

(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
2017 年 6 月 22 日 (22.06.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/101661 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/107276
- (22) 国际申请日: 2016 年 11 月 25 日 (25.11.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201510952242.5 2015 年 12 月 17 日 (17.12.2015) CN
- (71) 申请人: 江苏华东锂电技术研究院有限公司 (JIANGSU HUADONG INSTITUTE OF LI-ION BATTERY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国江苏省苏州市张家港市杨舍镇华昌路沙洲湖科创园 C1 栋, Jiangsu 215699 (CN)。清华大学 (TSINGHUA UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。
- (72) 发明人: 何向明 (HE, Xiangming); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。吴英强 (WU, Yingqiang); 中国江苏省苏州市张家港市杨舍镇华昌路沙洲湖科创园 C1 栋, Jiangsu 215699 (CN)。王莉 (WANG, Li); 中国北京市海淀区清华园 1 号,

Beijing 100084 (CN)。尚玉明 (SHANG, Yuming); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。李建军 (LI, Jianjun); 中国北京市海淀区清华园 1 号, Beijing 100084 (CN)。倪欢 (NI, Huan); 中国江苏省苏州市张家港市杨舍镇华昌路沙洲湖科创园 C1 栋, Jiangsu 215699 (CN)。渠建春 (QU, Jianchun); 中国江苏省苏州市张家港市杨舍镇华昌路沙洲湖科创园 C1 栋, Jiangsu 215699 (CN)。

(74) 代理人: 北京华进京联知识产权代理有限公司 (ACIP LAW OFFICE); 中国北京市海淀区知春路 7 号致真大厦 A1403, Beijing 100191 (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, JP, KE, KG, 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。

[见续页]

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL COATING SOLUTION, PREPARATION METHOD THEREFOR, AND METHOD FOR COATING POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL

(54) 发明名称: 正极活性材料包覆液及其制备方法以及正极活性材料的包覆方法

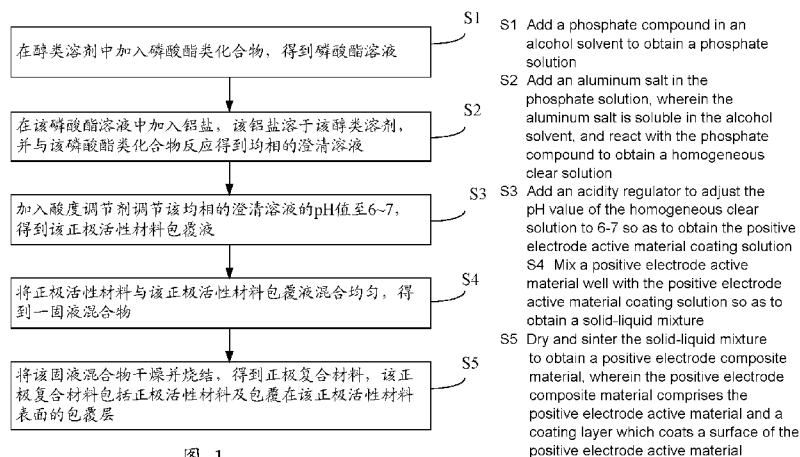


图 1

(57) Abstract: The present invention relates to a method for preparing a positive electrode active material coating solution, comprising S1, adding a phosphate compound in an alcohol solvent to obtain a phosphate solution; S2, adding an aluminum salt in the phosphate solution, wherein the aluminum salt is soluble in the alcohol solvent, and reacting with the phosphate compound to obtain a homogeneous clear solution; and S3, adding an acidity regulator to adjust the pH value of the homogeneous clear solution to 6-7 so as to obtain the positive electrode active material coating solution. The present invention also relates to a positive electrode active material coating solution and a method for coating the positive electrode active material.

(57) 摘要: 本发明涉及一种正极活性材料包覆液的制备方法, 包括 S1, 在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物, 得到磷酸酯溶液; S2, 在该磷酸酯溶液中加入铝盐, 该铝盐溶于该醇类溶剂, 并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液; 以及 S3, 加入酸度调节剂调节该均相的澄清溶液的 pH 值至 6~7, 得到该正极活性材料包覆液。本发明还涉及一种正极活性材料包覆液以及一种正极活性材料的包覆方法。

WO 2017/101661 A1



(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))。

正极活性材料包覆液及其制备方法以及正极活性材料的包覆方法

相关申请

本发明申请要求 2015 年 12 月 17 日申请的，申请号为 201510952242.5，名称为“正极活性材料包覆液及其制备方法以及正极活性材料的包覆方法”的中国专利申请的优先权，在此将其全文引入作为参考。

技术领域

本发明涉及一种正极活性材料包覆液及其制备方法以及正极活性材料的包覆方法。

背景技术

对锂离子电池正极活性材料的颗粒表面采用其它材料形成包覆，是现有技术中对正极活性材料进行改性的常用方法。例如，在磷酸铁锂的颗粒表面包覆一层碳可以有效解决磷酸铁锂导电性较低的问题，使包覆有碳层的磷酸铁锂具有较好的导电性。另外，现有技术已表明，在钴酸锂或其它正极活性材料颗粒表面包覆磷酸铝可以提高锂离子电池正极的热稳定性（请参阅文献“Correlation between AlPO_4 nanoparticle coating thickness on LiCoO_2 cathode and thermal stability” J.Cho, Electrochimica Acta 48 (2003) 2807-2811 及专利号为 7,326,498 的美国专利）。

现有技术中用磷酸铝包覆正极活性材料的方法是先制备磷酸铝颗粒分散于水中形成的分散液，并将正极活性材料颗粒加入这种制备好的磷酸铝颗粒的分散液中，通过吸附的作用使磷酸铝颗粒吸附在正极活性材料大颗粒表面，再将分散液中的水蒸干，并在 700°C 下热处理，形成表面具有磷酸铝颗粒的正极活性材料。然而，由于磷酸铝不溶于水，通过上述方法在正极活性材料表面形成的磷酸铝包覆层不够均匀，从而使应用该正极活性材料的锂离子电池循环性能不好。

发明内容

有鉴于此，确有必要提供一种正极活性材料包覆液及其制备方法以及正极活性材料的包覆方法。

一种正极活性材料包覆液的制备方法，包括如下步骤：

S1，在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物，得到磷酸酯溶液；

S2，在该磷酸酯溶液中加入铝盐，该铝盐溶于该醇类溶剂，并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液；以及

S3, 加入酸度调节剂调节该均相的澄清溶液的 pH 值至 6~7, 得到该正极活性材料包覆液。

一种正极活性材料的包覆方法, 包括以下步骤:

