



(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, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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, 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))。

---

positive electrode material matrix to obtain the positive electrode material. The positive electrode material can be used as a positive electrode material in a lithium-ion battery.

(57) 摘要: 提供了一种正极材料、其制备方法及用途。正极材料包括三元正极材料、三聚磷酸铝和粘结剂。其制备方法包括: (1)将三聚磷酸铝和三元正极材料混合反应, 形成正极材料预混合物; (2)将胶体式二氧化硅溶胶与正极材料预混合物混合, 形成正极材料混合物; (3)将正极材料混合物干燥, 得到正极材料基体; (4)将所述正极材料基体烧结, 得到正极材料。其可用作锂离子电池的正极材料。

## 一种正极材料、其制备方法及应用

### 技术领域

本申请属于锂离子电池领域，涉及一种正极材料、其制备方法及应用。

### 背景技术

锂离子电池能量密度高、输出功率大，绿色环保对环境友好，不含有铅、镉汞等有毒物质，在电器设备领域有着广泛的应用前景。锂离子电池正极材料、负极材料和电解液作为锂离子电池的三个主要组成部分，其性能基本决定了锂离子电池的性能。随着锂离子电池应用的快速发展，人们对锂离子电池的要求越来越高，目前普遍的锂离子电池，不能在高温 80℃ 环境下应用，如何拓宽锂离子电池的应用温度范围成为当下锂离子电池技术提升的一大开发热点。

目前的研究结果表明，锂离子电池正极材料在高温存储当中，结构会不断破坏，导致存储失效。同时正极材料的活性表面与电解液产生副反应，会加速正极材料破坏；电解液当中残留的水分会加速  $\text{LiPF}_6$  的分解，导致高温存储失效。

同时，锂离子电池在高温存储当中， $\text{LiPF}_6$  锂盐会不断的分解，产生 HF 与  $\text{PF}_5$ ，这两种物质的产生对于高温存储不利，其中 HF 会腐蚀正极材料，导致正极材料表面结构破坏。

CN101308925A 公开了一种锂离子电池复合包覆正极材料及其制备方法，包括以  $\text{Li}_{0.8\sim 1.2}\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{Li}_{0.8\sim 1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$  或  $\text{Li}_{0.8\sim 1.2}\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{O}_2$  为基体，晶体结构为六方晶系，基体表面包覆有占基体质量比 1~20% 的梯度功能材料层，其制备方法包括：粉体制作、原料混合、烧结、表面包覆、热处理、包覆有机物。隔绝高镍三元材料和电解液的接触，提高电池的循环稳定性，但所使用的金属氧化物是惰性材料，离子电导率不高，

使正极材料的容量和倍率性能下降，而且其导热能力不足，不能及时将电极材料产生的热散发出去，使热量不断集中，最后使温度升高，造成安全隐患。而且这样使得电池在高温下不易存储。

CN107742711A 公开了一种三元正极材料的表面包覆方法，利用羟丙基胍胶与硼砂反应可生成三维网状效果的凝胶体系，硼砂作为交联剂，硼交联剂与胍胶交联时，首先发生多级电离，产生硼酸盐离子  $B(OH)_4^-$ ，再与胍胶分子中的顺式邻位羟基形成稳定的氢键，通过分子间的交联反应生成粘弹性冻胶，然后经过烧结，将硼化物包覆在其上面，但该方法存在缺点，羟丙基胍胶是一种有机物，高温烧结碳化，会导致正极材料被还原，导致对应结构破坏。

CN108199047A 公开了一种在锂离子三元正极材料表面包覆氧化物的方法，首先将锂离子三元正极材料粉末分散于一定量的去离子水中；待粉末分散均匀后，向其中加入一定量的有机酸或盐和不溶性金属盐，反应一定的时间；再将处理后的三元正极材料烘干，在一定的温度下热处理一段时间，得到氧化物包覆的锂离子三元正极材料。该文献采用湿法包覆沉淀物的方法，采用聚丙烯酸或盐与不溶性盐的方法，采用该方法具有局限性，不溶性盐的粒度严重影响其包覆效果。

目前普通的锂离子电池普遍不能耐高温存储，在  $80^\circ\text{C}$  以上的环境当中，由于电解液的分解或者正极材料的衰退等原因，基本上就不能使用。

如何解决锂离子电池能耐高温存储，尤其是在  $80\sim 85^\circ\text{C}$  的环境中能够存储两个月以上，是目前急需解决的技术问题。

## 发明内容

本申请的目的在于提供一种正极材料，其制备方法及用途。本申请通过将

三元正极材料与三聚磷酸铝进行混合，能够有效减缓正极材料表面结构的破坏，从而改善高温存储性能。

为达到此发明目的，本申请采用以下技术方案：

第一方面，本申请提供一种正极材料的制备方法，所述制备方法具体包括以下步骤：

- (1) 将三聚磷酸铝和三元正极材料进行混合，形成正极材料预混合物；
- (2) 将胶体式二氧化硅溶胶与步骤(1)所述正极材料预混合物混合，形成正极材料混合物；
- (3) 将步骤(2)中的所述正极材料混合物进行干燥，得到正极材料基体；
- (4) 将步骤(3)中得到的所述正极材料基体进行烧结，得到所述正极材料。

