

(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  
2023年7月6日 (06.07.2023)



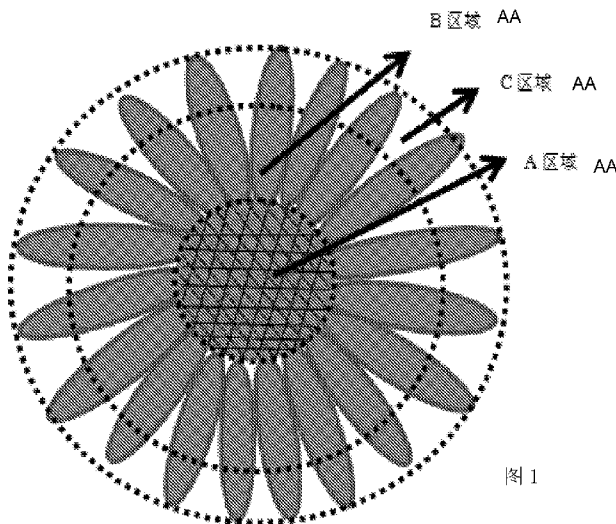
(10) 国际公布号  
**WO 2023/123713 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
C01G 53/00 (2006.01) H01M 4/505 (2010.01)  
H01M 4/36 (2006.01) H01M 4/525 (2010.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/083481
- (22) 国际申请日: 2022年3月28日 (28.03.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:  
202111623510.0 2021年12月28日 (28.12.2021) CN
- (71) 申请人: 中伟新材料股份有限公司 (CNGR  
ADVANCED MATERIAL CO., LTD.) [CN/CN]; 中  
国贵州省铜仁市大龙经济开发区2号干道与1  
号干道交汇处, Guizhou 554300 (CN)。

(72) 发明人: 阎硕(YIN, Shuo); 中国湖南省长沙市雨花区长沙大道567号运达中央广场B座15楼中伟长沙办公室, Hunan 410000 (CN)。 王乐(WANG, Le); 中国贵州省铜仁市大龙经济开发区2号干道与1号干道交汇处, Guizhou 554300 (CN)。 张雨英(ZHANG, Yuying); 中国贵州省铜仁市大龙经济开发区2号干道与1号干道交汇处, Guizhou 554300 (CN)。 纪方力(JI, Fangli); 中国贵州省铜仁市大龙经济开发区2号干道与1号干道交汇处, Guizhou 554300 (CN)。 李魁(LI, Kui); 中国贵州省铜仁市大龙经济开发区2号干道与1号干道交汇处, Guizhou 554300 (CN)。 王一乔(WANG, Yiqiao); 中国贵州省铜仁市大龙经济开发区2号干道与1号干道交汇处, Guizhou 554300 (CN)。 沙金(SHA, Jin); 中国贵州省铜仁市大龙经济开发区2号干道与1号干道交汇处, Guizhou 554300 (CN)。

(54) Title: TERNARY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL PRECURSOR AND PREPARATION METHOD THEREFOR, POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, POSITIVE ELECTRODE SLURRY, LITHIUM ION BATTERY, POSITIVE ELECTRODE, AND ELECTRIC DEVICE

(54) 发明名称: 三元正极材料前驱体及制备方法、正极材料、正极浆料、锂离子电池及正极和涉电设备



AA Region

(57) Abstract: The present disclosure provides a ternary positive electrode material precursor and a preparation method therefor, a positive electrode material, positive electrode slurry, a lithium ion battery, a positive electrode, and an electric device. The ternary positive electrode material precursor comprises a core layer, a middle layer and a shell layer; the porosities of the core layer, the middle layer and the shell layer increase sequentially. The preparation method comprises: mixing raw materials comprising a nickel source, a



WO 2023/123713 A1

(74) 代理人:北京超凡宏宇专利代理事务所(特殊普通合伙)(**CHOFN INTELLECTUAL PROPERTY**); 中国北京市海淀区北四环西路68号左岸工社1215-1218室, Beijing 100080 (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, JM, 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))。

cobalt source, a manganese source, a precipitant and a complexing agent, and reacting by means of a solution coprecipitation method. Raw materials of the positive electrode material comprise the ternary positive electrode material precursor. The positive electrode slurry, wherein raw materials thereof comprise the positive electrode material. The lithium ion battery positive electrode, wherein raw materials thereof comprise lithium ion battery positive electrode slurry. The lithium ion battery, wherein raw materials thereof comprise the lithium ion battery positive electrode. The electric device, comprising the lithium ion battery. According to the ternary positive electrode material precursor and the positive electrode material provided by the present disclosure, due to the special distribution of pores, the structure of the material can be stabilized, the generation of cracks can be ameliorated, and the phase transformation in a cycle process can be inhibited, thereby prolonging the service life, and improving the cycle performance and rate capability of the material.

(57) 摘要: 本公开提供一种三元正极材料前驱体及制备方法、正极材料、正极浆料、锂离子电池及正极和涉电设备。三元正极材料前驱体,包括核层、中间层和壳层,核层、中间层、壳层的孔隙率依次增大。制备方法:将包括镍源、钴源、锰源、沉淀剂、络合剂在内的原料混合,通过溶液共沉淀法反应。正极材料,其原料包括三元正极材料前驱体。正极浆料,其原料包括正极材料。锂离子电池正极,其原料包括锂离子电池正极浆料。锂离子电池,其原料包括锂离子电池正极。涉电设备,包括锂离子电池。本公开提供的三元正极材料前驱体及正极材料,孔隙的特殊分布,可以稳定材料的结构,改善裂纹的产生,抑制循环过程中的相转变,延长使用寿命,提高材料的循环性能和倍率性能。

## 三元正极材料前驱体及制备方法、正极材料、正极浆料、 锂离子电池及正极和涉电设备

### 相关申请的交叉引用

本公开要求于2021年12月28日提交中国国家知识产权局的申请号为202111623510.0、名称为“三元正极材料前驱体及制备方法、正极材料、正极浆料、锂离子电池及正极和涉电设备”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本公开中。

### 技术领域

本公开涉及锂离子电池领域，尤其涉及一种三元正极材料前驱体及制备方法、正极材料、正极浆料、锂离子电池及正极和涉电设备。

### 背景技术

锂离子电池是新一代的高能可再生绿色能源。它具有工作电压高、能量密度大、安全性好、循环寿命长、自放电率低和无记忆效应等特点，已被广泛应用于各种电动汽车、大规模储能领域中。近年来随着电动汽车的迅速发展，对锂电池能量密度要求不断地提高；为了提高电动汽车的续航能力，开发高能量密度的动力电池已迫在眉睫。

锂离子电池的循环稳定性、容量和电压等优异的性能主要取决于正极材料的制备，常规正极材料的容量低，制约了锂离子电池整体容量的提升。因此，开发容量高、倍率性能优异、循环性能稳定、安全性好的正极材料是当前研究锂离子电池的热点和难点。

在众多的锂离子电池正极材料中，层状三元正极材料相比常规的正极材料，其容量更高，循环性能更好，成本低等方面具有明显优势，但该材料充放电过程中结构不稳定，容易向尖晶石相和岩盐相转变，导致循环过程容量衰减过快；且其热稳定性和安全性能较差。这些缺点在一定程度上限制了层状三元材料的广泛应用。

### 发明内容

本公开的目的在于提供一种三元正极材料前驱体及制备方法、正极材料、正极浆料、锂离子电池及正极和涉电设备，以解决上述问题。

为实现以上目的，本公开采用以下技术方案：

一种三元正极材料前驱体，包括核层、中间层和壳层，所述中间层包覆所述核层，所述壳层包覆所述中间层，所述核层、所述中间层、所述壳层的孔隙率依次增大。

优选地，所述核层的孔隙率为5.4%-17.1%，所述中间层的孔隙率为7.8%-19.2%，所述壳层的孔隙率为9%-20.1%；

优选地，所述核层的孔隙率为7.03%-12.74%，所述中间层的孔隙率为8.7%-13.6%，所述壳层的孔隙率为14.8%-16.3%；

优选地，所述核层的半径占整体半径的 25%-30%，所述中间层的厚度占整体半径的 50%-58.8%，所述壳层的厚度占整体半径的 11.2%-25%。

优选地，所述三元正极材料前驱体的 D50 为 7-15 $\mu\text{m}$ ， $(D90-D10)/D50=0.6-0.8$ 。

优选地，所述三元正极材料前驱体的 001 晶面半峰宽为 0.4-0.88 $^\circ$ ，101 晶面半峰宽为 0.25-0.61 $^\circ$ ；

优选地，所述三元正极材料前驱体的 FWHM(I001-I101)/I101 比值范围为：0.1-0.9。

优选地，所述三元正极材料前驱体的 BET/TD 比值为 3.90-6.66。

优选地，所述三元正极材料前驱体的化学通式为  $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Me}_{(1-x-y-z)}(\text{OH})_2$ ，其中  $0.6 \leq x \leq 1$ ， $0 < y \leq 1$ ， $0 < z \leq 1$ ， $x+y+z \leq 1$ ；Me 表示掺杂元素，所述掺杂元素包括 Al、Ti、V、W、Zr、Mg、Ce、Nb、La 中的一种或多种；

优选地，所述掺杂元素的质量百分比含量为 0.01%-10%。

本公开还提供一种三元正极材料前驱体的制备方法，包括：

将包括镍源、钴源、锰源、沉淀剂、络合剂在内的原料混合，通过溶液共沉淀法反应得到所述三元正极材料前驱体。

优选地，所述镍源包括硫酸镍，所述钴源包括硫酸钴，所述锰源包括硫酸锰，所述沉淀剂包括氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种，所述络合剂包括氨水、柠檬酸钠、EDTA、草酸中的一种或多种。

优选地，所述镍源、所述钴源、所述锰源预先混合得到三元金属盐溶液使用；

优选地，所述三元金属盐溶液的浓度为 100g/L-130g/L。

优选地，所述混合包括：

先将水、沉淀剂、络合剂混合得到反应底液，然后向所述反应底液中通入所述三元金属盐溶液、络合剂、沉淀剂；

优选地，所述反应底液的 pH 为 11-12。

优选地，所述反应体系中通入保护气体。

优选地，所述反应的过程中，体系 pH 为 10-12，上清液镍控制范围为 0-500ppm；

优选地，所述反应的过程中，体系 pH 从 11.9 逐渐下降至 10.8-10.3。

优选地，所述反应的温度为 40 $^\circ\text{C}$ -70 $^\circ\text{C}$ ；

优选地，所述反应的搅拌速度为 100r/min-600r/min。

优选地，所述原料还包括掺杂元素溶液。

优选地，所述掺杂元素溶液中的掺杂元素包括 Al、Ti、V、W、Zr、Mg、Ce、Nb、La 中的一种或多种；

优选地，所述掺杂元素为 W，所述掺杂元素溶液包括钨酸钠和柠檬酸钠；

优选地，所述钨酸钠和所述柠檬酸钠的质量比为 1-3:1。

优选地，所述的三元正极材料前驱体的制备方法还包括后处理，所述后处理包括碱洗、水洗和干燥；

优选地，所述碱洗和水洗量体积比为： $V_{\text{水洗}}:V_{\text{碱洗}}=(2-8):1$ ，碱洗和水洗温度各自独立的为 30-70℃；

优选地，所述干燥温度为 100℃-180℃，水分小于等于 0.4%。

本公开还提供一种正极材料，包括内核、中间区域和外壳，所述中间区域包覆所述内核，所述外壳包覆所述中间区域，所述内核、所述中间区域、所述外壳的孔隙率依次增大。

本公开还提供一种正极浆料，其原料包括所述的正极材料。

本公开还提供一种锂离子电池正极，其原料包括所述的正极浆料。

本公开还提供一种锂离子电池，其原料包括所述的锂离子电池正极。

本公开还提供一种涉电设备，包括所述的锂离子电池。

与现有技术相比，本公开的有益效果包括：

本公开提供的三元正极材料前驱体，具有由核层到中间层再到壳层孔隙率逐渐增大的特殊孔隙分布，可以稳定三元材料的结构，有效改善材料裂纹的产生，抑制循环过程中的相转变，从而延长材料的使用寿命，同时可以提高材料的循环性能、倍率性能和能量密度。

