

(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
2021 年 7 月 29 日 (29.07.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/146893 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01) *C01F 7/04* (2006.01)
H01M 4/525 (2010.01) *C01G 45/12* (2006.01)
H01M 4/485 (2010.01) *C01G 53/00* (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/073424

(22) 国际申请日: 2020 年 1 月 21 日 (21.01.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 华东理工大学(EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 广东光华科技股份有限公司(GUANGDONG GUANGHUA SCI-TECH CO., LTD.) [CN/CN]; 中国广东省汕头市大学路 295 号, Guangdong 510280 (CN)。

(72) 发明人: 江浩 (JIANG, Hao); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 李春忠 (LI, Chunzhong); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 胡彦杰 (HU, Yanjie); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 余海峰 (YU, Haifeng); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 朱华威 (ZHU, Huawei); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。 黄君涛 (HUANG, Juntao); 中国上海市徐汇区梅陇路 130 号, Shanghai 200237 (CN)。

(74) 代理人: 上海弼兴律师事务所 (SHANGHAI BESHINING LAW OFFICE); 中国上海市小木桥路 681 号外经大厦 21 楼, Shanghai 200032 (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,

(54) **Title:** NICKEL-RICH ANODE MATERIAL, NICKEL-COBALT PRECURSOR MATERIAL AND PREPARATION METHOD, LITHIUM-ION BATTERY

(54) 发明名称: 高镍正极材料、镍钴前驱体材料及制备方法、锂离子电池

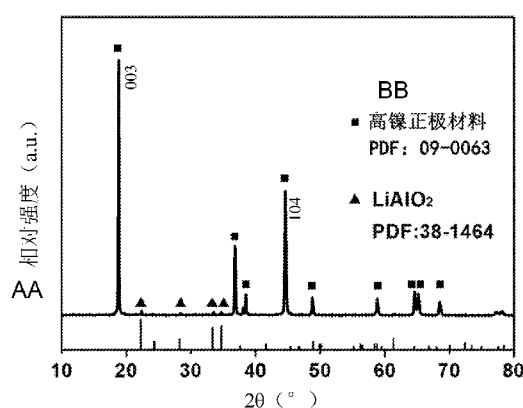


图 5

AA Relative intensity (a.u.)
BB Nickel-rich anode material

(57) **Abstract:** Disclosed in the present invention are a nickel-rich anode material, a nickel-cobalt precursor material and a preparation method, and a lithium-ion battery. The nickel-rich anode material having a core-shell structure; the core being formed by agglomeration of primary particles gradient doped with an element M; M comprising Al and/or Mn; the primary particles including solid spheres and hollow spheres, centers of the solid spheres or hollow spheres being centers of the primary particles; a radius of a solid sphere being 0-1/5 of a primary particle, excluding 0; an outer spherical surface of a hollow sphere being a spherical surface of a primary particle, a thickness of a spherical shell of a hollow sphere being 0-1/6 of a primary particle radius, excluding 0; M content in the primary particles decreasing successively from out to in; a molar ratio of the element M in the solid spheres to all elements in the nickel-rich anode material being 0.075%-0.75%; a molar ratio of the element M in the solid spheres to the hollow spheres being 1/3-1/2. The nickel-rich anode material of the present invention has a relatively high specific capacity, good cycle stability, and relatively good rate capability.

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)。

根据细则4.17的声明:

- 关于申请人有权申请并被授予专利 (细则4.17(ii))
- 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: 本发明公开了高镍正极材料、镍钴前驱体材料及制备方法、锂离子电池。该高镍正极材料为核壳结构; 核为梯度掺杂M元素的一次颗粒团聚而成; M包括Al和/或Mn; 一次颗粒内含有实心球体和空心球体, 实心球体或空心球体的球心为一次颗粒的球心; 实心球体的半径为一次颗粒的0~1/5但不为0; 空心球体的外球面为一次颗粒的球面, 空心球体的球壳的厚度为一次颗粒半径的0~1/6但不为0; 一次颗粒内, 从外到内, M的含量依次减少; 实心球体中M元素与高镍正极材料内所有元素的摩尔比为0.075%~0.75%; 实心球体与空心球体中M元素的摩尔比为1/3~1/2; 本发明中的高镍正极材料比容量较高、循环稳定性好、倍率性能较佳。

高镍正极材料、镍钴前驱体材料及制备方法、锂离子电池

技术领域

本发明涉及高镍正极材料、镍钴前驱体材料及制备方法、锂离子电池。

背景技术

伴随着电动汽车的日益普及，消费者对其续航里程以及使用寿命的要求越来越高。作为电动汽车的主要动力源，动力锂离子电池的能量密度和循环性能对电动汽车续航和寿命的影响最为直接。其中，正极材料是保证锂离子电池展现优异性能的关键。然而，目前动力电池中常用的正极材料主要是磷酸铁锂和三元正极材料，磷酸铁锂由于较低的比容量难以满足电池能量密度的需求，而三元正极材料由于稳定性较差在循环寿命上有所欠缺。因此，进一步开发兼具高能量密度和长循环寿命的锂离子电池正极材料对电动汽车以及电化学储能行业的发展至关重要。

高镍正极材料因具有高的镍离子含量，在同样的电势下能够贡献更高的比容量而备受关注。但是，更高的镍含量伴随着更多的离子混排以及更严重的结构恶化，从而导致较差的循环性能。研究表明，高镍正极材料在大的放电深度下 ($>4.15\text{V}$)，伴随着更多锂离子的脱出，材料的结构会发生 H2-H3 相变，从而引起一次颗粒各向异性体积膨胀，导致二次颗粒内一次颗粒间的间隙增加。在反复的充放电过程中，随着间隙的增加，更多的活性材料与电解液直接接触，副反应不断增加，引起更严重的结构恶化。

因此，在充放电过程中抑制 H2-H3 相变发生，并构建保护层阻碍电解液对活性材料的侵蚀是提高高镍正极材料电化学性能的关键。研究表明，在高镍层状正极材料的晶体结构中引入惰性元素，能够有效稳定材料的晶体结构，抑制 H2-H3 相变的发生，提高材料的循环性能(F. Wu et.al, Improving the reversibility of the H2-H3 phase transitions for layered Ni-rich oxide cathode towards retarded structural transition and enhanced cycle stability, *Nano Energy*, 59, 2019, 50-57)。但是，惰性元素的过多引入会牺牲材料的比电容量，并会在一定程度上阻碍锂离子的传输，影响倍率性能。除此之外，构建表面包覆层能够有效阻碍电解液中的不利组分对活性材料的侵蚀从而提高材料的耐久性，但是，大部分表面包覆通过液相混合或者固相球磨形成，难以形成表面为均匀包覆层的高镍正极材料

现有技术中的高镍正极材料，难以在一次颗粒内形成惰性元素的梯度掺杂，或者难以形成表面为均匀且完整的包覆层的材料。而且，目前还没有同时可在一次颗粒内形成惰性元素的梯度掺杂以及表面为均匀包覆层的高镍正极材料的相关报道。这主要是由于

$\text{Al}(\text{OH})_3$ 的溶解度 K_{sp} 为 10^{-33} , 远远小于 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}}=10^{-14.7}$) 和 $\text{Co}(\text{OH})_2$ ($K_{\text{sp}}=10^{-14.8}$), 这导致 Al、Ni、Co 离子在反应过程中难以做到共同沉淀, 因此难以做到 Al 元素在材料内部有序的分布。例如, 中国专利文献 CN108428888A 公开了一种镍钴铝三元正极材料、以及 CN109860542A 公开的正极材料。这两篇专利文献均没有在内部分形成有序的梯度分布、且在表面没有形成包覆层, 在实际使用过程中, 无法有效保护材料免受侵蚀。另外, 中国专利文献 CN104966820A 公开了一种镍钴锰包覆型镍钴铝复合前驱体材料, 其在制备的过程中没有控制 pH, 表面形成的包覆层不均匀, 且在一次颗粒内也没有形成惰性元素的梯度掺杂。现有技术中存在的这些问题还有待解决。

发明内容

本发明所要解决的技术问题在于克服了现有技术中惰性元素的过多引入降低了高镍正极材料的比容量、阻碍了锂离子传输从而影响了倍率性能; 以及难以制备出表面为均匀且完整的包覆层的高镍正极材料, 导致高镍正极材料耐久性较差的缺陷, 而提供了一种高镍正极材料、镍钴前驱体材料及制备方法、锂离子电池。本发明的高镍正极材料在一次颗粒内形成惰性元素的梯度掺杂, 同时高镍正极材料的表面为一均匀且完整的包覆层; 有效抑制了电化学反应过程中 H2-H3 相变, 缓解了电解液中的不利组分对活性材料的侵蚀, 并增加锂离子在界面处的扩散速率; 从而使得高镍正极材料的比容量高、循环稳定性好、倍率性能高, 以及在大倍率的电流密度下仍然能保持较高的比容量。

本发明通过以下技术方案解决上述技术问题。

本发明提供了一种高镍正极材料, 所述高镍正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$, 式中, $0.6 < x \leq 0.9955$, $0 \leq y \leq 0.3955$, $0.0045 < 1-x-y < 0.06$; 所述高镍正极材料为核壳结构;

其中, 所述核为梯度掺杂 M 元素的一次颗粒团聚而成;

所述 M 元素包括 Al 元素和/或 Mn 元素;

每一所述一次颗粒内含有实心球体和空心球体, 所述实心球体的球心或所述空心球体的球心为所述一次颗粒的球心; 所述实心球体的半径为所述一次颗粒半径的 $0 \sim 1/5$ 但不为 0; 所述空心球体的外球面为一次颗粒的球面, 所述空心球体的球壳的厚度为所述一次颗粒半径的 $0 \sim 1/6$ 但不为 0;

在每一所述一次颗粒内, 从外到内, 所述 M 元素的含量依次减少; 所述高镍正极材料中所有所述的实心球体中 M 元素的总摩尔量与所述高镍正极材料内所有元素的总摩尔量的比为 $0.075\% \sim 0.75\%$; 所述实心球体中 M 元素的摩尔量与所述空心球体中 M 元素的摩尔量的比为 $1/3 \sim 1/2$;

