

(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 7 月 13 日 (13.07.2017)



(10) 国际公布号
WO 2017/118348 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/1391 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2016/113558
- (22) 国际申请日: 2016 年 12 月 30 日 (30.12.2016)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
201610011571.4 2016 年 1 月 8 日 (08.01.2016) 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, 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,

[见续页]

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

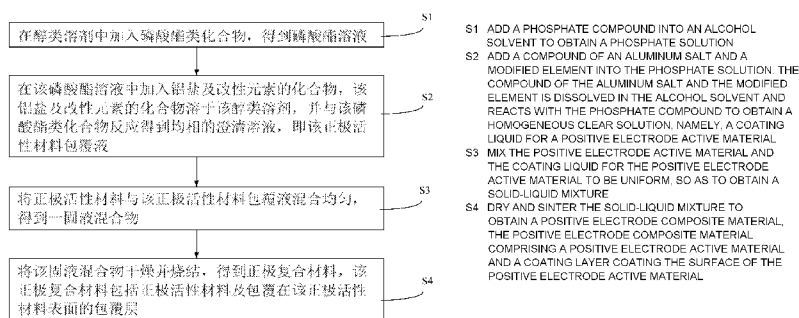


图 1

(57) Abstract: The present invention relates to a coating liquid for a positive electrode active material. The coating liquid comprises a solvent and a phosphate coating precursor capable of being dissolved in the solvent. The solvent at least comprises an alcohol solvent. Heat processing is carried out on the phosphate coating precursor to generate phosphate $\text{Al}_m\text{M}_n\text{PO}_4$, M being one or more alkaline-earth metal elements or transition metal elements whose valence states are k, $0 \leq m < 1$, $0 < n \leq 1$, and $3m + kn = 3$. The present invention also relates to a coating liquid for a positive electrode active material and a coating method for the positive electrode active material.

(57) 摘要: 本发明涉及一种正极活性材料包覆液, 包括溶剂及能够溶于该溶剂的磷酸盐包覆前驱物, 该溶剂至少包括醇类溶剂, 该磷酸盐包覆前驱物通过热处理生成一磷酸盐 $\text{Al}_m\text{M}_n\text{PO}_4$, 其中 M 为一种或多种价态为 k 的碱土金属元素或过渡族金属元素, $0 \leq m < 1$, $0 < n \leq 1$, 且 $3m + kn = 3$ 。本发明还涉及一种正极活性材料包覆液及一种正极活性材料的包覆方法。

WO 2017/118348 A1



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))。

相关申请

本发明申请要求 2016 年 1 月 8 日申请的，申请号为 201610011571.4，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，包括溶剂及能够溶于该溶剂的磷酸盐包覆前驱物，该溶剂至少包括醇类溶剂，该磷酸盐包覆前驱物通过热处理生成一磷酸盐 $\text{Al}_m\text{M}_n\text{PO}_4$ ，其中 M 为一种或多种价态为 k 的碱土金属元素或过渡族金属元素， $0 \leq m < 1$ ， $0 < n \leq 1$ ，且 $3m + kn = 3$ 。

一种正极活性材料包覆液，为一种均相的澄清溶液，包括磷酸酯类化合物、铝盐及改性

元WO 2017/118348醇类溶剂中的混合，或者包括磷酸和五氧化二磷中PCT/CN2016/113558.改性元素的化合物在醇类溶剂中的混合。

一种正极活性材料包覆液的制备方法，包括如下步骤：在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物，得到磷酸酯溶液；以及在该磷酸酯溶液中加入铝盐及改性元素的化合物，该铝盐及改性元素的化合物溶于该醇类溶剂，并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液。

一种正极活性材料的包覆方法，包括以下步骤：在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物，得到磷酸酯溶液；以及在该磷酸酯溶液中加入铝盐及改性元素的化合物，该铝盐及改性元素的化合物溶于该醇类溶剂，并与该磷酸酯类化合物反应得到正极活性材料包覆液；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。

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是本发明另一实施例提供的正极活性材料包覆液的制备方法的流程图。

图3是本发明实施例提供的400℃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。

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磷酸盐包覆前驱物。该正极活性材料包覆液为一种均相的澄清溶液，该磷酸盐包覆前驱物完全溶解

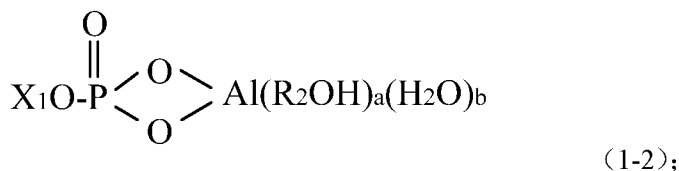
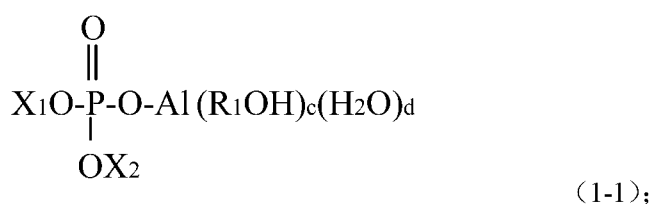
于WO 2017/118348溶剂至少包括醇类溶剂，并可以进一步包括能够与PCT/CN2016/113558其他溶剂。

