

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2022 年 10 月 6 日 (06.10.2022)



(10) 国际公布号
WO 2022/207010 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2022/092619

(22) 国际申请日: 2022 年 5 月 13 日 (13.05.2022)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202111486692.1 2021 年 12 月 7 日 (07.12.2021) CN
202111599369.5 2021 年 12 月 24 日 (24.12.2021) CN

(71) 申请人: 北京当升材料科技股份有限公司(BEIJING EASPRING MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地 18 区 21 号, Beijing 100160 (CN)。

(72) 发明人: 王余(WANG, Yu); 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地 18 区 21 号, Beijing 100160 (CN)。 岳鹏(YUE, Peng); 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地 18 区 21 号, Beijing 100160 (CN)。 刘亚飞(LIU, Yafei); 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地 18 区 21 号, Beijing 100160 (CN)。 陈彦彬(CHEN, Yanbin); 中国北京市丰台区南四环西路 188 号总部基地 18 区 21 号, Beijing 100160 (CN)。

(74) 代理人: 北京润平知识产权代理有限公司(RUNPING & PARTNERS); 中国北京市海淀区北四环西路 9 号银谷大厦 515 室, Beijing 100190 (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,

(54) Title: MULTI-ELEMENT POSITIVE ELECTRODE MATERIAL, AND PREPARATION METHOD THEREFOR AND APPLICATION THEREOF

(54) 发明名称: 多元正极材料及其制备方法与应用

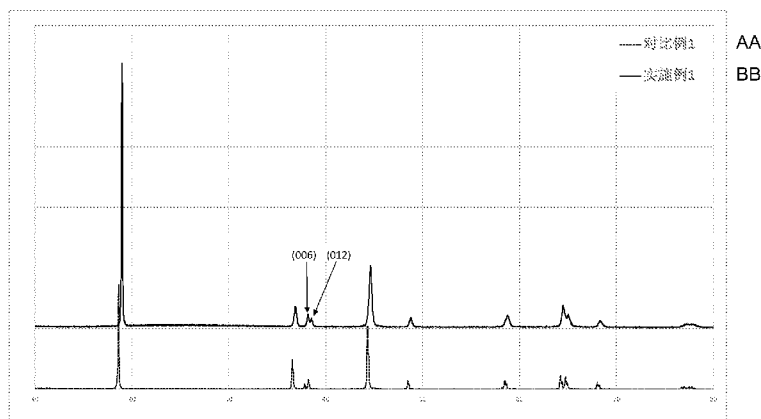


图 1

AA Comparative example
BB Embodiment

(57) Abstract: The present invention relates to the technical field of lithium ion batteries. Disclosed are a multi-element positive electrode material, and a preparation method therefor and the application thereof. The ratio $I_{(006)}/I_{(012)}$, obtained by means of XRD, of the peak intensity $I_{(006)}$ of a (006) crystal plane to the peak intensity $I_{(012)}$ of a (012) crystal plane of the multi-element positive electrode material is greater than or equal to 0.8; and the ratio $A_{(006)}/A_{(012)}$, obtained by means of XRD, of the peak area $A_{(006)}$ of the (006) crystal plane to the peak area $A_{(012)}$ of the (012) crystal plane of the multi-element positive electrode material is greater than or equal to 0.5. The multi-element positive electrode material has a specific structure, thereby significantly improving the structural stability of the positive electrode material, alleviating the problem of oxygen

CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IQ, 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))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后将重新公布 (细则48.2 (h))。
- 根据申请人的请求, 在条约第21条 (2) (a) 所规定的期限届满之前进行。

evolution in a high delithiation state, reducing the degree of occurrence of a side reaction between the positive electrode material and an electrolyte under a high voltage, and improving the electrochemical performance and safety of a lithium ion battery.

(57) 摘要: 本发明涉及锂离子电池技术领域, 公开了一种多元正极材料及其制备方法与应用。所述多元正极材料通过XRD获得的(006)晶面的峰强度 $I_{(006)}$ 与(012)晶面的峰强度 $I_{(012)}$ 之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$; 所述多元正极材料通过XRD获得的(006)晶面的峰面积 $A_{(006)}$ 与(012)晶面的峰面积 $A_{(012)}$ 之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 。该多元正极材料具有特定的结构, 由此显著提高正极材料的结构稳定性, 改善高脱锂状态下的析氧问题, 并降低高电压条件下正极材料与电解液之间副反应发生的程度, 提高锂离子电池的电化学性能和安全性。

多元正极材料及其制备方法与应用

相关申请的交叉引用

本申请要求 2021 年 12 月 07 日提交的中国专利申请 202111486692.1 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文；

2021 年 12 月 24 日提交的中国专利申请 202111599369.5 的权益，该申请的内容通过引用被合并于本文。

技术领域

本发明涉及锂离子电池领域，具体涉及一种多元正极材料及其制备方法与应用。

背景技术

由于近年来动力市场对锂离子电池能量密度和循环寿命要求的不断提高，以及正极材料对锂离子电池能量密度、循环寿命的关键作用，多元正极材料作为研究热点持续受到研究者及市场的关注。

提升锂离子电池正极的能量密度主要通过提高活性物质的克容量来实现，提高活性物质的克容量一般又可以通过提高充放电电压窗口来实现。但提高充放电电压对正极材料的结构稳定性和界面反应活性的控制都提出了更为苛刻的要求，若正极材料不能满足需求，盲目提高电压窗口，可能会导致电池循环性能严重衰减、安全性降低等问题。主要原因在于：①若材料的结构稳定性不足，则在充电电压较高时，锂离子从正极材料层状结构中脱出较多，导致层状结构部分坍塌，放电过程中锂离子无法返回，容量大幅衰减；②若材料表界面反应活性较高，在高电压下易与电解液发生一系列副反应，导致产气严重，活性物质与电解液接触不充分，容量骤降；同时产气还造成了严重的安全隐患。

通过对正极材料进行特定元素及化合物的掺杂、包覆可大幅改善材料的结构稳定性，降低材料表界面与电解液的反应活性；即使在锂离子脱嵌程度相对较高的条件下也能够维持材料层状结构及表界面的稳定。然而，目前行业内掺杂、包覆添加剂多以添加剂元素的氧化物、氢氧化物或者含氧酸盐等含氧化合物的形式引入，最终以氧化物或与氧化锂形成复合氧化物的形式存在。由于添加剂化合物本身含有氧元素，所以添加剂元素难以重新与正极材料结构、表面中的氧结合，最终难以与正极材料结构、表面之间形成稳定、有效的键合，导致对正极材料循环性能、高电压特性等的改善作用有限，不能充分发挥出添加剂元素的显著作用。

发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的含氧化物掺杂和/或包覆正极材料的结构稳定性差且在高脱锂态下与电解液副反应严重，无法满足高电压条件下的应用需求的问题，提供一种多元正极材料及其制备方法和应用，该多元正极材料具有特定的结构，由此显著提高正极材料的结构稳定性，改善高脱锂状态下的析氧问题，并降低高电压条件下正极材料与电解液之间副反应发生的程度，提高锂离子电池的电化学性能和安全性。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供一种多元正极材料，其特征在于，所述正极材料通过 XRD 获得的 (006) 晶面的峰强度 $I_{(006)}$ 与 (012) 晶面的峰强度 $I_{(012)}$ 之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$ ；

所述正极材料通过 XRD 获得的 (006) 晶面的峰面积 $A_{(006)}$ 与 (012) 晶面的峰面积 $A_{(012)}$ 之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 。

本发明第二方面提供一种多元正极材料的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

(1) 将镍盐、钴盐、锰盐按照 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=x:y:(1-x-y-a-b)$ 的摩尔比配制混合盐溶液；将沉淀剂、络合剂、分散剂和可选地第一添加剂，分别配制为沉淀剂溶液、络合剂溶液、分散剂溶液和可选地第一添加剂混合物；

(2) 将所述混合盐溶液、沉淀剂溶液、络合剂溶液、分散剂溶液和可选地第一添加剂混合物同时、分别通入反应釜，进行反应、陈化，得到固液混合物；

(3) 将所述固液混合物进行压滤，得到滤饼，将滤饼进行洗涤、烘干得到多元正极材料前驱体；

(4) 将所述多元正极材料前驱体、锂源和可选地第二添加剂进行混合，得到混合物 I；

(5) 将所述混合物 I 进行焙烧、冷却、破碎、筛分，得到多元正极材料过程品；

(6) 将所述多元正极材料过程品与可选地第三添加剂进行混合，得到混合物 II；

(7) 将混合物 II 进行煅烧、冷却、筛分、除磁，得到所述多元正极材料；

其中，至少包括所述第一添加剂、所述第二添加剂和所述第三添加剂中的一种。

本发明第三方面提供一种由上述制备方法制得的多元正极材料。

本发明第四方面提供上述多元正极材料在锂离子电池中的应用。

通过上述技术方案，本发明提供的多元正极材料及其制备方法与应用获得以下有益的效果：

本发明提供的多元正极材料具有特定的结构，其通过 XRD 获得的峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 。晶体相间 (003) 晶面衍射峰对应 (006) 晶面峰，本发明中具有该特定结构的多元正极材料相比于峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} < 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} < 0.5$ 的多元正极材料具有较优的 (003) 晶面取向，M'-O 键长增大、键能减弱、共价性降低 (M' 为多元正极材料中的骨架过渡金属元素 Ni、Co、Mn 等)，O 元素可在 M' 化合价更大的变化范围内保持稳定，而不至于在 2p 能带产生电子空穴，导致析出氧气。故本发明中多元正极材料结构稳定性提高，并且能够改善高脱锂状态下的析氧问题，并降低高电压条件下正极材料与电解液之间副反应发生的程度，提高锂离子电池的电化学性能和安全性。

进一步地，本发明提供一种具有上述特定结构的多元正极材料的优选示例，该多元正极材料中包含 Q 元素和 M 元素，在焙烧或煅烧过程中二者能够与正极材料内部和/或表面的氧元素形成有效键合，从而在多元正极材料中形成特定的结构，该特定结构能够明显提高正极材料的稳定性，改善高脱锂状态下的析氧问题，与此同时，能够大幅减少材料表界面存在的未参与键合的悬键以及氧活性位点数量，明显降低高电压下多元正极材料与电解液间副反应发生的程度。

进一步地，采用本发明提供的多元正极材料的制备方法，能够在正极材料内部和/或包覆层中引入 M 元素和/或 Q 元素，使得制得的正极材料的结构以及表界面稳定性显著提升，特别地，所述制备方法能够实现在不同种类的多元材料，例如 NCM111、NCM523、NCM622、NCM811、NCA、NCMA 等中引入 M 元素和/或 Q 元素。且制备工艺简单，能够适用于规模化生产。

进一步地，本发明提供的多元正极材料具有高的使用电压窗口，将其用于锂离子电池时，能够显著改善锂离子电池的克容量、循环寿命、直流电阻 (DCR) 增幅以及安全性。

附图说明

图 1 是实施例 1 以及对比例 1 的多元正极材料的 XRD 图；

图 2 是由实施例 1、实施例 4、实施例 5 以及对比例 1 的多元正极材料制得的电池的循环容量保持率图；

图 3 是由实施例 1、实施例 4、实施例 5 以及对比例 1 的多元正极材料制得的电池的循环过程 DCR 图。

具体实施方式

在本文中所披露的范围的端点和任何值都不限于该精确的范围或值，这些范围或值应当理解为包含接近这些范围或值的值。对于数值范围来说，各个范围的端点值之间、各个范围的端点值和单独的点值之间，以及单独的点值之间可以彼此组合而得到一个或多个新的数值范围，这些数值范围应被视为在本文中具体公开。