本申请所提供的制备方法，可以将胶体式二氧化硅溶胶均匀包覆于三元正极材料表面，三聚磷酸铝均匀地分散于三元正极材料之间以及表面，可以有效提高锂离子电池在 80~85℃ 的环境中的存储时间，其存储时间可达两个月以上。

可选地，步骤(1)中以三聚磷酸铝与三元正极材料的总质量为 100% 计，所述三聚磷酸铝的质量分数为 0.1~1%，例如 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9% 或 1.0% 等。

本申请中，三聚磷酸铝的添加量超过 1% 会导致正极材料克容量降低；低于 0.1% 会导致表面包覆不均匀。

可选地，步骤(1)中所述混合的方法为干法混合。

可选地，所述干法混合为球磨干混。

可选地，所述球磨干混中球料比为 1.5:1~2:1，例如 1.5:1、1.6:1、1.7:1、1.8:1、1.9:1、2.0:1 或 2.1:1。

可选地，所述球磨干混中大球颗粒为 4mm，小球颗粒为 2mm。

可选地，所述球磨干混中混料时间为 5~25min，例如 5min、6min、7min、8min、9min、10min、11min、12min、13min、14min、15min、16min、17min、18min、19min、20min、21min、22min、23min、24min 或 25min 等。

本申请中，球磨混合可以使三元正极材料与三聚磷酸铝混合均匀，纳米三聚磷酸铝之间的团聚颗粒在球磨剪切力的作用下，团聚颗粒可以打开，与正极材料进行充分的混合。

可选地，步骤（2）中所述胶体式二氧化硅溶胶的制备方法包括：

溶解硅酸钠水溶液，加酸和/或  $\text{CO}_2$ ，形成硅溶胶。

可选地，加入的酸和/或  $\text{CO}_2$  的摩尔比大于 1。

可选地，所述硅酸钠溶液的浓度为 5~25%，例如 5%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、21%、22%、23%、24%或 25%等。

可选地，所述酸包括盐酸、磷酸或硫酸中的任意一种或至少两种的组合。

可选地，所述胶体式二氧化硅溶胶中硅净量为 0.1~1%，例如 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%、0.5%、0.6%、0.7%、0.8%、0.9%或 1.0%等。

本申请中，胶体式二氧化硅溶胶起到粘合剂的作用，将三聚磷酸铝预充粘合于正极材料表面，其中，所述三聚磷酸铝还分散于三元正极材料之间。

可选地，所述胶体式二氧化硅溶胶为水性硅溶胶  $\text{Si}(\text{OH})_4$ 。

本申请中，水性硅溶胶  $\text{Si}(\text{OH})_4$  通过与正极材料表面的活性氧接触，可以形

成表面键合作用，能有效降低三元正极材料表面碱含量，提高电池性能。

可选地，步骤（3）中所述干燥包括真空干燥、鼓风干燥和/或风干干燥，可选为真空干燥。

可选地，所述真空干燥所用温度为 100~150℃，例如 100℃、110℃、120℃、130℃、140℃或 150℃等。

可选地，所述真空干燥真空度为-0.05 至 0.1Mpa，例如-0.05Mpa、-0.04Mpa、-0.03Mpa、-0.02Mpa、-0.01Mpa、0Mpa、0.01Mpa、0.02Mpa、0.03Mpa、0.04Mpa、0.05Mpa、0.06Mpa、0.07Mpa、0.08Mpa、0.09Mpa 或 0.1Mpa 等。

可选地，所述真空干燥时间为 1~10h，例如 1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h 或 10h 等。

本申请中，选用真空干燥的原因，可以更快的去除水分，隔绝 CO<sub>2</sub>，减少表面碳酸锂的生成。

可选地，步骤（4）中所述烧结的温度为 450~650℃，例如 450℃、460℃、470℃、480℃、490℃、500℃、510℃、520℃、530℃、540℃、550℃、560℃、570℃、580℃、590℃、600℃、610℃、620℃、630℃、640℃或 650℃等。

可选地，步骤（4）中所述烧结时间为 1~10h，例如 1h、2h、3h、4h、5h、6h、7h、8h、9h 或 10h 等。

可选地，步骤（4）还包括：对所述烧结得到的产品进行后处理。

本申请中，经由步骤（2），将胶体式二氧化硅溶胶包覆于三元正极材料后，经过一系列干燥烧结等处理，最终以二氧化硅的形式包覆于三元正极材料表面。

可选地，所述后处理的方式包括破碎、筛分或除铁中的任意一种或至少两种的组合。

作为可选的技术方案，本申请所述正极材料的制备方法包括：

(1) 将三聚磷酸铝和三元正极材料以 1.5:1~2:1 的球料比进行球磨干混 5~25min，混料时间为 5-25min，形成正极材料预混合物；

(2) 将胶体式二氧化硅溶胶与步骤 (1) 所述正极材料预混合物混合，形成正极材料混合物，其中所述硅溶胶的制备方法包括：溶解硅酸钠水溶液，加入酸或  $\text{CO}_2$ ，形成胶体式二氧化硅溶胶；所述硅酸钠溶液的浓度为 5~25%；所述酸包括盐酸、磷酸或硫酸中的任意一种或至少两种的组合；

(3) 将步骤 (2) 中的所述正极材料混合物在 100~150℃ 的温度下、-0.05 至 0.1Mpa 的真空度下进行真空干燥 1~10h，得到正极材料基体；