其中,所述高镍正极材料的壳为 LiAlO_2 和/或 LiMn_2O_4 ; 所述高镍正极材料的壳的质量占所述高镍正极材料总质量的 0.2%~5%。

在所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中,所述 x 的值较佳地为 $0.6 < x \leq 0.95$, 更佳地为 0.85~0.94, 例如 0.659、0.816、0.824、0.962 或 0.936。

在所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中,所述 y 的值较佳地为 0.04~0.3, 更佳地为 0.04~0.1, 例如 0.049、0.096、0.144、0.145 或 0.283。

在所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中,所述 $1-x-y$ 的值较佳地为 0.015~0.06, 更佳地为 0.015~0.042, 例如 0.015、0.031、0.04、0.042 或 0.058。

在本发明某较佳地实施方式中,所述高镍正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_{0.862}\text{Co}_{0.096}\text{Al}_{0.042}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.824}\text{Co}_{0.145}\text{Al}_{0.031}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.659}\text{Co}_{0.283}\text{Al}_{0.058}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.936}\text{Co}_{0.049}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.816}\text{Co}_{0.144}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ 或 $\text{LiNi}_{0.824}\text{Co}_{0.145}\text{Mn}_{0.031}\text{O}_2$ 。

本发明中,当 M 元素为 Al 元素时,所述高镍正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$, 其中,所述高镍正极材料的壳的化学式为 LiAlO_2 。

本发明中,当 M 元素为 Mn 元素时,所述高镍正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$, 其中,所述高镍正极材料的壳的化学式为 LiMn_2O_4 。

本发明中,所述高镍正极材料的形态可为本领域常规,例如包括棒状、片状或球形,较佳地为球形。

当所述的高镍正极材料为球形时,所述核为一次颗粒团聚而成的微球。所述高镍正极材料的粒径可为 6~20 μm 。

本发明中,所述核的空间群可为 $R-3m$ 空间群。

本发明中,所述一次颗粒的形貌可为球形或椭球形。若一次颗粒的形貌不是球形或椭球形,例如是棒状时则难以形成惰性元素的梯度掺杂,无法得到本发明的高镍正极材料。需要说明的是在本领域内一次颗粒的形状通常是由镍钴氢氧化物的形状是一致的。

本发明中,所述一次颗粒的粒径可为 200~900nm, 较佳地为 300nm、400nm、500nm、600nm 或 800nm。

本发明中,所述 M 元素的种类较佳地为 Al 元素和/或 Mn 元素。

本发明中,所述实心球体的半径较佳地为所述一次颗粒半径的 $1/20 \sim 1/5$, 更佳地为 $1/15 \sim 1/6$, 例如 $1/6$ 、 $1/7$ 、 $1/8$ 、 $1/9$ 、 $1/10$ 、 $1/12$ 、 $1/14$ 或 $1/15$ 。

本发明中,所述空心球体的球壳的厚度较佳地为所述一次颗粒半径的 $1/20 \sim 1/6$, 例如 $1/7$ 、 $1/8$ 、 $1/9$ 、 $1/10$ 、 $1/12$ 、 $1/14$ 、 $1/15$ 、 $1/16$ 或 $1/18$ 。需要说明的是,本发明中所述空心球体是由所述球壳围合成的空心球体。

发明人通过多次实验发现,在所述一次颗粒内,所述 M 元素在所述实心球体或在所述空心球体的含量,若过大则会降低高镍正极材料的比容量,过小则无法稳定晶体的结构。例如,所述高镍正极材料中所有所述实心球体中 M 元素的总摩尔量与所述高镍正极材料内所有元素的总摩尔量的比,若大于 0.75%,则会降低所述高镍正极材料的比电容,若小于 0.075%则无法稳定晶体的结构。

其中,所述高镍正极材料中所有所述实心球体中 M 元素的总摩尔量与所述高镍正极材料中所有元素的总摩尔量的比较佳地为 0.15%~0.6%,例如 0.15%、0.375%、0.53 或 0.6%。

其中,在每一所述一次颗粒内,所述实心球体中 M 元素的摩尔量与所述空心球体中 M 元素的摩尔量的比较佳地为 0.35~0.5,例如 0.353、0.4、0.407、0.455 或 0.5。

其中,所述高镍正极材料中所有所述空心球体中 M 元素的总摩尔量与所述高镍正极材料内所有元素总摩尔量的比较佳地为 0.15%~2%,更佳地为 0.4%~1.5%,例如 0.425%、0.825%、1.05%、1.25%或 1.475%。

本发明中,当所述高镍正极材料的壳为 LiAlO_2 时,所述高镍正极材料的壳的空间群可为 P4212;当所述高镍正极材料的壳为 LiMn_2O_4 时,所述高镍正极材料的壳的空间群可为 Fd-3m。

发明人通过多次实验还发现,所述高镍正极材料的壳的质量与所述高镍正极材料总质量的质量比,若过大(例如大于 5%)则会增加界面阻抗,进而减小高镍正极材料的倍率性能并降低比容量;若过小(例如小于 0.2%),则无法起到保护材料免受侵蚀的作用。

本发明中,所述高镍正极材料的壳的质量较佳地占所述高镍正极材料总质量的比为 0.2%、0.5%、1.4%、1.7%、2.3%或 5%,较佳地为 0.2%~3%。

本发明中,所述高镍正极材料的壳的厚度可为 1~10nm,例如 3nm。

本发明中,所述高镍正极材料的 XRD 图谱测试结果中 I_{003}/I_{104} 的值可大于 1.4。其中, I_{003} 为 XRD 图谱中的 003 峰, I_{104} 为 XRD 图谱中的 104 峰。

本发明还提供了一种镍钴前驱体材料的制备方法:其包括以下步骤:

将“M 盐和络合剂的混合溶液”加入到 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液中混合反应,即得;

所述镍钴铝前驱体材料的化学式为 $\text{Ni}_n\text{Co}_z\text{M}_{1-n-z}(\text{OH})_2$,式中, $0.6 < n \leq 0.9955$, $0 \leq z \leq 0.3955$, $0.0045 < 1-n-z < 0.06$;

其中,所述 M 盐为金属盐,所述金属盐的种类包括 Al 盐和/或 Mn 盐;所述络合剂为双齿配体;

所述混合反应过程中的 pH 值为 8~10。

本发明中，所述“M 盐和络合剂的混合溶液”的制备方法可为本领域常规，可按以下步骤制得：将 M 盐溶液与所述的络合剂混合即可。

其中，所述“M 盐和络合剂的混合溶液”中的溶剂可为本领域常规的溶剂，通常为去离子水。

其中，所述“M 盐和络合剂的混合溶液”中，所述 M 盐和所述络合剂的摩尔比可为本领域常规，较佳地为 (1~5): 1，例如 1:1、2:1、3:1 或 5:1。

其中，所述双齿配体的种类可为本领域常规的种类。例如可包括含草酸根的化合物、乙二胺和 2,2'-联吡啶中的一种或多种。所述含草酸根的化合物的种类可为本领域常规的种类，较佳地包括草酸铵和/或草酸钠。

当所述的双齿配体为含草酸根的化合物时，所述含草酸根的化合物与所述 M 盐的摩尔比可为 (1~5): 1，例如 1:1、2:1 或 5:1。

当所述的双齿配体为乙二胺时，所述乙二胺与所述 M 盐的摩尔比含量可为 (1~5): 1，例如 3:1。

其中，所述 M 盐溶液的浓度可为本领域常规，较佳地为 1~5mol/L，例如 2mol/L 或 4mol/L。

其中，所述 M 盐的种类较佳地为 Al 盐和/或 Mn 盐。当 M 盐为 Al 盐时，所述铝盐的种类可为本领域常规的铝盐的种类，较佳地包括硫酸铝、氯化铝和硝酸铝中的一种或多种，例如硫酸铝、氯化铝或硝酸铝。当 M 盐为 Mn 盐时，所述锰盐的种类可为本领域常规，通常包括硫酸锰、盐酸锰、硝酸锰和醋酸锰中的一种或多种，例如硫酸锰。

本发明中，较佳地，在所述混合反应之前还包括对所述“M 盐和络合剂的混合溶液”进行搅拌的操作。所述的搅拌是为了避免所述的络合剂与金属盐形成螯合物后，团聚并沉淀，难以得到本发明的高镍正极材料。

其中，所述的搅拌一般是使得所述“M 盐和络合剂的混合溶液”不形成沉淀即可。所述搅拌的转速可为本领域常规，例如 10~1000r/min。

本发明中，需要采用如上所述的特定加料顺序，若将 $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ 分散液加入到所述“M 盐和络合剂的混合溶液”中，最终将得不到本发明的高镍正极材料。即无法形成表面为特定含量的均匀且完整的包覆层，以及特定含量的惰性元素在一次颗粒内的梯度掺杂。

本发明中，所述“M 盐和络合剂的混合溶液”加入到所述 $\text{Ni}_x\text{Co}_y(\text{OH})_2$ 分散液中的速率，对包覆层的完整性或均匀性有较大影响。若所述“M 盐和络合剂的混合溶液”加入的速度过慢，则不利于形成完整的包覆层，过快，则混合反应体系的浓度过高，难以控制

包覆均匀性。较佳地，所述加入的速率为 1~20mL/min，更佳地为 1~10mL/min，例如 1mL/min、2mL/min、5mL/min、或 10mL/min。

其中，所述“M 盐和络合剂的混合溶液”加入到所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液中的加入方式，可为本领域常规，只要能够维持 1~20mL/min 的加入速率即可，例如可为滴加的方式。

需要说明的是，本领域技术人员知晓， $\text{Ni}_n\text{Co}_z\text{M}_{1-n-z}(\text{OH})_2$ 中的 n 值与高镍正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中的 x 值相应。在 $\text{Ni}_n\text{Co}_z\text{M}_{1-n-z}(\text{OH})_2$ 镍钴前驱体材料制备高镍正极材料的过程中，镍和钴元素会有微量的损失。理论上 x 值应当与 n 值是相等的。但实际操作中，x 的值由于制备过程中的不可避免的微量损失会小于 n 值。同理，y 的值由于制备过程中不可避免的微量损失会小于 z 的值。