S1, 在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物, 得到磷酸酯溶液;

S2, 在该磷酸酯溶液中加入铝盐, 该铝盐溶于该醇类溶剂, 并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液;

S3, 加入酸度调节剂调节该均相的澄清溶液的 pH 值至 6~7, 得到该正极活性材料包覆液;

S4, 将正极活性材料与该正极活性材料包覆液混合均匀, 得到一固液混合物; 以及

S5, 将该固液混合物干燥并烧结, 得到正极复合材料, 该正极复合材料包括正极活性材料及包覆在该正极活性材料表面的包覆层。

相较于现有技术, 由于本发明实施例中所述正极活性材料包覆液为一均相澄清溶液, 可以比较容易地在正极活性材料颗粒表面均形成包覆层, 使每个正极活性材料颗粒表面完全被包覆层包覆, 包覆层厚度较薄且均匀连续, 该包覆层可以避免正极活性材料与电解液之间的副反应, 提高了电池的热稳定性以及电池容量保持性能, 另一方面由于该包覆层厚度较薄, 不会降低锂离子电池的电化学性能。另外, 通过加入酸性调节剂将包覆液从酸性调节到接近中性, 可以有效减小酸性对正极活性材料的负面影响。

附图说明

图 1 是本发明实施例提供的正极活性材料包覆液的制备方法及正极活性材料的包覆方法的流程图。

图 2 是本发明实施例提供的加入酸度调节剂与未加酸度调节剂的正极活性材料包覆液在浸泡正极活性材料一段时间后的对比照片。

图 3 是本发明实施例提供不同温度烧结得到的包覆层的 XRD 测试图。

图 4 是本发明实施例提供的包覆后的锂离子电池的充放电电压曲线图。

图 5 是本发明实施例提供的包覆前的锂离子电池的充放电电压曲线图。

图 6 是本发明实施例提供的包覆后与包覆前的锂离子电池的循环性能比较图。

图 7 是本发明实施例提供的包覆后与包覆前的锂离子电池的安全性能测试图。

图 8 是本发明实施例提供的分别使用加入酸度调节剂与未加酸度调节剂的包覆液的锂离子电池的循环性能比较图。

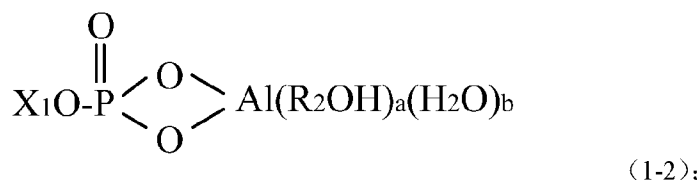
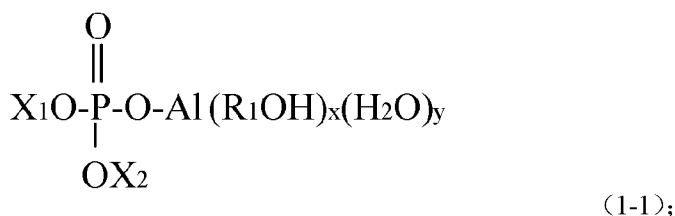
具体实施方式

以下将结合附图详细说明本发明一种正极活性材料包覆液及其制备方法以及正极活性材料的包覆方法。

本发明实施例首先提供一种正极活性材料包覆液，包括溶剂及能够溶于该溶剂的包覆前驱物。该正极活性材料包覆液为一种均相的澄清溶液，该包覆前驱物完全溶解于该溶剂中。该溶剂至少包括醇类溶剂，并可以进一步包括能够与该醇类溶剂互溶的其他溶剂。该正极活性材料包覆液的 pH 值为 6~7。

该磷酸铝包覆液中的溶剂可以仅为有机溶剂，优选为仅为醇类溶剂。该磷酸铝包覆液中的溶剂也可以为有机溶剂与水的组合，优选为醇类溶剂与水的组合，更优选地，该溶剂中的水仅为从该包覆前驱物的合成原料引入的结晶水。

该包覆前驱物至少含有式(1-1)及(1-2)中的至少一种配合物。



其中，该 R_1OH 和 R_2OH 为醇类溶剂分子，可独立的选自甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及异丙醇中的一种或多种。 x 可以为 1~5， y 可以为 0~4，且 $x+y=5$ ； a 可以为 1~4， b 可以为 0~3，且 $a+b=4$ ，即每个铝原子分别与至少一个醇类溶剂分子配合，并可以与水分子配合。 $-\text{OX}_1$ 及 $-\text{OX}_2$ 可以为 $-\text{OH}$ 基或与该醇类溶剂分子对应的碳氧基团，例如可独立的选自 $-\text{OH}$ 、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及异丙氧基中的至少一种。

该包覆前驱物在该正极活性材料包覆液中的质量分数优选为 1%~15%。

请参阅图 1，本发明实施例进一步提供一种上述正极活性材料包覆液的制备方法，该方法包括如下步骤：

S1，在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物，得到磷酸酯溶液；

S2，在该磷酸酯溶液中加入铝盐，该铝盐溶于该醇类溶剂，并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液；以及

S3，加入酸度调节剂调节该均相的澄清溶液的 pH 值至 6~7，得到该正极活性材料包覆液。

该醇类溶剂优选为甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及异丙醇中的一种或一种以上的复合溶剂。

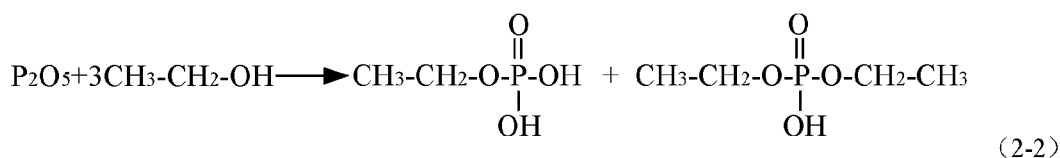
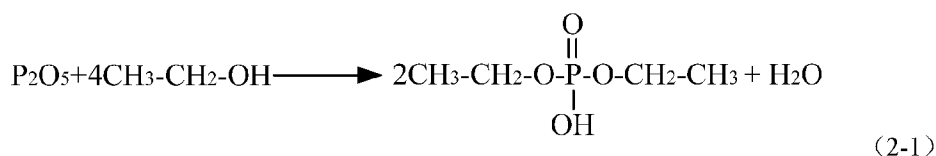
该磷酸酯类化合物通式可以为 $\text{A}_n\text{P}(\text{O})(\text{OH})_m$ ，其中 A 为与该醇类溶剂分子对应的碳氧基团，如甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及异丙氧基中的至少一种， $n=1\sim3$ ， $m=0\sim2$ ， $m+n=3$ 。该磷酸酯类化合物具体可举例为磷酸一甲酯、磷酸二甲酯、磷酸三甲酯、磷酸一乙酯、磷酸

