

# (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7月5日 (05.07.2018)



(10) 国际公布号  
WO 2018/120387 A1

(51) 国际专利分类号:  
*H01M 4/62* (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)  
*H01M 4/58* (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2017/074515

(22) 国际申请日: 2017年2月23日 (23.02.2017)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:  
201611256417.X 2016年12月30日 (30.12.2016) CN

(72) 发明人: 及

(71) 申请人: 先雪峰(XIAN, Xuefeng) [CN/CN]; 中国广东省惠州市惠阳区经济开发区碧桂园山河城起凤台2街12号, Guangdong 516200 (CN)。

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司 (RUNPING & PARTNERS); 中国北京市海淀区北四环西路9号, 银谷大厦515室, Beijing 100190 (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, 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: COMPOSITE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM-ION BATTERY, PREPARATION METHOD FOR COMPOSITE ACTIVE MATERIAL, ELECTRODE SLURRY OF LITHIUM-ION BATTERY, POSITIVE ELECTRODE OR NEGATIVE ELECTRODE, AND LITHIUM-ION BATTERY

(54) 发明名称: 锂离子电池复合活性物质及其制备方法、锂离子电池电极浆料、正极或负极以及锂离子电池

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of lithium-ion batteries, and provides a composite active material for a lithium-ion battery, a preparation method for the composite active material, an electrode slurry of a lithium-ion battery, a positive electrode or a negative electrode, and a lithium-ion battery. The composite active material for a lithium-ion battery is an additive-coated active material. The additive is  $M(\text{PO}_4)_a(\text{HPO}_4)_b \cdot c\text{H}_2\text{O}$ , wherein M is at least one element in group IIA metal elements, group IB metal elements, group IIB metal elements, group IIIB metal elements, group IVB metal elements, group VIB metal elements, group VIIB metal elements, group VIII metal elements, and group VA metal elements, a is greater than or equal to 0, b is greater than or equal to 0, a and b are not simultaneously 0, and c is greater than 0. The composite active material for a lithium-ion battery serves as a positive and negative electrode active material and is used for preparing a positive electrode and/or a negative electrode of a lithium-ion battery; the security of the prepared lithium-ion battery can be obviously improved.

(57) 摘要: 本发明涉及锂离子电池技术领域, 公开了一种锂离子电池复合活性物质及其制备方法、锂离子电池电极浆料、正极或负极以及锂离子电池。该锂离子电池复合活性物质为添加剂包覆的活性物质, 所述添加剂为  $M(\text{PO}_4)_a(\text{HPO}_4)_b \cdot c\text{H}_2\text{O}$ , 其中, M为IIA族金属元素、IB族金属元素、IIB族金属元素、IIIB族金属元素、IVB族金属元素、VIB族金属元素、VIIB族金属元素、VIII族金属元素和VA族金属元素中的至少一种元素,  $a \geq 0$ ,  $b \geq 0$ , 且a, b不同时为0,  $c > 0$ 。将该锂离子电池复合活性物质作为正负极活性物质制备锂离子电池正极和/或负极, 能够明显提高由此制备得到的锂离子电池的安全性。



WO 2018/120387 A1

## 锂离子电池复合活性物质及其制备方法、锂离子电池电极浆料、正极或负极以及锂离子电池

### 技术领域

5 本发明涉及锂离子电池技术领域，具体地，涉及一种锂离子电池复合活性物质及其制备方法、一种锂离子电池电极浆料、一种正极或负极以及一种锂离子电池。

### 背景技术

10 锂离子电池是新一代的绿色高能电池，具有电压高、能量密度大、寿命长、自放电小、无记忆效应、工作温度范围宽等众多优点，在小型移动能源领域（例如手机、数码相机等）、大型移动能源领域（例如插电式混合动力车、纯电动车等）和固定能源领域（例如储能电站、UPS等），都有着广泛的应用前景。

15 锂离子电池电压高也意味着在荷电状态下，电池的正、负极具有较大的电势差，也就意味着负极还原性更强，正极氧化性更强，热稳定性更差。特别是对于采用钴酸锂、锂镍钴铝氧、锂镍钴锰氧等高压正极材料的电池而言，在过充、针刺、挤压等滥用情况下常常会因为热失控引起起火甚至爆炸，存在着严重的安全隐患。

除此之外，与采用不可燃且具有阻燃作用的水做电解液溶剂的传统的铅酸、碱性电池相比，商用锂离子电池通常采用可燃的碳酸酯类有机溶剂做电解液溶剂，或凝胶类聚合物做电解质，在滥用条件下，会进一步扩大安全事故的后果。

20 现有的锂离子电池的安全隐患阻碍了对锂离子电池的大规模应用，因此，研发一种安全性大幅提高的锂离子电池，具有重要的现实意义。

### 发明内容

25 本发明的目的是为了克服现有技术中锂离子电池安全性低、存在严重安全隐患的缺陷，提供一种锂离子电池复合活性物质及其制备方法、一种锂离子电池电极浆料、一种正极或负极以及一种锂离子电池。

30 为了实现上述目的，第一方面，本发明提供了一种锂离子电池复合活性物质，所述锂离子电池复合活性物质为添加剂包覆的活性物质，所述添加剂为  $M(\text{PO}_4)_a(\text{HPO}_4)_b \cdot c\text{H}_2\text{O}$ ，其中，M 为 IIA 族金属元素、IB 族金属元素、IIB 族金属元素、IIIB 族金属元素、IVB 族金属元素、VIB 族金属元素、VIIB 族金属元素、VIII 族金属元素和 VA 族金属元素中的至少一种元素， $a \geq 0$ ， $b \geq 0$ ，且 a, b 不同时为 0， $c > 0$ 。

第二方面，本发明提供了一种锂离子电池复合活性物质的制备方法，该方法包括：制备元素 M 的水合磷酸盐，在分散剂存在下，将所述元素 M 的水合磷酸盐与活性物质混合，然后将所得混合物进行热处理。

35 第三方面，本发明提供了一种锂离子电池电极浆料，所述电极浆料包括锂离子电池活性物质、粘结剂、导电剂、溶剂和任选的增稠剂，其中，所述锂离子电池活性物质为本发明所述的锂离子电池复合活性物质。

第四方面，本发明提供了一种锂离子电池正极或负极，所述锂离子电池正极或负极包括集流体及位于集流体上的电极敷料，所述电极敷料含有锂离子电池活性物质、粘结剂、导电剂和任选的增稠剂，其中，所述锂离子电池活性物质为本发明所述的锂离子电池复合活性物质。

40 第五方面，本发明提供了一种锂离子电池，所述锂离子电池包括电池壳体以及位于电池壳体内部电芯组件和电解液，所述电芯组件包括正极、负极和隔膜，且所述正极为本发明所述的锂离子电池正极，和/或所述负极为本发明所述的锂离子电池负极。

45 本发明的发明人在研究中创造性发现，将本发明的锂离子电池复合活性物质（在活性物质的表面包覆本发明所述的添加剂，制备得到锂离子电池复合活性物质）作为正负极活性物质制备锂离子电池正极和/或负极，能够明显提高由此制备得到的锂离子电池的安全性，且几乎对锂离子电池的导电性能和循环性能等无不良影响。其中，本发明的添加剂中必须含有结晶水时才能提高锂离子电池

的安全性能, 推测其原因可能是, 在滥用条件下, 电池中所含添加剂通过吸热分解放出结晶水的方式吸收电池产生的热量, 避免了电池的热失控, 从而提升了电池的安全性。

本发明的其它特征和优点将在随后的具体实施方式部分予以详细说明。

## 5 具体实施方式

以下对本发明的具体实施方式进行详细说明。应当理解的是, 此处所描述的具体实施方式仅用于说明和解释本发明, 并不用于限制本发明。

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值, 这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说, 各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间, 以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围, 这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

第一方面, 本发明提供了一种锂离子电池复合活性物质, 所述锂离子电池复合活性物质为添加剂包覆的活性物质, 所述添加剂为  $M(\text{PO}_4)_a(\text{HPO}_4)_b \cdot c\text{H}_2\text{O}$ , 其中,  $M$  为 IIA 族金属元素、IB 族金属元素、IIB 族金属元素、IIIB 族金属元素、IVB 族金属元素、VIB 族金属元素、VIIB 族金属元素、VIII 族金属元素和 VA 族金属元素中的至少一种元素,  $a \geq 0$ ,  $b \geq 0$ , 且  $a$ ,  $b$  不同时为 0,  $c > 0$ 。

其中, 本领域技术人员应该理解的是,  $M(\text{PO}_4)_a(\text{HPO}_4)_b \cdot c\text{H}_2\text{O}$  中,  $a$  和  $b$  的选择符合相应物质的化学计量比原则。

本发明的锂离子电池复合活性物质中, 优选情况下, 添加剂中, 所述 IIA 族金属元素为 Mg, 所述 IB 族金属元素为 Cu, 所述 IIB 族金属元素为 Zn, 所述 IIIB 族金属元素为 Y、Sc、La、Ce、Nd、Sm、Gd 和 Er 中的至少一种, 所述 IVB 族金属元素为 Ti 和/或 Zr, 所述 VIB 族金属元素为 Cr, 所述 VIIB 族金属元素为 Mn, 所述 VIII 族金属元素为 Fe、Co 和 Ni 中的至少一种, 所述 VA 族金属元素为 Bi。

本发明的锂离子电池复合活性物质中, 本发明的发明人发现, 在锂离子电池活性物质表面包覆特定的添加剂, 能够得到安全性更好的锂离子电池活性物质, 因此, 为了进一步提高制备得到的锂离子电池的安全性, 优选情况下, 所述添加剂为水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )、八水合正磷酸亚钴(归一化通式为  $\text{Co}(\text{PO}_4)_{2/3} \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ) 和水合磷酸镁(归一化通式为  $\text{Mg}(\text{PO}_4)_{0.6}(\text{HPO}_4)_{0.1} \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ ) 中的至少一种。