本发明第一方面提供一种多元正极材料，其特征在于，所述多元正极材料通过 XRD 获得的 (006) 晶面的峰强度 $I_{(006)}$ 与 (012) 晶面的峰强度 $I_{(012)}$ 之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$ ；

所述多元正极材料通过 XRD 获得的 (006) 晶面的峰面积 $A_{(006)}$ 与 (012) 晶面的峰面积 $A_{(012)}$ 之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 。

发明人研究发现, 常规的多元正极材料中的骨架过渡金属元素 M' (Ni、Co、Mn 等) 与氧元素具有较强共价性, 这会促进氧的 2p 能带产生电子空穴, 并导致多元正极材料在高脱锂态下析出氧气, 导致多元正极材料难以在高电压下应用。

而发明人研究发现, 控制多元正极材料(003)晶面生长速率, 和/或控制(012)晶面生长速率, 保持(003)晶面生长速率明显高于(012)晶面生长速率, 使其具有(003)晶面优先生长的特定结构, 而晶体相间(003)晶面衍射峰对应(006)晶面峰, 因此多元正极材料具体表现为通过 XRD 获得的(006)晶面的峰强度 $I_{(006)}$ 与 (012) 晶面的峰强度 $I_{(012)}$ 之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$, (006) 晶面的峰面积 $A_{(006)}$ 与 (012) 晶面的峰面积 $A_{(012)}$ 之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 。由此可提高正极材料的结构稳定性, 显著改善高脱锂状态下的析氧问题, 并降低高电压条件下正极材料与电解液之间副反应发生的程度, 提高锂离子电池的电化学性能。

进一步地, $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 1$; $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.8$ 。

本发明中, 所述多元正极材料通过 XRD 获得的(006)特征衍射峰的 2θ 为 $37.2-39.5^\circ$, (012) 特征衍射峰的 2θ 为 $37.2-39.5^\circ$ 。

根据本发明, 所述多元正极材料具有通式 I 所示的组成:

$Li_nNi_xCo_yMn_{1-x-y-a-b}M_aQ_bO_2$ 式 I;

其中, $0.9 \leq n \leq 1.3$, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq a \leq 0.04$, $0 < b \leq 0.05$, $0 < b/a \leq 100$;

M 为 W、Mo、V、Ca、Al、Si、Ni、Mn、Hf、Ta、Y、Sr、Ba、Er、Ga、Mg、Ti、Zr、La、Ce、Co 和 Nb 中的至少一种;

Q 为 B、P 和 Si 中的至少一种。

本发明中, 发明人研究发现, 在多元正极材料中引入硼元素、磷元素或硅元素, 是获得上述具有峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 的多元正极材料的可实施方式之一。当然地, 本领域技术人员也可以通过其他方式使所得多元正极材料的峰强度之比和峰面积之比满足上述条件, 本发明对此不作限定, 但是峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 的多元正极材料都在本发明的保护范围之内。

本发明中, 引入硼元素、磷元素或硅元素, 对多元正极材料进行包覆和/或掺杂能够与正极材料内部和表面的氧元素形成有效键合, 特别地, 与内部氧元素结合后, 原 $M'-O$ 键长增大, M' 与 O 元素的共价性减弱, 晶体结构中的 $M'-M'$ 层间距显著增大, (003)晶面表现出生长速率优势, 晶体相间(003)晶面衍射峰对应(006)晶面峰, 因此 XRD 测试晶体结构中(006)峰强度 $I_{(006)}$ 与 (012) 晶面的峰强度 $I_{(012)}$ 之比及 (006) 晶面的峰面积 $A_{(006)}$ 与 (012) 晶面的峰面积 $A_{(012)}$ 之比 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 均明显增大, 脱嵌锂过程中 M' 价态变化较大, 对 O-2p 能带电子结构的影响降低, 能够明显提高正极材料的稳定性, 改善高脱锂状态下的析氧问题; 与表面的氧元素结合后, 能够大幅减少正极材料表面界面存在的未参与键合的悬键以及氧活性位点数量, 明显降低高电压下多元正极材料与电解液间副反应发生的程度。

进一步地, 本发明中包含 Q 元素掺杂和/或包覆的峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 的多元正极材料不仅能够有效提升正极材料的结构及表面界面稳定性, 而且使用范围也非常广泛: NCM111、NCM523、NCM622、NCM811、NCA、NCMA 等不同组成多元材料以及 LFP、富锂等多种锂离子电池正极材料。

本发明的一个具体实施方式中, 式 I 中, 其中, $0.9 \leq n \leq 1.3$, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 < a \leq 0.04$, $0 < b \leq 0.05$, $0 < b/a \leq 100$, M 为 W、Mo、V、Ca、Al、Si、Ni、Mn、Hf、Ta、Y、Sr、Ba、Ga 和 Er 中的一种或多种。

进一步地, 式 I 中, $1 \leq n \leq 1.2$, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 < a \leq 0.03$, $0 < b \leq 0.04$, $0 < b/a \leq 20$; M 为 W、Al、Si、Ta、Y、Sr、Ga、Mg、Ti、Zr、Co 和 Nb 中的至少一种;

Q 为 B;

进一步优选地, $0 < b/a \leq 5$ 。

本发明中,所述M以一种M的硼化合物、磷化合物或硅化合物的形式或多种M的复合硼化物、复合磷化物或复合硅化物的形式引入。

根据本发明,所述多元正极材料的中值粒径为3-20 μm ,优选为4-17 μm 。

根据本发明,所述多元正极材料的安息角为 $\leq 35^\circ$,优选为 $\leq 30^\circ$ 。

本发明中,相对于不含硼元素、磷元素或硅元素,峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} < 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} < 0.5$ 的多元正极材料而言,本发明的多元正极材料的循环保持率提升5个百分点以上,详见附图2。

本发明中,相对于不含硼元素、磷元素或硅元素,峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} < 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} < 0.5$ 的多元正极材料而言,本发明的多元正极材料循环80周后DCR降低10个百分点以上,DCR增幅降低5个百分点以上,详见附图3。

根据本发明,以所述多元正极材料的总重量为基准,LiOH的含量为1000-3000ppm,优选为1200-2500ppm。

上述产品的制备方法包括焙烧和煅烧过程,其中所述焙烧过程在600 $^\circ\text{C}$ 以下的升温过程采用的是氧气含量 $< 20\text{vol}\%$ 的贫氧或无氧气氛,600 $^\circ\text{C}$ 及以上采用氧气含量 $\geq 20\text{vol}\%$ 的空气和/或氧气气氛。

本发明第二方面提供一种多元正极材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括以下步骤:

(1) 将镍盐、钴盐、锰盐按照 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=x:y:(1-x-y-a-b)$ 的摩尔比配制混合盐溶液;将沉淀剂、络合剂、分散剂和可选地第一添加剂,分别配制为沉淀剂溶液、络合剂溶液、分散剂溶液和可选地第一添加剂混合物;

(2) 将所述混合盐溶液、沉淀剂溶液、络合剂溶液、分散剂溶液和可选地第一添加剂混合物同时、分别通入反应釜,进行反应、陈化,得到固液混合物;

(3) 将所述固液混合物进行压滤,得到滤饼,将滤饼进行洗涤、烘干得到多元正极材料前驱体;

(4) 将所述多元正极材料前驱体、锂源和可选地第二添加剂进行混合,得到混合物I;

(5) 将所述混合物I进行焙烧、冷却、破碎、筛分,得到多元正极材料过程品;

(6) 将所述多元正极材料过程品与可选地第三添加剂进行混合,得到混合物II;

(7) 将混合物II进行煅烧、冷却、筛分、除磁,得到所述多元正极材料;

其中,至少包括所述第一添加剂、所述第二添加剂和所述第三添加剂中的一种;所述第一添加剂、所述第二添加剂和所述第三添加剂中的至少一种为含Q化合物。

本发明中,所述第一添加剂混合物可以为第一添加剂溶液、第一添加剂溶胶或第一添加剂悬浮液。

本发明中,采用上述制备方法,具体地,在正极材料的制备过程的不同阶段添加含Q化合物作为第一添加剂、第二添加剂或第三添加剂,由此能够使得制得的正极材料具有本发明特定的结构,由此能够显著提高正极材料的稳定性,显著改善高脱锂状态下的析氧问题,并降低高电压条件下正极材料与电解液之间副反应发生的程度,提高锂离子电池的电化学性能。

进一步地,采用上述方法制得的正极材料具有更为优异的流动性,并且筛分、除磁效率高,加工性能优异。具体地,相对于不含硼元素、磷元素或硅元素,峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} < 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} < 0.5$ 的多元正极材料而言,本发明的多元正极材料流动性更优,安息角能够降低 3° 以上。

相对于不含硼元素、磷元素或硅元素,峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} < 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} < 0.5$ 的多元正极材料而言,本发明的多元正极材料筛分及除磁效率更高,产能能够提升20%以上。

根据本发明,所述多元正极材料通过XRD获得的(006)晶面的峰强度 $I_{(006)}$ 与(012)晶面的峰强度 $I_{(012)}$ 之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$,优选地, $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 1$;

所述多元正极材料通过XRD获得的(006)晶面的峰面积 $A_{(006)}$ 与(012)晶面的峰面积 $A_{(012)}$ 之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$,优选地, $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.8$ 。

根据本发明,所述多元正极材料具有通式I所示的组成:

$\text{Li}_n\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-a-b}\text{M}_a\text{Q}_b\text{O}_2$ 式 I;

其中, $0.9 \leq n \leq 1.3$, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq a \leq 0.04$, $0 < b \leq 0.05$, $0 < b/a \leq 100$;

M 为 W、Mo、V、Ca、Al、Si、Ni、Mn、Hf、Ta、Y、Sr、Ba、Er、Ga、Mg、Ti、Zr、La、Ce、Co 和 Nb 中的至少一种;

Q 为 B、P 和 Si 中的至少一种。

进一步地, 式 I 中, $1 \leq n \leq 1.2$, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 < a \leq 0.03$, $0 < b \leq 0.04$, $0 < b/a \leq 20$;

M 为 W、Al、Si、Ta、Y、Sr、Ga、Mg、Ti、Zr、Co 和 Nb 中的至少一种;

Q 为 B;

进一步优选地, $0 < b/a \leq 5$ 。

根据本发明, 所述第一添加剂、所述第二添加剂和所述第三添加剂各自独立地选自能够提供 M 和/或 Q 的化合物中的一种或多种。

优选地, 所述能够提供 M 和/或 Q 的化合物为含 M 元素的硼化物、磷化物或硅化物。

本发明中, 发明人研究发现, 通过 XRD 获得的峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 的多元正极材料相比于 $I_{(006)}/I_{(012)} < 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} < 0.5$ 的多元正极材料具有较优的(003)晶面取向, M'-O 键长增大、键能减弱、共价性降低, O 元素可在 M'化合价更大的范围内保持稳定, 而不至于在 2p 能带产生电子空穴, 导致析出氧气。

获得上述具有特定峰强度之比、峰面积之比的多元正极材料的优选示例之一是采用硼化合物、磷化合物或硅化合物的形式将 M 元素引入多元正极材料作为掺杂和/或包覆添加剂, 含 M 元素的硼化合物、磷化合物或硅化合物的与正极材料内部和/或表界面中的氧结合, 反应后形成稳定的添加剂元素 M 的氧化物(或与氧化锂共同形成的复合氧化物)、氧化硼(或硼酸锂等)、氧化磷(或磷酸锂)或氧化硅(或硅酸锂), 能够有效稳定材料内部结构及表界面中的氧元素, 达到提高材料的结构及表界面稳定性的目的。

