

(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 10 月 3 日 (03.10.2024)



(10) 国际公布号
WO 2024/197844 A1

(51) 国际专利分类号:

H01M 10/0569 (2010.01) **H01M 4/485** (2010.01)
H01M 4/131 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/085570

(22) 国际申请日: 2023 年 3 月 31 日 (31.03.2023)

(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: 黄龙胜 (**HUANG, Longsheng**); 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)。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)。刘伟健 (**LIU, Weijian**); 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)。袁玲 (**YUAN, Ling**); 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)。区炜聪 (**OU, Weicong**); 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: 广州嘉权专利商标事务所有限公司 (**JIAQUAN IP LAW**); 中国广东省广州市天河区黄埔大道西100号富力盈泰广场A栋910, Guangdong 510627 (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,

(54) **Title:** METHOD FOR SURFACE MODIFICATION OF HIGH-NICKEL TERNARY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND USE THEREOF

(54) 发明名称: 高镍三元正极材料表面改性的方法及其应用

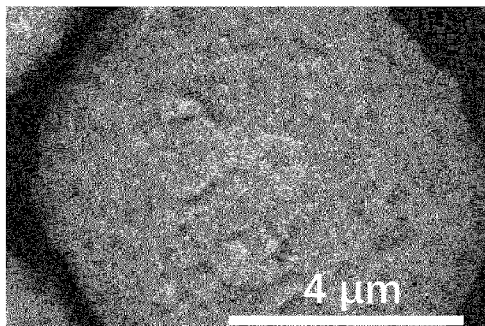


图 1

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention are a method for surface modification of a high-nickel ternary positive electrode material and a use thereof. An alkyl lithium silicate solution is first prepared, the alkyl lithium silicate solution is mixed with a high-nickel ternary positive electrode material for reaction by using a spraying method or a solid-liquid blending method, and then drying heat treatment is carried out to obtain a modified high-nickel ternary positive electrode material. According to the present invention, in a modification process of applying alkyl lithium silicate to a high-nickel ternary positive electrode material, a hydrophilic oxygen-containing group of the alkyl lithium silicate can react with a hydrophilic oxygen-containing functional group of the high-nickel ternary positive electrode material, such that a hydrophobic alkyl group is exposed, and a hydrophobic protection coating is formed, thereby reducing the surface energy and water absorption capability of the high-nickel ternary positive electrode material; the affinity of a hydrophobic group and a hydrophobic electrolyte used for battery assembly is enhanced, and the infiltration characteristics of an electrolytic solution are improved, thereby improving the discharge capacity and cycle performance of a battery.

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)。

根据细则4.17的声明:

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要: 本发明公开了一种高镍三元正极材料表面改性的方法及其应用, 先制备烷基硅酸锂溶液, 采用喷雾法或固液共混法将所述烷基硅酸锂溶液与高镍三元正极材料混合进行反应, 再经干燥热处理后得到改性后的高镍三元正极材料。本发明将烷基硅酸锂应用到高镍三元正极材料的改性过程中, 烷基硅酸锂本身的亲水含氧基团可以与高镍三元正极材料的亲水含氧官能团发生反应, 使得疏水烷基基团暴露, 形成疏水保护涂层, 降低高镍三元正极材料的表面能和材料吸水能力; 疏水基团与电池组装所使用的疏水电解质的亲和性增强, 电解液浸润特性提升, 进而提升电池放电容量和循环性能。

高镍三元正极材料表面改性的方法及其应用

技术领域

本发明属于锂离子电池技术领域，具体涉及一种高镍三元正极材料表面改性的方法及其应用。

背景技术

发展新能源汽车是有效应对能源和环境挑战的重要举措。电池作为动力来源，已成为新能源电动汽车的主要发展方向。进一步提高电池的能量和功率密度，延长电池的使用寿命，缩短电池的充电时间，提高电池的安全性，降低电池的成本是新能源技术发展的主题和趋势。锂离子电池由于综合性能最好，仍然是动力电池的主流产品。研制高电压、高容量的正极材料已成为进一步提高电池能量密度的主要途径。

