(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 3 月 23 日 (23.03.2023)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2023/039717 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01) *H01M 4/525* (2010.01)
H01M 4/62 (2006.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2021/118225

(22) 国际申请日: 2021 年 9 月 14 日 (14.09.2021)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(71) 申请人: 宁德时代新能源科技股份有限公司 (**CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LIMITED**) [CN/CN]; 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(72) 发明人: 吴奇 (**WU, Qi**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 陈强 (**CHEN, Qiang**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 范敬鹏 (**FAN, Jingpeng**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 黄涛 (**HUANG, Tao**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。 黄起森 (**HUANG, Qisen**); 中国福建省宁德市蕉城区漳湾镇新港路2号, Fujian 352100 (CN)。

(74) 代理人: 北京北翔知识产权代理有限公司 (**PEKSUNG INTELLECTUAL PROPERTY LTD.**); 中国北京市海淀区学院路30号科大天工大厦B座16层01室, Beijing 100083 (CN)。

(81) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL,

(54) **Title:** HIGH-NICKEL POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL, PREPARATION METHOD THEREOF, LITHIUM ION BATTERY COMPRISING SAME, BATTERY MODULE, BATTERY PACK AND ELECTRICAL DEVICE

(54) 发明名称: 高镍正极活性材料、其制备方法、包括其的锂离子电池、电池模块、电池包和用电装置

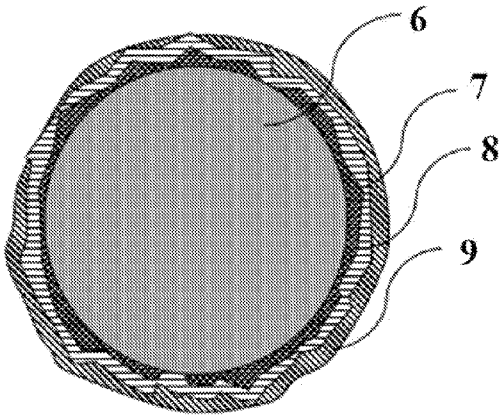


图 1

(57) **Abstract:** The present application provides a high-nickel ternary positive electrode active material, comprising a $Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$ core, a fast ion conductor $Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$ in a first shell layer, an oxide of an element R in a second shell layer, and a transition layer $Li_pR_qO_w$ formed between the first shell layer and the second shell layer. The high-nickel ternary positive electrode active material of the present application has a significantly reduced amount of surface impure lithium. Furthermore, the surface impure lithium is creatively transformed into an effective component in the fast ion conductor $Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$ and the $Li_pR_qO_w$ that accelerate the intercalation/extraction of lithium ions in the core material, and electrolyte decomposition and gas production caused by surface impure lithium are significantly improved, such that the high-nickel ternary lithium ion battery not only has high energy density but also has excellent cycle performance and safety performance.

WO 2023/039717 A1

[见续页]

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))。

(57) 摘要：本申请提供一种高镍三元正极活性材料，其包括核$Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$，以及第一壳层的快离子导体$Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$、第二壳层的R元素的氧化物和形成于第一壳层和第二壳层之间的过渡层$Li_pR_qO_w$。本申请的高镍三元正极活性材料具有显著减少的表面杂锂量，并创造性地将表面杂锂转变成加速核材中锂离子嵌入/脱出的快离子导体$Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$、$Li_pR_qO_w$中的有效组分，显著改善因表面杂锂导致的电解液分解产气，使高镍三元锂离子电池在具有高能量密度的同时，还兼具良好的循环性能和安全性能。

高镍正极活性材料、其制备方法、包括其的锂离子电池、电池模块、电池包和用电装置

技术领域

本申请涉及电化学领域，尤其涉及一种高镍正极活性材料、其制备方法、包含其的正极极片、锂离子电池、电池模块、电池包和用电装置。

背景技术

随着新能源领域的快速发展，锂离子电池凭借其优良的电化学性能、无记忆效应、环境污染小等优势广泛应用于各类大型动力装置、储能系统以及各类消费类产品中，尤其广泛应用于纯电动汽车、混合电动汽车等新能源汽车领域。

相比于磷酸铁锂材料，镍钴锰三元正极活性材料凭借其高克容量得到广泛应用，但是现有技术中，三元锂离子电池能量密度与其循环性能、安全性能一直无法得到综合提升。特别地，三元正极活性材料中镍原子含量越高，包含其的锂离子电池能量密度与循环性能、安全性能的综合提升难度更大，这极大限制了三元锂离子电池更大范围的应用。

因此，设计出一款兼具高能量密度、良好的循环性能以及良好的安全性能的锂离子电池是非常困难的。

发明内容

本申请是鉴于上述课题而进行的，目的在于提供一种高镍三元正极活性材料，使三元锂离子电池兼具高能量密度、良好的循环性能以及良好的安全性能。

本申请第一方面提供一种核壳结构的高镍正极活性材料，其中，所述核包括 $Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$，其中 $0.6\leq x<1$，$0<y<0.3$，

$0<z<0.3$，$0<a<0.2$，$0<b<0.2$，$x+y+z+b=1$，M 为 Mg、Ca、Sb、Ce、Ti、Zr、Sr、Al、Zn、Mo 及 B 中的一种以上；

所述壳包括包覆所述核的第一壳层，以及包覆所述第一壳层的第二壳层；其中，

所述第一壳层为由锂、铝、硅、氧四种元素组成的快离子导体；

所述第二壳层包括 R 元素的氧化物，所述 R 选自 Al、B、Ti、P、Co、La 中的一种以上。

在任意实施方式中，所述壳还包括形成于第一壳层和第二壳层之间的过渡层，所述过渡层包括所述第一壳层组分和所述第二壳层组分形成的一种或多种快离子导体 $Li_pR_qO_w$，其中 $1\leq p\leq 4$，$1\leq q\leq 5$，$1\leq w\leq 12$，并且 p、q 和 w 均为整数。

在任意实施方式中，所述第一壳层的快离子导体为 $Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$，其中，$0<X<2.4$，$0<Y<1.8$，$0.8\leq\alpha\leq 1.2$，铝元素的化学计量系数 X 与硅元素的化学计量系数 Y 之比为 0.8~1.2。

在任意实施方式中，本申请所述过渡层中的快离子导体 $Li_pR_qO_w$ 选自 $LiAlO_2$、Li_3BO_3、$Li_4Ti_5O_{12}$、Li_3PO_4、$LiCoO_2$ 或 LiLaO 中的一种以上。

在任意实施方式中，本申请中的高镍正极活性材料的镍含量为 80%以上，即 $0.8\leq x<1$，基于镍钴锰总原子数计。

在任意实施方式中，本申请的高镍正极活性材料的核中，M 可以为 Sb、Ti、Zr、Sr、Al、B 中的一种以上。

在任意实施方式中，本申请的高镍正极活性材料中，R 可以为 Al、La、B、Co、Ti 中的一种以上。

在任意实施方式中，本申请高镍正极活性材料，所述核中的锂元素与壳层中的锂元素的质量之比为 40~1300：1。

在任意实施方式中，当 M 选自 Al、B 或 Ti 中的一种或多种时，R 与 M 不同，并且基于所述高镍正极活性材料总质量计，所述 M 元素在所述高镍正极活性材料中的质量含量为 1000~5000ppm，可选为 3000~5000ppm。

在任意实施方式中，当 M 选自 Al、B 或 Ti 中的一种或多种时，

R 与 M 不同，并且基于所述高镍正极活性材料总质量计，所述 R 元素质量含量为 100~20000ppm。

在任意实施方式中，在所述高镍正极活性材料中，所述 Si 元素的质量与所述 R 元素的质量之比为 0.1~7.0：1，可选为 0.1~4.4：1。

在任意实施方式中，基于所述高镍正极活性材料的总质量计，所述第一壳层中硅元素与铝元素的总质量含量为 435~13150ppm。

在任意实施方式中，本申请高镍正极活性材料的体积平均粒径 Dv50 为 1.5~20μm，所述壳层的总厚度为 0.001~1μm。

本申请第二方面提供一种高镍正极活性材料的制备方法，其包括如下步骤：

S1：提供包覆有硅铝氢氧化物的高镍三元前驱体，得到第一中间体；

S2：将所述第一中间体与 M 前驱体、锂前驱体混合，烧结后得到第二中间体；

S3：将所述第二中间体与 R 前驱体混合，烧结后得到所述高镍正极活性材料；

其中，所述高镍正极活性材料为核壳结构，

所述核包括 $Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$，其中 $0.6\leq x<1$，$0<y<0.3$，$0<z<0.3$，$0<a<0.2$，$0<b<0.2$，$x+y+z+b=1$，M 为 Mg、Ca、Sb、Ce、Ti、Zr、Sr、Al、Zn、Mo 及 B 中的一种以上；

所述壳包括包覆所述核的第一壳层，以及包覆所述第一壳层的第二壳层；其中，

所述第一壳层为由锂、铝、硅、氧四种元素组成的快离子导体；

所述第二壳层包括元素 R 的氧化物，所述 R 选自 Al、B、Ti、P、Co、La 中的一种以上。

本申请的制备方法，原料来源广泛、成本低，工艺简洁，更有利于实现大规模工业化。

在任意实施方式中，在步骤 S1 中，所述包覆有硅铝氢氧化物的高镍三元前驱体的制备过程为：

（a）将铝前驱体、硅前驱体完全溶于碱性溶液，而后加入高镍

三元前驱体，得到固液混合物；

（b）降低所述固液混合物的pH，引发铝前驱体和硅前驱体发生水解-原位沉淀反应，得到包覆有硅铝氢氧化物的高镍三元前驱体。

在任意实施方式中，在所述步骤（a）中，将所述铝前驱体和所述硅前驱体按照铝：硅=0.8~1.2：1的摩尔比加入到所述碱性溶液中。

在任意实施方式中，在所述步骤（a）中，基于所述固液混合物的总质量计，所述高镍三元前驱体的质量占比为16%~50%。

在任意实施方式中，在所述步骤（a）中，所述碱性溶液的pH为11~13；

在所述步骤（b）中，按照1~20mL/min的流速向所述固液混合物中通入弱酸性气体，使所述固液混合物的pH降低为8~10。

在任意实施方式中，在所述步骤（b）中，所述水解-原位沉淀反应的反应温度为20~40℃，反应时间为0.1~2h，搅拌线速度为1~6m/s。

在任意实施方式中，在步骤S2中，设所述第一中间体中镍原子、钴原子、锰原子的总摩尔量为Me2，则：

所述锂前驱体按照锂原子为0.9~1.1Me2的加入量、所述M前驱体按照M原子为（8×10^{-4}~180×10^{-4}）Me2的加入量与所述第一中间体混合。

在任意实施方式中，在步骤S2中，烧结温度为700~950℃，烧结时间为10~20h，烧结气氛为空气或氧气。

在任意实施方式中，在步骤S3中，设所述第二中间体中镍原子、钴原子、锰原子的总摩尔量为Me3，则：

所述R前驱体按照R原子为（16×10^{-4}~330×10^{-4}）Me3的加入量与所述第二中间体混合。

在任意实施方式中，在步骤S3中，烧结温度为200~700℃，烧结时间为5~15h，烧结气氛为空气或氧气。

本申请第三方面提供一种正极极片，包括本申请第一方面所述的高镍正极活性材料或本申请第二方面制备方法制备的高镍正极活性材料。

本申请第四方面提供一种锂离子电池，包括本申请第一方面所述

的高镍正极活性材料或本申请第二方面制备方法制备的高镍正极活性材料或本申请第三方面的正极极片。

本申请第五方面提供一种电池模块，包括本申请第四方面的锂离子电池。电池模块的制备可以采用现有技术已知的用于制备电池模块的方法。

本申请第六方面提供一种电池包，包括本申请第四方面的锂离子电池或本申请第五方面的电池模块中的一种以上。电池包的制备可以采用现有技术已知的用于制备电池包的方法。

本申请第七方面提供一种用电装置，包括本申请第四方面的锂离子电池、本申请第五方面的电池模块、或本申请第六方面的电池包中的一种以上，所述锂离子电池或所述电池模组或所述电池包用作所述用电装置的电源或所述用电装置的能量存储单元。用电装置的制备可以采用现有技术已知的用于制备用电装置的方法。