本发明中, 所述含 M 元素的硼化合物选自以下化合物中的至少一种:

MgB_2 、 MgB_4 、 MgB_6 、 MgB_{12} ;

AlB_2 、 AlB_{10} 、 AlB_{12} ;

$\text{Si}_{11}\text{B}_{31}$ 、 SiB_4 、 SiB_6 、 SiB_{14} 、 SiB_{18} ;

CaB_6 ;

TiB 、 Ti_3B_4 、 TiB_2 、 Ti_2B_5 、 TiB_{12} 、 TiB_{25} 、 TiB_{55} 、 TiB_{100} ;

V_3B_2 、 VB 、 V_5B_6 、 V_3B_4 、 V_2B_3 、 VB_2 ;

Mn_2B 、 MnB 、 MnB_2 、 MnB_4 、 MnB_{12} ;

Co_4B 、 Co_{23}B_6 、 Co_3B 、 Co_2B 、 Co_{13}B_7 、 Co_3B_2 、 CoB ;

Ni_3B 、 Ni_2B 、 Ni_4B_3 、 NiB 、 NiB_{12} ;

SrB_6 ;

YB_2 、 YB_4 、 YB_6 、 YB_{12} 、 YB_{25} 、 YB_{50} 、 YB_{66} ;

ZrB_2 、 ZrB_{12} ;

Nb_3B_2 、 NbB 、 Nb_5B_6 、 NbB_2 ;

Mo_2B 、 MoB 、 MoB_2 、 Mo_2B_5 、 Mo_4B_{15} 、 MoB_4 ;

BaB_2 、 BaB_6 ;

LaB_4 、 LaB_6 ;

HfB 、 HfB_2 、 HfB_{12} ;

Ta_2B 、 Ta_3B_2 、 TaB 、 Ta_5B_6 、 Ta_3B_4 、 TaB_2 ;

W_2B 、 WB 、 WB_2 、 W_2B_5 、 WB_4 ;

CeB_4 、 CeB_6 ;

ErB_2 、 ErB_4 、 ErB_{12} 、 ErB_{25} 、 ErB_{50} 、 ErB_{66} 。

本发明中, 所述含 M 元素的磷化合物选自以下化合物中的至少一种:

Mg_3P_2 、 MgP_4 ;

Ca_3P_2 、 CaP 、 Ca_5P_8 ;
 Sr_3P_2 、 SrP 、 Sr_4P_5 、 Sr_3P_4 、 SrP_3 、 Sr_3P_{14} ;
 Ba_3P_2 、 Ba_4P_5 、 Ba_3P_4 、 BaP_{10} ;
 YP ;
 LaP 、 LaP_2 、 LaP_5 、 LaP_7 ;
 Ti_5P_3 、 Ti_4P_3 、 $\text{Ti}_{17}\text{P}_{10}$ 、 TiP_2 ;
 Zr_2P 、 Zr_5P_3 、 ZrP ;
 Hf_3P_2 、 HfP ;
 V_3P 、 V_2P 、 V_4P_3 、 VP 、 V_4P_7 、 VP_2 、 VP_4 ;
 Nb_5P_3 、 Nb_8P_5 、 NbP ;
 Ta_3P 、 Ta_2P ;
 CeP 、 CeP_2 ;
 Mo_8P_5 、 Mo_4P_3 、 MoP 、 MoP_2 、 MoP_4 ;
 WP 、 WP_2 、 WP_4 ;
 Mn_2P 、 MnP 、 MnP_2 、 MnP_4 ;
 Co_2P 、 CoP 、 CoP_2 、 CoP_3 、 CoP_4 ;
 Ni_3P 、 Ni_5P_2 、 Ni_7P_3 、 Ni_2P 、 Ni_5P_4 、 NiP 、 NiP_2 、 Ni_{12}P_5 ;
 AlP ;
 GaP ;
 SiP 、 SiP_2 、 Si_{12}P_5 ;
 B_{13}P 、 B_{12}P_2 、 BP 。

本发明中，所述含 M 元素的硅化合物选自以下化合物中的至少一种：

Mg_2Si ;
 Ca_2Si 、 CaSi 、 CaSi_2 ;
 Sr_2Si 、 SrSi 、 Sr_2Si_3 、 SrSi_2 ;
 Ba_2Si 、 Ba_5Si_3 、 BaSi 、 BaSi_2 ;
 Y_5Si_3 、 YSi 、 YSi_2 ;
 La_5Si_3 、 La_3Si_2 、 La_5Si_4 、 LaSi 、 LaSi_2 ;
 Ti_5Si_3 、 Ti_5Si_4 、 TiSi 、 TiSi_2 ;
 Zr_5Si_3 、 Zr_3Si_2 、 Zr_5Si_4 、 ZrSi 、 ZrSi_2 ;
 Hf_2Si 、 Hf_5Si_3 、 Hf_3Si_2 、 Hf_5Si_4 、 HfSi 、 HfSi_2 ;
 V_3Si 、 V_5Si_3 、 V_6Si_5 、 VSi_2 ;
 Nb_3Si 、 Nb_5Si_3 、 Nb_3Si_2 、 NbSi_2 ;
 Ta_3Si 、 Ta_5Si_2 、 Ta_2Si 、 Ta_5Si_3 ;
 Ce_5Si_3 、 CeSi 、 CeSi_2 ;
 Mo_3Si 、 Mo_5Si_3 、 MoSi_2 ;
 W_5Si_3 、 WSi_2 ;
 Mn_6Si 、 Mn_5Si_2 、 MnSi 、 Mn_3Si_5 、 $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ 、 $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$;
 Co_2Si 、 CoSi 、 Co_2Si_3 、 CoSi_2 ;
 Ni_3Si 、 $\text{Ni}_{74}\text{Si}_{26}$ 、 $\text{Ni}_{31}\text{Si}_{12}$ 、 Ni_2Si 、 Ni_3Si_2 、 NiSi 、 NiSi_2 ;
 Al_4Si ;
 Er_5Si_3 、 ErSi 、 ErSi_2 ;
 B_{18}Si 、 B_{14}Si 、 B_6Si 、 B_4Si 、 $\text{B}_{31}\text{Si}_{11}$ 。

根据本发明，以所述多元正极材料的重量为基准， LiOH 的含量为 1000-3000ppm，优选为 1200-2500ppm。

根据本发明，所述第一添加剂选自能够提供 M 和/或 Q 的可溶性化合物中的一种或多种。

根据本发明,所述第二添加剂和所述第三添加剂各自独立地选自能够提供 M 和 Q 的化合物中的一种或多种。

进一步地,所述第二添加剂和所述第三添加剂各自独立地为 W、Al、Si、Ta、Y、Sr、Mo、V、Mn、Ca、Ni、Hf、Ba、Er、Ga 与 B、P 或 Si 形成的化合物。

本发明中,所述镍盐、钴盐、锰盐选自镍、钴、锰的硫酸盐、氯化盐、硝酸盐和醋酸盐中的一种或几种。

本发明中,所述沉淀剂选自氢氧化钠、氢氧化钾和氢氧化锂中的一种或几种。

本发明中,所述络合剂选自氨水、乙二胺四乙酸二钠、硝酸铵、氯化铵和硫酸铵中的一种或几种。

本发明中,所述分散剂选自聚乙二醇 PEG、聚乙烯醇 PVA 和聚甘油中的一种或几种。

本发明中,所述混合盐溶液、所述沉淀剂溶液、所述络合剂溶液与所述第一添加剂的用量使得 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn}):n(\text{沉淀剂}):n(\text{络合剂}) = x:y:(1-x-y-a-b):1.2:0.3$;

$$0 \leq n(\text{M})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.04;$$

$$0 \leq n(\text{Q})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.05。$$

进一步地,所述混合盐溶液、所述沉淀剂溶液、所述络合剂溶液与所述第一添加的用量使得 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn}):n(\text{沉淀剂}):n(\text{络合剂}) = x:y:(1-x-y-a-b):1.1:0.2$;

$$0.0001 \leq n(\text{M})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.03;$$

$$0.0001 \leq n(\text{Q})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.04。$$

根据本发明,所述反应的条件包括:反应温度为 40-80℃;反应的 pH 值控制范围为 10-13。

根据本发明,所述陈化的时间为 2-8h。

本发明中,所述步骤(3)中,所述烘干的条件包括:烘干温度为 100-130℃,时间为 2-5h。

根据本发明,所述制备方法还包括:对滤饼洗涤、烘干后的产物进行低温热处理后,得到所述多元正极材料前驱体。

本发明中,采用上述低温热处理后,能够进一步改善多元正极材料的焙烧产率以及焙烧工序的产能,具体地,能够使得焙烧产率提升 10%以上。

根据本发明,所述低温热处理的条件包括:在空气和/或氧气的存在下,在 300-700℃ 的温度下处理 3-12h。

进一步地,所述低温热处理的条件包括:在空气和/或氧气的存在下,在 400-600℃ 的温度下处理 4-8h。

根据本发明,所述多元正极材料前驱体、所述锂源和所述第二添加剂的用量使得 $0.9 \leq n(\text{Li})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 1.3$;

$$0 \leq n(\text{M})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.04$$

$$0 \leq n(\text{Q})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.05。$$

优选地,所述多元正极材料前驱体、所述锂源和所述第二添加剂的用量使得 $1 \leq n(\text{Li})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 1.2$;

$$0 < n(\text{M})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.03;$$

$$0 < n(\text{Q})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.04。$$

本发明中,所述锂源选自碳酸锂、氯化锂、氢氧化锂、氟化锂和硝酸锂中的一种或几种。

根据本发明,所述焙烧的条件包括:焙烧温度为 600-1100℃,焙烧时间为 4-18h。

进一步地,所述焙烧过程在 600℃ 以下的升温阶段采用的是氧气含量 < 20vol% 的贫氧或无氧气氛,600℃ 及以上的焙烧过程(升温、恒温、降温阶段)采用氧含量 ≥ 20vol% 的空气和/或氧气气氛。

进一步地,所述焙烧的条件包括:焙烧温度为 700-1000℃,焙烧时间为 6-15h。

根据本发明,所述多元正极材料过程品与所述第三添加剂的用量使得 $0 \leq n(\text{M})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.04$;

$$0 \leq n(\text{Q})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.05。$$

优选地,所述多元正极材料过程品与所述第三添加剂的用量使得 $0 <$

$n(\text{M})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.03$;

$0 < n(\text{Q})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.04$ 。

根据本发明,所述煅烧的条件包括:煅烧温度为 300-1000℃,煅烧时间为 4-12h。

进一步地,所述煅烧的条件包括:煅烧温度为 400-900℃,煅烧时间为 6-10h。

本发明第三方面提供由上述制备方法制得的多元正极材料。

本发明第四方面提供多元正极材料在锂离子电池中的应用。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实施例中,

XRD 参数通过 X 射线衍射仪方法测得,所用仪器为 X 射线衍射仪(理学, Smart Lab 9KW),测试条件为: X 射线源为 Cu 的 $K\alpha$ 射线,扫描范围为 10° - 80° ,扫描速率为 $2^\circ/\text{min}$,扫描步长为 0.02° ;

粒径采用激光散射方法测得,所使用仪器为激光粒度仪(马尔文, Mastersizer 2000),测试条件为转速 2850rpm,遮光度 10%-20%;