三元层状氧化物正极材料成本适中、比容量高、过渡金属比例可在一定范围内调节，在长续航动力电池领域广泛应用。其中，高镍三元正极材料在能量密度上有其独有的优势。然而较差的循环和热性能也限制了其应用。此外，随着镍含量提升，残碱量逐渐增大，材料本身的空气敏感问题加剧。为应对这一挑战，各种掺杂/包覆策略被用来改变高镍材料的体相结构或表界面性质，其中，疏水改性能够改变材料表面固有的亲水特性，使得材料的吸湿性降低，在缓解材料变质过程中发挥重要作用。

烷基硅酸盐是一类被广泛应用于建筑防水领域的表面改性材料，其具有水溶性好、与基材结合力强、防水性和耐候性优异等特点，常用于混凝土等建材的防水处理，适用范围广。市面上使用的烷基硅酸盐包括甲基硅酸钠、甲基硅酸钾、乙基硅酸钠、苯基硅酸钠等，这些产品在直接用于防水改性时往往会残留有部分钠钾离子，在直接应用到锂电池材料过程中往往不易除去，不利于材料电化学性能的发挥。

现有方法中多采用有机硅材料作为疏水改性剂对正极材料进行表面改性，但这些方法所用的溶剂多为有机试剂，成本较高，即使有些方法可选的溶剂包括水，也会存在有机硅材料在水溶液中水解反应时间过长的的问题，而高镍三元正极材料无法长期在水溶液

中处理，因为时间越长，材料晶格内的锂损耗越严重，会严重削弱材料的电性能。

发明内容

本发明旨在至少解决上述现有技术中存在的技术问题之一。为此，本发明提出一种高镍三元正极材料表面改性的方法及其应用。

根据本发明的一个方面，提出了一种高镍三元正极材料表面改性的方法，包括以下步骤：

制备烷基硅酸锂溶液，采用喷雾法或固液共混法将所述烷基硅酸锂溶液与高镍三元正极材料混合进行反应，再经干燥热处理后得到改性后的高镍三元正极材料；

所述喷雾法是在高镍三元正极材料保持搅拌状态下将所述烷基硅酸锂溶液喷雾到材料表面发生化学反应，喷雾后所得湿料进行所述干燥热处理；

所述固液共混法是将高镍三元正极材料分散到所述烷基硅酸锂溶液中进行反应，固液分离后所得固体进行所述干燥热处理。

当通过喷雾法进行混合时，采用高速混料设备，在高镍三元正极材料保持高速运动状态下将烷基硅酸锂溶液喷洒到材料表面发生化学反应；当通过固液共混法（湿法）使烷基硅酸锂与高镍三元正极材料反应时，烷基硅酸锂作为一种水溶液添加剂，直接与高镍三元正极材料表面进行反应达到疏水改性效果。

在本发明的一些实施方式中，所述高镍三元正极材料为镍钴锰酸锂，其化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ ，其中 $x+y+z=1$ ，且 $0.8 \leq x < 1$ ， $0 < y \leq 0.1$ ， $0 < z \leq 0.1$ 。

在本发明的一些实施方式中，所述烷基硅酸锂溶液的制备方法为：将烷基三烷氧基硅烷、酸类催化剂和水混合进行水解反应，得到烷基硅酸溶液，将所述烷基硅酸溶液与氢氧化锂溶液混合反应，固液分离，得到所述烷基硅酸锂溶液。进一步地，所述水解反应的温度为 25-50℃，反应的时间 0.1-5h。进一步地，所述烷基硅酸溶液中烷基硅酸与氢氧化锂溶液中氢氧化锂的摩尔比为 1: (0.8-2)。进一步地，所述氢氧化锂溶液的质量浓度为 10-120g/L。进一步地，所述烷基硅酸溶液与氢氧化锂溶液混合反应的时间为 5-30min。进一步地，所述固液分离的方式为过滤或真空辅助抽滤。需要说明的是，固

