高镍三元正极材料专利布局及结构调控关键技术发展研究①

张丽娜，马克军，孙惠娜，雍琪，范佳慧，马进宝
（甘肃省知识产权保护中心，甘肃 兰州 730010）

摘　要：为了解高镍三元正极材料专利技术发展情况，对整体专利布局、主要创新主体以及结构调控关键技术进行了全景分析。结果表明，高镍三元正极材料专利数量目前仍处于持续增长阶段，结构调控关键技术以单晶结构为研发热点，整体呈现从单一结构调控逐步向复合结构调控以及与掺杂包覆等改性手段相结合的演变趋势。

关键词：高镍；三元正极材料；锂离子电池；掺杂改性；表面包覆；前驱体；结构调控；专利分析
中图分类号：G306；TG146　　**文献标志码**：A　　doi：10.3969/j.issn.0253-6099.2025.06.032
文章编号：0253-6099(2025)06-0181-09

Patent Layout and Development of Key Technologies for Structural Regulation of High-Nickel Ternary Cathode Materials

ZHANG Lina, MA Kejun, SUN Huina, YONG Qi, FAN Jiahui, MA Jinbao
(*Gansu Intellectual Property Protection Center*, *Lanzhou* 730010, *Gansu*, *China*)

Abstract: In order to understand the development of patented technologies regarding high-nickel ternary cathode materials, a patent analysis is provided here in terms of patent layout, principal applicants for technical innovation and key technologies of structural regulation. It is found that the patents for high-nickel ternary cathode materials are still increasing, and the key technologies of structural regulation with single crystal structure as the hotspot of research are gradually developed in a trend towards composite structural regulation in combination with modification means of doping and coating.

Key words: high nickel; ternary cathode material; lithium-ion battery; dopong modification; surface coating; precursor; structural regulation; patent analysis

锂离子电池作为电化学储能技术的代表，广泛应用于便携式电子设备、电动汽车及储能电站等领域[1]。随着下游市场对高续航能力的电池需求日益迫切，高镍三元正极材料以其潜在的能量密度提升空间优势成为正极材料的主流方向[2]。高镍三元正极材料提升能量密度主要取决于 Ni 含量，但 Ni 含量增加的同时带来了阳离子混排、不可逆相变、界面副反应、微裂纹、残余碱等一系列问题[3-5]。

结构调控是通过调节高镍三元正极材料的颗粒形貌和晶格结构，从微观尺度提升材料的稳定性，进而提升电化学性能的有效方法。目前高镍三元正极材料结构调控技术包括单晶结构、梯度结构、放射状结构、多孔结构等[6-10]。本文从专利分析的角度出发，聚焦市场主流高镍三元正极材料结构调控关键技术，以期通过专利发展态势、主要申请人、技术布局和重点专利等厘清技术进展，为我国锂离子电池正极材料的发展提供数据支撑和决策参考。

1　数据来源和方法

1.1　数据检索

本文针对高镍三元正极材料整体专利布局、主要创新主体以及结构调控关键技术进行全景分析，专利数据检索基于 IncoPat 数据库，专利公开(公告)日截至 2024 年 12 月 31 日。采用“总分式”检索策略，先以镍钴锰三元正极材料为总体技术主题检索，以关键词、IPC 分类号、CPC 分类号作为检索要素，通过块检索得到检索结果并进行检索去噪，同时对本领域重点企业的相关专利进行检索补充，最终计算查全率为88.6%；

① **收稿日期**：2025-06-30
基金项目：甘肃省知识产权计划资助项目(22ZSCQD07)
作者简介：张丽娜(1993—)，女，甘肃白银人，硕士，知识产权师，主要研究方向为科技情报分析和专利分析。E-mail：1104627944@qq.com

在此基础上采用关键词检索结合人工标引的方式筛选高镍三元正极材料作为数据研究范围，并对结构调控各技术分支进行检索和人工标引。检索的重点关键词包括镍、钴、锰、Ni、Co、Mn、NCM、NMC、高镍、富镍、三元、前驱体、电池、正极、阴极、单晶、梯度、浓度、棒状、放射、辐射、中空、空心、多孔等各类中英文表达及化学式，检索的 IPC/CPC 分类号包括 H01M4/50、H01M4/52、H01M4/00、H01M4/02、H01M4/04、H01M4/131、H01M4/1391、H01M4/36、H01M4/48、H01M4/485、H01M4/62、H01M4/13、H01M4/38、H01M4/583、C01G53/00、C01G53/04 等的上下位。

1.2 重点专利筛选

关于重点节点专利技术的选择，主要借助于简单同族数量、被引证次数、简单同族被引证次数、申请人等指标综合筛选，同时结合非专利文献调研信息进行论证，能够相对客观地反映专利的重要程度[11-13]。

2 高镍三元正极材料专利分布情况

2.1 专利申请趋势

高镍三元正极材料专利申请趋势如图 1 所示。从图 1 可以看出，全球高镍三元正极材料技术研发起步较早，1994 年出现首件专利申请，来自日本东曹株式会社，自此进入技术萌芽期（1994—2003 年），随后历经成长期（2004—2009 年）和快速发展期（2010 年至今）。分阶段来看，萌芽期全球专利申请量保持在个位数，且追踪检索该时期的专利申请基本来自日本和韩国的头部企业，如日本三菱、韩国三星等；成长期，三元正极材料以其能提高比容量和稳定性的同时又能降低制备成本，逐步成为研究热点，但此阶段研究者的重心放在中低镍材料上，每年高镍材料专利申请量不足 20 项；快速发展期，在新能源电动汽车政策支持和高续航市场需求的催生下，研发重点逐步转向高镍材料，全球专利申请量历经 2 次爆发式增长，从 2010 年的 27 项一度跃升为 2014 年的 164 项，至 2015 年，在各国政策导向和经济环境影响以及磷酸铁锂高安全性、低成本优势的市场夹击下[14]，脚步有所放缓，经短暂调整，专利申请量一路飙升，2022 年增至 1 044 项，年均增长量为 124 项，2023 年之后由于专利公开的滞后性，统计数据小于实际数据。

