

(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
2022 年 9 月 29 日 (29.09.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/198657 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01) H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2021/083374
- (22) 国际申请日: 2021 年 3 月 26 日 (26.03.2021)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 宁德新能源科技有限公司 (NINGDE AMPEREX TECHNOLOGY LIMITED) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。
- (72) 发明人: 周墨林(ZHOU, Molin); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路1号, Fujian 352100 (CN)。
- (74) 代理人: 北京柏杉松知识产权代理事务所 (普通合伙) (PATENTSINO IP FIRM); 中国北京市朝阳区小营北路53号院中源科技大厦3号楼4层, Beijing 100101 (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, 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))。

(54) Title: POSITIVE ELECTRODE LITHIUM SUPPLEMENTING MATERIAL, AND POSITIVE ELECTRODE PLATE AND ELECTROCHEMICAL DEVICE INCLUDING SAME

(54) 发明名称: 一种正极补锂材料、包含该材料的正极极片和电化学装置

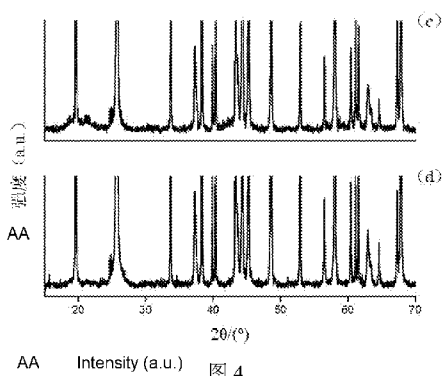


图 4

(57) Abstract: Provided are a positive electrode lithium supplementing material, and a positive electrode plate and an electrochemical device including same. The positive electrode lithium supplementing material comprises an inner core of a lithium-rich transition metal oxide, i.e. Li_2MO_2 , and a surface layer which is present on the inner core and comprises a silicon-containing material, i.e. $\text{Q}-(\text{CQ}'_2)_n-\text{Si}(\text{OR})_3$, wherein M comprises at least one of Mn, Fe, Co, Ni or Cu; Q comprises at least one of vinyl, methyl, methoxy, trifluoromethyl, amino, epoxy group, methacryloyloxy, sulfydryl or ureido; Q' comprises at least one of hydrogen element or fluorine element; n is an integer selected from 0 to 20; and R comprises one of methyl or ethyl. When the positive electrode lithium supplementing material is applied to the positive electrode plate, active lithium can be effectively supplemented, and the energy density of the electrochemical device can be improved. Moreover, the content of free lithium of the surface of the positive electrode lithium supplementing material is low, such that slurry gelation can be effectively inhibited, the processing performance can be improved, and the high-temperature storage performance of the electrochemical device can be effectively improved.



(57) 摘要：本申请提供了一种正极补锂材料、包含该材料的正极极片和电化学装置，该正极补锂材料包括富锂的过渡金属氧化物 Li_2MO_2 的内核、及存在于该内核上的表层该表层包括含硅材料 $\text{Q}-(\text{CQ}')_2)_n\text{-Si}(\text{OR})_3$ ；其中，M包括Mn、Fe、Co、Ni或Cu中的至少一种；Q包括乙烯基、甲基、甲氧基、三氟代甲基、氨基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、巯基或脲基中的至少一种，Q'包括氢元素或氟元素中的至少一种，n选自0至20中的整数，R包括甲基或乙基中的一种。将该正极补锂材料应用在正极极片中，能实现活性锂地有效补充，提升电化学装置的能量密度。并且，该正极补锂材料表面游离锂含量低，能有效抑制浆料凝胶，改善加工性能，使电化学装置的高温存储性能得到有效改善。

一种正极补锂材料、包含该材料的正极极片和电化学装置

技术领域

本申请涉及电化学领域，具体涉及一种正极补锂材料、包含该材料的正极极片和电化学装置。

5 背景技术

锂离子二次电池具有储能密度大、开路电压高、自放电率低、循环寿命长、安全性好等优点，广泛应用于电能储存、移动电子设备、电动汽车和航天航空设备等各个领域。随着移动电子设备和电动汽车进入高速发展阶段，市场对锂离子二次电池的能量密度、循环性能和动力学性能等都提出了越来越高的要求。

- 10 由于锂离子二次电池在首次充放电过程中，负极表面会产生大量的固体电解质界面膜（Solid Electrolyte Interphase, SEI），消耗锂离子电池中有限的锂离子和电解液，造成不可逆容量损失，降低锂离子二次电池的能量密度。在使用石墨负极的电池中，首次循环会消耗大约 10% 的活性锂源；当采用高比容量的负极材料，如合金类（硅、锡等）、氧化物类（氧化硅、氧化锡等）和无定形碳负极时，活性锂源的消耗将进一步加剧。因此，一种合
- 15 适的补锂方法对锂离子二次电池的能量密度的提高显得尤为重要。

- 针对上述问题，目前提出了相对安全和便于操作的正极补锂的方法。例如， Li_2NiO_2 类富锂过渡金属氧化物补锂材料，这类材料的比容量高、制备方法简单，能较好地提升锂离子二次电池的能量密度。但这类材料的表面游离锂含量极高，在调浆过程极易造成浆料的凝胶，严重影响加工性能。而且，极高的游离锂含量，会极大恶化锂离子二次电池的高
- 20 温存储性能，导致存储胀气、性能衰减。

发明内容

本申请的目的在于提供一种正极补锂材料、包含该材料的正极极片和电化学装置，以提高电化学装置的高温存储性能。

- 需要说明的是，本申请的内容中，以锂离子电池作为电化学装置的例子来解释本申请，
- 25 但是本申请的电化学装置并不仅限于锂离子电池。

具体技术方案如下：

本申请的第一方面提供了一种正极补锂材料，其包括富锂的过渡金属氧化物 Li_2MO_2

-2-

的内核、及存在于该内核上的表层，该表层包括含硅材料 $Q-(CQ'_2)_n-Si(OR)_3$ ；其中，M 包括 Mn、Fe、Co、Ni 或 Cu 中的至少一种；Q 包括乙烯基、甲基、甲氧基、三氟代甲基、氨基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、巯基或脲基中的至少一种，Q' 包括氢元素或氟元素中的至少一种，n 选自 0 至 20 中的整数，R 包括甲基或乙基中的一种。

5 在本申请中，本领域技术人员应当理解，存在于富锂的过渡金属氧化物 Li_2MO_2 内核上的表层，表层可以将内核表面全包裹，也可以将内核表面部分包裹，本申请没有特别限制，只要能实现本申请目的即可。

 本申请的富锂的过渡金属氧化物 Li_2MO_2 中，M 包括 Mn、Fe、Co、Ni 或 Cu 等中的至少一种，本领域技术人员可以根据实际需要进行选择，例如，包括但不限于 Li_2NiO_2 、 Li_2CuO_2
10 或 $Li_2Ni_{0.5}Cu_{0.5}O_2$ 等中的至少一种。

 在本申请中，含硅材料中的烷氧基官能团 $-(OR)_3$ 能够与富锂的过渡金属氧化物 Li_2MO_2 表面游离锂 $LiOH$ 反应，消耗游离锂杂质，降低“残碱”含量，使正极浆料凝浆现象得到抑制，而便于正极浆料的制备、存储及其在正极极片上的涂覆，从而改善了加工性能；并且，含硅材料中 $Q-(CQ'_2)_n$ 有机长链基团覆盖在 Li_2MO_2 材料颗粒的表面，降低了富锂的过
15 渡金属氧化物对环境水分的敏感性。