(4) 将步骤 (3) 中得到的所述正极材料基体在 450~650℃ 的温度下烧结 1~10h，再进行破碎、筛分或除铁，最终获得所述正极材料。

第二方面，本申请提供一种由第一方面所述的正极材料的制备方法制得的正极材料。

可选地，所述正极材料包括三元正极材料、三聚磷酸铝和粘结剂。

本申请中，所述正极材料中三聚磷酸铝水解产生三磷酸根离子，可以有效与三元正极材料中的金属离子进行螯合，防止金属离子在负极沉积，保护了 SEI 膜，进而降低了锂离子电池的高温存储性能，尤其是在 80~85℃ 的环境中。

可选地，所述三聚磷酸铝分散于三元正极材料之间以及三元正极材料表面。

可选地，所述三聚磷酸铝为纳米颗粒。

可选地，所述三聚磷酸铝的颗粒尺寸为 2-20nm，例如 2nm、3nm、4nm、5nm、6nm、7nm、8nm、9nm、10nm、11nm、12nm、13nm、14nm、15nm、16nm、17nm、18nm、19nm 或 20nm 等。

本申请中，纳米级的三聚磷酸铝，具有较大的比表面积，因此起到了无机粘结剂的作用，其交联网状作用使得包覆物质能够很好的覆盖在活性物质表面，可以全面的覆盖活性位点；但是如果三聚磷酸铝颗粒尺寸过大会因为包覆物质的比表面积太小，导致正极材料被包覆不足，导致包覆不均匀。

可选地，所述粘结剂为胶体式的二氧化硅溶胶。

可选地，所述胶体式的二氧化硅溶胶干燥后，得到的为二氧化硅包覆层。

可选地，所述二氧化硅包覆层的厚度为 1~10nm，例如 1nm、2nm、3nm、4nm、5nm、6nm、7nm、8nm、9nm 或 10nm 等。

第三方面，本申请还提供一种锂离子电池，所述锂离子电池包括如第二方面所述的正极材料。

相对于现有技术，本申请具有以下有益效果：

(1) 本申请所提供的正极材料中的三聚磷酸铝水解产生三磷酸根离子，可以有效地与表面金属离子螯合，从而抑制金属元素溶出，防止金属离子在负极的沉积，增强了 SEI 膜，进一步提高了锂离子电池的高温存储性能。

(2) 本申请提供的正极材料中的水性硅溶胶  $\text{Si}(\text{OH})_4$ ，通过与正极材料表面的活性氧，形成表面键合作用，能有效降低三元正极材料表面碱含量，提高电池性能。

(3) 本申请中的三聚磷酸铝为纳米级别的，具有较大的比表面积，可以起到无机粘结剂的作用，起交联网状作用能够使得包覆物质很好的覆盖在活性物质表面，更加全面的覆盖活性位点。

(4) 本申请所提供的锂离子电池可在 80~85℃ 的环境当中，有效抑制电解液的分解以及正极材料的衰退，并且可以存储两个月以上。

## 附图说明

图 1 是实施例 1 和对比例 1-3 所提供的锂离子电池在 80℃ 下存储的电压值曲线图。

## 具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本申请的技术方案。本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本申请，不应视为对本申请的具体限制。

### 实施例 1:

一种正极材料，其制备方法包括以下步骤：

(1) 将颗粒尺寸为 2nm 的三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料 (NCM811) 进行球磨干混，其中以三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料的总质量为 100% 计，三聚磷酸铝粉料的质量分数为 0.1%，球磨干混中球料比为 1.5:1，球磨所用大球颗粒为 4mm，小球颗粒为 2mm，球磨时间为 5min，形成正极材料预混合物待用；

(2) 先制备胶体状二氧化硅溶胶，溶解浓度为 5% 的硅酸钠水溶液，加入过量的 CO<sub>2</sub>，制成硅净量为 0.1% 的胶体式二氧化硅溶胶，将胶体式二氧化硅溶胶与步骤 (1) 正极材料混合，形成正极材料混合物；

(3) 将步骤 (2) 中的所述正极材料混合物进行真空干燥，干燥温度为 150℃，真空干燥度调整为 -0.05Mpa，干燥 1h，得到正极材料基体；

(4) 将步骤 (3) 中得到的所述正极材料基体进行烧结，烧结温度设置为 650℃，烧结 1h，进行破碎，筛分，除铁，最终获得正极材料。

本实施例制得的正极材料包括三元正极材料、三聚磷酸铝和二氧化硅包覆层。所述三聚磷酸铝分散于所述三元正极材料之间、所述三元正极材料表面与

所述三元正极材料的内部；所述二氧化硅包覆层包覆于所述三元正极材料表面。其中，三聚磷酸铝的质量百分含量为 0.1%，二氧化硅包覆层厚度为 10nm。将本实施例中得到的正极材料，与导电剂 SP、5130PVDF 胶，按照 96.9%:2%:1.1% 比例进行制浆，打浆制成极片，组装成 18650 锂离子电池，充电至于 4.1V，置于 80℃ 高温箱中存储 1500 小时，每隔 200 小时测定电压情况。