本发明的锂离子电池复合活性物质中, 出于锂离子电池安全性提高和能量密度的综合考虑, 优选情况下, 以锂离子电池复合活性物质的重量为基准, 添加剂的含量为 0.05-32 重量%, 进一步优选为 3-15 重量%, 更进一步优选为 5.6-10.6 重量%。

本发明的锂离子电池复合活性物质中, 对于活性物质没有特别的限定, 可以为本领域常规使用的各种活性物质, 优选情况下, 活性物质为正极活性物质或负极活性物质, 所述正极活性物质为钴酸锂、锂镍氧、锂镍钴氧、锂镍钴铝氧、锂镍钴锰氧、锂镍锰氧、锰酸锂、钒酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁镍锂、磷酸锰铁钴锂、磷酸锰铁镍钴锂、磷酸钒锂和硅酸铁锂中的至少一种, 所述负极活性物质为石墨、钛酸锂、硅、硬碳、锡和氧化锡中的至少一种。

第二方面, 本发明提供了上述的锂离子电池复合活性物质的制备方法, 该方法包括: 制备元素  $M$  的水合磷酸盐, 在分散剂存在下, 将所述元素  $M$  的水合磷酸盐与活性物质混合, 然后将所得混合物进行热处理。

本发明的制备方法中, 元素  $M$  的选择同上述添加剂中的元素  $M$ , 可参见前述相应内容, 在此不再重复赘述。

本发明的制备方法中, 对于前述不同的元素  $M$  的水合磷酸盐的制备方法没有特别的限定, 可以为本领域常用的各种方法, 此为领域技术人员所熟知, 在此不再赘述。其中, 本领域技术人员应该理解的是, 在制备过程中, 在不大于  $150^\circ\text{C}$  的温度下进行干燥或者在不大于  $200^\circ\text{C}$  的温度下以水作为主要溶剂进行水处理, 元素  $M$  的水合磷酸盐中的结晶水不会丢失, 即元素  $M$  的水合磷酸盐中仍含结晶水; 但在不低于  $400^\circ\text{C}$  下进行热处理, 会彻底除去元素  $M$  的水合磷酸盐中的结晶水, 即得到的元素  $M$  的磷酸盐中不含结晶水。

本发明的制备方法中，本领域技术人员应该理解的是，在将元素 M 的水合磷酸盐与活性物质混合之前，先将制备得到的元素 M 的水合磷酸盐中残留的杂质除去，对于除去其中杂质的方法没有特别的限定，可以为本领域常用的各种方法，例如可以用去离子水洗涤以除去其中的杂质。

5 本发明的制备方法中，对于分散剂的种类没有特别的限定，可以为在制备元素 M 的水合磷酸盐沉淀的过程所用的溶剂，优选情况下，分散剂为异丙醇、去离子水、乙醇、丁醇和丙酮中的至少一种，进一步优选为异丙醇或去离子水。

本发明的制备方法中，优选情况下，将元素 M 的水合磷酸盐与活性物质混合的方式为强力搅拌，搅拌的条件优选包括：转速为 100-400rpm，时间为 1-10h。

10 本发明的制备方法中，对于热处理的方式没有特别的限定，可以为本领域常用的各种方式，优选情况下，热处理的方式为喷雾干燥、微波干燥、流化床干燥或烘箱干燥，为了提高效率，进一步优选为喷雾干燥。热处理的条件可以包括：温度为 65-200℃，时间为 1s-12h。其中，喷雾干燥的条件包括：温度为 65-200℃，时间为 1-100s，优选为 1-10s。对于具体的温度和时间，可以根据不同的干燥方式进行选择，此为本领域技术人员所熟知，在此不再赘述。

15 本发明的制备方法中，本领域技术人员应该理解的是，将元素 M 的水合磷酸盐与活性物质混合所得的混合物在不大于 150℃ 的温度下进行干燥，元素 M 的水合磷酸盐和由其制备的锂离子电池复合活性物质中的结晶水不会丢失，即元素 M 的水合磷酸盐和由其制备的锂离子电池复合活性物质中仍均含结晶水；但在不低于 400℃ 下进行热处理，会彻底除去元素 M 的水合磷酸盐和由其制备的锂离子电池复合活性物质中的结晶水，即得到的元素 M 的磷酸盐和由其制备的锂离子电池复合活性物质中均不含结晶水。

20 根据本发明前述的制备方法，可以制备得到表面包覆有前述添加剂的活性物质，即得到锂离子电池复合活性物质，通过控制元素 M 的水合磷酸盐沉淀与活性物质的用量，可以制备得到特定添加剂含量的锂离子电池复合活性物质，优选情况下，控制元素 M 的水合磷酸盐沉淀与活性物质的用量，使得以锂离子电池复合活性物质的重量为基准，添加剂的含量为 0.05-32 重量%，进一步优选为 3-15 重量%，更进一步优选为 5.6-10.6 重量%。

25 第三方面，本发明提供了一种锂离子电池电极浆料，所述电极浆料包括锂离子电池活性物质、粘结剂、导电剂、溶剂和任选的增稠剂，其中，所述锂离子电池活性物质为本发明所述的锂离子电池复合活性物质。

30 其中，本领域技术人员应该理解的是，本发明所述的锂离子电池电极浆料可以为锂离子电池正极浆料，也可以为锂离子电池负极浆料。在锂离子电池正极浆料或锂离子电池负极浆料中，对于活性物质、粘结剂、导电剂、溶剂和增稠剂的种类选择和用量没有特别的限定，可以分别为本领域相应组分的常规的种类选择和用量，出于电池能量密度和电池综合性能的考虑，优选情况下，以所述锂离子电池复合活性物质的重量为基准，粘结剂以干基计的含量为 0.5-5 重量%，导电剂的含量为 0.5-5 重量%，溶剂的含量为 55-200 重量%，增稠剂的含量为 0-2.5 重量%。其中，增稠剂一般在锂离子电池正极浆料中不使用，而在锂离子电池负极浆料中使用，以所述锂离子电池复合活性物质的重量为基准，含量为 0.5-2.5 重量%。

35 其中，锂离子电池正极浆料中，对于锂离子电池复合活性物质中的正极活性物质没有特别的限定，可以为如前文所述的各种正极活性物质，在此不再重复赘述。

其中，锂离子电池负极浆料中，对于锂离子电池复合活性物质中的负极活性物质没有特别的限定，可以为如前文所述的各种负极活性物质，在此不再重复赘述。

40 锂离子电池正极浆料和锂离子电池负极浆料中，对于粘结剂没有特别的限定，可以为本领域常规使用的各种粘结剂，优选情况下，粘结剂为聚丙烯酰胺、聚偏二氟乙烯、聚四氟乙烯、丁苯橡胶、纤维素基聚合物、聚乙烯醇、聚烯烃、氟化橡胶和聚胺酯中的至少一种，纤维素基聚合物可以选自甲基纤维素、乙基纤维素、羟丙基甲基纤维素和羟丙基乙基纤维素中的一种或几种。前述粘结剂为聚合物时，各聚合物的数均分子量一般为 30-150 万。

45 锂离子电池正极浆料和锂离子电池负极浆料中，对于导电剂没有特别的限定，可以为本领域常规使用的各种导电剂，优选情况下，导电剂为科琴黑、乙炔黑、石墨烯、碳纳米管、碳纤维 (VGCF)、

微晶石墨和导电碳黑（Super-P）中的至少一种。

其中，对于溶剂没有特别的限定，可以为本领域常规使用的各种溶剂，优选情况下，溶剂为 N-甲基吡咯烷酮（NMP）、去离子水、四氢呋喃、二甲基亚砷、乙醇和异丙醇中的至少一种。其中，进一步优选地，在锂离子电池正极浆料中，溶剂为 N-甲基吡咯烷酮；在锂离子电池负极浆料中，溶剂为去离子水和/或 N-甲基吡咯烷酮。

其中，增稠剂多应用于锂离子电池负极浆料中，在锂离子电池正极浆料中是否添加增稠剂可以根据实际应用情况进行选择，具体选择为本领域技术人员所熟知，优选情况下，增稠剂为羧甲基纤维素钠（CMC）、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙二醇和聚乙烯醇中的至少一种。

其中，对于本发明的锂离子电池电极浆料的制备方法没有特别的限定，可以为本领域常用的各种方法，只要能够将含有前述组分的浆料混合均匀即可，例如，含有锂离子电池复合活性物质、粘结剂、导电剂、溶剂和任选的增稠剂的浆料可以通过先将粘结剂和溶剂混合，得到混合液，然后将锂离子电池复合活性物质、导电剂和任选的增稠剂与混合液进行混合，或者可以通过将增稠剂或粘结剂和溶剂混合，得到混合液，然后将锂离子电池复合活性物质、导电剂和粘结剂或增稠剂与混合液进行混合。

第四方面，本发明提供了一种锂离子电池正极或负极，所述锂离子电池正极或负极包括集流体及位于集流体上的电极敷料，所述电极敷料含有锂离子电池活性物质、粘结剂、导电剂和任选的增稠剂，其中，所述锂离子电池活性物质为本发明所述的锂离子电池复合活性物质。

本发明的锂离子电池正极或负极中，对于活性物质、粘结剂、导电剂、增稠剂的具体选择，可以参见前文相应描述，在此不再重复赘述。

本发明的锂离子电池正极或负极中，为了进一步提高制备得到的锂离子电池的安全性同时兼顾电池能量密度和电池综合性能，以电极敷料的干重为基准，添加剂的含量为 0.05-22 重量%，进一步优选为 3-15 重量%，更优选为 5.5-10.5 重量%。本领域技术人员应该理解的是，电极敷料的干重是指涂覆在集流体上的所有浆料烘干后得到的物质的重量。