本发明中，所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 中，n 的值根据所需的高镍正极材料合理的选择即可，较佳地为 0.7~0.95，例如 0.7、0.85、0.9 或 0.95。

本发明中，所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 中，z 的值根据所需的高镍正极材料合理的选择即可，较佳地为 0.05~0.3，例如 0.05、0.1、0.15 或 0.3。

在本发明的某些较佳地实施方式中，所述的 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 为 $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{OH})_2$ 或 $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}(\text{OH})_2$ 。

本发明中，所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液的制备方法可为本领域常规，通常包括以下步骤：将 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散于溶剂中，调节 pH 值后，搅拌即可。

本发明中，所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液中的溶剂可为本领域常规，通常为去离子水。

本发明中，所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液的浓度可为本领域常规的浓度，较佳地为 1~20wt%，例如 1.96wt%、4.76wt%、5wt%、9.1wt%、14wt%或 19.61wt%。

本发明中，所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液的 pH 值较佳地为 8~10，更佳地为 8~9.8，例如 9 或 9.5。

本发明中，本领域技术人员知晓，所述的混合反应的过程一般还包括在所述“M 盐和络合剂的混合溶液”开始加入到 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液中的过程。

发明人通过多次实验发现，只有将混合反应过程的 pH 值控制在 8~10 的范围内，再配合本发明中的其他必要技术条件，才可使得镍钴氢氧化物的表面为均匀的包覆 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 层。pH 值太低（例如低于 8）包覆不充分，pH 值过高（例如在 10 以上）包覆不均匀。所述的 pH 值较佳地为 8~9.8，例如 9 或 9.5。

其中，本领域技术人员知晓，所述 pH 值通过 pH 值调节剂调节。

所述 pH 值调节剂的种类可为本领域常规、且不与铝离子发生反应的碱。所述 pH 值

调节剂通常为能够在水中电离出氢氧根离子的碱性化合物，例如碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化钾和氨水中的一种或多种，较佳地为氨水。其中，所述 pH 值调节剂一般以溶液的形式添加。

当所述 pH 值的调节剂为氨水时，所述氨水的浓度可为本领域常规的浓度，较佳地为 0.3~3mol/L。

其中，本领域技术人员知晓，控制所述 pH 值的方式较佳地为保持在加入和混合反应的过程中通入所述 pH 值的调节剂的流速即可，所述流速较佳地为 1~20mL/min。

本发明中，所述混合反应的操作和条件可为本领域常规的操作和条件，通常为搅拌。所述搅拌的转速可为本领域常规的搅拌转速，较佳地为 200~800r/min。

本发明中，所述混合反应的时间可为本领域常规，较佳地为 2~10h，例如 4h、5h 或 6h。

本发明中，本领域技术人员知晓，所述混合之后通常需要将得到的混合液过滤、干燥。

本发明中，当所述 M 盐为 Al 盐时，所述的镍钴前驱体材料为镍钴铝前驱体材料。较佳地，所述镍钴铝前驱体材料中的氢氧化铝的质量占所述镍钴铝前驱体材料总质量的 0.2%~10%。

本发明中，当所述 M 盐为 Mn 盐时，所述的镍钴前驱体材料为镍钴锰前驱体材料。较佳地，镍钴锰前驱体材料中的氢氧化锰的质量占所述镍钴锰前驱体材料总质量的 0.2%~10%。

本发明提供了一种镍钴前驱体材料，其采用上述的制备方法制得。

本发明提供了一种上述高镍正极材料的制备方法，其包括以下步骤：将上述的镍钴前驱体材料与锂盐的混合物，烧结即可。

本发明中，所述镍钴前驱体材料与所述锂盐摩尔比可为本领域常规，较佳地为 1: (1~1.2)，例如 1: 1.08、1: 1.05 或 1: 1.1。

本发明中，所述锂盐的种类可为本领域常规，通常为氢氧化锂。

本发明中，所述烧结的操作和条件可为本领域常规的操作和条件。

本发明中，所述烧结的温度可为 700~900℃，例如 800℃。

本发明中，所述烧结过程中的升温速率可为 4~6℃/min，例如 5℃/min。

本发明中，所述烧结的时间可为 10~18h，例如 12h 或 15h。

本发明中，本领域技术人员知晓，所述烧结的设备通常为管式炉。

本发明提供了一种锂离子电池，其正极材料中的前驱体为上述的镍钴前驱体材料；

或者，其正极材料为上述的高镍正极材料。

本发明中，本领域技术人员均知，所述的高镍正极材料中的“高镍”指的是高镍正极材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Al}_{1-x-y}\text{O}_2$ 的化学式中的 x 在 0.6 以上。

在符合本领域常识的基础上，上述各优选条件，可任意组合，即得本发明各较佳实例。

本发明所用试剂和原料均市售可得。

本发明的积极进步效果在于：

(1) 本发明结合特定的络合剂、加料顺序、以及反应体系中特定的 pH 值等工艺，最终得到了本发明中核壳结构的高镍正极材料。该高镍正极材料中，特定含量的铝元素和/或锰元素在一次颗粒内梯度掺杂，特定含量的包覆层形成了均匀且完整的壳。本发明中高镍正极材料的核仍然可为 R-3m 空间群，并没有破坏高镍正极材料的晶体结构；壳可为 P4212 空间群或 Fd-3m 空间群。且 XRD 图谱测试结果中 I_{003}/I_{104} 的值可大于 1.4。

本发明的高镍正极材料减少了惰性元素的引入带来的高镍正极材料的比容量的损失，也提升材料体相的迁移速率。同时可缓解电解液中的不利组分对活性材料的侵蚀，显著减少了界面阻抗，增加锂离子在界面处的传输速率。且可有效的抑制电化学反应过程 H2-H3 相变。

(2) 本发明中的高镍正极材料的比容量较高、循环稳定性好、倍率性能较佳，在大倍率的电流密度下仍然能保持较高的比容量。

(3) 本发明采用液相包覆与高温煅烧相结合的方法，可实现公斤级材料的制备，制备方法具有工艺简单、能耗低、周期短、及适合工业化生产等优点。

附图说明

图 1 为实施例 1 得到的镍钴铝前驱体材料的 SEM 形貌图。

图 2 为对比例 2 得到的镍钴铝前驱体材料的 SEM 形貌图。

图 3 为对比例 3 得到的镍钴铝前驱体材料的 SEM 形貌图。

图 4 为对比例 4 得到的镍钴铝前驱体材料的 SEM 形貌图。

图 5 是实施例 1 高镍正极材料的 X 射线衍射图谱。

图 6 为实施例 1~6 中的一次颗粒的实心球体和空心球体的模拟分布图。

图 7 是实施例 1 高镍正极材料的切片 EDS 线扫图以及元素分布图。其中图 7a 为高镍正极材料的切片 EDS 线扫图，图 7b 为高镍正极材料的元素分布图。

图 8 是实施例 1 高镍正极材料的扫描电子显微镜和透射电镜图。其中，图 8a 为实施

例 1 的高镍正极材料表面的扫描电镜图，图 8b 为实施例 1 高镍正极材料表面的透射电镜图

图 9 是实施例 1 所得到的高镍正极材料用作锂离子电池正极材料的倍率和循环性能测试结果。

图 10 为实施例 1 和对比例 1 的充放电曲线和首圈充放电曲线的对比图。

图 6 的附图标记说明：

1 为实心球体，R1 为实心球体的半径，2 为空心球体，R2 为空心球体的球壳的厚度，3 为一次颗粒，R 为一次颗粒的半径。

具体实施方式

实施例 1

将 5g $\text{Ni}_{0.9}\text{Co}_{0.1}(\text{OH})_2$ 分散于去离子水 50mL 中，用氨水调节 pH 至 9.0，得镍钴铝氢氧化物分散液。配制浓度为 2mol/L 硫酸铝水溶液，加入草酸铵混匀，草酸铵与硫酸铝的摩尔比为 2: 1，得硫酸铝和草酸铵的混合溶液。在将该混合溶液在加入之前进行搅拌使其不会形成沉淀，搅拌的转速为 10~1000r/min。将“硫酸铝和草酸铵的混合溶液”以 1mL/min 的速率加入到镍钴铝氢氧化物分散液中，期间控制氨水的流速为 1~20mL/min 以及氨水的浓度为 0.3~3mol/L 从而控制整个反应体系的 pH 为 9.0。进料完成后，以 200~800r/min 的转速持续搅拌 4h，过滤干燥得到镍钴铝前驱体材料，其中，氢氧化铝占镍钴铝前驱体材料总质量的 7%。将镍钴铝前驱体材料与 LiOH 的摩尔比为 1:1.1 的比例研磨混合，在氧气气氛中以 5°C/min 升温速率升温至 800°C 煅烧 12h，即得高镍正极材料，其化学式为 $\text{LiNi}_{0.862}\text{Co}_{0.096}\text{Al}_{0.042}\text{O}_2$ 。

实施例 2

将 5g $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 分散于 30mL 去离子水中，用氨水调节 pH 至 8.5，得镍钴铝氢氧化物分散液。配制浓度为 1mol/L 硫酸铝水溶液，加入乙二胺混匀，乙二胺与硫酸铝的摩尔比为 3: 1，得硫酸铝和乙二胺的混合溶液。在将该混合溶液在加入之前进行搅拌使其不会形成沉淀，搅拌的转速为 10~1000r/min。将“硫酸铝和乙二胺的混合溶液”以 2mL/min 的速率加入到镍钴铝氢氧化物分散液中，期间控制氨水的流速为 1~20mL/min 以及氨水的浓度为 0.3~3mol/L 从而控制整个反应体系的 pH 为 8.5。进料完成后，以 200~800r/min 的转速持续搅拌 6h，过滤干燥得到镍钴铝前驱体材料，其中，氢氧化铝占镍钴铝前驱体材料总质量的 5%。将镍钴铝前驱体材料与 LiOH 的摩尔比为 1:1.08 的比例研磨混合，在氧气气氛中以 5°C/min 升温速率升温至 900°C 煅烧 15h，即得高镍正极材料，该

高镍正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_{0.824}\text{Co}_{0.145}\text{Al}_{0.031}\text{O}_2$ 。

