

(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 11 月 14 日 (14.11.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/229784 A1

(51) 国际专利分类号:
G01N 25/00 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/093418

(22) 国际申请日: 2023 年 5 月 11 日 (11.05.2023)

(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: 钟进 (**ZHONG, Jin**); 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)。杜锐 (**DU, Rui**); 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)。阮丁山 (**RUAN, Dingshan**); 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: 北京远智汇知识产权代理有限公司 (**BEIJING YZH IP FIRM**); 中国北京市海淀区莲花池东路39号6层608室, Beijing 100036 (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, 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:** METHOD FOR EVALUATING LITHIUM-ION BATTERY MATERIAL AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 一种锂离子电池材料的评估方法及其应用

(57) **Abstract:** Disclosed are a method for evaluating a lithium-ion battery material and use thereof. The method comprises: firstly, preparing a delithiated positive electrode material from a positive electrode material of interest, placing the delithiated positive electrode material in an electrolyte, heating and stirring, separating solid and liquid phases, subjecting the resultant filtrate for an ICP test to give main element dissolution data, subjecting the resultant power to an EIS test to give a charge transfer resistance (RCT) value, and finally, comprehensively evaluating the high-temperature storage performance of a soft package battery comprising the positive electrode material of interest according to the two sets of data. The method simulates the reaction processes of the positive electrode material and the electrolyte at a real high temperature to give a fully charged positive electrode material and acquire the main element dissolution data and the RCT value of the positive electrode material, thus quickly inferring and evaluating the high-temperature storage performance of the positive electrode material.

(57) 摘要: 一种锂离子电池材料的评估方法及其应用, 评估方法先将待测试正极材料制备为脱锂态正极材料, 再置于电解液中加热搅拌, 用固液分离后得到的滤液进行ICP测试, 获得主元素溶出数据, 同时, 将得到粉料进行EIS测试, 获得界面电荷转移阻抗RCT值, 最后根据所得的两种数据综合评估含有待测试正极材料的软包电池的高温存储性能。评估方法能够模拟正极材料与电解液实际高温的反应过程, 以得到满电态的正极材料并获取其主元素溶出数据和RCT值, 从而快速推测评估该正极材料的高温存储性能。

WO 2024/229784 A1

一种锂离子电池材料的评估方法及其应用

技术领域

本公开属于锂离子电池领域，例如一种锂离子电池材料的评估方法及其应用。

背景技术

目前，锂离子电池因其能量密度高、循环寿命长、倍率性能好等优点获得成功，广泛应用于便携式消费电子、电动汽车、储能等领域。但是在高温状态下，锂离子电池的电极材料界面与电解液反应更加复杂，不仅会造成高温下的性能损失，还可能会引起安全问题，例如产生气体进而导致电池鼓胀，容易造成隐患。

因此，对锂离子电池正极材料进行高温性能的相关测试是非常必要的。目前往往通过制备软包全电池来评价正极材料及含有其的锂电池的高温存储性能，通过测试全电池满电状态下经过不等时间，或者不同温度存储前后电性能变化和鼓胀率。通过对比电性能指标变化程度和电池的鼓胀程度来衡量其可靠性和安全性。

CN108267693B 公开了一种锂电池正极材料高温存储性能的快速评价方法，使用锂离子扣式半电池对正极材料进行高温浮充充电，并根据浮充容量测试数据便可以推测不同正极材料之间高温存储性能的差异。但该快速评价方法只能推测不同正极材料之间的高温存储性能的差异，并不能直观表征出高温存储期间正极材料的性能变化。

CN110658473B 公开了一种锂电池正极材料高温存储性能的快速评价方法，模拟正极材料在全电池高温存储的环境状态，通过化学法脱锂制备得到脱锂态

正极材料，并针对脱锂态正极材料进行等效高温存储测试，通过首次放电容量比评估容量保持率。该方法通过加强氧化剂得到脱锂态正极材料，在与氧化剂反应过程中，界面情况变得复杂，且脱锂量无法保证，再次制备成扣式电池，其放电容量并不稳定，降低了评估可靠性。