其中，对于制备锂离子电池正极或负极的方法没有特别的限定，可以为本领域常用的各种方法，例如可以包括：将本发明所述的锂离子电池电极浆料涂覆在集流体上，烘干。

其中，锂离子电池正极中，对于集流体没有特别的限定，可以为本领域常用的各种正极集流体，例如正极集流体可以为铝箔。

其中，锂离子电池负极中，对于集流体没有特别的限定，可以为本领域常用的各种负极集流体，例如负极集流体可以为铜箔。

其中，对于涂覆的方法没有特别的限定，可以为本领域常用的各种方法，此为本领域技术人员所熟知，在此不再赘述。

其中，对于烘干的方法没有特别的限定，可以为本领域常用的各种方法，优选情况下，烘干的条件包括：温度为 80-180℃。

第五方面，本发明提供了一种锂离子电池，所述锂离子电池包括电池壳体以及位于电池壳体内部的电芯组件和电解液，所述电芯组件包括正极、负极和隔膜，且所述正极为本发明所述的锂离子电池正极，和/或所述负极为本发明所述的锂离子电池负极。

本发明的锂离子电池中，本领域技术人员应该理解的是，正极和负极中的至少一个电极为由本发明所述的锂离子电池复合活性物质制备得到的正极或负极，即，正极为本发明所述的锂离子电池正极，或者负极为本发明所述的锂离子电池负极，或者，正极和负极同时分别为本发明所述的锂离子电池正极和负极。

本发明的锂离子电池中，形成锂离子电池的隔膜和电解液可以为本领域常规使用的隔膜和非水电解液。

其中，隔膜设置于正极和负极之间，它具有电绝缘性能和液体保持性能，并使电芯组件和非水电解液一起容纳在电池壳中。隔膜可以为本领域常用的各种隔膜，如高分子聚合物微孔薄膜，包括聚丙烯微孔薄膜和聚丙烯与聚乙烯的多层复合微孔薄膜。隔膜的位置、性质和种类为本领域技术人员所熟知，在此不再赘述。

其中，非水电解液为电解质锂盐和非水溶剂的混合溶液，对它没有特别限定，可以使用本领域常规的非水电解液。比如电解质锂盐选自六氟磷酸锂（ $\text{LiPF}_6$ ）、高氯酸锂、四氟硼酸锂、六氟砷酸锂、卤化锂、氯铝酸锂及氟烷基磺酸锂中的一种或几种。非水溶剂选用链状酸酯和环状酸酯混合溶液，其中链状酸酯可以为碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸甲丙酯（MPC）、碳酸二丙酯（DPC）以及其它含氟、含硫或含不饱和键的链状有机酯类中的至少一种，环状酸酯可以为碳酸乙烯酯（EC）、碳酸丙烯酯（PC）、碳酸亚乙烯酯（VC）、 $\gamma$ -丁内酯（ $\gamma$ -BL）、磺内酯以及其它含氟、含硫或含不饱和键的环状有机酯类中的至少一种。电解液的注入量一般为 5-8 克/安时，电解液的浓度一般为 0.8-1.2 摩尔/升。

本发明的锂离子电池中，对于电池壳体没有特别的限定，可以为本领域常用的各种电池壳体，此为本领域技术人员所熟知，在此不再赘述。

本发明的锂离子电池中，制备电池的方法为本领域的常用方法，一般来说，将正极和负极与隔膜构成一个电芯组件，将得到的电芯组件和非水电解液密封在电池壳中，即可得到锂离子电池。具体方法为本领域技术人员所熟知，在此不再赘述。

## 实施例

以下将通过实施例对本发明进行详细描述，但并不因此限制本发明，如无特别说明，所用的材料均可通过商购获得，所用的方法均为本领域的常规方法。

锂镍钴锰氧  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  购自上海杉杉科技有限公司。

钴酸锂  $\text{LiCoO}_2$  购自天津巴莫科技股份有限公司。

锂镍钴铝氧  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  购自日本户田工业株式会社。

Pvdf 粘结剂 HSV900 购自法国阿科玛公司。

PTFE 乳液粘结剂 D210 固含量为 60%，购自日本大金工业株式会社。

导电剂 Super-P 购自瑞士特密高公司。

天然石墨购自深圳贝特瑞新能源材料股份有限公司。

增稠剂 CMC 购自日本第一工业制药株式会社。

丁苯橡胶乳胶粘结剂固含量为 50%，购自日本瑞翁株式会社。

## 实施例 1

### a. 表面包覆水合正磷酸铬添加剂的复合活性物质的制备

将 4000g 九水硝酸铬用 20000g 去离子水溶解，制得硝酸铬溶液，将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解，得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下，将上述两种溶液混合，并用质量分数为 85% 的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5，控制混合时间为 2 小时，得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜，在搅拌的条件下， $180^\circ\text{C}$  热处理 10 小时，得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根，真空抽滤后得到均匀的滤饼 L1，取 100g L1，用无水乙醇置换其中的水，然后在空气气氛下， $100^\circ\text{C}$  热处理 5 小时，得到干燥的固体，测得其重量为 28.42g，由此推算滤饼 L1 固含量为 28.42%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 323g 滤饼 L1 中，加入 1500g 去离子水，290rpm 下强力搅拌 5 小时， $110^\circ\text{C}$  下喷雾干燥，得到水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质（以复合活性物质的重量为基准，添加剂的含量为 8.4 重量%）。

### b. 单体电池的制作

#### (1) 电池正极极片制备

将 23375g 上述制备得到的正极复合活性物质、750g 粘结剂 HSV900、875g 导电剂 Super-P 混合，具体方法为：先以 25000g NMP 为溶剂，将粘结剂 HSV900 溶解，并在搅拌下分别将正极复合活性物质、导电剂 Super-P 与上述粘结剂的溶液混合，之后搅拌形成均匀的正极浆料；

将该正极浆料均匀涂覆在厚度为  $25\mu\text{m}$  的铝箔上，涂覆宽度为 160mm，敷料双面密度为  $340.7\text{g}/\text{m}^2$ （敷料双面密度以烘干后的重量计，下同，且以电极敷料的干重为基准，添加剂的含量

为 7.9 重量%), 然后在 110°C 下烘干, 得到正极极片。

### (2) 电池负极极片制备

5 将 12480g 天然石墨负极材料、130g 增稠剂 CMC、130g 导电剂 Super-P 和 520g 丁苯橡胶乳胶粘结剂混合, 具体方法为: 先以 12500g 去离子水为溶剂, 将增稠剂 CMC 溶解, 并在搅拌下分别将丁苯橡胶乳胶粘结剂、导电剂 Super-P、天然石墨负极材料与上述增稠剂的溶液混合, 之后搅拌形成均匀的负极浆料;

将该负极浆料均匀涂覆在厚度为 18 $\mu$ m 的铜箔上, 涂覆宽度为 164mm, 敷料双面面密度为 161.6g/m<sup>2</sup> (以烘干后的重量计, 下同), 然后在 100°C 下烘干, 得到负极极片。

### (3) 单体电池的装配

10 将正极极片裁剪成 120mm×160mm 的尺寸作为正极, 将负极极片裁剪成 125mm×164mm 的尺寸作为负极, 以聚丙烯膜为隔膜, 组装成电芯组件, 放入软包铝塑膜电池壳体中, 并将正负极极耳分别与铝塑膜焊接在一起, 过程中保证极耳与电池壳体的绝缘, 经过核算, 锂镍钴锰氧活性成分的重量约为 191g, 负极活性物质天然石墨的重量约为 104g, 电池的标称容量为 30Ah。随后将 LiPF<sub>6</sub> 按 1 摩尔/升的浓度溶解在 EC/DMC = 1: 1 (体积比) 的混合溶剂中形成非水电解液, 在氮气气氛保护下  
15 将 160g 此电解液注入上述电池半成品中, 并将电池封口。将该电池在 45°C 的条件下陈化 48 小时, 之后以 0.6A 的电流充电至 4.00V, 再在 45°C 的条件下二次陈化 48 小时, 最后在氮气气氛保护下将电池中产生的气体抽出并将电池二次封口, 得到锂离子电池 A1。

### 实施例 2

20 按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A2, 不同的是, 用八水合磷酸亚钴(归一化通式为 Co(PO<sub>4</sub>)<sub>2/3</sub> · 8/3H<sub>2</sub>O)添加剂包覆 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 的正极复合活性物质代替用水合正磷酸铬(CrPO<sub>4</sub> · 7/2H<sub>2</sub>O) 包覆 LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 的正极复合活性物质, 其中, 八水合磷酸亚钴(归一化通式为 Co(PO<sub>4</sub>)<sub>2/3</sub> · 8/3H<sub>2</sub>O)添加剂包覆 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 的正极复合活性物质按如下方法制备:

25 将 2910g 六水硝酸亚钴用 15000g 去离子水溶解, 制得硝酸亚钴溶液, 将 1093g 无水磷酸三钠用 10000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌及氮气保护的条件下, 将上述两种溶液混合, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌及氮气保护的条件下, 180°C 热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L2, 取 100g L2, 用无水乙醇置换其中的水, 然后在氮气气氛下, 100°C 热处理 5 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 26.57g, 由此推算滤饼 L2 固含量为 26.57%。将作为  
30 活性成分的 1000g 化学式为 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 的锂镍钴铝氧正极材料加入 345g 滤饼 L2 中, 加入 1500g 去离子水, 氮气气氛下, 320rpm 下强力搅拌 5 小时, 120°C 下喷雾干燥, 得到八水合磷酸亚钴(归一化通式为 Co(PO<sub>4</sub>)<sub>2/3</sub> · 8/3H<sub>2</sub>O)包覆 LiNi<sub>0.8</sub>Co<sub>0.15</sub>Al<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> 的正极复合活性物质 (以复合活性物质的重量为基准, 添加剂的含量为 8.4 重量%)。