 整体而言，本申请提供的正极补锂材料，包括富锂的过渡金属氧化物 Li_2MO_2 的内核、及存在于该内核上的表层，该表层包括含硅材料 $Q-(CQ'_2)_n-Si(OR)_3$ 。该正极补锂材料表面游离锂含量低，不仅能够改善正极浆料调浆过程中的凝胶现象，提高加工性能，还能提升锂离子电池的高温存储性能。

20 在本申请的一种实施方案中，对含硅材料没有特别限制，只要能实现本申请目的即可，例如，含硅材料可以包括十六烷基三甲氧基硅烷、1H,1H,2H,2H-十七氟癸基三甲氧基硅烷、十三氟辛基三甲氧基硅烷、十三氟辛基三乙氧基硅烷、三甲氧基（1H,1H,2H,2H-十三氟正辛基）硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷、3-（异丁烯酰氧）丙基三甲氧基硅烷、（3-巯丙基）三乙氧基硅烷、3-氨基丙基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅
25 烷、四甲氧基硅烷或二十一烷基三甲氧基硅烷等中的至少一种。

 在本申请的一种实施方案中，基于正极补锂材料的总质量，其表层中硅的质量百分含量为 0.1% 至 1%。例如，表层中硅的质量百分含量的下限值可以包括以下数值中：0.1% 或 0.5%；其表层中硅的质量百分含量的上限值可以包括以下数值中：1%。不限于任何理论，

— 3 —

表层中硅的质量百分含量过低（例如低于 0.1%），表层过薄，将无法有效改善富锂的过渡金属氧化物对环境水分的敏感性；表层中硅的质量百分含量过高（例如高于 5%），表层过厚，阻抗显著增加，极化随之增长，严重影响正极补锂材料的实际比容量，进而影响对锂离子二次电池能量密度的提升效果。通过将正极补锂材料的表层中硅的质量百分含量控制在上述范围内，能够有效降低富锂的过渡金属氧化物对环境水分的敏感性、提升锂离子二次电池的能量密度。

在本申请的一种实施方案中，正极补锂材料的平均粒径 $Dv50$ 为 $3\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 。优选地，正极补锂材料的平均粒径 $Dv50$ 为 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ 。例如，正极补锂材料的平均粒径 $Dv50$ 的下限值可以包括以下数值中： $3\mu\text{m}$ 、 $5\mu\text{m}$ 、 $9\mu\text{m}$ 或 $14\mu\text{m}$ ；正极补锂材料的平均粒径 $Dv50$ 的上限值可以包括以下数值中： $20\mu\text{m}$ 或 $25\mu\text{m}$ 。通过控制正极补锂材料的平均粒径 $Dv50$ 在上述范围内，能够提高正极活性材料层的平整度；以正极补锂材料不超过正极活性材料层的厚度为宜，否则在冷压过程中易刺伤铝箔，形成凹凸点超出目标正极活性材料层的厚度。并且，采用具有上述粒径分布范围的正极补锂材料，进一步改善了正极极片的电子和离子传输性能，从而提高了锂离子电池的循环性能和倍率性能。采用具有上述粒径分布优选范围的正极补锂材料，对于改善正极极片的电子和离子传输性能，具有更优的效果。在本申请中， $Dv50$ 表示颗粒在体积基准的粒度分布中，从小粒径侧起，达到体积累积 50% 的粒径。

在本申请的一种实施方案中，正极补锂材料的比表面积为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $30\text{m}^2/\text{g}$ 。优选地，正极补锂材料的比表面积为 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 至 $25\text{m}^2/\text{g}$ 。例如，正极补锂材料的比表面的下限值可以包括以下数值中： $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 、 $0.5\text{m}^2/\text{g}$ 、 $10\text{m}^2/\text{g}$ 或 $15\text{m}^2/\text{g}$ ；正极补锂材料的比表面的上限值可以包括以下数值中： $20\text{m}^2/\text{g}$ 或 $30\text{m}^2/\text{g}$ 。不限于任何理论，正极补锂材料的比表面积过小，例如小于 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ ，正极补锂材料与电解液无法充分接触，从而无法提供更多的氧化物活性位点，将影响锂离子电池的动力学性能；正极补锂材料材料的比表面过大，例如大于 $30\text{m}^2/\text{g}$ ，浆料不易分散均匀，且会造成活性位点过多，副反应增多恶化锂离子电池稳定性，且需要消耗更多比例的粘结剂，容易造成正极活性材料层的粘结力的降低，内阻增长率升高。采用具有上述比表面积优选范围内的正极补锂材料，可以更加有效地改善正极极片的倍率性能和循环稳定性。

在本申请的一种实施方案中，正极补锂材料的首次充电比容量 $\geq 350\text{mAh/g}$ 。表明正极补锂材料的比容量高，在首次充电时可脱出大量的锂离子来弥补生成 SEI 造成的活性锂损失，首次放电时有足够的锂离子回嵌至正极活性材料中，有效地提升了电池的放电比容量，

进而提升了锂离子电池的能量密度。

本申请提供的正极补锂材料的制备方法没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，可以采用如下制备方法：将富锂的过渡金属氧化物 Li_2MO_2 分散于有机溶剂中，添加含硅材料 $\text{Q}-(\text{CQ}'_2)_n-\text{Si}(\text{OR})_3$ ，混合均匀，抽滤并真空烘干，即得到正极补锂材料。

5 在本申请中，对有机溶剂的种类没有特别限制，只要沸点为 50°C 至 300°C 能够实现本申请目的即可。例如，有机溶剂可以包括乙醇、十氢化萘或二苯醚等中的至少一种。

在本申请中，对富锂的过渡金属氧化物 Li_2MO_2 与含硅材料 $\text{Q}-(\text{CQ}'_2)_n-\text{Si}(\text{OR})_3$ 混合均匀的方式没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，可以包括磁力搅拌、机械搅拌或超声处理等。

10 本申请的第二方面提供了一种正极极片，包括正极补锂材料，该正极补锂材料为上述任一实施方案所述的正极补锂材料。将本申请的正极补锂材料应用在正极极片中，能够实现活性锂地有效补充，提升锂离子电池的高温存储性能和能量密度。

在本申请的一种实施方案中，正极极片首次充放电后的 XRD 衍射图谱中，在 36° 至 38° 处出现衍射峰 A，在 42° 至 44° 处出现衍射峰 B，在 62° 至 64° 处出现衍射峰 C。

15 衍射峰 A、衍射峰 B、衍射峰 C 对应岩盐相 NiO 的衍射峰，表明本申请的正极极片在首次充放电后存在氧化镍。

本申请中的正极极片没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，正极极片通常包含正极集流体和正极材料层。其中，正极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包含铝箔、铝合金箔或复合集流体等。正极材料层包括正极活性
20 材料和正极补锂材料。正极活性材料没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包含镍钴锰酸锂（811、622、523、111）、镍钴铝酸锂、磷酸铁锂、富锂锰基材料、钴酸锂、锰酸锂、磷酸锰铁锂或钛酸锂中的至少一种。正极补锂材料为本申请提供的正极补锂材料中的至少一种。在本申请中，正极集流体和正极材料层的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，正极集流体的厚度为 $5\mu\text{m}$ 至 $20\mu\text{m}$ ，优选为 $6\mu\text{m}$ 至 $18\mu\text{m}$ ，
25 更优选为 $8\mu\text{m}$ 至 $16\mu\text{m}$ 。正极材料层的厚度为 $30\mu\text{m}$ 至 $120\mu\text{m}$ 。任选地，所述正极极片还可以包含导电层，所述导电层位于正极集流体和正极材料层之间。所述导电层的组成没有特别限制，可以是本领域常用的导电层。所述导电层包括导电剂和粘结剂。