从以上可以看出，尚需要开发一种新的快速判断锂离子电池正极材料高温存储性能的评估方法，以提升测试效率，同时降低评估成本。

发明内容

以下是对本文详细描述的主题的概述。本概述并非是为了限制权利要求的保护范围。

本公开提供一种锂离子电池材料的评估方法及其应用，所述评估方法先将待测试正极材料制备为脱锂态正极材料，再置于电解液中加热搅拌，用固液分离后得到的滤液进行 ICP 测试，获得主元素溶出数据，同时，将得到粉料进行 EIS 测试，获得界面电荷转移阻抗 R_{CT} 值，最后根据所得的两种数据综合评估含有所述待测正极材料的软包电池的高温存储性能。所述评估方法能够模拟正极材料与电解液实际高温的反应过程，以得到满电态的正极材料并获取其主元素溶出数据和 R_{CT} 值，从而快速推测评估该正极材料的高温存储性能，所述评估方法操作简单，成本较低，有利于提升评估效率。

为达此目的，本公开采用以下技术方案：

第一方面，本公开实施例提供了一种锂离子电池材料的评估方法，所述评估方法包括如下步骤：

- (1) 将待测试正极材料制备为脱锂态正极材料；
- (2) 将步骤 (1) 所述脱锂态正极材料置于电解液中加热搅拌，经固液分离，得到滤液与粉料；

(3) 将步骤(2)所得滤液进行 ICP (电感耦合等离子体, Inductively Coupled Plasma) 测试, 获得主元素溶出数据; 同时, 将步骤(2)所述粉料作为正极材料制备为扣式半电池, 进行 EIS (电化学阻抗谱, Electrochemical Impedance Spectroscopy) 测试, 获得界面电荷转移阻抗 R_{CT} 值;

(4) 步骤(3)所得主元素溶出数据及 R_{CT} 值越大, 则待测正极材料的高温存储性能越差。

本公开实施例所述评估方法将正极材料制备为脱锂态正极材料能够模拟正极材料与电解液实际高温的反应过程, 并使正极材料为满电状态 (脱锂态), 然后进行测试获取此时的主元素溶出数据和 R_{CT} 值, 从而快速推测评估该正极材料的高温存储性能, 所述评估方法操作简单, 成本较低, 有利于提升评估效率。

本公开实施例对所用的电解液不作具体的限制, 本领域的技术人员可以根据使用的待测试正极材料, 相应地选择与之适配的电解液即可。

示例性地, 按总质量为 100wt% 计算, 所述电解液包括 9~15wt% 锂盐、77~88wt% 的非水有机溶剂和 3~8wt% 的添加剂; 所述锂盐包括四氟硼酸锂 ($LiBF_4$)、六氟磷酸锂 ($LiPF_6$) 或新型锂盐双氟磺酰亚胺锂 ($LiFSI$) 中的至少一种; 非水有机溶剂包括碳酸丙烯酯 (PC)、碳酸乙烯酯 (EC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二甲酯 (DMC) 或碳酸甲乙酯 (EMC) 中的至少一种; 添加剂包括成膜添加剂、高 / 低温添加剂、过充保护添加剂、阻燃添加剂、倍率型添加剂中的至少一种, 例如可以选择碳酸亚乙烯酯 (VC) 和/或氟代碳酸乙烯酯 (FEC)。

以下作为本公开实施例可选的技术方案, 但不作为本公开提供的技术方案的限制, 通过以下技术方案, 可以更好地达到和实现本公开的技术目的和有益效果。

作为本公开实施例可选的技术方案，步骤（1）所述待测试正极材料包括钴酸锂、磷酸铁锂或三元正极材料中的任意一种或至少两种的组合，所述组合典型但非限制性的实例包括钴酸锂与磷酸铁锂的组合、钴酸锂与三元正极材料的组合或磷酸铁锂与三元正极材料的组合。