材料安息角采用注入限定底面法测试,所用安息角测定仪为 XF-4324,测试条件为 $25 \pm 3^\circ\text{C}$,下料速率为 30g/min;

正极材料中各元素的含量采用 ICP 方法测试得到,所用仪器为 PE Optima 7000DV,测试条件为 0.1g 样品完全溶解于 3mL HNO_3 +9mL HCl 的混合酸溶液中,稀释至 250mL 进行测试;

正极材料的 LiOH 含量参数通过电位滴定方法测得,所用仪器为瑞士万通 Metrohm 848 电位滴定仪,测试条件为 25°C ;

过筛除磁产能采用过筛除磁工序单位时间内产出物料重量统计计算得到;

焙烧产率采用称取焙烧前、后样品质量的方法计算得到;

正极材料的首次放电容量、循环性能采用扣式电池方法测得,所用仪器为新威电池测试柜(CT3008),首次充放电容量测试条件为 $0.2\text{C}@3-4.35\text{V}$ 或 $0.2\text{C}@3-4.40\text{V}$ 或 $0.2\text{C}@3.0-4.45\text{V}$, 25°C ,放电容量越大,表明材料比容量越高,电池体系能量密度越高;循环性能测试条件为 $1.0\text{C}@3-4.45\text{V}$ 或 $1.0\text{C}@3-4.50\text{V}$, 45°C ,循环过程中容量衰减越小,表明材料稳定性越高,电池体系循环性能越好。

扣式电池按照以下步骤制作:

将 9.2g 正极材料、0.4g 乙炔黑及 0.4g 聚偏二氟乙烯(PVDF)进行混合,涂覆在铝箔上并进行烘干处理,用 100MPa 的压力冲压成型,得到直径为 12mm,厚度为 $120\mu\text{m}$ 的正极极片,然后将该正极极片放入真空烘干箱中在 120°C 下烘干 12h。

负极使用直径为 17mm,厚度为 1mm 的 Li 金属片;隔膜使用厚度为 $25\mu\text{m}$ 的聚乙烯多孔膜;电解液使用以 1mol/L 的 LiPF_6 为电解质的碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DEC)的等量混合液。

将正极极片、隔膜、负极极片及电解液在水含量与氧含量均小于 5ppm 的 Ar 气手套箱内组装成 2025 型扣式电池。

正极材料循环性能测试步骤如下:

将扣式电池在 3-4.4V 的范围内进行恒流恒压充放电循环活化。充放电制度如下:以 0.2C 倍率恒流恒压充电至 4.4V,恒压充电截止电流为 0.02C,以 0.2C 倍率恒流放电至 3V。按此制度进行充放电 2 周,此电池作为已活化电池。

使用已活化电池,以 1C 的电流密度在 3-4.45V 或 3-4.5V 的电压区间进行充放电循环测试,温度为 45°C ,循环 80 次考察正极材料的循环保持率和 DCR 增幅。

实施例以及对比例所用原料均为市售品。

实施例 1

S1、配制 2mol/L 的镍钴锰硫酸盐混合溶液(摩尔比 Ni:Co:Mn=50:19:28.6), 2.5mol/L 的 NaOH 溶液, 3mol/L 的氨水, 20g/L 的 PEG1000 分散剂水溶液, 1mol/L 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 将上述几种溶液以并流的方式通入反应釜中,其中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 通入量为 $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})]:n(\text{Al})=0.976:0.003$,保持反应温度为 60°C ,反应 pH 值为 12.0。反应完成后陈化 6h,然后经压滤、洗涤、 110°C 烘干、过筛,继续在空气气氛中 500°C 条件下热处理 8h,得到多元正极材料前驱体。

S2、将所述多元正极材料前驱体、碳酸锂、二硼化钇(YB_2),按照

$[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})]:n(\text{Li}):n(\text{Y})=0.976:1.05:0.002$ 的比例, 在高混机中充分混合, 1000℃温度下焙烧 12h, 其中, 焙烧过程在 600℃以下的升温过程采用的是氧气含量为 15vol% 的氮气和空气混合气氛, 600℃以上切换为氧气含量为 21vol% 的干燥空气气氛, 经自然冷却降温, 经破碎、过筛后, 得到多元正极材料过程品 I。

S3、将该多元正极材料过程品 I、硼化二钴 (Co_2B) 按照 $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})]:n(\text{Co})=0.976:0.010$ 的比例, 在高混机中充分混合, 干燥空气气氛中 800℃煅烧 8h, 自然冷却降温, 过 400 目筛后得到多元正极材料 A1, 其组成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.286}\text{Al}_{0.003}\text{Y}_{0.002}\text{B}_{0.009}\text{O}_2$ 。

其中, 该正极材料 A1 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A1 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。该正极材料 A1 的 XRD 结果详见附图 1。由该正极材料 A1 制得扣式电池在 4.45V 电压下的克容量、以及 3-4.5V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。由该正极材料 A1 制得的扣式电池的循环保持率、DCR 结果分别详见附图 2、附图 3。

实施例 2

S1、配制 1.5mol/L 的镍钴锰硫酸盐混合溶液 (摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=50:18:24$), 3mol/L 的 NaOH 溶液, 2mol/L 的氨水, 15g/L 的 PEG1000 分散剂水溶液, 0.5 mol/L 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 将上述几种溶液以并流的方式通入反应釜中, 其中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 通入量为 $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})]:n(\text{Al})=0.92:0.01$, 保持反应温度为 50℃, 反应 pH 值为 11。反应完成后陈化 12h, 然后经压滤、洗涤、110℃烘干、过筛, 继续在空气气氛中 400℃条件下热处理 10h, 得到多元正极材料前驱体。

S2、将所述多元正极材料前驱体、碳酸锂、二硼化钪 (YB_2), 按照 $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})]:n(\text{Li}):n(\text{Y})=0.92:1.20:0.01$ 的比例, 在高混机中充分混合, 900℃温度下焙烧 18h, 其中, 焙烧过程在 600℃以下的升温过程采用的是氧气含量为 10vol% 的氮气和空气混合气氛, 600℃以上切换为氧气含量为 21vol% 的干燥空气气氛, 经自然冷却降温, 经破碎、过筛后, 得到多元正极材料过程品 I。

S3、将该多元正极材料过程品 I、硼化钴 (CoB) 按照 $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})]:n(\text{Co})=0.92:0.02$ 的比例, 在高混机中充分混合, 干燥空气气氛中 400℃煅烧 10h, 自然冷却降温, 过 400 目筛后得到多元正极材料 A2, 其组成为 $\text{Li}_{1.20}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.24}\text{Al}_{0.01}\text{Y}_{0.01}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$ 。

其中, 该正极材料 A2 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A2 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 A2 制得的扣式电池在 4.45V 电压下的克容量、以及 3-4.5V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

实施例 3

S1、配制 2.5mol/L 的镍钴锰硫酸盐混合溶液 (摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=50:19.9:29.5$), 10mol/L 的 NaOH 溶液, 8mol/L 的氨水, 100g/L 的 PEG1000 分散剂水溶液, 0.2 mol/L 的 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 溶液, 将上述几种溶液以并流的方式通入反应釜中, 其中 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 通入量为 $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})]:n(\text{Al})=0.994:0.001$, 保持反应温度为 70℃, 反应 pH 值为 13。反应完成后陈化 2h, 然后经压滤、洗涤、120℃烘干、过筛, 继续在空气气氛中 600℃条件下热处理 3h, 得到多元正极材料前驱体。

S2、将所述多元正极材料前驱体、碳酸锂、二硼化钪 (YB_2), 按照 $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})]:n(\text{Li}):n(\text{Y})=0.994:1.0:0.001$ 的比例, 在高混机中充分混合, 950℃温度下焙烧 4h, 其中, 焙烧过程在 600℃以下的升温过程采用的是氧气含量为 5vol% 的氮气和空气混合气氛, 600℃以上切换为氧气含量为 21vol% 的干燥空气气氛, 经自然冷却降温, 经破碎、过筛后, 得到多元正极材料过程品 I。

S3、将该多元正极材料过程品 I、硼化钴 (CoB) 按照 $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})]:n(\text{Co})=0.994:0.001$ 的比例, 在高混机中充分混合, 干燥空气气氛中 900℃煅烧 6h, 自然冷却降温, 过 400 目筛后得到

多元正极材料 A3, 其组成为 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.295}\text{Al}_{0.001}\text{Y}_{0.001}\text{B}_{0.003}\text{O}_2$ 。

其中, 该正极材料 A3 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A3 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 A3 制得的扣式电池在 4.45V 电压下的克容量、以及 3-4.5V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

实施例 4

按照实施例 1 的方法制备多元正极材料 A4, 不同的是:

步骤 S1 中, 反应完成后陈化 6h, 然后经压滤、洗涤、110℃烘干、过筛后未在空气气氛中 500℃条件下热处理;

步骤 S2 中, 采用 Y_2O_3 和 B_2O_3 替换二硼化钇 (YB_2), 且 $n(\text{Y}_2\text{O}_3):n(\text{B}_2\text{O}_3)=1:2$, 其中, Y 元素加入量与实施例 1 相同;

步骤 S3 中, 采用 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 H_3BO_3 替换硼化二钴 (Co_2B), 且 $n(\text{Co}(\text{OH})_2):n(\text{H}_3\text{BO}_3)=2:1$, 其中, Co 元素加入量与实施例 1 相同。

制得正极材料 A4, 其组成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.286}\text{Al}_{0.003}\text{Y}_{0.002}\text{B}_{0.009}\text{O}_2$, 与正极材料 A1 的组成相同。该正极材料 A4 的循环保持率、DCR 结果分别详见附图 2、附图 3。

其中, 该正极材料 A4 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A4 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 A4 制得的扣式电池在 4.45V 电压下的克容量、以及 3-4.5V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

实施例 5

按照实施例 1 的方法制备多元正极材料 A5, 不同的是:

步骤 S1 中, 反应完成后陈化 6h, 然后经压滤、洗涤、110℃烘干、过筛后未在空气气氛中 500℃条件下热处理;

步骤 S2 中, 不添加二硼化钇 (YB_2);

步骤 S3 中, 采用 Y_2O_3 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 和 H_3BO_3 替代硼化二钴 (Co_2B) 且 $n(\text{Y}_2\text{O}_3):n(\text{Co}(\text{OH})_2):n(\text{H}_3\text{BO}_3)=1:10:9$, Co 元素加入量与实施例 1 相同。

制得正极材料 A5, 其组成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.286}\text{Al}_{0.003}\text{Y}_{0.002}\text{B}_{0.009}\text{O}_2$, 与正极材料 A1 的组成相同。该正极材料 A5 的循环保持率、DCR 结果分别详见附图 2、附图 3。

其中, 该正极材料 A5 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A5 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 A5 制得的扣式电池在 4.45V 电压下的克容量、以及 3-4.5V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

实施例 6

S1、配制 2mol/L 的镍钴锰硫酸盐混合溶液 (摩尔比 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=65:15:19$), 2.5mol/L 的 NaOH 溶液, 3mol/L 的氨水, 20g/L 的 PEG1000 分散剂水溶液, 将上述几种溶液以并流的方式通入反应釜中, 保持反应温度为 65℃, 反应 pH 值为 11.5。反应完成后陈化 6h, 然后经压滤、洗涤、110℃烘干、过筛, 继续在空气气氛中 500℃条件下热处理 5h, 得到多元正极材料前驱体。