国内高镍三元正极材料专利申请量占据全球一半，在该领域具有明显的技术积累优势，起步晚但技术发展迅速，专利申请始于 2001 年，且早期的专利均是国外来华申请，直至 2003 年出现首件本土专利申请，来自中国科学院物理研究所。2009 年之前处于技术萌芽期，年均申请量不足 5 件，快速发展期与全球同期，2019 年在新能源电动汽车补贴政策退坡影响下，专利申请量增速放缓但整体呈持续增长趋势，2022 年专利申请量达 833 件，说明高镍材料仍有较大的发展空间。但国外高镍三元正极材料专利申请趋势自 2020 年出现下降拐点，起步早且发展趋于成熟。

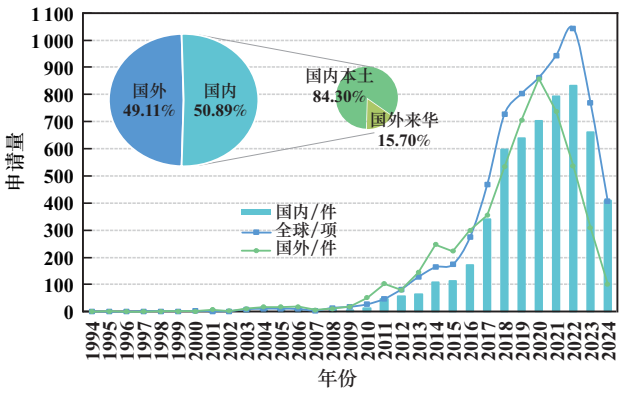


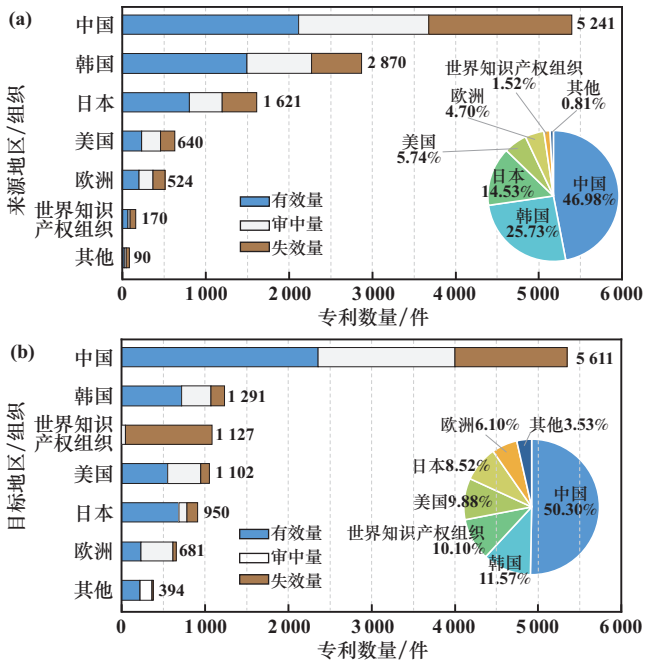
图 1 高镍三元正极材料专利申请趋势

Fig. 1 Patent applications for high-nickel ternary cathode materials

2.2 全球专利布局

高镍三元正极材料全球专利申请来源及目标地区/组织分布及占比如图 2 所示。从图 2 可以看出，该领域专利申请来源及目标地区/组织均集中在中国、韩国、日本、美国和欧洲，专利技术集中程度高。中国是最大的技术来源地区，也是最大的技术目标地区，其专利申请量远超其他地区/组织专利申请量；同时，中国市场容量较大，作为目标地区的专利申请量比作为来源地区的专利申请量增加了 370 件。韩国位居第 2，但作为来源地区的专利申请量远高于作为目标地区的专利申请量，说明韩国在全球市场布局了大量专利。日本与韩国类似，最早进入该领域且海外布局力度大，作为来源地区的专利申请量排名第 3，同样高于作为目标地区的专利申请量。与来源地区排名不同的是，美国作为目标地区的专利申请量排名超过了日本，专利申请量较作为来源地区的专利申请量增加了 462 件，可见美国和中国是其他地区/组织专利布局首要关注的目标市场。欧洲排名靠后，作为目标地区专利申请量较作为来源地区增加了 157 件，市场关注度相对较低。作为目标地区专利申请量较多的其他地区还包括波兰、德国和加拿大，均在 60 件左右。从有效和审中专利数量来看，来源地区/组织中，韩国有效和审中专利合计占比最高，达 79.37%，技术出海程度高且保护力度大，在国际市场竞争中占据优势地位，其次为日本、美国、欧洲和中国，占比均在 70%以上；目标地区/组织中，欧洲有效和审中专利合计占比达 94.13%，韩国、

美国、日本有效和审中专利占比均在 85%以上,可见目标市场竞争激烈,申请人专利维护意愿较强,中国有效和审中专利占比远低于其他地区/组织,为 74.71%,追踪失效原因发现,审查阶段被驳回的案件居多,整体来看,国内市场专利申请活跃,技术跟进类研发成果较多,技术创新质量不足。



(a) 来源地区/组织;(b) 目标地区/组织

图 2　高镍三元正极材料全球专利申请来源及目标地区/组织分布及占比

Fig. 2　Distribution and proportion of global patent applications for high-nickel ternary cathode materials by sources and target regions and organizations

2.3　国外来华专利申请分布

高镍三元正极材料国外来华专利申请来源国分布如图 3 所示。结合图 1 和图 3 来看,国外来华专利申请量占国内专利申请总量的 15.70%,其中韩国和日本布局专利申请量属于第一梯队,分别为 433 和 285 件,

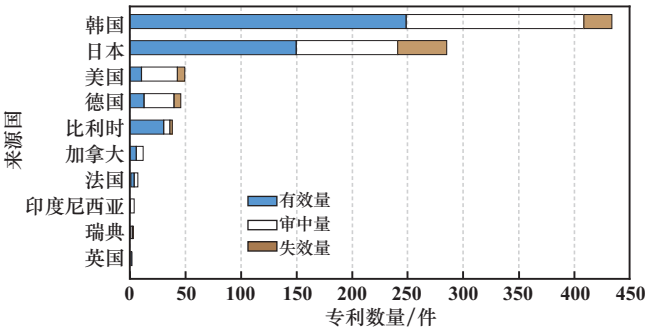


图 3　高镍三元正极材料国外来华专利申请来源国分布

Fig. 3　Distribution of foreign applications for patents on high-nickel ternary cathode materials in China

合计占国外来华专利申请量的 81.68%,有效专利分别为 248 件和 149 件。第二梯队包括美国、德国、比利时,布局专利申请量在 38~50 件之间。除此之外,加拿大、法国也在中国布局了少量专利申请。