该磷酸盐包覆前驱物在通过热处理生成该磷酸盐，该磷酸盐为 $Al_mM_nPO_4$ ，其中改性元素 M 为一种或多种价态为 k 的碱土金属元素或过渡族金属元素，优选为+3 价的 Cr 及 Fe，+2 价的 Sn、Ni、Co、Cu 及 Mn，及+4 价的 Zr、Ti 中的一种或多种， $0 \leq m < 1$ ， $0 < n \leq 1$ 且 $3m + kn = 3$ 。可以理解，当 M 为两种以上金属元素时，kn 是各金属元素的价态与原子数的乘积之和。该磷酸盐中 P、Al 和改性元素 M 的摩尔比优选为 $P:(Al+M)=4:3 \sim 2:3$ 。优选地，所述热处理的温度大于 $300^\circ C$ 。

在一优选的实施例中，该磷酸盐分子表达式为 $(Al_{1-x}Mg_{x/2}Ti_{x/2})PO_4$ (其中 $0 < x \leq 1$)、 $(Al_{1-y}Mg_{3y/2})PO_4$ (其中 $0 < y \leq 1$) 及 $(Al_{1-z}Ti_{3z/4})PO_4$ (其中 $0 < z \leq 1$) 中的至少一种。

该正极活性材料包覆液中的溶剂可以仅为有机溶剂，优选仅为醇类溶剂。该正极活性材料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磷酸盐包覆前驱物的合成原料引入的结晶水。

在一实施例中，该磷酸盐包覆前驱物含有式(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。c 可以为 1~5，d 可以为 0~4，且 $c+d=5$ ；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。 $-OX_1$ 及 $-OX_2$ 可以为-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-OH、甲氧基、乙氧基、丙氧基、丁氧基及异丙氧基中的至少一种。

在另一实施例中，该磷酸盐包覆前驱物含有改性元素 M 取代 Al 的式(1-1)及(1-2)中的至少一种配合物。

该磷酸盐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 0.5%~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：

S1，在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物，得到磷酸酯溶液；以及

WO 2017/118348 酯溶液中加入铝盐及改性元素的化合物，该铝盐 PCT/CN2016/113558 物溶于该醇类溶剂，并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液，即该正极活性材料包覆液。

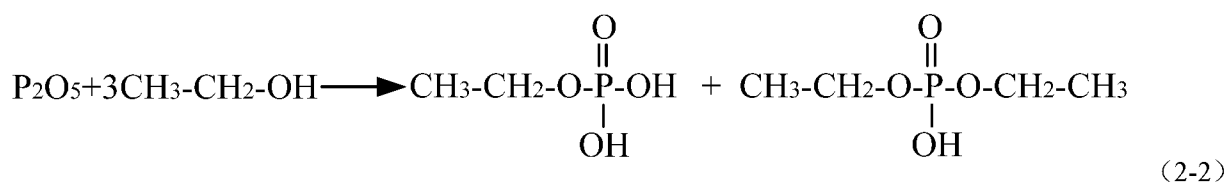
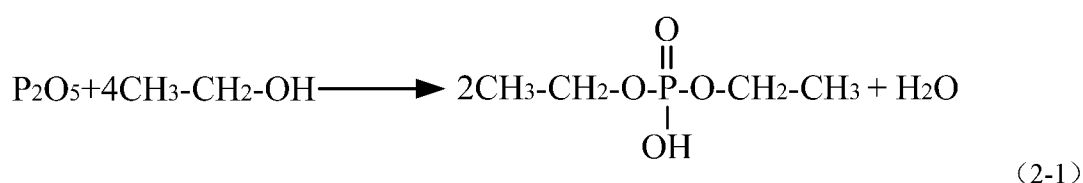
该醇类溶剂优选为甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及异丙醇中的一种或一种以上的复合溶剂。

该磷酸酯类化合物通式可以为 $A_nP(O)(OH)_m$ ，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、磷酸二异丙酯及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。

该改性元素的化合物为含有改性元素的醇溶性化合物，能够在醇类溶剂中解离出改性元素的离子，该改性元素为碱土金属或过渡族金属元素中的一种或多种，优选为+3 价的 Cr 及 Fe，+2 价的 Sn、Ni、Co、Cu 及 Mn，及+4 价的 Zr、Ti 中的一种或多种。该改性元素的醇溶性化合物优选为硝酸镁、硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴、醋酸镁、醋酸镍、醋酸钴、醋酸锰、氯化锌、硝酸铜、锆酸四丁酯及钛酸四丁酯中的一种或一种以上。该改性元素的化合物加入量与醇溶性铝盐的摩尔比优选为 10:1~1:10。该改性元素的化合物可以与该铝盐一起加入该磷酸酯溶液中。该磷酸酯类化合物所含的 P 元素与醇溶性铝盐及改性元素的化合物所含的 Al 元素和改性元素 M 的总和的摩尔比为 $P:(Al+M)=4:3\sim2:3$ 。该改性元素的化合物可以带有或不带有结晶水。