本公开提供的三元正极材料前驱体的制备方法，工艺简单、成本低，可实现大规模工业化生产。

本公开提供的正极材料、正极浆料、锂离子电池正极、锂离子电池，稳定性强、安全性好，电性能优异。

本公开提供的锂离子电池，应用广泛。

## 附图说明

为了更清楚地说明本公开实施例的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，应当理解，以下附图仅示出了本公开的某些实施例，因此不应被看作是对本公开范围的限定。

图 1 为所得三元正极材料前驱体的模型示意图；

图 2 为实施例 1 所得的三元正极材料前驱体的 SEM 图；

图 3 为实施例 1 所得的三元正极材料前驱体的剖面的 SEM 图；

图 4 为实施例 1 所得的三元正极材料前驱体的 XRD 图；

图 5 为实施例 1 所得的三元正极材料前驱体的介孔孔径微分分布曲线；

图 6 为实施例 2 所得的三元正极材料前驱体的 SEM 图；

图 7 为实施例 2 所得的三元正极材料前驱体的 XRD 图；

图 8 为实施例 3 所得的三元正极材料前驱体的 SEM 图；  
图 9 为实施例 3 所得的三元正极材料前驱体的 XRD 图；  
图 10 为实施例 4 所得的三元正极材料前驱体的 SEM 图；  
图 11 为实施例 4 所得的三元正极材料前驱体的 XRD 图；  
图 12 为实施例 5 所得的三元正极材料前驱体的 SEM 图；  
图 13 为实施例 5 所得的三元正极材料前驱体的 XRD 图。

## 具体实施方式

如本文所用之术语：

“由……制备”与“包含”同义。本文中所用的术语“包含”、“包括”、“具有”、“含有”或其任何其它变形，意在覆盖非排它性的包括。例如，包含所列要素的组合物、步骤、方法、制品或装置不必仅限于那些要素，而是可以包括未明确列出的其它要素或此种组合物、步骤、方法、制品或装置所固有的要素。

连接词“由……组成”排除任何未指出的要素、步骤或组分。如果用于权利要求中，此短语将使权利要求为封闭式，使其不包含除那些描述的材料以外的材料，但与其相关的常规杂质除外。当短语“由……组成”出现在权利要求主体的子句中而不是紧接在主题之后时，其仅限定在该子句中描述的要素；其它要素并不被排除在作为整体的所述权利要求之外。

当量、浓度、或者其它值或参数以范围、优选范围、或一系列上限优选值和下限优选值限定的范围表示时，这应当被理解为具体公开了由任何范围上限或优选值与任何范围下限或优选值的任一配对所形成的所有范围，而不论该范围是否单独公开了。例如，当公开了范围“1~5”时，所描述的范围应被解释为包括范围“1~4”、“1~3”、“1~2”、“1~2 和 4~5”、“1~3 和 5”等。当数值范围在本文中被描述时，除非另外说明，否则该范围意图包括其端值和在该范围内的所有整数和分数。

在这些实施例中，除非另有指明，所述的份和百分比均按质量计。

“质量份”指表示多个组分的质量比例关系的基本计量单位，1 份可表示任意的单位质量，如可以表示为 1g，也可表示 2.689g 等。假如我们说 A 组分的质量份为 a 份，B 组分的质量份为 b 份，则表示 A 组分的质量和 B 组分的质量之比 a: b。或者，表示 A 组分的质量为 aK，B 组分的质量为 bK（K 为任意数，表示倍数因子）。不可误解的是，与质量份数不同的是，所有组分的质量份之和并不受限于 100 份之限制。

“和/或”用于表示所说明的情况的一者或两者均可能发生，例如，A 和/或 B 包括(A 和 B)和(A 或 B)。

一种三元正极材料前驱体，包括核层、中间层和壳层，所述中间层包覆所述核层，所述壳层包覆所述中间层，所述核层、所述中间层、所述壳层的孔隙率依次增大。

常规型材料内外孔隙非常致密，充放电过程中结构不稳定，稳定性和安全性能较差，而该三元正极材料前驱体横截面其孔隙率分布不一致，所述核层、所述中间层、所述壳层的孔隙率依次增大，能够改善三元正极材料的循环性能和单位体积内能量密度，提升材料的结构稳定性和电池的安全性能。

在一个可选的实施方式中，所述核层的孔隙率为 5.4%-17.1%，所述中间层的孔隙率为 7.8%-19.2%，所述壳层的孔隙率为 9%-20.1%；

在一个可选的实施方式中，所述核层的孔隙率为 7.03%-12.74%，所述中间层的孔隙率为 8.7%-13.6%，所述壳层的孔隙率为 14.8%-16.3%。

将本公开材料通过 HITACHI IM4000 设备前处理后，将制得的样品在 HITACHI SU8100 下拍摄 SEM 图。为了评价孔隙率的特点，本公开使用图像解析软件 (ImageJ) 直接求出各个区域孔隙面积和截面积，由 (孔隙率=各区域孔隙面积/各区域截面积 $\times$ 100%)，计算得出不同区域的孔隙率，本公开孔隙率均由该方法表征。

可选的，所述核层的孔隙率可以为 5.4%、6%、7%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、17.1% 或者 5.4%-17.1% 之间的任一值，所述中间层的孔隙率可以为 7.8%、8%、9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、19.2% 或者 7.8%-19.2% 之间的任一值，所述壳层的孔隙率可以为 9%、10%、11%、12%、13%、14%、15%、16%、17%、18%、19%、20%、20.1% 或者 9%-20.1% 之间的任一值。

在一个可选的实施方式中，所述中间层和所述壳层的孔隙呈长条状；

在一个可选的实施方式中，所述中间层和所述壳层的孔隙的宽度由内向外逐渐增大，且整体呈放射状分布。

因其孔径大小内外不一致，其生长呈现多孔放射状，制备成的三元正极材料能够形成由内向外的锂离子扩散通道，这种通道有利于电解液的扩散以及充放电过程中的离子传导，从而利于容量的发挥，且在一定程度上也能提高电池的倍率性能。

在一个可选的实施方式中，所述核层的半径占整体半径的 25%-30%，所述中间层的厚度占整体半径的 50%-58.8%，所述壳层的厚度占整体半径的 11.2%-25%。

在一个可选的实施方式中，三元正极材料前驱体的  $D_{50}$  为 7-15 $\mu\text{m}$ ， $(D_{90}-D_{10})/D_{50}=0.6-0.8$ 。

可选的，三元正极材料前驱体的  $D_{50}$  可以为 7 $\mu\text{m}$ 、8 $\mu\text{m}$ 、9 $\mu\text{m}$ 、10 $\mu\text{m}$ 、11 $\mu\text{m}$ 、12 $\mu\text{m}$ 、13 $\mu\text{m}$ 、14 $\mu\text{m}$ 、15 $\mu\text{m}$  或者 7-15 $\mu\text{m}$  之间的任一值， $(D_{90}-D_{10})/D_{50}$  可以为 0.6、0.7、0.8 或者 0.6-0.8 之间的任一值。

在一个可选的实施方式中，三元正极材料前驱体的 001 晶面半峰宽为 0.4-0.88 $^\circ$ ，101 晶面半峰宽为 0.25-0.61 $^\circ$ ；

可选的，三元正极材料前驱体的 001 晶面半峰宽可以为 0.4°、0.5°、0.6°、0.7°、0.8°、0.81°、0.82°、0.83°、0.84°、0.85°、0.86°、0.87°、0.88° 或者 0.4-0.88° 之间的任一值，101 晶面半峰宽可以为 0.25°、0.3°、0.35°、0.4°、0.45°、0.5°、0.55°、0.56°、0.57°、0.58°、0.59°、0.60°、0.61° 或者 0.25-0.61° 之间的任一值；

在一个可选的实施方式中，三元正极材料前驱体的 FWHM(I001-I101)/I101 比值范围为：0.1-0.9。

可选的，FWHM(I001-I101)/I101 比值可以为 0.1、0.2、0.3、0.4、0.5、0.6、0.7、0.8、0.9 或者 0.1-0.9 之间的任一值。

通过控制半峰宽以及 FWHM(I001-I101)/I101 比值，改善材料的结晶度和结构，从而使一次颗粒微细化，可以抑制颗粒密度的降低且增大疏密度，进一步利于容量的发挥且有利于提高材料的循环稳定性，也能够抑制能量密度的降低。

在一个可选的实施方式中，三元正极材料前驱体的 BET/TD 比值为 3.90-6.66。

BET 与 TD 的比值呈线性关系，且随着 BET/TD 比值越大，材料的孔隙率越大，有利于增强电池的安全性能同时提高电池的倍率性能和循环性能。

可选的，BET/TD 比值可以为 3.90、4、5、6、6.66 或者 3.90-6.66 之间的任一值。

在一个可选的实施方式中，三元正极材料前驱体的化学通式为  $Ni_xCo_yMn_zMe_{(1-x-y-z)}(OH)_2$ ，其中  $0.6 \leq x \leq 1$ ， $0 < y \leq 1$ ， $0 < z \leq 1$ ， $x+y+z \leq 1$ ；Me 表示掺杂元素，所述掺杂元素包括 Al、Ti、V、W、Zr、Mg、Ce、Nb、La 中的一种或多种；

在一个可选的实施方式中，所述掺杂元素的质量百分比含量为 0.01%-10%。

本公开提供的三元正极材料前驱体，当 Ni 含量大于等于 0.6 时，成为高镍材料，具有循环性能好、能量密度大、稳定性和安全性能好的优势。通过引入 Al、Ti、V、W、Zr、Mg、Ce、Nb、La 等其它金属元素，来增强材料结构的稳定性，从而提高材料的安全性能和循环稳定性等。

可选的，所述掺杂元素的质量百分比含量可以为 0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1%、2%、3%、4%、5%、6%、7%、8%、9%、10% 或者 0.01%-10% 之间的任一值。