二乙酯、磷酸三乙酯、磷酸一丁酯、磷酸二丁酯、磷酸三丁酯、磷酸一异丙酯、磷酸二异丙酯、磷酸三异丙酯中的至少一种。

该磷酸酯类化合物与醇类溶剂的质量比优选为 1:1~1:50。

该步骤 S1 可进一步包括将磷酸和五氧化二磷中至少一种加入该醇类溶剂中在 0~80℃ 温度下与该醇类溶剂发生反应生成该磷酸酯类化合物。该醇类溶剂能够使该磷酸和/或五氧化二磷完全反应并过量, 优选为磷酸和/或五氧化二磷与醇类溶剂的质量比为 1:1~1:50。

本实施例中采用五氧化二磷与乙醇反应，发生的反应如式(2-1)及(2-2)所示。



该铝盐为醇溶性铝盐，能够在醇类溶剂中解离出铝离子，优选为氯化铝、硝酸铝、异丙醇铝及乳酸铝中的一种或一种以上。该醇溶性铝盐总的加入量与醇类溶剂质量比优选为1:1~1:50。该磷酸酯类化合物所含的磷元素与醇溶性铝盐所含的铝元素的摩尔比为1:1。该铝盐可以带有或不带有结晶水。

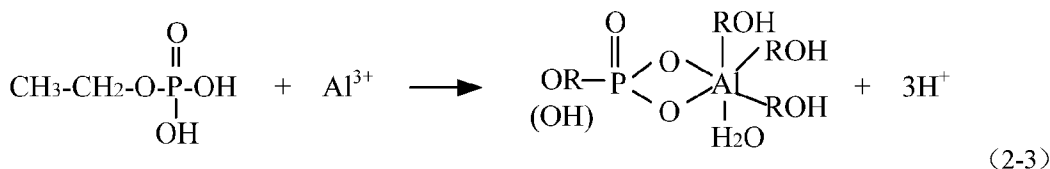
该步骤 S2 中该铝盐在该醇类溶剂中与该磷酸酯类化合物发生反应,使铝离子一方面与磷酸酯类化合物上的氢氧根反应生成 P-O-Al 结构,另一方面与醇类溶剂分子配合,发生离子溶剂化 (ionic solvation),形成配合物。该步骤 S2 的反应温度优选为 20℃~80℃,反应时间优选为 30 分钟~10 小时。当该磷酸酯类化合物通式中 $m=0$,即含有 3 个酯基取代时,该铝盐引入的结晶水也可以使该磷酸酯类化合物发生水解,得到一个氢氧根,从而可以使上述反应进行。

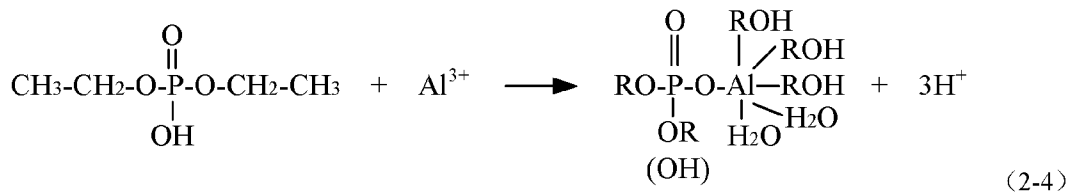
该步骤 S2 优选为:

S21、将该铝盐加入到另一醇类溶剂中搅拌至溶解，得到铝盐溶液；以及

S22, 将步骤 S1 得到的所述磷酸酯溶液与步骤 S21 得到的所述铝盐溶液进一步混合, 使该铝盐与该磷酸酯类化合物反应, 得到均相的澄清溶液。

本实施例中磷酸酯溶液与铝盐溶液反应，发生的反应如式(2-3)及(2-4)所示。





由于水对于某些正极活性材料，如高镍含量的三元正极材料及钴酸锂的性能会产生不利影响，该正极活性材料包覆液中优选为不含水，或仅含有由反应原料，即铝盐引入的结晶水。在该正极活性材料包覆液的制备方法中，无论是该铝盐溶液，还是该磷酸酯溶液，以及最后得到的均相澄清溶液中优选为不含水，溶剂仅为有机溶剂，或者仅含有由铝盐引入的结晶水。并且，非水体系的包覆液具有更小的粘度和表面张力，可以使正极活性材料表面包覆更加均匀。

在该步骤 S3 中，该酸度调节剂可以为氨水、碳酸氢铵、碳酸铵、醋酸铵、吡啶及三乙胺中的一种或一种以上，该酸度调节剂总的加入量按照 N:Al 摩尔比为 1:1~6:1 称取。

该步骤 S3 具体可以为按化学计量比称取该酸度调节剂，分次加入该均相的澄清溶液中，加入过程中不断搅拌使酸度调节剂分散均匀，直至加完。可以理解，该酸度调节剂的量不能过多，避免将该澄清溶液调成碱性，容易使该包覆前驱物分解形成沉淀，而无法得到澄清稳定的包覆液。分次加入且在加入过程中不断搅拌可以避免该酸度调节剂局部过量。

包覆液酸性太强会导致某些正极活性材料中活性组分溶出从而使材料性能下降，破坏正极活性材料结构的稳定性。请参阅图 2，将包覆液浸泡正极活性材料一段时间后进行对比，1#为未调节酸性的包覆液，2#为调节包覆液至中性的包覆液，可以看到 1#包覆液颜色深且呈淡红色，说明溶解的活性金属离子较多，而 2#包覆液则呈无色，说明溶解的活性金属离子较少。该步骤 S3 调节酸度至接近中性时包覆液仍然是一种澄清溶液，不产生沉淀。

本发明实施例进一步提供一种正极活性材料的包覆方法，应用上述正极活性材料包覆液对正极活性材料进行包覆，包括以下步骤：

S4，将正极活性材料与该正极活性材料包覆液混合均匀，得到一固液混合物；以及

S5，将该固液混合物干燥并烧结，得到正极复合材料，该正极复合材料包括正极活性材料及包覆在该正极活性材料表面的包覆层。

请参阅图 3，将该正极活性材料包覆液蒸干后在不同温度（400℃、500℃、700℃、900℃）下烧结得到的产物进行 XRD 测试可以证明该包覆层的化学成分为 AlPO_4 。