本申请对正极补锂材料的使用方式没有特别限制，本领域技术人员可以根据实际需要

— 5 —

进行选择，只要能够实现本申请目的即可。例如，可以在正极材料调浆时直接向浆料中添加正极补锂材料，形成包含本申请正极补锂材料的正极浆料，涂覆于正极集流体表面。也可以将正极补锂材料单独调浆，涂覆在正极极片表面，或涂覆在靠近正极一侧的隔膜表面。还可以将正极补锂材料、导电剂、粘结剂混合制备成片，贴在靠近正极一侧的隔膜上。需要说明的是，上述的“表面”可以是正极极片/隔膜的全部区域，也可以是正极极片/隔膜的部分区域，本申请没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。

本申请的负极极片可以是金属锂片，也可以包含负极集流体及设置于负极集流体的至少一个表面上的负极活性材料层。本申请对负极集流体没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，可以包含铜箔、铜合金箔、镍箔、不锈钢箔、钛箔、泡沫镍、泡沫铜或复合集流体等。本申请中的负极活性材料层包括负极活性物质、导电剂和增稠剂。本申请的负极活性物质可以包括天然石墨、人造石墨、中间相微碳球（MCMB）、硬碳、软碳、硅、硅-碳复合物、SiO、Li-Sn 合金、Li-Sn-O 合金、Sn、SnO、SnO₂、尖晶石结构的钛酸锂 Li₄Ti₅O₁₂，Li-Al 合金及金属锂等中的至少一种。在本申请中，对负极集流体和负极活性材料层的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，负极集流体的厚度为 6μm 至 10μm，负极活性材料层的厚度为 30μm 至 120μm。本申请中，负极极片的厚度没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可，例如，负极极片的厚度为 50μm 至 150μm。任选地，所述负极极片还可以包含导电层，所述导电层位于负极集流体和负极材料层之间。所述导电层的组成没有特别限制，可以是本领域常用的导电层。所述导电层包括导电剂和粘结剂。

上述导电剂没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，导电剂可以包括导电炭黑（Super P）、碳纳米管（CNTs）、碳纳米纤维、鳞片石墨、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管或石墨烯等中的至少一种。上述所述粘结剂没有特别限制，可以使用本领域公知的任何粘结剂，只要能够实现本申请目的即可。例如，粘结剂可以包括聚丙烯醇、聚丙烯酸钠、聚丙烯酸钾、聚丙烯酸锂、聚酰亚胺、聚酰亚胺、聚酰胺酰亚胺、丁苯橡胶（SBR）、聚乙烯醇（PVA）、聚偏氟乙烯、聚偏二氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、聚乙烯醇缩丁醛（PVB）、水性丙烯酸树脂、羧甲基纤维素（CMC）或羧甲基纤维素钠（CMC-Na）等中的至少一种。

在本申请中的隔离膜没有特别限制，只要能够实现本申请目的即可。例如，聚乙烯（PE）、聚丙烯（PP）为主的聚烯烃（PO）类隔膜，聚酯膜（例如聚对苯二甲酸二乙酯（PET）膜）、纤维素膜、聚酰亚胺膜（PI）、聚酰胺膜（PA），氨纶或芳纶膜、织造膜、非织造膜（无纺布）、

—6—

- 微孔膜、复合膜、隔膜纸、碾压膜、纺丝膜等中的至少一种。例如，隔离膜可以包括基材层和表面处理层。基材层可以为具有多孔结构的无纺布、膜或复合膜，基材层的材料可以包括聚乙烯、聚丙烯、聚对苯二甲酸乙二醇酯和聚酰亚胺等中的至少一种。任选地，可以使用聚丙烯多孔膜、聚乙烯多孔膜、聚丙烯无纺布、聚乙烯无纺布或聚丙烯-聚乙烯-聚丙烯多孔复合膜。任选地，基材层的至少一个表面上设置有表面处理层，表面处理层可以是聚合物层或无机物层，也可以是混合聚合物与无机物所形成的层。例如，无机物层包括无机颗粒和粘结剂，所述无机颗粒没有特别限制，例如可以选自氧化铝、氧化硅、氧化镁、氧化钛、二氧化铅、氧化锡、二氧化铈、氧化镍、氧化锌、氧化钙、氧化锆、氧化钇、碳化硅、勃姆石、氢氧化铝、氢氧化镁、氢氧化钙和硫酸钡等中的至少一种。所述粘结剂没有特别限制，例如可以选自聚偏氟乙烯、偏氟乙烯-六氟丙烯的共聚物、聚酰胺、聚丙烯腈、聚丙烯酸酯、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚甲基丙烯酸甲酯、聚四氟乙烯和聚六氟丙烯中的一种或几种的组合。聚合物层中包含聚合物，聚合物的材料包括聚酰胺、聚丙烯腈、丙烯酸酯聚合物、聚丙烯酸、聚丙烯酸盐、聚乙烯吡咯烷酮、聚乙烯醚、聚偏氟乙烯或聚(偏氟乙烯-六氟丙烯)等中的至少一种。
- 5 本申请的锂离子电池还包括电解质，电解质可以是凝胶电解质、固态电解质和电解液中的一种或多种，电解液包括锂盐和非水溶剂。在本申请一些实施方案中，锂盐可以包括 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiAsF_6 、 LiClO_4 、 $\text{LiB}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ 、 LiCH_3SO_3 、 LiCF_3SO_3 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 LiSiF_6 、 LiBOB 或二氟硼酸锂中的至少一种。举例来说，锂盐可以选用 LiPF_6 ，因为它可以给出高的离子导电率并改善循环特性。非水溶剂可为碳酸酯化合物、羧酸酯化合物、醚化合物、其它有机溶剂或它们的组合。上述碳酸酯化合物可为链状碳酸酯化合物、环状碳酸酯化合物、氟代碳酸酯化合物或其组合。上述链状碳酸酯化合物的实例为碳酸二甲酯 (DMC)、碳酸二乙酯 (DEC)、碳酸二丙酯 (DPC)、碳酸甲丙酯 (MPC)、碳酸乙丙酯 (EPC)、碳酸甲乙酯 (MEC) 及其组合。环状碳酸酯化合物的实例为碳酸亚乙酯 (EC)、碳酸亚丙酯 (PC)、碳酸亚丁酯 (BC)、碳酸乙烯基亚乙酯 (VEC) 及其组合。氟代碳酸酯化合物的实例为碳酸氟代亚乙酯 (FEC)、碳酸 1,2-二氟亚乙酯、碳酸 1,1-二氟亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟亚乙酯、碳酸 1,1,2,2-四氟亚乙酯、碳酸 1-氟-2-甲基亚乙酯、碳酸 1-氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,2-二氟-1-甲基亚乙酯、碳酸 1,1,2-三氟-2-甲基亚乙酯、碳酸三氟甲基亚乙酯及其组合。上述羧酸酯化合物的实例为甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸正丙酯、乙酸叔丁酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、 γ -丁内酯、癸内酯、戊内酯、甲瓦龙酸内酯、己内酯及其组合。上述醚化合物的实例为二丁醚、四甘醇二甲醚、二甘醇二甲醚、1,2-二甲氧
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30