液分离出来的固体一般是过度水解聚合生成的不溶性烷基硅酸盐，虽然出现的不溶性烷基硅酸盐的量比较少，但仍然需要过滤去除以避免其对产物的干扰。

在本发明的一些实施方式中，所述烷基硅酸锂溶液为甲基硅酸锂溶液、乙基硅酸锂溶液、丙基硅酸锂溶液、辛基硅酸锂溶液、苯基硅酸锂溶液或十二烷基硅酸锂溶液中的至少一种。本发明中，可根据需要，选择对应的烷基三烷氧基硅烷来制备相应的烷基硅酸锂。优选的，所述烷基硅酸锂溶液为甲基硅酸锂溶液或丙基硅酸锂溶液。进一步地，当制备甲基硅酸锂溶液时，选用的烷基三烷氧基硅烷优选为甲基三甲氧基硅烷或甲基三乙氧基硅烷。当制备丙基硅酸锂溶液时，选用的烷基三烷氧基硅烷优选为丙基三甲氧基硅烷。

在本发明的一些实施方式中，所述烷基三烷氧基硅烷和水的摩尔比为 1: (1-5)；所述酸类催化剂的用量为所述烷基三烷氧基硅烷重量的 0.1%-2%。

在本发明的一些实施方式中，所述酸类催化剂为盐酸、醋酸或植酸中的至少一种。

在本发明的一些实施方式中，所述烷基硅酸锂溶液中的烷基硅酸锂与高镍三元正极材料的质量比为 (0.1-3): 100。

在本发明的一些实施方式中，所述喷雾法中，所述搅拌的转速为 600-1500rpm。

在本发明的一些实施方式中，所述喷雾法中，所述烷基硅酸锂溶液喷雾的时间为 5-15min。

在本发明的一些实施方式中，所述喷雾法中，所述喷雾的速率为 10-30mL/min。

在本发明的一些实施方式中，所述固液共混法中，高镍三元正极材料与烷基硅酸锂溶液反应的时间为 3-30min。

在本发明的一些实施方式中，所述固液共混法中，高镍三元正极材料与烷基硅酸锂溶液的反应在 100-300rpm 的搅拌转速下进行。

在本发明的一些实施方式中，所述固液共混法中，所述高镍三元正极材料分散到所述烷基硅酸锂溶液中的方式为以下任选一种：(1) 将烷基硅酸锂溶液稀释到 5-50g/L，再将高镍三元正极材料加入到稀释后的烷基硅酸锂溶液中；(2) 将高镍三元正极材料加

入到水中进行分散，再加入烷基硅酸锂溶液，所得混合物料中烷基硅酸锂的浓度为 5-50g/L。

在本发明的一些实施方式中，所述干燥热处理的温度为 110-150°C，时间为 8-24h。

在本发明的一些实施方式中，所述干燥热处理后还包括过筛的操作，过筛的筛网目数为 100-400 目。

本发明还提供所述的方法在制备锂离子电池中的应用。

根据本发明的一种优选的实施方式，至少具有以下有益效果：

1. 本发明将烷基硅酸锂应用到高镍三元正极材料的改性过程中，烷基硅酸锂本身的亲水含氧基团（羟基-OH，含氧阴离子 Si-O-Li⁺）可以与高镍三元正极材料的亲水含氧官能团（-OH，-O-）发生反应，使得疏水烷基基团暴露，形成疏水保护涂层，改变了氧化物基材固有的亲水特性，降低高镍三元正极材料的表面能和材料吸水能力，缓解材料在空气中的变质过程，增加材料在高湿度环境下的存储稳定性，提升了材料的加工性能，放宽湿度要求，降低材料加工成本。此外，改性正极材料暴露出的疏水基团与电池组装所使用的疏水电解质的亲和性增强，电解液浸润特性提升，进而影响电池运行过程中正极电解质层的组分结构，提升电池放电容量和循环性能。

2. 本发明先将烷基三烷氧基水解再用氢氧化锂进行中和反应制得水溶性好的烷基硅酸锂，与普通的有机硅疏水改性剂相比，无需使用其它有机溶剂或分散剂，所制备的烷基硅酸锂水溶性好，反应性强，能够快速对高镍三元正极材料进行疏水改性，使改性处理时间能够大幅缩短。此外，由于烷基硅酸锂本身含有 Li⁺，能够提供锂源，呈强碱性，能够降低高镍三元正极材料在水溶液处理过程中造成的内部晶格锂的损失和补充锂源，有助于维持材料本身的电性能，还避免了其它碱金属的引入。