## 实施例 2

一种正极材料，其制备方法包括以下步骤：

(1) 将颗粒尺寸为 20nm 的三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料 (NCM811) 进行混合反应，其中以三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料的总质量为 100% 计，三聚磷酸铝粉料的质量分数为 1%，球磨干混中球料比为 1.5:1，球磨所用大球颗粒为 4mm，小球颗粒为 2mm，球磨时间为 5min，形成正极材料预混合物待用；

(2) 先制备胶体式二氧化硅溶胶，溶解浓度为 25% 的硅酸钠水溶液，加入过量的  $\text{CO}_2$ ，制成硅净量为 1% 的胶体式二氧化硅溶胶，将胶体式二氧化硅溶胶与步骤 (1) 正极材料混合，形成正极材料混合物；干燥温度为 100℃ 真空干燥度调整为 1Mpa，干燥 10h，得到所述正极材料基体；

(3) 将步骤 (2) 中的所述正极材料混合物进行真空干燥，干燥温度为 135℃，真空干燥度调整为 -0.09Mpa，干燥 5h，得到所述正极材料基体；

(4) 将步骤 (3) 中得到的所述正极材料基体，进行烧结，烧结温度设置为 450℃，烧结 10h，进行破碎，筛分，除铁，最终获得正极材料。

本实施例制得的正极材料包括三元正极材料、三聚磷酸铝和二氧化硅包覆层。所述三聚磷酸铝分散于所述三元正极材料之间、所述三元正极材料表面与

所述三元正极材料的内部；所述二氧化硅包覆层包覆于所述三元正极材料表面。其中，三聚磷酸铝的质量百分含量为 1%，二氧化硅包覆层厚度为 1nm。

本实施例中电池制备以及测试同实施例 1 保持一致。

### 实施例 3

一种正极材料，其制备方法包括以下步骤：

(1) 将颗粒尺寸为 10nm 的三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料 (NCM811) 进行混合反应，其中以三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料的总质量为 100% 计，三聚磷酸铝粉料的质量分数为 0.5%，球磨干混中球料比为 1.5:1，球磨所用大球颗粒为 4mm，小球颗粒为 2mm，球磨时间为 5min，形成正极材料预混合物待用；

(2) 先制备胶体式二氧化硅溶胶，溶解浓度为 10% 的硅酸钠水溶液，加入过量的盐酸，制成硅净量为 0.5% 的胶体式二氧化硅溶胶，将胶体式二氧化硅溶胶与步骤 (1) 正极材料预混合物混合，形成正极材料混合物；

(3) 将步骤 (2) 中的所述正极材料混合物进行真空干燥，干燥温度为 135℃，真空干燥度调整为 -0.05Mpa，干燥 5h，得到所述正极材料基体；

(4) 将步骤 (3) 中得到的所述正极材料基体，进行烧结，烧结温度设置为 550℃，烧结 8h，进行破碎，筛分，除铁，最终获得正极材料。

本实施例制得的正极材料包括三元正极材料、三聚磷酸铝和二氧化硅包覆层。所述三聚磷酸铝分散于所述三元正极材料之间、所述三元正极材料表面与所述三元正极材料的内部；所述二氧化硅包覆层包覆于所述三元正极材料表面。其中，三聚磷酸铝的质量百分含量为 0.4%，二氧化硅包覆层厚度为 5nm。

本实施例中电池制备以及测试同实施例 1 保持一致。

#### 实施例 4

一种正极材料，其制备方法包括以下步骤：

(1) 将颗粒尺寸为 2nm 的三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料 (NCM811) 进行混合反应，其中以三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料的总质量为 100% 计，三聚磷酸铝粉料的质量分数为 0.1%，球磨干混中球料比为 1.5:1，球磨所用大球颗粒为 4mm，小球颗粒为 2mm，球磨时间为 5min，形成正极材料预混合物待用；

(2) 先制备胶体式二氧化硅溶胶，溶解浓度为 10% 的硅酸钠水溶液，加入过量的磷酸，制成硅净量为 0.5% 的胶体式二氧化硅溶胶，将胶体式二氧化硅溶胶与步骤 (1) 正极材料预混合物混合，形成正极材料混合物；

(3) 将步骤 (2) 中的所述正极材料混合物进行真空干燥，干燥温度为 135℃，真空干燥度调整为 -0.05Mpa，干燥 5h，得到所述正极材料基体；

(4) 将步骤 (3) 中得到的所述正极材料基体，进行烧结，烧结温度设置为 550℃，烧结 8h，进行破碎，筛分，除铁，最终获得正极材料。

本实施例制得的正极材料包括三元正极材料、三聚磷酸铝和二氧化硅包覆层。所述三聚磷酸铝分散于所述三元正极材料之间、所述三元正极材料表面与所述三元正极材料的内部；所述二氧化硅包覆层包覆于所述三元正极材料表面。其中，三聚磷酸铝的质量百分含量为 0.5%，二氧化硅包覆层厚度为 4nm。

本实施例中电池制备以及测试同实施例 1 保持一致。

#### 实施例 5

与实施例 1 相比，除将步骤 (1) 调整如下外，其它制备步骤与实施例 1 相同。

(1) 将颗粒尺寸为 20nm 的三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料 (NCM811) 进行混合反应, 其中以三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料的总质量为 100% 计, 三聚磷酸铝粉料的质量分数为 1%, 球磨干混中球料比为 1.5:1, 球磨所用大球颗粒为 4mm, 小球颗粒为 2mm, 球磨时间为 25min, 形成正极材料预混合物待用;