[有益效果]

本申请通过对高镍三元正极活性材料分别包覆第一壳层的快离子导体、特别是 $Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$，过渡层的快离子导体 $Li_p R_q O_w$ 和第二壳层的 R 元素的氧化物，得到了本申请的高镍三元正极活性材料。本申请的高镍三元正极活性材料具有显著减少的表面杂锂量，并创造性地将表面杂锂转变成加速核中锂离子嵌入/脱出的快离子导体 $Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$、$Li_p R_q O_w$ 中的有效组分，显著改善因表面杂锂导致的电解液分解产气，使高镍三元锂离子电池在具有高能量密度的同时，还兼具良好的循环性能和安全性能。

本申请的电池模块、电池包和用电装置包括本申请提供的锂离子电池，因而至少具有与所述锂离子电池相同的优势。

附图说明

图 1 是本申请一实施方式的高镍正极活性材料的结构示意图。

图 2 是本申请一实施方式的体积平均粒径分布图。

图 3 是本申请一实施方式的锂离子电池的示意图。

图 4 是图 3 所示的本申请一实施方式的锂离子电池的分解图。

图 5 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

图 6 是本申请一实施方式的电池包的示意图。

图 7 是图 6 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

图 8 是本申请一实施方式的用电装置的示意图。

附图标记说明：

1 电池包

2 上箱体

3 下箱体

4 电池模块

5 锂离子电池

51 壳体

52 电极组件

53 顶盖组件

6 核

7 第一壳层

8 过渡层

9 第二壳层

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明本申请具体公开的高镍正极活性材料、其制备方法、包括其的锂离子电池、电池模块、电池包和用电装置的实施方式。但是会有省略不必要的详细说明的情况。例如，有省略对已众所周知的事项的详细说明、实际相同结构的重复说明的情况。这是为了避免以下的说明不必要地变得冗长，便于本领域技术人员的理解。此外，附图及以下说明是为了本领域技术人员充分理解本申请而提供的，并不旨在限定权利要求书所记载的主题。

本申请所公开的“范围”以下限和上限的形式来限定，给定范围是通过选定一个下限和一个上限进行限定的，选定的下限和上限限定了特定范围的边界。这种方式进行限定的范围可以是包括端值或不包括端值的，并且可以进行任意地组合，即任何下限可以与任何上限组

合形成一个范围。例如，如果针对特定参数列出了 60-120 和 80-110 的范围，则理解为 60-110 和 80-120 的范围也是预料到的。此外，如果列出的最小范围值 1 和 2，和如果列出了最大范围值 3，4 和 5，则下面的范围可全部预料到：1-3、1-4、1-5、2-3、2-4 和 2-5。在本申请中，除非有其他说明，数值范围“a-b”表示 a 到 b 之间的任意实数组合的缩略表示，其中 a 和 b 都是实数。例如数值范围“0-5”表示本文中已经全部列出了“0-5”之间的全部实数，“0-5”只是这些数值组合的缩略表示。另外，当表述某个参数为≥2 的整数，则相当于公开了该参数为例如整数 2、3、4、5、6、7、8、9、10、11、12 等。

如果没有特别的说明，本申请的所有实施方式以及可选实施方式可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有技术特征以及可选技术特征可以相互组合形成新的技术方案。

如果没有特别的说明，本申请的所有步骤可以顺序进行，也可以随机进行，优选是顺序进行的。例如，所述方法包括步骤(a)和(b)，表示所述方法可包括顺序进行的步骤(a)和(b)，也可以包括顺序进行的步骤(b)和(a)。例如，所述方法还可包括步骤(c)，表示步骤(c)可以任意顺序加入到所述方法，例如，所述方法可以包括步骤(a)、(b)和(c)，也可包括步骤(a)、(c)和(b)，也可以包括步骤(c)、(a)和(b)等。

如果没有特别的说明，本申请所提到的“包括”和“包含”表示开放式，也可以是封闭式。例如，所述“包括”和“包含”可以表示还可以包括或包含没有列出的其他组分，也可以仅包括或包含列出的组分。

本申请中使用的术语“以上”、“以下”包含本数，例如“一种以上”是指一种或多种，“A 和 B 中的一种以上”是指“A”、“B”或“A 和 B”。

如果没有特别的说明，在本申请中，术语“或”是包括性的。举例来说，短语“A 或 B”表示“A，B，或 A 和 B 两者”。更具体地，以下任一条件均满足条件“A 或 B”：A 为真（或存在）并且 B 为假（或不存在）；A 为假（或不存在）而 B 为真（或存在）；或 A 和 B

都为真（或存在）。

需要说明的是，术语“壳层”是指包覆在高镍正极活性材料的“核”上的部分，所述部分可以但并不一定完全包覆所述“核”，使用“壳”或者“壳层”或者“第一壳层”或者“过渡层”或者“第二壳层”只是为了便于描述，并不意图限制本申请。类似地，“第二壳层包覆第一壳层”是指第二壳层完全包覆或部分包覆第一壳层。

术语“高镍含量”是指对应的正极活性材料中镍原子数占镍钴锰总原子数的60%以上。类似地，本文中使用的术语“镍含量”是指正极活性材料中镍原子数占镍钴锰总原子数的百分比。本申请中使用的术语“高镍三元前驱体”是指氢氧化物形式的镍钴锰三元材料，其中基于镍钴锰的总原子数计，镍的原子数占比在60%以上。

术语“快离子导体（fast ionic conductor）”又称超离子导体，有时也称作固体电解质。它区别于一般离子导体的最基本特征是在一定的温度范围内具有能与液体电解质相比拟的离子电导率（0.01Ω·cm）和低的离子电导激活能（≤0.40eV）。例如，作为示例，在本发明第一壳层和第二壳层中可能存在的快离子导体包括 $LiAl_{0.971}Si_{1.022}O_4$、$Li_3BO_3$ 等。

本文中使用的术语某种元素的“前驱体”可以指原材料，也可以指在获得目标产物前，对初始材料进行一定的处理而获得的包含所述元素，并且可在本申请制备方法的条件下发生进一步反应而获得目标产物的化合物。例如，“前驱体”可以是相应元素的氧化物、氢氧化物或可溶于水中的盐。作为示例，例如，当 M 表示元素铝时，其前驱体可以为偏铝酸盐，也可以为氢氧化铝；又如，锂元素的前驱体可以为氢氧化锂；又如，高镍三元前驱体是指由镍、钴、锰、氧、氢五种元素形成的复合氢氧化物。

本申请发明人实际作业中发现：对于镍钴锰三元正极活性材料，提高其层状结构中锂的含量，能够显著提高材料的充放电克容量，对锂离子电池能量密度提高显著。但是，当镍钴锰三元正极活性材料中镍原子数提高到60%（以镍、钴、锰总原子数计）以上时，对应的锂离子电池出现循环性能严重下降、电池内部产气量急剧增加等系列严

重威胁电池电化学性能和安全性能的现象。

经过发明人大量研究发现，上述高镍三元正极活性材料具有上述不良效应的原因如下：第一，随着锂离子的数次嵌入/脱出，相比于低镍三元正极活性材料，高镍三元正极活性材料，其微观层状结构更容易发生晶格畸变，层状结构更容易坍塌，从而使其失去脱嵌锂离子的能力，最终使得锂离子电池的能量密度和循环性能严重下降。第二，对于高镍三元正极活性材料，其表面杂锂（例如，氧化锂、碳酸锂）量更多，使其与电解液接触的相界面处副反应严重，从而电池内部产气量严重增加，导致电池循环性能和安全性能显著下降。

由此，高镍三元正极活性材料尽管能够通过提高镍含量提高电池能量密度，但是也相应会大幅降低电池的循环性能和安全性能。

本申请发明人面对上述研究课题，从综合提高三元锂离子电池的综合性能出发，通过对高镍三元正极活性材料改性，开发出一种能够综合提高锂离子电池能量密度、循环性能和安全性能的高镍三元正极活性材料。

[高镍三元正极活性材料]

本申请提供一种高镍正极活性材料，其为核壳结构，其中，

所述核包括 $Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$，其中 $0.6\leq x<1$，$0<y<0.3$，$0<z<0.3$，$0<a<0.2$，$0<b<0.2$，$x+y+z+b=1$，M 为 Mg、Ca、Sb、Ce、Ti、Zr、Sr、Al、Zn、Mo 及 B 中的一种以上；

所述壳包括包覆所述核的第一壳层，以及包覆所述第一壳层的第二壳层；其中，

所述第一壳层为由锂、铝、硅、氧四种元素组成的快离子导体；

所述第二壳层包括元素 R 的氧化物，所述 R 选自 Al、B、Ti、P、Co、La 中的一种以上。

在一些实施方式中，可选地，在本申请正极活性材料的核中，z 与 y 的比值为 2：1 至 1：2，可选为 3：2 至 2：3。

在一些实施方式中，可选地，在本申请正极活性材料的核中，y 与 z 的和 y+z 与 x 的比值为 1：10 至 1：7，可选为 1：9 至 1：8。

在一些实施方式中，可选地，所述第一壳层中的快离子导体为

$Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$，其中，0<X<2.4，0<Y<1.8，0.8≤α≤1.2，铝元素的化学计量系数 X 与硅元素的化学计量系数 Y 之比为 0.8~1.2。

本申请的高镍正极活性材料具有二层壳层包覆核的核壳结构，其中核包括 $Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$。连续二层壳层的包覆一方面能够防止核材嵌入/脱出锂离子的主体，即 $Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$，在数次充放电循环后发生的晶体结构坍塌，另一方面也能够隔绝核材与电解液的直接接触，进而减少电解液中腐蚀性物质对正极活性材料表面的腐蚀，减少电解液在正极表面的副反应，防止电池内部产气。除此之外，连续二壳层的包覆还能够防止核材的过渡金属元素在电池循环和存储过程中的溶出现象，防止溶出的过渡金属元素在负极表面沉积。最后但同等重要的是，连续二壳层的包覆能够显著改善高镍正极活性物质材料表面的杂锂量，显著增加高镍正极活性物质材料中活性锂的相对占比。总之，连续二层壳层的包覆通过上述四方面的作用，能够使高镍三元锂离子电池的能量密度、循环性能和安全性能得到综合提高。