进一步追踪分析国外来华专利申请人分布,结果如图 4 所示。排名前 10 的申请人中韩国申请人占据 7 席,包括 LG、三星集团、SK 集团、ECOPRO、吉坤金属、浦项集团、汉阳大学,展现了强大的技术实力和超前的全球布局意识。韩国 LG 在中国布局专利申请量最多,为 190 件,有效和审中专利合计占比为 96.32%。其次为日本住友和韩国三星集团,分别为 132 件和 86 件,有效和审中专利合计占比均在 90%左右,德国巴斯夫和比利时 UMICORE 也较为关注中国市场,布局专利申请量分别为 43 件和 38 件,与韩国 SK 集团、ECOPRO 布局数量相当,其中 UMICORE 和吉坤金属拥有有效专利较多,分别为 30 件和 25 件。浦项集团和汉阳大学布局专利申请量均不足 30 件。综合来看,LG 和住友在国内市场竞争中占据绝对数量优势,三星集团、UMICORE 和吉坤金属拥有一定量的有效专利,在技术储备和市场布局方面仍是中国企业潜在的对手,考虑到国外技术起步早,专利保护严密,其余申请人虽布局力度不大,但掌握了一定的核心专利技术,应加强识别防范。

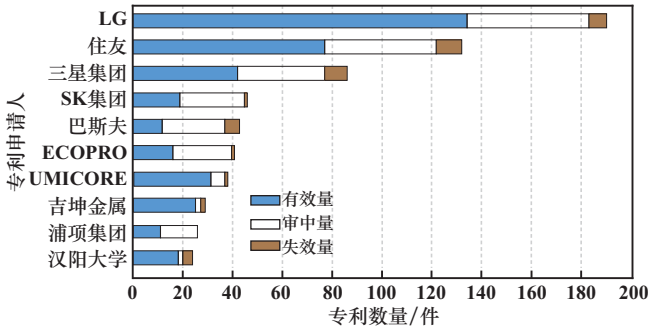


图 4　高镍三元正极材料国外来华专利申请人分布

Fig. 4　Distribution of foreign patent applicants for high-nickel ternary cathode materials in China

2.4　国内本土专利申请分布

高镍三元正极材料国内本土专利申请分布如表 1 所示。从表 1 可以看出,高镍三元正极材料国内本土专利申请较活跃的地区包括广东、江苏、浙江、湖南、北京,申请量均在 350 件以上,合计占申请总量的 54.56%,这与其地区经济发展、政策支持力度和产业布局战略密不可分,产业链较为完整且循环畅通,聚集了大量锂电池和新能源汽车下游厂商;申请量在百件以上的地区还包括四川、安徽、天津、湖北、福

建、山东、上海、陕西,合计占申请总量的 32.80%,除山东、上海专利申请较为分散、未形成集聚效应外,其他各地均培育形成了一批优势创新主体。

表 1 高镍三元正极材料国内本土专利申请分布

Table 1 Distribution of domestic applications for patents on high-nickel ternary cathode materials

地区	申请量/件	地区	申请量/件	地区	申请量/件	地区	申请量/件
广东	729	福建	181	宁夏	50	青海	15
江苏	561	山东	137	云南	36	海南	11
浙江	491	上海	125	重庆	25	山西	6
湖南	409	陕西	105	台湾	24	内蒙古	5
北京	385	河南	82	黑龙江	24	西藏	4
四川	264	广西	69	香港	20	新疆	2
安徽	258	贵州	63	甘肃	18		
天津	243	江西	56	辽宁	18		
湖北	235	河北	53	吉林	16		

进一步追踪分析国内本土专利申请人分布,结果如图 5 所示。排名前 10 的申请人中,广东省和浙江省各拥有 2 家,其中广东省包括格林美和邦普循环,合计专利申请量 357 件,浙江省包括容百科技和帕瓦新能源,合计专利申请量 223 件,头部创新主体上榜数量多,产业竞争优势突出。湖南和安徽分别上榜 1 家且位居前列,其中国轩高科专利申请量达 185 件,中南大学紧随其后,为 175 件,可以看出,这两个省份虽整体专利申请量不领先,但头部创新主体的技术竞争力、专利控制力较强。国内三元正极材料市场占有率较高的天津巴莫和当升科技在高镍领域专利申请量不及其他省份申请人,排名靠后。江苏省上榜的蜂巢能源注册于 2018 年,从长城汽车剥离独立,十分注重专利布局,高镍专利申请量已突破百件。湖北省的锂宝新材也是 2017 年才进入正极材料赛道,但技术发展速度不及蜂巢能源,仅 83 件。结合有效和审中专利数量来看,中南大学、国轩高科和蜂巢能源有效专利储备丰

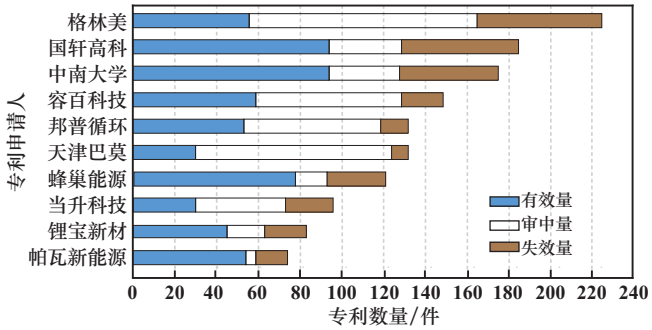


图 5 高镍三元正极材料国内本土专利申请人分布

Fig. 5 Distribution of domestic patents applicants for high-nickel ternary cathode materials

富,均在 70 件以上;格林美虽在国内市场布局了大量专利申请,但有效专利数量仅 56 件,审中专利达 109 件,技术竞争力有所弱化;天津巴莫有效专利数量仅 30 件,但审中专利数量达 94 件,未来在国内市场竞争中具有潜在的技术布局优势。