#### 实施例 6

与实施例 1 相比, 除将步骤 (1) 调整如下外, 其它制备步骤与实施例 1 相同。

(1) 将颗粒尺寸为 10nm 的三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料 (NCM811) 进行混合反应, 其中以三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料的总质量为 100% 计, 三聚磷酸铝粉料的质量分数为 0.5%, 球磨干混中球料比为 1.5:1, 球磨所用大球颗粒为 4mm, 小球颗粒为 2mm, 球磨时间为 15min, 形成正极材料预混合物待用;

#### 实施例 7

与实施例 1 相比, 除将步骤 (2) 中胶体式二氧化硅溶胶的制备调整如下外, 其它制备步骤与实施例 1 相同。

(2) 先制备胶体式二氧化硅溶胶, 溶解浓度为 25% 的硅酸钠水溶液, 加入过量的  $\text{CO}_2$ , 制成硅净量为 1% 的胶体式二氧化硅溶胶。

#### 实施例 8

与实施例 1 相比, 除将步骤 (2) 中胶体式二氧化硅溶胶的制备调整如下外, 其它制备步骤与实施例 1 相同。

(2) 先制备胶体式二氧化硅溶胶, 溶解浓度为 10% 的硅酸钠水溶液, 加入

过量的盐酸，制成硅净量为 0.5%的胶体式二氧化硅溶胶。

### 对比例 1

本对比例中不对镍钴锰三元正极材料进行任何包覆处理，无球磨混合三聚磷酸铝粉料处理，也没有加入硅溶胶进行混合处理。

### 对比例 2

与实施例 1 相比，除将步骤（1）调整如下外，其它制备步骤与实施例 1 相同。

（1）将镍钴锰三元正极材料进行球磨，球磨干混中球料比为 1.5:1，球磨所用大球颗粒为 4mm，小球颗粒为 2mm，球磨时间为 5min，形成正极材料预混合物待用。

本对比例中正极材料包括三元正极材料与胶体式二氧化硅溶胶，所述胶体式二氧化硅溶胶包覆于三元正极材料表面，除此以外，本对比例与实施例 1 保持一致。

### 对比例 3

与实施例 1 相比，本对比例除将步骤（2）省略外，其它制备步骤与实施例 1 相同。

（1）将颗粒尺寸为 10nm 的三聚磷酸铝粉料与镍钴锰三元正极材料（NCM811）进行混合反应，球磨干混中球料比为 1.5:1，球磨所用大球颗粒为 4mm，小球颗粒为 2mm，球磨时间为 5min，形成正极材料预混合物待用。

本对比例中正极材料包括三元正极材料与三聚磷酸磷酸铝粉末混合，但无所述胶体式二氧化硅溶胶包覆于三元正极材料表面，除此以外，本对比例与实

实施例 1 保持一致。

从图 1 可以看出，实施例 1 所提供的锂离子电池在 80°C 下的存储时间明显增加，且衰减更加缓慢。而对比例 1-3 中的锂离子电池不进行任何包覆或者只是包覆三聚磷酸铝或二氧化硅，在 80°C 下的存储时间远远低于实施例 1 所提供的锂离子电池。

表 1 为不同实施例与对比例的电池在 80°C 高温箱中存储，每隔 200h 电压值 (V) 据值。

表 1

	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	实施 例 7	实施 例 8	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3
200h/ 电压 (V)	3.990 7	3.990 4	3.990 2	3.990 4	3.990 4	3.990 3	3.990 0	3.990 6	3.985 2	3.989 1	3.990 1
400h/ 电压 (V)	3.964 4	3.963 6	3.963 4	3.963 4	3.963 7	3.963 3	3.965 2	3.964 8	3.943 5	3.952 5	3.962 4
600h/ 电压 (V)	3.948 5	3.948 0	3.946 9	3.946 1	3.947 1	3.949 4	3.946 4	3.948 5	3.908 3	3.921 4	3.932 4
800h/ 电压 (V)	3.939 0	3.940 0	3.938 7	3.938 8	3.937 8	3.939 5	3.939 7	3.936 4	3.834 3	3.876 3	3.889 5
1000h /电压 (V)	3.932 0	3.931 0	3.929 1	3.931 4	3.930 1	3.931 0	3.932 7	3.929 1	3.765 2	3.836 2	3.862 7
1200h	3.926	3.925	3.923	3.925	3.924	3.924	3.926	3.923	3.632	3.785	3.842

/电压 (V)	1	4	1	2	1	5	2	1	4	2	5
1400h /电压 (V)	3.921	3.920	3.918	3.919	3.919	3.919	3.920	3.917	3.425	3.705	3.821
	2	4	6	3	6	7	5	8	3	5	4

从实施例 1-8 的电压测试结果可知，在 80℃高温箱中，其电压衰减较对比例 1-3 更加缓慢，可以在 80℃高温环境下存储两个月以上；而对比例 1 中，未进行包覆的镍钴锰正极材料制成的电池其电压值在 30 天后就开始迅速衰减，严重影响了电池性能；对比例 2 中，未混合纳米级别三聚磷酸铝的镍钴锰正极材料制成的电池，其电压值在 40 天后迅速衰减；对比例 3 中，混合纳米级别的三聚磷酸铝，但无胶体式二氧化硅溶胶作为粘结剂的正极材料，制备而成的电池，其电压值在 45 天后开始迅速衰减。由此可知，本申请中三元正极材料包覆三聚磷酸铝，以胶体式二氧化硅溶胶作为粘结剂，可以达到提高电池耐高温尤其是 80-85℃较长时间存储的技术效果。