本公开还提供一种三元正极材料前驱体的制备方法，包括：

将包括镍源、钴源、锰源、沉淀剂、络合剂在内的原料混合，通过溶液共沉淀法反应得到所述三元正极材料前驱体。

在一个可选的实施方式中，所述镍源包括硫酸镍，所述钴源包括硫酸钴，所述锰源包括硫酸锰，所述沉淀剂包括氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种，所述络合剂包括氨水、柠檬酸钠、EDTA、草酸中的一种或多种。

在一个可选的实施方式中，所述镍源、所述钴源、所述锰源预先混合得到三元金属盐

溶液使用；

在一个可选的实施方式中，所述三元金属盐溶液的浓度为 100g/L-130g/L。

可选的，所述三元金属盐溶液的浓度可以为 100g/L、101g/L、102g/L、103g/L、104g/L、105g/L、106g/L、107g/L、108g/L、109g/L、110g/L、111g/L、112g/L、113g/L、114g/L、115g/L、116g/L、117g/L、118g/L、119g/L、120g/L、121g/L、122g/L、123g/L、124g/L、125g/L、126g/L、127g/L、128g/L、129g/L、130g/L 或者 100g/L-130g/L 之间的任一值。

在一个可选的实施方式中，所述混合包括：

先将水、沉淀剂、络合剂混合得到反应底液，然后向所述反应底液中通入所述三元金属盐溶液、络合剂、沉淀剂；

在一个可选的实施方式中，所述反应底液的 pH 为 11-12。

可选的，所述反应底液的 pH 可以为 11.0、11.1、11.2、11.3、11.4、11.5、11.6、11.7、11.8、11.9、12.0 或者 11-12 之间的任一值。

在一个可选的实施方式中，所述反应体系中通入保护气体。

保护气体优选氮气。

在一个可选的实施方式中，所述反应的过程中，体系 pH 为 10-12，上清液镍控制范围为 0-500ppm；

在一个可选的实施方式中，所述反应的过程中，体系 pH 从 11.9 逐渐下降至 10.8-10.3。

可选的，所述反应的过程中，体系 pH 可以为 10、10.5、11、11.5、12 或者 10-12 之间的任一值，上清液镍控制范围可以为 0ppm、50ppm、100ppm、200ppm、300ppm、400ppm、500ppm 或者 0-500ppm 之间的任一值。

在一个可选的实施方式中，所述反应的温度为 40°C-70°C；

在一个可选的实施方式中，所述反应的搅拌速度为 100r/min-600r/min。

可选的，所述反应的温度可以为 40°C、50°C、60°C、70°C 或者 40-70°C 之间的任一值；所述反应的搅拌速度可以为 100r/min、200r/min、300r/min、400r/min、500r/min、600r/min 或者 100r/min-600r/min 之间的任一值。

在一个可选的实施方式中，所述原料还包括掺杂元素溶液。

在一个可选的实施方式中，所述掺杂元素溶液中的掺杂元素包括 Al、Ti、V、W、Zr、Mg、Ce、Nb、La 中的一种或多种；

在一个可选的实施方式中，所述掺杂元素为 W，所述掺杂元素溶液包括钨酸钠和柠檬酸钠；

在一个可选的实施方式中，所述钨酸钠和所述柠檬酸钠的质量比为 1-3:1。

可选的，所述钨酸钠和所述柠檬酸钠的质量比可以为 1: 1、2: 1、3: 1 或者 1-3:1 之

间的任一值。

在一个可选的实施方式中，所述的三元正极材料前驱体的制备方法还包括后处理，所述后处理包括碱洗、水洗和干燥；

在一个可选的实施方式中，所述碱洗和水洗量体积比为： $V_{\text{水洗}}:V_{\text{碱洗}}=(2-8):1$ ，碱洗和水洗温度各自独立的为 30-70℃；

在一个可选的实施方式中，所述干燥温度为 100℃-180℃，水分小于等于 0.4%。

可选的，所述碱洗和水洗量体积比可以为 2:1、3:1、4:1、5:1、6:1、7:1、8:1 或者  $V_{\text{水洗}}:V_{\text{碱洗}}=(2-8):1$  之间的任一值，碱洗和水洗温度各自独立的可以为 30℃、40℃、50℃、60℃、70℃或者 30-70℃之间的任一值；所述干燥温度可以为 100℃、110℃、120℃、130℃、140℃、150℃、160℃、170℃、180℃或者 100℃-180℃之间的任一值，水分可以为 0.1%、0.2%、0.3%、0.4%或者小于等于 0.4%之间的任一值。

本公开还提供一种正极材料，包括内核、中间区域和外壳，所述中间区域包覆所述内核，所述外壳包覆所述中间区域，所述内核、所述中间区域、所述外壳的孔隙率依次增大。

本公开还提供一种正极浆料，其原料包括所述的正极材料。

本公开还提供一种锂离子电池正极，其原料包括所述的锂离子电池正极浆料。

本公开还提供一种锂离子电池，其原料包括所述的锂离子电池正极。

本公开还提供一种涉电设备，包括所述的锂离子电池。

需要说明的是，此处所指的涉电设备，不仅仅是指其本身包括本公开提供的锂离子电池，还包括使用本公开提供的锂离子电池作为外接电源或能量载体的情形；即，由本公开提供的锂离子电池直接或间接供电的设备，或者该设备本身作为电源给本公开提供的锂离子电池进行充电。

下面将结合具体实施例对本公开的实施方案进行详细描述，但是本领域技术人员将会理解，下列实施例仅用于说明本公开，而不应视为限制本公开的范围。实施例中未注明具体条件者，按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为可以通过市售购买获得的常规产品。

### 实施例 1

①将 79.98kg 硫酸镍、11.30kg 硫酸钴和 4.06kg 硫酸锰晶体和纯水混合搅匀，配置成 (2mol/L) 的三元溶液，与定量的钨酸钠和柠檬酸钠配置成 0.91g/L 的钨溶液，与沉淀剂、络合剂作为主要的原料和辅料；在反应釜内加入纯水、液碱 (质量浓度 32%)、氨水 (质量浓度 20.5%) 配置成 pH 范围为 11.60-11.70 的底液、通入氮气，在 539r/min 搅拌速率下，加热至 60℃，然后按设定的流量通入三元溶液 (4L/h)、液碱 (1.6L/h)、氨水 (0.22L/h) 以及掺杂溶液 (2L/h)；反应过程中 pH 控制范围为 (11.65-10.50)，上清镍含量控制在

50-100ppm 之间，反应得到中粒径 D50 为 10 $\mu$ m 的钨掺杂型镍钴锰三元沉淀物。

②将反应产物固液分离后，通过一定量碱洗、水洗，使其 Na<300、2200<S<2600 后，将滤饼取出保存好。

③将保存好的滤饼分散开后，在鼓风式烘箱中烘干脱水，当水分低于 4000ppm 后，取出密封保存。

④将得到的干燥料通过过筛、除铁等处理，得到掺钨（2500ppm）的前驱体成品 Ni<sub>0.9</sub>Co<sub>0.06</sub>Mn<sub>0.04</sub>(OH)<sub>2</sub>。

⑤将得到的掺杂型前驱体材料在一定条件下与锂化物混合烧结制备成掺杂型正极材料。

图 1 为所得三元正极材料前驱体的模型示意图，其中，A 区域代表核层，B 区域代表中间层，C 区域代表壳层。图 2 为实施例 1 所得的三元正极材料前驱体的 SEM 图；图 3 为实施例 1 所得的三元正极材料前驱体的剖面的 SEM 图；图 4 为实施例 1 所得的三元正极材料前驱体的 XRD 图，其中，横坐标为衍射峰角度，纵坐标为衍射峰强度。图 5 为实施例 1 所得的三元正极材料前驱体的介孔孔径微分分布曲线。

### 实施例 2

①将 84.82kg 硫酸镍、7.15kg 硫酸钴和 4.67kg 硫酸锰晶体和纯水混合搅匀，配置成（2moL/L）的三元溶液，与定量的硫酸铝和氢氧化钠配置成 1.47g/L 的铝溶液与沉淀剂、络合剂作为主要的原料和辅料；在反应釜内加入纯水、液碱（质量浓度 32%）、氨水配置成 pH 范围为 11.60-11.70 的底液、通入氮气，在 539r/min 搅拌速率下，加热至 60 $^{\circ}$ C，然后按设定的流量通入三元溶液（4L/h）、液碱（1.6L/h）、氨水（0.31L/h）以及掺杂溶液（2L/h）；反应过程中通过调整 pH（11.60-10.55），将上清镍含量控制在 50-100ppm，搅拌频率由 539r/min 逐渐降至 462r/min，反应得到中粒径 D50 为 12 $\mu$ m 的铝掺杂型镍钴锰三元沉淀物。

②③④步同实施例 1，得到掺 Al（6000ppm）前驱体成品 Ni<sub>0.88</sub>Co<sub>0.09</sub>Mn<sub>0.03</sub>(OH)<sub>2</sub>。

⑤步同实施例 1。

图 6 为实施例 2 所得的三元正极材料前驱体的 SEM 图，图 7 为实施例 2 所得的三元正极材料前驱体的 XRD 图，其中，横坐标为衍射峰角度，纵坐标为衍射峰强度。

### 实施例 3

①将 88.52kg 硫酸镍、5.10kg 硫酸钴和 3.44kg 硫酸锰晶体和纯水混合搅匀，配置成（2moL/L）的三元溶液，与定量的硫酸氧钛、柠檬酸钠和硫酸配置成 2.0g/L 的钛溶液与沉淀剂、络合剂作为主要的原料和辅料；在反应釜内加入纯水、液碱（质量浓度 32%）、氨水配置成 pH 范围为 11.60-11.70 的底液、通入氮气，在 539r/min 搅拌速率下，加热至 60 $^{\circ}$ C，然后按设定的流量通入三元溶液（4L/h）、液碱（1.6L/h）、氨水（0.54L/h）以及掺杂溶液（2L/h）；

反应过程通过调整 PH(11.65-11.00), 将上清镍含量控制在 50-100ppm, 搅拌频率由 539r/min 逐渐降至 308r/min, 反应得到中粒径 D50 为 16 $\mu$ m 的钛掺杂型镍钴锰三元沉淀物。

②③④步同实施例 1, 得到掺 Ti (4000ppm) 前驱体成品  $Ni_{0.92}Co_{0.03}Mn_{0.05}(OH)_2$ 。

⑤步同实施例 1。

图 8 为实施例 3 所得的三元正极材料前驱体的 SEM 图, 图 9 为实施例 3 所得的三元正极材料前驱体的 XRD 图, 其中, 横坐标为衍射峰角度, 纵坐标为衍射峰强度。

#### 实施例 4

①将 91.26kg 硫酸镍、4.07kg 硫酸钴和 2.22kg 硫酸锰晶体和纯水混合搅匀, 配置成 (2mol/L) 的三元溶液, 与定量的硫酸锆、柠檬酸钠和硫酸配置成 3.67g/L 的锆溶液与沉淀剂、络合剂作为主要的原料和辅料; 在反应釜内加入纯水、液碱 (质量浓度 32%)、氨水配置成 pH 范围为 11.60-11.70 的底液、通入氮气, 在 539r/min 搅拌速率下, 加热至 60 $^{\circ}C$ , 然后按设定的流量通入三元溶液(4L/h)、液碱(1.6L/h)、氨水(0.6L/h)以及掺杂溶液(2L/h); 反应过程中通过调整 pH (11.65-10.30), 将上清镍控制在 0-200ppm, 搅拌频率由 539r/min 逐渐降至 231r/min, 反应得到中粒径 D50 为 16 $\mu$ m 的锆掺杂型镍钴锰三元沉淀物。