进一步地，本申请所述高镍正极活性材料的核包括 $Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$。M 元素掺杂到核材中，能够与核材中的其他元素形成 $Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$，提高核材的结构稳定性，防止在多次充放电循环中核材的结构坍塌，进而提高电池的循环性能。

值得一提的是，本申请的高镍正极活性材料尤其适用于高镍三元锂离子电池，尤其适用于镍含量在 60%以上的范围，尤其适用于镍含量在 80%以上范围。可选地，镍含量可以为 60%、80%、90%。

值得一提的是，当 M 为 Sb、Ti、Zr、Sr、Al、B 中的一种以上时，锂离子电池的充放电容量、循环容量保持率和对产气量的改善更为显著。

进一步地，第一壳层为由锂、铝、硅、氧四种元素组成的快离子导体层，例如，快离子导体为 $Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$。快离子导体 $Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$ 的存在：一方面能够创造性地将核材表面的杂锂成分转变为 $Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$ 中的结构锂，能够有效减少高镍三元正极活性材料的杂锂量，进而改善该材料与电解液之间的界面副反应，提高电池的循环性能；另一方面，$Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$ 能够显著提高锂离子的脱嵌速率，进

而提高电池的充放电容量和循环性能。

值得一提的是，对于快离子导体 $Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$，Al 原子与 Si 原子的摩尔比，即 X 与 Y 的比值为 0.8~1.2。当 X 与 Y 的比值在上述范围内时，有利于在正极材料表面形成良好的快离子导体，进而有助于减少表面杂锂含量，减少材料的界面副反应，同时提升锂离子传输速率，从而改善电池的循环性能和安全性能。值得注意的是，当 Al 或 Si 的含量过多，也即 X 与 Y 的比值偏离上述范围时，正极材料表层可能会形成 Al 或 Si 的低活性的物质，反而会影响锂离子的传输。

值得一提的是，所述 $Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$ 的中的 α 在 0.8~1.2 范围内，可选为 1，也可以为 0.8~1.2 范围内的任何自然数。当 α 数值低于上述范围时，第一壳层中快离子导体的锂离子相对含量相对较少，形成的快离子导体传输锂离子的速率可能较差，影响电池性能。当 α 数值高于上述范围时，过多的锂离子可能会导致正极材料表面上的杂锂数量增多，导致与电解液的界面副反应增多，影响电池的安全性能。

进一步地，第二壳层包括元素 R 的氧化物，所述 R 为 Al、B、Ti、P、Co、La 中的一种以上。第二壳层的设置，能够防止快离子导体 $Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$ 因电解液浸泡导致的成分流失和结构破坏，并且能够隔绝核材与电解液的接触，对提高高镍正极活性材料的稳定性具有重要作用，有利于提高电池能量密度、循环性能以及安全性能。

需要说明的是，当 R 为 Co 元素时，如果制备第二壳层时的烧结温度较低，例如 200℃，则还可能存在 Co 元素的氢氧化物 $Co(OH)_2$，这同样应当涵盖在本发明的范围内。因此，本文中的术语“元素 R 的氧化物”应特别地理解为，除元素 R 的氧化物以外，当 R 为 Co 元素时，还包括 Co 元素的氢氧化物 $Co(OH)_2$。

值得一提的是，当 R 为 Al、La、B、Co、Ti 中的一种以上时，锂离子电池的充放电容量、循环容量保持率和对产气量的改善更为显著。

在一些实施方式中，所述壳还包括形成于第一壳层和第二壳层之间的过渡层，所述过渡层包括所述第一壳层组分和所述第二壳层组分形成的一种或多种快离子导体 $Li_pR_qO_w$，其中 $1\leq p\leq 4$，$1\leq q\leq 5$，$1\leq w\leq 12$，

并且 p、q 和 w 均为整数。

在本申请的高镍正极活性材料的壳层中，过渡层是由第一壳层和第二壳层形成的过渡区域，过渡层中包括的 $Li_pR_qO_w$ 组分能够进一步提高锂离子在高镍正极活性材料中的脱嵌速率。因此，本申请的高镍正极活性材料中，通过两层快离子导体层（即第一壳层和第二壳层）的协同增效作用，极大提高了高镍正极活性材料克容量。

值得一提的是，本申请的高镍正极活性材料中，所述核和所述壳层之间也可以包括类似于第一壳层和第二壳层之间的过渡层的过渡区域，其可以为连续的层状结构，也可以为不连续的层状结构，并且可以具有均匀或不均匀的厚度。

值得一提的是，形成于第一壳层和第二壳层之间的过渡层为连续的层状结构，第一壳层与第二壳层之间因具有 $Li_pR_qO_w$ 组分而使两个壳层之间的连接更紧密，进而防止电池使用过程中第二壳层脱落，同时也更有利于充分提高高镍正极活性材料克容量。

在一些实施方式中，可选地，所述过渡层中的快离子导体 $Li_pR_qO_w$ 选自 $LiAlO_2$、Li_3BO_3、$Li_4Ti_5O_{12}$、Li_3PO_4、$LiCoO_2$ 或 LiLaO 中的一种以上。

在一些实施方式中，可选地，所述 x 为 $0.8\leq x<1$，所述 M 为 Sb、Ti、Zr、Sr、Al、B 中的一种以上，所述 R 为 Al、La、B、Co、Ti 中的一种以上。

在一些实施方式中，可选地，本申请高镍正极活性材料，核层中的锂元素与壳层中的锂元素的质量之比为 40~1300：1。

本申请的高镍正极活性材料，核中锂元素的质量与壳中锂元素的质量之比位于上述范围内：一方面，能够确保核中存在足够多的活性锂，用于贡献高镍正极活性材料的克容量，从而提高电池能量密度和循环性能；另一方面，能够确保第一壳层、过渡层、第二壳层中具有合适量的锂元素作为有效组分，用于形成快离子导体 $Li_aAl_XSi_YO_4$、$Li_pR_qO_w$；除此之外，核中锂元素的质量与壳中锂元素的合适质量比，还能够有效防止高镍正极活性材料表面杂锂物质的产生，从而减少电池内部发生的副反应。总之，通过上述三方面的作用，核中锂元素的

质量与壳中锂元素合适的质量比，有利于提高电池能量密度、循环性能以及安全性能（主要体现在电池内部产气量的改善）。

在一些实施方式中，可选地，当M选自Al、B或Ti中的一种或多种时，R与M不同，并且基于所述高镍正极活性材料总质量计，M元素在所述高镍正极活性材料中的质量含量为1000~5000ppm，可选为3000~5000ppm。

相比于低镍含量的三元正极活性材料，核材$Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$中M元素的掺杂，能够显著改善核材$Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$因锂离子的反复脱嵌而造成的结构坍塌和破坏，为锂离子传输构建更稳定的通道，有利于提高高镍正极活性材料克容量，从而提高锂离子电池的能量密度和循环性能。

在一些实施方式中，可选地，当M选自Al、B或Ti中的一种或多种时，R与M不同，并且基于所述高镍正极活性材料的总质量计，所述R元素质量含量为100~20000ppm。

将R元素的质量含量限定在合理范围内：一方面，能够形成物化结构更稳定的R的氧化物，从而有效阻隔电解液对核材和第一壳层的腐蚀，减少电池内部的副反应；另一方面，包括R元素的氧化物的第二壳层的存在，也能够有效避免高镍正极活性材料的开裂和破碎，进而防止核材破碎后产生的小颗粒引发的电池内部热失控。综上，通过上述作用，将R元素的质量含量限定在合理范围内，能够提高电池的能量密度、循环性能和安全性能。

进一步地，当R元素质量含量为500~15000ppm时，锂离子电池的充放电容量、循环容量保持率和对产气量的改善更为显著。

在一些实施方式中，可选地，在高镍正极活性材料中，所述Si元素的质量与所述R元素的质量之比为0.1~7.0:1，可选为0.1~4.4:1。

高镍正极活性材料中，Si元素与R元素合适的质量比，意味着第一壳层与第二壳层的质量比位于合适范围内。R元素过少Si元素过多，即第二壳层包覆不完整而第一壳层包覆过厚，则可能起不到减少电解液与高镍材料表面的副反应的作用，同时还可能因为第一壳层

（Si 元素不贡献容量）过厚而降低材料本身克容量，导致电池放电容量低。相反，R 元素过少 Si 元素过多，即第一壳层包覆不完整而第二壳层包覆过厚，则可能使高镍正极活性材料无法构建完整的快速传导锂离子的网络结构，从而降低锂离子的脱嵌速率，降低高镍正极活性材料克容量，降低电池放电容量，影响电池循环性能，同时还可能因为第二壳层（R 元素不贡献容量）过厚而降低材料本身克容量，导致电池放电容量低。

在一些实施方式中，可选地，基于所述高镍正极活性材料的总质量计，所述第一壳层的硅元素与铝元素总质量含量为 435~13150ppm。

所述第一壳层的硅元素与铝元素总质量含量与第一壳层中 $Li_{\alpha}Al_{X}Si_{Y}O_{4}$ 的量相对应。在高镍活性材料表面包覆一层快离子导体 $Li_{\alpha}Al_{X}Si_{Y}O_{4}$，能有效改善锂离子的传输速率，并能够减少界面与电解液之间的副反应，改善容量及长期性能；但包覆量不宜过少或过多，过少可能起不到作用，过多则可能降低材料克容量，还可能增大锂离子传输阻力。

在一些实施方式中，可选地，所述高镍正极活性材料的体积平均粒径 Dv50 为 1.5~20μm，所述壳层厚度为 0.001~1μm。在本申请的高镍正极活性材料中，颗粒的体积平均粒径 Dv50 过大，会导致锂离子脱嵌阻力增大，造成电池内阻增大；同时，体积平均粒径 Dv50 也不宜过小，因为过小的粒径一方面增大工艺复杂程度，增加生产成本，另一方面也会增加与电解液的接触面积，一旦壳层功能丧失，将可能造成电池性能急速恶化。类似地，壳层厚度过大时，会增大电池内阻，降低材料克容量，但当壳层厚度过小时，可能难以有效发挥壳层的有益功能。

本申请的高镍正极活性材料，可以为多晶三元材料，也可以为单晶三元材料；所述多晶三元材料具有多晶结构，所述单晶三元材料具有单晶结构或类单晶结构。当所述高镍正极活性材料为多晶结构时，高镍正极活性材料贡献的克容量更高，当所述高镍三元正极活性材料为单晶结构或类单晶结构时，对应锂离子电池的循环性能更优。

在一些实施方式中，本申请所述的单晶结构或类单晶结构的高镍

正极活性材料能够通过控制高镍三元前驱体粒度在 1~5μm 之间，并通过提高关键制备步骤的焙烧温度合成出来。

例如，在本申请所述的方法中，通过将 S2 步骤的烧结温度由 700℃提升至 950℃，将 S1 步骤中的前驱体 Dv50 粒度由 9μm 调整为 3μm 即可合成出良好的单晶或类单晶结构的高镍正极活性材料。