该包覆层在该正极复合材料中的质量百分比优选为 0.3%至 5%，厚度优选为 5nm~100nm。

该正极活性材料可以为层状结构的锂-过渡金属氧化物，尖晶石型结构的锂-过渡金属氧化物以及橄榄石型结构的锂-过渡金属氧化物中的至少一种，例如，橄榄石型磷酸铁锂、层状结构钴酸锂、层状结构锰酸锂、尖晶石型锰酸锂、锂镍锰氧化物及锂镍钴锰氧化物。

在该步骤 S4 中,该正极活性材料表面形成一层正极活性材料包覆液形成的液相薄层。优选可以将该正极活性材料与该正极活性材料包覆液混合均匀后过滤,使该固液混合物呈浆料态,该正极活性材料包覆液仅包覆在该正极活性材料表面,有利于获得具有较薄包覆层的正极复合材料。

在该步骤 S5 中,该干燥可为常温自然晾干或加热烘干,只要去除该混合物中的溶剂即可,所述加热烘干的温度优选为 60℃~100℃。所述烧结在空气中进行,使该包覆前驱物中的有机基团去除,生成该包覆层。该烧结温度为 300℃~800℃,本实施例中为 400℃。该烧结时间优选为 3 小时~8 小时。

由于本发明实施例中所述正极活性材料包覆液为一均相澄清溶液,可以较容易地在正极活性材料颗粒表面均形成包覆层,使每个正极活性材料颗粒表面完全被包覆层包覆,包覆层厚度较薄且均匀连续,该包覆层可以避免正极活性材料与电解液之间的副反应,提高了电池的热稳定性以及电池容量保持性能,另一方面由于该包覆层厚度较薄,不会降低锂离子电池的电化学性能。另外,通过加入酸性调节剂将包覆液从酸性调节到接近中性,可以有效减小酸性对正极活性材料的负面影响。

实施例 1

将五氧化二磷与乙醇按照摩尔比 1:10 的比例混合,在室温搅拌使五氧化二磷完全反应生成磷酸酯溶液;将硝酸铝与乙醇按照摩尔比 1:10 的比例混合,使硝酸铝完全溶解,生成硝酸铝溶液,该五氧化二磷与硝酸铝中 P:Al 的摩尔比为 1:1;将磷酸酯溶液与该硝酸铝溶液混合,在 50℃ 搅拌反应得到均相的澄清溶液;在该均相的澄清溶液中分多次加入氨水,氨/Al 的摩尔比为 1:1,加入的过程中不断搅拌得到 pH 值为中性的正极活性材料包覆液。

将该正极活性材料包覆液与正极活性材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 按照质量比 1:5~1:2 混合,过滤多余液相,在 60℃ 烘干之后在 400℃ 空气中烧结,得到正极复合材料并组装锂离子电池。该锂离子电池中电解液为 $1.0 \text{ mol L}^{-1} \text{ LiPF}_6$ (EC/EMC=3:7, 质量比),负极为金属锂片,进行充放电性能测试。

对比例 1

将未包覆的正极活性材料组装锂离子电池,除正极活性材料未进行包覆外,电池的其它组分与充放电性能测试条件与实施例 1 相同。

对比例 2

该正极活性材料包覆液的制备方法与实施例 1 相同,区别仅在不对反应得到的澄清溶液进行酸度调节。将包覆的正极活性材料组装锂离子电池,电池的其它组分与充放电性能测试条件与实施例 1 相同。

请参阅图 4,将实施例 1 的锂离子电池在 4.6~3.0V 电压范围采用不同电流密度进行恒流

充放电循环，分别为 0.1C 充电/0.1C 放电，以及 0.2C 充电/1.0C 放电，可以看到电池在大电流放电时仍然具有较高的比容量，且 100 次循环后衰减较小，具有较好的容量保持率。

请参阅图 5 及图 6，以相同条件对比例 1 的锂离子电池进行恒流充放电循环，可以看到电池在大电流放电 50 次循环时放电比容量即明显降低，容量保持率较差。由此可知，包覆对正极活性材料的容量保持率改善明显，能够极大的提高锂离子电池的电化学性能。

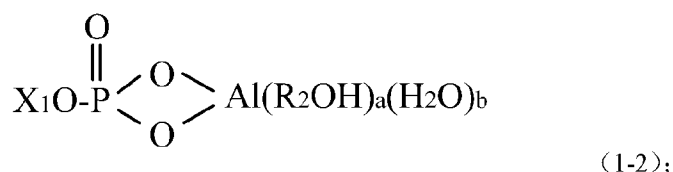
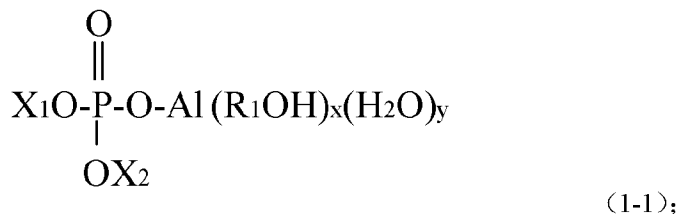
请参阅图 7，将实施例 1 与对比例 1 的锂离子电池以 1.0A 电流充电至 10.0V，进行电池的过充电测试，在这一过程对电池温度进行测量，可以看到实施例 1 比对比例 1 的电池温度明显降低，对电池的安全性能有明显提升。

请参阅图 8，将实施例 1 与对比例 2 的锂离子电池在 4.6~3.0V 电压范围采用 0.2C 充电/1.0C 放电进行恒流充放电循环，可以看到与未调节包覆液 pH 值的包覆液相比，调节 pH 至中性明显改善电池容量。另外，两种电池因均形成包覆层，容量保持率均较好。

另外，本领域技术人员还可在本发明精神内作其它变化，当然这些依据本发明精神所作的变化，都应包含在本发明所要求保护的范围内。

权利要求

1、一种正极活性材料包覆液，包括溶剂及能够溶于该溶剂的包覆前驱物，其特征在于，该溶剂至少包括醇类溶剂，该包覆前驱物至少含有式(1-1)及(1-2)中的至少一种配合物，



该 R_1OH 和 R_2OH 为醇类溶剂分子， x 为 1~5， y 为 0~4，且 $x+y=5$ ， a 为 1~4， b 为 0~3，且 $a+b=4$ ，该 $-\text{OX}_1$ 及 $-\text{OX}_2$ 为 $-\text{OH}$ 基或碳氧基团，该正极活性材料包覆液的 pH 值为 6~7。