3 高镍三元正极材料结构调控关键技术发展

3.1 专利申请趋势和技术构成

高镍三元正极材料结构调控技术分支专利申请趋势如图 6 所示。从图 6 可以看出,高镍三元正极材料结构调控技术分支中,单晶结构专利申请量最多,达 1 612 件,其次为梯度结构(1 419 件),放射状结构和中空多孔结构较少,分别为 592 件和 503 件。其中,梯度结构起步早且专利申请量保持较高水平,2005 年出现专利申请,由韩国汉阳大学宣良国教授团队首创,并在美国、日本、欧洲等多个地区进行专利布局,中间经过 3 年间断,进入 2010 年呈现连续申请,2020 年达到峰值(217 件),后期专利申请量呈下降趋势,技术研发趋于成熟。单晶结构起步略晚,但后期专利申请增长强劲,始于 2008 年,2012 年呈现连续申请,但专利申请量基本保持在个位数,直至 2017 年,专利申请量急剧上升,2020 年超越梯度结构,2021 年达到峰值(365 件),随后有所下降,但申请量保持较高水平,达 285 件,该技术分支研究者极为关注,也是各大企业近年来市场竞争的关键技术。中空多孔结构和放射状结构专利申请趋势较为相似,起步晚且专利申请量较为稳定,先后起步于 2011 年和 2012 年,专利申请量逐步上升,至 2017 年分别增至 60 件和 71 件,经过短暂小幅波动,分别于 2022 年和 2021 年达到峰值,不足百件,整体专利申请量保持稳定,可能是因为产品生产成本高、存在技术门槛,使得研发前景尚不明朗。

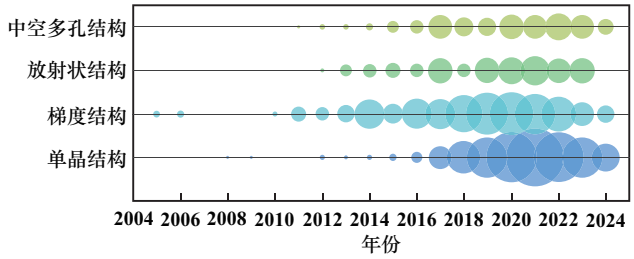


图 6 高镍三元正极材料结构调控技术分支专利申请趋势

Fig. 6 Trend in patent applications for subdivided technologies of structural regulation of high-nickel ternary cathode materials

将高镍三元正极材料结构调控的 4 个技术分支细化,进一步分析单一结构调控和复合结构调控改性技

术构成,结果如图 7 所示。单一结构调控的专利申请量共计 3 048 件,占总量的 85.45%。在单一结构调控中,纯单晶结构占比 44.06%,纯梯度结构占比 34.81%。两种结构调控的专利申请量共计 479 件,其中单晶-梯度的专利申请量最多,共计 187 件,占比 39.04%,其次为梯度-放射状和放射状-中空多孔,占比分别为 21.09%和 17.54%,单晶-中空多孔、梯度-中空多孔专利申请量相当,占比分别为 11.27%、7.72%,单晶-放射状专利申请量最少,仅 16 件。三种结构调控的专利申请共计 40 件,其中梯度-放射状-中空多孔三者复合改性技术相对成熟,专利申请量 28 件,其他专利申请量极少,可能是由于三者复合改性存在技术壁垒,如单晶结构侧重于一次粒子生长且内部无晶界,而放射状结构侧重于二次粒子的有序排列,复合改性效果不及预期。

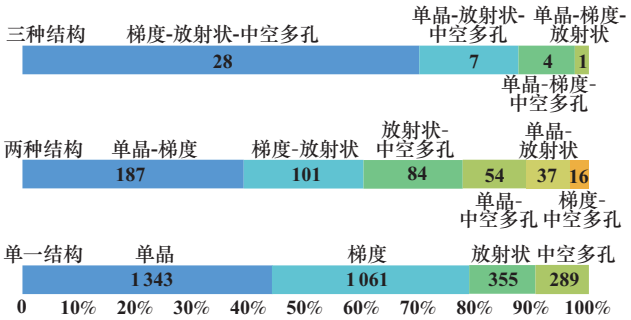
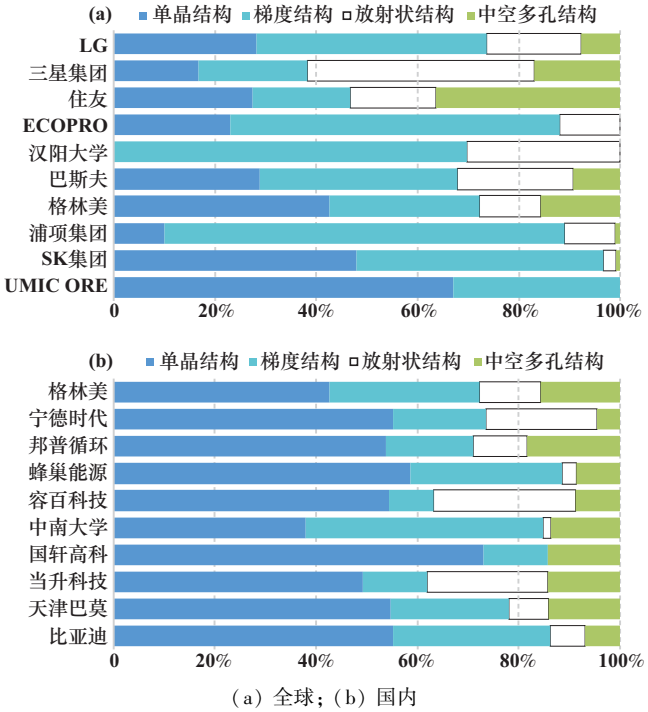


图 7　高镍三元正极材料结构调控技术分支专利申请占比

Fig. 7　Proportion of patent applications for subdivided technologies of structural regulation of high-nickel ternary cathode materials

3.2　主要申请人技术构成

高镍三元正极材料结构调控全球/国内主要申请人技术分支占比如图 8 所示。从图 8 可以看出,高镍三元正极材料结构调控全球排名前 10 的申请人中,国内仅格林美一家企业上榜,韩国企业或高校合计占据 6 席,在结构调控领域技术积累处于全球领先地位。就技术构成而言,LG、三星集团、住友、巴斯夫、格林美结构调控技术布局全面,其中 LG 和巴斯夫技术布局较为相似,极为关注梯度结构,占比分别为 45.35%和 39.32%,其次为单晶结构;三星集团极具技术优势的是放射状结构,占比为 44.82%,其他技术分支布局相对均衡;住友在单晶结构和中空多孔结构方面技术布局较多,合计占比 63.93%;格林美极为关注单晶结构和梯度结构,合计占比 66.10%。ECOPRO、浦项集团在中空多孔结构几乎没有技术布局,且均关注梯度结构,占比分别达 65.07%、73.15%,技术研发重心突出。SK 集团聚焦单晶结构和梯度结构两个热点技术分支,在放射状结构和中空多孔结构布局数量极少,与汉阳大学、UMICORE 同属于技术布局较为单一的申请人,其中汉阳大学专注于梯度结构和放射状结构两个技术分支,拥有大量的核心专利;UMICORE 更为关注单晶结构。