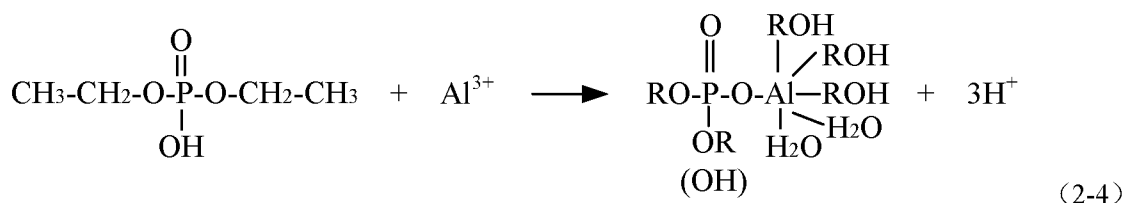
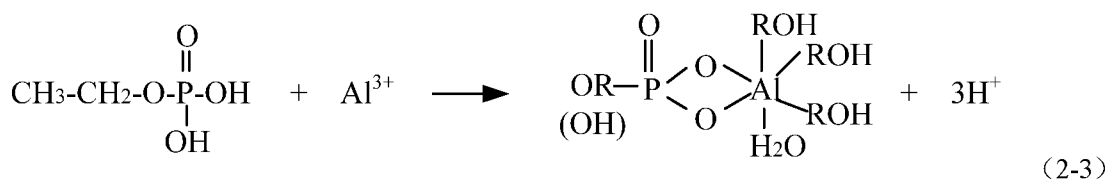
WO 2017/118348 盐在该醇类溶剂中与该磷酸酯类化合物发生反应, PCT/CN2016/113558 磷酸酯类化合物上的氢氧根反应生成 P-O-Al 结构, 另一方面与醇类溶剂分子配合, 发生离子溶剂化 (ionic solvation), 形成配合物。该改性元素的化合物优选为在该醇类溶剂中与该磷酸酯类化合物发生反应, 同样一方面生成 P-O-M 结构, 另一方面改性元素与醇类溶剂分子配合而溶剂化。该步骤 S2 的反应温度优选为 20℃~80℃, 反应时间优选为 30 分钟~10 小时。当该磷酸酯类化合物通式中 m=0, 即含有 3 个酯基取代时, 该铝盐和/或改性元素的化合物引入的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 S2 优选为:

S21, 将该铝盐及该改性元素的化合物的组合物加入到另一醇类溶剂中搅拌至溶解, 得到铝盐及改性元素化合物的混合溶液; 以及

S22, 将 S1 得到的所述磷酸酯溶液与步骤 S21 得到的所述混合溶液进一步混合, 使该铝盐及该改性元素的化合物与该磷酸酯类化合物反应, 得到均相的澄清溶液。

在一实施例中, 磷酸酯溶液与混合溶液中的铝离子反应, 发生的反应如式 (2-3) 及 (2-4) 所示。



在另一实施例中, 磷酸酯溶液与混合溶液中的改性元素 M 的离子反应, 发生的反应与式 (2-3) 及 (2-4) 相似, 并将 M 取代 Al。

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, 即铝盐和/或改性元素的化合物引入的结晶水。在该正极活性材料包覆液的制备方法中, 无论是该铝盐溶液及该改性元素化合物溶液, 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, 或者仅含有由铝盐和/或改性元素的化合物引入的结晶水。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。

请参阅图 2, 本发明另一实施例提供另一种上述正极活性材料包覆液的制备方法, 该方法包括:

S1, 在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物, 得到磷酸酯溶液; 以及

WO 2017/118348 磷酸酯溶液中加入铝盐及改性元素的化合物, 该铝盐 PCT/CN2016/113558 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, 即该正极活性材料包覆液; 以及

S20, 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。

本实施例的正极活性材料包覆液的制备方法中, 步骤 S1~S2 与上一实施例中均相同, 区别仅在进一步包括 S20, 使得到的该正极活性材料包覆液的 pH 值为 6~7。

该 S20 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。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。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。

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:

S3, 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

S4, 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, 在一实施例中, 该改性元素 M 为 Mg 和 Ti, 将该包覆液蒸干后在 400℃ 温度下烧结得到的产物进行 XRD 测试可以证明该包覆层为无定型态的 $(Al_{1-x}Mg_{x/2}Ti_{x/2})PO_4$ 。

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 S3 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 S4 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WO 2017/118348中温度优选为 30℃~100℃。所述烧结在空气中进行，PCT/CN2016/113558`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。进一步地，当在包覆层中增加改性元素时，改性元素部分取代铝元素，多种金属离子的包覆层存在协同作用，能够提高包覆后材料的电化学性能。

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、乙酸镁、钛酸四丁酯按照摩尔比 8:1:1 溶于乙醇配制成金属盐溶液；将磷酸酯溶液与该金属盐溶液混合，该磷酸酯与金属盐(M=Al+Mg+Ti)混合溶液中 P:M 的摩尔比为 1:1，在 50℃搅拌反应得到均相澄清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。

将该正极活性材料包覆液单独在 60℃烘干之后在 400℃空气中烧结，得到的产物进行 XRD 测试，结果如图 3 的 $(\text{Al}_{0.8}\text{Mg}_{0.1}\text{Ti}_{0.1})\text{PO}_4$ 所示。