2、如权利要求 1 所述的正极活性材料包覆液，其特征在于，该 R_1OH 和 R_2OH 独立的选自甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及异丙醇中的至少一种，该 $-\text{OX}_1$ 及 $-\text{OX}_2$ 独立的选自 $-\text{OH}$ 、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及异丙氧基中的至少一种。

3、一种正极活性材料包覆液的制备方法，包括如下步骤：

S1，在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物，得到磷酸酯溶液；

S2，在该磷酸酯溶液中加入铝盐，该铝盐溶于该醇类溶剂，并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液；以及

S3，加入酸度调节剂调节该均相的澄清溶液的 pH 值至 6~7，得到该正极活性材料包覆液。

4、如权利要求 3 所述的正极活性材料包覆液的制备方法，其特征在于，该醇类溶剂为甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及异丙醇中的一种或一种以上的复合溶剂。

5、如权利要求 3 所述的正极活性材料包覆液的制备方法，其特征在于，该磷酸酯类化合物为磷酸一甲酯、磷酸二甲酯、磷酸三甲酯、磷酸一乙酯、磷酸二乙酯、磷酸三乙酯、磷酸一丁酯、磷酸二丁酯、磷酸三丁酯、磷酸一异丙酯、磷酸二异丙酯、磷酸三异丙酯中的至少一种。

6、如权利要求 3 所述的正极活性材料包覆液的制备方法，其特征在于，该铝盐为氯化铝、硝酸铝、异丙醇铝及乳酸铝中的一种或一种以上。

7、如权利要求 3 所述的正极活性材料包覆液的制备方法，其特征在于，该磷酸酯类化合物所含的磷元素与醇溶性铝盐所含的铝元素的摩尔比为 1:1。

8、如权利要求 3 所述的正极活性材料包覆液的制备方法，其特征在于，该步骤 S2 为：

S21, 将该铝盐加入到另一醇类溶剂中搅拌至溶解, 得到铝盐溶液; 以及

S22, 将步骤 S1 得到的所述磷酸酯溶液与步骤 S21 得到的所述铝盐溶液进一步混合, 使该铝盐与该磷酸酯类化合物反应, 得到均相的澄清溶液。

9、如权利要求 3 所述的正极活性材料包覆液的制备方法, 其特征在于, 该酸度调节剂为氨水、碳酸氢铵、碳酸铵、醋酸铵、吡啶及三乙胺中的一种或一种以上。

10、如权利要求 9 所述的正极活性材料包覆液的制备方法, 其特征在于, 该酸度调节剂总的加入量按照 N:Al 摩尔比为 1:1~6:1 称取。

11、一种正极活性材料的包覆方法, 包括以下步骤:

S1, 在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物, 得到磷酸酯溶液;

S2, 在该磷酸酯溶液中加入铝盐, 该铝盐溶于该醇类溶剂, 并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液;

S3, 加入酸度调节剂调节该均相的澄清溶液的 pH 值至 6~7, 得到该正极活性材料包覆液;

S4, 将正极活性材料与该正极活性材料包覆液混合均匀, 得到一固液混合物; 以及

S5, 将该固液混合物干燥并烧结, 得到正极复合材料, 该正极复合材料包括正极活性材料及包覆在该正极活性材料表面的包覆层。

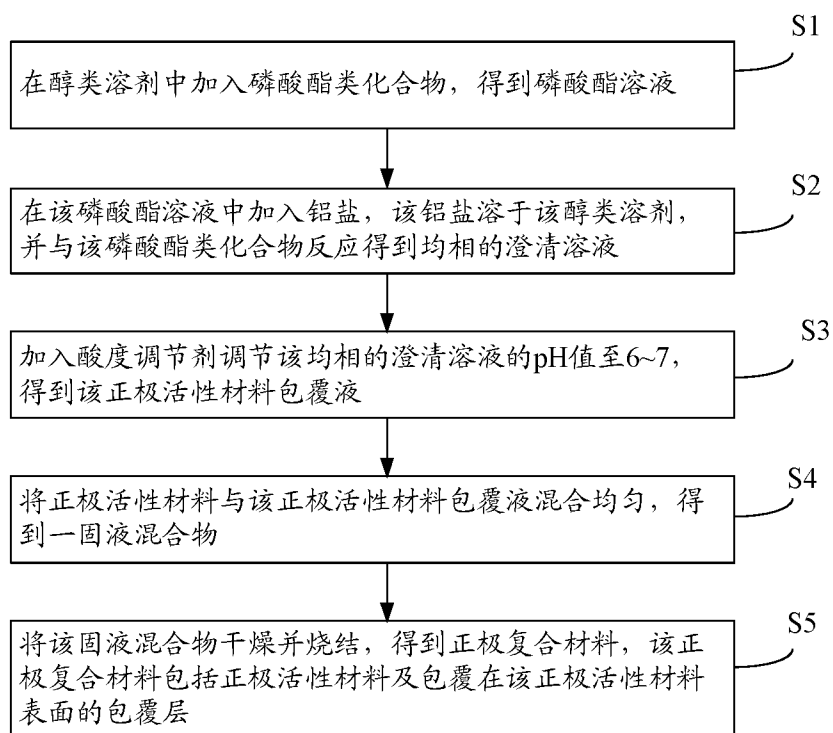


图 1

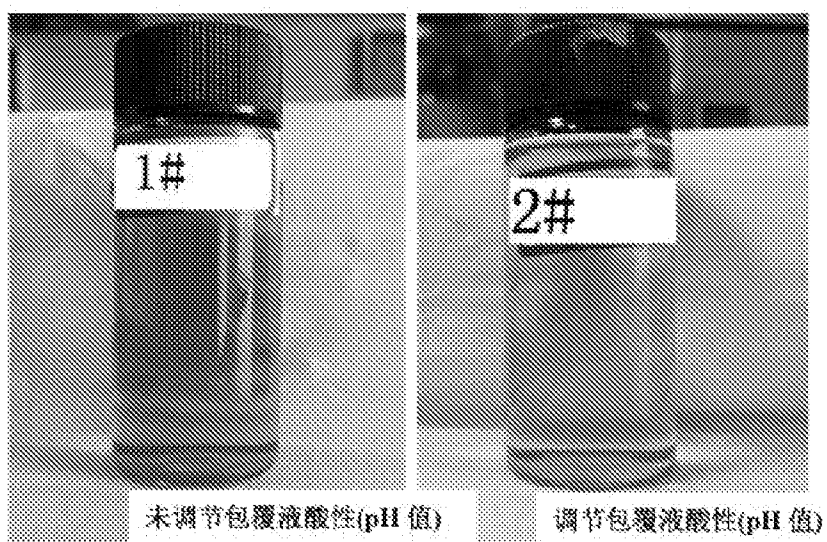


图 2

强度(a. u.)