实施例 3

将 10g $\text{Ni}_{0.7}\text{Co}_{0.3}(\text{OH})_2$ 分散于 500mL 去离子水中，用氨水调节 pH 至 9.5，得镍钴铝氢氧化物分散液。配制浓度为 4mol/L 硫酸铝水溶液，接着加入草酸钠混匀，草酸钠与硫酸铝的摩尔比为 5: 1，得硫酸铝和草酸铵的混合溶液，在将该混合溶液在加入之前进行搅拌使其不会形成沉淀，搅拌的转速为 10~1000r/min。将“硫酸铝和草酸铵的混合溶液”以 5mL/min 的速率加入到镍钴铝氢氧化物分散液中，期间控制氨水的流速为 1~20mL/min 以及氨水的浓度为 0.3~3mol/L 从而控制整个反应体系的 pH 为 9.5。进料完成后，以 200~800r/min 的转速持续搅拌 5h，过滤干燥得到前驱体材料，其中，氢氧化铝占镍钴铝前驱体材料总质量的 10%。按照镍钴铝前驱体材料与 LiOH 的摩尔比为 1:1.1 的比例研磨混合，在氧气气氛中以 5°C/min 升温速率升温至 800°C 煅烧 18h，即得高镍正极材料，该高镍正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_{0.659}\text{Co}_{0.283}\text{Al}_{0.058}\text{O}_2$ 。

实施例 4

将 20g $\text{Ni}_{0.95}\text{Co}_{0.05}(\text{OH})_2$ 分散于 200mL 去离子水中，用氨水调节 pH 至 8，得镍钴铝氢氧化物分散液。配制浓度为 1mol/L 硝酸铝水溶液，接着加入 2,2'-联吡啶混匀，2,2'-联吡啶与硝酸铝的摩尔比为 1: 1，得硝酸铝和 2,2'-联吡啶的混合溶液，在将该混合溶液在加入之前进行搅拌使其不会形成沉淀，搅拌的转速为 10~1000r/min。将“硝酸铝和 2,2'-联吡啶的混合溶液”以 10mL/min 的速率加入到镍钴铝氢氧化物分散液中，期间控制氨水的流速为 1~20mL/min 以及氨水的浓度为 0.3~3mol/L 从而控制整个反应体系的 pH 为 8。进料完成后，以 200~800r/min 的转速持续搅拌 10h，过滤干燥得到前驱体材料，其中，氢氧化铝占前驱体材料总质量的 3%。按照前驱体材料与 LiOH 的摩尔比为 1:1.05 的比例研磨混合，在氧气气氛中以 5°C/min 升温速率升温至 700°C 煅烧 15h，即得高镍正极材料，该高镍正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_{0.936}\text{Co}_{0.049}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$ 。

实施例 5

将 100g $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 分散于 2000mL 去离子水中，用氨水调节 pH 至 9.0，得镍钴铝氢氧化物分散液。配制浓度为 5mol/L 氯化铝水溶液，加入草酸铵混匀，草酸铵与氯化铝的摩尔比为 2: 1，得草酸铵与氯化铝的混合溶液，在将该混合溶液在加入之前进行搅拌使其不会形成沉淀，搅拌的转速为 10~1000r/min。将“草酸铵与氯化铝的混合溶液”以 20mL/min 的速率加入到镍钴铝氢氧化物分散液中，期间控制氨水的流速为 1~20mL/min 以及氨水的浓度为 0.3~3mol/L 从而控制整个反应体系的 pH 为 9.0。进料完成后，以 200~800r/min 的转速持续搅拌 10h，过滤干燥得到前驱体材料，其中，氢氧化

铝占前驱体材料总质量的 5%。按照前驱体材料与 LiOH 的摩尔比为 1:1.08 的比例研磨混合，在氧气气氛中以 5°C/min 升温速率升温至 900°C 煅烧 12h，即得高镍正极材料，该高镍正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_{0.816}\text{Co}_{0.144}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ 。

实施例 1~5 中得到的高镍正极材料均为核壳结构。其中，核为由一次颗粒团聚而成的微球，在一次颗粒内，从外到内，铝元素的含量依次减少、呈梯度分布；壳为化学式为 LiAlO_2 包覆层。

实施例 6

对将 5g $\text{Ni}_{0.85}\text{Co}_{0.15}(\text{OH})_2$ 分散于 100mL 去离子水中，用氨水调节 pH 至 8.5，得镍钴铝氢氧化物分散液。配制浓度为 2mol/L 硫酸锰水溶液，加入乙二胺混匀，乙二胺与硫酸锰的摩尔比为 3: 1，得硫酸锰和乙二胺的混合溶液，在将该混合溶液在加入之前进行搅拌使其不会形成沉淀，搅拌的转速为 10~1000r/min。将“硫酸锰和乙二胺的混合溶液”以 2mL/min 的速率加入到镍钴铝氢氧化物分散液中，期间控制氨水的流速为 1~20mL/min 以及氨水的浓度为 0.3~3mol/L 从而控制整个反应体系的 pH 为 9。进料完成后，以 200~800r/min 的转速持续搅拌 6h，过滤干燥得到镍钴锰前驱体材料，其中，氢氧化铝占镍钴铝前驱体材料总质量的 5%。将镍钴锰前驱体材料与 LiOH 的摩尔比为 1:1.08 的比例研磨混合，在氧气气氛中以 5°C/min 升温速率升温至 900°C 煅烧 15h，即得高镍正极材料，该高镍正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_{0.824}\text{Co}_{0.145}\text{Mn}_{0.031}\text{O}_2$ 。

本实施例的高镍正极材料为核壳结构。其中，核为由一次颗粒团聚而成的微球，在一次颗粒内，从外到内，锰元素的含量依次减少，壳为化学式为 LiMn_2O_4 的包覆层。

对比例 1

将 5g $\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.35}(\text{OH})_2$ 分散于 50mL 去离子水中，得 $\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.35}(\text{OH})_2$ 分散液。配制浓度为 2mol/L 硫酸铝水溶液。将该硫酸铝水溶液以 1mL/min 的速率加入 $\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.35}(\text{OH})_2$ 分散液中。进料完成后，持续搅拌 4h，过滤干燥得到前驱体材料，其中，氢氧化铝占前驱体总质量的 7%。按照前驱体与锂盐的摩尔比为 1:1.1 的比例，将前驱体与 LiOH 研磨混合，在氧气气氛中 800°C 煅烧 12h，得高镍正极材料。该高镍正极材料，没有形成核壳结构，且一次颗粒的内部未形成铝元素的梯度掺杂。

对比例 2

将实施例 1 中 pH 值均设置为 12，其余参数与实施例 1 相同。本对比例的高镍正极材料在一次颗粒内没有形成铝元素的梯度掺杂，在一次颗粒团聚而成的微球的表面没有形成包覆层。

本发明中发明人通过多次实验发现，若 pH 值不在 8~10 之间，无法在材料的表面均

匀的包覆一层偏铝酸锂层。pH 过低则无法形成完整的包覆层，pH 过高则包覆的不均匀，对最终得到的高镍正极材料的电化学性能会产生显著的影响。

对比例 3

在实施例 1 基础上将络合剂替换为四齿配体 EDTA，其余参数同实施例 1。此对比例使用 EDTA 在该 pH 下未得到表面包覆层。没有形成核壳结构，且一次颗粒的内部未形成铝元素的梯度掺杂。

对比例 4

在实施例 1 基础上将络合剂替换为单齿配体硫氰酸钠，其余参数同实施例 1。该对比例的高镍正极材料的表面未形成包覆层。

效果实施例 1

实施例 1~6 中的高镍正极材料的成分及结构表征。

1、对实施例 1~5 中镍钴铝前驱体材料和实施例 6 中的镍钴锰前驱体材料进行 SEM 检测。可得实施例 1~5 中镍钴铝前驱体材料的表面为均匀且完整的 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 层，实施例 6 中的镍钴锰前驱体材料的表面为均匀且完整 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 层。例如实施例 1 的镍钴铝前驱体材料的 SEM 图如图 1 所示。而对比例 2 中的镍钴铝前驱体材料的 SEM 图如图 2 所示，其表面没有形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 层，进而经过烧结之后也不会形成偏铝酸锂层。而对比例 3 中的镍钴铝前驱体材料的 SEM 图如图 3 所示，其表面没有形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 层。而对比例 4 中的镍钴铝前驱体材料的 SEM 图如图 4 所示，其表面没有形成 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 层。

2、对实施例 1~6 的高镍正极材料进行 X 射线衍射测试。如图 5 所示，为实施例 1 的高镍正极材料的 X 射线衍射测试。从图 5 中可看出，高镍正极材料的核的空间群为 R-3m 空间群，对应的是 PDF 卡片为 09-0063，且峰 003 与峰 104 的比值大于 1.4，壳的空间群为 P4212，对应的 PDF 卡片为 38-1464，可知，高镍正极材料的晶体结构未变。实施例 2~4 的高镍正极材料的核的空间群也为 R-3m 空间群，壳的空间群也为 P4212，且峰 003 与峰 104 的比值大于 1.4，高镍正极材料的晶体结构未变。

实施例 6 的高镍正极材料的核的空间群为 R-3m，且峰 003 与峰 104 的比值大于 1.4，壳的空间群为 Fd-3m 空间群，高镍正极材料的晶体结构未变。

3、对实施例 1~6 的高镍正极材料进行 ICP 测试，其测试结果如下表 1 所示，由表 1 可知，例如，ICP 测试结果与本发明实施例 1 中的高镍正极材料 $\text{LiNi}_{0.862}\text{Co}_{0.096}\text{Al}_{0.042}\text{O}_2$ 的组成相吻合。其中，ICP 型号为 ICP-AES，Agilent 725。

