, Co, Mn, imidazole

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 106252649 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 21 December 2016 (21.12.2016), claims 1-10	1-10
X	CN 104025341 A (SAMSUNG FINE CHEMICALS CO., LTD.) 03 September 2014 (03.09.2014), claim 1-11, description, paragraphs [0036]-[0068]	1-10
X	CN 103904295 A (INDUSTRIAL TECHNOLOGY RESEARCH INSTITUTE) 02 July 2014 (02.07.2014), the abstract, and claims 1-26	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 22 December 2017	Date of mailing of the international search report 11 January 2018
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 ZHANG, Jian Telephone No. (86-10) 62411618

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/105536

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 106252649 A	21 December 2016	None	
CN 104025341 A	03 September 2014	EP 2800171 A4	09 March 2016
		JP 2015509265 A	26 March 2015
		CN 104025341 B	10 May 2017
		JP 6128695 B2	17 May 2017
		WO 2013100651 A1	04 July 2013
		KR 20130078413 A	10 July 2013
		US 9231273 B2	05 January 2016
		EP 2800171 A1	05 November 2014
		US 2014057181 A1	27 February 2014
CN 103904295 A	02 July 2014	TW I499115 B	01 September 2015
		CN 103904295 B	01 March 2017
		US 2014178747 A1	26 June 2014
		TW 201427156 A	01 July 2014
		US 9496547 B2	15 November 2016
		KR 1633070 B1	23 June 2016
		KR 20150129392 A	20 November 2015

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/105536

A. 主题的分类 H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(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; DWPI; CNTXT; CNKI; 电极, 正极, 阴极, 活性, 层, 膜, 包覆, 涂覆, 涂敷, 咪唑, 三元, 镍, 钴, 锰, positive, cathode, activat+, coat+, Ni, Co, Mn, imidazole														
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>PX</td> <td>CN 106252649 A (宁德新能源科技有限公司) 2016年 12月 21日 (2016 - 12 - 21) 权利要求1-10</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 104025341 A (三星精密化学株式会社) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 权利要求1-11, 说明书第0036-0068段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 103904295 A (财团法人工业技术研究院) 2014年 7月 2日 (2014 - 07 - 02) 摘要, 权利要求1-26</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	PX	CN 106252649 A (宁德新能源科技有限公司) 2016年 12月 21日 (2016 - 12 - 21) 权利要求1-10	1-10	X	CN 104025341 A (三星精密化学株式会社) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 权利要求1-11, 说明书第0036-0068段	1-10	X	CN 103904295 A (财团法人工业技术研究院) 2014年 7月 2日 (2014 - 07 - 02) 摘要, 权利要求1-26	1-10
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
PX	CN 106252649 A (宁德新能源科技有限公司) 2016年 12月 21日 (2016 - 12 - 21) 权利要求1-10	1-10												
X	CN 104025341 A (三星精密化学株式会社) 2014年 9月 3日 (2014 - 09 - 03) 权利要求1-11, 说明书第0036-0068段	1-10												
X	CN 103904295 A (财团法人工业技术研究院) 2014年 7月 2日 (2014 - 07 - 02) 摘要, 权利要求1-26	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 12月 22日		国际检索报告邮寄日期 2018年 1月 11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 张健 电话号码 (86-10)62411618												

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/105536

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	106252649	A	2016年 12月 21日	无			
CN	104025341	A	2014年 9月 3日	EP	2800171	A4	2016年 3月 9日
				JP	2015509265	A	2015年 3月 26日
				CN	104025341	B	2017年 5月 10日
				JP	6128695	B2	2017年 5月 17日
				WO	2013100651	A1	2013年 7月 4日
				KR	20130078413	A	2013年 7月 10日
				US	9231273	B2	2016年 1月 5日
				EP	2800171	A1	2014年 11月 5日
				US	2014057181	A1	2014年 2月 27日
CN	103904295	A	2014年 7月 2日	TW	1499115	B	2015年 9月 1日
				CN	103904295	B	2017年 3月 1日
				US	2014178747	A1	2014年 6月 26日
				TW	201427156	A	2014年 7月 1日
				US	9496547	B2	2016年 11月 15日
				KR	1633070	B1	2016年 6月 23日
				KR	20150129392	A	2015年 11月 20日