申请人声明，以上所述仅为本申请的具体实施方式，但本申请的保护范围并不局限于此。

- 
- 1、一种正极材料的制备方法，其中，所述制备方法包括以下步骤：
    - (1) 将三聚磷酸铝和三元正极材料进行混合，形成正极材料预混合物；
    - (2) 将胶体式二氧化硅溶胶与步骤(1)所述正极材料预混合物混合，形成正极材料混合物；
    - (3) 将步骤(2)中的所述正极材料混合物进行干燥，得到正极材料基体；
    - (4) 将步骤(3)中得到的所述正极材料基体进行烧结，得到所述正极材料。
  - 2、根据权利要求1所述的正极材料的制备方法，其中，步骤(1)中以三聚磷酸铝与三元正极材料的总质量为100%计，所述三聚磷酸铝的质量分数为0.1~1%。
  - 3、根据权利要求1或2所述的正极材料的制备方法，其中步骤(1)所述混合的方法为干法混合。
  - 4、根据权利要求3所述的正极材料的制备方法，其中，所述干法混合为球磨干混；
    - 可选地，所述球磨干混中球料比为1.5:1~2:1；
    - 可选地，所述球磨干混中混料时间为5~25min。
  - 5、根据权利要求1-4任一项所述的正极材料的制备方法，其中，步骤(2)中所述胶体式二氧化硅溶胶的制备方法包括：
    - 溶解硅酸钠水溶液，加入CO<sub>2</sub>和/或酸，形成胶体式二氧化硅溶胶；
    - 可选地，所述硅酸钠水溶液的浓度为5~25%；
    - 可选地，所述酸包括盐酸、磷酸或硫酸中的任意一种或至少两种的组合；
    - 可选地，所述胶体式二氧化硅溶胶中硅净量为0.1~1%。

6、根据权利要求 1-5 任一项所述的正极材料的制备方法，其中，步骤（3）中所述干燥包括真空干燥、鼓风干燥和/或风干干燥，可选为真空干燥；

可选地，所述真空干燥所用温度为 100~150℃；

可选地，所述真空干燥的真空度为-0.05 至 0.1Mpa；

可选地，所述真空干燥的时间为 1~10h。

7、根据权利要求 1-6 任一项所述的正极材料的制备方法，其中，步骤（4）中所述烧结的温度为 450~650℃；

可选地，步骤（4）中所述烧结的时间为 1~10h；

可选地，步骤（4）还包括：对所述烧结得到的产品进行后处理；

可选地，所述后处理的方式包括破碎、筛分或除铁中的任意一种或至少两种的组合。

8、根据权利要求 1-7 任一项所述的正极材料的制备方法，其中，所述制备方法包括：

（1）将三聚磷酸铝和三元正极材料以 1.5:1~2:1 的球料比进行球磨干混 5~25min，混料时间为 5-25min，形成正极材料预混合物待用；

（2）将胶体式二氧化硅溶胶与步骤（1）所述正极材料预混合物混合，形成正极材料混合物，其中所述胶体式二氧化硅溶胶的制备方法包括：溶解硅酸钠水溶液，加入酸或 CO<sub>2</sub>，形成胶体式二氧化硅溶胶；其中，所述硅酸钠溶液的浓度为 5~25%；所述酸包括盐酸、磷酸或硫酸中的任意一种或至少两种的组合；

（3）将步骤（2）中的所述正极材料混合物在 100~150℃的温度下、-0.05 至 0.1Mpa 的真空度下进行真空干燥 1~10h，得到正极材料基体；

(4) 将步骤(3)中得到的所述正极材料基体在 450~650℃的温度下烧结 1~10h, 再进行破碎、筛分或除铁, 最终获得所述正极材料。

9、一种正极材料, 其中, 所述正极材料由权利要求 1-8 所述的正极材料的制备方法制得。

10、根据权利要求 9 所述的正极材料, 其中, 所述正极材料包括三元正极材料、三聚磷酸铝和粘结剂;

可选地, 所述三聚磷酸铝分散于三元正极材料之间以及三元正极材料表面。

11、根据权利要求 9 或 10 所述的正极材料, 其中, 所述三聚磷酸铝为纳米颗粒;

可选地, 所述三聚磷酸铝的颗粒平均尺寸为 2~20nm;

可选地, 所述粘结剂为胶体式的二氧化硅溶胶;

可选地, 所述胶体式的二氧化硅溶胶干燥后, 得到的为包覆于三元正极材料表面的二氧化硅包覆层;