(a) 全球;(b) 国内

图 8　高镍三元正极材料结构调控全球/国内主要申请人技术分支占比

Fig. 8　Proportion of global and domestic applicants for patents on subdivided technologies of structural regulation of high-nickel ternary cathode materials

国内排名前 10 的申请人中,除了国轩高科在放射状结构没有技术布局以外,其余 9 名申请人技术布局全面,绝大多数申请人更关注的技术分支为单晶结构,占比均在 50%以上,其次为梯度结构,普遍在放射状结构技术布局较少,专利申请量占比均较低。对比可以看出,国内申请人在放射状结构方面处于技术劣势。宁德时代、当升科技和容百科技将放射状结构作为第二关注技术分支,占比均在 20%以上,其中宁德时代梯度结构和放射状结构布局相当。除此之外,中空多孔结构技术布局也较少,仅国轩高科和邦普循环将中空多孔结构作为第二关注技术分支,占比分别为 14.29%和 18.28%,但均与梯度结构布局相当。中南大学极为关注的技术分支为梯度结构,占比接近一半,具备一定的技术优势。

3.3　重点专利技术路线

基于结构调控的 4 个技术分支,筛选出高镍三元正极材料结构调控技术发展历程中具有代表性的

42 件专利,并梳理出其技术路线,如图 9 所示。纵览结构调控技术发展的历史,其整体呈现单一结构调控逐步转向复合结构调控以及与掺杂包覆等改性手段相结合的趋势。

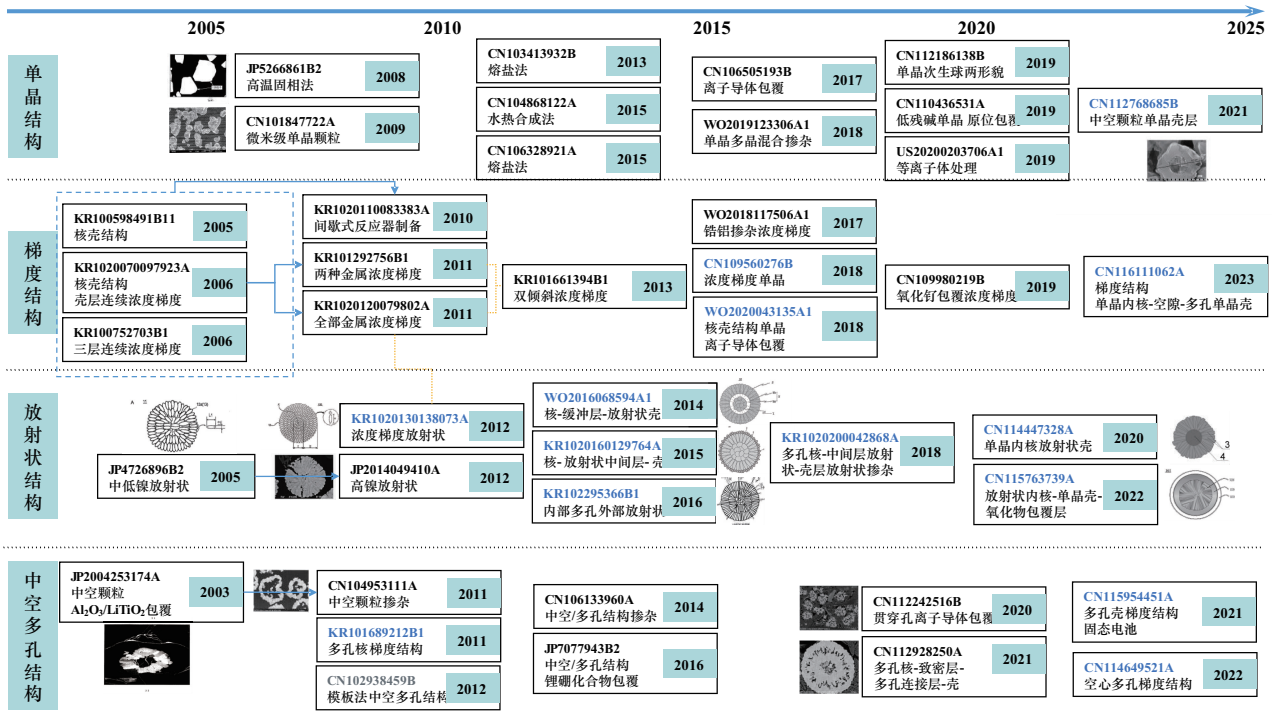


图 9 高镍三元正极材料结构调控重点专利技术路线

Fig. 9 Key patent-based technology roadamp for structural regulation of high-nickel ternary cathode materials

3.3.1 单晶结构重点专利分析

单晶结构相对传统多晶,能够减少晶间微裂纹的产生,有效抑制了表面副反应和颗粒开裂,延长了循环寿命[15-16]。起步阶段,研究者主要关注其工艺优化和生产应用,主流工艺包括高温固相法、熔盐法、水热合成法等,其中高温固相法的关键点在于控制煅烧温度和 Li/TM 比[17],专利 JP5266861B2 使用过量氢氧化锂作为助熔剂,Li/TM 物质的量比 1.5~5.0,通过两步煅烧合成了大粒径一次颗粒,平均粒径为 1~10 μm,长循环中容量保持率在 90%以上。相较于高温固相法单晶生成温度较高,加剧了高镍材料的阳离子混排和相变,熔盐法则通过引入熔融盐,可以在较低温度下合成分布均匀、具有特定晶面形貌的单晶材料,常用的熔融盐包括含有 Li 元素的 Li_2SO_4、$LiNO_3$、LiCl 等和不含 Li 元素的 NaCl、KCl 等[18],专利 CN103413932B 采用改性阴离子锂盐与可溶性锂盐组成低共熔点锂盐促进晶粒择向生长,在有机致孔的协同作用下,通过一步煅烧合成了单分散程度极高的单晶材料。专利 CN106328921A 同样通过添加熔融盐合成了类单晶形貌的高镍材料(NCM622)。水热合成法在超临界水热条件下利用物质快速溶解和再结晶合成单晶材料,该方法合成的材料分散性好、粒径分布集中、结晶度高,如专利 CN104868122A 采用水热合成法制备了亚微米量级的单晶高镍材料(NCM622)。除此之外,2019 年美国 6K 公司凭借其革命性的微波等离子技术合成的单晶 NCM811(US20200203706A1),易于产业化应用,成为电池材料生产领域新一轮的革新技术。