### 实施例 3

35 按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A3, 不同的是, 用水合磷酸镁(归一化通式为 Mg(PO<sub>4</sub>)<sub>0.6</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>0.1</sub> · 3/2H<sub>2</sub>O)添加剂包覆 LiCoO<sub>2</sub> 的正极复合活性物质代替用水合正磷酸铬(CrPO<sub>4</sub> · 7/2H<sub>2</sub>O) 包覆 LiNi<sub>0.5</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.3</sub>O<sub>2</sub> 的正极复合活性物质, 其中, 水合磷酸镁(归一化通式为 Mg(PO<sub>4</sub>)<sub>0.6</sub>(HPO<sub>4</sub>)<sub>0.1</sub> · 3/2H<sub>2</sub>O)添加剂包覆 LiCoO<sub>2</sub> 的正极复合活性物质按如下方法制备:

40 将 2560g 六水硝酸镁用 10000g 去离子水溶解, 制得硝酸镁溶液, 将 984g 无水磷酸三钠、358g 十二水合磷酸氢二钠用 10000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠、磷酸氢二钠混合溶液。在搅拌的条件下, 将硝酸镁溶液与磷酸三钠、磷酸氢二钠混合溶液混合, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌的条件下, 180°C 热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L3, 取 100g L3, 用无  
45 水乙醇置换其中的水, 然后在空气气氛下, 100°C 热处理 5 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 25.82g, 由此推算滤饼 L3 固含量为 25.82%。将作为活性成分的 1000g 化学式为 LiCoO<sub>2</sub> 的钴酸锂正

极材料加入 355g 滤饼 L3 中, 加入 1500g 去离子水, 350rpm 下强力搅拌 5 小时, 110°C 下喷雾干燥, 得到水合磷酸镁(归一化通式为  $Mg(PO_4)_{0.6}(HPO_4)_{0.1} \cdot 3/2H_2O$ )包覆  $LiCoO_2$  的正极复合活性物质(以复合活性物质的重量为基准, 添加剂的含量为 8.4 重量%)。

#### 5 实施例 4

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A4, 不同的是:

(1)  $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$  锂镍钴锰氧正极材料未用添加剂进行表面包覆, 电池正极极片制备采用未进行表面包覆的  $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$  锂镍钴锰氧正极材料, 且在电池正极极片制备时, 敷料双面面密度为  $312.1g/m^2$ ; (2) 电池负极极片制备时, 采用表面包覆水合正磷酸铬( $CrPO_4 \cdot 7/2H_2O$ )添加剂的天然石墨替代未进行表面包覆的天然石墨, 制备表面包覆水合正磷酸铬( $CrPO_4 \cdot 7/2H_2O$ )添加剂的天然石墨的具体方法为:

将 4000g 九水硝酸铬用 20000g 去离子水溶解, 制得硝酸铬溶液, 将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下, 将上述两种溶液混合, 并用质量分数为 85% 的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌的条件下, 180°C 热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L4, 取 100g L4, 用无水乙醇置换其中的水, 然后在空气气氛下, 100°C 热处理 5 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 28.11g, 由此推算滤饼 L4 固含量为 28.11%。将作为活性成分的 1000g 天然石墨负极材料加入 326g 滤饼 L4 中, 加入 1500g 去离子水, 290rpm 下强力搅拌 5 小时, 115°C 下喷雾干燥, 得到水合正磷酸铬( $CrPO_4 \cdot 7/2H_2O$ ) 包覆天然石墨的负极复合活性物质(以复合活性物质的重量为基准, 添加剂的含量为 8.4 重量%)。

(3) 负极敷料双面面密度调整为  $176.4g/m^2$ 。

#### 实施例 5

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A5, 不同的是, (1) 表面包覆水合正磷酸铬( $CrPO_4 \cdot 7/2H_2O$ ) 添加剂的正极复合活性物质按如下方法制备:

将 4000g 九水硝酸铬用 20000g 去离子水溶解, 制得硝酸铬溶液, 将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下, 将上述两种溶液混合, 并用质量分数为 85% 的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌的条件下, 180°C 热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L5, 取 100g L5, 用无水乙醇置换其中的水, 然后在空气气氛下, 100°C 热处理 5 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 27.85g, 由此推算滤饼 L5 固含量为 27.85%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 221g 滤饼 L5 中, 加入 1500g 去离子水, 290rpm 下强力搅拌 5 小时, 105°C 下喷雾干燥, 得到水合正磷酸铬( $CrPO_4 \cdot 7/2H_2O$ ) 包覆  $LiNi_{0.5}Co_{0.2}Mn_{0.3}O_2$  的正极复合活性物质(以复合活性物质的重量为基准, 添加剂的含量为 5.8 重量%)。

(2) 电池正极极片制备时, 正极敷料双面面密度调整为  $331.3g/m^2$  (电池中正极锂镍钴锰氧活性成分的重量与实施例 1 相同)。

#### 实施例 6

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A6, 不同的是, (1) 表面包覆水合正磷酸铬( $CrPO_4 \cdot 7/2H_2O$ ) 添加剂的正极复合活性物质按如下方法制备:

将 4000g 九水硝酸铬用 20000g 去离子水溶解, 制得硝酸铬溶液, 将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下, 将上述两种溶液混合, 并用质量分数为 85% 的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌的条件下, 180°C 热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L6, 取 100g L6, 用无水乙醇置换其中的水, 然



后在空气气氛下, 100℃热处理 5 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 27.38g, 由此推算滤饼 L6 固含量为 27.38%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 428g 滤饼 L6 中, 加入 1500g 去离子水, 290rpm 下强力搅拌 5 小时, 120℃下喷雾干燥, 得到水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质(以复合活性物质的重量为基准, 添加剂的含量为 10.5 重量%)。

(2) 电池正极极片制备时, 正极敷料双面面密度调整为  $348.7\text{g}/\text{m}^2$  (电池中正极锂镍钴锰氧活性成分的重量与实施例 1 相同)。

#### 实施例 7

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A7, 不同的是, (1) 表面包覆水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ ) 添加剂的正极复合活性物质按如下方法制备:

将 4000g 九水硝酸铬用 20000g 去离子水溶解, 制得硝酸铬溶液, 将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下, 将上述两种溶液混合, 并用质量分数为 85% 的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌的条件下, 180℃热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L7, 取 100g L7, 用无水乙醇置换其中的水, 然后在空气气氛下, 100℃热处理 5 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 29.14g, 由此推算滤饼 L7 固含量为 29.14%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 121g 滤饼 L7 中, 加入 1500g 去离子水, 290rpm 下强力搅拌 5 小时, 115℃下喷雾干燥, 得到水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质(以复合活性物质的重量为基准, 添加剂的含量为 3.4 重量%)。

(2) 电池正极极片制备时, 正极敷料双面面密度调整为  $323.1\text{g}/\text{m}^2$  (电池中正极锂镍钴锰氧活性成分的重量与实施例 1 相同)。

#### 实施例 8

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A8, 不同的是, (1) 表面包覆水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ ) 添加剂的正极复合活性物质按如下方法制备:

将 4000g 九水硝酸铬用 20000g 去离子水溶解, 制得硝酸铬溶液, 将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下, 将上述两种溶液混合, 并用质量分数为 85% 的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌的条件下, 180℃热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L8, 取 100g L8, 用无水乙醇置换其中的水, 然后在空气气氛下, 100℃热处理 5 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 29.14g, 由此推算滤饼 L8 固含量为 29.14%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 31g 滤饼 L8 中, 加入 1500g 去离子水, 290rpm 下强力搅拌 5 小时, 110℃下喷雾干燥, 得到水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质(以复合活性物质的重量为基准, 添加剂的含量为 0.9 重量%)。

(2) 电池正极极片制备时, 正极敷料双面面密度调整为  $314.9\text{g}/\text{m}^2$  (电池中正极锂镍钴锰氧活性成分的重量与实施例 1 相同)。

#### 实施例 9

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A9, 不同的是, (1) 表面包覆水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ ) 添加剂的正极复合活性物质按如下方法制备:

将 4000g 九水硝酸铬用 20000g 去离子水溶解, 制得硝酸铬溶液, 将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下, 将上述两种溶液混合, 并用质量分数为 85% 的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水

热反应釜，在搅拌的条件下，180℃热处理 10 小时，得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根，真空抽滤后得到均匀的滤饼 L9，取 100g L9，用无水乙醇置换其中的水，然后在空气气氛下，100℃热处理 5 小时，得到干燥的固体，测得其重量为 28.60g，由此推算滤饼 L9 固含量为 28.60%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 603g 滤饼 L9 中，加入 1500g 去离子水，290rpm 下强力搅拌 5 小时，110℃下喷雾干燥，得到水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质（以复合活性物质的重量为基准，添加剂的含量为 14.7 重量%）。

(2) 电池正极极片制备时，正极敷料双面面密度调整为  $365.9\text{g}/\text{m}^2$ （电池中正极锂镍钴锰氧活性成分的重量与实施例 1 相同）。

#### 实施例 10

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A10，不同的是，用二水合磷酸一氢钛 ( $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质，其中，二水合磷酸一氢钛 ( $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备：

在 0℃水浴、且 300rpm 强力搅拌的条件下，将 1900g 四氯化钛液体缓慢加入 2306g 质量分数为 85%的浓磷酸中，控制加四氯化钛时间为 2 小时，反应结束后得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜，在搅拌的条件下，180℃热处理 10 小时，得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的氯离子，真空抽滤后得到均匀的滤饼 L10，取 100g L10，用无水乙醇置换其中的水，然后在空气气氛下，100℃热处理 5 小时，得到干燥的固体，测得其重量为 25.18g，由此推算滤饼 L10 固含量为 25.18%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 364g 滤饼 L10 中，加入 1500g 去离子水，370rpm 下强力搅拌 5 小时，110℃下喷雾干燥，得到二水合磷酸一氢钛 ( $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质（以复合活性物质的重量为基准，添加剂的含量为 8.4 重量%）。

#### 实施例 11

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A11，不同的是，用一水合磷酸一氢锆 ( $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质，其中，一水合磷酸一氢锆 ( $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备：