②③④步同实施例 1, 得到掺 Zr (10000ppm) 前驱体成品  $Ni_{0.94}Co_{0.04}Mn_{0.02}(OH)_2$ 。

⑤步同实施例 1。

图 10 为实施例 4 所得的三元正极材料前驱体的 SEM 图, 图 11 为实施例 4 所得的三元正极材料前驱体的 XRD 图, 其中, 横坐标为衍射峰角度, 纵坐标为衍射峰强度。

#### 实施例 5

①将 85.61kg 硫酸镍、6.15kg 硫酸钴和 2.45kg 硫酸锰晶体和纯水混合搅匀, 配置成 (2mol/L) 的三元溶液, 与沉淀剂、络合剂作为主要的原料和辅料; 在反应釜内加入纯水、液碱 (质量浓度 32%)、氨水 (质量浓度 20.5%) 配置成 pH 范围为 11.60-11.70 的底液、通入氮气, 在 539r/min 搅拌速率下, 加热至 60 $^{\circ}C$ , 然后按设定的流量通入三元溶液 (4L/h)、液碱 (1.6L/h)、氨水 (0.22L/h) 以及掺杂溶液 (2L/h); 反应过程中 pH 控制范围为 (11.65-10.50), 上清镍含量控制在 50-100ppm 之间, 反应得到中粒径 D50 为 10 $\mu$ m 的镍钴锰三元沉淀物。

②③④步同实施例 1, 得到前驱体成品  $Ni_{0.905}Co_{0.057}Mn_{0.038}(OH)_2$ 。

⑤步同实施例 1。

图 12 为实施例 5 所得的三元正极材料前驱体的 SEM 图, 图 13 为实施例 5 所得的三元正极材料前驱体的 XRD 图, 其中, 横坐标为衍射峰角度, 纵坐标为衍射峰强度。

#### 对比例 1

①反应过程中将搅拌调整为在 616.4r/min 搅拌速率下, 进料量调整为三元溶液 (1L/h)、

液碱 (0.4L/h)、氨水 (0.05L/h), 其他均同实施例 5, 得到前驱体成品化学式为  $\text{Ni}_{0.905}\text{Co}_{0.057}\text{Mn}_{0.038}(\text{OH})_2$ 。

### 对比例 2

①反应过程中将三元溶液流量由 1L/h 调整为逐渐升至 4L/h、液碱流量由 0.4L/h 逐渐升至 1.6L/h、氨水流量由 0.12L/h 逐渐升至 0.16L/h, 其他均同实施例 5, 得到前驱体成品化学式为  $\text{Ni}_{0.905}\text{Co}_{0.057}\text{Mn}_{0.038}(\text{OH})_2$ 。

### 对比例 3

①反应过程中将三元溶液流量调整为 2L/h、液碱流量调整为 0.8L/h、氨水流量调整为 0.12L/h, 其他均同实施例 5, 得到前驱体成品化学式为  $\text{Ni}_{0.905}\text{Co}_{0.057}\text{Mn}_{0.038}(\text{OH})_2$ 。

### 对比例 4

①反应过程中将三元溶液流量调整为以 2L/h 逐渐升至 7L/h、液碱流量由 0.8L/h 升至 2.8L/h、氨水由 0.12L/h 逐渐升至 0.28L/h, 其他均同实施例 5, 得到前驱体成品化学式为  $\text{Ni}_{0.905}\text{Co}_{0.057}\text{Mn}_{0.038}(\text{OH})_2$ 。

### 对照例 1

①反应过程中将氨水流量调整为由 0.54L/h 逐渐降至 0.40L/h, 其他均同实施例 5, 得到前驱体成品化学式为  $\text{Ni}_{0.905}\text{Co}_{0.057}\text{Mn}_{0.038}(\text{OH})_2$ 。

### 对照例 2

①反应过程中将搅拌调整为由在 693.7r/min 搅拌速率下, 逐渐降至在 539.7r/min 搅拌速率下, 其它均同实施例 5, 得到前驱体成品化学式为  $\text{Ni}_{0.905}\text{Co}_{0.057}\text{Mn}_{0.038}(\text{OH})_2$ 。

实施例及对比例所得材料的参数及性能测试结果如下表 1 所示:

表 1 前驱体数据

项目	BET/ TD	(001) 面半峰 宽	(101) 面半峰 宽	FWH M (I001-I 101/I1 01)	A 区孔 隙率%	B 区 孔隙 率%	C 区孔 隙率%	掺杂 量 ppm
实施例 1	4.14	0.878	0.607	0.446	7.3	8.8	15.6	2500
实施例 2	5.93	0.725	0.519	0.397	14.1	15.5	17.8	6000
实施例 3	5.14	0.819	0.550	0.489	9.2	10.3	12.5	4000
实施例 4	6.04	0.788	0.562	0.402	16.9	17.6	19.8	10000
实施例 5	4.87	0.764	0.542	0.410	9.20	10.82	15.9	/

对比例 1	4.92	0.725	0.593	0.223	5.2	5.2	5.2	/
对比例 2	5.33	0.618	0.499	0.238	4.3	6.9	8.8	/
对比例 3	4.05	0.522	0.512	0.020	10.2	7.9	6.3	/
对比例 4	6.04	0.637	0.544	0.171	9.2	5.2	10.3	/
对照例 1	3.06	0.562	0.551	0.020	5.42	3.0	1.02	/
对照例 2	4.0	0.598	0.545	0.097	3.3	2.52	1.25	/

表 2 正极材料数据

项目	1C 循环 100 周后容量保持率 (%)	倍率 (1C/0.1C)	电池质量能量密度 Wh/kg
实施例 1	98.9	97.2	1130
实施例 2	97.8	96.3	951
实施例 3	98.4	96.9	1005
实施例 4	97.5	96.5	989
实施例 5	98.8	97.3	1100
对比例 1	92.3	91.8	923
对比例 2	91.2	90.8	913
对比例 3	90.6	90.2	904
对比例 4	93.2	92.2	932
对照例 1	91.2	90.3	894
对照例 2	90.3	90.0	885

由表 1 和表 2 数据可知, 实施例 1-5 中获得了一种具有特殊孔隙的掺杂型高镍三元正极材料, 就该实施例制备的前驱体材料而言, A 区域孔隙在 7.3%-16.9%; B 区域孔隙在 8.8%-17.6%; C 区域孔隙在 12.5%-19.8%; XRD 半峰宽 (I001-I101) /I101 在 0.397-0.489, BET/TD 在 4.14-6.04; 此外, 还确认了基于该正极材料制作的电池容量维持率在 97%以上, (1C/0.1C)倍率维持在 96 以上, 具有优良的循环特性和倍率性能;

另一方面则确认了, 对比例 1-4 中也制备了一种具有特殊孔隙的掺杂型高镍三元正极材料, 对比例 1 中, BET/TD 在 3.90-6.84; XRD 半峰宽 (I001-I101) /I101 在 0.1-0.9; A 区域孔隙低于 5.4%, B 区域孔隙低于 7.8%, C 区域孔隙低于 9% ; 对比例 2 中, BET/TD 在 3.90-6.84, XRD 半峰宽 (I001-I101) /I101 在在 0.1-0.9; A 区域孔隙低于 5.4%, B 区域孔隙低于 7.8%, C 区域孔隙低于 9%; 对比例 3 中, BET/TD 在 3.90-6.84; XRD 半峰宽 (I001-I101)

/I101 在 0.1-0.9；A 区域孔隙在 5.4%-17.1%，B 区域孔隙在 7.8%-19.2%，C 区域孔隙低于 9%；对比例 4 中，BET/TD 在 3.90-6.84；XRD 半峰宽 (I001-I101) /I101 在 0.1-0.9；A 区域孔隙在 5.4%-17.1%，B 区域孔隙低于 7.8%，C 区域孔隙在 9%-20.1%。此外还确认了，基于该正极材料制作的电池容量维持率在 94%以下，(1C/0.1C)倍率维持在 93 以下，故与实施例 1-5 相比，循环特性和倍率性能较差。

最后应说明的是：以上各实施例仅用以说明本公开的技术方案，而非对其限制；尽管参照前述各实施例对本公开进行了详细的说明，本领域的普通技术人员应当理解：其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改，或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换；而这些修改或者替换，并不使相应技术方案的本质脱离本公开各实施例技术方案的范围。

此外，本领域的技术人员能够理解，尽管在此的一些实施例包括其它实施例中所包括的某些特征而不是其它特征，但是不同实施例的特征的组合意味着处于本公开的范围之内并且形成不同的实施例。例如，在上面的权利要求书中，所要求保护的实施例的任意之一都可以以任意的组合方式来使用。公开于该背景技术部分的信息仅仅旨在加深对本公开的总体背景技术的理解，而不应当被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已为本领域技术人员所公知的现有技术。

## 权利要求书

1、一种三元正极材料前驱体，其特征在于，包括核层、中间层和壳层，所述中间层包覆所述核层，所述壳层包覆所述中间层，所述核层、所述中间层、所述壳层的孔隙率依次增大。

2、根据权利要求1所述的三元正极材料前驱体，其特征在于，所述核层的孔隙率为5.4%-17.1%，所述中间层的孔隙率为7.8%-19.2%，所述壳层的孔隙率为9%-20.1%；

优选地，所述核层的孔隙率为7.03%-12.74%，所述中间层的孔隙率为8.7%-13.6%，所述壳层的孔隙率为14.8%-16.3%。

3、根据权利要求1所述的三元正极材料前驱体，其特征在于，所述核层的半径占整体半径的25%-30%，所述中间层的厚度占整体半径的50%-58.8%，所述壳层的厚度占整体半径的11.2%-25%。

4、根据权利要求1所述的三元正极材料前驱体，其特征在于，所述三元正极材料前驱体的D50为7-15 $\mu\text{m}$ ， $(D90-D10)/D50=0.6-0.8$ ；

优选地，所述三元正极材料前驱体的001晶面半峰宽为0.4-0.88°，101晶面半峰宽为0.25-0.61°；

优选地，FWHM(I001-I101)/I101比值范围为：0.1-0.9；

优选地，所述三元正极材料前驱体的BET/TD比值为3.90-6.66。

5、根据权利要求1-4任一项所述的三元正极材料前驱体，其特征在于，所述三元正极材料前驱体的化学通式为 $\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{Me}_{(1-x-y-z)}(\text{OH})_2$ ，其中 $0.6 \leq x \leq 1$ ， $0 < y \leq 1$ ， $0 < z \leq 1$ ， $x+y+z \leq 1$ ；Me表示掺杂元素，所述掺杂元素包括Al、Ti、V、W、Zr、Mg、Ce、Nb、La中的一种或多种；