作为本公开实施例可选的技术方案，步骤（1）所述脱锂态正极材料的制备方法包括：

向所述待测试正极材料中加入氧化剂，进行脱锂反应，得到所述脱锂态正极材料。

作为本公开实施例可选的技术方案，所述氧化剂包括次溴酸、偏高碘酸、次氯酸、亚氯酸、高锰酸、高溴酸或过氧化氢中的任意一种或至少两种的组合，所述组合典型但非限制性的实例包括次溴酸与偏高碘酸的组合、偏高碘酸与次氯酸的组合、亚氯酸与高锰酸的组合、高锰酸与高溴酸的组合、亚氯酸与过氧化氢的组合。

在一个实施例中，所述氧化剂的用量为每克待测试正极材料使用 4~8mL，例如 4mL、4.5mL、5mL、5.5mL、6mL、6.5mL、7mL、7.5mL 或 8mL 等，所述氧化剂的浓度为 1.4~8mol/L，例如 1.4mol/L、2mol/L、2.5mol/L、3mol/L、3.5mol/L、4mol/L、4.5mol/L、5mol/L、5.5mol/L、6mol/L、6.5mol/L、7mol/L、7.5mol/L 或 8mol/L 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

作为本公开实施例可选的技术方案，所述脱锂反应在搅拌下进行。

在一个实施例中，所述脱锂反应的时间为 18~22h，例如 18h、19h、20h、21h 或 22h 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

作为本公开实施例可选的技术方案，步骤（2）所述脱锂态正极材料与所述电解液的固液比为 1g:(1.5~2.5)g，例如 1g:1.5g、1g:1.6g、1g:1.7g、1g:1.8g、1g:1.9g、1g:2g、1g:2.1g、1g:2.2g、1g:2.3g、1g:2.4g 或 1g:2.5g 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一个实施例中，所述电解液的用量为 20~200mL，例如 20mL、50mL、80mL、110mL、140mL、170mL 或 200mL 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

作为本公开实施例可选的技术方案，步骤（3）所述加热搅拌在真空中或除湿环境中进行。

本公开实施例所述加热搅拌需要在真空中或除湿环境中进行，以防止电解液吸入水分，在得到所述滤液也应注意密封保存，以防吸水。

在一个实施例中，步骤（3）所述加热搅拌在有聚四氟乙烯内胆的水热釜中进行。

在一个实施例中，步骤（3）所述加热搅拌的温度为 40~80℃，例如 40℃、45℃、50℃、55℃、60℃、65℃、70℃、75℃或 80℃等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一个实施例中，步骤（3）所述加热搅拌的时间为 2~4h，例如 2h、2.2h、2.4h、2.6h、2.8h、3h、3.2h、3.4h、3.6h、3.8h 或 4h 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

在一个实施例中，步骤（3）所述加热搅拌的搅拌速率为 80~200r/min，例如 80r/min、100r/min、120r/min、140r/min、160r/min、180r/min 或 200r/min 等，但并不仅限于所列举的数值，上述数值范围内其他未列举的数值同样适用。

作为本公开实施例可选的技术方案，所述评估方法步骤（4）还包括：

将主元素溶出数据及标准 R_{CT} 值与含有待测正极材料的软包电池的高温存储性能相关联，建立数据库，模拟所述主元素溶出数据与所述高温存储性能的线性关系和/或模拟所述 R_{CT} 值与所述高温存储性能的线性关系；根据所述线性关系推算含有所述待测正极材料的软包电池的高温存储性能。

在一个实施例中，所述数据库至少包括 10 个不同的所述待测正极材料的主元素溶出数据、标准 R_{CT} 值及含有所述待测正极材料的软包电池的高温存储性能的数据。

作为本公开实施例可选的技术方案，所述评估方法包括如下步骤：

(1) 向所述待测试正极材料中加入氧化剂，所述氧化剂的用量为每克待测试正极材料使用 4~8mL，所述氧化剂的浓度为 1.4~8mol/L，搅拌下进行脱锂反应 18~22h，得到所述脱锂态正极材料；所述待测试正极材料包括钴酸锂、磷酸铁锂或三元正极材料中的任意一种或至少两种的组合；所述氧化剂包括次溴酸、偏高碘酸、次氯酸、亚氯酸、高锰酸、高溴酸或过氧化氢中的任意一种或至少两种的组合；