—7—

基乙烷、1,2-二乙氧基乙烷、乙氧基甲氧基乙烷、2-甲基四氢呋喃、四氢呋喃及其组合。上述其它有机溶剂的实例为二甲亚砜、1,2-二氧戊环、环丁砜、甲基环丁砜、1,3-二甲基-2-咪唑烷酮、N-甲基-2-吡咯烷酮、甲酰胺、二甲基甲酰胺、乙腈、磷酸三甲酯、磷酸三乙酯、磷酸三辛酯和磷酸酯及其组合。

5 本申请的第三方面提供了一种电化学装置，包括本申请提供的正极极片，该电化学装置具有良好的高温存储性能和能量密度。

本申请的电化学装置没有特别限制，其可以包括发生电化学反应的任何装置。在一些实施例中，电化学装置可以包括但不限于：锂金属二次电池、锂离子二次电池（锂离子电

10 本申请还提供了一种电子装置，包含本申请实施方案中所述的电化学装置，该电子装置具有良好的高温存储性能和能量密度。

本申请的电子装置没有特别限制，其可以是用于现有技术中已知的任何电子装置。在一些实施例中，电子装置可以包括但不限于，笔记本电脑、笔输入型计算机、移动电脑、电子书播放器、便携式电话、便携式传真机、便携式复印机、便携式打印机、头戴式立体

15 声耳机、录像机、液晶电视、手提式清洁器、便携 CD 机、迷你光盘、收发机、电子记事本、计算器、存储卡、便携式录音机、收音机、备用电源、电机、汽车、摩托车、助力自行车、自行车、照明器具、玩具、游戏机、钟表、电动工具、闪光灯、照相机、家庭用大型蓄电池和锂离子电容器等。

电化学装置的制备过程为本领域技术人员所熟知的，本申请没有特别的限制。例如电

20 化学装置可以通过以下过程制造：将正极极片和负极极片经由隔离膜重叠，并根据需要将其卷绕、折叠等操作后放入壳体内，将电解液注入壳体并封口，其中所用的隔离膜为本申请提供的上述隔离膜。此外，也可以根据需要将防过电流元件、导板等置于壳体中，从而防止电化学装置内部的压力上升、过充放电。

本申请提供了一种正极补锂材料、包含该材料的正极极片和电化学装置，该正极补锂

25 材料包括富锂的过渡金属氧化物 Li_2MO_2 的内核、及存在于该内核上的表层，该表层包括含硅材料 $\text{Q}-(\text{CQ}'_2)_n-\text{Si}(\text{OR})_3$ ；其中，M 包括 Mn、Fe、Co、Ni 或 Cu 中的至少一种；Q 包括乙烯基、甲基、甲氧基、三氟代甲基、氨基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、巯基或脲基中的至少一种，Q' 包括氢元素或氟元素中的至少一种，n 选自 0 至 20 中的整数，R 包括甲基

或乙基中的一种。将该正极补锂材料应用在正极极片中，能实现活性锂地有效补充，提升电化学装置的能量密度。并且，该正极补锂材料表面游离锂含量低，能有效抑制调浆过程中的凝胶现象，改善加工性能，使电化学装置的高温存储性能得到有效改善。

附图说明

5 为了更清楚地说明本申请和现有技术的技术方案，下面对实施例和现有技术中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例。

图 1 为本申请的实施例 1 中扣式电池的正极极片在首次充放电后的 XRD(X 射线衍射)图谱；

图 2 为本申请的实施例 1 的正极补锂材料中的硅元素分布图；

10 图 3 为本申请的实施例 1 的正极补锂材料中的镍元素分布图；

图 4 为本申请的实施例 1 中 Li_2NiO_2 材料在处理前和处理后的 XRD 图谱。

具体实施方式

为使本申请的目的、技术方案、及优点更加清楚明白，以下参照附图和实施例，对本申请进一步详细说明。显然，所描述的实施例仅仅是本申请一部分实施例，而不是全部的
15 实施例。基于本申请中的实施例，本领域普通技术人员所获得的所有其他技术方案，都属于本申请保护的范围。

需要说明的是，本申请的具体实施方式中，以锂离子电池作为电化学装置的例子来解释本申请，但是本申请的电化学装置并不仅限于锂离子电池。

图 1 示出了本申请的实施例 1 中扣式电池的正极极片在首次充放电后的 XRD 衍射图
20 谱。其中，图 1 中的 (a) 为正极极片首次充放电后的图谱，图 1 中的 (b) 为 NiO 标准卡片。如图 1 所示，在 36° 至 38° 处出现衍射峰 A，在 42° 至 44° 处出现衍射峰 B，在 62° 至 64° 处出现衍射峰 C。衍射峰 A、衍射峰 B、衍射峰 C 对应岩盐相 NiO 的衍射峰，表明本申请的正极极片在首次充放电后存在氧化镍。

图 2 示出了本申请的实施例 1 的正极补锂材料中的硅元素分布图，可见利用含硅材料
25 对富锂的过渡金属氧化物 Li_2NiO_2 处理后，硅元素在 Li_2NiO_2 材料颗粒表面均匀分布。图 3 示出了本申请的实施例 1 的正极补锂材料中的镍元素分布图，表明本申请的正极补锂材料中含有镍元素。

图 4 示出了本申请的实施例 1 中 Li_2NiO_2 材料在处理前和处理后的 XRD 图谱。其中，图 4 中的 (c) 为利用含硅材料对 Li_2NiO_2 处理后的图谱；图 4 中的 (d) 为未处理的 Li_2NiO_2 的图谱。可以看出，两个图谱的主峰几乎没有变化，说明含硅材料表层没有破坏 Li_2NiO_2 材料的体相结构，处理后的 (c) 图谱中出现了几个很小的可归属于表层的新峰。

5 实施例

以下，举出实施例及对比例来对本申请的实施方式进行更具体地说明。各种的试验及评价按照下述的方法进行。另外，只要无特别说明，“份”、“%”为质量基准。

测试方法和设备：

正极补锂材料 Dv50 测试：

10 使用激光粒度仪测试正极补锂材料的 Dv50。

比表面积测试：

在恒温低温（-199℃至-193℃）下，测定不同相对压力时的气体在固体表面的吸附量后，基于布朗诺尔-埃特-泰勒吸附理论及其公式（BET 公式）求得试样单分子层吸附量，从而计算出正极补锂材料的比表面积。

15 BET 公式：
$$\frac{P}{W(P_0-P)} = \frac{1}{W_m C} + (C-1)/(W_m C) \cdot P/P_0$$

其中：W---相对压力（P/P₀）下固体样品所吸附的气体的质量，单位 cm³/g；

W_m---铺满一单分子层的气体饱和吸附量，单位 cm³/g；

C---与第一层吸附热和凝聚热有关的常数；

斜率：（C-1）/（W_mC），截距：1/W_mC，总表面积：St =（W_m × N × Acs/M）；

20 比表面积：S=St/m，其中 m 为样品质量，Acs：每个 N₂ 分子的所占据的平均面积 16.2Å²。

称取 1.5g 至 3.5g 粉末样品装入比表面积和孔隙度分析仪（型号 TriStar II 3020）的测试测试样品管中，于 200℃脱气 120 min 后进行测试。