实施例 2

与实施例 1 相同，区别仅在硝酸铝、乙酸镁及钛酸四丁酯的摩尔比为 6:2:2，包覆液烘干并烧结产物 XRD 测试结果如图 3 的 $(\text{Al}_{0.6}\text{Mg}_{0.2}\text{Ti}_{0.2})\text{PO}_4$ 所示。

实施例 3

与实施例 1 相同，区别仅在硝酸铝、乙酸镁及钛酸四丁酯的摩尔比为 1:1:1，包覆液烘干并烧结产物 XRD 测试结果如图 3 的 $(\text{Al}_{0.33}\text{Mg}_{0.33}\text{Ti}_{0.33})\text{PO}_4$ 所示。

实施例 4

与实施例 1 相同，区别仅在不使用硝酸铝，乙酸镁与钛酸四丁酯的摩尔比为 1:1，包覆液烘干并烧结产物 XRD 测试结果如图 3 的 $(\text{Mg}_{0.5}\text{Ti}_{0.5})\text{PO}_4$ 所示。

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。

WO 2017/118348 将实施例 1 的锂离子电池在 4.6~3.0V 电压范围采用 PCT/CN2016/113558 进行恒流充放电循环，分别为 0.1C 充电/0.1C 放电，以及 0.5C 充电/0.5C 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 100 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。

另外，以上所述仅为本发明的较佳的实施例而已，并不用以限制本发明，凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等，均应包含在本发明的保护范围之内。

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磷酸盐包覆前驱物，其特征在于，该溶剂至少包括醇类溶剂，该磷酸盐包覆前驱物通过热处理生成一磷酸盐 $\text{Al}_m\text{M}_n\text{PO}_4$ ，其中 M 为一种或多种价态为 k 的碱土金属元素或过渡族金属元素， $0 \leq m < 1$ ， $0 < n \leq 1$ ，且 $3m + kn = 3$ 。

2. 如权利要求 1 所述的正极活性材料包覆液，其特征在于，M 为 +3 价的 Cr 及 Fe，+2 价的 Sn、Ni、Co、Cu 及 Mn，及 +4 价的 Zr、Ti 中的一种或多种。

3. 如权利要求 1 所述的正极活性材料包覆液，其特征在于，该 $\text{Al}_m\text{M}_n\text{PO}_4$ 中 P、Al 和改性元素 M 的摩尔比为 $\text{P}:(\text{Al}+\text{M})=4:3 \sim 2:3$ 。

4. 如权利要求 1 所述的正极活性材料包覆液，其特征在于，该磷酸盐为 $(\text{Al}_{1-x}\text{Mg}_{x/2}\text{Ti}_{x/2})\text{PO}_4$ (其中 $0 < x \leq 1$)、 $(\text{Al}_{1-y}\text{Mg}_{3y/2})\text{PO}_4$ (其中 $0 < y \leq 1$) 及 $(\text{Al}_{1-z}\text{Ti}_{3z/4})\text{PO}_4$ (其中 $0 < z \leq 1$) 中的至少一种。

5. 如权利要求 1 所述的正极活性材料包覆液，其特征在于，该醇类溶剂选自甲醇、乙醇、丙醇、正丁醇及异丙醇中的至少一种。

6. 一种正极活性材料包覆液，其特征在于，为一种均相的澄清溶液，包括磷酸酯类化合物、铝盐及改性元素的化合物在醇类溶剂中的混合，或者包括磷酸和五氧化二磷中至少一种、铝盐及改性元素的化合物在醇类溶剂中的混合。

7. 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；以及

S2，在该磷酸酯溶液中加入铝盐及改性元素的化合物，该铝盐及改性元素的化合物溶于该醇类溶剂，并与该磷酸酯类化合物反应得到均相的澄清溶液。

8. 如权利要求 7 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。

9. 如权利要求 7 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。

10. 如权利要求 7 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；该改性元素的化合物为硝酸镁、硝酸镍、硝酸锰、硝酸钴、醋酸镁、醋酸镍、醋酸钴、醋酸锰、氯化锌、硝酸铜、钛酸四丁酯及钛酸四丁酯中的一种或一种以上。

11. 如权利要求 7 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WO 2017/118348与铝盐所含的 Al 元素和改性元素的化合物所含的PCT/CN2016/113558.和的摩尔比为 $P:(Al+M)=4:3\sim 2:3$ 。

12. 如权利要求 7 所述的正极活性材料包覆液的制备方法, 其特征在于, 该改性元素的化合物与铝盐的摩尔比为 10:1~1:10。

13. 如权利要求 7 所述的正极活性材料包覆液的制备方法, 其特征在于, 该 S2 为:

S21, 将该铝盐及该改性元素的化合物的组合物加入到另一醇类溶剂中搅拌至溶解, 得到铝盐及改性元素化合物的混合溶液; 以及

S22, 将 S1 得到的所述磷酸酯溶液与 S21 得到的所述混合溶液进一步混合, 使该铝盐及该改性元素的化合物与该磷酸酯类化合物反应, 得到均相的澄清溶液。

14. 如权利要求 7 所述的正极活性材料包覆液的制备方法, 其特征在于, 进一步包括加入酸度调节剂调节该均相的澄清溶液的 pH 值至 6~7。

15. 一种正极活性材料的包覆方法, 包括:

在醇类溶剂中加入磷酸酯类化合物, 得到磷酸酯溶液; 以及

在该磷酸酯溶液中加入铝盐及改性元素的化合物, 该铝盐及改性元素的化合物溶于该醇类溶剂, 并与该磷酸酯类化合物反应得到正极活性材料包覆液;

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

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。

1/7

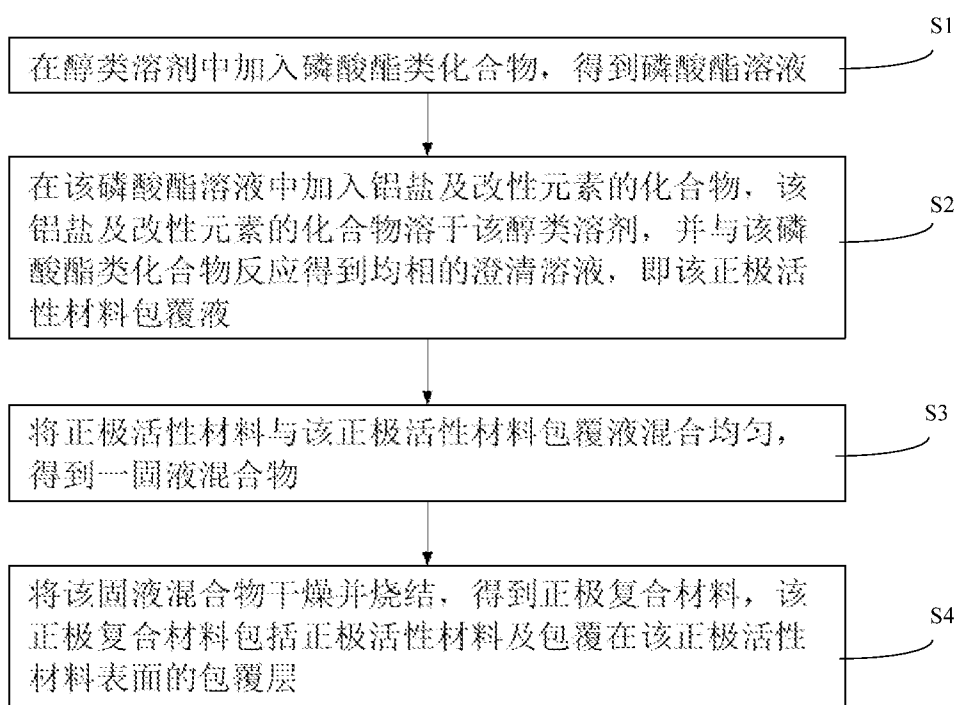


图 1

2/7

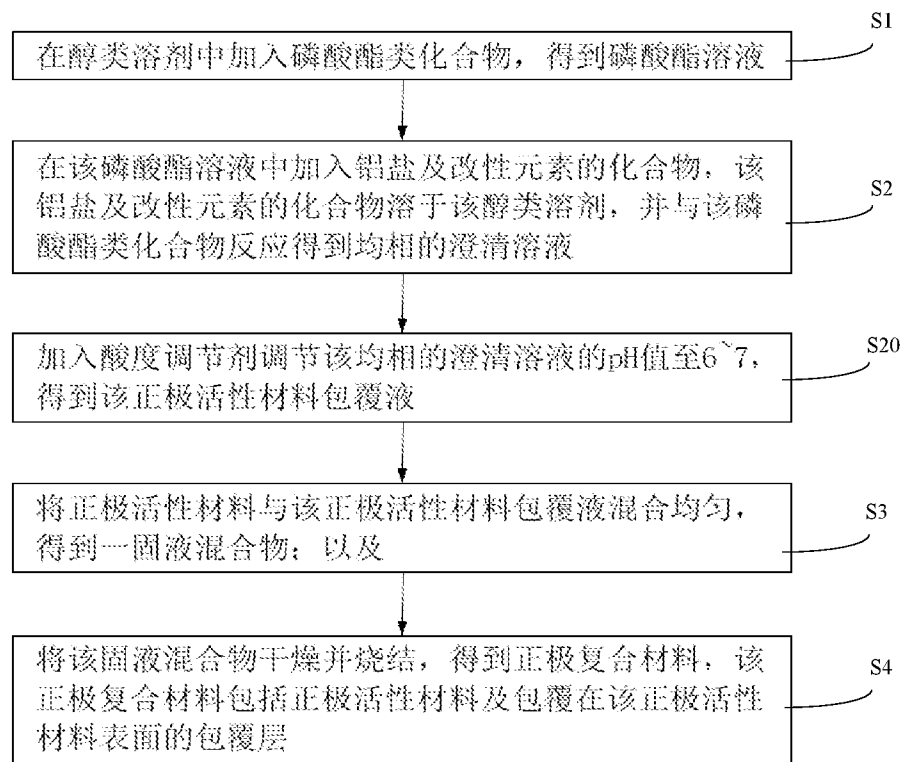


图 2

3/7

强度 (a. u.)