表 1

	理论设计的化学式	ICP 的测试结果
--	----------	-----------

实施例 1	$\text{LiNi}_{0.862}\text{Co}_{0.096}\text{Al}_{0.042}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.861}\text{Co}_{0.097}\text{Al}_{0.042}\text{O}_2$
实施例 2	$\text{LiNi}_{0.824}\text{Co}_{0.145}\text{Al}_{0.031}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.822}\text{Co}_{0.146}\text{Al}_{0.032}\text{O}_2$
实施例 3	$\text{LiNi}_{0.659}\text{Co}_{0.283}\text{Al}_{0.058}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.661}\text{Co}_{0.282}\text{Al}_{0.057}\text{O}_2$
实施例 4	$\text{LiNi}_{0.936}\text{Co}_{0.049}\text{Al}_{0.015}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.937}\text{Co}_{0.050}\text{Al}_{0.013}\text{O}_2$
实施例 5	$\text{LiNi}_{0.816}\text{Co}_{0.144}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.816}\text{Co}_{0.144}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$
实施例 6	$\text{LiNi}_{0.824}\text{Co}_{0.145}\text{Mn}_{0.031}\text{O}_2$	$\text{LiNi}_{0.826}\text{Co}_{0.144}\text{Mn}_{0.030}\text{O}_2$

同理，对比例 1~4 的高镍正极材料的化学式与 ICP 测试结果均相吻合。

4、实施例 1~6 中一次颗粒的形状为球形或椭球形，以球形为例，如图 6 所示，实心球体 1 和空心球体 2 均是同一次颗粒 3 的球形，实心球体 1 的半径为 R1，空心球体 2 的球面为一次颗粒 3 的球面，空心球体 2 的球壳的厚度为 R2，一次颗粒 3 的半径为 R。

对实施例 1~6 的高镍正极材料进行 EDS 能谱测试，得各实施例一次颗粒中各元素的分布图。对实施例 1~6 的高镍正极材料进行 SEM 测试，测得一次颗粒的粒径。测试结果如下表 2 所示，其中实施例 1 的高镍正极材料的切片 EDS 线扫图如图 7a 所示，图 7a 中的箭头为一次颗粒的线扫路径，一次颗粒内铝元素的分布如图 7b 所示。从图中可得出，实施例 1 的高镍正极材料中所有空心球体中铝元素的总摩尔量与高镍正极材料内所有元素的摩尔量的比为 1.25%；实施例 1 的高镍正极材料中所有实心球体中铝元素的总摩尔量与高镍正极材料内所有元素的总摩尔量的比为 0.5%；在一次颗粒内，铝元素从外到内逐渐减少，呈梯度分布。实心球体与空心球体中铝元素的摩尔比为 0.4。

5、对实施例 1~6 的高镍正极材料的表面进行扫描电镜和透射电镜的测试分析。各实施例中高镍正极材料的壳的厚度如下表 2 所示。其中实施例 1~6 的高镍正极材料的表面为一均匀且完整的包覆层。例如，图 8 为实施例 1 的高镍正极材料表面的扫描电镜和透射电镜图，图 8a 为实施例 1 的高镍正极材料表面的扫描电镜图，图 8b 为实施例 1 高镍正极材料表面的透射电镜图，从图中可得出高镍正极材料表面有均匀的偏铝酸锂包覆层，图中观察到的偏铝酸锂包覆层的厚度为 3nm，是均匀完整的包覆层，包覆层的晶格间距为 0.217nm 与偏铝酸锂的 (211) 晶面对应。

对实施例 1~6 中高镍正极材料的表面进行 X 射线光电子能谱分析测试，测得各实施例中高镍正极材料的壳的质量与高镍正极材料的总质量比如下表 2 所示。

对实施例 1~6 的高镍正极材料的粒径通过激光粒度仪测试，各实施例的高镍正极材料的粒径的测试结果如下表 2 所示。

表 2

/	/	/	/	/	/	一次颗粒内的元素分布			
/	高镍正 极材料 的粒径 μm	一次颗粒 的粒径 (2*R) nm	壳的化学 式	壳的 厚度 nm	壳与高 镍正极 材料的 质量比%	实心球体 的半径 (R1)	实心球体与 高镍正极材 料中铝或锰 元素的摩尔 比	空心球体 的球壳的 厚度(R2)	空心球体与 高镍正极材 料中铝或锰 元素的摩尔 比
实施例 1	6~20	200~500	LiAlO_2	1~10	0.2	1/10~1/5	0.5%	1/12~1/6	1.25%
实施例 2	6~20	300~600	LiAlO_2	1~10	0.5	1/9~1/6	0.375%	1/14~1/8	0.825%
实施例 3	6~20	300~800	LiAlO_2	1~10	1.4	1/12~1/7	0.6%	1/15~1/7	1.475%
实施例 4	6~20	400~900	LiAlO_2	1~10	5.0	1/15~1/8	0.15%	1/18~1/10	0.425%
实施例 5	6~20	200~400	LiAlO_2	1~10	2.3	1/12~1/9	0.525%	1/16~1/8	1.05%
实施例 6	6~20	200~500	LiMn_2O_4	1~10	1.7	1/14~1/6	0.375%	1/15~1/9	0.825%

注：表 2 中，实心球体与高镍正极材料中铝或锰元素的摩尔比：指的是高镍正极材料中，所有实心球体中铝元素或锰元素的总摩尔量与高镍正极材料中所有元素的总摩尔量的比。

空心球体与高镍正极材料中铝或锰元素的摩尔比：指的是高镍正极材料中，所有空心球体中铝元素或锰元素的总摩尔量与高镍正极材料中所有元素的总摩尔量的比。

效果实施例 2

电化学性能的测试条件：CR2016 钮扣电池的组装及测试：将上述实施例 1~6 和对比例 1~4 得到的高镍正极材料、炭黑、PVDF（聚偏氟乙烯）按照 8:1:1 的质量比制成浆料并涂覆在铝箔上，用裁片机将烘干的负载浆料的铝箔裁成直径约为 1.2cm 的小圆片用作正极，以金属锂片作为负极、Celgard2400 为隔膜、1M 的混合有机溶液为电解液（其中，溶剂是体积比为 3:7 的碳酸乙烯酯和乙烯碳酸二甲酯的混合溶液，溶质为 LiPF_6 ），在氩气手套箱内组装成 CR2016 纽扣电池。将得到的电池在 2.7~4.3V，测试温度在 25℃ 条件下的进行电化学性能中的倍率性能和循环性能的测试，测试结果如下表 3 所示。

表 3

/	/	实施 例 1	实施 例 2	实施 例 3	实施 例 4	实施 例 5	实施 例 6	对比 例 1	对比 例 2	对比 例 3	对比 例 4
不同电 流密度 下的比 容量	0.1C	207	212	202	217	210	208	206	205	207	203
	0.2C	202	198	197	207	201	196	198	197	189	194
	0.5C	190	187	189	198	193	187	174	172	167	178
	1C	185	180	179	188	179	171	157	154	146	153

(mAh/g)	2C	178	171	169	181	172	168	140	132	128	124
	3C	171	165	161	176	167	161	131	127	119	114
	5C	163	158	153	167	158	158	116	109	98	101
	10C	146	135	137	130	140	135	86	79	78	90
	15	134	127	119	123	127	121	50	45	40	56
	20C	120	115	106	118	115	112	24	10	32	34
1C 循环 100 圈 保持率 (%)		95	92	93	89	92	93	74	78	69	79

图 9 为实施例 1 中的高镍正极材料的倍率和循环性能测试结果，图 9a 为倍率性能的测试结果，图 9b 为循环性能的测试结果。从图 9a 中可得出 0.2C 时，电池的可逆容量高达 201mAh/g，20C 时可逆容量为 120mAh/g。图 9b 中，1C 下循环 100 圈，可逆容量保持率高达 95%，可逆容量为 176 mAh/g。图 10 为实施例 1 和对比例 1 高镍正极材料的充放电曲线和首圈充放电曲线的对比图，黑色圈内为 H2-H3 相变特征平台，实施例 1 中 H2-H3 相变平台变弱，说明相变减少，高镍正极材料的结构更加稳定，循环稳定性佳。

虽然以上描述了本发明的具体实施方式，但是本领域的技术人员应当理解，这些仅是举例说明，在不背离本发明的原理和实质的前提下，可以对这些实施方式做出多种变更或修改。因此，本发明的保护范围由所附权利要求书限定。

权利要求

1. 一种高镍正极材料,其特征在于,所述高镍正极材料的化学式为 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$, 式中, $0.6 < x \leq 0.9955$, $0 \leq y \leq 0.3955$, $0.0045 < 1-x-y < 0.06$; 所述高镍正极材料为核壳结构;

其中,所述核为梯度掺杂 M 元素的一次颗粒团聚而成;

所述 M 元素包括 Al 元素和/或 Mn 元素;

每一所述一次颗粒内含有实心球体和空心球体,所述实心球体的球心或所述空心球体的球心为所述一次颗粒的球心;所述实心球体的半径为所述一次颗粒半径的 $0 \sim 1/5$ 但不为 0;所述空心球体的外球面为一次颗粒的球面,所述空心球体的球壳的厚度为所述一次颗粒半径的 $0 \sim 1/6$ 但不为 0;

在每一所述一次颗粒内,从外到内,所述 M 元素的含量依次减少;所述高镍正极材料中所有所述的实心球体中 M 元素的总摩尔量与所述高镍正极材料内所有元素的总摩尔量的比为 $0.075\% \sim 0.75\%$;所述实心球体中 M 元素的摩尔量与所述空心球体中 M 元素的摩尔量的比为 $1/3 \sim 1/2$;

其中,所述高镍正极材料的壳为 LiAlO_2 和/或 LiMn_2O_4 ;所述高镍正极材料的壳的质量占所述高镍正极材料总质量的 $0.2\% \sim 5\%$ 。

2. 如权利要求 1 所述的高镍正极材料,其特征在于,所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中,所述 x 的值为 $0.6 < x \leq 0.95$;

或,所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中,所述 y 的值为 $0.04 \sim 0.3$;

或,所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中,所述 $1-x-y$ 的值为 $0.015 \sim 0.06$;

和/或,所述高镍正极材料的形态包括棒状、片状或球形;

和/或,所述一次颗粒的粒径为 $200 \sim 900\text{nm}$;

和/或,所述实心球体的半径为所述一次颗粒半径的 $1/20 \sim 1/5$;

和/或,所述空心球体的球壳的厚度为所述一次颗粒半径的 $1/20 \sim 1/6$;

和/或,所述高镍正极材料中所有所述实心球体中 M 元素的总摩尔量与所述高镍正极材料内所有元素的总摩尔量的比为 $0.15\% \sim 0.6\%$,较佳地为 0.15% 、 0.375% 、 0.53 或 0.6% ;