优选地，所述掺杂元素的质量百分比含量为0.01%-10%。

6、一种三元正极材料前驱体的制备方法，其特征在于，包括：

将包括镍源、钴源、锰源、沉淀剂、络合剂在内的原料混合，通过溶液共沉淀法反应得到所述三元正极材料前驱体。

7、根据权利要求6所述的三元正极材料前驱体的制备方法，其特征在于，所述镍源包括硫酸镍，所述钴源包括硫酸钴，所述锰源包括硫酸锰，所述沉淀剂包括氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠中的一种或多种，所述络合剂包括氨水、柠檬酸钠、EDTA、草酸中的一种或多种；

优选地，所述镍源、所述钴源、所述锰源预先混合得到三元金属盐溶液使用；

优选地，所述三元金属盐溶液的浓度为100g/L-130g/L；

优选地，所述混合包括：

先将水、沉淀剂、络合剂混合得到反应底液，然后向所述反应底液中通入所述三元金属盐溶液、络合剂、沉淀剂；

优选地，所述反应底液的 pH 为 11-12；

优选地，反应体系中通入保护气体。

8、根据权利要求 6 所述的三元正极材料前驱体的制备方法，其特征在于，所述反应的过程中，体系 pH 为 10-12，上清液镍控制范围为 0-500ppm；

优选地，所述反应的过程中，体系 pH 从 11.9 逐渐下降至 10.8-10.3；

优选地，所述反应的温度为 40℃-70℃；

优选地，所述反应的搅拌速度为 100r/min-600r/min。

9、根据权利要求 6 所述的三元正极材料前驱体的制备方法，其特征在于，所述原料还包括掺杂元素溶液；

优选地，所述掺杂元素溶液中的掺杂元素包括 Al、Ti、V、W、Zr、Mg、Ce、Nb、La 中的一种或多种；

优选地，所述掺杂元素为 W，所述掺杂元素溶液包括钨酸钠和柠檬酸钠；

优选地，所述钨酸钠和所述柠檬酸钠的质量比为 1-3:1。

10、根据权利要求 6-9 任一项所述的三元正极材料前驱体的制备方法，其特征在于，所述三元正极材料前驱体的制备方法还包括后处理，所述后处理包括碱洗、水洗和干燥；

优选地，所述碱洗和水洗量体积比为： $V_{\text{水洗}}:V_{\text{碱洗}}=(2-8):1$ ，碱洗和水洗温度各自独立的为 30-70℃；

优选地，所述干燥温度为 100℃-180℃，水分小于等于 0.4%。

11、一种正极材料，其特征在于，包括内核、中间区域和外壳，所述中间区域包覆所述内核，所述外壳包覆所述中间区域，所述内核、所述中间区域、所述外壳的孔隙率依次增大。

12、一种正极浆料，其特征在于，其原料包括权利要求 11 所述的正极材料。

13、一种锂离子电池正极，其特征在于，其原料包括权利要求 12 所述的正极浆料。

14、一种锂离子电池，其特征在于，其原料包括权利要求 13 所述的锂离子电池正极。

15、一种涉电设备，其特征在于，包括权利要求 14 所述的锂离子电池。

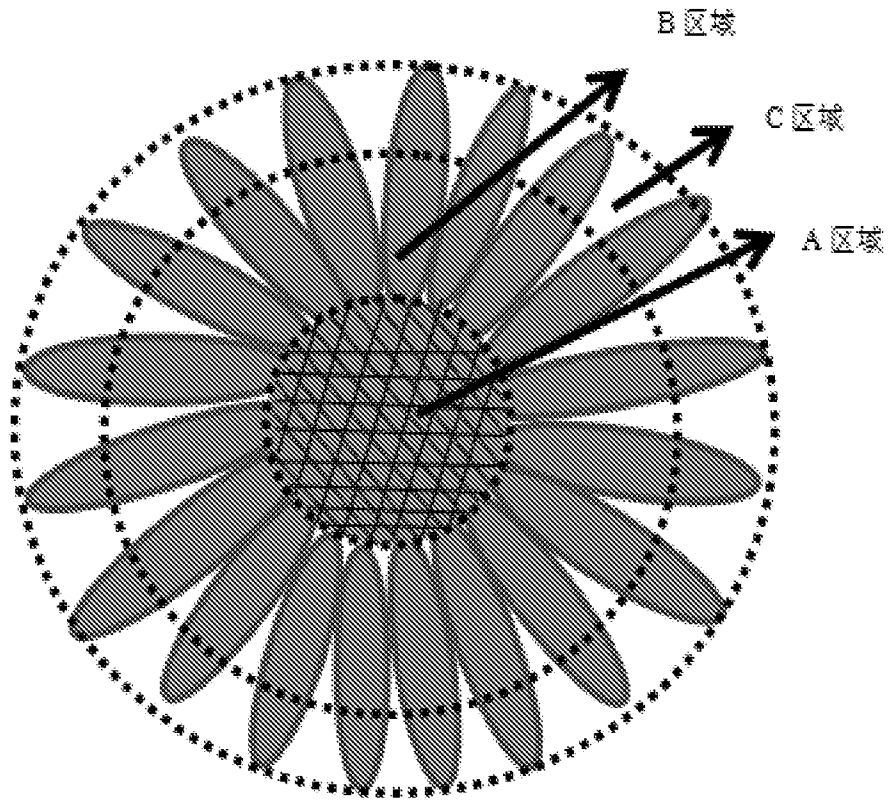


图 1

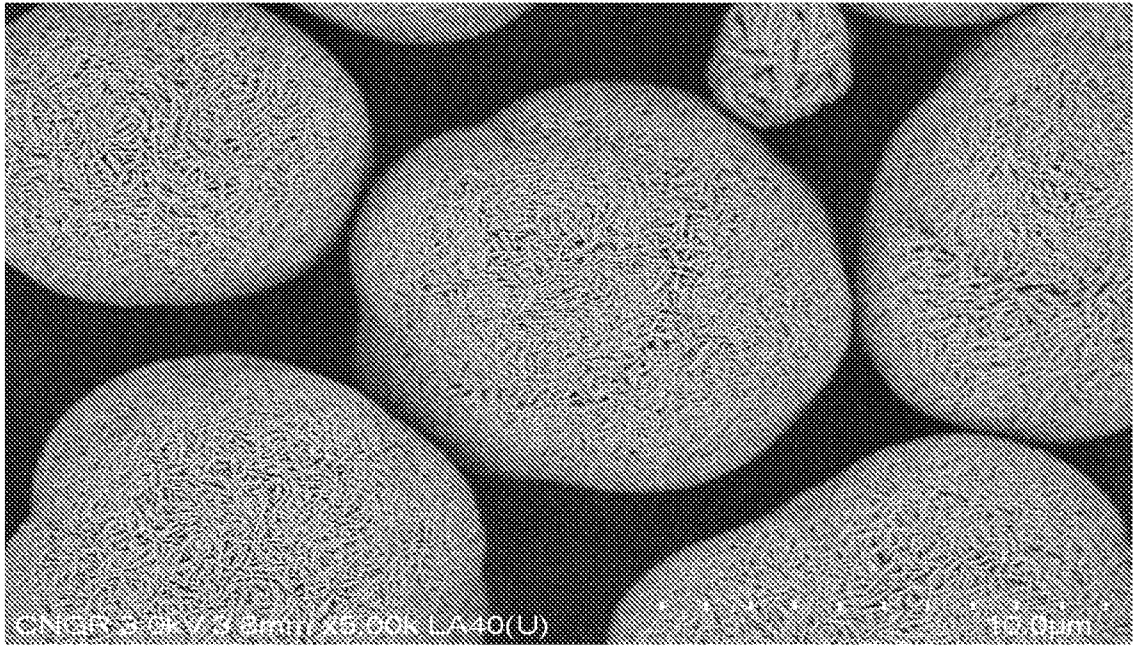


图 2

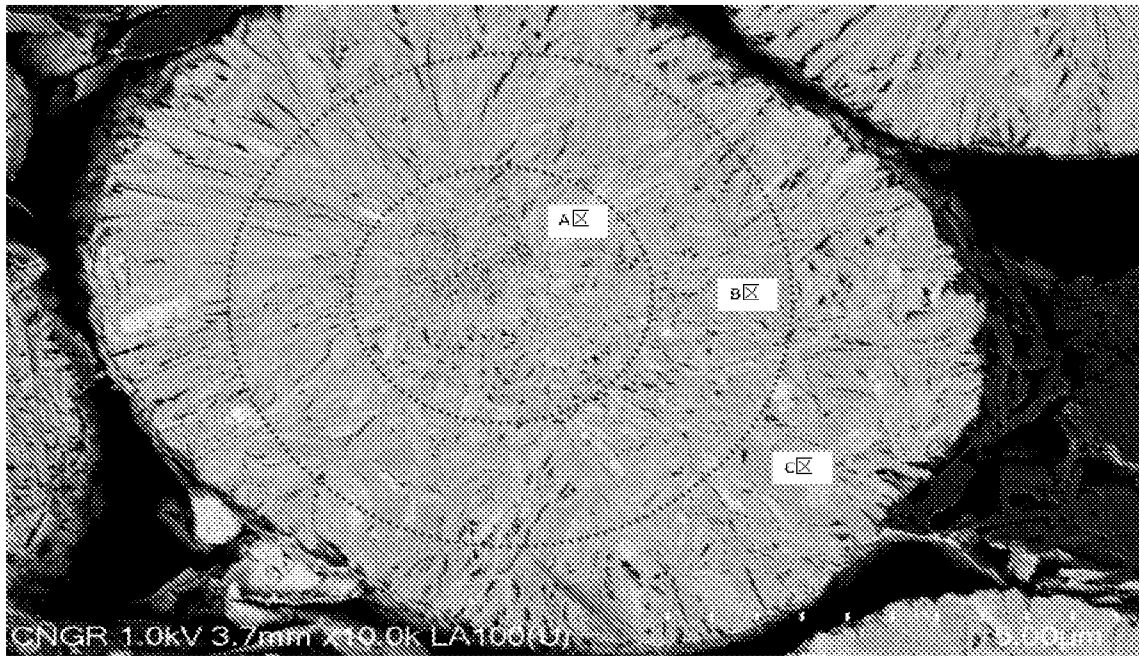


图 3

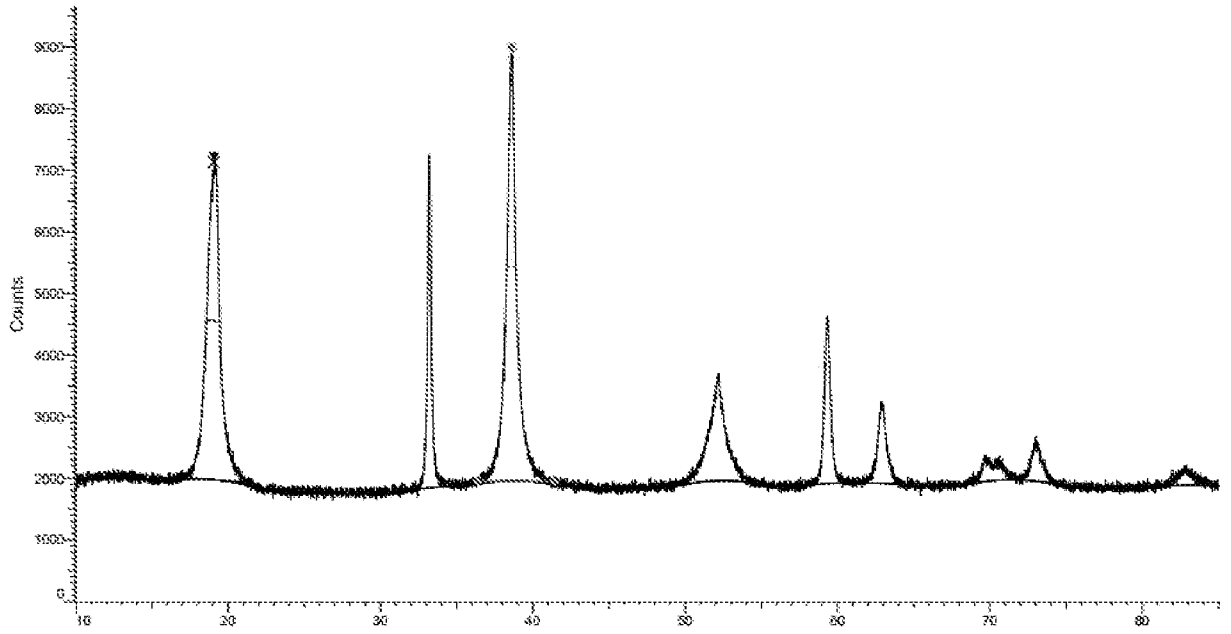


图 4

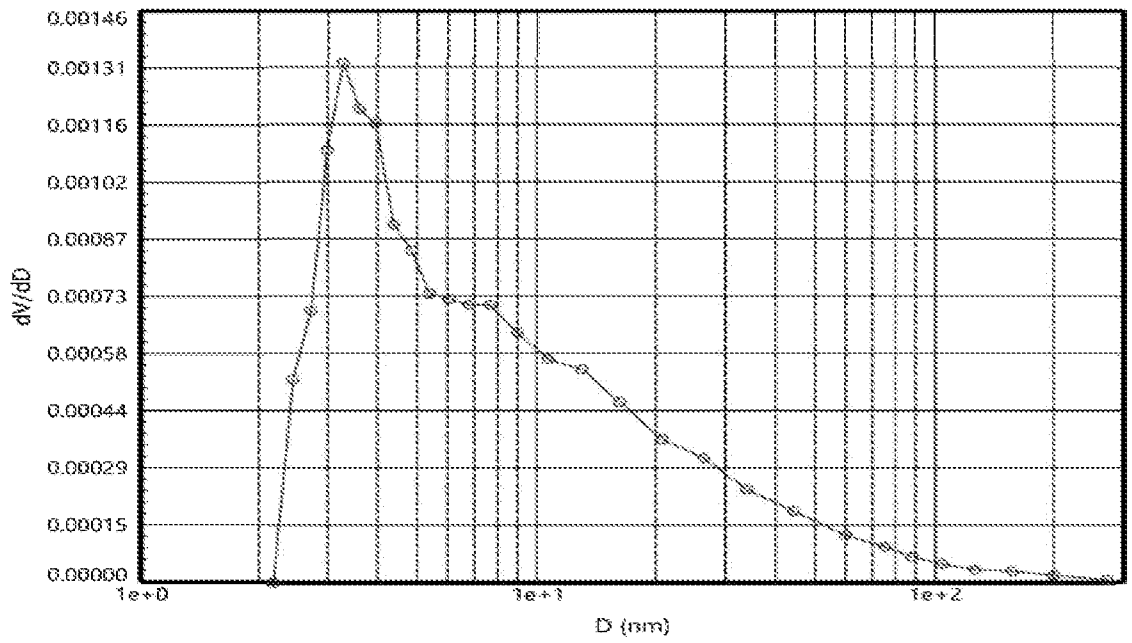


图 5

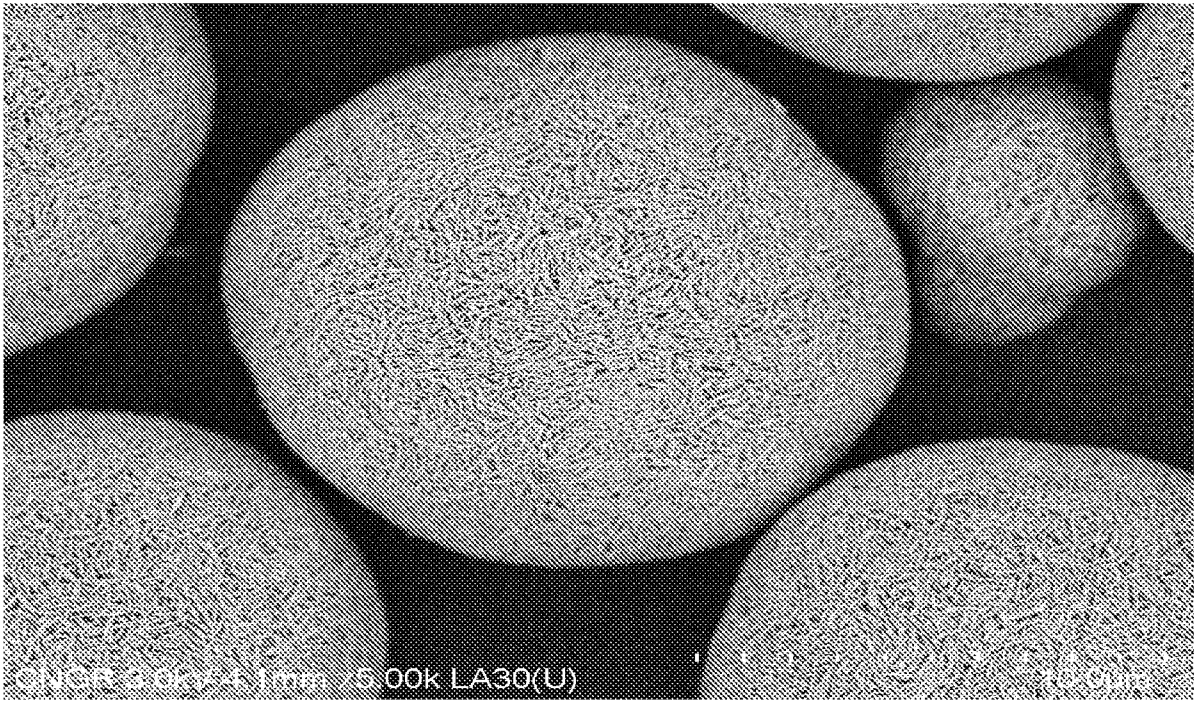


图 6

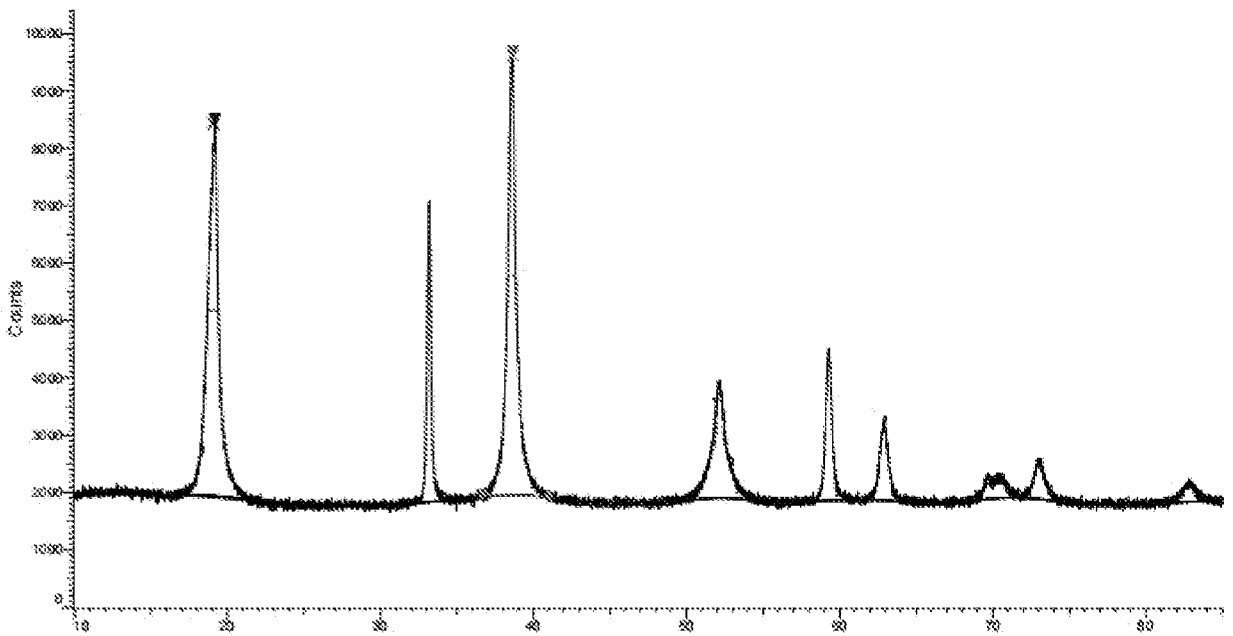


图 7

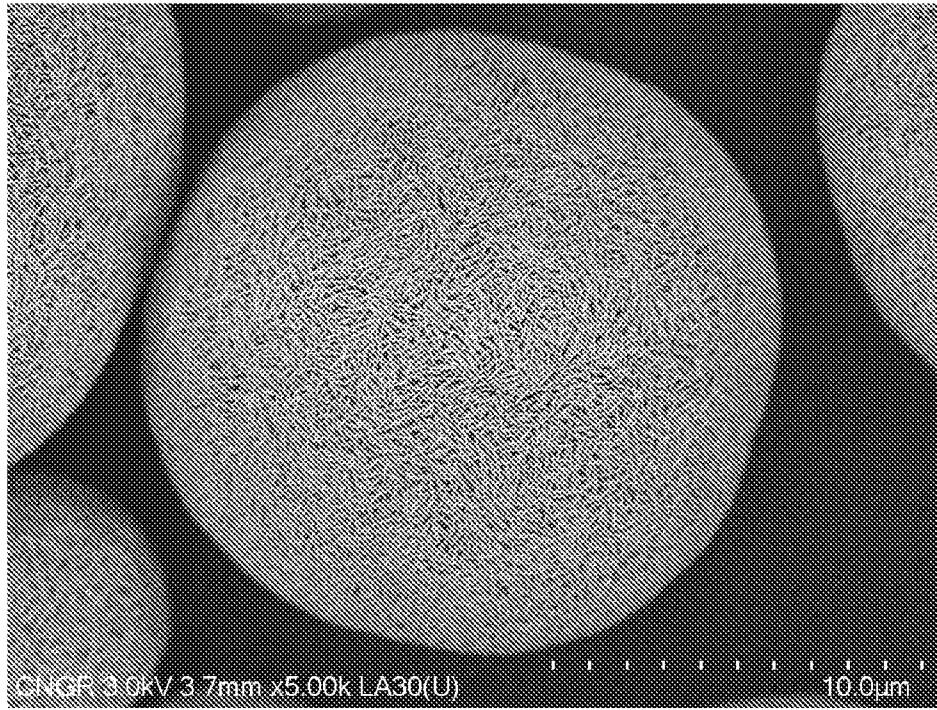


图 8

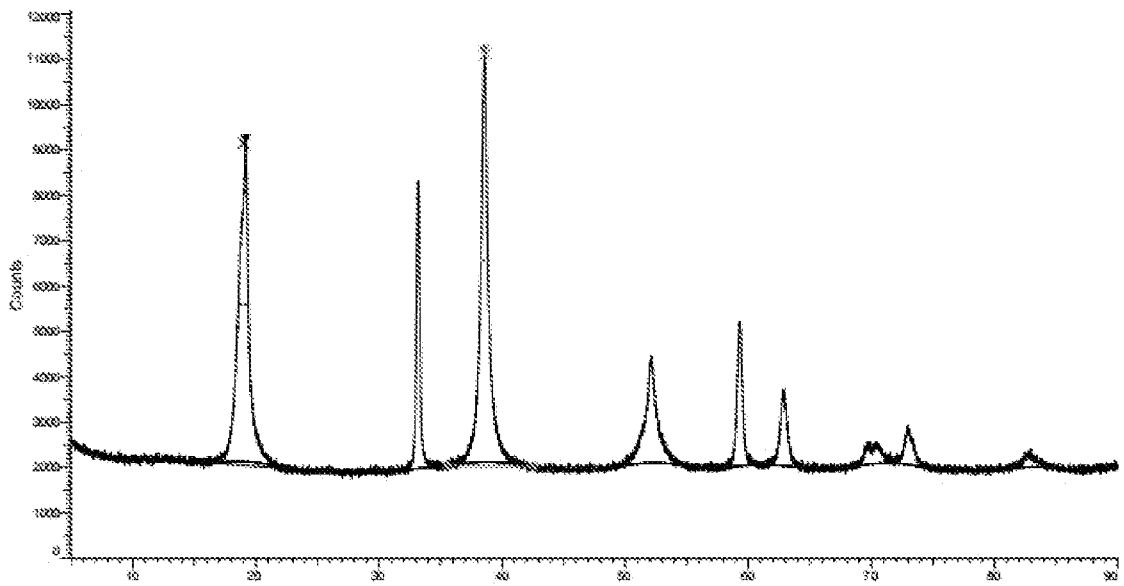


图 9

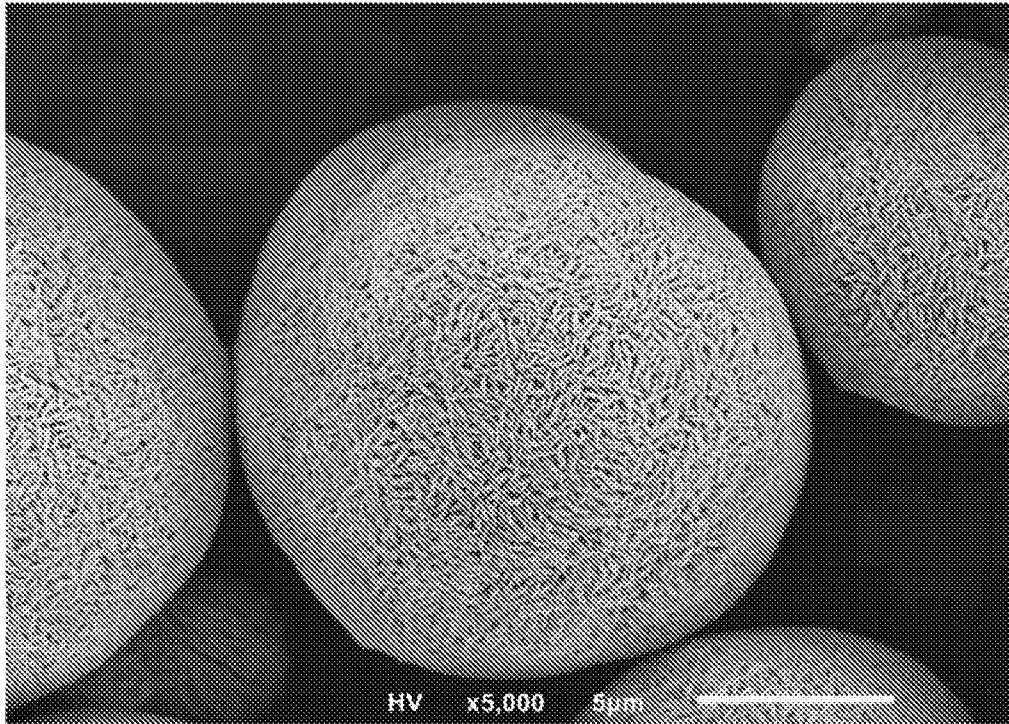


图 10

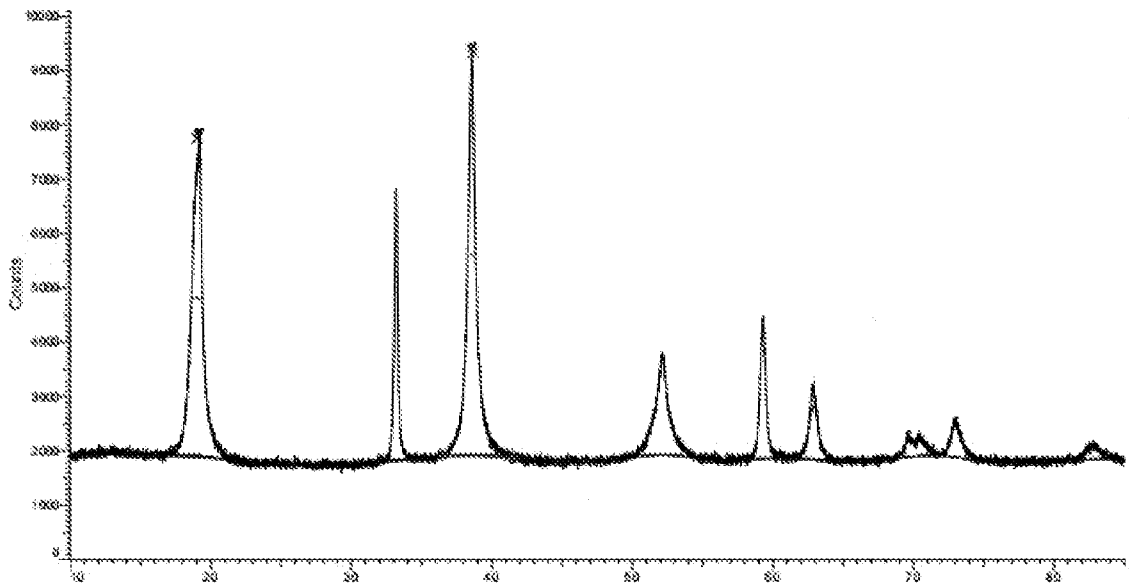


图 11

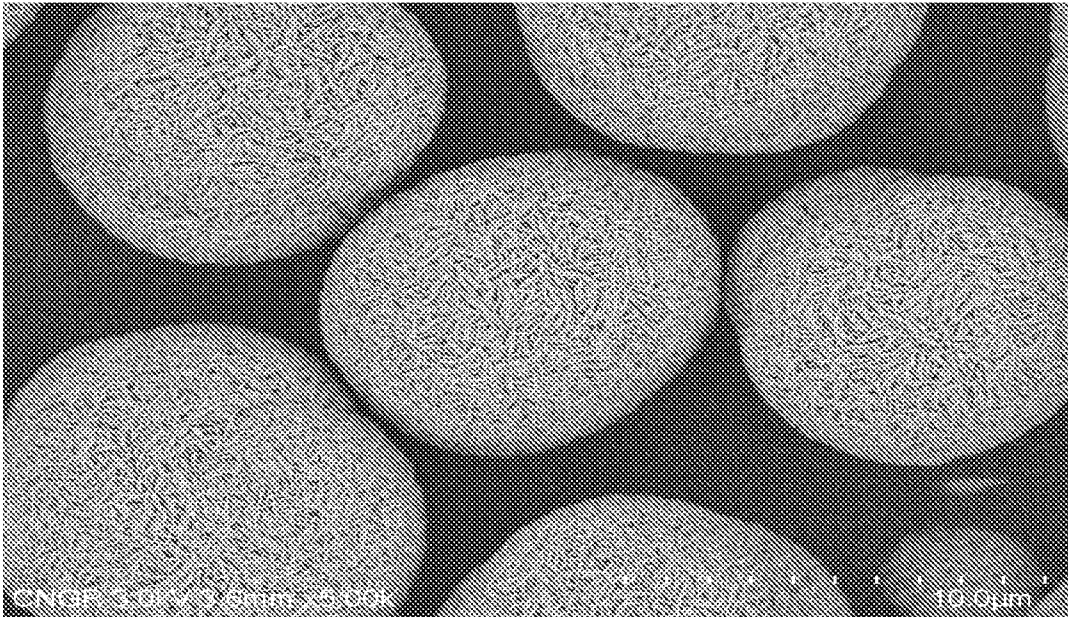


图 12

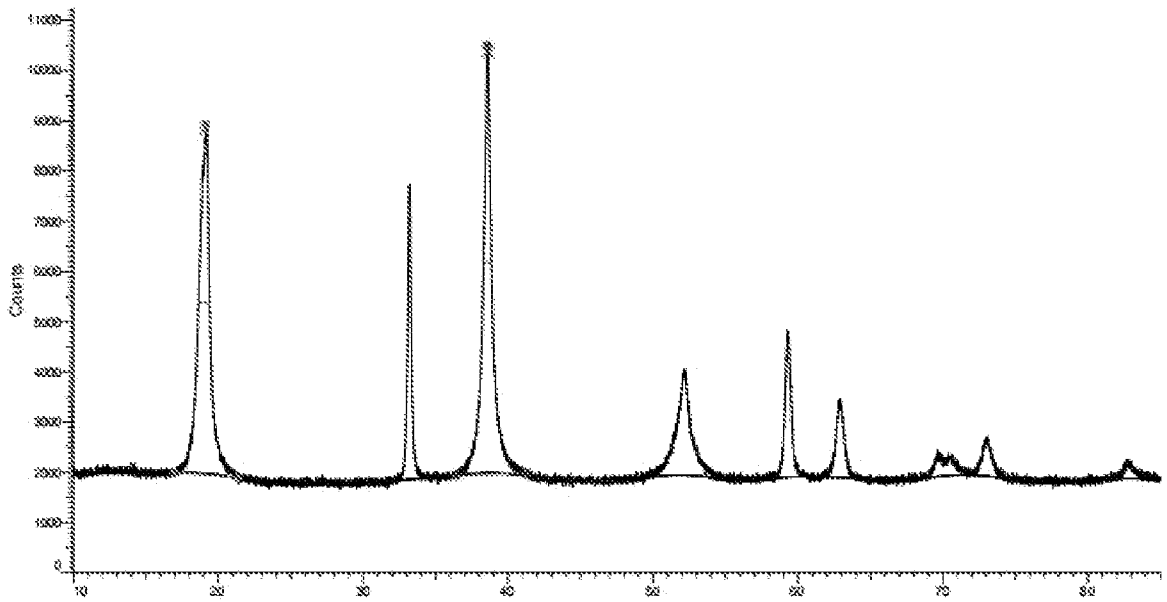


图 13

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/083481

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b>		
C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)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/-; 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: 正极材料, 前体, 前驱体, 前躯体, 镍, 钴, 锰, 三元, 核, 壳, 外层, 孔隙, 孔隙率, positive electrode, precursor, Ni, nickel, Co, cobalt, Mn, manganese, core, shell, core-shell, porosity		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110050366 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 23 July 2019 (2019-07-23) description paragraphs [0028]-[0065], [0100]-[0103] and [0139]-[0141]	6-10
Y	CN 110050366 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 23 July 2019 (2019-07-23) description paragraphs [0028]-[0065], [0100]-[0103] and [0139]-[0141]	1-5, 11-15
X	CN 108123119 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 05 June 2018 (2018-06-05) claim 1, description paragraphs [0129]-[0130]	6-10