在 0℃水浴、且 280rpm 强力搅拌的条件下，将 2330g 四氯化锆粉末缓慢加入 2306g 质量分数为 85%的浓磷酸中，控制加四氯化锆时间为 2 小时，反应结束后得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜，在搅拌的条件下，180℃热处理 10 小时，得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的氯离子，真空抽滤后得到均匀的滤饼 L11，取 100g L11，用无水乙醇置换其中的水，然后在空气气氛下，100℃热处理 5 小时，得到干燥的固体，测得其重量为 25.85g，由此推算滤饼 L11 固含量为 25.85%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 355g 滤饼 L11 中，加入 1500g 去离子水，330rpm 下强力搅拌 5 小时，110℃下喷雾干燥，得到一水合磷酸一氢锆 ( $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质（以复合活性物质的重量为基准，添加剂的含量为 8.4 重量%）。

#### 实施例 12

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A12，不同的是，用一水合正磷酸钇( $\text{YPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质，其中，一水合正磷酸钇( $\text{YPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备：

将 3830g 六水硝酸钇用 10000g 去离子水溶解，制得硝酸钇溶液，将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g

去离子水溶解，得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下，将上述两种溶液混合，并用质量分数为 85% 的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5，控制混合时间为 2 小时，得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜，在搅拌的条件下，180℃ 热处理 10 小时，得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根，真空抽滤后得到均匀的滤饼 L12，取 100g L12，用无水乙醇置换其中的水，  
5 然后在空气气氛下，100℃ 热处理 5 小时，得到干燥的固体，测得其重量为 29.27g，由此推算滤饼 L12 固含量为 29.27%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 313g 滤饼 L12 中，加入 1500g 去离子水，300rpm 下强力搅拌 5 小时，110℃ 下喷雾干燥，得到一水合正磷酸钇( $\text{YPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质（以复合活性物质的重量为基准，添加剂的含量为 8.4 重量%）。

10

#### 实施例 13

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A13，不同的是，用一水合正磷酸铈( $\text{ScPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质，其中，一水合正磷酸铈( $\text{ScPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备：  
15

将 3390g 六水硝酸铈用 10000g 去离子水溶解，制得硝酸铈溶液，将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解，得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下，将上述两种溶液混合，并用质量分数为 85% 的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5，控制混合时间为 2 小时，得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜，在搅拌的条件下，180℃ 热处理 10 小时，得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根，真空抽滤后得到均匀的滤饼 L13，取 100g L13，用无水乙醇置换其中的水，  
20 然后在空气气氛下，100℃ 热处理 5 小时，得到干燥的固体，测得其重量为 29.49g，由此推算滤饼 L13 固含量为 29.49%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 311g 滤饼 L13 中，加入 1500g 去离子水，300rpm 下强力搅拌 5 小时，110℃ 下喷雾干燥，得到一水合正磷酸铈( $\text{ScPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质（以复合活性物质的重量为基准，添加剂的含量为 8.4 重量%）。  
25

#### 实施例 14

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A14，不同的是，用一水合正磷酸镧( $\text{LaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质，其中，一水合正磷酸镧( $\text{LaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备：  
30

将 4330g 六水硝酸镧用 20000g 去离子水溶解，制得硝酸镧溶液，将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解，得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下，将上述两种溶液混合，并用质量分数为 85% 的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5，控制混合时间为 2 小时，得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜，在搅拌的条件下，180℃ 热处理 10 小时，得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根，真空抽滤后得到均匀的滤饼 L14，取 100g L14，用无水乙醇置换其中的水，  
35 然后在空气气氛下，100℃ 热处理 5 小时，得到干燥的固体，测得其重量为 30.66g，由此推算滤饼 L14 固含量为 30.66%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 299g 滤饼 L14 中，加入 1500g 去离子水，260rpm 下强力搅拌 5 小时，110℃ 下喷雾干燥，得到一水合正磷酸镧( $\text{LaPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质（以复合活性物质的重量为基准，添加剂的含量为 8.4 重量%）。  
40

#### 实施例 15

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A15，不同的是，用一水合正磷酸铈( $\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质，其中，一水合正磷酸铈( $\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性  
45

物质按如下方法制备:

将 4340g 六水硝酸铈用 20000g 去离子水溶解, 制得硝酸铈溶液, 将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下, 将上述两种溶液混合, 并用质量分数为 85% 的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌的条件下, 180℃ 热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L15, 取 100g L15, 用无水乙醇置换其中的水, 然后在空气气氛下, 100℃ 热处理 5 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 30.03g, 由此推算滤饼 L15 固含量为 30.03%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 305g 滤饼 L15 中, 加入 1500g 去离子水, 280rpm 下强力搅拌 5 小时, 110℃ 下喷雾干燥, 得到一水合正磷酸铈( $\text{CePO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质 (以复合活性物质的重量为基准, 添加剂的含量为 8.4 重量%)。

#### 实施例 16

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A16, 不同的是, 用一水合正磷酸铈( $\text{NdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质, 其中, 一水合正磷酸铈( $\text{NdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备:

将 4380g 六水硝酸铈用 20000g 去离子水溶解, 制得硝酸铈溶液, 将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下, 将上述两种溶液混合, 并用质量分数为 85% 的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌的条件下, 180℃ 热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L16, 取 100g L16, 用无水乙醇置换其中的水, 然后在空气气氛下, 100℃ 热处理 5 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 27.62g, 由此推算滤饼 L16 固含量为 27.62%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 332g 滤饼 L16 中, 加入 1500g 去离子水, 230rpm 下强力搅拌 5 小时, 110℃ 下喷雾干燥, 得到一水合正磷酸铈( $\text{NdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质 (以复合活性物质的重量为基准, 添加剂的含量为 8.4 重量%)。

#### 实施例 17

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A17, 不同的是, 用一水合正磷酸钐( $\text{SmPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质, 其中, 一水合正磷酸钐( $\text{SmPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备:

将 4440g 六水硝酸钐用 20000g 去离子水溶解, 制得硝酸钐溶液, 将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下, 将上述两种溶液混合, 并用质量分数为 85% 的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌的条件下, 180℃ 热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L17, 取 100g L17, 用无水乙醇置换其中的水, 然后在空气气氛下, 100℃ 热处理 5 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 27.26g, 由此推算滤饼 L17 固含量为 27.26%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 336g 滤饼 L17 中, 加入 1500g 去离子水, 240rpm 下强力搅拌 5 小时, 110℃ 下喷雾干燥, 得到一水合正磷酸钐( $\text{SmPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质 (以复合活性物质的重量为基准, 添加剂的含量为 8.4 重量%)。

#### 实施例 18

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A18, 不同的是, 用一水合正磷酸钆( $\text{GdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆

$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极复合活性物质,其中,一水合正磷酸钆( $\text{GdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极复合活性物质按如下方法制备:

5 将4510g六水硝酸钆用20000g去离子水溶解,制得硝酸钆溶液,将1640g无水磷酸三钠用16000g去离子水溶解,得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下,将上述两种溶液混合,并用质量分数为85%的浓磷酸调节混合体系pH值为5,控制混合时间为2小时,得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜,在搅拌的条件下,180℃热处理10小时,得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根,真空抽滤后得到均匀的滤饼L18,取100g L18,用无水乙醇置换其中的水,然后在空气气氛下,100℃热处理5小时,得到干燥的固体,测得其重量为29.32g,由此推算滤饼L18固含量为29.32%。将作为活性成分的1000g化学式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的锂镍钴锰氧正极材料加入313g滤饼L18中,加入1500g去离子水,310rpm下强力搅拌5小时,110℃下喷雾干燥,得到一水合正磷酸钆( $\text{GdPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极复合活性物质(以复合活性物质的重量为基准,添加剂的含量为8.4重量%)。

#### 15 实施例 19

按照实施例1的方法制备锂离子电池A19,不同的是,用一水合正磷酸铒( $\text{ErPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极复合活性物质,其中,一水合正磷酸铒( $\text{ErPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极复合活性物质按如下方法制备:

20 将4433g五水硝酸铒用20000g去离子水溶解,制得硝酸铒溶液,将1640g无水磷酸三钠用16000g去离子水溶解,得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下,将上述两种溶液混合,并用质量分数为85%的浓磷酸调节混合体系pH值为5,控制混合时间为2小时,得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜,在搅拌的条件下,180℃热处理10小时,得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根,真空抽滤后得到均匀的滤饼L19,取100g L19,用无水乙醇置换其中的水,然后在空气气氛下,100℃热处理5小时,得到干燥的固体,测得其重量为28.73g,由此推算滤饼L19固含量为28.73%。将作为活性成分的1000g化学式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的锂镍钴锰氧正极材料加入319g滤饼L19中,加入1500g去离子水,300rpm下强力搅拌5小时,110℃下喷雾干燥,得到一水合正磷酸铒( $\text{ErPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极复合活性物质(以复合活性物质的重量为基准,添加剂的含量为8.4重量%)。

30

#### 实施例 20

按照实施例1的方法制备锂离子电池A20,不同的是,用二水合正磷酸铁( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极复合活性物质,其中,二水合正磷酸铁( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极复合活性物质按如下方法制备:

35 将4040g九水硝酸铁用15000g去离子水溶解,制得硝酸铁溶液,将1640g无水磷酸三钠用16000g去离子水溶解,得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下,将上述两种溶液混合,并用质量分数为85%的浓磷酸保持混合体系pH值为3,控制混合时间为2小时,得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜,在搅拌的条件下,180℃热处理10小时,得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根,真空抽滤后得到均匀的滤饼L20,取100g L20,用无水乙醇置换其中的水,然后在空气气氛下,100℃热处理5小时,得到干燥的固体,测得其重量为26.05g,由此推算滤饼L20固含量为26.05%。将作为活性成分的1000g化学式为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的锂镍钴锰氧正极材料加入352g滤饼L20中,加入1500g去离子水,270rpm下强力搅拌5小时,110℃下喷雾干燥,得到二水合正磷酸铁( $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ 的正极复合活性物质(以复合活性物质的重量为基准,添加剂的含量为8.4重量%)。