3. 本发明提供的烷基硅酸锂水溶性好，是水性硅烷防水改性剂。在进行防水改性过程中，本发明提供的烷基硅酸锂溶液与传统有机硅烷偶联剂相比，可以避免有机试剂的使用，反应活性强，节约时间和生产成本，提高改性过程的安全性，适用范围更广。

4. 优选的，本发明提供的烷基硅酸锂的制备方法，其过程简单高效，无需进行离子交换，可操作性强，反应条件温和，相对环保；制备出的烷基硅酸锂水溶性好，反应性

强，适用范围更广。

附图说明

下面结合附图和实施例对本发明做进一步的说明，其中：

图 1 为本发明实施例 1 改性后高镍三元正极材料的 SEM 图；

图 2 为本发明实施例 1、2、5 与对比例 1 的循环性能对比。

具体实施方式

以下将结合实施例对本发明的构思及产生的技术效果进行清楚、完整地描述，以充分地理解本发明的目的、特征和效果。显然，所描述的实施例只是本发明的一部分实施例，而不是全部实施例，基于本发明的实施例，本领域的技术人员在不付出创造性劳动的前提下所获得的其他实施例，均属于本发明保护的范围。

实施例 1

一种高镍三元正极材料表面改性的方法，具体过程为：

1) 取 136g 甲基三甲氧基硅烷溶于 54g 去离子水与 0.3g 浓盐酸的混合液，在 30℃ 保温条件下反应 1h；然后 100rpm 的搅拌状态下加入 200mL 质量浓度为 120g/L 的氢氧化锂溶液，反应 10min 后真空抽滤，得到甲基硅酸锂溶液。

2) 取 2kg 高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 加入到川田混料机，在 800rpm 转速下将上述甲基硅酸锂溶液 52mL 喷洒到高镍三元正极材料表面，喷雾速率为 10mL/min，喷雾时间为 8min，喷雾完后继续搅拌 5min，然后在鼓风干燥箱中 120℃ 干燥 12h，最后用 400 目筛网过筛即得改性后的高镍三元正极材料。

图 1 为本实施例改性后高镍三元正极材料的 SEM 图，图中可以发现一层膜状物质均匀覆盖在颗粒表面。

实施例 2

一种高镍三元正极材料表面改性的方法，具体过程为：

1) 取 136g 甲基三甲氧基硅烷溶于 54g 去离子水与 0.6g 的 50wt%植酸混合液，在 30℃ 保温条件下反应 1h；然后 100rpm 的搅拌转速下加入 200mL 质量浓度为 120g/L 的

氢氧化锂溶液，反应 10min 后真空抽滤，得到甲基硅酸锂溶液。

2) 在水洗反应釜中加入 4.8L 去离子水，加入 200mL 上述甲基硅酸锂溶液，开启搅拌，转速为 200rpm，之后快速加入 10kg 高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ ，继续搅拌 3min，然后离心去除溶剂，收集的固体在 120°C 烘箱干燥 12h，最后 400 目筛网过筛得改性后的高镍三元正极材料。

实施例 3

一种高镍三元正极材料表面改性的方法，具体过程为：

1) 取 164g 丙基三甲氧基硅烷溶于 20g 去离子水与 0.3g 浓盐酸的混合液，在 40°C 保温条件下反应 2h；然后 100rpm 的搅拌状态下加入含有 200mL 质量浓度为 120g/L 的氢氧化锂溶液，反应 10min 后真空抽滤，得到丙基硅酸锂溶液。

2) 取 3kg 高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 加入到川田混料机，在 800rpm 转速下将上述丙基硅酸锂溶液 80mL 喷洒到高镍三元正极材料表面，喷雾速率为 20mL/min，喷雾时间为 10min，喷雾完后继续搅拌 3min，然后在鼓风干燥箱中 120°C 烘箱干燥 12h，最后用 400 目筛网过筛即得到改性后的高镍三元正极材料。

