

(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
2024 年 12 月 26 日 (26.12.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/259622 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 4/36 (2006.01)

越秀区先烈中路 80 号汇华商贸大厦 1508 室, Guangdong 510070 (CN)。

(21) 国际申请号:

PCT/CN2023/101627

(22) 国际申请日:

2023 年 6 月 21 日 (21.06.2023)

(25) 申请语言:

中文

(26) 公布语言:

中文

(71) 申请人: 广东邦普循环科技有限公司 (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座, Guangdong 528137 (CN)。湖南邦普循环科技有限公司 (HUNAN BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国湖南省长沙市宁乡高新技术产业园区金宁东路 508 号, Hunan 410600 (CN)。

(72) 发明人: 余海军 (YU, Haijun); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座, Guangdong 528137 (CN)。李爱霞 (LI, Aixia); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座, Guangdong 528137 (CN)。谢英豪 (XIE, Yinghao); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座, Guangdong 528137 (CN)。李长东 (LI, Changdong); 中国广东省佛山市三水区乐平镇智信大道 6 号 2 座、7 座、9 座, Guangdong 528137 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司 (SCIHEAD IP LAW FIRM); 中国广东省广州市

(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, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, IR, IS, IT, JM, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, MG, MK, MN, MU, 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, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, 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, CV, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SC, 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, ME, 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:** TERNARY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 一种三元正极材料及其制备方法

(57) **Abstract:** The present application relates to the technical field of positive electrode materials of lithium-ion batteries. Disclosed are a ternary positive electrode material and a preparation method therefor. According to the ternary positive electrode material provided by the present application, a small-particulate ternary positive electrode material and a large-particulate ternary positive electrode material having different median particle sizes D_{50} are used as raw materials for grading, and before calcination, the small-particulate ternary positive electrode material is reacted with a silicon source so that the surface of the small-particulate ternary positive electrode material is coated with silicon dioxide to form a ternary composite positive electrode material having a core-shell structure, thereby significantly improving the conductivity, the cycling stability and the tap density of the ternary positive electrode material, and reducing the content of residual alkali on the surface of the ternary positive electrode material.

(57) 摘要: 本文公开了一种三元正极材料及其制备方法, 属于锂离子电池正极材料技术领域; 本申请提供的一种三元正极材料通过采用不同中值粒径 D_{50} 的小颗粒三元正极材料和大颗粒三元正极材料作为原料进行级配, 并且在煅烧之前将小颗粒三元正极材料与硅源进行反应使小颗粒三元正极材料表面上包覆二氧化硅形成核壳结构的三元复合正极材料, 能够明显的提升三元正极材料的导电性、循环稳定性和振实密度, 并且能降低三元正极材料表面的残碱含量。

WO 2024/259622 A1

说明书

一种三元正极材料及其制备方法

技术领域

本申请属于锂离子电池正极材料技术领域，尤其涉及一种三元正极材料及其制备方法。

背景技术

锂离子电池因其高的能量密度、较长的循环寿命等优点而被广泛应用于3C电子产品、动力汽车和化学储能等众多领域，是当下新能源领域的研究热点。随着新能源汽车的高速发展，对锂离子电池的能量密度提出了更高的要求，提高动力电池能量密度核心就在于高容量的正极材料的开发。镍钴锰酸锂三元正极材料具有比容量高、能量密度高、价格低、环境友好等优点，在动力电池领域具有良好的应用前景。随着镍含量的升高，三元正极材料的比容量逐渐升高，但循环稳定性和安全性变弱。因此，如何在不提高Ni含量的前提下提升正极材料容量，成为了研究的热点。

影响锂离子电池容量的重要指标是其正极材料的振实密度，振实密度越高，同体积下正极材料越多，锂离子电池储能越多。所以通过提高正极材料的振实密度可提升其能量密度，改善其性能。振实密度的提高可以通过前驱体的选型、烧结温度的调整以及大小粒子的级配等方法来实现。中国专利CN104724763A采用不同粒度前驱体与锂盐混合后在高于900℃的温度合成大单晶颗粒，然后在大粒径材料中掺杂了粒径与之相比更小的颗粒，大颗粒之间的间隙就可以被小的颗粒所填充，空间得到了充分的利用，提高了压实密度，使得能量密度更高。中国专利CN109516509A也是将小颗粒单晶三元氧化物、大颗粒单晶三元氧化物和锂盐按预设的比例混合，再烧结，经冷却得到高压实单晶三元正极材料。然而，由于正极材料的导电性跟颗粒大小密切相关，因此大小颗粒之间导电性存在差异，导致电导不匹配，在循环过程中前期容量衰减迅速。同时三元正极材料表面有含量较高的残碱，在电池制作的匀浆、涂布过程中料浆极易形成果冻状，导致涂布不均匀，容易造成容