充电比容量测试：

本申请采用武汉蓝电 CT2001A 系统进行充电比容量测试，将含有正极补锂材料的待
25 测扣式电池在 25±3℃环境中静置 30 分钟，以 0.1C（理论克容量以 400mAh/g 计）的倍率

-10-

恒流充电至电压为 4.4V，随后恒压充电至电流为 0.025C，记录充电容量。

正极补锂材料的充电比容量=充电容量/补锂材料的质量。

游离锂测试：

采用 GB/T 9725-2007 化学试剂电位滴定法通则，对材料中的游离碳酸根和游离氢氧根进行测定，其百分质量含量分别记录为 $m(\text{Li}_2\text{CO}_3)$ 和 $m(\text{LiOH})$ 。

总游离锂含量 $m(\text{Li}^+) = [2 \times m(\text{Li}_2\text{CO}_3)/73.89 + m(\text{LiOH})/23.95] \times 6.94$ 。

高温存储性能测试：

本申请采用 TEMP 850 高低温实验箱对电池进行高温存储性能测试，首先测试并记录电池满充后的初始厚度 d_0 ，将锂离子电池放置在 85℃ 的高低温箱中存储 24h，测试并记录电池的厚度 d_1 ，计算 $(d_1 - d_0)/d_0$ 并记录。

实施例 1

<正极补锂材料的制备>

将 NiO 和 Li_2O 按照质量比 1:1 在氩气中混合，球磨 24h，得到混合物。将混合物压制成药片。将药片放入填充有氩气的镍管中，在 650℃ 下加热 24h，得到富锂的过渡金属氧化物 Li_2NiO_2 。

将富锂的过渡金属氧化物 Li_2NiO_2 分散于无水乙醇中，添加含硅材料十六烷基三甲氧基硅烷，磁力搅拌使其混合均匀，抽滤并烘干，得到正极补锂材料。其中，富锂的过渡金属氧化物与含硅材料的质量比为 94.2: 5.8；正极补锂材料的平均粒径 D_{v50} 为 14 μm 、比表面积为 0.5 m^2/g ；基于正极补锂材料的总质量，表层中硅的质量百分含量为 0.5%。

<正积极片的制备>

将正极活性材料钴酸锂 (LiCoO_2)、上述制备得到的正极补锂材料、导电剂纳米导电炭黑、粘结剂 PVDF 按照质量比 92.5:5.0:1.0:1.5 进行混合，加入 NMP 作为溶剂，调配成为固含量为 75% 的浆料，并搅拌均匀。将浆料均匀涂覆在厚度为 10 μm 的正极集流体铝箔的一个表面上，130℃ 条件下烘干，得到涂层厚度为 110 μm 的正积极片。以上步骤完成后，即完成正积极片的单面涂布。之后，在该正积极片的另一个表面上重复以上步骤，即得到双面涂布正极活性材料的正积极片。涂布完成后，将正积极片裁切成 74mm×867mm 的规

格并焊接极耳待用。

<负极极片的制备>

- 5 将负极活性材料石墨、纳米导电炭黑、丁苯橡胶和羧甲基纤维素钠按照质量比 95:2:2:1 进行混合，加入去离子水作为溶剂，调配成为固含量为 70%的浆料，并搅拌均匀。将浆料均匀涂覆在集流体铜箔上，110℃条件下烘干，冷压后得到活性材料层厚度为 150μm 的单面涂覆活性材料层的负极极片。以上步骤完成后，采用同样的方法在该负极极片背面也完成这些步骤，即得到双面涂布完成的负极极片。涂布完成后，将负极极片裁切成规格为 76mm×851mm 的规格并焊接极耳待用。

<电解液的制备>

- 10 在干燥氩气气氛中，将有机溶剂碳酸乙烯酯、碳酸甲乙酯和碳酸二乙酯以质量比 EC : EMC : DEC=30 : 50 : 20 混合得到有机溶液，然后向有机溶剂中加入锂盐六氟磷酸锂溶解并混合均匀，得到锂盐的浓度为 1.15mol/L 的电解液。

<隔离膜的制备>

采用厚度为 14μm 的聚丙烯 (PP) 薄膜 (Celgard 公司提供)。

- 15 <锂离子电池的制备>

将上述制备的正极、隔离膜、负极按顺序叠好，使隔离膜处于正负极中间起到隔离的作用，并卷绕得到电极组件。将电极组件装入铝塑膜包装袋中，并在 80℃下脱去水分，注入配好的电解液，经过真空封装、静置、化成、整形等工序得到锂离子电池。

<扣式电池的制备>

- 20 将上述制备得到的正极补锂材料、导电剂导电炭黑和粘结剂 PVDF 按照质量比 90:5:5 进行混合，加入 NMP 作为溶剂，经过搅拌调配成为固含量为 40%的浆料，利用刮刀在正极集流体铝箔上涂覆 100μm 厚度的涂层，130℃下经过 12h 真空干燥箱烘干后，利用冲压机在干燥环境中切成直径为 1cm 的圆片 (即正极极片)，在手套箱中以金属锂片作为对电极，隔离膜选择上述制备得到的隔离膜，加入上述制备得到的电解液组装得到扣式电池。

- 25 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、实施例 9、实施例 10、实施例 11、实施例 12、实施例 13、实施例 14、实施例 15、实施例 16、实施例 17 和实施例 18 中，<正极补锂材料的制备>、<正极极片的制备>、<负极极片的制备>、

<电解液的制备>、<隔离膜的制备>、<锂离子电池的制备>及<扣式电池的制备>的制备步骤均与实施例 1 相同，相关制备参数的变化如表 1 中所示：

表 1

实施例	富锂的过渡金属氧化物的种类	富锂的过渡金属氧化物的原料	有机溶剂的种类	含硅材料	富锂的过渡金属氧化物与含硅材料的质量比	表层中硅的质量百分含量 (%)	正极补锂材料的平均粒径 Dv50 (μm)	正极补锂材料的比表面积 (m ² /g)
1	Li ₂ NiO ₂	NiO、Li ₂ O	无水乙醇	十六烷基三甲氧基硅烷	94.2:5.8	0.5	14	0.5
2	Li ₂ CuO ₂	CuO、Li ₂ O	无水乙醇	十六烷基三甲氧基硅烷	94.2:5.8	0.5	14	0.5
3	Li ₂ Ni _{0.5} Cu _{0.5} O ₂	NiO、CuO、Li ₂ O	无水乙醇	十六烷基三甲氧基硅烷	94.2:5.8	0.5	14	0.5
4	Li ₂ FeO ₂	FeO、Li ₂ O	无水乙醇	十六烷基三甲氧基硅烷	94.2:5.8	0.5	14	0.5
5	Li ₂ MnO ₂	MnO、Li ₂ O	无水乙醇	十六烷基三甲氧基硅烷	94.2:5.8	0.5	14	0.5
6	Li ₂ CoO ₂	CoO、Li ₂ O	无水乙醇	十六烷基三甲氧基硅烷	94.2:5.8	0.5	14	0.5
7	Li ₂ NiO ₂	NiO、Li ₂ O	无水乙醇	3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷	95.9:4.1	0.5	14	0.5
8	Li ₂ NiO ₂	NiO、Li ₂ O	无水乙醇	(3-巯丙基)三乙氧基硅烷	95.9:4.1	0.5	14	0.5
9	Li ₂ NiO ₂	NiO、Li ₂ O	无水乙醇	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	96.2:3.8	0.5	14	0.5
10	Li ₂ NiO ₂	NiO、Li ₂ O	无水乙醇	乙烯基三甲氧基硅烷	97.4:2.6	0.5	14	0.5
11	Li ₂ NiO ₂	NiO、Li ₂ O	无水乙醇	1H,1H,2H,2H-十七氟癸基三甲氧基硅烷	90.8:9.2	0.5	14	0.5
12	Li ₂ NiO ₂	NiO、Li ₂ O	无水乙醇	3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷	95.7:4.3	0.5	14	0.5
13	Li ₂ NiO ₂	NiO、Li ₂ O	无水乙醇	二十一烷基三甲氧基硅烷	93.1:6.9	0.5	14	0.5