实施例 4

一种高镍三元正极材料表面改性的方法，具体过程为：

1) 取 136g 甲基三甲氧基硅烷溶于 54g 去离子水与 0.3g 浓盐酸的混合液，在 35°C 保温条件下反应 0.5h；然后 150rpm 的搅拌状态下加入含有 400mL 质量浓度为 120g/L 的氢氧化锂溶液，反应 10min 后真空抽滤，得到甲基硅酸锂溶液。

2) 取 2kg 高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 加入到川田混料机，在 800rpm 转速下将上述甲基硅酸锂溶液 53mL 喷洒到高镍三元正极材料表面，喷雾速率为 10mL/min，喷雾时间为 8min，喷雾完后继续搅拌 5min，然后在鼓风干燥箱中 120°C 烘箱干燥 12h，最后用 400 目筛网过筛即得到改性后的高镍三元正极材料。

实施例 5

一种高镍三元正极材料表面改性的方法，具体过程为：

1) 取 136g 甲基三甲氧基硅烷溶于 54g 去离子水与 0.3g 浓盐酸的混合液, 在 30°C 保温条件下反应 1h; 然后 100rpm 的搅拌状态下加入含有 200mL 质量浓度为 120g/L 的氢氧化锂溶液, 反应 10min 后真空抽滤, 得到甲基硅酸锂溶液。

2) 取 500g 高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 分散到 500mL 去离子水中, 保持去离子水温度在 5°C, 300rpm 转速下缓慢滴加上述甲基硅酸锂溶液 40mL, 继续搅拌反应 5min, 真空辅助抽滤得到固体, 在 120°C 烘箱干燥 12h, 最后用 400 目筛网过筛得到改性后的高镍三元正极材料。

实施例 6

一种高镍三元正极材料表面改性的方法, 具体过程为:

1) 取 178g 甲基三乙氧基硅烷分散于 54g 去离子水与 0.5g 浓盐酸的混合液中, 高速搅拌混合, 在 100rpm 转速和 50°C 保温条件下继续反应 3h; 然后加入含有 200mL 质量浓度为 120g/L 的氢氧化锂溶液, 反应 30min 后真空抽滤, 得到甲基硅酸锂溶液。

2) 取 2kg 高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$ 加入到川田混料机, 在 800rpm 转速下将上述甲基硅酸锂溶液 60mL 喷洒到高镍三元正极材料表面, 喷雾速率为 10mL/min, 喷雾时间为 8min, 喷雾完后继续搅拌 5min, 然后在鼓风干燥箱中 120°C 烘箱干燥 12h, 最后用 400 目筛网过筛即得到改性后的高镍三元正极材料。

对比例 1

一种高镍三元正极材料表面处理的方法, 与实施例 2 的区别在于: 对比例 1 不采用甲基硅酸锂溶液改性, 具体过程为:

在水洗反应釜中加入 5L 去离子水, 开启搅拌, 然后快速加入 10kg 高镍三元正极材料 $\text{LiNi}_{0.92}\text{Co}_{0.06}\text{Mn}_{0.02}\text{O}_2$, 继续搅拌 3min, 然后离心去除去离子水溶剂, 120°C 烘箱干燥 12h, 最后 400 目筛网过筛得到湿法处理但未改性的高镍三元正极材料。

试验例

电池组装与测试: 在氩气气氛手套箱内 ($\text{H}_2\text{O} < 0.1\text{ppm}$, $\text{O}_2 < 0.1\text{ppm}$) 进行锂离子扣式电池组装。将实施例和对比例制备的高镍三元正极材料, 导电剂, 粘结剂按照 90:

5: 5 混合均匀，加入氮-甲基吡咯烷酮溶剂搅拌形成浆料后进行涂布，110℃下烘 2 小时后进行冲片，在 105℃真空烘箱下再次干燥 4 小时，组装扣式电池，电解液采用 LiPF_6 溶于碳酸乙烯酯和碳酸二乙酯混合溶剂，隔膜为玻璃纤维，负极采用锂金属片，组装好后静置 3 小时进行电池首圈测试，测试条件为 25℃测试 0.1C 下的充放电容量及首效，1C=210mAh/g。循环性能测试采用全电扣式电池，将锂金属负极更换为碳材料，在 0.1C 下循环一圈后继续在 1C 下测试电池循环稳定性。