量衰减。残碱在高温下易与电解液发生反应生成气体，导致电池胀气，带来严重的安全隐患。

因此，亟需寻找一种低残碱含量的高振实密度三元正极材料的制备方法，能够提高材料的能量密度并且减缓容量衰减。

发明内容

本申请的目的在于克服上述现有技术的不足之处而提供一种残碱含量低、振实密度高、导电性良好且循环性能优异的三元正极材料及其制备方法。

为实现上述目的，本申请采取的技术方案为：一种三元正极材料的制备方法，所述制备方法包括以下步骤：

三元复合正极材料的制备：往小颗粒三元正极材料的水溶液中滴加硅源并反应，反应结束后固液分离，收集固体并烘干、烧结、冷却，得表面包覆有二氧化硅的三元复合正极材料；

将三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料混合球磨、500-900℃下煅烧1-10h、冷却、研磨筛分，得三元正极材料；

所述小颗粒三元正极材料的中值粒径 $D_{50} < 10\mu\text{m}$ ，大颗粒三元正极材料的中值粒径 $D_{50} \geq 10\mu\text{m}$ ；

所述小颗粒三元正极材料与硅源的摩尔比为 1: (0.015-0.075)。

本申请提供的一种三元正极材料中，通过采用不同中值粒径 D_{50} 的小颗粒三元正极材料和大颗粒三元正极材料作为原料进行级配，并且在煅烧之前将小颗粒三元正极材料与硅源进行反应使小颗粒三元正极材料表面上包覆二氧化硅形成全包覆的核壳结构的三元复合正极材料，从而能够明显提升三元正极材料的导电性、循环稳定性和振实密度，并且能降低三元正极材料表面的残碱含量。具体地，将小颗粒三元正极材料与硅源在特定的摩尔比下进行反应能够得到表面包覆有特定质量比的二氧化硅的三元复合正极材料，得到的三元复合正极材料一方面能够提高核层小颗粒三元正极材料的循环稳定性，降低核层的导电性；另一方面在后续特定的煅烧温度和时间下能够与大颗粒三元正极材料表面的残碱发生反应，生成具有导电性的硅酸锂，增加大颗粒三元正极材料的导电性；从而缩小不同中值粒径 D_{50} 的小颗粒三元正极材料和大颗粒三元正极材料之间的导电性差异。同时，不同中值粒径 D_{50} 的小颗粒三元正极材料和大颗粒三元正

极材料作为原料的级配能够避免完全使用相同中值粒径 D_{50} 的三元正极材料之间存在的间隙导致的振实密度低的问题。即采用本申请的技术方案得到的三元正极材料在提升振实密度的同时,使得不同中值粒径 D_{50} 数值的三元正极材料电导更匹配,进而改善循环过程容量衰减的问题,提升产品的循环稳定性。

在一实施例中,所述小颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 $0.5 \leq D_{50} < 10\mu\text{m}$,所述大颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 $10 \leq D_{50} < 30\mu\text{m}$ 。

在一实施例中,所述小颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 $2-7\mu\text{m}$,所述大颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 $10-20\mu\text{m}$ 。

在一实施例中,所述小颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 $4-5\mu\text{m}$,所述大颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 $14-16\mu\text{m}$ 。

发明人研究发现,采用本申请的技术方案时,进一步选择小颗粒三元正极材料和大颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 分别为 $2-7\mu\text{m}$ 和 $10-20\mu\text{m}$,尤其是分别为 $4-5\mu\text{m}$ 和 $14-16\mu\text{m}$ 时,能够使得小颗粒三元正极材料和大颗粒三元正极材料之间的电导性差异更小,且三元复合正极材料能够更好的进入大颗粒三元正极材料的间隙内,进一步提升振实密度。