本领域技术人员可以根据锂离子电池的不同应用场景，选用本申请多晶结构的高镍三元正极活性材料，或具有单晶或类单晶结构的高镍三元正极活性材料。

本申请提供一种高镍正极活性材料的制备方法，包括如下步骤：

S1：提供包覆有硅铝氢氧化物的高镍三元前驱体，得到第一中间体；

S2：将所述第一中间体与 M 前驱体、锂前驱体混合，烧结后得到第二中间体；

S3：将所述第二中间体与 R 前驱体混合，烧结后得到所述高镍正极活性材料；

其中，所述高镍正极活性材料为核壳结构，

所述核包括 $Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$，其中 $0.6\leq x<1$，$0<y<0.3$，$0<z<0.3$，$0<a<0.2$，$0<b<0.2$，$x+y+z+b=1$，M 为 Mg、Ca、Sb、Ce、Ti、Zr、Sr、Al、Zn、Mo 及 B 中的一种以上；

所述壳包括包覆所述核的第一壳层，以及包覆所述第一壳层的第二壳层；其中，

所述第一壳层为由锂、铝、硅、氧四种元素组成的快离子导体；

所述第二壳层包括元素 R 的氧化物，所述 R 选自 Al、B、Ti、P、Co、La 中的一种以上。

本申请制备方法，原料来源广泛、成本低，工艺简洁，更有利于实现大规模工业化。

在一些实施方式中，可选地，在步骤 S1 中，所述包覆有硅铝氢氧化物的高镍三元前驱体的制备过程为：

（a）将铝前驱体、硅前驱体完全溶于碱性溶液，而后加入高镍三元前驱体，得到固液混合物；

（b）降低所述固液混合物的pH，引发铝前驱体和硅前驱体发生水解-原位沉淀反应，得到包覆有硅铝氢氧化物的高镍三元前驱体。

在步骤（a）中，上述铝前驱体可以为偏铝酸钠（$NaAlO_2$）、偏铝酸钾（$KAlO_2$）、偏铝酸锂（$LiAlO_2$）中的一种或多种，硅前驱体可以为硅酸钠（$Na_2O{\cdot}nSiO_2$）、硅酸钾（$K_2O{\cdot}nSiO_2$）、硅酸锂（$Li_2O{\cdot}nSiO_2$）中的一种或多种。

在步骤（a）中，固液混合物保持相对较高pH，能够保证铝前驱体、硅前驱体充分溶解，又不至于引发铝前驱体、硅前驱体的过度水解。高镍三元前驱体的加入为后续铝前驱体和硅前驱体发生水解-原位沉淀反应提供沉淀表面。

进一步地，在步骤（b）中，降低固液混合物的pH，能够引发铝前驱体和硅前驱体发生水解-原位沉淀反应，从而使水解产生的硅铝氢氧化物共沉淀到高镍三元前驱体表面，得到第一中间体。

进一步地，在步骤（a）中，将所述铝前驱体和所述硅前驱体按照铝：硅=0.8~1.2：1的摩尔比加入到所述碱性溶液中。

进一步地，在所述步骤（a）中，基于所述固液混合物的总质量计，所述高镍三元前驱体的质量占比为16%~50%。

进一步地，在所述步骤（a）中，所述碱性溶液的pH为11~13，用于防止铝前驱体和硅前驱体水解；

进一步地，按照1~20mL/min的流速向所述固液混合物中通入弱酸性气体，使所述固液混合物的pH降低为8~10。

在一些实施方式中，可选地，所述弱酸性气体为CO_2、SO_2中的一种或多种。

进一步地，在所述步骤（b）中，所述水解-原位沉淀反应的反应温度为20~40℃，反应时间为0.1~2h，搅拌线速度为1~6m/s。

在一些实施方式中，可选地，在步骤S2中，设所述第一中间体中镍原子、钴原子、锰原子的总摩尔量为Me2，则：

所述锂前驱体按照锂原子为0.9~1.1Me2的加入量、所述M前驱体按照M原子为（8×10^{-4}~180×10^{-4}）Me2的加入量与所述第一中间体混合。

进一步地，在步骤 S2 中，烧结温度为 700~950℃，烧结时间为 10~20h，烧结气氛为空气或氧气。

在一些实施方式中，可选地，在步骤 S3 中，设所述第二中间体中镍原子、钴原子、锰原子的总摩尔量为 Me3，则：

所述 R 前驱体按照 R 原子为（16×10^{-4}~330×10^{-4}）Me3 的加入量与所述第二中间体混合。

在一些实施方式中，所述 R 前驱体可以为含 Al 的氧化物、氢氧化物或无机酸盐中的一种或几种，所述 R 前驱体可以为含 B 的氧化物、氢氧化物或无机酸盐中的一种或几种，所述 R 前驱体可以为含 Ti 的氧化物、氢氧化物或无机酸盐中的一种或几种，所述 R 前驱体可以为含 P 的氧化物、氢氧化物或无机酸盐中的一种或几种，所述 R 前驱体可以为含 Co 的氧化物、氢氧化物或无机酸盐中的一种或几种，所述 R 前驱体可以为含 La 的氧化物、氢氧化物或无机酸盐中的一种或几种。

在一些实施方式中，可选地，在步骤 S3 中，烧结温度为 200~700℃，烧结时间为 5~15h，烧结气氛为空气或氧气。这里值得注意的是，步骤 S3 的烧结温度至少比步骤 S2 中的烧结温度低 500℃，以使步骤 S2 中的 M 元素进入核结构中，而步骤 S3 中的 R 元素基本不会进入核结构中。

[正极极片]

本申请提供一种正极极片，所述正极极片包括本申请的高镍正极活性材料。

正极极片包括正极集流体以及设置在正极集流体至少一个表面的正极材料。作为示例，正极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，正极材料设置在正极集流体相对的两个表面的其中任意一者或两者上。

本申请的锂离子电池中，所述正极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可采用铝箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铝、铝合金、镍、镍合金、钛、钛合金、

银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、1,3-丙烷磺酸内酯（1,3-propanesultone）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成，但本申请并不限定于这些材料。

所述正极材料还可选地包括导电剂。但对导电剂的种类不做具体限制，本领域技术人员可以根据实际需求进行选择。作为示例，用于正极材料的导电剂可以选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种以上。

本申请中可按照本领域已知的方法制备正极极片。作为示例，可以将本申请的正极活性材料、导电剂和粘结剂分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮（NMP））中，形成均匀的正极浆料；将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，得到正极极片。

[负极极片]

负极极片包括负极集流体以及设置在负极集流体至少一个表面上的负极膜层，所述负极膜层包括负极活性材料。

作为示例，负极集流体具有在其自身厚度方向相对的两个表面，负极膜层设置在负极集流体相对的两个表面中的任意一者或两者上。

本申请的锂离子电池中，所述负极集流体可采用金属箔片或复合集流体。例如，作为金属箔片，可以采用铜箔。复合集流体可包括高分子材料基层和形成于高分子材料基层至少一个表面上的金属层。复合集流体可通过将金属材料（铜、铜合金、镍、镍合金、钛、钛合金、银及银合金等）形成在高分子材料基材（如聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸乙二醇酯（PET）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成，但本申请并不限定于这些材料。

本申请的负极极片中，所述负极膜层通常包含负极活性材料以及可选的粘结剂、可选的导电剂和其他可选助剂，通常是由负极浆料涂布干燥而成的。负极浆料通常是将负极活性材料以及可选的导电剂和粘结剂等分散于溶剂中并搅拌均匀而形成的。溶剂可以是 N-甲基吡咯烷酮（NMP）或去离子水。

作为示例，导电剂可选自超导碳、乙炔黑、炭黑、科琴黑、碳点、碳纳米管、石墨烯及碳纳米纤维中的一种以上。

本申请的负极极片中，所述负极膜层除了包括负极活性材料外，还可选地包括其它常用负极活性材料，例如，作为其它常用负极活性材料，可列举出人造石墨、天然石墨、软炭、硬炭、硅基材料、锡基材料和钛酸锂等。所述硅基材料可选自单质硅、硅氧化合物、硅碳复合物、硅氮复合物以及硅合金中的一种以上。所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物以及锡合金中的一种以上。

[电解质]

电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。本申请对电解质的种类没有特别的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可选自固态电解质及液态电解质（即电解液）中的至少一种。

在一些实施方式中，所述电解质采用电解液。所述电解液包括电解质盐和溶剂。

在一些实施方式中，电解质盐可选自六氟磷酸锂（$LiPF_6$）、四氟硼酸锂（$LiBF_4$）、高氯酸锂（$LiClO_4$）、六氟砷酸锂（$LiAsF_6$）、双氟磺酰亚胺锂（LiFSI）、双三氟甲磺酰亚胺锂（LiTFSI）、三氟甲磺酸锂（LiTFS）、二氟草酸硼酸锂（LiDFOB）、二草酸硼酸锂（LiBOB）、二氟磷酸锂（$LiPO_2F_2$）、二氟二草酸磷酸锂（LiDFOP）及四氟草酸磷酸锂（LiTFOP）中的一种以上。

在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯（PC）、碳酸甲乙酯（EMC）、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二丙酯（DPC）、碳酸甲丙酯（MPC）、碳酸乙丙酯（EPC）、碳酸亚丁酯（BC）、氟代碳酸亚乙酯（FEC）、甲酸甲酯（MF）、乙酸甲酯（MA）、乙酸乙酯（EA）、乙酸丙酯（PA）、丙酸甲酯（MP）、丙酸乙酯（EP）、丙酸丙酯（PP）、丁酸甲酯（MB）、丁酸乙酯（EB）、1,4-丁内酯（GBL）、环丁砜（SF）、二甲砜（MSM）、甲乙砜（EMS）及二乙砜（ESE）中的一种以上。

在一些实施方式中，所述电解液中还可选地包括添加剂。例如添加剂可以包括负极成膜添加剂，也可以包括正极成膜添加剂，还可以

包括能够改善电池某些性能的添加剂，例如改善电池过充性能的添加剂、改善电池高温性能的添加剂、以及改善电池低温性能的添加剂等。

[隔离膜]

采用电解液的锂离子电池、以及一些采用固态电解质的锂离子电池中，还包括隔离膜。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，起到隔离的作用。本申请对隔离膜的种类没有特别的限制，可以选用任意公知的具有良好的化学稳定性和机械稳定性的多孔结构隔离膜。在一些实施方式中，隔离膜的材质可选自玻璃纤维、无纺布、聚乙烯、聚丙烯及聚偏二氟乙烯中的一种以上。隔离膜可以是单层薄膜，也可以是多层复合薄膜，没有特别限制。在隔离膜为多层复合薄膜时，各层的材料可以相同或不同，没有特别限制。

[锂离子电池]