和/或,每一所述一次颗粒内,所述实心球体中 M 元素的摩尔量与所述空心球体中 M 元素的摩尔量的比为 $0.35 \sim 0.5$,较佳地为 0.353 、 0.4 、 0.407 、 0.455 或 0.5 ;

和/或,所述高镍正极材料中所有所述空心球体中 M 元素的总摩尔量与所述高镍正极材料内所有元素的总摩尔量的比为 $0.15\% \sim 2\%$,较佳地为 0.425% 、 0.825% 、 1.05% 、 1.25% 或 1.475% ;

和/或,所述高镍正极材料的壳的质量占所述高镍正极材料总质量的比为 $0.2\% \sim 3\%$;

和/或, 所述高镍正极材料的壳的厚度为 1~10nm。

3. 如权利要求 1 或 2 中至少一项所述的高镍正极材料, 其特征在于, 所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中, 所述 x 的值为 0.659、0.816、0.824、0.962 或 0.936;

或, 所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中, 所述 y 的值为 0.049、0.096、0.144、0.145 或 0.283;

或, 所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中, 所述 $1-x-y$ 的值为 0.015、0.031、0.04、0.042 或 0.058;

和/或, 所述高镍正极材料的形态为球形。

4. 如权利要求 1~3 中至少一项所述的高镍正极材料, 其特征在于, 所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中, 所述 x 的值为 0.85~0.94;

或, 所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中, 所述 y 的值为 0.04~0.1;

或, 所述 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{M}_{1-x-y}\text{O}_2$ 中, 所述 $1-x-y$ 的值为 0.015~0.042。

5. 如权利要求 1~4 中至少一项所述的高镍正极材料, 其特征在于, 所述高镍正极材料中所有所述空心球体中 M 元素的总摩尔量与所述高镍正极材料内所有元素总摩尔量的比为 0.4%~1.5%。

6. 如权利要求 1~5 中至少一项所述的高镍正极材料, 其特征在于, 当所述高镍正极材料的形态为球形时, 所述高镍正极材料的粒径为 6~20 μm 。

7. 一种镍钴前驱体材料的制备方法, 其特征在于, 其包括以下步骤: 将“ M 盐和络合剂的混合溶液”加入到 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液中混合反应, 即得;

所述镍钴前驱体材料的化学式为 $\text{Ni}_n\text{Co}_z\text{M}_{1-n-z}(\text{OH})_2$, 式中, $0.6 < n \leq 0.9955$, $0 \leq z \leq 0.3955$, $0.0045 < 1-n-z < 0.06$;

其中, 所述 M 盐为金属盐, 所述金属盐的种类包括 Al 盐和/或 Mn 盐; 所述络合剂为双齿配体; 所述混合反应过程中的 pH 值为 8~10。

8. 如权利要求 7 所述的镍钴前驱体材料的制备方法, 其特征在于, 所述“ M 盐和络合剂的混合溶液”的制备方法包括以下步骤: 将 M 盐溶液与所述的络合剂混合即可;

和/或, 所述“ M 盐和络合剂的混合溶液”中, 所述 M 盐和所述络合剂的摩尔比为 (1~5): 1;

和/或, 所述双齿配体的种类包括含草酸根的化合物、乙二胺和 2,2'-联吡啶中的一种或多种;

当所述的 M 盐为 Al 盐时, 所述 Al 盐的种类包括硫酸铝、氯化铝和硝酸铝中的一种或多种;

当所述的 M 盐为 Mn 盐时, 所述 Mn 盐的种类包括硫酸锰、盐酸锰、硝酸锰和醋酸锰中的一种或多种;

和/或, 所述的混合反应之前还包括对所述“M 盐和络合剂的混合溶液”进行搅拌的操作;

和/或, 所述“M 盐和络合剂的混合溶液”加入到所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液中的速率为 1~20mL/min;

和/或, 所述“M 盐和络合剂的混合溶液”加入到所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液中, 加入的方式为滴加;

和/或, 所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 中, n 的值为 0.7~0.95;

或, 所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 中, z 的值为 0.05~0.3;

和/或, 所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液的浓度为 1~20wt%;

和/或, 所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液的 pH 值为 8~10;

和/或, 所述 pH 值通过 pH 值调节剂调节; 所述 pH 值调节剂的种类包括碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化钾和氨水中的一种或多种; 当所述 pH 值调节剂为氨水时, 所述氨水的浓度为 0.3~3mol/L;

和/或, 所述混合反应的操作为搅拌;

和/或, 所述混合反应的时间为 2~10h。

9. 如权利要求 8 所述的镍钴前驱体材料的制备方法, 其特征在于, 所述混合反应之前的所述搅拌的转速为 10~1000r/min。

10. 如权利要求 7-9 中至少一项所述的镍钴前驱体材料的制备方法, 其特征在于, 所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液的 pH 值为 8~9.8。

11. 如权利要求 8~10 中至少一项所述的镍钴前驱体材料的制备方法, 其特征在于, 控制所述 pH 值的方式为保持在所述加入和所述混合反应的过程中通入所述 pH 值调节剂的流速, 所述流速为 1~20mL/min;

和/或, 所述 M 盐溶液的浓度为 1~5mol/L;

和/或, 所述含草酸根的化合物的种类包括草酸铵和/或草酸钠;

和/或, 所述“M 盐和络合剂的混合溶液”加入到所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液中的速率为 1~10mL/min;

和/或, 所述 $\text{Ni}_n\text{Co}_z(\text{OH})_2$ 分散液的 pH 值为 9 或 9.5;

和/或, 所述混合反应中所述搅拌的转速为 200~800r/min;

当所述 M 盐为 Al 盐时, 所述的镍钴前驱体材料为镍钴铝前驱体材料; 所述镍钴铝前驱体材料中的氢氧化铝的质量占所述镍钴铝前驱体材料总质量的 0.2%~10%;

当所述 M 盐为 Mn 盐时, 所述的镍钴前驱体材料为镍钴锰前驱体材料; 所述镍钴锰

前驱体材料中的氢氧化锰的质量占所述镍钴锰前驱体材料总质量的 0.2%~10%。

12. 一种镍钴前驱体材料，其特征在于，其采用如权利要求 7~11 中至少一项所述的镍钴前驱体材料的制备方法制得。

13. 一种如权利要求 1~6 中至少一项所述的高镍正极材料的制备方法，其特征在于，其包括以下步骤：将如权利要求 12 所述的镍钴前驱体材料与锂盐的混合物，烧结即可。

14. 如权利要求 13 所述的高镍正极材料的制备方法，其特征在于，所述镍钴前驱体材料与所述锂盐的摩尔比为 1: (1~1.2)；

和/或，所述锂盐为氢氧化锂；

和/或，所述烧结的温度为 700~900℃；

和/或，所述烧结过程中的升温速率为 4~6℃/min；

和/或，所述烧结的时间为 10~18h。

15. 一种锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池的正极材料中的前驱体为如权利要求 12 所述的镍钴前驱体材料；或者，所述锂离子电池的正极材料为如权利要求 1~6 中至少一项所述的高镍正极材料。