Y	CN 108123119 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 05 June 2018 (2018-06-05) claim 1, description paragraphs [0129]-[0130]	1-5, 11-15
X	CN 110226251 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 10 September 2019 (2019-09-10) description, paragraphs [0045]-[0065]	6-10
X	CN 111732132 A (JINCHI ENERGY MATERIAL CO., LTD. et al.) 02 October 2020 (2020-10-02) description, paragraph [0022]	6-10
A	CN 112701263 A (CNGR ADVANCED MATERIAL CO., LTD.) 23 April 2021 (2021-04-23) entire document	1-15
<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 September 2022</b>		Date of mailing of the international search report <b>23 September 2022</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> Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer  Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

**PCT/CN2022/083481**

<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 109574090 A (BYD COMPANY LIMITED et al.) 05 April 2019 (2019-04-05) entire document	1-15
A	KR 20200042868 A (SAMSUNG SDI CO., LTD.) 24 April 2020 (2020-04-24) entire document	1-15

**Box No. III Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 3 of first sheet)**

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

- [1] Independent claims 1, 6 and 11-15 do not have the same or corresponding special technical features, and do not fall within a single general inventive concept; therefore, claims 1, 6 and 11-15 lack unity of invention.

1.  As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2.  As all searchable claims could be searched without effort justifying additional fees, this Authority did not invite payment of additional fees.
3.  As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:
4.  No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

- Remark on Protest**
- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest and, where applicable, the payment of a protest fee.
  - The additional search fees were accompanied by the applicant's protest but the applicable protest fee was not paid within the time limit specified in the invitation.
  - No protest accompanied the payment of additional search fees.

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

International application No.

**PCT/CN2022/083481**

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110050366	A	23 July 2019	WO	2018101806	A1	07 June 2018
				US	2021234165	A1	29 July 2021
				KR	20180063858	A	12 June 2018
				EP	3550641	A1	09 October 2019
				JP	2020513658	A	14 May 2020
				US	2020083530	A1	12 March 2020
CN	108123119	A	05 June 2018	JP	2018092931	A	14 June 2018
				KR	20180062429	A	08 June 2018
				EP	3331065	A1	06 June 2018
				US	2018151876	A1	31 May 2018
CN	110226251	A	10 September 2019	WO	2018101807	A1	07 June 2018
				US	2019379044	A1	12 December 2019
				KR	20180063857	A	12 June 2018
				EP	3550643	A1	09 October 2019
CN	111732132	A	02 October 2020	None			
CN	112701263	A	23 April 2021	None			