表 1 为对比例 1 与实施例 1、2、3、4、5、6 的残余锂化合物及首圈电性能，其中残余锂化合物是通过酸碱滴定测得，首圈电性能数据是通过蓝电电池测试系统设备测试得到。

表 1 残余锂化合物含量及首圈电性能对比

样品	LiOH (wt.%)	Li ₂ CO ₃ (wt.%)	残余 Li ⁺ (wt.%)	充电容量 (4.3V,mA h/g)	放电容量 (4.3V,mA h/g)	首圈效率 (4.3V,mA h/g)
对比例 1	0.1436	0.0592	0.0527	244.9	227.1	92.7
实施例 1	0.4927	0.2006	0.1804	250.2	228.8	91.5
实施例 2	0.2468	0.1745	0.1043	247	228.6	92.5
实施例 3	0.4358	0.2178	0.1672	246.7	229	92.9
实施例 4	0.4013	0.1775	0.1497	247.3	229.1	92.6
实施例 5	0.2058	0.0963	0.0778	245.6	229.7	93.5
实施例 6	0.5242	0.1864	0.1869	246	229.6	93.3

由表 1 可知，实施例中对电池首圈充放电容量有所提升，高镍三元正极材料在用水溶液进行处理时，除了能够洗去残余锂化合物，晶格内的锂也会被洗出，容易发生“过洗”，降低材料的充放电容量，而本发明制备的烷基硅酸锂碱性强，在水溶液改性材料过程中除了能够在材料表面形成一层疏水层，还能够有效抑制材料颗粒内部晶格锂的损失。虽然该方法会抑制表面残余锂化合物的溶解损耗，使得材料的残余锂化合物含量相对较高，但由于表面疏水层的存在，即使残余锂较高也不会降低材料性能，而且疏水层

能够增强其与电解质的亲和性，提升电解液浸润特性，对材料的循环性产生一定增益效果。

图2为实施例1、2、5与对比例的循环性能对比，从图2可以发现，相对于对比例1，实施例1、2、5提高了高镍三元正极材料的放电容量以及循环性能，在1C条件下循环170圈后，对比例1容量保持率为77.96%，实施例1、2、5的容量保持率分别为84.06%、81.34%、80.72%。

上面结合附图对本发明实施例作了详细说明，但是本发明不限于上述实施例，在所属技术领域普通技术人员所具备的知识范围内，还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。此外，在不冲突的情况下，本发明的实施例及实施例中的特征可以相互组合。

权 利 要 求 书

1. 一种高镍三元正极材料表面改性的方法，其特征在于，包括以下步骤：

制备烷基硅酸锂溶液，采用喷雾法或固液共混法将所述烷基硅酸锂溶液与高镍三元正极材料混合进行反应，再经干燥热处理后得到改性后的高镍三元正极材料；

所述喷雾法是在高镍三元正极材料保持搅拌状态下将所述烷基硅酸锂溶液喷雾到材料表面发生化学反应，喷雾后所得湿料进行所述干燥热处理；

所述固液共混法是将高镍三元正极材料分散到所述烷基硅酸锂溶液中进行反应，固液分离后所得固体进行所述干燥热处理。

2. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述烷基硅酸锂溶液的制备方法为：将烷基三烷氧基硅烷、酸类催化剂和水混合进行水解反应，得到烷基硅酸溶液，将所述烷基硅酸溶液与氢氧化锂溶液混合反应，固液分离，得到所述烷基硅酸锂溶液。

3. 根据权利要求1或2所述的方法，其特征在于，所述烷基硅酸锂溶液为甲基硅酸锂溶液、乙基硅酸锂溶液、丙基硅酸锂溶液、辛基硅酸锂溶液、苯基硅酸锂溶液或十二烷基硅酸锂溶液中的至少一种。