在一些实施方式中，正极极片、负极极片和隔离膜可通过卷绕工艺或叠片工艺制成电极组件，所述正极极片包括本申请的高镍正极活性材料。

在一些实施方式中，锂离子电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

在一些实施方式中，锂离子电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。锂离子电池的外包装也可以是软包，例如袋式软包。软包的材质可以是塑料，作为塑料，可列举出聚丙烯（PP）、聚对苯二甲酸丁二醇酯（PBT）以及聚丁二酸丁二醇酯（PBS）等。

本申请对锂离子电池的形状没有特别的限制，其可以是圆柱形、方形或其他任意的形状。例如，图 3 是作为一个示例的方形结构的锂离子电池 5。

在一些实施方式中，参照图 4，外包装可包括壳体 51 和盖板 53。其中，壳体 51 可包括底板和连接于底板上的侧板，底板和侧板围合形成容纳腔。壳体 51 具有与容纳腔连通的开口，盖板 53 能够盖设于所述开口，以封闭所述容纳腔。正极极片、负极极片和隔离膜可经卷绕工艺或叠片工艺形成电极组件 52。电极组件 52 封装于所述容纳腔内。电解液浸润于电极组件 52 中。锂离子电池 5 所含电极组件 52 的

数量可以为一个或多个，本领域技术人员可根据具体需求进行选择。

[电池模块]

在一些实施方式中，锂离子电池可以组装成电池模块，电池模块所含锂离子电池的数量可以为一个或多个，具体数量本领域技术人员可根据电池模块的应用和容量进行选择。

图 5 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 5，在电池模块 4 中，多个锂离子电池 5 可以沿电池模块 4 的长度方向依次排列设置。当然，也可以按照其他任意的方式进行排布。进一步可以通过紧固件将该多个锂离子电池 5 进行固定。

可选地，电池模块 4 还可以包括具有容纳空间的外壳，多个锂离子电池 5 容纳于该容纳空间。

[电池包]

在一些实施方式中，上述电池模块还可以组装成电池包，电池包所含电池模块的数量本领域技术人员可以根据电池包的应用和容量进行选择。

图 6 和图 7 是作为一个示例的电池包 1。参照图 6 和图 7，在电池包 1 中可以包括电池箱和设置于电池箱中的多个电池模块 4。电池箱包括上箱体 2 和下箱体 3，上箱体 2 能够盖设于下箱体 3，并形成用于容纳电池模块 4 的封闭空间。多个电池模块 4 可以按照任意的方式排布于电池箱中。

[用电装置]

另外，本申请还提供一种用电装置，所述用电装置包括本申请提供的锂离子电池、电池模块、或电池包中的一种以上。所述锂离子电池、电池模块、或电池包可以用作所述装置的电源，也可以用作所述装置的能量存储单元。所述装置可以但不限于是移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、电动车辆（例如纯电动车、混合动力电动车、插电式混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车、电动高尔夫球车、电动卡车等）、电气列车、船舶及卫星、储能系统等。

作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择锂离子电池、电池模块或电池包。

图 8 是作为一个示例的装置。该装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该装置对锂离子电池的高功率和高能量密度的需求，可以采用电池包或电池模块。

作为另一个示例的装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该装置通常要求轻薄化，可以采用锂离子电池作为电源。

实施例

以下，说明本申请的实施例。下面描述的实施例是示例性的，仅用于解释本申请，而不能理解为对本申请的限制。实施例中未注明具体技术或条件的，按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者，均为本领域通常使用的可以通过市购获得的常规产品。本申请实施例中各成分的含量，如果没有特别说明，均以质量计。

实施例 1

【高镍三元正极活性材料的制备】

S1，第一中间体的制备：称取 13.02g 偏铝酸钠（以 $NaAlO_2$ 计）、19.37g 硅酸钠（以 $Na_2O{\cdot}SiO_2$ 计）溶于 2L 的 pH=12.2 的 NaOH 水溶液中，再加入 953.00g 的 Dv50 中值粒径为 9.0μm 的高镍三元前驱体 $(Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05})(OH)_2$，开启搅拌，搅拌期间以 10mL/min 的流速通入 CO_2 气体，在 30℃下以 3m/s 的线速度连续搅拌 2h，停止搅拌后，经抽滤、干燥、过筛，得到包覆有硅铝氢氧化物的高镍三元前驱体，即第一中间体；

S2，第二中间体的制备：将 980.62g 第一中间体、472g 氢氧化锂（以 $LiOH{\cdot}H_2O$ 计）、8.33g 氧化钛（以 TiO_2 计）混合均匀，在 700℃、氧气气氛下烧结 20h，得到第二中间体；

S3，得到目标产物：将 1000g 的第二中间体、3.18g 氧化硼（以 B_2O_3 计）混合均匀，在 200℃、氧气气氛下烧结 5h，得到实施例 1 的高镍正极活性材料。

其他实施例和对比例的高镍正极活性材料的具体制备参数参见表 A~表 H。

实施例和对比例的高镍活性材料的产品参数以及锂离子电池性能参数参见表 1~表 8。

【正极极片】

将上述高镍正极活性材料、粘结剂聚偏氟乙烯（PVDF）、导电剂乙炔黑按照 94:3:3 的质量比与溶剂 N-甲基吡咯烷酮(NMP)混合均匀，得到正极浆料；将此浆料涂覆于铝箔上，烘干、冷压、分切后，得到正极极片。

【负极极片】

将负极活性材料人造石墨、硬碳、导电剂乙炔黑、粘接剂丁苯橡胶（SBR）、增稠剂羧甲基纤维素钠（CMC-Na）按照质量比 90：5：2：2：1 与去离子水混合均匀得到混合物，将所述混合物涂覆于铜箔上烘干、冷压，得到实施例 1 的负极极片。

【电解液】

将 EC：DEC：DMC 按照 1：1：1 的体积比混合，加入 $LiPF_6$ 形成电解液，在所述电解液中，$LiPF_6$ 的浓度为 1mol/L。

【隔离膜】

聚丙烯隔离膜。

【锂离子电池的制备】

将正极极片、隔离膜、负极极片按顺序叠好，使隔离膜处于正、负极片之间起到隔离的作用，再卷绕成方形的裸电芯后，装入铝塑膜，注入相应的非水电解液、封口，经静置、热冷压、化成、夹具、分容等工序后，得到锂离子电池。

【高镍正极活性材料相关参数测试】

1、表面杂锂量测试

酸碱滴定法：将 30g 实施例的高镍正极活性材料放入 100ml 去离子水中并搅拌 30min，静置 5min 后抽滤。取 10mL 上清液，用 0.05mol/L 的盐酸标准溶液滴定上述上清液。以 pH 电极为指示电极，借助于电位变化产生的突跃来确定终点，并计算正极材料表面杂锂量 Q（单位 ppm）。具体公式为 $Q = V2 \times C \times 6.94 \times n \times 100/(m \times 1000) \times 100000$，其中 C 为盐酸标准溶液浓度（单位 mol/L）；V2 为开始滴定到第二个

滴定终点所消耗的盐酸标准溶液的总体积（单位 mL）；n 为 V2 与 V1 比值，V1 为滴定后 10mL 上清液与 V2 的体积总和；m 为样品的质量（单位 g）。

2、高镍正极活性物质中各元素含量测试

采用等离子体发射光谱仪（ICP-OES），设备型号为美国 Thermo Fisher Scientific 公司 ICAP7400。首先称取 1g 样品于烧杯中，向样品中加入 25ml 质量分数为 25%的 HNO_3 溶液将样品溶解，并用 475ml 去离子水进行稀释，然后将稀释液体放入仪器设备进行目标元素分析，经计算得到目标元素含量。

3、核中的锂元素与壳层中的锂元素的质量分布测试

联合采用 IB-19500CP 离子抛光仪和 EPMA（电子探针微量分析，Electron Probe Microanalysis）设备。清洗制样用工具，将制样用胶（PVDF 分散到 NMP 中形成的胶状物，PVDF 质量含量为 8%）与样品粉末混合（粉末重量约为胶的 5 倍）均匀后涂到铜箔上，60℃烘干 30min。用剪刀将制备的样品剪成 6mm×6mm 大小，固定在样品台上，放入离子抛光仪(型号：IB-19500CP)中进行切割，得到核结构与层结构分界明显的切面图；

结合切面图，再通过 EPMA 测试，对核与壳层中分别取 3 个点进行锂元素分析测试，最后取平均值得出核与壳层中锂元素的质量百分含量，EPMA 的详细操作流程参见标准 NF A92-801-4-2006（NF A92-801-4-2006，高级工业陶瓷，陶瓷涂层的试验方法，第 4 部分：使用电探针微量分析法(EPMA)测量化学成分）。

4、体积平均粒径 Dv50 测试

取一洁净烧杯，加入适量待测样品，超声 120W/5min 确保样品完全分散。测试仪器为美国马尔文 2000。样品倒入进样塔后随溶液循环到测试光路系统，颗粒在激光束的照射下，通过接受和测量散向光的能量分布就可以得出颗粒的粒度分布特征（遮光度：8-12%）。根据测试数据绘制粒径体积分布图（如附图 2，为实施例 1 的高镍活性材料的粒径体积分布图）。从该分布图中得到：占总体积 50%的颗粒直径大于某 Dv50 值，另有占总体积 50%的颗粒直径小于此 Dv50 值，

则此 Dv50 值为颗粒的体积平均粒径。

5、壳层厚度测试

联合采用 IB-19500CP 离子抛光仪和美国 FEI Tecnai G2 透射电子显微镜设备。清洗制样用工具，将制样用胶（PVDF 分散到 NMP 中形成的胶状物，PVDF 质量含量为 8%）与样品粉末混合（粉末重量约为胶的 5 倍）均匀后涂到铜箔上，60℃烘干 30min。用剪刀将制备的样品剪成 6mm×6mm 大小，固定在样品台上，放入离子抛光仪(型号：IB-19500CP)中进行切割。将切割好的样品放入美国 FEI Tecnai G2 透射电子显微镜设备中进行壳层厚度测试，即可测试出颗粒壳层厚度。

对比例的上述相关参数测定方法与实施例相同。

【电池性能测试】

1、初始放电容量

将实施例的锂离子电池置于 25℃烘箱中，静置 5min，然后进行充放电测试。一次充放电过程如下：1/3C 电流恒流放电到 2.8V，静置 5min，继续以 1/3C 恒流充电至 4.25V，然后在 4.25V 下恒压充电至电流≤0.05mA，静置 5min，然后再以 1/3C 恒流放电至 2.8V，此时的放电容量即为本申请所述的初始放电容量。

2、循环容量保持率

在 25℃下，对所有实施例和对比例的锂离子电池进行充放电测试。一个充放电循环过程如下：1C 电流恒流充电到 4.25V，然后在 4.25V 下恒压充电至电流≤0.05mA，静置 5min，然后以 1C 电流恒流放电到 2.8V，记录此时电池容量为 C1，以上为电池的一个充放电循环。按照上述过程循环 300 圈，记录此时电池的容量 C300。则循环容量保持率=C300/C1×100%。