可选地, 所述二氧化硅包覆层的厚度为 1~10nm。

12、一种锂离子电池, 其中, 所述锂离子电池包括如权利要求 9-11 任一项所述的正极材料。

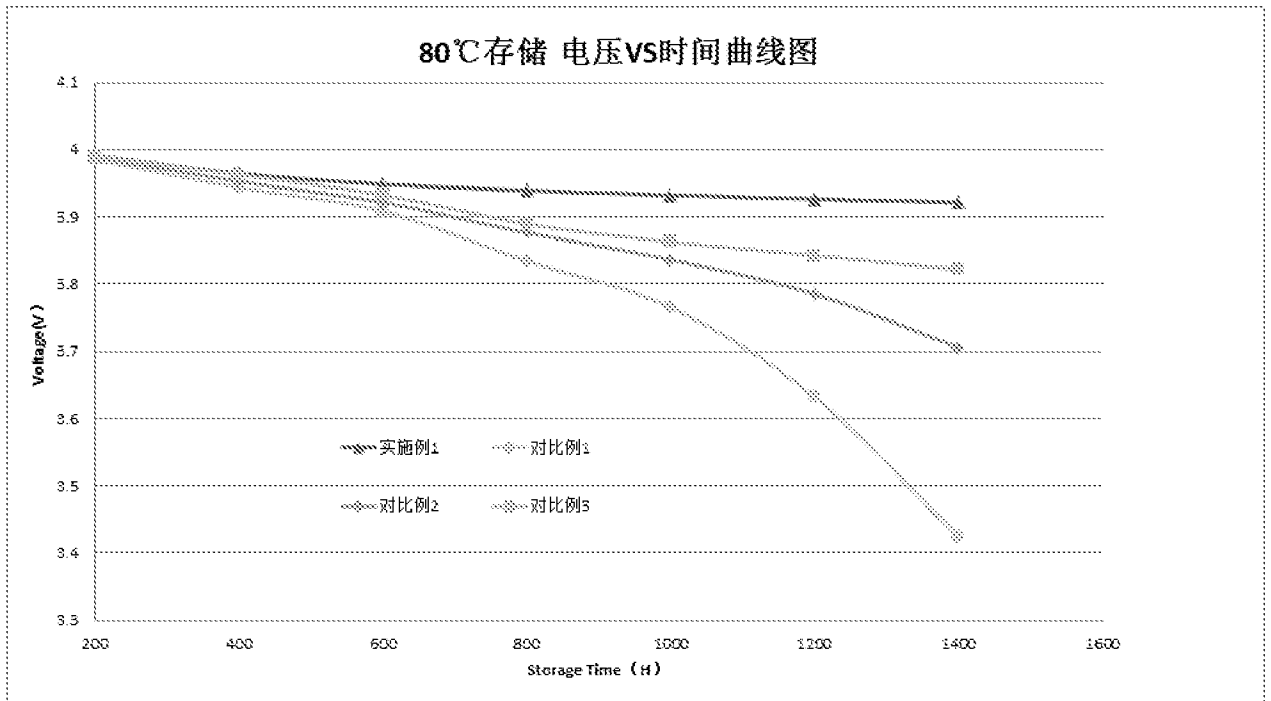


图 1

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/089627

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C01G 53/00(2006.01)i; C01B 33/12(2006.01)i; C01B 25/41(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b>		
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C01G 53/-, C01B 33/-, C01B 25/-, H01M 4/-		
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, CNKI, VEN, WEB OF SCIENCE: 正极, 电池, 磷酸铝, AIPO4, 氧化硅, SiO2, 硅, 胶体, 胶状, 包裹, 包覆, 粘结, 分散, cathode, battery, aluminum phosphate?, silicon dioxide, silicon, colloid+, coat+, bond+, dispersing, dispersant		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
PX	CN 112357977 A (HENGDIAN GROUP DMEGC MAGNETICS CO., LTD.) 12 February 2021 (2021-02-12) claims 1-10	1-12
Y	CN 102324515 A (HUNAN SHENGHUA TECHNOLOGY CO., LTD.) 18 January 2012 (2012-01-18) description, paragraphs [0023]-[0024], [0035] and [0037]	1-12
Y	CN 108023087 A (LUOYANG NORMAL UNIVERSITY) 11 May 2018 (2018-05-11) description, paragraphs [0008]-[0010]	1-12
A	CN 109378469 A (QINGYUAN JIAZHI NEW MATERIAL RESEARCH INSTITUTE CO., LTD.) 22 February 2019 (2019-02-22) entire document	1-12
A	CN 109659507 A (SHENZHEN BTR NEW ENERGY MATERIALS INC. et al.) 19 April 2019 (2019-04-19) entire document	1-12
A	CN 102956895 A (PULEAD TECHNOLOGY INDUSTRY CO., LTD.) 06 March 2013 (2013-03-06) entire document	1-12
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> 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 "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 <b>16 July 2021</b>		Date of mailing of the international search report <b>23 July 2021</b>
Name and mailing address of the ISA/CN <b>China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088 China</b>		Authorized officer
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/089627

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103000899 A (BYD COMPANY LTD.) 27 March 2013 (2013-03-27) entire document	1-12
A	CN 102738458 A (GENERAL RESEARCH INSTITUTE FOR NONFERROUS METALS) 17 October 2012 (2012-10-17) entire document	1-12
A	US 2012171570 A1 (HON HAI PRECISION INDUSTRY CO., LTD. et al.) 05 July 2012 (2012-07-05) entire document	1-12

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

International application No.