尽管单晶结构在循环性能方面具有更高的优势,但其容量偏低,倍率性能也远低于二次颗粒,因此研究者尝试将单晶颗粒与二次团聚颗粒进行物理掺混,如专利 WO2019123306A1 将前驱体分级成第一级分和至少一种第二级分,分别经烧结锂化转化成多晶(D_{50}介于 10~20 μm)和单晶颗粒(D_{50}介于 2~8 μm),混合后具有高体积能量密度和低脆性;专利 CN112186138B 通过一次烧结得到二次球颗粒和单晶颗粒两种形貌共存的掺 W 高镍材料,两者搭配具有更高的压实密度,容量得到提升,常温及高温下的循环性能优异。

然而单晶结构的锂离子扩散动力学缓慢和晶内裂纹等问题限制了其电化学性能的提升,掺杂和包覆改性手段逐渐应用于单晶结构[19],如专利 CN106505193B 表面包覆锂离子导体材料,包括 Li_2ZrO_3、Li_2SnO_3、$LiNbO_3$、$Li_4Ti_5O_{12}$与 $LiAlO_2$ 中的一种或多种,同步提升了单晶

材料的比容量、倍率性能和循环性能。除此之外,高镍单晶材料的表面残碱问题受到研究者的普遍关注,专利 CN110436531A 通过同步水洗降碱和湿法原位包覆,提高了材料的结构稳定性和循环性能,有效抑制了在高电压条件下的产气现象。

3.3.2　梯度结构重点专利分析

梯度结构主路径起点为汉阳大学宣良国团队的一系列专利,2005 年该团队提出了核壳结构的构思,专利 KR100598491B1 通过二次共沉淀法制备出内核为 $(Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1})(OH)_2$、外壳为 $(Ni_{0.5}Mn_{0.5})(OH)_2$ 或 $(Ni_{0.45}Co_{0.1}Mn_{0.45})(OH)_2$ 的材料,综合了高比容量的高镍内核材料以及高稳定性的高锰外壳材料的特点,有效提升了材料的循环寿命和热稳定性。而核壳结构具有明显的相界区域,经过反复脱嵌锂,其体积变化较大,会出现核壳分离的不利现象[20-21]。在此基础上,该团队接续研发出壳层浓度梯度(KR1020070097923A)、三层结构浓度梯度(KR100752703B1)、全浓度梯度(KR101292756B1 和 KR1020120079802A)、双倾斜浓度梯度(KR101661394B1)等材料,改善了晶体结构的稳定性。2010 年,ECOPRO 公司进一步改进生产工艺,提出了利用间歇式反应器制备具有核层、浓度梯度层和壳层的材料(KR1020110083383A),生成的颗粒均匀性较好且产率增加。

但梯度结构表面为活性物质,仍面临过渡金属溶解及与电解液产生副反应等表界面问题,研究者同样采用掺杂和包覆手段对其进行改性,专利 WO2018117506A1 采用 Zr 和 Al 共掺杂壳层浓度梯度材料,通过调整晶体形状和尺寸,提升电池的输出特性及寿命特性;专利 CN109980219B 利用氧化钌包覆全浓度梯度材料,能够有效隔绝空气中的 CO_2/H_2O 与电解液,大幅提高材料的空气储存性能及循环性能。

为了提高材料的整体性能,梯度结构与单晶结构的结合逐渐兴起,专利 WO2020043135A1 合成的单晶颗粒结构内部的 Ni 含量大于表层,且表面包覆有锂离子导体材料,放电比容量大于 190 mAh/g,首次放电效率大于 85.9%,循环容量保持在 90% 以上;专利 CN109560276B 合成的单晶材料 Ni、Co 含量在颗粒中呈梯度分布,且一次颗粒定向生长,综合提高了材料的体积能量密度、倍率性能及循环稳定性。

3.3.3　放射状结构重点专利分析

放射状结构的一次颗粒呈径向有序排列,能够形成由内向外的锂离子扩散通道,有利于锂离子的嵌入和脱离[22-23]。2005 年,日产公司合成了放射状结构的中低镍材料(JP4726896B2),其一次颗粒的形状可为长方体、椭圆体、针状、板状、棱角状、柱状等。2012 年,日本碍子集团合成了放射状结构的高镍材料(JP2014049410A),兼顾了材料的电子传导性和锂离子传导性,倍率性能得以改善。同一时期,宣良国团队在全浓度梯度结构的基础上融合了放射状结构(KR1020130138073A)。

随即研究者致力于放射状结构与梯度结构、中空多孔结构的复合改性,颗粒结构相应趋于复杂化,LG 合成了具有核、中间层、壳三层结构的浓度梯度材料,专利 WO2016068594A1 中间层具有孔隙和三维网络结构,壳层呈放射状取向,专利 KR1020160129764A 中间层呈放射状取向;三星集团侧重放射状结构与多孔结构的复合,专利 KR102295366B1 合成了内部为不规则多孔结构、外部呈放射状排列的二次颗粒。在此基础上,专利 KR1020200042868A 合成了核、中间层、壳三层结构的二次颗粒,核为多孔结构,中间层和壳层均呈放射状排列。综合来看,其改性方向基本趋同,复合多孔结构用以增加与电解液的反应面积以及吸收充放电时的体积变化引起的应力,复合梯度结构用以兼顾高容量和高输出特性。

单晶结构和放射状结构分别是针对一次颗粒和二次颗粒的结构调控,技术结合点较弱,华友钴业创新性地提出了内核为单晶结构,外壳层为放射状结构的三元正极材料(CN114447328A);天津巴莫的专利 CN115763739A 与之构思相反,内核呈放射状排列,外壳层呈单晶结构,且壳层表面具有氧化物包覆层,制得的改性三元材料的阻抗较低,首次放电比容量较高,循环性能较好。