表 1-表 8 中的循环容量保持率均是在循环 300 圈后测得的。

3、70℃胀气性能测试

在 70℃下，对 100% SOC（荷电状态，State of Charge）的电池（标称容量 2.25Ah）用排水法测试单个电池的初始体积为 V0，取出

电池并放入到70℃的存储炉存储48h，冷却至室温后再次用排水法测试电池体积为V1，重复以上步骤，存储20天后，用排水法测试电池体积为V10，则胀气量=（V10-V0）/2.25。

表1-表8中的胀气量均是在储存20天后测得的。

对比例的电池性能测定方法与实施例相同。

表 A：实施例和对比例的高镍活性材料的工艺参数

序号	S1 步骤					S2 步骤				S3 步骤		
	偏铝酸钠/g	硅酸钠/g	NaOH 溶液/L	高镍三元前驱体/g	CO_2/(mL/min)	第一中间体/g	$LiOH•H_2O$/g	M 前驱体	M 前驱体的量/g	第二中间体/g	R 前驱体	R 前驱体的量/g
C1	/	/	/	/	/	953.00[a]	472	TiO_2	8.33	/	/	/
C2	/	/	/	/	/	953.00	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
C3	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	TiO_2	8.33	/	/	/
E1	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E2	13.02	19.37	2.00	951.00	10.00	978.62	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E3	13.02	19.37	2.00	947.00	10.00	974.62	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E4	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	$B2O_3$	15.91	1000	B_2O_3	1.89
	备注：1. 除表 A 中列出的参数外，其他制备工艺各实施例都与实施例 1 相同。 2. C1-C4 为对比例 1-4，E1-E4 为实施例 1-4，下同。 3. [a]因未进行步骤 S1，故对比例 C1 和 C2 中的第一中间体为高镍三元前驱体$(Ni_{0.9}Co_{0.05}Mn_{0.05})(OH)_2$。											

表 1：实施例和对比例的高镍活性材料产品参数以及对应锂离子电池性能

序号	核		壳					Dv50 /μm	壳层厚度/μm	核层中与壳层中锂元素质量之比	硅元素与 R 元素质量比	电池性能参数			
			第一壳层		过渡层	第二壳层						初始放电容量/(mAh/g)	胀气/(mL/Ah)	表面杂锂量/ppm	25℃循环容量保持率/%
	$Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$	M 元素含量/ppm	$Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$ (X:Y 的值)	第一壳层硅元素与铝元素总质量含量/ppm	$Li_2R_qO_w$	R 的氧化物	R 元素含量/ppm								
C1	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	/	/	/	/	/	9.0	/	/	/	196	28.2	3287	86.5

C2	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	/	/	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.03	5803	/	208	12.5	2356	92.3
C3	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	/	/	/	9.0	0.38	86	/	206	14.6	2576	91.3
E1	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.45	70	4.4	216	6.8	1502	96.1
E2	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.42	69	4.4	200	5.4	1298	97.1
E3	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.44	72	4.4	189	4.5	976	97.8
E4	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiAlO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.44	71	4.4	214	6.5	1482	96.3

综合分析表 1 中实施例 E1-4 以及对比例 C1-3 可知，实施例 E1-4 对应的锂离子电池的表面杂锂量、胀气量显著低于对比例 C1-3，即锂离子电池兼具良好的放电容量、安全性能以及循环性能。

通过比较对比例 C1 和对比例 C2 可知，第二壳层的存在能够显著改善锂离子电池的表面杂锂量和电池胀气量，提高电池的安全性能和循环性能，但都具有良好的放电容量。

通过比较对比例C1和对比例C3可知，第一壳层的存在能够显著改善正极表面杂锂量和锂离子电池内部胀气量，提高电池的安全性能和循环性能，但都具有良好的放电容量。

表 B：各实施例的高镍活性材料的工艺参数

序号	S1 步骤					S2 步骤				S3 步骤		
	偏铝酸钠/g	硅酸钠/g	NaOH 溶液/L	含镍三元前驱体/g	CO_2/(mL/min)	第一中间体/g	$LiOH•H_2O$/g	M 前驱体	M 前驱体的量/g	第二中间体/g	R 前驱体	R 前驱体的量/g
E1	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E6	11.46	21.21	2.00	953.00	10.00	980.59	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E7	12.66	19.82	2.00	953.00	10.00	980.63	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E8	14.31	17.75	2.00	953.00	10.00	980.58	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E9	9.55	23.68	2.00	953.00	10.00	980.72	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E10	15.41	16.38	2.00	953.00	10.00	980.55	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
	备注：除表 B 中列出的参数外，其他制备工艺各实施例都与实施例 1 相同。											

表 2：各实施例的高镍活性材料产品参数以及对应锂离子电池性能

序号	核		壳					Dv50 /μm	壳层厚度/μm	核层中与壳层中锂元素质量之比	硅元素与R元素质量比	电池性能参数			
			第一壳层		过渡层	第二壳层						初始放电容量/(mAh/g)	胀气/(mL/Ah)	表面杂锂量/ppm	25℃循环容量保持率/%
	$Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$	M 元素含量/ppm	$Li_aAl_XSi_YO_4$ (X:Y 的值)	第一壳层硅元素与铝元素总质量含量/ppm	$Li_pR_qO_w$	R 的氧化物	R 元素含量/ppm								
E1	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.45	70	4.4	216	6.8	1502	96.1
E6	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAl_{0.875}Si_{1.094}O_3$(0.8)	8667	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.44	71	4.89	215	6.7	1456	96.3

E7	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAl_{0.971}Si_{1.022}O_4$(0.95)	8719	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.42	70	4.55	216	6.6	1543	96.2
E8	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAl_{1.105}Si_{0.921}O_4$(1.2)	8806	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.43	69	4.07	217	6.8	1432	96.2
E9	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAl_{0.724}Si_{1.207}O_4$(0.6)	8584	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.46	71	4.15	212	7.2	1657	94.5

综合分析表 2 中实施例 1 以及实施例 6-10 可知，当 X:Y 的值在 0.8~1.2 时，正极表面杂锂量和锂离子电池内部胀气量得到改善，锂离子电池具有良好的放电容量、安全性能、循环性能。

表 C：各实施例的高镍活性材料的工艺参数

序号	S1 步骤					S2 步骤				S3 步骤		
	偏铝酸钠/g	硅酸钠/g	NaOH 溶液/L	含镍三元前驱体/g	CO_2/(mL/min)	第一中间体/g	$LiOH•H_2O$/g	M 前驱体	M 前驱体的量/g	第二中间体/g	R 前驱体	R 前驱体的量/g
E1	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E11	19.52	29.05	2.00	953.00	10.00	994.43	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	63.64
E12	1.69	2.52	2.00	953.00	10.00	956.59	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E13	0.65	0.97	2.00	953.00	10.00	954.38	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	0.32
E14	26.03	38.73	2.00	953.00	10.00	1008.24	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E15	0.07	0.10	2.00	953.00	10.00	953.14	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
	备注：除表 C 中列出的参数外，其他制备工艺各实施例都与实施例 1 相同。											

表 3：各实施例的高镍活性材料产品参数以及对应锂离子电池性能

序号	核		壳					Dv50 /μm	壳层厚度/μm	核层中与壳层中锂元素质量之比	硅元素与 R 元素质量比	电池性能参数			
			第一壳层		过渡层	第二壳层									
	$Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$	M 元素含量 /ppm	$Li_eAl_XSi_YO_4$ (X:Y 的值)	第一壳层硅元素与铝元素总质量含量/ppm	$Li_pR_qO_w$	R 的氧化物	R 元素含量 /ppm					初始放电容量 /(mAh/g)	胀气 /(mL/Ah)	表面杂锂量 /ppm	25℃循环容量保持率 /%
E1	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.45	70	4.4	216	6.8	1502	96.1
E11	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	13101	$LiBO_2$	B_2O_3	20000	9.0	0.96	40	0.33	213	5.8	1452	96.3
E12	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	1135	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.17	500	0.57	215	7.3	1523	96.2
E13	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	437	$LiBO_2$	B_2O_3	100	9.0	0.04	1300	2.2	214	7.6	1587	95.5
E14	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	17469	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.84	32	8.8	198	7.8	1520	93.8
E15	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	44	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.06	4806	0.022	210	13.9	2108	92.8

综合分析表 3 中实施例 1、11-13 以及实施例 14-15 可知，高镍正极活性材料中，当核中的锂元素与壳层中的锂元素的质量之比为 40~1300：1 时，正极表面杂锂量和锂离子电池内部胀气量得到改善，锂离子电池具有良好的放电容量、安全性能、循环性能。

表 D：各实施例的高镍活性材料的工艺参数

序号	S1 步骤					S2 步骤				S3 步骤		
	偏铝酸钠/g	硅酸钠/g	NaOH 溶液/L	高镍三元前驱体/g	CO_2/(mL/min)	第一中间体/g	$LiOH•H_2O$/g	M 前驱体	M 前驱体的量/g	第二中间体/g	R 前驱体	R 前驱体的量/g
E1	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E16	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	TiO_2	1.67	1000	B_2O_3	3.18
E17	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	TiO_2	5.00	1000	B_2O_3	3.18
E18	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	TiO_2	0.17	1000	B_2O_3	3.18
E19	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	TiO_2	10.00	1000	B_2O_3	3.18
	备注：除表 D 中列出的参数外，其他制备工艺各实施例都与实施例 1 相同。											

表 4：各实施例的高镍活性材料产品参数以及对应锂离子电池性能

序号	核		壳					Dv50 /μm	壳层厚度/μm	核层中与壳层中锂元素质量之比	硅元素与 R 元素质量比	电池性能参数			
			第一壳层		过渡层	第二壳层						初始放电容量/(mAh/g)	胀气/(mL/Ah)	表面杂锂量/ppm	25℃循环容量保持率/%
	$Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$	M 元素含量/ppm	$Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$ (X:Y 的值)	第一壳层硅元素与铝元素总质量含量/ppm	$Li_\beta R_q O_w$	R 的氧化物	R 元素含量/ppm								
E1	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.45	70	4.4	216	6.8	1502	96.1
E16	$Li_{1.0}[Ni_{0.8982}Co_{0.0499}Mn_{0.0499}Ti_{0.002}]O_2$	1000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.45	70	4.4	218	7.1	1622	95.6

E17	$Li_{1.0}[Ni_{0.8946}Co_{0.0497}Mn_{0.0497}Ti_{0.0061}]O_2$	3000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.45	70	4.4	217	6.5	1567	95.8
E18	$Li_{1.0}[Ni_{0.8998}Co_{0.05}Mn_{0.05}Ti_{0.0002}]O_2$	100	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.45	70	4.4	219	8.2	1890	92.5
E19	$Li_{1.0}[Ni_{0.8892}Co_{0.0494}Mn_{0.0494}Ti_{0.012}]O_2$	6000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.45	70	4.4	212	7.8	1820	93.4

综合分析表 4 中实施例 1、16-17 以及实施例 18-19 可知，基于所述高镍正极活性材料总质量计，当 M 元素在所述高镍正极活性材料中的质量含量为 1000~5000ppm 时，正极表面杂锂量和锂离子电池内部胀气量得到改善，锂离子电池具有良好的放电容量、安全性能、循环性能。