(2) 在除湿间中，按照固液比为 1g:(1.5~2.5)g 将步骤 (1) 所述脱锂态正极材料与电解液装入水热釜中的聚四氟乙烯内胆中混合均匀，使电解液的用量 20~200mL，然后将水热釜放入预先加热到 40~80℃ 下的烘箱中，设置搅拌速率为 80~200r/min，进行加热搅拌 2~4h，反应结束后抽滤得到滤液与粉料，将所得粉料洗涤并烘干后备用；

(3) 将步骤 (2) 所得滤液进行 ICP 测试，获得主元素溶出数据；同时，将步骤 (2) 所述粉料作为正极材料制备为扣式半电池，进行 EIS 测试，获得界面电荷转移阻抗 R_{CT} 值；

(4) 根据步骤 (3) 所得主元素溶出数据及 R_{CT} 值评估含有所述待测正极材

料的软包电池的高温存储性能，所得主元素溶出数据及 R_{CT} 值越大，则待测正极材料的高温存储性能越差；并将主元素溶出数据及标准 R_{CT} 值与含有待测正极材料的软包电池的高温存储性能相关联，建立至少包括 10 个样本数据的数据库，模拟所述主元素溶出数据与所述高温存储性能的线性关系和/或模拟所述 R_{CT} 值与所述高温存储性能的线性关系；根据所述线性关系推算含有所述待测正极材料的软包电池的高温存储性能。

第二方面，本公开实施例提供了一种根据第一方面所述的评估方法在锂离子电池制造领域中的应用。

与相关技术方案相比，本公开至少具有以下有益效果：

所述评估方法能够模拟正极材料与电解液实际高温的反应过程，以得到满电态的正极材料并获取其主元素溶出数据和 R_{CT} 值，从而快速推测评估该正极材料的高温存储性能，所述评估方法操作简单，成本较低，有利于提升评估效率。

在阅读并理解了详细描述后，可以明白其他方面。

具体实施方式

下面通过具体实施方式来进一步说明本公开的技术方案。

本领域技术人员应该明了，所述实施例仅仅是帮助理解本公开，不应视为对本公开的具体限制。

以下实施例及对比例使用的电解液均采用 CN115117445A 提供的锂离子电池电解液，所述电解液包含锂盐、非水有机溶剂及添加剂；具体地，在含水量 <10ppm 的氩气气氛手套箱中，将碳酸乙烯酯、碳酸二乙酯、碳酸甲乙酯、氟代碳酸乙烯酯按照质量百分含量 20wt%、30wt%、40wt%、10wt% 进行混合，得到混合有机溶剂，然后将充分干燥的锂盐溶解于上述混合有机溶剂中，锂盐为六氟磷酸锂和二氟双草酸磷酸锂组成的混合物，锂盐在电解液中的浓度为

1mol/L, 其中六氟磷酸锂和二氟双草酸磷酸锂的摩尔比为 95:5, 添加剂为 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚、碳酸亚乙烯酯和硫酸乙烯酯组成的混合物, 1,1,2,2-四氟乙基-2,2,3,3-四氟丙基醚、碳酸亚乙烯酯和硫酸乙烯酯的添加量均占电解液总质量的 1wt%, 加入添加剂搅拌均匀后, 获得所述电解液。

实施例 1

本实施例提供了一种锂离子电池材料的评估方法, 所述评估方法用于钴酸锂正极材料的高温存储性能的评估, 所述评估方法包括如下步骤:

(1) 脱锂态钴酸锂材料的制备: 选择四组不同的钴酸锂材料, 分别标记为钴酸锂-1, 钴酸锂-2, 钴酸锂-3, 钴酸锂-4, 且每组钴酸锂制备 4 个平行样; 脱锂过程在充满氩气的手套箱中进行, 分别取 5g 上述钴酸锂材料放于烧杯内, 加入 30mL 浓度 6.6mol/L 的过氧化氢 H_2O_2 溶液, 放入磁子后在磁力搅拌器上设定转速为 45r/min, 搅拌 20h, 得到脱锂态钴酸锂; 将所得溶液快速抽滤并使用去离子水去除残留杂质后, 把得到的脱锂态钴酸锂材料在真空烘箱中干燥 8h;