3.3.4　中空多孔结构重点专利分析

中空多孔结构通过使颗粒内部成为空心或者多孔结构,提供较大的内部空间来缓冲充放电过程中体积变化,延长电池循环寿命,同时加大电池反应的表面积,降低反应电阻[24]。2003 年,日亚化学合成了内部具有空间的镍钴铝正极材料(JP2004253174A),在此基础上,2011 年,住友合成了具有中空结构的镍钴锰正极材料(CN104953111A),粒径小且均匀性高。模板法能够实现对纳微结构的有效控制,广泛应用于中空多孔结构的合成,专利 CN102938459B 利用模板法合成了具有规则的空心球形貌且粒度分布均匀的高镍材料。

随着工艺和结构优化,中空多孔结构路径演变为与单晶结构、梯度结构的复合。三星集团早期为了克服核壳结构分离的现象,于 2011 年合成了核部具有多孔结构和自由曲面的高镍材料(KR101689212B1),实

现了核壳结构和多孔结构的复合。容百科技接续合成了空心多孔型浓度梯度材料(CN114649521A),在循环性能、倍率和安全性能等方面都具有明显的优势。专利CN112768685B由单晶或类单晶壳层和中空部分组成,兼具单晶结构抑制表面副反应、颗粒开裂和中空结构较短的锂离子传输路径优势;专利CN116111062A具有单晶内核-空隙-多孔单晶外壳的层叠结构,由高镍单晶材料作为内核,中低镍单晶材料作为多孔外壳,实现了多孔结构、梯度结构和单晶结构三者的复合。

掺杂包覆改性在中空多孔结构的应用越来越成熟,专利CN112242516B采用锂离子导体包覆,一方面存在贯穿孔,包覆物能通过贯穿孔到达颗粒内部一次粒子表面,拓宽了锂离子的迁移路径,另一方面,锂离子导体由包覆元素与材料表面残碱发生反应而生成,有利于降低高镍材料表面残碱。除此之外,厦钨新能对中空多孔结构本身进行了进一步创新,专利CN112928250A通过控制沉淀工艺合成了由内到外依次包括疏松内核、致密层、疏松的致密层连接层和致密外壳的前驱体,形成了多层孔道设计。多孔结构还有助于高镍材料与固态电解质的固-固界面的良好接触,减少界面电阻,如专利CN115954451A合成了应用于全固态电池的核壳结构高镍材料。

4 总结与展望

基于专利分析视角,对高镍三元正极材料整体专利布局、结构调控关键技术以及创新主体进行全景分析,可以看出高镍三元正极材料在消费电池向动力电池、储能电池延伸的市场需求带动下,发展空间得以延伸。日本、韩国具备技术先发优势,头部企业LG和住友在我国市场渗透较深,拥有有效专利数量多,技术竞争力和专利控制力较强。结构调控关键技术以单晶结构和梯度结构专利技术积累丰厚,单晶结构后期增长强劲,是当前的研发热点,总体上结构调控技术逐步从单一向复合结构调控以及与掺杂包覆等改性手段相结合的方向演变。

综上所述,对我国高镍三元正极材料产业发展提出以下建议:

1) 加大高镍超高镍布局,切入"动力+储能"双赛道。我国作为技术后进者,专利体量已全球领先,当前市场竞争焦点向超高镍、高镍无钴材料等产业化以及固态电池应用等前沿领域转变,应加大此类研发投入和专利布局,同时积极转向储能电池赛道寻求升级突破。开拓海外市场应注重跟进追踪全球市场早期布局的基础和核心专利以及日本、韩国头部企业专利布局动向,可多关注新兴市场,如波兰、德国、加拿大等。

2) 强化单晶技术优势,聚焦安全性和成本短板研发。单晶结构已成为新一轮锂电材料企业抢占市场的热点赛道,国内在该领域专利储备虽具有一定规模,但与国外头部创新主体存在差距。随着单晶化工艺越来越成熟,应从根本上聚焦安全和成本两大问题进行研发。复合结构调控层面,单晶-放射状存在技术结合难点,且三重结构调控布局专利较少,与掺杂包覆等改性手段的结合趋势显现,存在一定的研发空间,可以此为突破口,结合产品应用端开展技术攻关,抢先布局专利。

3) 着力培育特色优势,把握循环经济机遇。格林美聚焦废旧电池回收利用特色赛道,打通了从废物循环到新能源材料制造的闭环产业链,可见循环经济的市场空间之大。应鼓励和引导锂电材料企业加紧电池回收利用绿色生产工艺的研发和技术引进,抢抓循环经济机遇。与此同时,加速校企合作协同创新,积极寻求与中南大学等特色学科院校的研发合作和人才输送,加速创新要素流动集聚。

参考文献(References):

[1] 姚美娇. 电池企业看好"动力+储能"双赛道[N]. 中国能源报, 2024-04-22(4).
YAO Meijiao. Battery companies optimistic about the "power + energy storage" dual track[N]. China Energy News, 2024-04-22(4).

[2] 宋洋,邓爱科,陈辉,等. 全球锂离子电池关键材料专利技术和市场风险与我国发展对策研究[J]. 中国发明与专利, 2024,21(6):22-28.
SONG Yang, DENG Aike, CHEN Hui, et al. Patent and market risk analysis of critical materials for lithium-ion batteries and development strategies in China[J]. China Invention & Patent, 2024,21(6):22-28.

[3] 肖黎,孙磊,徐子轩,等. 富镍三元正极材料的改性研究进展[J]. 有色金属材料与工程, 2024,45(3):65-73.
XIAO Li, SUN Lei, XU Zixuan, et al. Research progress on modification of nickel-rich ternary cathode materials[J]. Nonferrous Metal Materials and Engineering, 2024,45(3):65-73.

[4] 张一博,后小毅,赵亮,等. 高镍三元锂离子电池正极材料改性研究进展[J]. 电源技术, 2024,48(10):1893-1900.
ZHANG Yibo, HOU Xiaoyi, ZHAO Liang, et al. Review of modification of high-nickel NCA cathode materials for lithium-ion battery[J]. Chinese Journal of Power Sources, 2024,48(10):1893-1900.

[5] 赵亮,王甲泰,张一博,等. 锂离子电池高镍三元正极材料改性研究进展[J]. 功能材料, 2024,55(9):9064-9070.
ZHAO Liang, WANG Jiatai, ZHANG Yibo, et al. Research progress on modification of high nickel ternary cathode materials for lithium ion batteries[J]. Journal of Functional Materials, 2024,55(9):9064-9070.