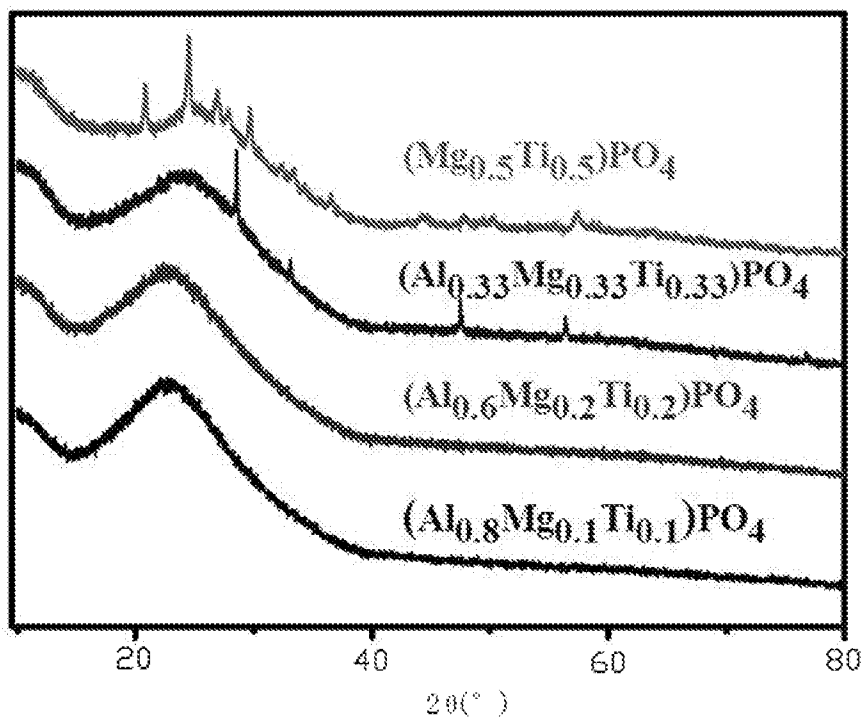


图 3

4/7

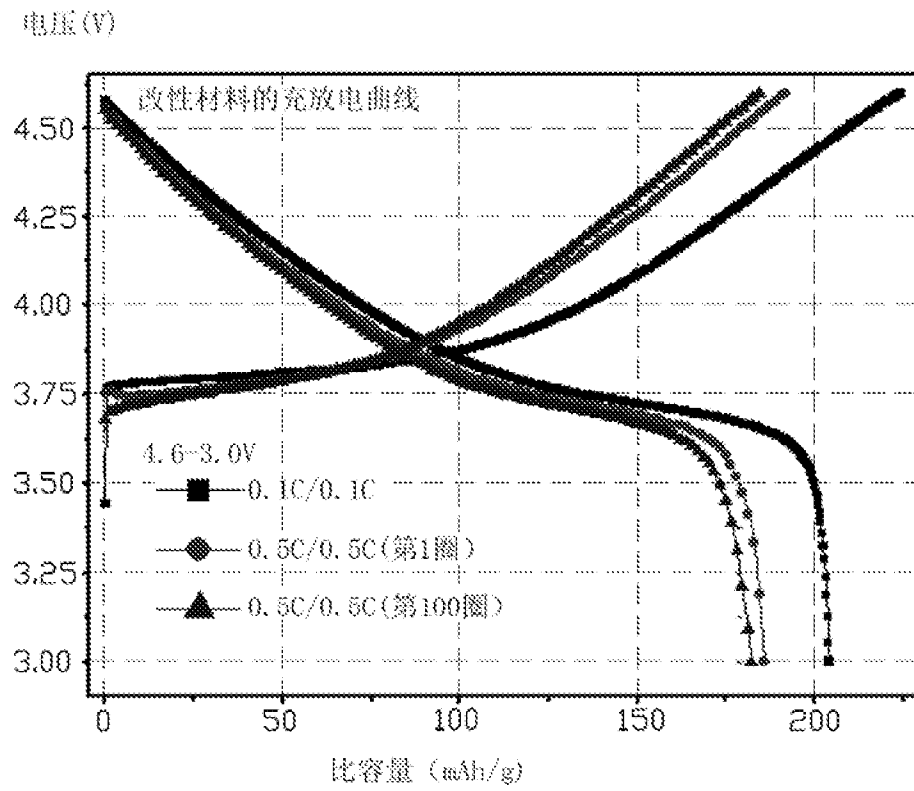


图 4

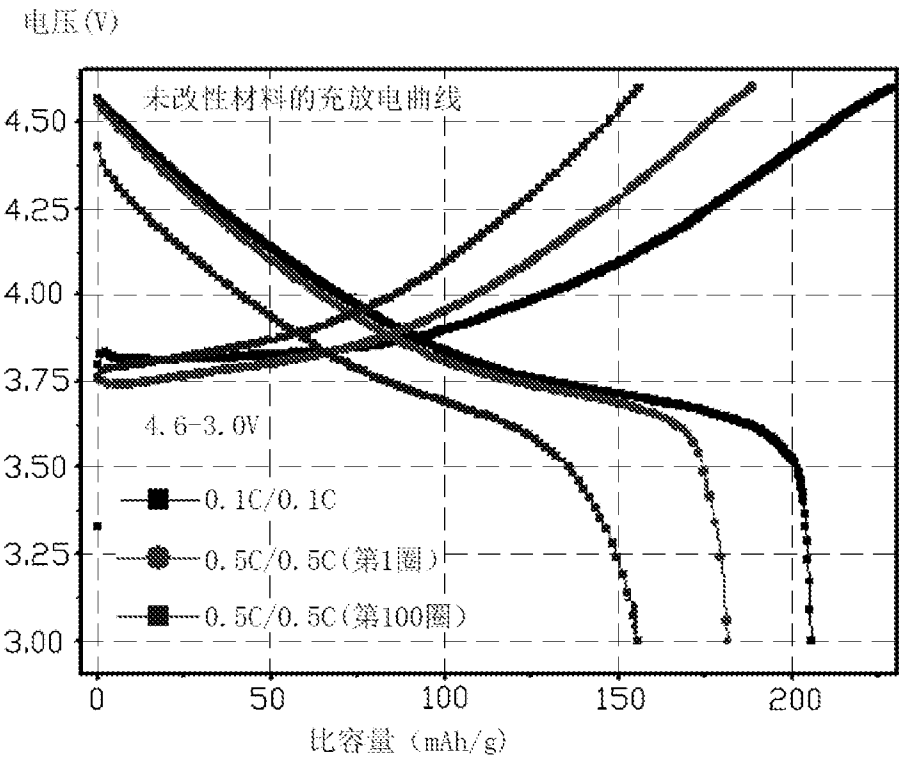


图 5

6/7

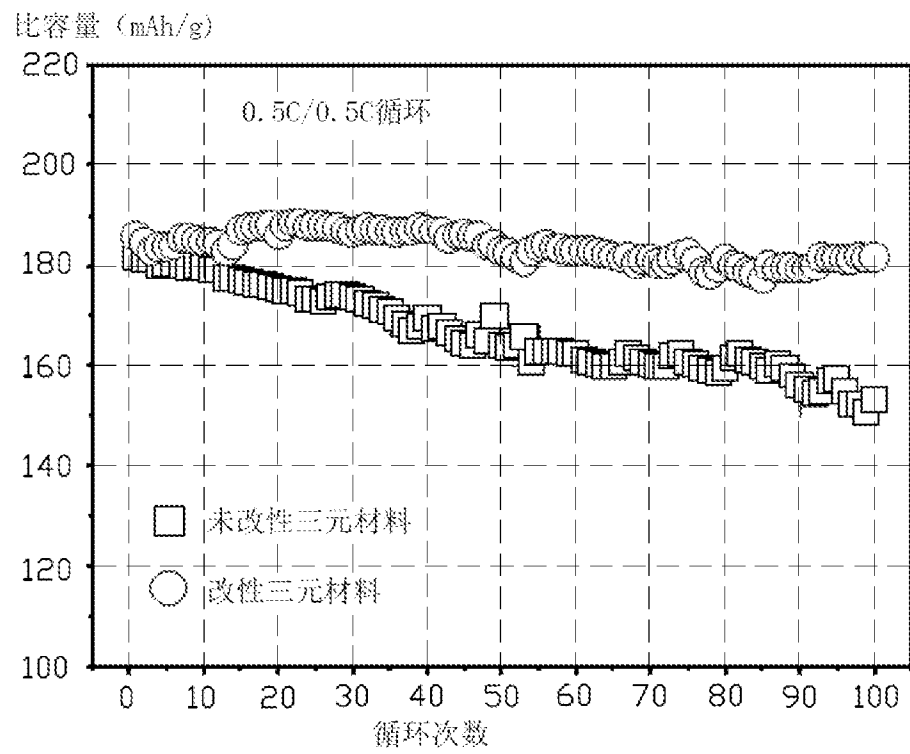


图 6

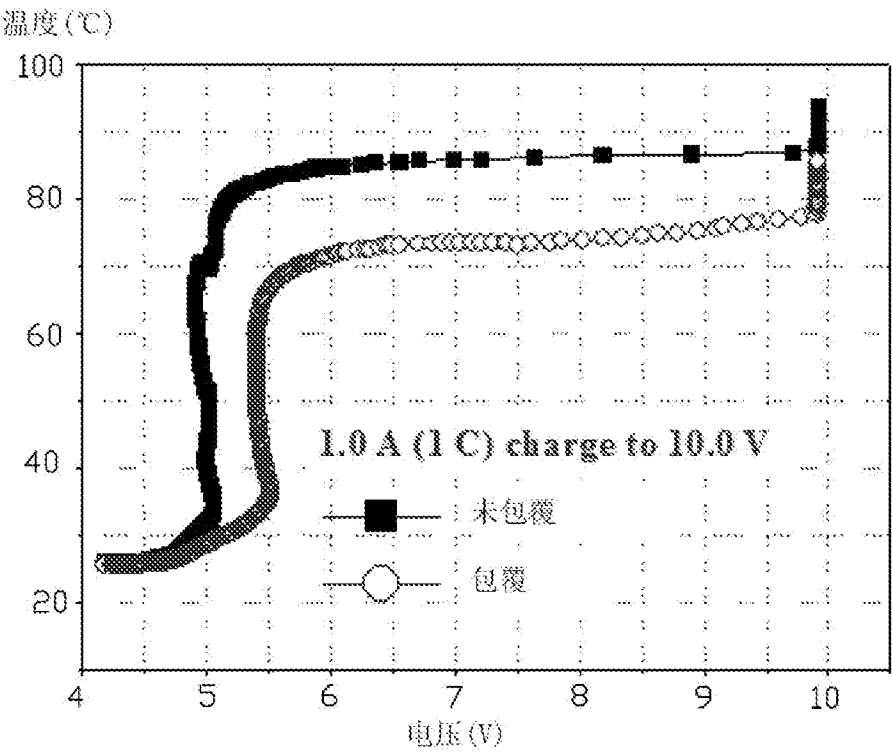


图 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2016/113558

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/1391 (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: cladding, alcohol, anode material, heat treatment, coating, phosphate, active material, heating, sintering

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	TW 201222949 A (HON HAI PRECISION INDUSTRY CO., LTD.) 01 June 2012 (01.06.2012) description, paragraphs [0006]-[0077]	1-15
Y	TW 1420730 B (HON HAI PRECISION INDUSTRY CO., LTD.) 21 December 2013 (21.12.2013) description, paragraphs [0009]-[0021]	1-15
Y	CN 102544446 A (TSINGHUA UNIVERSITY et al.) 04 July 2012 (04.07.2012) description, paragraphs [0015]-[0036]	1-15
A	JP 2007-234350 A (SANYO ELECTRIC CO., LTD.) 13 September 2007 (13.09.2007) the whole document	1-15

☐ 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 24 January 2017	Date of mailing of the international search report 23 February 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 LIU, Hongmei Telephone No. (86-10) 62411600

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2016/113558

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