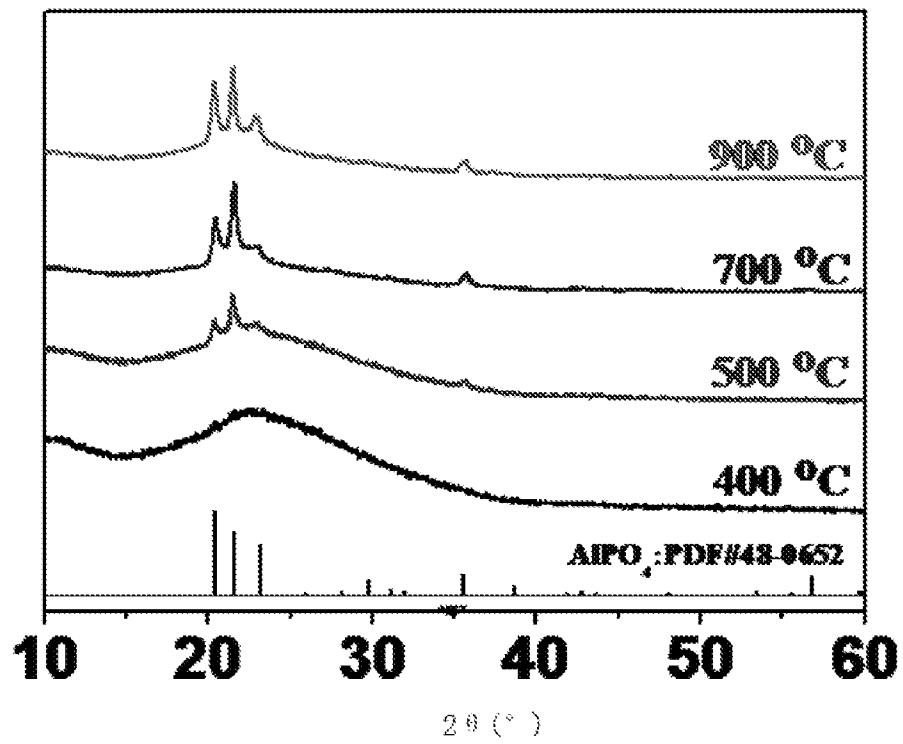


图 3

电压(V)

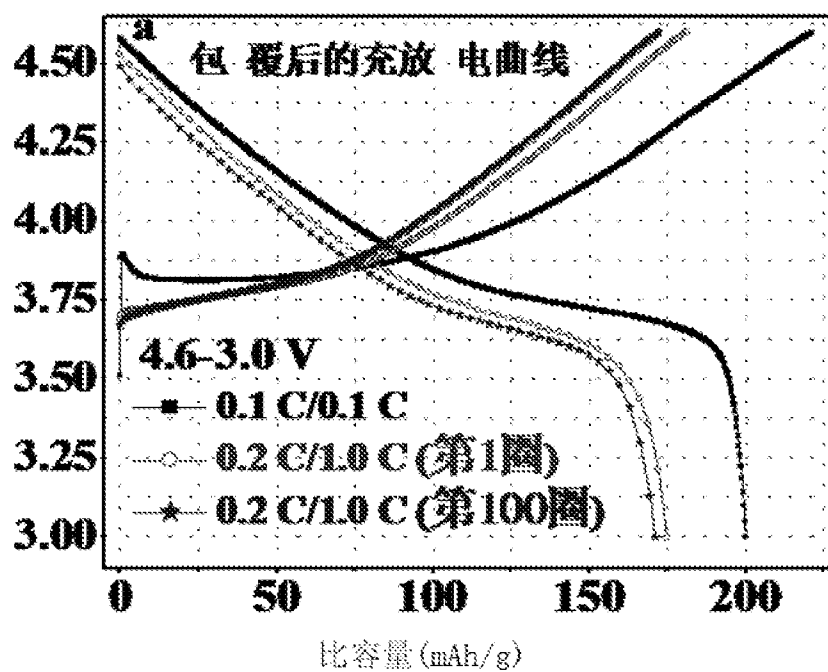


图 4

电压 (V)