表 E：各实施例的高镍活性材料的工艺参数

序号	S1 步骤					S2 步骤				S3 步骤		
	偏铝酸钠/g	硅酸钠/g	NaOH 溶液/L	高镍三元前驱体/g	CO_2/(mL/min)	第一中间体/g	$LiOH•H_2O$/g	M 前驱体	M 前驱体的量/g	第二中间体/g	N 前驱体	N 前驱体的量/g
E1	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E20	0.65	0.97	2.00	953.00	10.00	954.38	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E21	19.52	29.05	2.00	953.00	10.00	994.43	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E22	26.03	38.73	2.00	953.00	10.00	1008.24	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E23	0.07	0.10	2.00	953.00	10.00	953.14	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
	备注：除表 E 中列出的参数外，其他制备工艺各实施例都与实施例 1 相同。											

表 5：各实施例的高镍活性材料产品参数以及对应锂离子电池性能

序号	核		壳					Dv50 /μm	壳层厚度/μm	核层中与壳层中锂元素质量之比	硅元素与 R 元素质量比	电池性能参数			
			第一壳层		过渡层	第二壳层									
	$Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$	M 元素含量 /ppm	$Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$ (X:Y 的值)	第一壳层硅元素与铝元素总质量含量/ppm	$Li_pR_qO_w$	R 的氧化物	R 元素含量 /ppm					初始放电容量 /(mAh/g)	胀气 /(mL/Ah)	表面杂锂量/ppm	25℃循环容量保持率 /%
E1	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.45	70	4.4	216	6.8	1502	96.1
E20	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	437	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.1	867	0.22	216	7.3	1567	95.5
E21	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	13101	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.65	56	6.6	214	6.6	1435	96.4
E22	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	17469	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.84	32	8.8	198	7.8	1520	93.8
E23	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	44	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.06	4806	0.022	210	13.9	2108	92.8

综合分析表 5 中实施例 1、20-21 以及实施例 22-23 可知，基于所述高镍正极活性材料总质量，当所述高镍正极活性材料第一壳层中的硅元素与铝元素总质量含量为 435~13150ppm 时，正极表面杂锂量和锂离子电池内部胀气量得到改善，锂离子电池具有良好的放电容量、安全性能、循环性能。

表 F：各实施例的高镍活性材料的工艺参数

序号	S1 步骤					S2 步骤				S3 步骤		
	偏铝酸钠/g	硅酸钠/g	NaOH 溶液/L	高镍三元前驱体/g	CO_2/(mL/min)	第一中间体/g	$LiOH•H_2O$/g	M 前驱体	M 前驱体的量/g	第二中间体/g	R 前驱体	R 前驱体的量/g
E24	19.52	29.05	2.00	953.00	10.00	994.43	472	TiO_2	8.33	1000	$Co(OH)_2$	31.53
E25	1.95	2.90	2.00	953.00	10.00	957.14	472	TiO_2	8.33	1000	$Co(OH)_2$	0.16
E26	19.52	29.05	2.00	953.00	10.00	994.43	472	TiO_2	8.33	1000	$Co(OH)_2$	15.76
E27	1.95	2.90	2.00	953.00	10.00	957.14	472	TiO_2	8.33	1000	$Co(OH)_2$	0.02
E28	19.52	29.05	2.00	953.00	10.00	994.43	472	TiO_2	8.33	1000	$Co(OH)_2$	55.17
	备注：除表 F 中列出的参数外，其他制备工艺各实施例都与实施例 1 相同。											

表 6：各实施例的高镍活性材料产品参数以及对应锂离子电池性能

序号	核		壳					Dv50 /μm	壳层厚度/μm	核层中与壳层中锂元素质量之比	硅元素与 R 元素质量比	电池性能参数			
			第一壳层		过渡层	第二壳层						初始放电容量 /(mAh/g)	胀气 /(mL/Ah)	表面杂锂量/ppm	25℃循环容量保持率 /%
	$Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$	M 元素含量 /ppm	$Li_aAl_XSi_YO_4$ (X:Y 的值)	第一壳层硅元素与铝元素总质量含量/ppm	$Li_pR_qO_w$	R 的氧化物	R 元素含量 /ppm								
E1	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.45	70	4.4	216	6.8	1502	96.1
E24	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	13101	$LiCoO_2$	$Co(OH)_2$	20000	9.0	0.96	40	0.33	213	5.8	1452	96.3

E25	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	1310	$LiCoO_2$	$Co(OH)_2$	100	9.0	0.18	287	6.66	215	7.5	1675	95.8
E26	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	13101	$LiCoO_2$	$Co(OH)_2$	10000	9.0	0.79	48	0.66	214	6.1	1546	96.5
E27	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	1310	$LiCoO_2$	$Co(OH)_2$	10	9.0	0.17	311	66.6	208	15.9	2398	91
E28	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	13101	$LiCoO_2$	$Co(OH)_2$	35000	9.0	1.2	34	0.19	205	5.4	1561	92.1

综合分析表 6 中实施例 1、24-26 以及实施例 27-28 可知，基于所述高镍正极活性材料总质量计，当 R 元素在所述高镍正极活性材料中的质量含量为 100~20000ppm 时，正极表面杂锂量和锂离子电池内部胀气量得到改善，锂离子电池具有良好的放电容量、安全性能、循环性能。

表 G：各实施例的高镍活性材料的工艺参数

序号	S1 步骤					S2 步骤				S3 步骤		
	偏铝酸钠/g	硅酸钠/g	NaOH 溶液/L	高镍三元前驱体/g	CO_2/(mL/min)	第一中间体/g	$LiOH•H_2O$/g	M 前驱体	M 前驱体的量/g	第二中间体/g	R 前驱体	R 前驱体的量/g
E1	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E29	0.88	1.31	2.00	953.00	10.00	954.87	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	9.55
E30	11.73	17.45	2.00	953.00	10.00	977.88	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E31	10.26	15.26	2.00	953.00	10.00	974.77	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	1.59
E32	26.03	38.73	2.00	953.00	10.00	1008.24	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E33	0.07	0.10	2.00	953.00	10.00	953.14	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
	备注：除表 G 中列出的参数外，其他制备工艺各实施例都与实施例 1 相同。											

表 7：各实施例的高镍活性材料产品参数以及对应锂离子电池性能

序号	核		壳					Dv50 /μm	壳层厚度/μm	核层中与壳层中锂元素质量之比	硅元素与 R 元素质量比	电池性能参数			
			第一壳层		过渡层	第二壳层									
	$Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$	M 元素含量 /ppm	$Li_aAl_XSi_YO_4$ (X:Y 的值)	第一壳层硅元素与铝元素总质量含量/ppm	$Li_pR_qO_w$	R 的氧化物	R 元素含量 /ppm					初始放电容量 /(mAh/g)	胀气 /(mL/Ah)	表面杂锂量/ppm	25℃循环容量保持率 /%
E1	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.45	70	4.4	216	6.8	1502	96.1
E29	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	590	$LiBO_2$	B_2O_3	3000	9.0	0.21	625	0.1	213	7.3	1568	96.5
E30	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	7869	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.41	86	4	217	6.9	1546	95.8
E31	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	6885	$LiBO_2$	B_2O_3	500	9.0	0.37	103	7	214	7.5	1659	95.6
E32	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	17469	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.84	32	8.8	198	7.8	1520	93.8
E33	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	44	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.06	4806	0.022	210	13.9	2108	92.8

由表 7 中实施例 1、29-31 以及实施例 32-33 可知，当 Si 元素的质量与 R 元素的质量之比为 0.1~7.0：1、特别是 0.1~4.4：1 时，正极表面杂锂量减少，电池内部胀气量得到改善，放电容量、安全性能、循环性能进一步提高。

表 H：各实施例的高镍活性材料的工艺参数

序号	S1 步骤					S2 步骤				S3 步骤		
	偏铝酸钠/g	硅酸钠/g	NaOH 溶液/L	高镍三元前驱体/g	CO_2/(mL/min)	第一中间体/g	$LiOH•H_2O$/g	M 前驱体	M 前驱体的量/g	第二中间体/g	R 前驱体	R 前驱体的量/g
E1	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E34	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
E35	13.02	19.37	2.00	953.00	10.00	980.62	472	TiO_2	8.33	1000	B_2O_3	3.18
	备注：除表 H 中列出的参数外，其他制备工艺各实施例都与实施例 1 相同。											

表 8：各实施例的高镍活性材料产品参数以及对应锂离子电池性能

序号	核		壳					Dv50 /μm	壳层厚度/μm	核层中与壳层中锂元素质量之比	硅元素与 R 元素质量比	电池性能参数			
			第一壳层		过渡层	第二壳层						初始放电容量/(mAh/g)	胀气/(mL/Ah)	表面杂锂量/ppm	25℃循环容量保持率/%
	$Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$	M 元素含量/ppm	$Li_aAl_XSi_YO_4$ (X:Y 的值)	第一壳层硅元素与铝元素总质量含量/ppm	$Li_pR_qO_w$	R 的氧化物	R 元素含量/ppm								
E1	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	8734	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	9.0	0.45	70	4.4	216	6.8	1502	96.1
E34	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	2184	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	1.5	1.4	68	4.4	202	5.6	2356	89.2
E35	$Li_{1.0}[Ni_{0.891}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.01}]O_2$	5000	$LiAlSiO_4$(1)	2184	$LiBO_2$	B_2O_3	1000	**20**	**0.22**	72	4.4	208	7.9	1790	93.1

综合分析表8中实施例1以及实施例34-35可知，当高镍正极活性材料的体积平均粒径Dv50在1.5~20μm，壳层厚度在0.001~1μm时，正极表面杂锂量和锂离子电池内部胀气量得到改善，锂离子电池具有良好的放电容量、安全性能、循环性能。

需要说明的是，本申请不限定于上述实施方式。上述实施方式仅为例示，在本申请的技术方案范围内具有与技术思想实质相同的构成、发挥相同作用效果的实施方式均包含在本申请的技术范围内。此外，在不脱离本申请主旨的范围内，对实施方式施加本领域技术人员能够想到的各种变形、将实施方式中的一部分构成要素加以组合而构筑的其它方式也包含在本申请的范围内。

权 利 要 求 书

1. 一种核壳结构的高镍正极活性材料，其中，

所述核包括 $Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$，其中 $0.6\leq x<1$，$0<y<0.3$，$0<z<0.3$，$0<a<0.2$，$0<b<0.2$，$x+y+z+b=1$，M 为 Mg、Ca、Sb、Ce、Ti、Zr、Sr、Al、Zn、Mo 及 B 中的一种以上；

所述壳包括包覆所述核的第一壳层，以及包覆所述第一壳层的第二壳层；其中，

所述第一壳层为由锂、铝、硅、氧四种元素组成的快离子导体；

所述第二壳层包括元素 R 的氧化物，所述 R 选自 Al、B、Ti、P、Co、La 中的一种以上。

2. 根据权利要求 1 所述的高镍正极活性材料，其中，

所述壳还包括形成于第一壳层和第二壳层之间的过渡层，所述过渡层包括所述第一壳层组分和所述第二壳层组分形成的一种或多种快离子导体 $Li_pR_qO_w$，其中 $1\leq p\leq 4$，$1\leq q\leq 5$，$1\leq w\leq 12$，并且 p、q 和 w 均为整数。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的高镍正极活性材料，其中，