在一实施例中,所述三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比为三元复合正极材料:大颗粒三元正极材料=(1-2):(2-8)。

在一实施例中,所述三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比为三元复合正极材料:大颗粒三元正极材料=1:(2-5)。

在一实施例中,所述三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比为三元复合正极材料:大颗粒三元正极材料=1:3。

发明人研究发现,三元正极材料中三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比会对产品的性能带来明显的影响,当三元复合正极材料的添加量过少时,会导致没有足够的三元复合正极材料与大颗粒三元正极材料表面的残碱进行接触反应,进而导致小颗粒三元正极材料和大颗粒三元正极材料之间的导电性差异无法有效的缩小,并且振实密度也无法得到有效的提升;当三元复合正极材料的添加量过多时,则由于其本身包覆有二氧化硅,则会导致产品整体的导电性下降。当进一步选择三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比为(1-2):(2-8),尤其是1:(2-5),更进一步是1:3时,得到的产品综合性能更优异。

在一实施例中，所述小颗粒三元正极材料与硅源的摩尔比为 1: (0.025-0.047)。

发明人研究发现，当小颗粒三元正极材料与硅源的摩尔比为 1: (0.015-0.075) 时，能够使得反应后形成的三元复合正极材料表面上的二氧化硅与小颗粒三元正极材料的质量比在 (0.02-0.1): 1 之间，尤其是当小颗粒三元正极材料与硅源的摩尔比为 1: (0.025-0.047) 时，能够使得二氧化硅与小颗粒三元正极材料的质量比在 (0.038-0.061): 1 之间；控制摩尔比或者说质量比在上述范围内是由于在三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的接触的位置，三元复合正极材料表面的二氧化硅能够与大颗粒三元正极材料表面的残碱发生反应，因此，若三元复合正极材料表面的二氧化硅的质量过少，则不能使得大颗粒三元正极材料表面的残碱完全去除，导致小颗粒三元正极材料和大颗粒三元正极材料之间的导电性差异无法有效的缩小；若三元复合正极材料表面的二氧化硅的质量过多，则其本身的导电性会大幅降低，从而影响最终产品的倍率性能。当进一步选择小颗粒三元正极材料与硅源的摩尔比在上述范围内时，得到的产品的综合性能更为优异。

在一实施例中，所述煅烧的温度为 700-800℃，煅烧的时间为 2-6h。

发明人研究发现，煅烧的过程三元复合正极材料表面包覆的二氧化硅会与大颗粒三元正极材料表面的残碱反应，在本申请给出的煅烧温度和时间范围内，能极大程度保证表面的残碱尽可能的反应完毕，减少最终产品的残碱量，提升产品的导电性和循环稳定性。

在一实施例中，所述小颗粒三元正极材料的水溶液的温度为 40-80℃。

在一实施例中，所述反应为：先于 40-80℃ 下搅拌 15-30min，随后静置 10-20h。

发明人研究发现，采用上述方法进行制备，能够确保硅源良好的包覆到三元正极材料 A 的表面上。

在一实施例中，所述硅源为硅酸酯类化合物。

在一实施例中，所述硅源为正硅酸乙酯、硅酸甲酯中的至少一种。

在一实施例中，小颗粒三元正极材料的水溶液中，小颗粒三元正极材料的质量浓度为 (5-15) g/100mL。

在一实施例中，所述烧结的温度为 500-900℃，烧结的时间为 2-3h。

在一实施例中，所述球磨的速度为 800-1000rpm，球磨时间为 30-120min。

在一实施例中，所述筛分为采用 200-400 目的筛网进行筛分。

在一实施例中，所述小颗粒三元正极材料的结构式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ ，其中 $0.6 \leq x < 1$ ， $0 < y \leq 0.2$ ；所述大颗粒三元正极材料的结构式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ ，其中 $0.6 \leq x < 1$ ， $0 < y \leq 0.2$ 。

发明人研究发现，本申请提供的方案对任意的三元正极材料都适用，通过提供不同中值粒径 D_{50} 的三元正极材料，能够增加小颗粒三元正极材料的循环稳定性、降低大颗粒三元正极材料表面的残碱，还能降低大小颗粒之间的电导率差异，进而提高正极材料的循环稳定性。进一步选择三元正极材料为上述结构式的物质能够更为显著的提升产品的循环稳定性。