45

## 实施例 21

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A21, 不同的是, 用一水合正磷酸锰( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质, 其中, 一水合正磷酸锰( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备:

5 将 3580g 的 50 重量%硝酸亚锰水溶液用 20000g 去离子水稀释, 制得硝酸亚锰溶液, 将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下, 将上述两种溶液混合, 并用质量分数为 65%的浓硝酸调节混合体系 pH 值为 3, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌的条件下, 180℃热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L21, 取 100g L21, 用无水乙醇置换其中的水, 然后在空气气氛下, 100℃热处理 5 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 27.16g, 由此推算滤饼 L21 固含量为 27.16%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 338g 滤饼 L21 中, 加入 1500g 去离子水, 260rpm 下强力搅拌 5 小时, 110℃下喷雾干燥, 得到一水合正磷酸锰( $\text{MnPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质 (以复合活性物质的重量为基准, 添加剂的含量为 8.4 重量%)。

## 实施例 22

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A22, 不同的是, 用一水合正磷酸镍( $\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质, 其中, 一水合正磷酸镍( $\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备:

20 将 2910g 六水硝酸亚镍用 20000g 去离子水溶解, 制得硝酸亚镍溶液, 将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下, 将上述两种溶液混合, 并用质量分数为 65%的浓硝酸调节混合体系 pH 值为 3, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌的条件下, 180℃热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L22, 取 100g L22, 用无水乙醇置换其中的水, 然后在空气气氛下, 100℃热处理 5 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 26.64g, 由此推算滤饼 L22 固含量为 26.64%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 344g 滤饼 L22 中, 加入 1500g 去离子水, 240rpm 下强力搅拌 5 小时, 110℃下喷雾干燥, 得到一水合正磷酸镍( $\text{NiPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质 (以复合活性物质的重量为基准, 添加剂的含量为 8.4 重量%)。

## 实施例 23

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A23, 不同的是, 用水合正磷酸铋( $\text{BiPO}_4 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质, 其中, 水合正磷酸铋( $\text{BiPO}_4 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备:

35 将 4850g 五水硝酸铋加入质量分数为 2%的 20000g 稀硝酸水溶液中溶解, 制得硝酸铋溶液, 将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下, 将上述两种溶液混合, 并用质量分数为 85%的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌的条件下, 180℃热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L23, 取 100g L23, 用无水乙醇置换其中的水, 然后在空气气氛下, 100℃热处理 5 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 30.44g, 由此推算滤饼 L23 固含量为 30.44%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 301g 滤饼 L23 中, 加入 1500g 去离子水, 220rpm 下强力搅拌 5 小时, 110℃下喷雾干燥, 得到水合正磷酸铋( $\text{BiPO}_4 \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的

正极复合活性物质（以复合活性物质的重量为基准，添加剂的含量为 8.4 重量%）。

#### 实施例 24

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A24，不同的是，用三水合磷酸铜(归一化通式为  $\text{Cu}(\text{PO}_4)_{2/3} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质，其中，三水合磷酸铜(归一化通式为  $\text{Cu}(\text{PO}_4)_{2/3} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备：

将 2420g 三水硝酸铜用 10000g 去离子水溶解，制得硝酸铜溶液，将 1093g 无水磷酸三钠用 10000g 去离子水溶解，得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下，将上述两种溶液混合，控制混合时间为 2 小时，得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜，在搅拌的条件下，180℃热处理 10 小时，得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根，真空抽滤后得到均匀的滤饼 L24，取 100g L24，用无水乙醇置换其中的水，然后在空气气氛下，100℃热处理 5 小时，得到干燥的固体，测得其重量为 28.80g，由此推算滤饼 L24 固含量为 28.80%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 318g 滤饼 L24 中，加入 1500g 去离子水，210rpm 下强力搅拌 5 小时，110℃下喷雾干燥，得到三水合磷酸铜(归一化通式为  $\text{Cu}(\text{PO}_4)_{2/3} \cdot \text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质（以复合活性物质的重量为基准，添加剂的含量为 8.4 重量%）。

#### 实施例 25

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 A25，不同的是，用二水合磷酸锌(归一化通式为  $\text{Zn}(\text{PO}_4)_{2/3} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质，其中，二水合磷酸锌(归一化通式为  $\text{Zn}(\text{PO}_4)_{2/3} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备：

将 2970g 六水硝酸锌用 10000g 去离子水溶解，制得硝酸锌溶液，将 1093g 无水磷酸三钠用 10000g 去离子水溶解，得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下，将上述两种溶液混合，控制混合时间为 2 小时，得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜，在搅拌的条件下，180℃热处理 10 小时，得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根，真空抽滤后得到均匀的滤饼 L25，取 100g L25，用无水乙醇置换其中的水，然后在空气气氛下，100℃热处理 5 小时，得到干燥的固体，测得其重量为 29.26g，由此推算滤饼 L25 固含量为 29.26%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 313g 滤饼 L25 中，加入 1500g 去离子水，230rpm 下强力搅拌 5 小时，110℃下喷雾干燥，得到二水合磷酸锌(归一化通式为  $\text{Zn}(\text{PO}_4)_{2/3} \cdot 2/3\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质（以复合活性物质的重量为基准，添加剂的含量为 8.4 重量%）。

#### 对比例 1

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 D1，不同的是，(1)  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  锂镍钴锰氧正极材料未用添加剂进行表面包覆，电池正极极片制备时采用未进行表面包覆的  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  锂镍钴锰氧正极材料；

(2) 电池正极极片制备时，正极敷料双面面密度调整为  $312.1\text{g}/\text{m}^2$ （电池中正极锂镍钴锰氧活性成分的重量与实施例 1 相同）。

#### 对比例 2

按照实施例 2 的方法制备锂离子电池 D2，不同的是，(1)  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  锂镍钴铝氧正极材料未用添加剂进行表面包覆，电池正极极片制备时采用未进行表面包覆的  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  锂镍钴铝氧正极材料；

(2) 电池正极极片制备时，正极敷料双面面密度调整为  $312.1\text{g}/\text{m}^2$ （电池中正极锂镍钴铝氧活

性成分的重量与实施例 2 相同)。

#### 对比例 3

按照实施例 3 的方法制备锂离子电池 D3, 不同的是, (1) 钴酸锂  $\text{LiCoO}_2$  正极材料未用添加剂进行表面包覆, 电池正极极片制备采用未进行表面包覆的钴酸锂  $\text{LiCoO}_2$  正极材料;

(2) 电池正极极片制备时, 正极敷料双面面密度调整为  $312.1\text{g/m}^2$  (电池中正极钴酸锂活性成分的重量与实施例 3 相同)。

#### 对比例 4

按照实施例 1 的方法制备锂离子电池 D4, 不同的是, 用正磷酸铬( $\text{CrPO}_4$ , 不含结晶水) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替水合正磷酸铬( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质, 其中, 正磷酸铬( $\text{CrPO}_4$ , 不含结晶水) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备:

将 4000g 九水硝酸铬用 20000g 去离子水溶解, 制得硝酸铬溶液, 将 1640g 无水磷酸三钠用 16000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌的条件下, 将上述两种溶液混合, 并用质量分数为 85% 的浓磷酸调节混合体系 pH 值为 5, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌的条件下,  $180^\circ\text{C}$  热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L26, 取 100g L26, 用无水乙醇置换其中的水, 然后在空气气氛下,  $500^\circ\text{C}$  热处理 8 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 25.88g, 由此推算滤饼 L26 中正磷酸铬( $\text{CrPO}_4$ , 不含结晶水) 含量为 25.88%。将作为活性成分的 1000g 化学式为  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的锂镍钴锰氧正极材料加入 354g 滤饼 L26 中, 加入 1500g 去离子水, 290rpm 下强力搅拌 5 小时,  $110^\circ\text{C}$  下喷雾干燥, 然后在空气气氛下,  $500^\circ\text{C}$  热处理 8 小时, 得到正磷酸铬( $\text{CrPO}_4$ , 不含结晶水) 包覆  $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$  的正极复合活性物质 (以复合活性物质的重量为基准, 正磷酸铬( $\text{CrPO}_4$ , 不含结晶水) 的含量为 8.4 重量%)。

25

#### 对比例 5

按照实施例 2 的方法制备锂离子电池 D5, 不同的是, 用正磷酸亚钴(归一化通式为  $\text{Co}(\text{PO}_4)_{2/3}$ , 不含结晶水) 包覆  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的正极复合活性物质代替八水合正磷酸亚钴(归一化通式为  $\text{Co}(\text{PO}_4)_{2/3} \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的正极复合活性物质, 其中, 正磷酸亚钴(归一化通式为  $\text{Co}(\text{PO}_4)_{2/3}$ , 不含结晶水) 包覆  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备:

将 2910g 六水硝酸亚钴用 15000g 去离子水溶解, 制得硝酸亚钴溶液, 将 1093g 无水磷酸三钠用 10000g 去离子水溶解, 得到磷酸三钠溶液。在搅拌及氮气保护的条件下, 将上述两种溶液混合, 控制混合时间为 2 小时, 得到悬浮液。然后将该悬浮液转移至水热反应釜, 在搅拌及氮气保护的条件下,  $180^\circ\text{C}$  热处理 10 小时, 得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根, 真空抽滤后得到均匀的滤饼 L27, 取 100g L27, 用无水乙醇置换其中的水, 然后在氮气气氛下,  $500^\circ\text{C}$  热处理 8 小时, 得到干燥的固体, 测得其重量为 19.57g, 由此推算滤饼 L27 中正磷酸亚钴(归一化通式为  $\text{Co}(\text{PO}_4)_{2/3}$ , 不含结晶水) 含量为 19.57%。将作为活性成分的 1000g  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  锂镍钴铝氧加入 469g 滤饼 L27 中, 加入 1500g 去离子水, 氮气气氛下, 320rpm 下强力搅拌 5 小时,  $110^\circ\text{C}$  下喷雾干燥, 然后在氮气气氛下,  $500^\circ\text{C}$  热处理 8 小时, 得到正磷酸亚钴(归一化通式为  $\text{Co}(\text{PO}_4)_{2/3}$ , 不含结晶水) 包覆  $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$  锂镍钴铝氧的正极复合活性物质 (以复合活性物质的重量为基准, 正磷酸亚钴(归一化通式为  $\text{Co}(\text{PO}_4)_{2/3}$ , 不含结晶水) 的含量为 8.4 重量%)。