CN	109574090	A	05 April 2019	JP	2020535104	A	03 December 2020
				KR	20200049844	A	08 May 2020
				US	2020280067	A1	03 September 2020
				WO	2019062808	A1	04 April 2019
				EP	3675254	A1	01 July 2020
KR	20200042868	A	24 April 2020	None			

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>C01G 53/00(2006.01)i; H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)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/-; 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:正极材料, 前体, 前驱体, 前躯体, 镍, 钴, 锰, 三元, 核, 壳, 外层, 孔隙, 孔隙率, positive electrode, precursor, Ni, nickel, Co, cobalt, Mn, manganese, core, shell, core-shell, porosity</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>X</td> <td>CN 110050366 A (三星SDI株式会社) 2019年7月23日 (2019 - 07 - 23) 说明书第[0028]-[0065], [0100]-[0103]和[0139]-[0141]段</td> <td>6-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 110050366 A (三星SDI株式会社) 2019年7月23日 (2019 - 07 - 23) 说明书第[0028]-[0065], [0100]-[0103]和[0139]-[0141]段</td> <td>1-5, 11-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 108123119 A (三星SDI株式会社) 2018年6月5日 (2018 - 06 - 05) 权利要求1, 说明书第[0129]-[0130]段</td> <td>6-10</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 108123119 A (三星SDI株式会社) 2018年6月5日 (2018 - 06 - 05) 权利要求1, 说明书第[0129]-[0130]段</td> <td>1-5, 11-15</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 110226251 A (三星SDI株式会社) 2019年9月10日 (2019 - 09 - 10) 说明书第[0045]-[0065]段</td> <td>6-10</td> </tr> <tr> <td>X</td> <td>CN 111732132 A (金驰能源材料有限公司等) 2020年10月2日 (2020 - 10 - 02) 说明书第[0022]段</td> <td>6-10</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112701263 A (中伟新材料股份有限公司) 2021年4月23日 (2021 - 04 - 23) 全文</td> <td>1-15</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	X	CN 110050366 A (三星SDI株式会社) 2019年7月23日 (2019 - 07 - 23) 说明书第[0028]-[0065], [0100]-[0103]和[0139]-[0141]段	6-10	Y	CN 110050366 A (三星SDI株式会社) 2019年7月23日 (2019 - 07 - 23) 说明书第[0028]-[0065], [0100]-[0103]和[0139]-[0141]段	1-5, 11-15	X	CN 108123119 A (三星SDI株式会社) 2018年6月5日 (2018 - 06 - 05) 权利要求1, 说明书第[0129]-[0130]段	6-10	Y	CN 108123119 A (三星SDI株式会社) 2018年6月5日 (2018 - 06 - 05) 权利要求1, 说明书第[0129]-[0130]段	1-5, 11-15	X	CN 110226251 A (三星SDI株式会社) 2019年9月10日 (2019 - 09 - 10) 说明书第[0045]-[0065]段	6-10	X	CN 111732132 A (金驰能源材料有限公司等) 2020年10月2日 (2020 - 10 - 02) 说明书第[0022]段	6-10	A	CN 112701263 A (中伟新材料股份有限公司) 2021年4月23日 (2021 - 04 - 23) 全文	1-15
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
X	CN 110050366 A (三星SDI株式会社) 2019年7月23日 (2019 - 07 - 23) 说明书第[0028]-[0065], [0100]-[0103]和[0139]-[0141]段	6-10																								
Y	CN 110050366 A (三星SDI株式会社) 2019年7月23日 (2019 - 07 - 23) 说明书第[0028]-[0065], [0100]-[0103]和[0139]-[0141]段	1-5, 11-15																								
X	CN 108123119 A (三星SDI株式会社) 2018年6月5日 (2018 - 06 - 05) 权利要求1, 说明书第[0129]-[0130]段	6-10																								
Y	CN 108123119 A (三星SDI株式会社) 2018年6月5日 (2018 - 06 - 05) 权利要求1, 说明书第[0129]-[0130]段	1-5, 11-15																								