S2、将所述多元正极材料前驱体、氢氧化锂、六硼化锶 (SrB_6), 按照 $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})]:n(\text{Li}):n(\text{Sr})=0.99:1.03:0.001$ 的比例, 在高混机中充分混合, 920℃温度下焙烧 12h, 其中, 焙烧过程在 600℃以下的升温过程采用的是氧气含量为 0vol% 的氮气气氛, 600℃以上切换为氧气含量为 21vol% 的干燥空气气氛, 经自然冷却降温, 经破碎、过筛后, 得到多元正极材料过程品 I。

S4、将该多元正极材料过程品 I、硼化二钨 (W_2B) 按照 $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})]:n(\text{W})=0.99:0.002$

的比例, 在高混机中充分混合, 干燥空气气氛中 700℃煅烧 10h, 自然冷却降温, 过 400 目筛后得到多元正极材料 A6, 其组成为 $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.19}\text{Sr}_{0.001}\text{W}_{0.002}\text{B}_{0.007}\text{O}_2$ 。

其中, 该正极材料 A6 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A6 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 A6 制得的扣式电池在 4.40V 电压下的克容量、以及 3-4.45V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

实施例 7

S1、配制 2mol/L 的镍钴锰硫酸盐混合溶液 (摩尔比 Ni:Co:Mn=80:10:9.1), 2.5mol/L 的 NaOH 溶液, 3mol/L 的氨水, 20g/L 的 PEG1000 分散剂水溶液, 将上述几种溶液以并流的方式通入反应釜中, 保持反应温度为 55℃, 反应 pH 值为 12.0。反应完成后陈化 6h, 然后经压滤、洗涤、110℃烘干、过筛, 继续在空气气氛中 500℃条件下热处理 6h, 得到多元正极材料前驱体。

S2、将所述多元正极材料前驱体、氢氧化锂、二硼化钡 (BaB_2), 按照 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{Li}):\text{n}(\text{Ba})=0.991:1.08:0.001$ 的比例, 在高混机中充分混合, 810℃温度下焙烧 10h, 其中, 焙烧过程在 600℃以下的升温过程采用的是氧气含量为 15vol% 的氮气和空气混合气氛, 600℃以上切换为氧气含量为 100vol% 的干燥氧气气氛, 经自然冷却降温, 经破碎、过筛后, 得到多元正极材料过程品 I。

S3、将该多元正极材料过程品 I、二硼化锆 (ZrB_2) 按照 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{Zr})=0.991:0.002$ 的比例, 在高混机中充分混合, 干燥空气气氛中 600℃煅烧 8h, 自然冷却降温, 过 400 目筛后得到多元正极材料 A7, 其组成为 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.091}\text{Ba}_{0.001}\text{Zr}_{0.002}\text{B}_{0.006}\text{O}_2$ 。

其中, 该正极材料 A7 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A7 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 A7 制得的扣式电池在 4.40V 电压下的克容量、以及 3-4.45V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

实施例 8

按照实施例 7 的方法制备多元正极材料 A8, 不同的是:

步骤 S1 中, 第一次反应物除镍钴锰硫酸盐混合溶液、NaOH 溶液、氨水、PEG1000 分散剂溶液以外, 同时以并流的方式向反应釜中通入 0.1mol/L 的酸性偏硼酸钡 ($\text{Ba}(\text{BO}_2)_2$) 溶液, 其中 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{Ba})=0.991:0.001$;

步骤 S1 中, 第一次反应完成经压滤、洗涤、110℃烘干、过筛后未在空气气氛中 500℃条件下进行低温热处理;

步骤 S2 中, 不添加二硼化钡 (BaB_2);

步骤 S3 中, 采用 ZrO_2 和 B_2O_3 替代二硼化锆 (ZrB_2), 且 $\text{n}(\text{Zr}):\text{n}(\text{B})=1:2$, Zr 元素加入量与实施例 7 相同。

制得正极材料 A8, 其组成为 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.091}\text{Ba}_{0.001}\text{Zr}_{0.002}\text{B}_{0.006}\text{O}_2$, 与正极材料 A7 的组成相同。

其中, 该正极材料 A8 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A8 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 A8 制得的扣式电池在 4.40V 电压下的克容量、以及 3-4.45V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

实施例 9

按照实施例 7 的方法制备多元正极材料 A9, 不同的是:

步骤 S1 中, 混合硫酸盐溶液中镍钴锰摩尔比为 Ni:Co:Mn=80:10:9.5;

步骤 S1 中, 第一次反应完成经压滤、洗涤、110℃烘干、过筛后未在空气气氛中 500℃条件

下进行低温热处理；

步骤 S3 中，第三添加剂使用二氧化锆（ ZrO_2 ）替代二硼化锆（ ZrB_2 ），且 Zr 元素加入量与实施例 7 相同。

制得正极材料 A9，其组成为 $Li_{1.08}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.095}Ba_{0.001}Zr_{0.002}B_{0.002}O_2$ 。

其中，该正极材料 A9 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A9 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 A9 制得的扣式电池在 4.40V 电压下的克容量、以及 3-4.45V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

实施例 10

按照实施例 7 的方法制备多元正极材料 A10，不同的是：

步骤 S1 中，混合硫酸盐溶液中镍钴锰摩尔比为 $Ni:Co:Mn=80:9:9.2$ ；

步骤 S1 中，第一次反应完成经压滤、洗涤、110℃烘干、过筛后未在空气气氛中 500℃条件下进行低温热处理；

步骤 S2 中，第二添加剂使用二硼化钛（ TiB_2 ）替代二硼化钡（ BaB_2 ），并且 $[n(Ni)+n(Co)+n(Mn)]:n(Li):n(Ti)=0.982:1.03:0.001$ ；

步骤 S3 中，第三添加剂使用硼化二钴（ Co_2B ）替代二硼化锆（ ZrB_2 ），且 $[n(Ni)+n(Co)+n(Mn)]:n(B)=0.982:0.005$ 。

制得正极材料 A10，其组成为 $Li_{1.03}Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.092}Ti_{0.001}B_{0.007}O_2$ 。

其中，该正极材料 A10 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A10 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 A10 制得的扣式电池在 4.40V 电压下的克容量、以及 3-4.45V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

实施例 11

S1、配制 2mol/L 的镍钴锰硫酸盐混合溶液（摩尔比 $Ni:Co:Mn=15:14:70$ ），2.5mol/L 的 NaOH 溶液，3mol/L 的氨水，20g/L 的 PEG1000 分散剂水溶液，将上述几种溶液以并流的方式通入反应釜中，保持反应温度为 65℃，反应 pH 值为 11.5。反应完成后陈化 6h，然后经压滤、洗涤、110℃烘干、过筛，继续在空气气氛中 500℃条件下热处理 5h，得到多元正极材料前驱体。

S2、将所述多元正极材料前驱体、氢氧化锂、六硼化锶（ SrB_6 ），按照 $[n(Ni)+n(Co)+n(Mn)]:n(Li):n(Sr)=0.99:1.23:0.001$ 的比例，在高混机中充分混合，900℃温度下焙烧 12h，其中，焙烧过程在 600℃以下的升温过程采用的是氧气含量为 15vol% 的氮气和空气混合气氛，600℃以上切换为氧气含量为 21vol% 的干燥空气气氛，经自然冷却降温，经破碎、过筛后，得到多元正极材料过程品 I。

S4、将该多元正极材料过程品 I、硼化二钨（ W_2B ）按照 $[n(Ni)+n(Co)+n(Mn)]:n(W)=0.99:0.002$ 的比例，在高混机中充分混合，干燥空气气氛中 600℃煅烧 10h，自然冷却降温，过 400 目筛后得到多元正极材料 A11，其组成为 $Li_{1.23}Ni_{0.15}Co_{0.14}Mn_{0.70}Sr_{0.001}W_{0.002}B_{0.007}O_2$ 。

其中，该正极材料 A11 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A11 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 A11 制得的扣式电池在 4.60V 电压下的克容量、以及 3-4.5V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

实施例 12

按照实施例 7 的方法制备多元正极材料 A12，不同的是：

步骤 S1 中，混合硫酸盐溶液中镍钴锰摩尔比为 $Ni:Co:Mn=80:9:9.6$ ；

步骤 S1 中，第一次反应完成经压滤、洗涤、110℃烘干、过筛后未在空气气氛中 500℃条件

下进行低温热处理；

步骤 S2 中，不添加二硼化钡（ BaB_2 ）；

步骤 S3 中，第三添加剂使用氢氧化亚钴（ $\text{Co}(\text{OH})_2$ ）和磷化镓（ GaP ）替代二硼化锆（ ZrB_2 ），且 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{Co}(\text{OH})_2):\text{n}(\text{GaP})=0.986:0.01:0.002$ 。

制得正极材料 A12，其组成为 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.096}\text{Ga}_{0.002}\text{P}_{0.002}\text{O}_2$ 。

其中，该正极材料 A12 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A12 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 A12 制得的扣式电池在 4.40V 电压下的克容量、以及 3-4.45V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

实施例 13

按照实施例 7 的方法制备多元正极材料 A13，不同的是：

步骤 S1 中，第一次反应完成经压滤、洗涤、110℃烘干、过筛后未在空气气氛中 500℃条件下进行低温热处理；

步骤 S3 中，第三添加剂使用二硅化锆（ ZrSi_2 ）替代二硼化锆（ ZrB_2 ），且 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{Zr})=0.991:0.002$ 。

制得正极材料 A13，其组成为 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.096}\text{Ba}_{0.001}\text{Zr}_{0.002}\text{B}_{0.002}\text{Si}_{0.004}\text{O}_2$ 。

其中，该正极材料 A13 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A13 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 A12 制得的扣式电池在 4.40V 电压下的克容量、以及 3-4.45V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

实施例 14

按照实施例 7 的方法制备多元正极材料 A14，不同的是：

步骤 S1 中，混合硫酸盐溶液中镍钴锰摩尔比为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=80:10:9$ ；步骤 S2 中，第二添加剂使用四硼化镁（ MgB_4 ）替代二硼化钡（ BaB_2 ），且 Mg 加入量控制为 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{Mg})=0.99:0.001$ ；

步骤 S3 中，第三添加剂使用四硼化钇（ YB_4 ）替代二硼化锆（ ZrB_2 ），加入量控制为 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{Y})=0.99:0.001$ ；

制得正极材料 A14，其组成为 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.09}\text{Mg}_{0.001}\text{Y}_{0.001}\text{B}_{0.008}\text{O}_2$ 。

其中，该正极材料 A14 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A14 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 A14 制得的扣式电池在 4.40V 电压下的克容量、以及 3-4.45V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

实施例 15

按照实施例 7 的方法制备多元正极材料 A15，不同的是：

步骤 S1 中，混合硫酸盐溶液中镍钴锰摩尔比为 $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=80:10:8.6$ ；步骤 S2 中，第二添加剂使用六硼化钡（ BaB_6 ）替代二硼化钡（ BaB_2 ），且 Ba 加入量控制为 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{Ba})=0.986:0.001$ ；

步骤 S3 中，第三添加剂使用六硼化镧（ LaB_6 ）替代二硼化锆（ ZrB_2 ），加入量控制为 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{La})=0.986:0.001$ ；

制得正极材料 A15，其组成为 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.086}\text{Ba}_{0.001}\text{La}_{0.001}\text{B}_{0.012}\text{O}_2$ 。

其中，该正极材料 A15 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 A15 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 A15 制得的扣式电池在 4.40V 电压下的克容量、以及 3-4.45V 电压区间内的循环