35

#### 对比例 6

按照实施例 3 的方法制备锂离子电池 D6, 不同的是, 用磷酸镁(归一化通式为  $\text{Mg}(\text{PO}_4)_{0.6}(\text{HPO}_4)_{0.1}$ , 不含结晶水) 包覆钴酸锂  $\text{LiCoO}_2$  的正极复合活性物质代替水合磷酸镁(归一化通式为  $\text{Mg}(\text{PO}_4)_{0.6}(\text{HPO}_4)_{0.1} \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ )包覆  $\text{LiCoO}_2$  的正极复合活性物质, 其中, 磷酸镁(归一化通式

45



为  $Mg(PO_4)_{0.6}(HPO_4)_{0.1}$ ，不含结晶水) 包覆钴酸锂  $LiCoO_2$  的正极复合活性物质按如下方法制备:

将 2560g 六水硝酸镁用 10000g 去离子水溶解，制得硝酸镁溶液，将 984g 无水磷酸三钠、358g 十二水合磷酸氢二钠用 10000g 去离子水溶解，得到磷酸三钠、磷酸氢二钠混合溶液。在搅拌的条件下，将硝酸镁溶液与磷酸三钠、磷酸氢二钠混合溶液混合，控制混合时间为 2 小时，得到悬浮液。

5 然后将该悬浮液转移至水热反应釜，在搅拌的条件下，180℃热处理 10 小时，得到沉淀。将该沉淀用去离子水洗涤以去除其中的钠离子和磷酸根，真空抽滤后得到均匀的滤饼 L28，取 100g L28，用无水乙醇置换其中的水，然后在空气气氛下，500℃热处理 5 小时，得到干燥的固体，测得其重量为 19.24g，由此推算滤饼 L28 中磷酸镁(归一化通式为  $Mg(PO_4)_{0.6}(HPO_4)_{0.1}$ ，不含结晶水)含量为 19.24%。将作为活性成分的 1000g 钴酸锂  $LiCoO_2$  正极材料加入 477g 滤饼 L28 中，加入 1500g 去离子水，  
10 350rpm 下强力搅拌 5 小时，110℃下喷雾干燥，然后在空气气氛下，500℃热处理 8 小时，得到磷酸镁(归一化通式为  $Mg(PO_4)_{0.6}(HPO_4)_{0.1}$ ，不含结晶水) 包覆钴酸锂  $LiCoO_2$  的正极复合活性物质(以复合活性物质的重量为基准，磷酸镁(归一化通式为  $Mg(PO_4)_{0.6}(HPO_4)_{0.1}$ ，不含结晶水) 的含量为 8.4 重量%)。

15 试验例

单体电池的滥用测试

1、过充测试

将单体电池(包括实施例 1-25 制得的锂离子电池 A1-A25 以及对比例 1-6 制得的锂离子电池 D1-D6) 以 30A 的电流充电至 8.5V，并在 8.5V 的电压下恒压保持 1 小时，观察并记录过程中的现象。各取 30 只单体电池做平行测试。结果见表 1。  
20

2、30%挤压测试

将单体电池(包括实施例 1-25 制得的锂离子电池 A1-A25 以及对比例 1-6 制得的锂离子电池 D1-D6) 以 30A 的电流充电至 4.25V，并在 4.25V 的电压下恒压充电直至电流小于 1.5A。用两块半径为 75mm 的半圆柱体的端面从垂直于电池极片方向挤压电池，挤压速度为 5mm/s，直至电池变形量达到 30%，挤压完成后停留一小时，观察并记录过程中的现象。各取 30 只单体电池做平行测试。结果见表 2。  
25

3、50%挤压测试

将单体电池(包括实施例 1-25 制得的锂离子电池 A1-A25 以及对比例 1-6 制得的锂离子电池 D1-D6) 以 30A 的电流充电至 4.25V，并在 4.25V 的电压下恒压充电直至电流小于 1.5A。用两块半径为 75mm 的半圆柱体的端面从垂直于电池极片方向挤压电池，挤压速度为 5mm/s，直至电池变形量达到 50%，挤压完成后停留一小时，观察并记录过程中的现象。各取 30 只单体电池做平行测试。结果见表 3。  
30

4、针刺测试

将单体电池(包括实施例 1-25 制得的锂离子电池 A1-A25 以及对比例 1-6 制得的锂离子电池 D1-D6) 以 30A 的电流充电至 4.25V，并在 4.25V 的电压下恒压充电直至电流小于 1.5A。用直径为 6 毫米的钉子沿垂直于电池长宽面的方向，以 25mm/s 的速度匀速穿过电池，并停留一小时，观察并记录过程中的现象。各取 30 只单体电池做平行测试。结果见表 4。  
35

表 1

	发生数量(只)			
	无冒烟、起火、爆炸等迹象	冒烟	起火	爆炸
A1	30	0	0	0
A2	30	0	0	0
A3	30	0	0	0
A4	30	0	0	0
A5	30	0	0	0

A6	30	0	0	0
A7	20	10	0	0
A8	4	26	10	4
A9	30	0	0	0
A10	25	5	0	0
A11	23	7	0	0
A12	23	7	0	0
A13	26	4	0	0
A14	22	8	0	0
A15	24	6	0	0
A16	23	7	0	0
A17	22	8	0	0
A18	23	7	0	0
A19	22	8	0	0
A20	28	2	0	0
A21	24	6	0	0
A22	25	5	0	0
A23	20	10	0	0
A24	26	4	0	0
A25	24	6	0	0
D1	0	30	30	22
D2	0	30	30	23
D3	0	30	30	22
D4	0	30	28	17
D5	0	30	26	13
D6	0	30	27	16

表 2

	发生数量（只）			
	无冒烟、起火、 爆炸等迹象	冒烟	起火	爆炸
A1	30	0	0	0
A2	30	0	0	0
A3	30	0	0	0
A4	30	0	0	0
A5	30	0	0	0
A6	30	0	0	0
A7	19	11	0	0
A8	0	30	18	9
A9	30	0	0	0
A10	25	5	0	0
A11	22	8	0	0

A12	22	8	0	0
A13	24	6	0	0
A14	23	7	0	0
A15	24	6	0	0
A16	22	8	0	0
A17	21	9	0	0
A18	24	6	0	0
A19	22	8	0	0
A20	29	1	0	0
A21	25	5	0	0
A22	22	8	0	0
A23	19	11	0	0
A24	25	5	0	0
A25	25	5	0	0
D1	0	30	30	24
D2	0	30	30	23
D3	0	30	30	24
D4	0	30	30	21
D5	0	30	30	20
D6	0	30	30	22

表 3

	发生数量 (只)			
	无冒烟、起火、 爆炸等迹象	冒烟	起火	爆炸
A1	28	2	0	0
A2	27	3	0	0
A3	27	3	0	0
A4	28	2	0	0
A5	26	4	0	0
A6	29	1	0	0
A7	12	18	5	0
A8	0	30	26	15
A9	30	0	0	0
A10	22	8	0	0
A11	17	13	0	0
A12	19	11	0	0
A13	20	10	0	0
A14	18	12	0	0
A15	19	11	0	0
A16	18	12	0	0
A17	19	11	0	0
A18	19	11	0	0

A19	18	12	0	0
A20	26	4	0	0
A21	20	10	0	0
A22	18	12	0	0
A23	14	16	2	0
A24	22	8	0	0
A25	20	10	0	0
D1	0	30	30	30
D2	0	30	30	30
D3	0	30	30	30
D4	0	30	30	30
D5	0	30	30	30
D6	0	30	30	30

表 4

	发生数量 (只)			
	无冒烟、起火、 爆炸等迹象	冒烟	起火	爆炸
A1	30	0	0	0
A2	30	0	0	0
A3	30	0	0	0
A4	30	0	0	0
A5	30	0	0	0
A6	30	0	0	0
A7	20	10	0	0
A8	3	27	11	4
A9	30	0	0	0
A10	26	4	0	0
A11	23	7	0	0
A12	22	8	0	0
A13	25	5	0	0
A14	22	8	0	0
A15	24	6	0	0
A16	23	7	0	0
A17	22	8	0	0
A18	23	7	0	0
A19	22	8	0	0
A20	28	2	0	0
A21	25	5	0	0
A22	26	4	0	0
A23	21	9	0	0
A24	26	4	0	0
A25	25	5	0	0

D1	0	30	30	23
D2	0	30	30	24
D3	0	30	30	22
D4	0	30	27	19
D5	0	30	28	18
D6	0	30	29	20

将表 1-4 中各实施例和对比例的数据比较可知，在制备正极或负极时引入本发明所述的由水合磷酸盐添加剂包覆活性物质得到的锂离子电池复合活性物质，能够明显提高由此制备得到的锂离子电池的安全性，且引入的添加剂中必须含有结晶水，当引入不含结晶水的相应物质时，在滥用条件下，相应物质无法有效吸收电池热量，因而起不到明显提高电池安全性的作用。

5 将表 1-4 中实施例 1 与实施例 7-9 的结果比较可知，在制备正极或负极时引入以锂离子电池复合活性物质的重量为基准，添加剂含量为 5.6-10.6 重量%的锂离子电池复合活性物质，能够进一步提高由此制备得到的锂离子电池的安全性，而当添加剂用量进一步增加时还能够进一步提高制备得到的锂离子电池在极苛刻条件下的安全性。