另外，本发明还提供了一种三元正极材料，所述三元正极材料采用本申请的制备方法制备而成。

与现有技术相比，本申请的有益效果为：

本申请提供的一种三元正极材料中，通过采用不同中值粒径 D_{50} 的小颗粒三元正极材料和大颗粒三元正极材料作为原料进行级配，并且在煅烧之前将小颗粒三元正极材料与硅源进行反应使小颗粒三元正极材料表面上包覆二氧化硅形成全包覆的核壳结构的三元复合正极材料，能够明显的提升三元正极材料的导电性、循环稳定性和振实密度，并且能降低三元正极材料表面的残碱含量。具体地，采用本申请的技术方案得到的产品中碳酸锂含量在 0.27% 以下，氢氧化锂含量在 0.25% 以下，振实密度在 $2.72\text{g}/\text{m}^3$ 以上，0.1C 放电容量在 $211.1\text{mAh}/\text{g}$ 以上，1C 循环 100 圈后容量保持率在 92.1% 以上。并且本申请提供的三元正极材料的制备方法操作简单、原料易得，适合实际生产应用。

具体实施方式

为更好的说明本申请的目的、技术方案和优点，下面将结合具体实施例对本申请作进一步说明。

本申请所采用的试剂、方法和设备，如无特殊说明，均为本领域常规试剂、方法和设备。

实施例 1

本申请实施例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料的制备方法包括

以下步骤:

(1) 三元复合正极材料的制备: 将小颗粒三元正极材料(中值粒径 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$, 结构式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 质量为 20g, 摩尔量为 0.125mol)溶于 200mL 去离子水中形成小颗粒三元正极材料的水溶液, 40°C 水浴加热该水溶液并搅拌, 搅拌的过程中滴加 0.0466 倍当量的正硅酸乙酯(1.3mL, 0.00582mol), 滴加结束后, 继续搅拌 30min, 随后静置 15h, 静置结束后固液分离, 收集固体并烘干, 接着于 700°C 下烧结 2h, 最后冷却至室温, 得表面包覆有二氧化硅的三元复合正极材料; 其中二氧化硅与小颗粒三元正极材料的质量比为 0.061: 1;

(2) 将 15g 三元复合正极材料和 5g 大颗粒三元正极材料(中值粒径 D_{50} 为 $15\mu\text{m}$, 结构式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)混合后于 1000rpm 的球磨速度下球磨 60min, 球磨结束后于 800°C 下煅烧 2h, 随后冷却至室温, 接着研磨, 过 200 目筛网, 收集筛下物, 得三元正极材料。

实施例 2

本申请实施例提供一种三元正极材料, 所述三元正极材料的制备方法包括以下步骤:

(1) 三元复合正极材料的制备: 将小颗粒三元正极材料(中值粒径 D_{50} 为 $4\mu\text{m}$, 结构式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$, 质量为 20g, 摩尔量为 0.125mol)溶于 200mL 去离子水中形成小颗粒三元正极材料的水溶液, 80°C 水浴加热该水溶液并搅拌, 搅拌的过程中滴加 0.0466 倍当量的正硅酸乙酯(1.3mL, 0.00582mol), 滴加结束后, 继续搅拌 15min, 随后静置 10h, 静置结束后固液分离, 收集固体并烘干, 接着于 500°C 下烧结 3h, 最后冷却至室温, 得三元复合正极材料; 其中二氧化硅与小颗粒三元正极材料的质量比为 0.061: 1;

(2) 将 15g 三元复合正极材料和 5g 大颗粒三元正极材料(中值粒径 D_{50} 为 $14\mu\text{m}$, 结构式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$)混合后于 800rpm 的球磨速度下球磨 120min, 球磨结束后于 700°C 下煅烧 6h, 随后冷却至室温, 接着研磨, 过 400 目筛网, 收集筛下物, 得三元正极材料。

实施例 3

本申请实施例提供一种三元正极材料, 所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于小颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 $2\mu\text{m}$, 所述大颗粒三元正极材

料的中值粒径 D_{50} 为 $10\mu\text{m}$ 。

实施例 4

本申请实施例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于小颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 $7\mu\text{m}$ ，所述大颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 $20\mu\text{m}$ 。