(2) 电解液粉末反应: 将步骤 (1) 制备得到的四种不同的脱锂态钴酸锂材料分别与电解液混合, 为防止电解液中吸入水分, 在除湿间将脱锂态钴酸锂材料与电解液一同装入水热釜中, 其中, 脱锂态钴酸锂材料取 5g, 加入电解液 10g, 密封好后, 放入预先加热到温度 70℃ 的烘箱中, 打开搅拌设置, 使水热釜内的搅拌速度为 120r/min, 反应结束后, 将溶液快速抽滤, 得到滤液与粉料, 将所述粉料使用乙醇反复清洗除去电解液杂质后, 在真空烘箱中干燥 8h;

(3) 测试: 将步骤 (2) 所得滤液进行 ICP 测试, 得到极片的主元素钴溶出数据; 按照正极材料 (钴酸锂): 导电碳黑: PVDF=94%:3%:3% 的质量比称取定量物料, 将 PVDF 溶于定量 NMP 中, 加入正极材料与导电碳黑, 放入搅拌机中搅拌 35min, 将上述物料进行均匀混合, 制作成均匀的正极浆料。将制作好的正

极浆料均匀涂覆在铝箔上制作成极片，在 120℃烘箱中烘干，制作成正极片待用；将正极片与隔膜、锂片、电解液等组装成扣式半电池。将扣式半电池进行 EIS 测试，EIS 测试的频率范围为 0.05~106Hz，EIS 测试在 1.5h 内完成；

(4) 分析：步骤 (3) 所得结果如表 2 所示，表 2 中的钴元素溶出量数据及 R_{CT} 值为每组钴酸锂中 4 个平行样的平均值。同时，为了更直观地表明所述钴酸锂材料的高温存储性能，将脱锂前的钴酸锂-1，钴酸锂-2，钴酸锂-3，钴酸锂-4 分别制备为软包全电池，并进行在 60℃下进行高温存储测试，得到存储性能数据（容量保持率），此数据一同记录于表 1；

表 1

正极材料	钴元素溶出量 (ppm)	R_{CT} (Ω)	容量保持率 (%)
钴酸锂-1	300	0.045	90.1
钴酸锂-2	550	0.064	85.4
钴酸锂-3	800	0.085	78.6
钴酸锂-4	1600	0.15	56.9

从表 1 可以看出，不同组别钴酸锂的高温存储性能与钴元素溶出量呈现正相关性，同时，高温存储性能与 EIS 测试的电荷转移阻抗值也呈现出正相关性，所得钴元素溶出数据及 R_{CT} 值越大，则待测正极材料的高温存储性能越差。

以上说明本实施例提供的评估方法能有效、快速地对钴酸锂正极材料进行存储性能评估。

实施例 2

本实施例提供了一种锂离子电池材料的评估方法，所述评估方法用于三元正极材料的高温存储性能的评估，所述评估方法包括如下步骤：

(1) 脱锂态三元正极材料的制备：选择四组不同的三元正极材料，分别标记为三元-1，三元-2，三元-3，三元-4，且每组三元正极材料制备 4 个平行样；脱锂过程在充满氩气的手套箱中进行，取 8g 三元材料放于烧杯内，加入 50ml 浓度 2mol/L 的次氯酸溶液，放入磁子后在磁力搅拌器上设定转速为 55r/min，搅拌 24h，得到脱锂态三元正极材料；将所得溶液快速抽滤并使用去离子水去除残留杂质后，把得到的脱锂态三元正极材料在真空烘箱中干燥 10h；

(2) 电解液粉末反应：将步骤 (1) 制备得到的脱锂态三元正极材料分别与电解液混合，为防止电解液中吸入水分，在除湿间将其装入水热釜中，其中，正极材料粉末取 5g，电解液加 11g，密封好后，放入预先加热 65℃ 的烘箱中，打开搅拌设置，搅拌速度 180r/min，反应结束后，将溶液快速抽滤，得到滤液与粉料，将所述粉料使用乙醇反复清洗除去电解液杂质后，在真空烘箱中干燥 12h；