保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

对比例 1

S1、配制 2mol/L 的镍钴锰硫酸盐混合溶液（摩尔比 Ni:Co:Mn=50:20:29.5），2.5mol/L 的 NaOH 溶液，3mol/L 的氨水，20g/L 的 PEG1000 分散剂水溶液，将上述几种溶液以并流的方式通入反应釜中，保持反应温度为 60℃，反应 pH 值为 12.0。反应完成后陈化 6h，然后经压滤、洗涤、110℃ 烘干、过筛，得到多元正极材料前驱体。

S2、将所述多元正极材料前驱体、碳酸锂、三氧化二铝（ Al_2O_3 ），按照 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{Li}):\text{n}(\text{Al})=0.995:1.05:0.003$ 的比例，在高混机中充分混合，干燥空气气氛中 1000℃ 焙烧 12h，自然冷却降温，经破碎、过筛后，得到多元正极材料过程品 I。

S3、将该多元正极材料过程品 I、三氧化二钇（ Y_2O_3 ）按照 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{Y})=0.995:0.002$ 的比例，在高混机中充分混合，干燥空气气氛中 800℃ 煅烧 8h，自然冷却降温，过 400 目筛后得到多元正极材料 D1，其组成为 $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.295}\text{Al}_{0.003}\text{Y}_{0.002}\text{O}_2$ 。该正极材料 D1 的 XRD、循环保持率、DCR 结果分别详见附图 1、附图 2、附图 3。

其中，该正极材料 D1 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 D1 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 D1 制得的扣式电池在 4.40V 和 4.45V 电压下的克容量、以及 3-4.5V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

对比例 2

S1、配制 1mol/L 的镍钴锰硫酸盐混合溶液（摩尔比 Ni:Co:Mn=80:10:9.1），8mol/L 的 NaOH 溶液，5mol/L 的氨水，10g/L 的 PEG1000 分散剂水溶液，将上述几种溶液以并流的方式通入反应釜中，保持反应温度为 60℃，反应 pH 值为 12。反应完成后陈化 12h，然后经压滤、洗涤、110℃ 烘干、过筛，得到多元正极材料前驱体。

S2、将所述多元正极材料前驱体、氢氧化锂、氢氧化钡（ $\text{Ba}(\text{OH})_2$ ），按照 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{Li}):\text{n}(\text{Ba})=0.991:1.08:0.001$ 的比例，在高混机中充分混合，干燥氧气气氛中 810℃ 焙烧 10h，自然冷却降温，经破碎、过筛后，得到多元正极材料过程品 I。

S3、将该多元正极材料过程品 I、二氧化锆（ ZrO_2 ）、三氧化二硼（ B_2O_3 ）按照 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{Zr}):\text{n}(\text{B})=0.991:0.002:0.006$ 的比例，在高混机中充分混合，过 400 目筛后得到多元正极材料 D2，其组成为 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.091}\text{Ba}_{0.001}\text{Zr}_{0.002}\text{B}_{0.006}\text{O}_2$ 。

该正极材料 D2 中， $I_{(006)}/I_{(012)}=0.42$ ， $A_{(006)}/A_{(012)}=0.39$ ，循环保持率为 68%，DCR 增幅为 233%。

其中，该正极材料 D2 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 D2 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。由该正极材料 D2 制得的扣式电池在 4.35V 和 4.40V 电压下的克容量、以及 3-4.45V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

对比例 3

按照实施例 7 的方法制备多元正极材料 D3，不同的是：

步骤 S1 中，混合硫酸盐溶液中镍钴锰摩尔比为 Ni:Co:Mn=80:10:3；步骤 S2 中，第二添加剂使用六硼化钡（ BaB_6 ）替代二硼化钡（ BaB_2 ），且 Ba 加入量控制为 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{Ba})=0.93:0.005$ ；

步骤 S3 中，第三添加剂使用六硼化镧（ LaB_6 ）替代二硼化锆（ ZrB_2 ），加入量控制为 $[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Mn})]:\text{n}(\text{La})=0.93:0.005$ ；

制得正极材料 D3，其组成为 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.03}\text{Ba}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{B}_{0.06}\text{O}_2$ 。

其中，该正极材料 D3 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 D3 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。

由该正极材料 D3 制得的扣式电池在 4.40V 电压下的克容量、以及 3-4.45V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

对比例 4

按照实施例 7 的方法制备多元正极材料 D4，不同的是：

步骤 S2 中，焙烧温度为 550℃，焙烧时间为 30h；

制得正极材料 D4，其组成为 $\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.091}\text{Ba}_{0.001}\text{Zr}_{0.002}\text{B}_{0.006}\text{O}_2$ 。

其中，该正极材料 D4 的焙烧产率以及过筛、除磁产能如表 1 所示。

该正极材料 D4 的组成、粒径 D_{50} 、LiOH 含量、安息角、 $I_{(006)}/I_{(012)}$ 以及 $A_{(006)}/A_{(012)}$ 如表 2 所示。

由该正极材料 D4 制得的扣式电池在 4.40V 电压下的克容量、以及 3-4.45V 电压区间内的循环保持率和 DCR 增幅如表 3 所示。

表 1

实施例	焙烧产率%	过筛除磁产能 kg/h
实施例 1	85.9	300
实施例 2	85.0	330
实施例 3	85.2	280
实施例 4	74.5	310
实施例 5	74.0	280
实施例 6	83.9	290
实施例 7	84.1	305
实施例 8	72.3	285
实施例 9	72.2	273
实施例 10	72.0	297
实施例 11	83.5	310
实施例 12	72.3	305
实施例 13	72.2	287
实施例 14	84.3	302
实施例 15	84.6	321
对比例 1	74.0	190
对比例 2	72.0	170
对比例 3	70.8	205
对比例 4	72.1	158

表 2

实施例	组成	D_{50} μm	LiOH 含量 ppm	安息角°	$I_{(006)}/I_{(012)}$	$A_{(006)}/A_{(012)}$
实施例 1	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.286}\text{Al}_{0.003}\text{Y}_{0.002}\text{B}_{0.009}\text{O}_2$	6	1500	21	1.51	1.12
实施例 2	$\text{Li}_{1.20}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.24}\text{Al}_{0.01}\text{Y}_{0.01}\text{B}_{0.04}\text{O}_2$	17	2000	19	1.48	1.04
实施例 3	$\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.295}\text{Al}_{0.001}\text{Y}_{0.001}\text{B}_{0.003}\text{O}_2$	4	1800	23	1.46	0.96
实施例 4	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.286}\text{Al}_{0.003}\text{Y}_{0.001}\text{B}_{0.009}\text{O}_2$	6.5	1600	24	1.37	0.91
实施例 5	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.286}\text{Al}_{0.003}\text{Y}_{0.001}\text{B}_{0.009}\text{O}_2$	5.5	1900	25	1.26	0.88
实施例 6	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.65}\text{Co}_{0.15}\text{Mn}_{0.19}\text{Sr}_{0.001}\text{W}_{0.002}\text{B}_{0.007}\text{O}_2$	4.5	1700	23	0.95	0.72
实施例 7	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.091}\text{Ba}_{0.001}\text{Zr}_{0.002}\text{B}_{0.006}\text{O}_2$	11.5	1900	19	0.87	0.61
实施例 8	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.091}\text{Ba}_{0.001}\text{Zr}_{0.002}\text{B}_{0.006}\text{O}_2$	10.4	2100	24	0.85	0.63
实施例 9	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.095}\text{Ba}_{0.001}\text{Zr}_{0.002}\text{B}_{0.002}\text{O}_2$	10.7	1800	27	0.83	0.60
实施例 10	$\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.092}\text{Ti}_{0.001}\text{B}_{0.007}\text{O}_2$	9.8	2300	22	0.82	0.56

实施例 11	$\text{Li}_{1.23}\text{Ni}_{0.15}\text{Co}_{0.14}\text{Mn}_{0.70}\text{Sr}_{0.001}\text{W}_{0.002}\text{B}_{0.007}\text{O}_2$	8.9	2200	18	0.80	0.55
实施例 12	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.096}\text{Ga}_{0.002}\text{P}_{0.002}\text{O}_2$	9.8	1300	25	0.86	0.65
实施例 13	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.096}\text{Ba}_{0.001}\text{Zr}_{0.002}\text{B}_{0.002}\text{Si}_{0.004}\text{O}_2$	10.2	1750	23	0.91	0.70
实施例 14	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.09}\text{Mg}_{0.001}\text{Y}_{0.001}\text{B}_{0.008}\text{O}_2$	9.7	2100	22	0.85	0.62
实施例 15	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.086}\text{Ba}_{0.001}\text{La}_{0.001}\text{B}_{0.012}\text{O}_2$	9.9	1900	24	0.81	0.56
对比例 1	$\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.295}\text{Al}_{0.003}\text{Y}_{0.002}\text{O}_2$	3.8	900	37	0.48	0.45
对比例 2	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.091}\text{Ba}_{0.001}\text{Zr}_{0.002}\text{B}_{0.006}\text{O}_2$	8.0	1870	42	0.42	0.39
对比例 3	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.03}\text{Ba}_{0.005}\text{Zr}_{0.005}\text{B}_{0.06}\text{O}_2$	11.2	6500	40	0.46	0.41
对比例 4	$\text{Li}_{1.08}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.091}\text{Ba}_{0.001}\text{Zr}_{0.002}\text{B}_{0.006}\text{O}_2$	5.0	11800	60	0.35	0.31

表 3

实施例	克容量		80 周循环保持率%	80 周 DCR 增幅%
	测试电压 V	克容量 mAh/g		
实施例 1	4.45	191	96.2	24
实施例 2	4.45	188	95.9	27
实施例 3	4.45	189	95.5	26
实施例 4	4.45	186	95.0	59
实施例 5	4.45	187	94.7	34
实施例 6	4.40	203	89.1*	43*
实施例 7	4.40	221	83.3*	52*
实施例 8	4.40	218	82.6*	57*
实施例 9	4.40	220	81.9*	62*
实施例 10	4.40	214	79.5*	89*
实施例 11	4.60	282	82.1	92
实施例 12	4.40	217	84.1*	39*
实施例 13	4.40	218	83.7*	47*
实施例 14	4.40	213	81.7*	85*
实施例 15	4.40	212	79.1*	97*
对比例 1	4.40	178	85.4	198
	4.45	184		
对比例 2	4.35	205	68.0*	233*
	4.40	210		
对比例 3	4.40	176	57.2*	563*
对比例 4	4.40	184	46.1*	1350*

*表示循环保持率和 DCR 增幅是在 3-4.45V 的电压区间内进行测试得到的, 其余在 3-4.5V 的电压区间内进行测试得到的。

通过表 1-表 3 及附图 2、附图 3 的结果可以看出, 采用本发明引入 B、P、Si 元素的实施例 1-实施例 10 制得多元正极材料具有峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 的特定结构, 较未引入 B、P、Si 或引入 B 元素后未进行煅烧的对比例 1、对比例 2 中峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} < 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} < 0.5$ 的多元正极材料, 能够在更高电压窗口下使用, 其中, 实施例 1、实施例 4、实施例 5 在 3.0-4.5V 电压窗口下的循环保持率不仅较对比例 1 在 3.0-4.5V 下的循环保持率、DCR 增幅明显更优, 而且还明显优于对比例 1 在 3.0-4.45V 电压窗口下的循环保持率及 DCR 增幅。

具体地, 与对比例 1 相比, 采用本发明引入 B 元素、峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$ 、峰面积之比