实施例 5

本申请实施例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于小颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 $9\mu\text{m}$ ，所述大颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 $25\mu\text{m}$ 。

实施例 6

本申请实施例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于小颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 $0.5\mu\text{m}$ ，所述大颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 $30\mu\text{m}$ 。

实施例 7

本申请实施例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比为三元复合正极材料：大颗粒三元正极材料=1：2。

实施例 8

本申请实施例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比为三元复合正极材料：大颗粒三元正极材料=1：5。

实施例 9

本申请实施例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比为三元复合正极材料：大颗粒三元正极材料=1：1。

实施例 10

本申请实施例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比为三元复合正极材料：大颗粒三元正极材料=1：8。

实施例 11

本申请实施例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于滴加 0.0256 倍当量的正硅酸乙酯，得到的表面包覆有二氧化硅的三元复合正极材料中，二氧化硅与小颗粒三元正极材料的质量比为 0.038：1。

实施例 12

本申请实施例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于滴加 0.0192 倍当量的正硅酸乙酯，得到的表面包覆有二氧化硅的三元复合正极材料中，二氧化硅与小颗粒三元正极材料的质量比为 0.024：1。

实施例 13

本申请实施例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于滴加 0.0716 倍当量的正硅酸乙酯，得到的表面包覆有二氧化硅的三元复合正极材料中，二氧化硅与小颗粒三元正极材料的质量比为 0.094：1。

实施例 14

本申请实施例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于大颗粒三元正极材料的结构式为 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ，小颗粒三元正极材料的结构式为 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。

对比例 1

本申请对比例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料包括如下制备原料：小颗粒三元正极材料和大颗粒三元正极材料，两者的质量比为小颗粒三元正极材料：大颗粒三元正极材料=1：3；

其中，大颗粒三元正极材料 B 的结构式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ，中值粒径 D_{50} 为 $15\mu\text{m}$ ；小颗粒三元正极材料的结构式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ，中值粒径 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ ；

所述三元正极材料的制备方法包括以下步骤：

将 15g 小颗粒三元正极材料（中值粒径 D_{50} 为 $5\mu\text{m}$ ，结构式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ）和 5g 大颗粒三元正极材料（中值粒径 D_{50} 为 $15\mu\text{m}$ ，结构式为 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ ）混合后于 1000rpm 的球磨速度下球磨 60min，球磨结束后于 800°C 下煅烧 2h，随后冷却至室温，接着研磨，过 200 目筛网，收集筛下物，得三元正极材料。

对比例 2

本申请对比例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于小颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 $10\mu\text{m}$ ，所述大颗粒三元正极材料 B 的中值粒径 D_{50} 为 $10\mu\text{m}$ 。

对比例 3

本申请对比例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比为三元复合正极材料：大颗粒三元正极材料=1：10。

对比例 4

本申请对比例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比为三元复合正极材料：大颗粒三元正极材料=2：1。

对比例 5

本申请对比例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于滴加 0.009 倍当量的正硅酸乙酯，得到的表面包覆有二氧化硅的三元复合正极材料中，二氧化硅与小颗粒三元正极材料的质量比为 0.011：1。

对比例 6

本申请对比例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于滴加 0.118 倍当量的正硅酸乙酯，得到的表面包覆有二氧化硅的三元复合正极材料中，二氧化硅与小颗粒三元正极材料的质量比为 0.15：1。

对比例 7

本申请对比例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯

一差别在于制备三元复合正极材料过程中，于 400℃下烧结 2h。

对比例 8

本申请对比例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于制备三元复合正极材料过程中，于 1000℃下烧结 2h。

对比例 9

本申请对比例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于制备过程中，球磨结束后于 300℃下煅烧 2h。

对比例 10

本申请对比例提供一种三元正极材料，所述三元正极材料与实施例 1 的唯一差别在于制备过程中，球磨结束后于 1200℃下煅烧 2h。

效果例

本效果例验证实施例 1-14 和对比例 1-10 制备得到的三元正极材料的残碱含量、振实密度以及电化学性能；

其中残碱含量的测试方法为：通过电位滴定仪对实施例及对比例制备得到的三元正极材料进行残碱测试；

振实密度的测试方法为：采用 JZ-7 型粉体振实密度仪测量所制备三元正极材料的振实密度，测量过程中所用材料质量为 7 g，振动次数设定为 3,000 转/分；

电化学性能的测试方法为：将实施例 1-14 和对比例 1-10 制备得到的三元正极材料分别与粘结剂 PVDF 和导电剂 SP 按 8:1:1 的质量比溶于 NMP 中，搅拌形成浆料，将浆料涂布在铝箔上，烘干，组装成扣式电池，在 3.0~4.3V 电压范围内，分别进行 0.2C 和 1C 充放电和循环测试；