- 13 -

14	Li_2NiO_2	NiO 、 Li_2O	无水乙醇	十六烷基三甲氧基硅烷: 乙烯基三甲氧基硅烷=1:1	96.3: 1.85: 1.85	0.5	14	0.5
15	Li_2NiO_2	NiO 、 Li_2O	无水乙醇	十六烷基三甲氧基硅烷	98.8: 1.2	0.1	14	0.5
16	Li_2NiO_2	NiO 、 Li_2O	无水乙醇	十六烷基三甲氧基硅烷	89.9: 11.1	1.0	14	0.5
17	Li_2NiO_2	NiO 、 Li_2O	无水乙醇	十六烷基三甲氧基硅烷	94.2: 5.8	0.5	3	30
18	Li_2NiO_2	NiO 、 Li_2O	无水乙醇	十六烷基三甲氧基硅烷	94.2: 5.8	0.5	25	0.1

对比例 1、对比例 2、对比例 3 和对比例 4 中, <正极极片的制备>、<负极极片的制备>、<电解液的制备>、<隔离膜的制备>及<锂离子电池的制备>的制备步骤均与实施例 1 相同, 在对比例 4 中, <正极补锂材料的制备>与实施例 1 相同, 相关制备参数的变化如表 2 中所示:

5

表 2

对比例	富锂的过渡金属氧化物的种类	富锂的过渡金属氧化物的原料	有机溶剂的种类	含硅材料	富锂的过渡金属氧化物与含硅材料的质量比	表层中硅的质量百分含量 (%)	正极补锂材料的平均粒径 D_{v50} (μm)	正极补锂材料的比表面积 (m^2/g)
1	Li_2NiO_2	NiO 、 Li_2O	/	/	/	/	14	0.5
2	Li_2CuO_2	CuO 、 Li_2O	/	/	/	/	14	0.5
3	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_2$	NiO 、 CuO 、 Li_2O	/	/	/	/	14	0.5
4	Li_2NiO_2	NiO 、 Li_2O	无水乙醇	十六烷基三甲氧基硅烷	79.9:20.1	2.0	14	0.5

注: 表 2 中的 “/” 表示不存在该对应制备参数。

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、实施例 9、实施例 10、实施例 11、实施例 12、实施例 13、实施例 14、实施例 15、实施例 16、实施例 17、实施例 18、对比例 1、对比例 2、对比例 3、对比例 4 的制备参数如表 3 所示：

表 3

	富锂的过渡金属氧化物的种类	含硅材料	富锂的过渡金属氧化物与含硅材料的质量比	表层中硅的质量百分含量(%)	正极补锂材料的平均粒径 Dv50 (μm)	正极补锂材料的比表面积 (m ² /g)	正极补锂材料的首次充电容量 (mAh/g)	m(Li ₂ CO ₃) wt%	m(LiOH) wt%	m(Li ⁺) wt%	浆料状态	高温存储锂离子电池的厚度的膨胀比例
实施例 1	Li ₂ NiO ₂	十六烷基三甲氧基硅烷	94.2: 5.8	0.5	14	0.5	391	0.478	1.128	0.417	正常	5.1%
实施例 2	Li ₂ CuO ₂	十六烷基三甲氧基硅烷	94.2: 5.8	0.5	14	0.5	366	0.465	0.892	0.346	正常	4.3%
实施例 3	Li ₂ Ni _{0.5} Cu _{0.5} O ₂	十六烷基三甲氧基硅烷	94.2: 5.8	0.5	14	0.5	388	0.473	1.047	0.392	正常	4.9%
实施例 4	Li ₂ FeO ₂	十六烷基三甲氧基硅烷	94.2: 5.8	0.5	14	0.5	360	0.474	1.515	0.528	正常	6.5%
实施例 5	Li ₂ MnO ₂	十六烷基三甲氧基硅烷	94.2: 5.8	0.5	14	0.5	359	0.480	1.618	0.559	正常	6.9%

实施例 6	Li ₂ CoO ₂	十六烷基三甲氧基硅烷	94.2: 5.8	0.5	14	0.5	375	0.463	1.895	0.636	正常	7.1%
实施例 7	Li ₂ NiO ₂	3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷	95.9: 4.1	0.5	14	0.5	389	0.479	1.138	0.420	正常	5.2%
实施例 8	Li ₂ NiO ₂	(3-硫丙基)三乙氧基硅烷	95.9: 4.1	0.5	14	0.5	390	0.501	1.159	0.430	正常	5.4%
实施例 9	Li ₂ NiO ₂	3-氨基丙基三乙氧基硅烷	96.2: 3.8	0.5	14	0.5	389	0.482	1.142	0.421	正常	5.1%
实施例 10	Li ₂ NiO ₂	乙烯基三甲氧基硅烷	97.4: 2.6	0.5	14	0.5	388	0.462	1.099	0.405	正常	5.0%
实施例 11	Li ₂ NiO ₂	1H,1H,2H,2H-十七氟癸基三甲氧基硅烷	90.8: 9.2	0.5	14	0.5	386	0.472	1.129	0.416	正常	5.2%
实施例 12	Li ₂ NiO ₂	3-(异丁烯酰氧)丙基三甲氧基硅烷	95.7: 4.3	0.5	14	0.5	390	0.523	1.672	0.583	正常	6.9%
实施例 13	Li ₂ NiO ₂	二十一烷基三甲氧基硅烷	93.1: 6.9	0.5	14	0.5	387	0.481	1.132	0.418	正常	5.3%
实施例 14	Li ₂ NiO ₂	十六烷基三甲氧基硅烷: 乙炔基三甲氧基硅烷=1:1	96.3: 1.85: 1.85	0.5	14	0.5	388	0.469	1.109	0.409	正常	5.1%

实施例 15	Li_2NiO_2	十六烷基三甲 氧基硅烷	98.8:1.2	0.1	14	0.5	393	0.489	2.231	0.739	正常	7.8%
实施例 16	Li_2NiO_2	十六烷基三甲 氧基硅烷	89.9: 11.1	1.0	14	0.5	381	0.463	0.913	0.352	正常	4.5%
实施例 17	Li_2NiO_2	十六烷基三甲 氧基硅烷	94.2:5.8	0.5	3	30	392	0.591	1.645	0.588	正常	6.4%
实施例 18	Li_2NiO_2	十六烷基三甲 氧基硅烷	94.2:5.8	0.5	25	0.1	385	0.672	1.845	0.661	正常	7.0%
对比例 1	Li_2NiO_2	/	/	/	14	0.5	312	0.496	5.213	1.604	颗粒 团聚	12.9%
对比例 2	Li_2CuO_2	/	/	/	14	0.5	306	0.481	4.885	1.506	颗粒 团聚	11.8%
对比例 3	$\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_2$	/	/	/	14	0.5	308	0.489	5.019	1.547	颗粒 团聚	12.4%
对比例 4	Li_2NiO_2	十六烷基三甲 氧基硅烷	79.9:20. 1	2.0	14	0.5	317	0.401	0.906	0.338	正常	4.7%