**PCT/CN2021/089627**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112357977	A	12 February 2021	None			
CN	102324515	A	18 January 2012	CN	102324515	B	11 June 2014
CN	108023087	A	11 May 2018	None			
CN	109378469	A	22 February 2019	None			
CN	109659507	A	19 April 2019	None			
CN	102956895	A	06 March 2013	CN	102956895	B	14 October 2015
CN	103000899	A	27 March 2013	None			
CN	102738458	A	17 October 2012	CN	102738458	B	11 March 2015
US	2012171570	A1	05 July 2012	US	9172082	B2	27 October 2015
				CN	102569789	B	08 October 2014
				CN	102569789	A	11 July 2012

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/089627

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>C01G 53/00(2006.01)i; C01B 33/12(2006.01)i; C01B 25/41(2006.01)i; H01M 4/62(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>C01G 53/-, C01B 33/-, C01B 25/-, H01M 4/-</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, CNTXT, CNKI, VEN, WEB OF SCIENCE:正极, 电池, 磷酸铝, AlPO4, 氧化硅, SiO2, 硅, 胶体, 胶状, 包裹, 包裹, 粘结, 分散, cathode, battery, aluminum phosphate?, silicon dioxide, silicon, colloid+, coat+, bond+, dispersing, dispersant</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>PX</td> <td>CN 112357977 A (横店集团东磁股份有限公司) 2021年 2月 12日 (2021 - 02 - 12) 权利要求1-10</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 102324515 A (湖南升华科技有限公司) 2012年 1月 18日 (2012 - 01 - 18) 说明书第[0023]-[0024]、[0035]和[0037]段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108023087 A (洛阳师范学院) 2018年 5月 11日 (2018 - 05 - 11) 说明书第[0008]-[0010]段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109378469 A (清远佳致新材料研究院有限公司) 2019年 2月 22日 (2019 - 02 - 22) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 109659507 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司等) 2019年 4月 19日 (2019 - 04 - 19) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102956895 A (北大先行科技产业有限公司) 2013年 3月 6日 (2013 - 03 - 06) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 103000899 A (比亚迪股份有限公司) 2013年 3月 27日 (2013 - 03 - 27) 全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	PX	CN 112357977 A (横店集团东磁股份有限公司) 2021年 2月 12日 (2021 - 02 - 12) 权利要求1-10	1-12	Y	CN 102324515 A (湖南升华科技有限公司) 2012年 1月 18日 (2012 - 01 - 18) 说明书第[0023]-[0024]、[0035]和[0037]段	1-12	Y	CN 108023087 A (洛阳师范学院) 2018年 5月 11日 (2018 - 05 - 11) 说明书第[0008]-[0010]段	1-12	A	CN 109378469 A (清远佳致新材料研究院有限公司) 2019年 2月 22日 (2019 - 02 - 22) 全文	1-12	A	CN 109659507 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司等) 2019年 4月 19日 (2019 - 04 - 19) 全文	1-12	A	CN 102956895 A (北大先行科技产业有限公司) 2013年 3月 6日 (2013 - 03 - 06) 全文	1-12	A	CN 103000899 A (比亚迪股份有限公司) 2013年 3月 27日 (2013 - 03 - 27) 全文	1-12
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
PX	CN 112357977 A (横店集团东磁股份有限公司) 2021年 2月 12日 (2021 - 02 - 12) 权利要求1-10	1-12																								
Y	CN 102324515 A (湖南升华科技有限公司) 2012年 1月 18日 (2012 - 01 - 18) 说明书第[0023]-[0024]、[0035]和[0037]段	1-12																								
Y	CN 108023087 A (洛阳师范学院) 2018年 5月 11日 (2018 - 05 - 11) 说明书第[0008]-[0010]段	1-12																								
A	CN 109378469 A (清远佳致新材料研究院有限公司) 2019年 2月 22日 (2019 - 02 - 22) 全文	1-12																								
A	CN 109659507 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司等) 2019年 4月 19日 (2019 - 04 - 19) 全文	1-12																								
A	CN 102956895 A (北大先行科技产业有限公司) 2013年 3月 6日 (2013 - 03 - 06) 全文	1-12																								
A	CN 103000899 A (比亚迪股份有限公司) 2013年 3月 27日 (2013 - 03 - 27) 全文	1-12																								
<p><input checked="" type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><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>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2021年 7月 16日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2021年 7月 23日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(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</p>		<p>授权官员</p> <p>李应会</p> <p>电话号码 86-10-62084694</p>																								

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 102738458 A (北京有色金属研究总院) 2012年 10月 17日 (2012 - 10 - 17) 全文	1-12
A	US 2012171570 A1 (HON HAI PRECISION INDUSTRY CO. LTD等) 2012年 7月 5日 (2012 - 07 - 05) 全文	1-12

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/089627

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	112357977	A	2021年 2月 12日	无			
CN	102324515	A	2012年 1月 18日	CN	102324515	B	2014年 6月 11日
CN	108023087	A	2018年 5月 11日	无			
CN	109378469	A	2019年 2月 22日	无			
CN	109659507	A	2019年 4月 19日	无			
CN	102956895	A	2013年 3月 6日	CN	102956895	B	2015年 10月 14日
CN	103000899	A	2013年 3月 27日	无			
CN	102738458	A	2012年 10月 17日	CN	102738458	B	2015年 3月 11日
US	2012171570	A1	2012年 7月 5日	US	9172082	B2	2015年 10月 27日
				CN	102569789	B	2014年 10月 8日
				CN	102569789	A	2012年 7月 11日