得到的测试结果如表 1 所示；

表 1

	Li ₂ CO ₃ (%)	LiOH (%)	振 实 密 度 (g/m ³)	0.1C 放 电 容 量 (mAh/g)	1C 循环 100 圈后 容量保持率 (%)
实施例 1	0.20	0.19	2.84	212.8	93.5
实施例 2	0.21	0.19	2.81	212.6	93.0

实施例 3	0.23	0.21	2.80	212.2	92.7
实施例 4	0.22	0.22	2.81	212.4	92.9
实施例 5	0.25	0.23	2.77	211.8	92.3
实施例 6	0.24	0.24	2.75	211.3	92.5
实施例 7	0.22	0.20	2.79	212.0	92.8
实施例 8	0.23	0.20	2.82	212.1	92.4
实施例 9	0.27	0.23	2.74	211.4	92.1
实施例 10	0.26	0.25	2.72	211.1	92.2
实施例 11	0.20	0.20	2.83	212.5	93.2
实施例 12	0.24	0.22	2.75	210.6	91.7
实施例 13	0.23	0.21	2.77	208.2	90.5
实施例 14	0.21	0.20	2.81	212.5	93.1
对比例 1	0.38	0.35	2.73	200.5	82.2
对比例 2	0.34	0.32	2.58	201.6	84.6
对比例 3	0.31	0.31	2.61	202.5	85.3
对比例 4	0.22	0.21	2.64	203.1	84.7
对比例 5	0.35	0.33	2.68	202.3	83.4
对比例 6	0.22	0.20	2.69	201.1	85.2
对比例 7	0.30	0.29	2.70	205.5	86.8
对比例 8	0.33	0.30	2.63	204.9	85.4
对比例 9	0.32	0.31	2.67	205.1	86.3
对比例 10	0.34	0.32	2.64	204.7	85.0

从表 1 中可以看出, 当采用本申请的技术方案时, 得到的三元正极材料中, 残碱含量低、振实密度高、导电性好、循环稳定性优异; 具体地, 碳酸锂含量在 0.27% 以下, 氢氧化锂含量在 0.25% 以下, 振实密度在 2.72g/m³ 以上, 0.1C 放电容量在 211.1mAh/g 以上, 1C 循环 100 圈后容量保持率在 92.1% 以上; 尤其是进一步选择小颗粒三元正极材料和大颗粒三元正极材料的中值粒径 D₅₀ 分别为 4-5 μ m 和 14-16 μ m、三元复合正极材料: 大颗粒三元正极材料=1: (2-5) 以及二氧化硅: 小颗粒三元正极材料=(0.038-0.061): 1 时, 得到的产品的综合性

能更为优异，碳酸锂含量在 0.23%以下，氢氧化锂含量在 0.20%以下，振实密度在 2.79g/m^3 以上，0.1C 放电容量在 212.0mAh/g 以上，1C 循环 100 圈后容量保持率在 92.4%以上；与对比例 1 中没有在小颗粒三元正极材料的表面包覆二氧化硅相比，得到的碳酸锂含量下降了 39.47%以上，氢氧化锂含量下降了 42.86%以上，振实密度提升了 2.20%以上，0.1C 放电容量提升了 5.74%以上，1C 循环 100 圈后容量保持率提升了 12.41%以上；

从实施例 1 和对比例 2 中可以看出，当对比例 2 中不采用大小中值粒径 D_{50} 的三元正极材料级配时，得到的产品的振实密度明显偏低，且循环稳定性也明显下降，与实施例 1 相比，振实密度下降了 9.15%，0.1C 放电容量下降了 5.26%，1C 循环 100 圈后容量保持率下降了 9.52%；从实施例 1 和实施例 3-4 中可以看出，级配选择的大小中值粒径 D_{50} 的数值也会对产品的性能带来影响；