10 将表 1-4 中实施例 1-4 与实施例 10-25 的结果比较可知，所述添加剂为水合正磷酸铬 ( $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ )、八水合正磷酸亚钴（归一化通式为  $\text{Co}(\text{PO}_4)_{2/3} \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ ）和水合磷酸镁（归一化通式为  $\text{Mg}(\text{PO}_4)_{0.6}(\text{HPO}_4)_{0.1} \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$ ）中的至少一种时，能够进一步提高制备得到的锂离子电池的安全性。

15 以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于上述实施方式中的具体细节，在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，这些简单变型均属于本发明的保护范围。

另外需要说明的是，在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征，在不矛盾的情况下，可以通过任何合适的方式进行组合，为了避免不必要的重复，本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。

20 此外，本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合，只要其不违背本发明的思想，其同样应当视为本发明所公开的内容。

## 权利要求

- 1、一种锂离子电池复合活性物质，其特征在于，所述锂离子电池复合活性物质为添加剂包覆的活性物质，所述添加剂为  $M(\text{PO}_4)_a(\text{HPO}_4)_b \cdot c\text{H}_2\text{O}$ ，其中，M 为 IIA 族金属元素、IB 族金属元素、IIB 族金属元素、IIIB 族金属元素、IVB 族金属元素、VIB 族金属元素、VIIB 族金属元素、VIII 族金属元素和 VA 族金属元素中的至少一种元素， $a \geq 0$ ， $b \geq 0$ ，且 a, b 不同时为 0， $c > 0$ 。
- 2、根据权利要求 1 所述的锂离子电池复合活性物质，其中，所述添加剂中，所述 IIA 族金属元素为 Mg，所述 IB 族金属元素为 Cu，所述 IIB 族金属元素为 Zn，所述 IIIB 族金属元素为 Y、Sc、La、Ce、Nd、Sm、Gd 和 Er 中的至少一种，所述 IVB 族金属元素为 Ti 和/或 Zr，所述 VIB 族金属元素为 Cr，所述 VIIB 族金属元素为 Mn，所述 VIII 族金属元素为 Fe、Co 和 Ni 中的至少一种，所述 VA 族金属元素为 Bi；  
优选地，所述添加剂为  $\text{CrPO}_4 \cdot 7/2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{PO}_4)_{2/3} \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{Mg}(\text{PO}_4)_{0.6}(\text{HPO}_4)_{0.1} \cdot 3/2\text{H}_2\text{O}$  中的至少一种。
- 3、根据权利要求 1 或 2 所述的锂离子电池复合活性物质，其中，以所述锂离子电池复合活性物质的重量为基准，所述添加剂的含量为 0.05-32 重量%，优选为 3-15 重量%，进一步优选为 5.6-10.6 重量%。
- 4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的锂离子电池复合活性物质，其中，所述活性物质为正极活性物质或负极活性物质，所述正极活性物质为钴酸锂、锂镍氧、锂镍钴氧、锂镍钴铝氧、锂镍钴锰氧、锂镍锰氧、锰酸锂、钒酸锂、磷酸铁锂、磷酸锰锂、磷酸锰铁锂、磷酸锰铁镍锂、磷酸锰铁钴锂、磷酸锰铁镍钴锂、磷酸钒锂和硅酸铁锂中的至少一种，所述负极活性物质为石墨、钛酸锂、硅、硬碳、锡和氧化锡中的至少一种。
- 5、权利要求 1-4 中任意一项所述的锂离子电池复合活性物质的制备方法，其特征在于，该方法包括：制备元素 M 的水合磷酸盐，在分散剂存在下，将所述元素 M 的水合磷酸盐与活性物质混合，然后将所得混合物进行热处理。
- 6、根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述分散剂为异丙醇、去离子水、乙醇、丁醇和丙酮中的至少一种。
- 7、根据权利要求 5 所述的方法，其中，所述热处理的方式为喷雾干燥、微波干燥、流化床干燥或烘箱干燥，优选为喷雾干燥。
- 8、一种锂离子电池电极浆料，其特征在于，所述电极浆料包括锂离子电池活性物质、粘结剂、导电剂、溶剂和任选的增稠剂，其中，所述锂离子电池活性物质为权利要求 1-4 中任意一项所述的锂离子电池复合活性物质；  
优选地，以所述锂离子电池复合活性物质的重量为基准，所述粘结剂以干基计的含量为 0.5-5 重量%，所述导电剂的含量为 0.5-5 重量%，所述溶剂的含量为 55-200 重量%，所述增稠剂的含量为 0-2.5 重量%。
- 9、一种锂离子电池正极或负极，其特征在于，所述锂离子电池正极或负极包括集流体及位于集流体上的电极敷料，所述电极敷料含有锂离子电池活性物质、粘结剂、导电剂和任选的增稠剂，其中，所述锂离子电池活性物质为权利要求 1-4 中任意一项所述的锂离子电池复合活性物质。
- 10、一种锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池包括电池壳体以及位于电池壳体内部的电

芯组件和电解液，所述电芯组件包括正极、负极和隔膜，且所述正极为权利要求 9 所述的锂离子电池正极，和/或所述负极为权利要求 9 所述的锂离子电池负极。

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/CN2017/074515

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62 (2006.01) i; H01M 4/58 (2010.01) i; 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)

CNABS, CNKI, DWPI, SIPOABS: 水合磷酸盐, 包覆, 干燥, 热处理, hydrated phosphate, coat+, dry, heat treatment

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 102637877 A (KUNMING UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY), 15 August 2012 (15.08.2012), description, paragraphs [0005]-[0017] and [0023]	1-10
A	CN 105304855 A (GM GLOBAL TECHNOLOGY OPERATIONS LLC), 03 February 2016 (03.02.2016), entire document	1-10
A	CN 103825001 A (SHENZHEN ZHENHUA NEW MATERIAL CO., LTD. et al.), 28 May 2014 (28.05.2014), entire document	1-10
A	KR 20150064320 A (POSCO ES MATERIALS CO., LTD.), 11 June 2015 (11.06.2015), entire document	1-10

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>“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)</p> <p>“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” document member of the same patent family</p>
---	---

<p>Date of the actual completion of the international search</p> <p style="text-align: center;">11 September 2017</p>	<p>Date of mailing of the international search report</p> <p style="text-align: center;">29 September 2017</p>
<p>Name and mailing address of the ISA</p> <p>State Intellectual Property Office of the P. R. China</p> <p>No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao</p> <p>Haidian District, Beijing 100088, China</p> <p>Facsimile No. (86-10) 62019451</p>	<p>Authorized officer</p> <p style="text-align: center;">LUO, Wenhui</p> <p>Telephone No. (86-10) 62809920</p>



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**  
Information on patent family members

International application No.  
PCT/CN2017/074515

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 102637877 A	15 August 2012	CN 102637877 B	28 January 2015
CN 105304855 A	03 February 2016	US 9437863 B2	06 September 2016
		US 2014255603 A1	11 September 2014
CN 103825001 A	28 May 2014	CN 103825001 B	17 August 2016
KR 20150064320 A	11 June 2015	KR 101614015 B1	20 April 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/074515

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>H01M 4/62(2006.01) i; H01M 4/58(2010.01) i; H01M 4/36(2006.01) 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>B. 检索领域</b></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>CNABS, CNKI, DWPI, SIPOABS, 水合磷酸盐, 包覆, 干燥, 热处理, hydrated phosphate, coat+, dry, heat treatment</p>																	
<p><b>C. 相关文件</b></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>X</td> <td>CN 102637877 A (昆明理工大学) 2012年 8月 15日 (2012 - 08 - 15) 说明书第[0005]-[0017]、[0023]段</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 105304855 A (通用汽车环球科技运作有限责任公司) 2016年 2月 3日 (2016 - 02 - 03) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103825001 A (深圳市振华新材料股份有限公司等) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 全文</td> <td>1-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>KR 20150064320 A (POSCO ES MATERIALS CO., LTD.) 2015年 6月 11日 (2015 - 06 - 11) 全文</td> <td>1-10</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          “&amp;” 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	X	CN 102637877 A (昆明理工大学) 2012年 8月 15日 (2012 - 08 - 15) 说明书第[0005]-[0017]、[0023]段	1-10	A	CN 105304855 A (通用汽车环球科技运作有限责任公司) 2016年 2月 3日 (2016 - 02 - 03) 全文	1-10	A	CN 103825001 A (深圳市振华新材料股份有限公司等) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 全文	1-10	A	KR 20150064320 A (POSCO ES MATERIALS CO., LTD.) 2015年 6月 11日 (2015 - 06 - 11) 全文	1-10
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求															
X	CN 102637877 A (昆明理工大学) 2012年 8月 15日 (2012 - 08 - 15) 说明书第[0005]-[0017]、[0023]段	1-10															
A	CN 105304855 A (通用汽车环球科技运作有限责任公司) 2016年 2月 3日 (2016 - 02 - 03) 全文	1-10															
A	CN 103825001 A (深圳市振华新材料股份有限公司等) 2014年 5月 28日 (2014 - 05 - 28) 全文	1-10															
A	KR 20150064320 A (POSCO ES MATERIALS CO., LTD.) 2015年 6月 11日 (2015 - 06 - 11) 全文	1-10															
国际检索实际完成的日期	2017年 9月 11日	国际检索报告邮寄日期	2017年 9月 29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	受权官员	罗文辉														
传真号 (86-10)62019451		电话号码 (86-10)62809920															

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/074515

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	102637877	A	2012年 8月 15日	CN	102637877	B	2015年 1月 28日
CN	105304855	A	2016年 2月 3日	US	9437863	B2	2016年 9月 6日
				US	2014255603	A1	2014年 9月 11日
CN	103825001	A	2014年 5月 28日	CN	103825001	B	2016年 8月 17日
KR	20150064320	A	2015年 6月 11日	KR	101614015	B1	2016年 4月 20日

表 PCT/ISA/210 (同族专利附件) (2009年7月)