TW 201222949 A	01 June 2012	None	
TW I420730 B	21 December 2013	TW 201230471 A	16 July 2012
CN 102544446 A	04 July 2012	US 8980140 B2	17 March 2015
		CN 102544446 B	30 April 2014
		US 2012168696 A1	05 July 2012
JP 2007-234350 A	13 September 2007	JP 4925690 B2	09 May 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2016/113558

A. 主题的分类 H01M 4/1391 (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: 包覆, 磷酸盐, 醇, 正极材料, 活性材料, 热处理, 烧结 coating, phosphate, active material, heating, sintering																	
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>Y</td> <td>TW 201222949 A (鸿海精密工业股份有限公司) 2012年 6月 1日 (2012 - 06 - 01) 说明书第[0006]段至[0077]段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>TW I420730 B (鸿海精密工业股份有限公司) 2013年 12月 21日 (2013 - 12 - 21) 说明书第[0009]至第[0021]段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102544446 A (清华大学等) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 说明书第[0015]至[0036]段</td> <td>1-15</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2007-234350 A (SANYO ELECTRIC CO LTD) 2007年 9月 13日 (2007 - 09 - 13) 全文</td> <td>1-15</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	Y	TW 201222949 A (鸿海精密工业股份有限公司) 2012年 6月 1日 (2012 - 06 - 01) 说明书第[0006]段至[0077]段	1-15	Y	TW I420730 B (鸿海精密工业股份有限公司) 2013年 12月 21日 (2013 - 12 - 21) 说明书第[0009]至第[0021]段	1-15	Y	CN 102544446 A (清华大学等) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 说明书第[0015]至[0036]段	1-15	A	JP 2007-234350 A (SANYO ELECTRIC CO LTD) 2007年 9月 13日 (2007 - 09 - 13) 全文	1-15