$A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 的实施例 1、实施例 2、实施例 3、实施例 4、实施例 5 具有明显更高的过筛除磁产能，并且制得的多元正极材料具有更小的安息角，更高的 LiOH 含量，将该多元正极材料用于制备电池时，电池具有更高的克容量，更优的循环保持率，更低的 DCR 增幅等。

具体地，与对比例 2 相比，本发明中正极材料 S3 步骤包括煅烧过程的引入 B 元素和/或 P 元素和/或 Si 元素、峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 的实施例 7、实施例 8、实施例 9、实施例 10、实施例 12、实施例 13 具有明显更高的过筛除磁产能，并且制得的多元正极材料具有更小的安息角，该多元正极材料用于制备电池时，电池具有更高的克容量，更优的循环保持率，更低的 DCR 增幅等。

具体地，与对比例 3 相比，采用本发明限定取值范围内取值的参数 $0 < a \leq 0.03$ 、参数 $0 < b \leq 0.04$ 、参数 $0 < b/a \leq 5$ 、峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 的实施例 7、实施例 8、实施例 9、实施例 10、实施例 12、实施例 13 具有明显更高的过筛除磁产能，并且制得的多元正极材料具有更小的安息角，该多元正极材料用于制备电池时，电池具有更高的克容量，更优的循环保持率，更低的 DCR 增幅等。

具体地，与对比例 4 相比，采用本发明限定焙烧温度范围内、峰强度之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$ 、峰面积之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 的实施例 7、实施例 8、实施例 9、实施例 10、实施例 12、实施例 13 具有明显更高的过筛除磁产能，并且制得的多元正极材料具有更小的安息角，该多元正极材料用于制备电池时，电池具有显著更高的克容量，显著更优的循环保持率，显著更低的 DCR 增幅等。

进一步地，采用本发明包含低温热处理工序的实施例 1、实施例 2、实施例 3 较不包含低温热处理工序的实施例 4、实施例 5、对比例 1 具有焙烧产率明显提高的效果。

进一步地，采用本发明包含低温热处理工序的实施例 7 较不包含低温热处理工序的实施例 8、实施例 9、实施例 10、实施例 12、实施例 13、对比例 2、对比例 3、对比例 4 具有焙烧产率明显提高的效果。

进一步地，与实施例 9-10 相比，采用本发明包含优选的第一添加剂的实施例 8 的多元正极材料制得的电池具有更高的循环保持率。

进一步地，与实施例 8 相比，采用本发明包含优选的第二添加剂的实施例 7 的多元正极材料制得的电池具有更高的循环保持率。

进一步地，与使用非优选第二添加剂的实施例 4 和不含有第二添加剂的实施例 5 相比，采用本发明包含优选的第二、第三添加剂的实施例 1、实施例 2、实施例 3 的多元正极材料制得的电池具有更高的克容量及循环保持率。

进一步地，与使用非优选第三添加剂的实施例 9 相比，采用本发明包含优选的第三添加剂的实施例 7 的多元正极材料制得的电池具有更高的循环保持率。

进一步地，与使用 b/a 取值较大的实施例 10、实施例 15 相比，采用本发明 b/a 取值较小的实施例 7、实施例 8、实施例 9 的多元正极材料制得的电池具有更高的循环保持率和更低的 DCR 增幅。

此外，以上详细描述了本发明的优选实施方式，但是，本发明并不限于此。在本发明的技术构思范围内，可以对本发明的技术方案进行多种简单变型，包括各个技术特征以任何其它的合适方式进行组合，这些简单变型和组合同样应当视为本发明所公开的内容，均属于本发明的保护范围。

权利要求书

1、一种多元正极材料，其特征在于，所述多元正极材料通过 XRD 获得的（006）晶面的峰强度 $I_{(006)}$ 与（012）晶面的峰强度 $I_{(012)}$ 之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$ ；

所述多元正极材料通过 XRD 获得的（006）晶面的峰面积 $A_{(006)}$ 与（012）晶面的峰面积 $A_{(012)}$ 之比 $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$ 。

2、根据权利要求 1 所述的多元正极材料，其中， $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 1$ ；

优选地， $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.8$ 。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的多元正极材料，其中，所述多元正极材料具有通式 I 所示的组成：

$\text{Li}_n\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-a-b}\text{M}_a\text{Q}_b\text{O}_2$ 式 I；

其中， $0.9 \leq n \leq 1.3$ ， $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 1$ ， $0 \leq a \leq 0.04$ ， $0 < b \leq 0.05$ ， $0 < b/a \leq 100$ ；

M 为 W、Mo、V、Ca、Al、Si、Ni、Mn、Hf、Ta、Y、Sr、Ba、Er、Ga、Mg、Ti、Zr、La、Ce、Co 和 Nb 中的至少一种；

Q 为 B、P 和 Si 中的至少一种；

优选地，式 I 中， $1 \leq n \leq 1.2$ ， $0 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 1$ ， $0 < a \leq 0.03$ ， $0 < b \leq 0.04$ ， $0 < b/a \leq 20$ ；

M 为 W、Al、Si、Ta、Y、Sr、Ga、Mg、Ti、Zr、Co 和 Nb 中的至少一种；

Q 为 B；

优选地， $0 < b/a \leq 5$ 。

4、根据权利要求 1-3 中任意一项所述的多元正极材料，其中，所述多元正极材料的中值粒径为 3-20 μm ，优选为 4-17 μm ；

优选地，所述多元正极材料的安息角为 $\leq 35^\circ$ ，优选为 $\leq 30^\circ$ ；

优选地，以所述多元正极材料的总重量为基准，LiOH 的含量为 1000-3000ppm，优选为 1200-2500ppm。

5、一种多元正极材料的制备方法，其特征在于，所述方法包括以下步骤：

（1）将镍盐、钴盐、锰盐按照 $n(\text{Ni}):n(\text{Co}):n(\text{Mn})=x:y:(1-x-y-a-b)$ 的摩尔比配制混合盐溶液；将沉淀剂、络合剂、分散剂和可选地第一添加剂，分别配制为沉淀剂溶液、络合剂溶液、分散剂溶液和可选地第一添加剂混合物；

（2）将所述混合盐溶液、沉淀剂溶液、络合剂溶液、分散剂溶液和可选地第一添加剂混合物同时、分别通入反应釜，进行反应、陈化，得到固液混合物；

（3）将所述固液混合物进行压滤，得到滤饼，将滤饼进行洗涤、烘干得到多元正极材料前驱体；

（4）将所述多元正极材料前驱体、锂源和可选地第二添加剂进行混合，得到混合物 I；

（5）将所述混合物 I 进行焙烧、冷却、破碎、筛分，得到多元正极材料过程品；

（6）将所述多元正极材料过程品与可选地第三添加剂进行混合，得到混合物 II；

（7）将混合物 II 进行煅烧、冷却、筛分、除磁，得到所述多元正极材料；

其中，至少包括所述第一添加剂、所述第二添加剂和所述第三添加剂中的一种；所述第一添加剂、所述第二添加剂和所述第三添加剂中的至少一种为能够提供 Q 的化合物。

6、根据权利要求 5 所述的制备方法，其中，所述多元正极材料通过 XRD 获得的（006）晶面的峰强度 $I_{(006)}$ 与（012）晶面的峰强度 $I_{(012)}$ 之比 $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 0.8$ ，优选地， $I_{(006)}/I_{(012)} \geq 1$ ；

所述正极材料通过 XRD 获得的（006）晶面的峰面积 $A_{(006)}$ 与（012）晶面的峰面积 $A_{(012)}$ 之比

$A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.5$, 优选地, $A_{(006)}/A_{(012)} \geq 0.8$;

优选地, 所述多元正极材料具有通式 I 所示的组成:

$\text{Li}_n\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y-a-b}\text{M}_a\text{Q}_b\text{O}_2$ 式 I;

其中, $0.9 \leq n \leq 1.3$, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 \leq a \leq 0.04$, $0 < b \leq 0.05$, $0 < b/a \leq 100$;

M 为 W、Mo、V、Ca、Al、Si、Ni、Mn、Hf、Ta、Y、Sr、Ba、Er、Ga、Mg、Ti、Zr、La、Ce、Co 和 Nb 中的至少一种;

Q 为 B、P 和 Si 中的至少一种;

优选地, $1 \leq n \leq 1.2$, $0 \leq x < 1$, $0 \leq y < 1$, $0 < a \leq 0.03$, $0 < b \leq 0.04$, $0 < b/a \leq 20$;

M 为 W、Al、Si、Ta、Y、Sr、Ga、Mg、Ti、Zr、Co 和 Nb 中的至少一种;

Q 为 B;

优选地, $0 < b/a \leq 5$ 。

7、根据权利要求 5 或 6 所述的制备方法, 其中, 所述第一添加剂、所述第二添加剂和所述第三添加剂各自独立地选自能够提供 M 和/或 Q 的化合物中的一种或多种;

优选地, 所述第一添加剂选自能够提供 M 和/或 Q 的可溶性化合物中的一种或多种;

优选地, 所述第二添加剂和所述第三添加剂各自独立地选自能够提供 M 和 Q 的化合物中的一种或多种;

优选地, 所述反应的条件包括: 反应的温度为 40-80℃; 反应的 pH 值为 10-13;

优选地, 所述陈化的时间为 2-8h;

优选地, 所述多元正极材料前驱体、所述锂源和所述第二添加剂的用量使得 $0.9 \leq n(\text{Li})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 1.3$;

$0 \leq n(\text{M})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.04$;

$0 \leq n(\text{Q})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.05$;

优选地, 所述焙烧的条件包括: 焙烧温度为 600-1100℃, 优选为 700-1000℃, 焙烧时间为 4-18h, 优选为 6-15h;

优选地, 所述焙烧过程在 600℃ 以下的升温过程采用的是氧气含量 < 20vol% 的贫氧或无氧气氛, 600℃ 及以上采用氧气含量 ≥ 20vol% 的空气和/或氧气气氛;

优选地, 所述多元正极材料过程品与所述第三添加剂的用量使得 $0 \leq n(\text{M})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.04$;

$0 \leq n(\text{Q})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{M})+n(\text{Q})] \leq 0.05$;

优选地, 所述煅烧的条件包括: 煅烧温度为 300-1000℃, 优选为 400-900℃, 煅烧时间为 4-12h, 优选为 6-10h。

8、根据权利要求 5-7 中任意一项所述的制备方法, 其中, 所述制备方法还包括: 对滤饼洗涤、烘干后的产物进行低温热处理, 得到所述多元正极材料前驱体;