[6] 宋顺林,张朋立,郑长春,等. 三元正极材料结构设计的研究进

展[J]. 广东化工, 2017,44(18):114-116.
SONG Shunlin, ZHANG Pengli, ZHENG Changchun, et al. Research progress on structural design of ternary cathode material[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017,44(18):114-116.

[7] 杨启凡. 锂金属/NMC811 电池的电极界面结构调控和性能优化研究[D]. 上海:中国科学院大学(中国科学院上海硅酸盐研究所), 2022.
YANG Qifan. Research on structure regulation and performance optimization of electrode interface layer in lithium metal-NMC811 batteries[D]. Shanghai: Shanghai Institute of Ceramics, Chinese Academy of Sciences, 2022.

[8] 尹首懿. 高镍三元正极材料的相变机理探索与结构调控[D]. 长沙:中南大学, 2022.
YIN Shouyi. Phase transition mechanism exploration and structural control of high nickel ternary cathode materials[D]. Changsha: Central South University, 2022.

[9] 圣冬冬,王茜茜,施颖杰,等. 锂电池高功率电极材料专利分析[J]. 化工新型材料, 2022,50(5):16-20.
SHENG Dongdong,WANG Xixi,SHI Yingjie,et al.Patent analysis of high-power electrode material for lithium battery[J]. New Chemical Materials,2022,50(5):16-20.

[10] 余志敏,周述虹,阎澄,等. 锂离子电池三元材料专利技术分析[J]. 储能科学与技术, 2017,6(3):596-604.
YU Zhimin, ZHOU Shuhong,YAN cheng, et al. Analysis of patents on nickel cobalt manganese based cathode material for lithium-ion battery[J]. Energy Storage Science and Technology, 2017,6(3):596-604.

[11] CHEN Y S, CHANG K C. The relationship between a firm's patent quality and its market value: The case of US pharmaceutical industry[J]. Technological Forecasting and Social Change, 2010,77(1):20-33.

[12] 张克群,夏伟伟,郝娟,等. 专利价值的影响因素分析:专利布局战略观点[J]. 情报杂志, 2015,34(1):72-76.
ZHANG Kequn, XIA Weiwei, HAO Juan, et al. The influencing factors of patent value: A patent deployment strategy view[J]. Journal of Intelligence, 2015,34(1):72-76.

[13] 杨武,孙世强,陈培. 技术锁定视角下的专利价值影响因素分析[J]. 科学学研究, 2022,40(6):1024-1033.
YANG Wu,SUN Shiqiang,CHEN Pei.Analysis of influencing factors of patent value from the perspective of technology locking[J]. Studies in Science of Science, 2022,40(6):1024-1033.

[14] 黄秀娇,谭群英,颜群轩,等. 废旧磷酸铁锂电池浸出回收技术专利分析[J]. 矿冶工程, 2025,45(2):135-140.
HUANG Xiujiao,TAN Qunying,YAN Qunxuan,et al. Patent analysis for recycling of spent lithium iron phosphate batteries by leaching process[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(2):135-140.

[15] NI L S, ZHANG S, DI A D, et al. Challenges and strategies towards single-crystalline Ni-rich layered cathodes[J]. Advanced Energy Materials, 2022,12(31):2201510.

[16] 郝璐琦,朱新宇,李永健,等. 层状高镍正极材料单晶化研究[J]. 化学进展, 2024,36(10):1581-1593.
HAO Luqi, ZHU Xinyu, LI Yongjian, et al. Single crystallization of layered nickel-rich cathode materials[J]. Progress in Chemistry, 2024,36(10):1581-1593.

[17] 肖围,易志成,刘程锦,等. 单晶高镍三元正极材料的制备及改性研究进展[J]. 矿冶工程, 2024,44(4):1-7.
XIAO Wei, YI Zhicheng, LIU Chengjin, et al. Progress in preparation and modification of single-crystal Ni-rich ternary cathode material[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2024,44(4):1-7.

[18] 尹延鑫,邱祥云,李苗苗,等. 锂离子电池高镍单晶正极材料研究进展[J]. 化工新型材料, 2024,52(8):60-66.
YIN Yanxin, QIU Xiangyun, LI Miaomiao, et al. Research progress of high-nickel single crystal cathode materials for lithium-ion batteries[J]. New Chemical Materials, 2024,52(8):60-66.

[19] 黄辰悦,郑鸿飞,秦宁,等. 单晶高镍三元正极材料:挑战与策略[J]. 物理化学学报, 2024,40(9):41-61.
HUANG Chenyue, ZHENG Hongfei, QIN Ning, et al. Single-crystal nickel-rich cathode materials: Challenges and strategies[J]. Acta Physico-Chimica Sinica, 2024,40(9):41-61.

[20] 都金莲. 基于结构稳定性的高镍型浓度梯度正极材料的设计与性能研究[D]. 长沙:长沙理工大学, 2022.
DU Jinlian. Design and performance studies of structural stability of high nickel-type concentration gradient cathode materials[D]. Changsha: Changsha University of Science and Technology, 2022.

[21] 王竞鹏,张学全,刘亚飞,等. 核壳异质结构高镍正极材料研究进展[J]. 矿冶, 2024,33(6):810-821.
WANG Jingpeng,ZHANG Xuequan,LIU Yafei,et al.Research progress on core-shell heterostructure high-nickel cathode materials[J]. Mining and Metallurgy, 2024,33(6):810-821.

[22] YANG C K, QI L Y, ZUO Z C, et al. Insights into the inner structure of high-nickel agglomerate as high-performance lithium-ion cathodes[J]. Journal of Power Sources, 2016,331:487-494.

[23] 徐星. 锂离子电池富镍三元正极材料设计合成及电化学性能研究[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2020.
XU Xing. Design synthesis and electrochemical properties of nickel-rich cathode for lithium ion batteries[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology,2020.

[24] 苏石临. 锂离子电池三元前驱体结构对低钴正极材料的性能影响研究[D]. 长沙:中南大学, 2022.
SU Shilin. Effect of ternary precursor structure on the properties of low cobalt cathode materials for lithium-ion batteries[D]. Changsha: Central South University, 2022.

引用本文:张丽娜,马克军,孙惠娜,等. 高镍三元正极材料专利布局及结构调控关键技术发展研究[J]. 矿冶工程, 2025,45(6):181-189.
ZHANG Lina, MA Kejun, SUN Huina, et al. Patent layout and development of key technologies for structural regulation of high-nickel ternary cathode materials[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2025,45(6):181-189.