从实施例 1、实施例 5-8 和对比例 3-4 中可以看出，三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比也会对产品的性能带来影响，当三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比不在本申请给出的范围内时，产品的综合性能明显下降；

从实施例 1、实施例 9-10 和对比例 5-6 中可以看出，三元复合正极材料中，硅源与小颗粒三元正极材料的摩尔比也会对产品的性能带来影响，当硅源与小颗粒三元正极材料的摩尔比不在本申请给出的范围内时，产品的综合性能明显下降；

从实施例 1 和对比例 7-10 中可以看出，三元正极材料的制备过程中的参数也会对产品的性能带来影响。

权 利 要 求 书

1、一种三元正极材料的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括以下步骤：

三元复合正极材料的制备：往小颗粒三元正极材料的水溶液中滴加硅源并反应，反应结束后固液分离，收集固体并烘干、烧结、冷却，得表面包覆有二氧化硅的三元复合正极材料；

将三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料混合球磨、500-900℃下煅烧1-10h、冷却、研磨筛分，得三元正极材料；

所述小颗粒三元正极材料的中值粒径 $D_{50} < 10\mu\text{m}$ ，大颗粒三元正极材料的中值粒径 $D_{50} \geq 10\mu\text{m}$ ；

所述小颗粒三元正极材料与硅源的摩尔比为 1: (0.015-0.075)。

2、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述小颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 2-7 μm ，所述大颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 10-20 μm 。

3、根据权利要求2所述的制备方法，其特征在于，所述小颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 4-5 μm ，所述大颗粒三元正极材料的中值粒径 D_{50} 为 14-16 μm 。

4、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比为三元复合正极材料：大颗粒三元正极材料=(1-2)：(2-8)。

5、根据权利要求4所述的制备方法，其特征在于，所述三元复合正极材料和大颗粒三元正极材料的质量比为三元复合正极材料：大颗粒三元正极材料=1: (2-5)。

6、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述小颗粒三元正极材料与硅源的摩尔比为 1: (0.025-0.047)。

7、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述煅烧的温度为 700-800℃，煅烧的时间为 2-6h。

8、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述小颗粒三元正极材料的水溶液的温度为40-80℃。

9、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述反应为：先于40-80℃下搅拌15-30min，随后静置10-20h。

10、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述硅源为硅酸酯类化合物。

11、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述硅源为正硅酸乙酯、硅酸甲酯中的至少一种。

12、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述烧结的温度为500-900℃，烧结的时间为2-3h。

13、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述球磨的速度为800-1000rpm，球磨时间为30-120min。

14、根据权利要求1所述的制备方法，其特征在于，所述小颗粒三元正极材料的结构式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ ，其中 $0.6 \leq x < 1$ ， $0 < y \leq 0.2$ ；

所述大颗粒三元正极材料的结构式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{(1-x-y)}\text{O}_2$ ，其中 $0.6 \leq x < 1$ ， $0 < y \leq 0.2$ 。

15、一种三元正极材料，其特征在于，所述三元正极材料采用如权利要求1-14任一项所述的制备方法制备而成。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/101627

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M4/36(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)		
IPC: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)		
VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, WPSABS, IEEE: 电池, 正极, 颗粒, 粒径, 硅酸酯, 正硅酸乙酯, 硅酸甲酯, 包覆, 氧化硅, 固液, 球磨, 中值, 不同粒径, 级配, 残碱, 循环, batter+, cell?+, positive, electrode?, particle?, particle W size, silicate, ethyl W orthosilicate, methyl W silicate, coated, silicon W oxide, solid W liquid, ball W milling, median, size, grading, cycling, D50		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 104724763 A (JIANGSU KING LITHIUM CELL CO., LTD.) 24 June 2015 (2015-06-24) description, paragraphs 0003-0012	1-15
A	CN 106159244 A (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 23 November 2016 (2016-11-23) entire document	1-15
A	CN 116190604 A (NINGXIA SINOCHEM LITHIUM BATTERY MATERIAL CO., LTD) 30 May 2023 (2023-05-30) entire document	1-15
A	CN 108172825 A (GEM (WUXI) ENERGY MATERIALS CO., LTD. et al.) 15 June 2018 (2018-06-15) entire document	1-15
A	CN 111384393 A (TIANJIN GUOAN MENGGLI NEW MATERIALS SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 07 July 2020 (2020-07-07) entire document	1-15
☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☒ See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
08 October 2023		21 December 2023
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088		
		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/101627**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 112194200 A (ZHEJIANG MEIDU HITRANS LITHIUM BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 08 January 2021 (2021-01-08) entire document	1-15
A	CN 113036115 A (DONGGUAN CHAM BATTERY TECHNOLOGY CO., LTD.) 25 June 2021 (2021-06-25) entire document	1-15
A	US 2019386293 A1 (BYD CO., LTD.) 19 December 2019 (2019-12-19) entire document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/101627