X	CN 110226251 A (三星SDI株式会社) 2019年9月10日 (2019 - 09 - 10) 说明书第[0045]-[0065]段	6-10																								
X	CN 111732132 A (金驰能源材料有限公司等) 2020年10月2日 (2020 - 10 - 02) 说明书第[0022]段	6-10																								
A	CN 112701263 A (中伟新材料股份有限公司) 2021年4月23日 (2021 - 04 - 23) 全文	1-15																								
<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> <table border="0"> <tr> <td> <p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p> </td> <td> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p> </td> </tr> </table>			<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>																						
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“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)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“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</p>	<p>“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</p> <p>“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</p> <p>“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</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>																									
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年9月16日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年9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</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>白璐</p> <p>电话号码 62084697</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 109574090 A (比亚迪股份有限公司等) 2019年4月5日 (2019 - 04 - 05) 全文	1-15
A	KR 20200042868 A (SAMSUNG SDI CO LTD) 2020年4月24日 (2020 - 04 - 24) 全文	1-15

## 第III栏 缺乏发明单一性的意见(续第1页第3项)

本国际检索单位在该国际申请中发现多项发明，即：

[1] 独立权利要求1、6和11-15不具有相同或相应的特定技术特征，不属于一个总的发明构思，因此，权利要求1、6和11-15之间缺乏单一性。

1.  由于申请人按时缴纳了被要求缴纳的全部附加检索费，本国际检索报告涉及全部可作检索的权利要求。
2.  由于无需付出有理由要求附加费的劳动即能对全部可检索的权利要求进行检索，本单位未通知缴纳任何加费。
3.  由于申请人仅按时缴纳了部分被要求缴纳的附加检索费，本国际检索报告仅涉及已缴费的那些权利要求，具体地说，是权利要求：
  
4.  申请人未按时缴纳被要求缴纳的附加检索费。因此，本国际检索报告仅涉及权利要求书中首先提及的发明；包含该发明的权利要求是：

对异议的意见

- 申请人缴纳了附加检索费，同时提交了异议书，适用时，缴纳了异议费。
- 申请人缴纳了附加检索费，同时提交了异议书，但未在通知书规定的时间期限内缴纳异议费。
- 缴纳附加检索费时未提交异议书。

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/083481

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	110050366	A	2019年7月23日	WO	2018101806	A1	2018年6月7日
				US	2021234165	A1	2021年7月29日
				KR	20180063858	A	2018年6月12日
				EP	3550641	A1	2019年10月9日
				JP	2020513658	A	2020年5月14日
				US	2020083530	A1	2020年3月12日
CN	108123119	A	2018年6月5日	JP	2018092931	A	2018年6月14日
				KR	20180062429	A	2018年6月8日
				EP	3331065	A1	2018年6月6日
				US	2018151876	A1	2018年5月31日
CN	110226251	A	2019年9月10日	WO	2018101807	A1	2018年6月7日
				US	2019379044	A1	2019年12月12日
				KR	20180063857	A	2018年6月12日
				EP	3550643	A1	2019年10月9日
CN	111732132	A	2020年10月2日	无			
CN	112701263	A	2021年4月23日	无			
CN	109574090	A	2019年4月5日	JP	2020535104	A	2020年12月3日
				KR	20200049844	A	2020年5月8日
				US	2020280067	A1	2020年9月3日
				WO	2019062808	A1	2019年4月4日
				EP	3675254	A1	2020年7月1日
KR	20200042868	A	2020年4月24日	无			