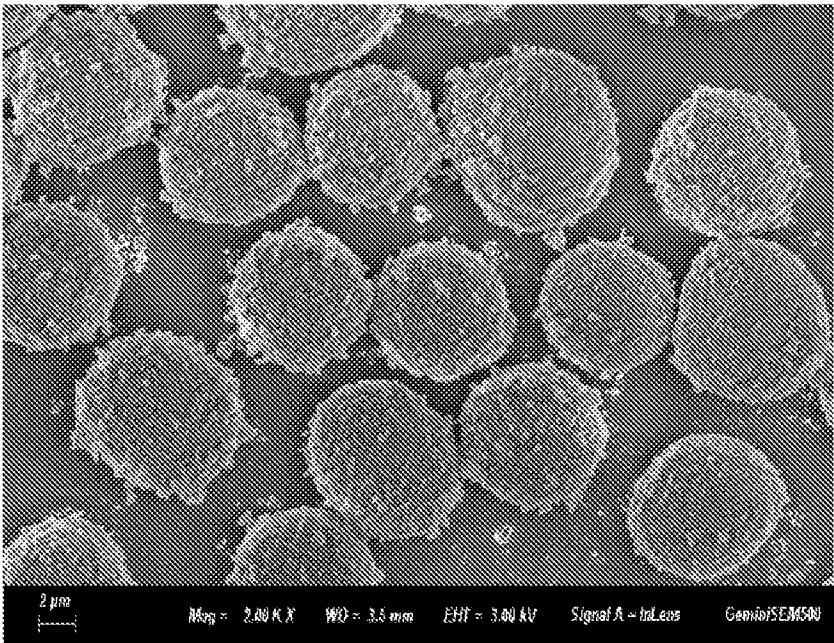


图 1

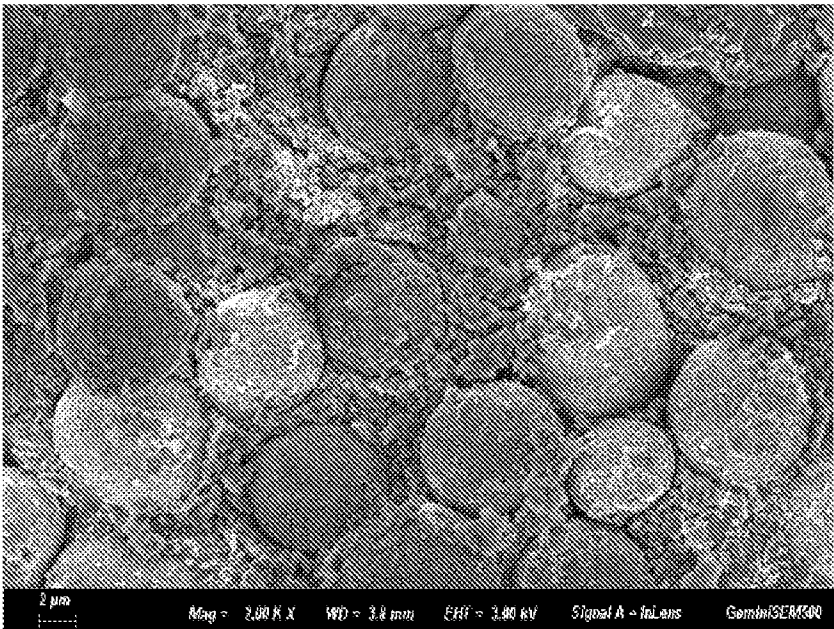


图 2

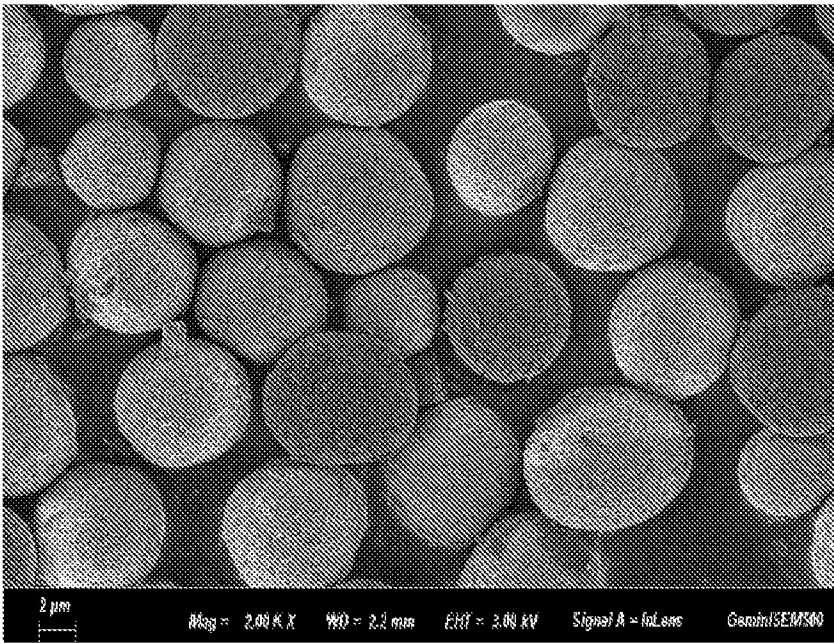


图 3

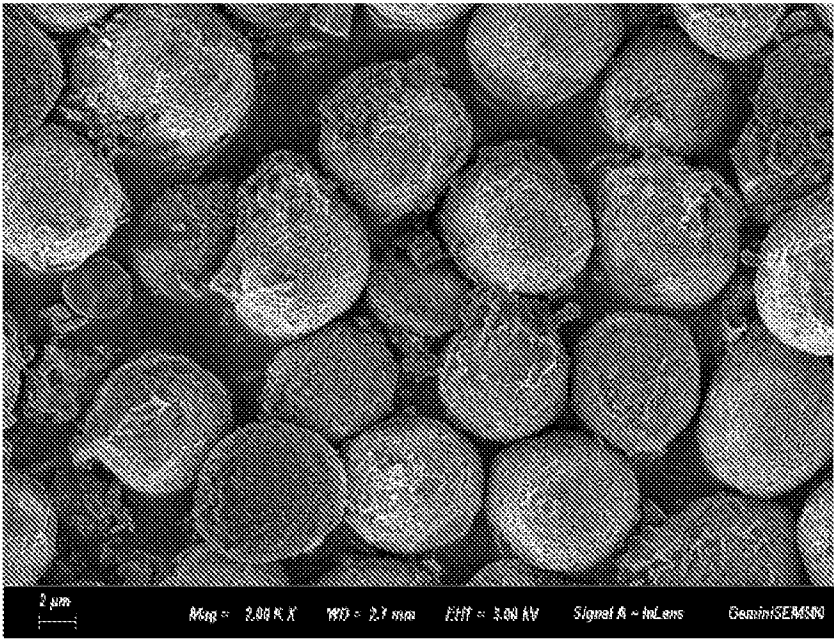


图 4

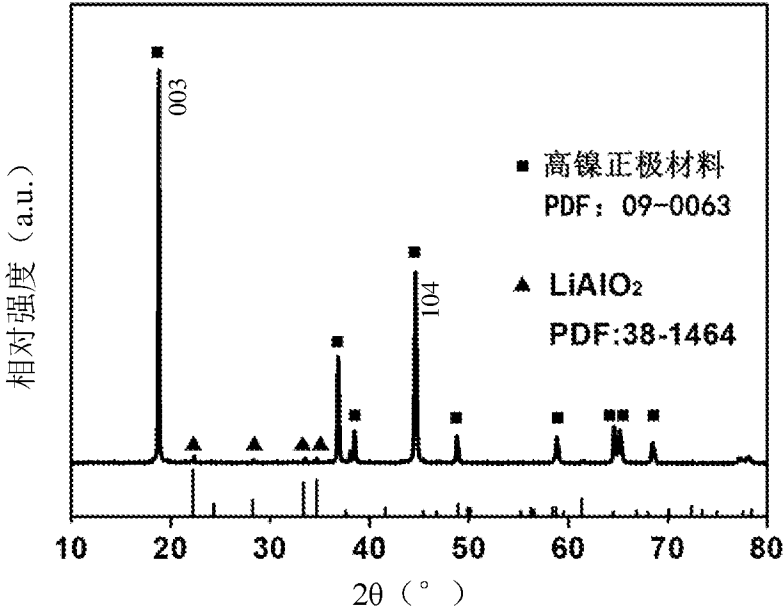


图 5

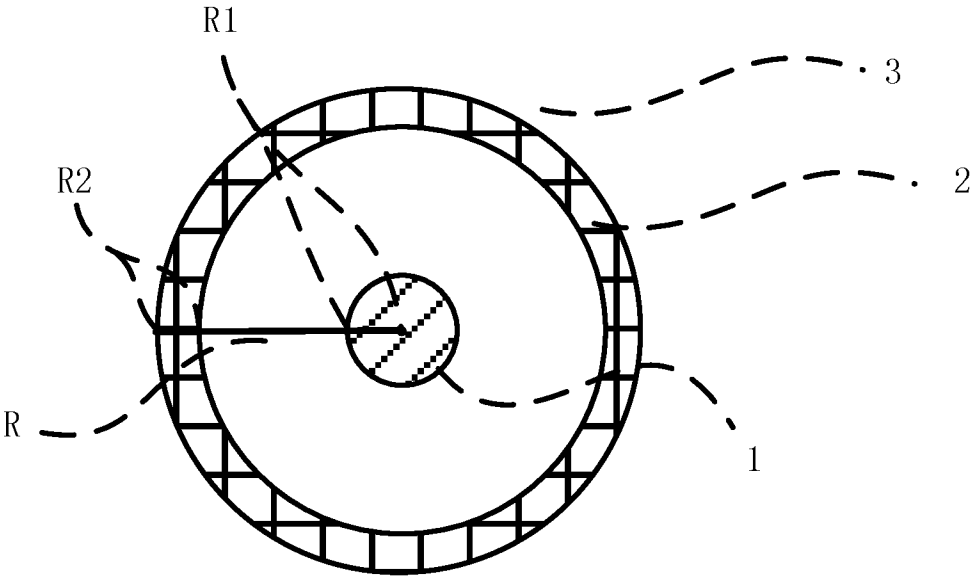


图 6

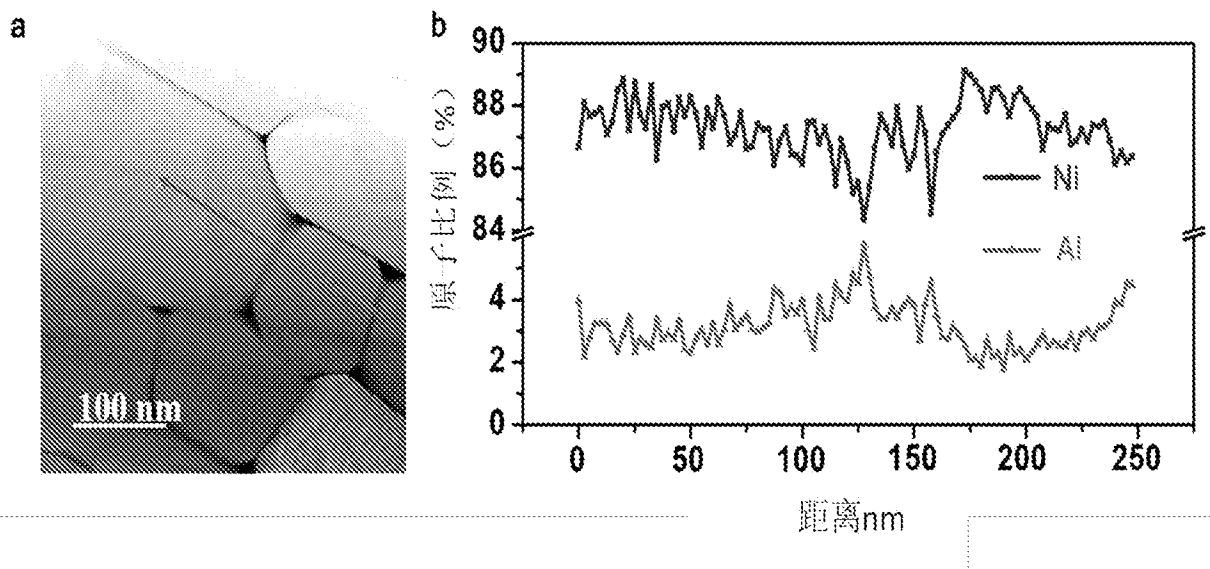


图 7

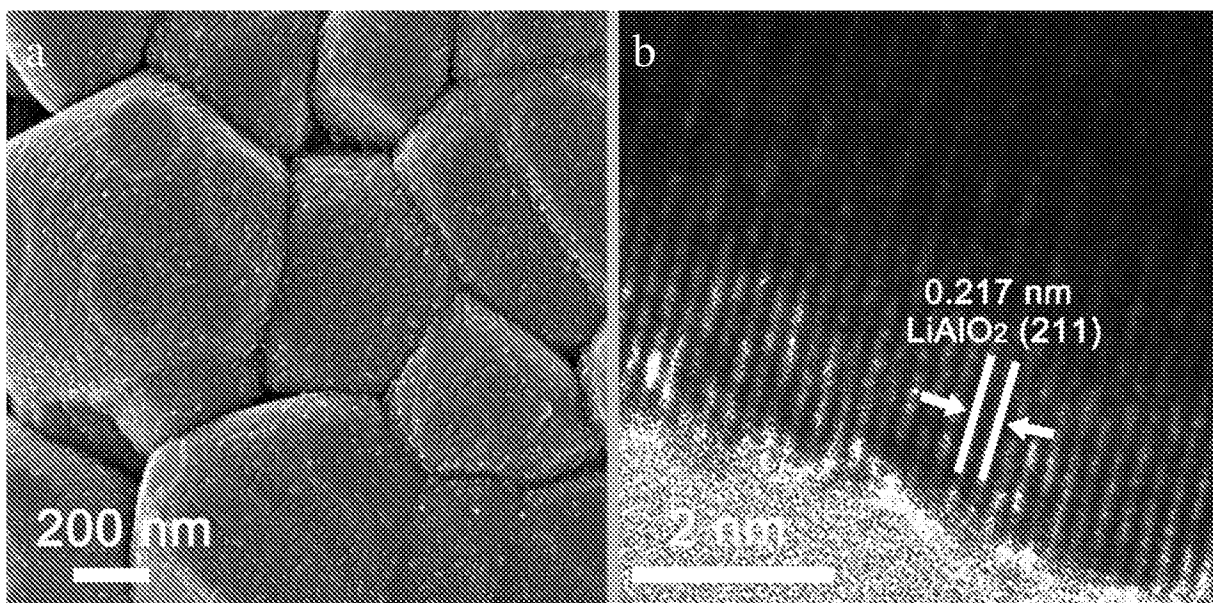


图 8

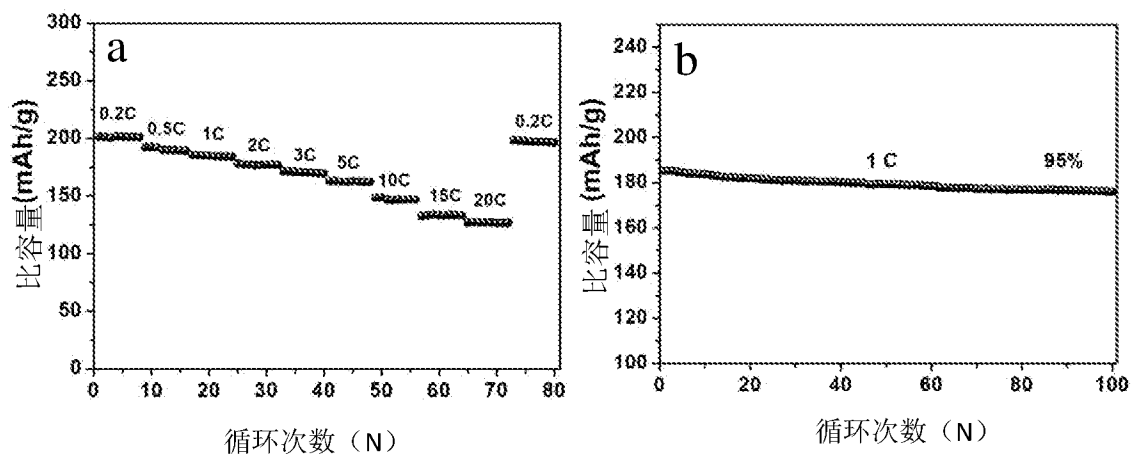


图 9

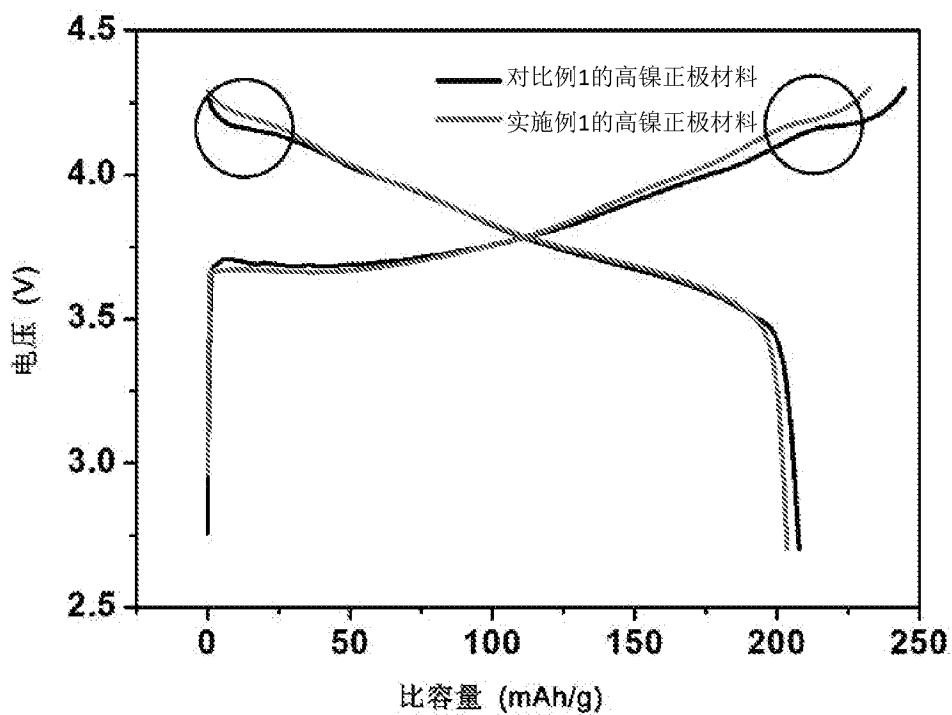


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/073424

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; C01F 7/04(2006.01)i; C01G 45/12(2006.01)i; C01G 53/00(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M; C01F; C01G

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; SIPOABS; DWPI; USTXT; WOTXT; EPTXT; Web of Science: 华东理工大学, 光华科技, 江浩, 正极, 正电极, 阴极, 核, 壳, 包覆, 梯度, 掺杂, 空心, 实心, 球, 镍, 钴, 铝, 锰, 氢氧, 络合剂, 双齿配体, 草酸, 乙二醇, 联吡啶, pH, Ni, Co, Al, Mn, OH, EDA, cathode, positive, electrode?, core, shell, gradient, coat+, hollow, solid, sphere?, oxalate, ethylenediamine, bipyridine

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 104218243 A (NINGBO JINHE LITHIUM BATTERY MATERIAL CO., LTD.) 17 December 2014 (2014-12-17) description, paragraphs [0007]-[0030]	7-12, 15
A	CN 104218243 A (NINGBO JINHE LITHIUM BATTERY MATERIAL CO., LTD.) 17 December 2014 (2014-12-17) description, paragraphs [0007]-[0030]	1-6, 13, 14
A	CN 103553152 A (GOLD SKY ENERGY MATERIALS CO., LTD.) 05 February 2014 (2014-02-05) entire document	1-15
A	CN 105552361 A (JINGMEN GREEN ECO-MANUFACTURE NEW MATERIAL CO., LTD.) 04 May 2016 (2016-05-04) entire document	1-15
A	CN 106025260 A (SHANGHAI JIAO TONG UNIVERSITY) 12 October 2016 (2016-10-12) entire document	1-15



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

19 August 2020

Date of mailing of the international search report

15 October 2020

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

International application No.

PCT/CN2020/073424

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2015171419 A1 (UCHICAGO ARGONNE LLC) 18 June 2015 (2015-06-18) entire document	1-15