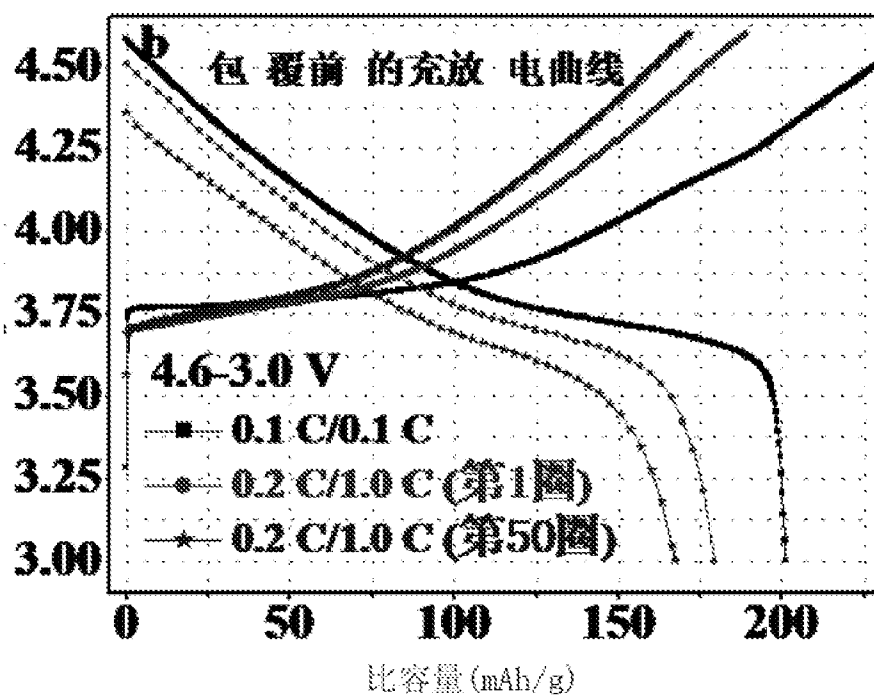


图 5

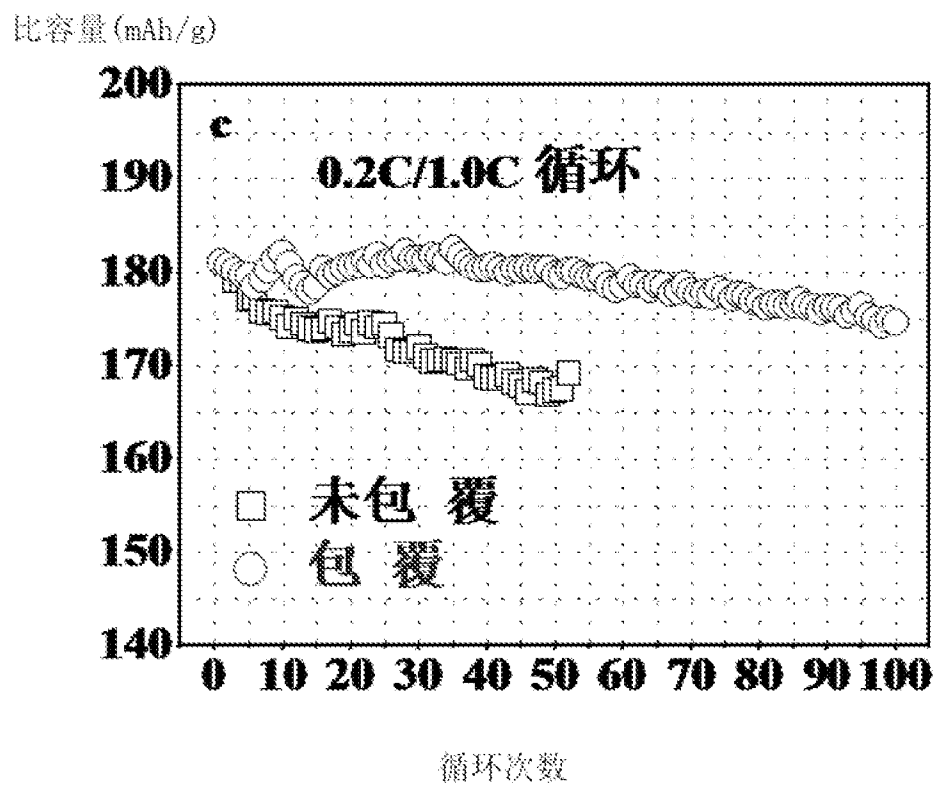


图 6

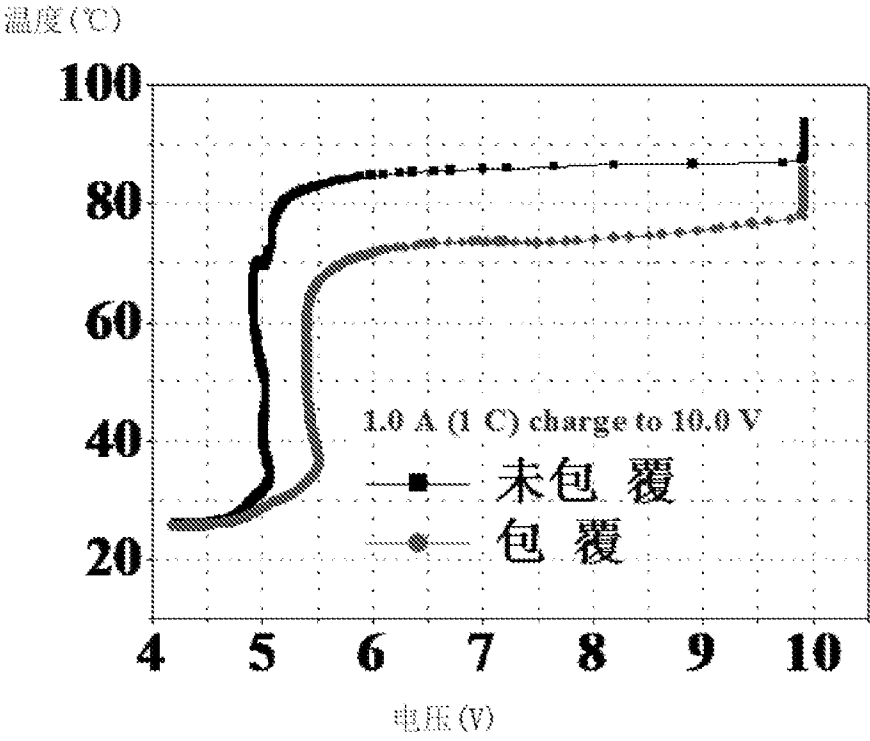


图 7

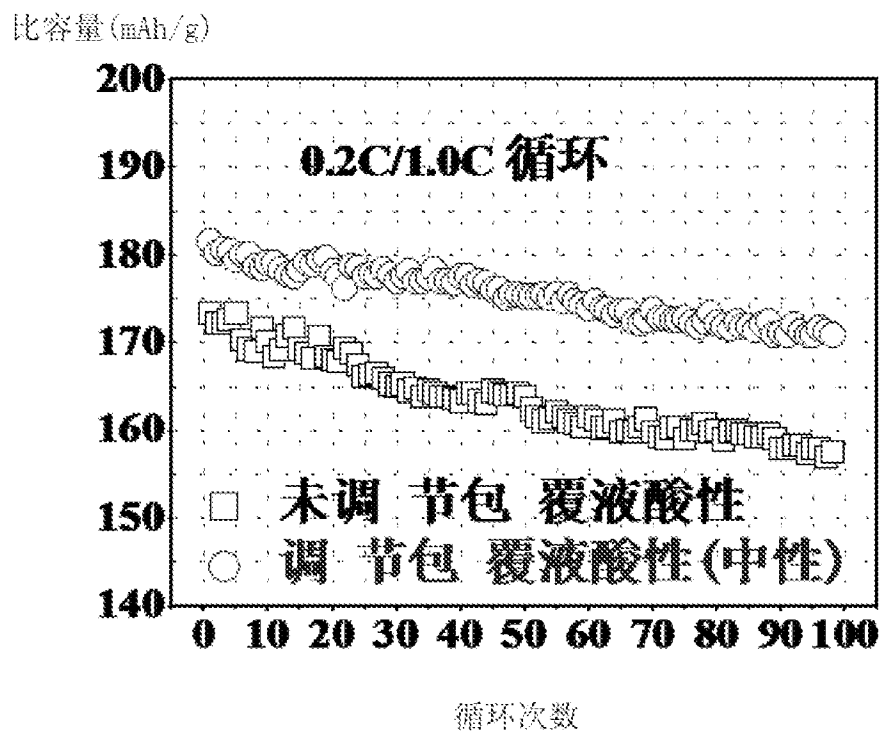


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2016/107276

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36 (2006.01) 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)