注：表 3 中的“/”表示不存在该对应制备参数。

从实施例 1、实施例 2、实施例 3、实施例 4、实施例 5、实施例 6 和对比例 1、对比例 2、对比例 3 可以看出，本申请利用相同的有机溶剂和含硅材料对不同的富锂的过渡金属氧化物进行处理，可以有效降低富锂的过渡金属氧化物表面的活性锂离子含量 $m(\text{Li}^+)$ ，抑制浆料凝浆，改善加工性能，降低锂离子电池高温存储产气。

5 从实施例 1、实施例 7、实施例 8、实施例 9、实施例 10、实施例 11、实施例 12、实施例 13、实施例 14 和对比例 1 可以看出，本申请通过选择不同的含硅材料对富锂的过渡金属氧化物进行处理，虽然表层的成分不同，但其均能有效改善内核材料表面游离锂的含量，能够有效抑制浆料凝胶，能够有效避免锂离子电池高温存储产气的问题，使锂离子电池在高温存储下厚度膨胀比例明显降低。而对比例 1 中将未经处理的 Li_2NiO_2 补锂材料加入正极浆料中，在调浆过程中浆料颗粒发生了团聚，粘度反弹严重，如果浆料待料时间进一步延长，则会出现凝胶导致无法涂布。其中，从实施例 1、实施例 15、实施例 16 和对比例 4 可以看出， Li_2NiO_2 表面的活性锂离子含量 $m(\text{Li}^+)$ 随着表层中硅含量的变化而变化，只要使得表层中硅的质量百分含量在本申请范围内，就能够有效提升正极补锂材料的首次充电比容量，以及有效改善锂离子电池在高温存储下的厚度膨胀比例。

15 正极补锂材料的 Dv50 和比表面积的变化通常也会影响本申请的正极补锂材料表面游离锂的含量。从实施例 1、实施例 17、实施例 18 可以看出，只要使得正极补锂材料的 Dv50 和比表面积在本申请范围内，就能够进一步降低内核材料表面游离锂的含量，抑制浆料凝胶。

20 综合上述分析可知，本申请提供的正极补锂材料，包括富锂过渡金属氧化物 Li_2MO_2 的内核、及存在于该内核上的含硅材料 $\text{Q}-(\text{CQ}'_2)_n-\text{Si}(\text{OR})_3$ 表层，不仅能实现活性锂地补充，有效提升电化学装置的能量密度，而且能够有效抑制调浆过程中的凝胶现象，改善加工性能，使电化学装置的高温存储性能得到有效改善。

以上所述仅为本申请的较佳实施例，并不用以限制本申请，凡在本申请的精神和原则之内，所做的任何修改、等同替换、改进等，均应包含在本申请保护的范围之内。

- 18 -

权 利 要 求

1.一种正极补锂材料，其包括富锂的过渡金属氧化物 Li_2MO_2 的内核、及存在于所述内核上的表层，所述表层包括含硅材料 $\text{Q}-(\text{CQ}'_2)_n-\text{Si}(\text{OR})_3$ ；其中，

M 包括 Mn、Fe、Co、Ni 或 Cu 中的至少一种；

5 Q 包括乙烯基、甲基、甲氧基、三氟代甲基、氨基、环氧基、甲基丙烯酰氧基、巯基或脲基中的至少一种，Q' 包括氢元素或氟元素中的至少一种，n 选自 0 至 20 中的整数，R 包括甲基或乙基中的一种。

2.根据权利要求 1 所述的正极补锂材料，其中，所述含硅材料包括十六烷基三甲氧基硅烷、1H,1H,2H,2H-十七氟癸基三甲氧基硅烷、十三氟辛基三甲氧基硅烷、十三氟辛基三
10 乙氧基硅烷、三甲氧（1H,1H,2H,2H-十三氟正辛基）硅烷、3-缩水甘油基氧基丙基三甲氧基硅烷、3-（异丁烯酰氧）丙基三甲氧基硅烷、（3-巯丙基）三乙氧基硅烷、3-氨丙基三乙氧基硅烷、辛基三甲氧基硅烷、乙烯基三甲氧基硅烷、四甲氧基硅烷或二十一烷基三甲氧基硅烷中的至少一种。

3.根据权利要求 1 所述的正极补锂材料，其中，基于所述正极补锂材料的总质量，所
15 述表层中硅的质量百分含量为 0.1%至 1%。

4.根据权利要求 1 所述的正极补锂材料，其中，所述正极补锂材料的平均粒径 D_{v50} 为 $3\mu\text{m}$ 至 $25\mu\text{m}$ 。

5.根据权利要求 1 所述的正极补锂材料，其中，所述正极补锂材料的比表面积为 $0.1\text{m}^2/\text{g}$ 至 $30\text{m}^2/\text{g}$ 。

20 6.根据权利要求 1 所述的正极补锂材料，其中，所述富锂的过渡金属氧化物包括 Li_2NiO_2 、 Li_2CuO_2 或 $\text{Li}_2\text{Ni}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_2$ 中的至少一种。

7.根据权利要求 1 所述的正极补锂材料，其中，所述正极补锂材料的首次充电比容量 $\geq 350\text{mAh/g}$ 。

8.一种正极极片，其包括权利要求 1 至 7 中任一项所述的正极补锂材料。

25 9.根据权利要求 8 所述的正极极片，其中，所述正极极片首次充放电后的 XRD 衍射图谱中，在 36° 至 38° 处出现衍射峰 A，在 42° 至 44° 处出现衍射峰 B，在 62° 至 64° 处