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
Y	TW 201222949 A (鸿海精密工业股份有限公司) 2012年 6月 1日 (2012 - 06 - 01) 说明书第[0006]段至[0077]段	1-15															
Y	TW I420730 B (鸿海精密工业股份有限公司) 2013年 12月 21日 (2013 - 12 - 21) 说明书第[0009]至第[0021]段	1-15															
Y	CN 102544446 A (清华大学等) 2012年 7月 4日 (2012 - 07 - 04) 说明书第[0015]至[0036]段	1-15															
A	JP 2007-234350 A (SANYO ELECTRIC CO LTD) 2007年 9月 13日 (2007 - 09 - 13) 全文	1-15															
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																	
<table border="0"> <tr> <td> * 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 </td> <td> “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 </td> </tr> </table>			* 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													
* 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 1月 24日		国际检索报告邮寄日期 2017年 2月 23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		受权官员 刘红梅 电话号码 (86-10) 62411600															

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2016/113558

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)
TW	201222949	A	2012年 6月 1日	无	
TW	I420730	B	2013年 12月 21日	TW	201230471 A 2012年 7月 16日
CN	102544446	A	2012年 7月 4日	US	8980140 B2 2015年 3月 17日
				CN	102544446 B 2014年 4月 30日
				US	2012168696 A1 2012年 7月 5日
JP	2007-234350	A	2007年 9月 13日	JP	4925690 B2 2012年 5月 9日