优选地, 所述低温热处理的条件包括: 在空气和/或氧气的存在下, 在 300-700℃ 的温度下处理 3-12h。

9、由权利要求 5-8 中任意一项所述的制备方法制得的多元正极材料。

10、一种权利要求 1-4 和权利要求 9 中任意一项所述的多元正极材料在锂离子电池中的应用。

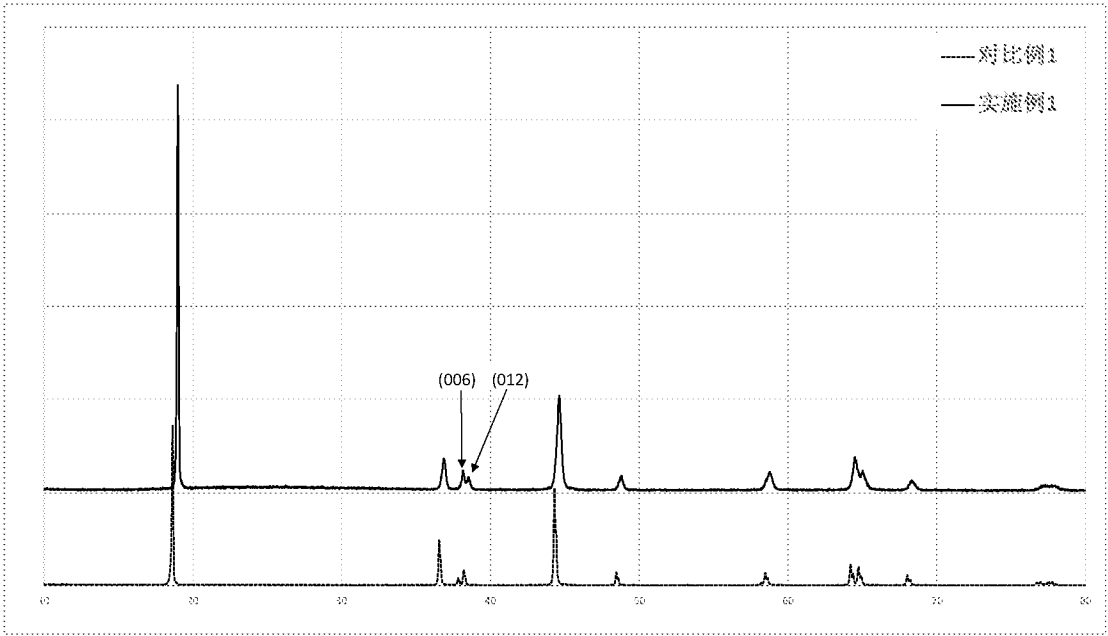


图 1

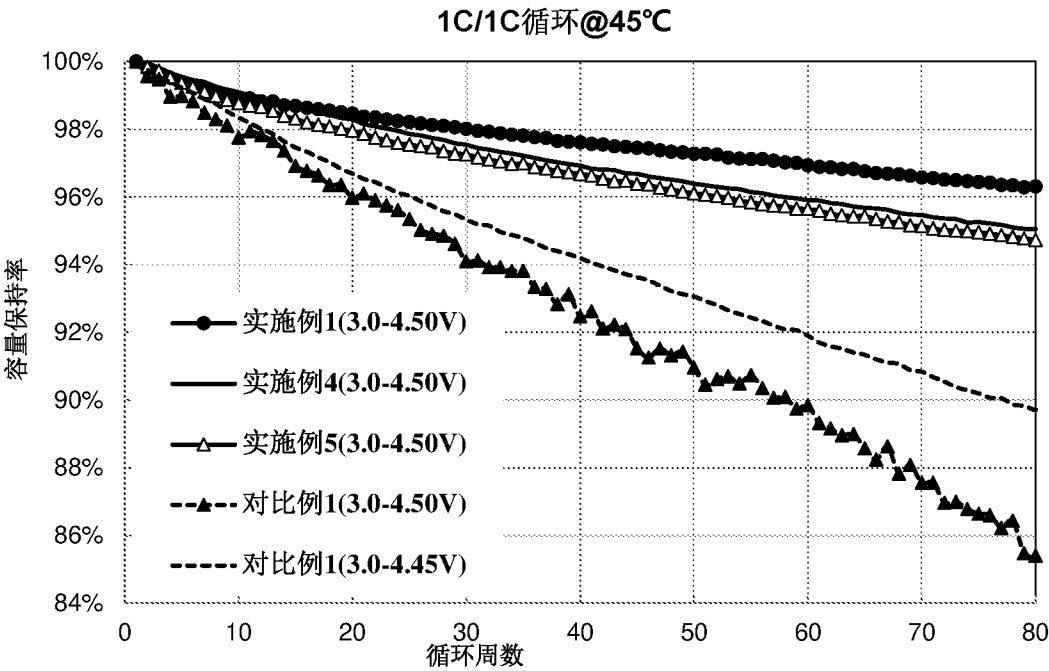


图 2

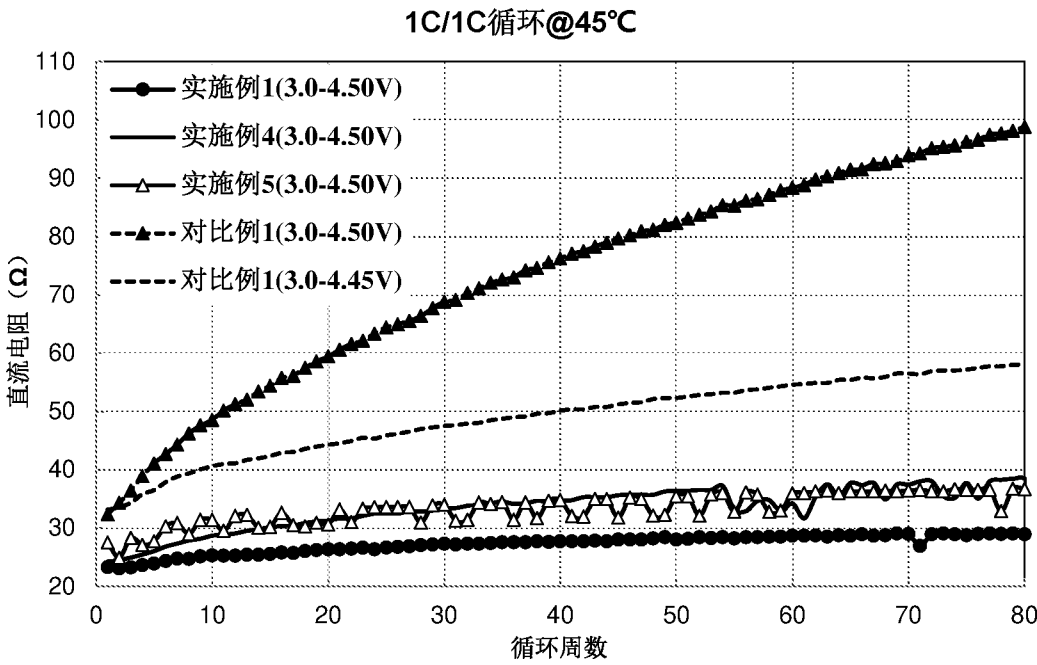


图 3

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/092619

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/62(2006.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

WPI, EPODOC, CNPAT, CNKI: 正极, 阴极, 电极, 氧, 峰, 强度, 面积, 比值, 比率, cathode, positive, electrode, oxygen, peak, intensity, area, ratio

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 110993936 A (DANGSHENG TECHNOLOGY (CHANGZHOU) NEW MATERIAL CO., LTD.) 10 April 2020 (2020-04-10) description, paragraphs 9-168, and embodiment 1	5, 7-10
X	CN 106784686 A (YANTAI ZHUONENG BATTERY MATERIAL CO., LTD.) 31 May 2017 (2017-05-31) description, paragraphs 8-55	5, 7-10
X	CN 112151789 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 29 December 2020 (2020-12-29) description, paragraphs [0005]-[0036]	5, 7-10
A	CN 1356737 A (JAPAN STORAGE BATTERY CO., LTD.) 03 July 2002 (2002-07-03) entire document	1-10
A	CN 105226266 A (AGC INC.) 06 January 2016 (2016-01-06) entire document	1-10
A	CN 107275620 A (GUANGZHOU CHAOLI NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 20 October 2017 (2017-10-20) entire document	1-10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“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

28 June 2022

Date of mailing of the international search report

27 July 2022

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/CN2022/092619**C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 111162271 A (BEIJING DAISI MATERIAL SCIENCE AND TECHNOLOGY CO., LTD.; DANGSHENG SCIENCE AND TECHNOLOGY (CHANGZHOU) NEW MATERIALS CO., LTD.) 15 May 2020 (2020-05-15) entire document	1-10
A	US 2007026314 A1 (SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) 01 February 2007 (2007-02-01) entire document	1-10
A	US 2016276664 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 22 September 2016 (2016-09-22) entire document	1-10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/092619

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	110993936	A	10 April 2020	None			
CN	106784686	A	31 May 2017	None			
CN	112151789	A	29 December 2020	None			
CN	1356737	A	03 July 2002	US	2002086210	A1	04 July 2002
				JP	2002151076	A	24 May 2002
				EP	1207575	A2	22 May 2002
CN	105226266	A	06 January 2016	JP	2016026981	A	18 February 2016
				US	2015380737	A1	31 December 2015
CN	107275620	A	20 October 2017	None			
CN	111162271	A	15 May 2020	None			
US	2007026314	A1	01 February 2007	KR	20060132924	A	22 December 2006
				WO	2005096416	A1	13 October 2005
				JP	WO2005096416	A1	21 February 2008
US	2016276664	A1	22 September 2016	WO	2015151606	A1	08 October 2015
				JP	WO2015151606	A1	13 April 2017
				KR	20160050063	A	10 May 2016

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/092619

A. 主题的分类

H01M 4/62 (2006.01) i

按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用))

WPI, EPDOC, CNPAT, CNKI: 正极, 阴极, 电极, 氧, 峰, 强度, 面积, 比值, 比率, cathode, positive, electrode, oxygen, peak, intensity, area, ratio

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 110993936 A (当升科技常州新材料有限公司) 2020年4月10日 (2020 - 04 - 10) 说明书第9-168段、实施例1	5、7-10
X	CN 106784686 A (烟台卓能电池材料股份有限公司) 2017年5月31日 (2017 - 05 - 31) 说明书第8-55段	5、7-10
X	CN 112151789 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2020年12月29日 (2020 - 12 - 29) 说明书第5-36段	5、7-10
A	CN 1356737 A (日本电池株式会社) 2002年7月3日 (2002 - 07 - 03) 全文	1-10
A	CN 105226266 A (旭硝子株式会社) 2016年1月6日 (2016 - 01 - 06) 全文	1-10
A	CN 107275620 A (广州朝锂新能源科技有限公司) 2017年10月20日 (2017 - 10 - 20) 全文	1-10
A	CN 111162271 A (北京当升材料科技股份有限公司 当升科技常州新材料有限公司) 2020年5月15日 (2020 - 05 - 15) 全文	1-10

☒ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2022年6月28日

国际检索报告邮寄日期

2022年7月27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局 (ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

受权官员

刘永欣

电话号码 86-(10)-53961278

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	US 2007026314 A1 (SEIMI CHEMICAL CO., LTD.) 2007年2月1日 (2007 - 02 - 01) 全文	1-10
A	US 2016276664 A1 (HITACHI METALS, LTD.) 2016年9月22日 (2016 - 09 - 22) 全文	1-10

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/092619

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	110993936	A	2020年4月10日	无			
CN	106784686	A	2017年5月31日	无			
CN	112151789	A	2020年12月29日	无			
CN	1356737	A	2002年7月3日	US	2002086210	A1	2002年7月4日
				JP	2002151076	A	2002年5月24日
				EP	1207575	A2	2002年5月22日
CN	105226266	A	2016年1月6日	JP	2016026981	A	2016年2月18日
				US	2015380737	A1	2015年12月31日
CN	107275620	A	2017年10月20日	无			
CN	111162271	A	2020年5月15日	无			
US	2007026314	A1	2007年2月1日	KR	20060132924	A	2006年12月22日
				WO	2005096416	A1	2005年10月13日
				JP	W02005096416	A1	2008年2月21日
US	2016276664	A1	2016年9月22日	WO	2015151606	A1	2015年10月8日
				JP	W02015151606	A1	2017年4月13日
				KR	20160050063	A	2016年5月10日