出现衍射峰 C。

10. 一种电化学装置，其包括权利要求 8 或 9 所述的正极极片。

11. 一种电子装置，其包括权利要求 10 所述的电化学装置。

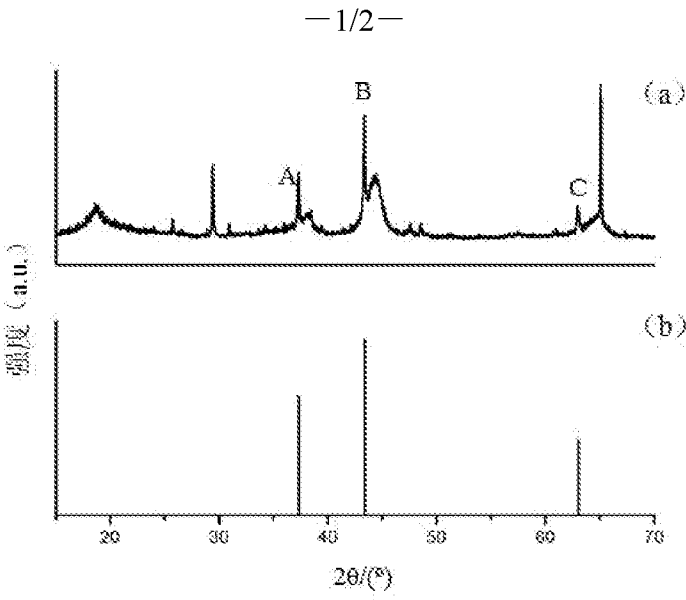


图 1

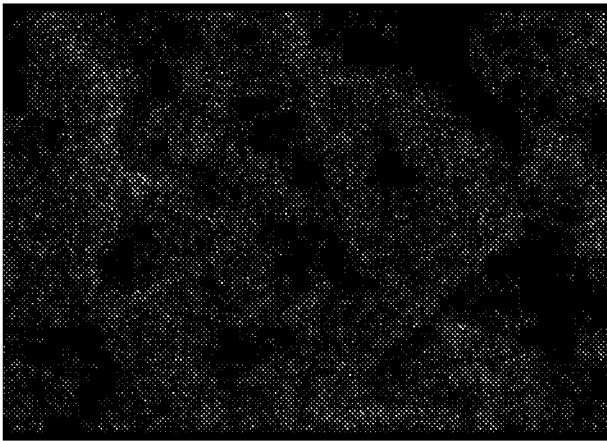


图 2

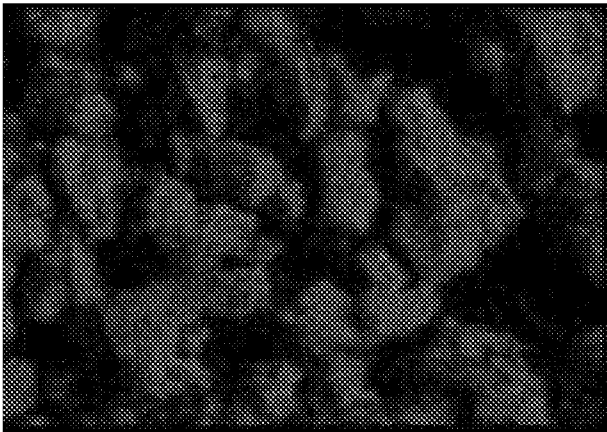


图 3

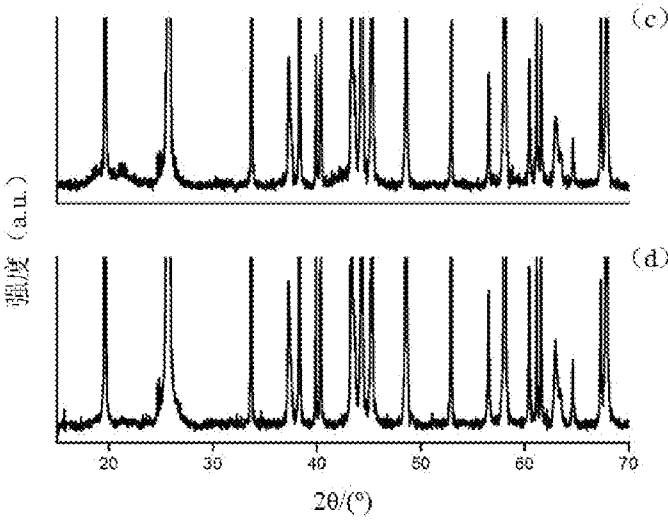


图 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2021/083374

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)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)

CNTXT; CNABS; VEN; WOTXT; USTXT; EPTXT; CNKI: 正极, 阴极, 补锂, 预锂化, 核, 壳, 包覆, 硅, 硅烷, positive electrode, cathode, lithium supplement, prelithiation, core, shell, coat, silicon, silane

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106898737 A (BYD CO., LTD.) 27 June 2017 (2017-06-27) description, paragraphs 3, 15-104	1-11
X	CN 105098188 A (BYD CO., LTD.) 25 November 2015 (2015-11-25) description, paragraphs 2, 15-114	1-11
Y	CN 110651389 A (LG CHEMICAL LTD.) 03 January 2020 (2020-01-03) description, paragraphs 4, 33-78	1-11
Y	JP 2013191539 A (HITACHI MAXELL) 26 September 2013 (2013-09-26) description, paragraphs 14-80	1-11
Y	JP H10125307 A (SONY CORP.) 15 May 1998 (1998-05-15) description, paragraphs 4-38, and figure 1	1-11
A	CN 107221650 A (AMPRIUS (WUXI) CO., LTD.) 29 September 2017 (2017-09-29) entire document	1-11



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

“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

05 November 2021

Date of mailing of the international search report

08 December 2021

Name and mailing address of the ISA/CN

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

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2021/083374

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	106898737	A	27 June 2017	None			
CN	105098188	A	25 November 2015	WO	2015165387	A1	05 November 2015
				US	10177382	B2	08 January 2019
				US	2017133684	A1	11 May 2017
				EP	3138145	A1	08 March 2017
				EP	3138145	B1	05 June 2019
				CN	105098188	B	01 September 2017
CN	110651389	A	03 January 2020	US	2020083525	A1	12 March 2020
				EP	3605678	A1	05 February 2020
				KR	20190079534	A	05 July 2019
				WO	2019132449	A1	04 July 2019
JP	2013191539	A	26 September 2013	JP	5985975	B2	06 September 2016
JP	H10125307	A	15 May 1998	None			
CN	107221650	A	29 September 2017	CN	107221650	B	01 October 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2021/083374

A. 主题的分类

H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/36(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)

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;CNABS;VEN;WOTXT;USTXT;EPTXT;CNKI: 正极, 阴极, 补锂, 预锂化, 核, 壳, 包覆, 硅, 硅烷, positive electrode, cathode, lithium supplement, prelithiation, core, shell, coat, silicon, silane

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
X	CN 106898737 A (比亚迪股份有限公司) 2017年6月27日 (2017 - 06 - 27) 说明书第3、15-104段	1-11
X	CN 105098188 A (比亚迪股份有限公司) 2015年11月25日 (2015 - 11 - 25) 说明书第2、15-114段	1-11
Y	CN 110651389 A (株式会社LG化学) 2020年1月3日 (2020 - 01 - 03) 说明书第4、33-78段	1-11
Y	JP 2013191539 A (HITACHI MAXELL) 2013年9月26日 (2013 - 09 - 26) 说明书第14-80段	1-11
Y	JP H10125307 A (SONY CORP) 1998年5月15日 (1998 - 05 - 15) 说明书第4-38段, 图1	1-11
A	CN 107221650 A (安普瑞斯无锡有限公司) 2017年9月29日 (2017 - 09 - 29) 全文	1-11

☐ 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

“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

2021年11月5日

国际检索报告邮寄日期

2021年12月8日

ISA/CN的名称和邮寄地址

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

受权官员

梁曼

电话号码 86-(20)-28950885

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2021/083374

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	106898737	A	2017年6月27日	无			
CN	105098188	A	2015年11月25日	WO	2015165387	A1	2015年11月5日
				US	10177382	B2	2019年1月8日
				US	2017133684	A1	2017年5月11日
				EP	3138145	A1	2017年3月8日
				EP	3138145	B1	2019年6月5日
				CN	105098188	B	2017年9月1日
CN	110651389	A	2020年1月3日	US	2020083525	A1	2020年3月12日
				EP	3605678	A1	2020年2月5日
				KR	20190079534	A	2019年7月5日
				WO	2019132449	A1	2019年7月4日
JP	2013191539	A	2013年9月26日	JP	5985975	B2	2016年9月6日
JP	H10125307	A	1998年5月15日	无			
CN	107221650	A	2017年9月29日	CN	107221650	B	2019年10月1日