4. 根据权利要求2所述的方法，其特征在于，所述烷基三烷氧基硅烷和水的摩尔比为1:(1-5)；所述酸类催化剂的用量为所述烷基三烷氧基硅烷重量的0.01%-2%。

5. 根据权利要求2所述的方法，其特征在于，所述酸类催化剂为盐酸、醋酸或植酸中的至少一种。

6. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述烷基硅酸锂溶液中的烷基硅酸锂与高镍三元正极材料的质量比为(0.1-3):100。

7. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述喷雾法中，所述烷基硅酸锂溶液喷雾的时间为5-15min。

8. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述固液共混法中，高镍三元正极材料与烷基硅酸锂溶液反应的时间为3-30min。

9. 根据权利要求1所述的方法，其特征在于，所述干燥热处理的温度为110-150℃，

时间为 8-24h。

10. 如权利要求 1-9 中任一项所述的方法在制备锂离子电池中的应用。

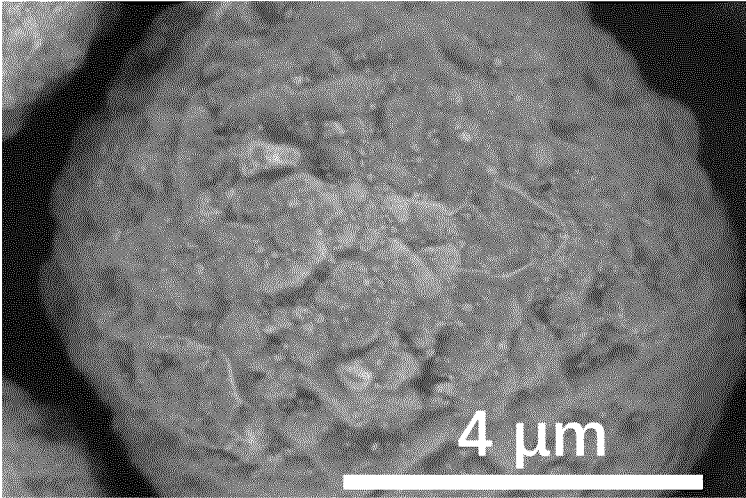


图 1

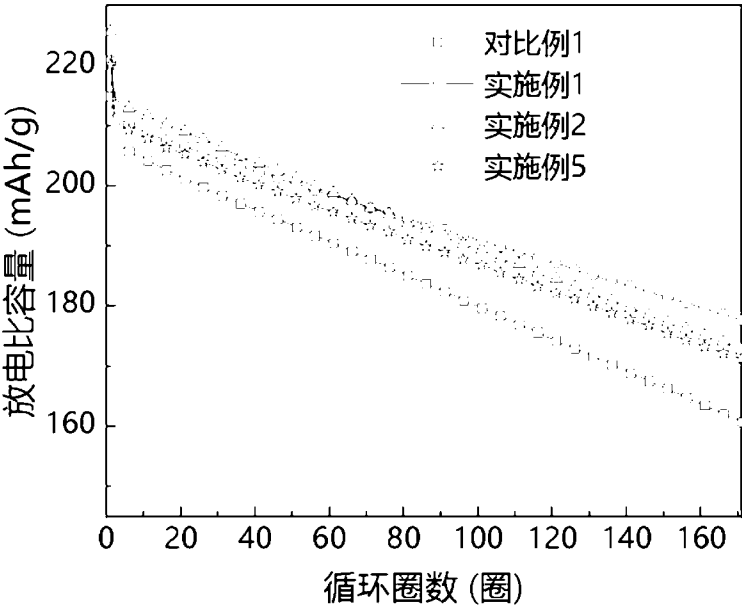


图 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2023/085570

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M10/0569(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)i; H01M4/485(2010.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

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)