(3) 测试：将步骤 (2) 所得滤液进行 ICP 测试，得到极片的主元素锰溶出数据；按照三元正极材料:导电碳黑:PVDF=94%:3%:3%的质量比称取定量物料，将 PVDF 溶于定量 NMP 中，加入正极材料与导电碳黑，放入搅拌机中搅拌 35min，将上述物料进行均匀混合，制作成均匀的正极浆料。将制作好的正极浆料均匀涂覆在铝箔上制作成极片，在 120℃ 烘箱中烘干，制作成正极片待用；将正极片与隔膜、锂片、电解液等组装成扣式半电池。将扣式半电池进行 EIS 测试，EIS 测试的频率范围为 0.05~106Hz，EIS 测试在 1.5h 内完成；

(4) 分析：步骤 (3) 所得结果如表 4 所示，表 4 中的锰元素溶出量数据及 R_{CT} 值为每组三元正极材料中 4 个平行样的平均值。同时，为了更直观地表明所述三元正极材料的高温存储性能，将脱锂前的三元-1，三元-2，三元-3，三元-4 分别制备为软包全电池，并在 60℃ 下进行高温存储测试，得到存储性能数据（容量保持率），此数据一同记录于表 2；

表 2

正极材料	锰元素溶出量 (ppm)	R _{CT} (Ω)	容量保持率 (%)
三元-1	260	0.026	95.2
三元-2	480	0.053	90.2
三元-3	920	0.076	85.6
三元-4	1300	0.11	72.3

从表 2 可以看出，不同组别三元正极材料的高温存储性能与锰元素溶出量呈现正相关性，同时，高温存储性能与 EIS 测试的电荷转移阻抗值也呈现出正相关性，所得锰元素溶出数据及 R_{CT} 值越大，则待测正极材料的高温存储性能越差。

以上说明本实施例提供的评估方法能有效、快速地对三元正极材料进行存储性能评估。

对比例 1

本对比例提供了一种锂离子电池材料的评估方法，所述评估方法在步骤（3）中仅将所述脱锂态钴酸锂材料分别与电解液混合，并加热静置，并不开启搅拌，其他条件与实施例 1 完全相同。

对比例 2

本对比例提供了一种锂离子电池材料的评估方法，所述评估方法在步骤（3）中仅将所述脱锂态三元正极材料分别与电解液混合，并加热静置，并不开启搅拌，其他条件与实施例 2 完全相同。

对比例 1 及对比例 2 步中骤（3）所得数据如表 3 所示。

表 3

正极材料	钴元素溶出量 (ppm)	R_{CT} (Ω)	容量保持率 (%)
钴酸锂-1	45	0.021	90.1
钴酸锂-4	48	0.018	56.9
正极材料	锰元素溶出量 (ppm)	R_{CT} (Ω)	容量保持率 (%)
三元-1	27	0.016	90.1
三元-4	25	0.011	56.9

从表 3 可以看出，不同组别钴酸锂正极材料的高温存储性能与钴元素的溶出量、EIS 测试电荷转移阻抗值相比于实施例 1 较小，相似地，不同组别三元正极材料的高温存储性能与锰元素溶出量、EIS 测试电荷转移阻抗值相比于实施例 2 较小；对比例中的各数值之间没有差异性与可靠性，与存储性能相关性不大。这说明步骤（2）中与电解液反应时进行搅拌对劣化模拟存储条件，加速反应至关重要，有利于提高评估方法的准确性，即脱锂是更重要的一步。

权 利 要 求 书

1. 一种锂离子电池材料的评估方法，所述评估方法包括如下步骤：

(1) 将待测试正极材料制备为脱锂态正极材料；

(2) 将步骤(1)所述脱锂态正极材料置于电解液中加热搅拌，经固液分离，得到滤液与粉料；

(3) 将步骤(2)所得滤液进行 ICP 测试，获得主元素溶出数据；同时，将步骤(2)所述粉料作为正极材料制备为扣式半电池，进行 EIS 测试，获得界面电荷转移阻抗 R_{CT} 值；