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104724763	A	24 June 2015	None			
CN	106159244	A	23 November 2016	US	2018090753	A1	29 March 2018
				US	10290865	B2	14 May 2019
CN	116190604	A	30 May 2023	None			
CN	108172825	A	15 June 2018	CN	108172825	B	29 December 2020
CN	111384393	A	07 July 2020	None			
CN	112194200	A	08 January 2021	None			
CN	113036115	A	25 June 2021	CN	113036115	B	15 July 2022
US	2019386293	A1	19 December 2019	WO	2018113506	A1	28 June 2018
				EP	3557668	A1	23 October 2019
				EP	3557668	A4	19 February 2020
				JP	2020502029	A	23 January 2020
				KR	20190082307	A	09 July 2019

A. 主题的分类 H01M4/36(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) IPC: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)) VEN, CNABS, CNTXT, WOTXT, EPTXT, USTXT, CNKI, WPSABS, IEEE:电池, 正极, 颗粒, 粒径, 硅酸酯, 正硅酸乙酯, 硅酸甲酯, 包覆, 氧化硅, 固液, 球磨, 中值, 不同粒径, 级配, 残碱, 循环, batter+, cell?+, positive, electrode?, particle?, particle W size, silicate, ethyl W orthosilicate, methyl W silicate, coated, silicon W oxide, solid W liquid, ball W milling, median, size, grading, cycling, D50		
C. 相关文件		
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 104724763 A (江苏科捷锂电池有限公司) 2015年6月24日 (2015 - 06 - 24) 说明书0003-0012段	1-15
A	CN 106159244 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2016年11月23日 (2016 - 11 - 23) 全文	1-15
A	CN 116190604 A (宁夏中化锂电池材料有限公司) 2023年5月30日 (2023 - 05 - 30) 全文	1-15
A	CN 108172825 A (格林美(无锡)能源材料有限公司等) 2018年6月15日 (2018 - 06 - 15) 全文	1-15
A	CN 111384393 A (天津国安盟固利新材料科技股份有限公司) 2020年7月7日 (2020 - 07 - 07) 全文	1-15
A	CN 112194200 A (浙江美都海创锂电科技有限公司) 2021年1月8日 (2021 - 01 - 08) 全文	1-15
☒ 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 “D” 申请人在国际申请中引证的文件 “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 2023年10月8日		国际检索报告邮寄日期 2023年12月21日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088		授权官员 吴冰 电话号码 (+86) 010-53961282

C. 相关文件		
类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
A	CN 113036115 A (东莞市创明电池技术有限公司) 2021年6月25日 (2021 - 06 - 25) 全文	1-15
A	US 2019386293 A1 (BYD COMPANY LIMITED) 2019年12月19日 (2019 - 12 - 19) 全文	1-15

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/101627

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	104724763	A	2015年6月24日	无			
CN	106159244	A	2016年11月23日	US	2018090753	A1	2018年3月29日
				US	10290865	B2	2019年5月14日
CN	116190604	A	2023年5月30日	无			
CN	108172825	A	2018年6月15日	CN	108172825	B	2020年12月29日
CN	111384393	A	2020年7月7日	无			
CN	112194200	A	2021年1月8日	无			
CN	113036115	A	2021年6月25日	CN	113036115	B	2022年7月15日
US	2019386293	A1	2019年12月19日	WO	2018113506	A1	2018年6月28日
				EP	3557668	A1	2019年10月23日
				EP	3557668	A4	2020年2月19日
				JP	2020502029	A	2020年1月23日
				KR	20190082307	A	2019年7月9日