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/073424

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104218243	A	17 December 2014	CN	104218243	B	12 April 2017
CN	103553152	A	05 February 2014	CN	103553152	B	23 September 2015
CN	105552361	A	04 May 2016	None			
CN	106025260	A	12 October 2016	None			
US	2015171419	A1	18 June 2015	US	9391319	B2	12 July 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/073424

A. 主题的分类

H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/505(2010.01)i; H01M 4/525(2010.01)i; H01M 4/485(2010.01)i; H01M 10/0525(2010.01)i; C01F 7/04(2006.01)i; C01G 45/12(2006.01)i; C01G 53/00(2006.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M; C01F; C01G

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNABS;CNTXT;CNKI;SIPOABS;DWPI;USTXT;WOTXT;EPTXT;Web of Science; 华东理工大学, 光华科技, 江浩, 正极, 正电极, 阴极, 核, 壳, 包覆, 梯度, 掺杂, 空心, 实心, 球, 镍, 钴, 铝, 锰, 氢氧, 络合剂, 双齿配体, 草酸, 乙二胺, 联吡啶, pH, Ni, Co, Al, Mn, OH, EDA, cathode, positive, electrode?, core, shell, gradient, coat +, hollow, solid, sphere?, oxalate, ethylenediamine, bipyridine

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 104218243 A (宁波金和锂电材料有限公司) 2014年 12月 17日 (2014 - 12 - 17) 说明书第[0007]-[0030]段	7-12、15
A	CN 104218243 A (宁波金和锂电材料有限公司) 2014年 12月 17日 (2014 - 12 - 17) 说明书第[0007]-[0030]段	1-6、13、14
A	CN 103553152 A (金天能源材料有限公司) 2014年 2月 5日 (2014 - 02 - 05) 全文	1-15
A	CN 105552361 A (荆门市格林美新材料有限公司) 2016年 5月 4日 (2016 - 05 - 04) 全文	1-15
A	CN 106025260 A (上海交通大学) 2016年 10月 12日 (2016 - 10 - 12) 全文	1-15
A	US 2015171419 A1 (UCHICAGO ARGONNE LLC) 2015年 6月 18日 (2015 - 06 - 18) 全文	1-15

☐ 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, 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

2020年 8月 19日

国际检索报告邮寄日期

2020年 10月 15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

授权官员

马海燕

电话号码 (86-512)88995713

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/073424

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	104218243	A	2014年 12月 17日	CN	104218243	B	2017年 4月 12日
CN	103553152	A	2014年 2月 5日	CN	103553152	B	2015年 9月 23日
CN	105552361	A	2016年 5月 4日	无			
CN	106025260	A	2016年 10月 12日	无			
US	2015171419	A1	2015年 6月 18日	US	9391319	B2	2016年 7月 12日