CNTXT, WPABSC, ENTXTC, VEN, CNKI: 有机, 烷基, 甲基, 乙基, 丙基, 苯基, 锂, 钾, 钠, 盐, 硅酸, 羟基, 碱, 表面, 疏水, 防水, 憎水, organic, Li, K, Na, salt, silicate, +SiO₃, OH, surface, dewater+, hydrophobic**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 2023013541 A1 (SUPER NANO DESIGN CO., LTD.) 09 February 2023 (2023-02-09) description, paragraphs 12-170	1-10
Y	CN 102633826 A (JINGZHOU JIANGHAN FINE CHEMICAL CO., LTD.) 15 August 2012 (2012-08-15) description, paragraphs 3-20	1-10
A	CN 112670482 A (HEFEI GUOXUAN HIGH-TECH POWER ENERGY CO., LTD.) 16 April 2021 (2021-04-16) entire document	1-10
A	CN 114824267 A (SVOLT ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 July 2022 (2022-07-29) entire document	1-10
A	CN 115051108 A (HEBEI GELLECC NEW ENERGY SCIENCE & TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 September 2022 (2022-09-13) entire document	1-10
A	EP 0140312 A1 (RAYOVAC CORP.) 08 May 1985 (1985-05-08) entire document	1-10



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

23 November 2023

Date of mailing of the international search report

21 December 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/CN2023/085570

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
WO	2023013541	A1	09 February 2023	JP	2023022752	A	15 February 2023
CN	102633826	A	15 August 2012	None			
CN	112670482	A	16 April 2021	None			
CN	114824267	A	29 July 2022	None			
CN	115051108	A	13 September 2022	None			
EP	0140312	A1	08 May 1985	DE	3476947	D1	06 April 1989
				NO	844202	L	22 April 1985
				ES	8603115	A1	16 November 1985
				EP	0140312	B1	01 March 1989
				JPS	60167282	A	30 August 1985
				CA	1236159	A	03 May 1988
				KR	850003071	A	28 May 1985
				KR	920007379	B1	31 August 1992
				DK	497484	D0	17 October 1984
				DK	497484	A	20 April 1985
				US	4617242	A	14 October 1986

A. 主题的分类		
H01M10/0569(2010.01)i; H01M4/131(2010.01)i; H01M4/485(2010.01)i		
按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类		
B. 检索领域		
检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)		
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))		
CNTXT,WPABSC,ENTXTC,VEN,CNKI:有机, 烷基, 甲基, 乙基, 丙基, 苯基, 锂, 钾, 钠, 盐, 硅酸, 羟基, 碱, 表面, 疏水, 防水, 憎水, organic,Li,K,Na,salt,silicate,+SiO3,OH,surface,dewater+,hydrophobic		
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
Y	WO 2023013541 A1 (SUPER NANO DESIGN CO., LTD.) 2023年2月9日 (2023 - 02 - 09) 说明书第12-170段	1-10
Y	CN 102633826 A (荆州市江汉精细化工有限公司) 2012年8月15日 (2012 - 08 - 15) 说明书第3-20段	1-10
A	CN 112670482 A (合肥国轩高科动力能源有限公司) 2021年4月16日 (2021 - 04 - 16) 全文	1-10
A	CN 114824267 A (蜂巢能源科技股份有限公司) 2022年7月29日 (2022 - 07 - 29) 全文	1-10
A	CN 115051108 A (河北金力新能源科技股份有限公司) 2022年9月13日 (2022 - 09 - 13) 全文	1-10
A	EP 0140312 A1 (RAYOVAC CORPORATION) 1985年5月8日 (1985 - 05 - 08) 全文	1-10
☐ 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	国际检索报告邮寄日期	
2023年11月23日	2023年12月21日	
ISA/CN的名称和邮寄地址	授权官员	
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	熊跃	
	电话号码 (+86) 010-53961275	

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/085570

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)
WO	2023013541	A1	2023年2月9日	JP	2023022752	A	2023年2月15日
CN	102633826	A	2012年8月15日	无			
CN	112670482	A	2021年4月16日	无			
CN	114824267	A	2022年7月29日	无			
CN	115051108	A	2022年9月13日	无			
EP	0140312	A1	1985年5月8日	DE	3476947	D1	1989年4月6日
				NO	844202	L	1985年4月22日
				ES	8603115	A1	1985年11月16日
				EP	0140312	B1	1989年3月1日
				JPS	60167282	A	1985年8月30日
				CA	1236159	A	1988年5月3日
				KR	850003071	A	1985年5月28日
				KR	920007379	B1	1992年8月31日
				DK	497484	D0	1984年10月17日
				DK	497484	A	1985年4月20日
				US	4617242	A	1986年10月14日