(4) 步骤(3)所得主元素溶出数据及 R_{CT} 值越大，则待测正极材料的高温存储性能越差。

2. 根据权利要求1所述的评估方法，其中，步骤(1)所述待测试正极材料包括钴酸锂、磷酸铁锂或三元正极材料中的任意一种或至少两种的组合。

3. 根据权利要求1或2所述的评估方法，其中，步骤(1)所述脱锂态正极材料的制备方法包括：

向所述待测试正极材料中加入氧化剂，进行脱锂反应，得到所述脱锂态正极材料。

4. 根据权利要求3所述的评估方法，其中，所述氧化剂包括次溴酸、偏高碘酸、次氯酸、亚氯酸、高锰酸、高溴酸或过氧化氢中的任意一种或至少两种的组合。

5. 根据权利要求3或4所述的评估方法，其中，所述氧化剂的用量为每克待测试正极材料使用 4~8mL；所述氧化剂的浓度为 1.4~8mol/L。

6. 根据权利要求1-5 任意一项所述的评估方法，其中，所述脱锂反应在搅拌下进行。

7. 根据权利要求1-6 任意一项所述的评估方法，其中，所述脱锂反应的时

间为 18~22h。

8. 根据权利要求 1-7 任意一项所述的评估方法，其中，步骤（2）所述脱锂态正极材料与所述电解液的固液比为 1g:(1.5~2.5)g。

9. 根据权利要求 1-8 任意一项所述的评估方法，其中，步骤（2）所述电解液的用量为 20~200mL。

10. 根据权利要求 1-9 任意一项所述的评估方法，其中，步骤（3）所述加热搅拌在真空中或除湿环境中进行。

11. 根据权利要求 1-10 任意一项所述的评估方法，其中，步骤（3）所述加热搅拌在有聚四氟乙烯内胆的水热釜中进行。

12. 根据权利要求 1-11 任意一项所述的评估方法，其中，步骤（3）所述加热搅拌的温度为 40~80℃。

13. 根据权利要求 1-12 任意一项所述的评估方法，其中，步骤（3）所述加热搅拌的时间为 2~4h。

14. 根据权利要求 1-13 任意一项所述的评估方法，其中，步骤（3）所述加热搅拌的搅拌速率为 80~200r/min。

15. 根据权利要求 1-14 任意一项所述的评估方法，其中，所述评估方法步骤（4）还包括：

将主元素溶出数据及标准 R_{CT} 值与含有待测正极材料的软包电池的高温存储性能相关联，建立数据库，模拟所述主元素溶出数据与所述高温存储性能的线性关系和/或模拟所述 R_{CT} 值与所述高温存储性能的线性关系；根据所述线性关系推算含有所述待测正极材料的软包电池的高温存储性能；

可选地，所述数据库至少包括 10 个不同的所述待测正极材料的主元素溶出数据、标准 R_{CT} 值及含有所述待测正极材料的软包电池的高温存储性能的数据。

16. 根据权利要求 1-15 任意一项所述的评估方法，其中，所述评估方法包括如下步骤：

(1) 向所述待测试正极材料中加入氧化剂，所述氧化剂的用量为每克待测试正极材料使用 4~8mL，所述氧化剂的浓度为 1.4~8mol/L，搅拌下进行脱锂反应 18~22h，得到所述脱锂态正极材料；所述待测试正极材料包括钴酸锂、磷酸铁锂或三元正极材料中的任意一种或至少两种的组合；所述氧化剂包括次溴酸、偏高碘酸、次氯酸、亚氯酸、高锰酸、高溴酸或过氧化氢中的任意一种或至少两种的组合；

(2) 在除湿间中，按照固液比为 1g:(1.5~2.5)g 将步骤 (1) 所述脱锂态正极材料与电解液装入水热釜中的聚四氟乙烯内胆中混合均匀，使电解液的用量 20~200mL，然后将水热釜放入预先加热到 40~80℃ 下的烘箱中，设置搅拌速率为 80~200r/min，进行加热搅拌 2~4h，反应结束后抽滤得到滤与粉料，将所得粉料洗涤并烘干后备用；