DWPI, SIPOABS, CNKI, CNABS: lithium iron phosphate, positive electrode active material, aluminium phosphate, hyaline, carbon oxygen, carboxy, phosphate, lithium, aluminium, phospholipase, transparent, clarify, alcohol, coating

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102347473 A (TSINGHUA UNIVERSITY et al.), 08 February 2012 (08.02.2012), description, paragraphs [0027]-[0032]	3-11
A	CN 103199232 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.), 10 July 2013 (10.07.2013), the whole document	1-11
A	CN 103606660 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY CHINESE ACADEMY OF SCIENCES), 26 February 2014 (26.02.2014), the whole document	1-11
A	CN 102569789 A (TSINGHUA UNIVERSITY et al.), 11 July 2012 (11.07.2012), the whole document	1-11

☐ 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 20 February 2017 (20.02.2017)	Date of mailing of the international search report 08 March 2017 (08.03.2017)
Name and mailing address of the ISA/CN: 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, Ying Telephone No.: (86-10) 62089302

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2016/107276

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102347473 A	08 February 2012	JP 5491459 B2	14 May 2014
		CN 102347473 B	26 March 2014
		JP 2012033481 A	16 February 2012
		CN 102347471 B	26 March 2014
		CN 102447105 A	09 May 2012
		CN 102447106 B	26 March 2014
		JP 2012099457 A	24 May 2012
		JP 5449265 B2	19 March 2014
		CN 102969494 B	01 July 2015
		US 2012027929 A1	02 February 2012
		CN 102347471 A	08 February 2012
		JP 2012084506 A	26 April 2012
		JP 5491461 B2	14 May 2014
		US 8568620 B2	29 October 2013
		CN 102456868 A	16 May 2012
		CN 102456868 B	26 March 2014
		TW I482740 B	01 May 2015
		JP 2012033483 A	16 February 2012
		JP 2012089472 A	10 May 2012
		TW 201235302 A	01 September 2012
		CN 102969494 A	13 March 2013
		JP 2012089473 A	10 May 2012
		JP 5373858 B2	18 December 2013
		JP 5491460 B2	14 May 2014
		CN 102447106 A	09 May 2012
		CN 102347470 B	10 August 2016
		CN 102447105 B	26 March 2014
		CN 102347470 A	08 February 2012
		JP 2012033482 A	16 February 2012
		JP 5373857 B2	18 December 2013
CN 103199232 A	10 July 2013	CN 103199232 B	13 May 2015
		US 2014252267 A1	11 September 2014
CN 103606660 A	26 February 2014	None	
CN 102569789 A	11 July 2012	US 9172082 B2	27 October 2015
		US 2012171570 A1	05 July 2012
		CN 102569789 B	08 October 2014

A. 主题的分类 H01M 4/36 (2006.01) 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)) DWPI, SIPOABS, CNKI, CNABS: 包覆, 磷酸铁锂, 正极活性材料, 铝, 磷酸铝, 磷酸酯, 澄清, 透明, 碳氧, 醇, carboxy, phosphate, lithium, alumium, phospholipase, transparent, clarify, alcohol, coating																	
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 102347473 A (清华大学等) 2012年 2月 8日 (2012 - 02 - 08) 说明书第[0027]-[0032]段</td> <td>3-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103199232 A (宁德新能源科技有限公司) 2013年 7月 10日 (2013 - 07 - 10) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103606660 A (中国科学院化学研究所) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 全文</td> <td>1-11</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102569789 A (清华大学等) 2012年 7月 11日 (2012 - 07 - 11) 全文</td> <td>1-11</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 102347473 A (清华大学等) 2012年 2月 8日 (2012 - 02 - 08) 说明书第[0027]-[0032]段	3-11	A	CN 103199232 A (宁德新能源科技有限公司) 2013年 7月 10日 (2013 - 07 - 10) 全文	1-11	A	CN 103606660 A (中国科学院化学研究所) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 全文	1-11	A	CN 102569789 A (清华大学等) 2012年 7月 11日 (2012 - 07 - 11) 全文	1-11
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	CN 102347473 A (清华大学等) 2012年 2月 8日 (2012 - 02 - 08) 说明书第[0027]-[0032]段	3-11															
A	CN 103199232 A (宁德新能源科技有限公司) 2013年 7月 10日 (2013 - 07 - 10) 全文	1-11															
A	CN 103606660 A (中国科学院化学研究所) 2014年 2月 26日 (2014 - 02 - 26) 全文	1-11															
A	CN 102569789 A (清华大学等) 2012年 7月 11日 (2012 - 07 - 11) 全文	1-11															
☐ 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 2月 20日		国际检索报告邮寄日期 2017年 3月 8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 张颖 电话号码 (86-10) 62089302															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/107276

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	102347473	A	2012年 2月 8日	JP	5491459	B2	2014年 5月 14日
				CN	102347473	B	2014年 3月 26日
				JP	2012033481	A	2012年 2月 16日
				CN	102347471	B	2014年 3月 26日
				CN	102447105	A	2012年 5月 9日
				CN	102447106	B	2014年 3月 26日
				JP	2012099457	A	2012年 5月 24日
				JP	5449265	B2	2014年 3月 19日
				CN	102969494	B	2015年 7月 1日
				US	2012027929	A1	2012年 2月 2日
				CN	102347471	A	2012年 2月 8日
				JP	2012084506	A	2012年 4月 26日
				JP	5491461	B2	2014年 5月 14日
				US	8568620	B2	2013年 10月 29日
				CN	102456868	A	2012年 5月 16日
				CN	102456868	B	2014年 3月 26日
				TW	1482740	B	2015年 5月 1日
				JP	2012033483	A	2012年 2月 16日
				JP	2012089472	A	2012年 5月 10日
				TW	201235302	A	2012年 9月 1日
				CN	102969494	A	2013年 3月 13日
				JP	2012089473	A	2012年 5月 10日
				JP	5373858	B2	2013年 12月 18日
				JP	5491460	B2	2014年 5月 14日
				CN	102447106	A	2012年 5月 9日
				CN	102347470	B	2016年 8月 10日
				CN	102447105	B	2014年 3月 26日
				CN	102347470	A	2012年 2月 8日
				JP	2012033482	A	2012年 2月 16日
				JP	5373857	B2	2013年 12月 18日
CN	103199232	A	2013年 7月 10日	CN	103199232	B	2015年 5月 13日
				US	2014252267	A1	2014年 9月 11日
CN	103606660	A	2014年 2月 26日	无			
CN	102569789	A	2012年 7月 11日	US	9172082	B2	2015年 10月 27日
				US	2012171570	A1	2012年 7月 5日
				CN	102569789	B	2014年 10月 8日