(3) 将步骤 (2) 所得滤液进行 ICP 测试，获得主元素溶出数据；同时，将步骤 (2) 所述粉料作为正极材料制备为扣式半电池，进行 EIS 测试，获得界面电荷转移阻抗 R_{CT} 值；

(4) 根据步骤 (3) 所得主元素溶出数据及 R_{CT} 值评估含有所述待测正极材料的软包电池的高温存储性能，所得主元素溶出数据及 R_{CT} 值越大，则待测正极材料的高温存储性能越差；并将主元素溶出数据及标准 R_{CT} 值与含有待测正极材料的软包电池的高温存储性能相关联，建立至少包括 10 个样本数据的数据库，模拟所述主元素溶出数据与所述高温存储性能的线性关系和/或模拟所述 R_{CT} 值与所述高温存储性能的线性关系；根据所述线性关系推算含有所述待测正极材料的软包电池的高温存储性能。

17. 一种根据权利要求 1-16 任意一项所述的评估方法在锂离子电池制造领域中的应用。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/093418

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N25/00(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: G01N

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; USTXT; WOTXT; GBTXT; JPTXT; EPTXT; Web of Science: 广东邦普循环科技有限公司, 湖南邦普循环科技有限公司, 钟进, 杜锐, 阮丁山, 李长东, 锂离子电池, 正极, 滤, 高温, 存储, ICP, EIS, lithium ion battery, positive electrode, filter, filtrat+, high temperature, storage

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109459463 A (BEIJING EASPRING MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 12 March 2019 (2019-03-12) description, paragraphs [0019] and [0025]	1-17
A	CN 112885993 A (BEIJING TAIFENG XIANXING NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 01 June 2021 (2021-06-01) entire document	1-17
A	CN 112909430 A (EVERGRANDE NEW ENERGY TECHNOLOGY (SHENZHEN) CO., LTD.) 04 June 2021 (2021-06-04) entire document	1-17
A	CN 115117316 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 27 September 2022 (2022-09-27) entire document	1-17
A	CN 113078309 A (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LTD.) 06 July 2021 (2021-07-06) entire document	1-17



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

26 May 2023

Date of mailing of the international search report

29 June 2023

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District,
Beijing 100088

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2023/093418

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	109459463	A	12 March 2019	None	
CN	112885993	A	01 June 2021	None	
CN	112909430	A	04 June 2021	None	
CN	115117316	A	27 September 2022	None	
CN	113078309	A	06 July 2021	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2023/093418

A. 主题的分类

G01N25/00 (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: G01N

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

CNABS; CNTXT; CNKI; VEN; USTXT; WOTXT; GBXT; JPTXT; EPTXT; Web of Science; 广东邦普循环科技有限公司, 湖南邦普循环科技有限公司, 钟进, 杜锐, 阮丁山, 李长东, 锂离子电池, 正极, 滤, 高温, 存储, ICP, EIS, lithium ion battery, positive electrode, filter, filtrat+, high temperature, storage

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 109459463 A (北京当升材料科技股份有限公司) 2019年3月12日 (2019 - 03 - 12) 说明书第[0019]、[0025]段	1-17
A	CN 112885993 A (北京泰丰先行新能源科技有限公司 等) 2021年6月1日 (2021 - 06 - 01) 全文	1-17
A	CN 112909430 A (恒大新能源技术 (深圳) 有限公司) 2021年6月4日 (2021 - 06 - 04) 全文	1-17
A	CN 115117316 A (广东邦普循环科技有限公司 等) 2022年9月27日 (2022 - 09 - 27) 全文	1-17
A	CN 113078309 A (宁德新能源科技有限公司) 2021年7月6日 (2021 - 07 - 06) 全文	1-17

☐ 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5月26日

国际检索报告邮寄日期

2023年6月29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

尹文杰

电话号码 (+86) 0512-88996698

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2023/093418

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	109459463	A	2019年3月12日	无	
CN	112885993	A	2021年6月1日	无	
CN	112909430	A	2021年6月4日	无	
CN	115117316	A	2022年9月27日	无	
CN	113078309	A	2021年7月6日	无	