所述第一壳层的快离子导体为 $Li_\alpha Al_X Si_Y O_4$，其中，$0<X<2.4$，$0<Y<1.8$，$0.8\leq\alpha\leq 1.2$，铝元素的化学计量系数 X 与硅元素的化学计量系数 Y 之比为 0.8~1.2。

4. 根据权利要求 1-3 中任一项所述的高镍正极活性材料，其中，

所述过渡层中的快离子导体 $Li_pR_qO_w$ 选自 $LiAlO_2$、Li_3BO_3、$Li_4Ti_5O_{12}$、Li_3PO_4、$LiCoO_2$ 或 LiLaO 中的一种以上。

5. 根据权利要求 1-4 中任一项所述的高镍正极活性材料，其中，

所述 x 为 $0.8\leq x<1$，所述 M 为 Sb、Ti、Zr、Sr、Al、B 中的一种以上，所述 R 为 Al、La、B、Co、Ti 中的一种以上。

6. 根据权利要求 1-5 中任一项所述的高镍正极活性材料，其中，

所述核中的锂元素与所述壳层中的锂元素的质量之比为 40~1300:1。

7. 根据权利要求 1-6 中任一项所述的高镍正极活性材料，其中，

当 M 选自 Al、B 或 Ti 中的一种或多种时，R 与 M 不同，并且基于所述高镍正极活性材料总质量计，所述 M 元素在所述高镍正极活性材料中的质量含量为 1000~5000ppm，可选为 3000~5000ppm。

8. 根据权利要求 1-7 中任一项所述的高镍正极活性材料，其中，

当 M 选自 Al、B 或 Ti 中的一种或多种时，R 与 M 不同，并且基于所述高镍正极活性材料的总质量计，所述 R 元素质量含量为 100~20000ppm。

9. 根据权利要求 1-8 中任一项所述的高镍正极活性材料，其中，

在所述高镍正极活性材料中，所述 Si 元素的质量与所述 R 元素的质量之比为 0.1~7.0：1，可选为 0.1~4.4：1。

10. 根据权利要求 1-9 中任一项所述的高镍正极活性材料，其中，

基于所述高镍正极活性材料的总质量计，所述第一壳层中硅元素与铝元素的总质量含量为 435~13150ppm。

11. 根据权利要求 1-10 中任一项所述的高镍正极活性材料，其中，所述高镍正极活性材料的体积平均粒径 Dv50 为 1.5~20μm，所述壳层的总厚度为 0.001~1μm。

12. 一种高镍正极活性材料的制备方法，其包括如下步骤：

S1：提供包覆有硅铝氢氧化物的高镍三元前驱体，得到第一中间体；

S2：将所述第一中间体与 M 前驱体、锂前驱体混合，烧结后得到第二中间体；

S3：将所述第二中间体与 R 前驱体混合，烧结后得到所述高镍正极活性材料；

其中，所述高镍正极活性材料为核壳结构，

所述核包括 $Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM_b]O_2$，其中 $0.6\leq x<1$，$0<y<0.3$，$0<z<0.3$，$0<a<0.2$，$0<b<0.2$，$x+y+z+b=1$，M 为 Mg、Ca、Sb、Ce、Ti、Zr、Sr、Al、Zn、Mo 及 B 中的一种以上；

所述壳包括包覆所述核的第一壳层，以及包覆所述第一壳层的第二壳层；其中，

所述第一壳层为由锂、铝、硅、氧四种元素组成的快离子导体；

所述第二壳层包括元素R的氧化物，所述R选自Al、B、Ti、P、Co、La中的一种以上。

13. 根据权利要求12所述的制备方法，其中，

在步骤S1中，所述包覆有硅铝氢氧化物的高镍三元前驱体的制备过程为：

（a）将铝前驱体、硅前驱体完全溶于碱性溶液，而后加入高镍三元前驱体，得到固液混合物；

（b）降低所述固液混合物的pH，引发铝前驱体和硅前驱体发生水解-原位沉淀反应，得到包覆有硅铝氢氧化物的高镍三元前驱体。

14. 一种锂离子电池，包括权利要求1-11中任一项所述的高镍正极活性材料或根据权利要求12或13所述的制备方法制备的高镍正极活性材料。

15. 一种电池模块，包括权利要求14所述的锂离子电池。

16. 一种电池包，包括权利要求14所述的锂离子电池或权利要求15所述的电池模块中的一种以上。

17. 一种用电装置，

包括权利要求14所述的锂离子电池、权利要求15所述的电池模块或权利要求16所述的电池包中的一种以上，所述锂离子电池或所述电池模组或所述电池包用作所述用电装置的电源或所述用电装置的能量存储单元。

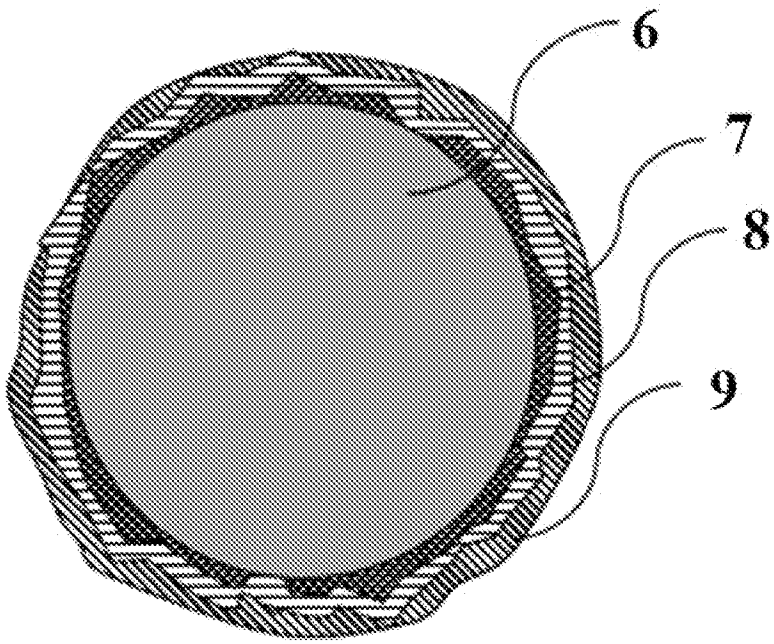


图 1

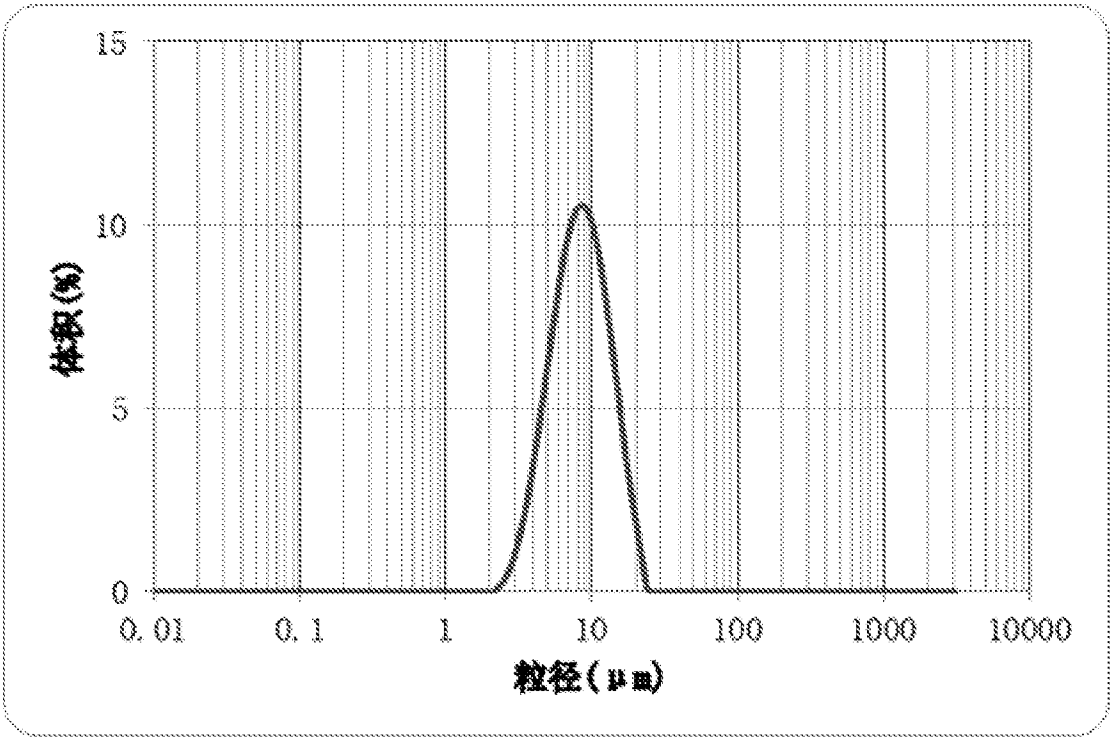


图 2

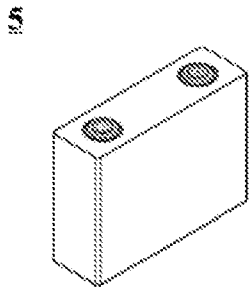


图 3

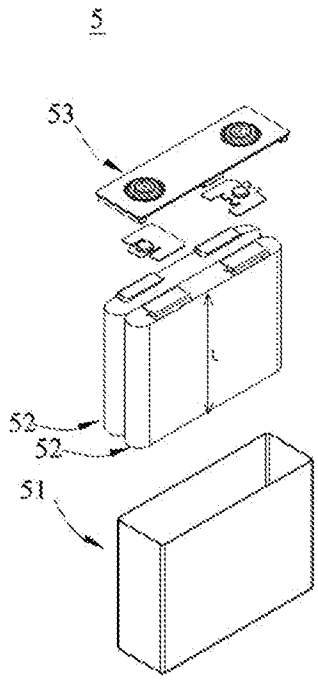


图 4

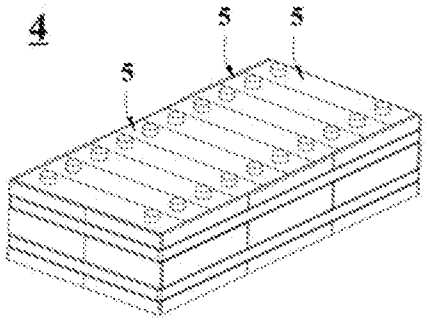


图 5

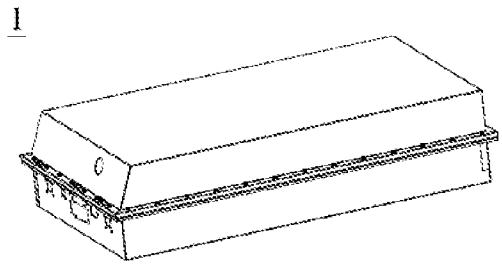


图 6

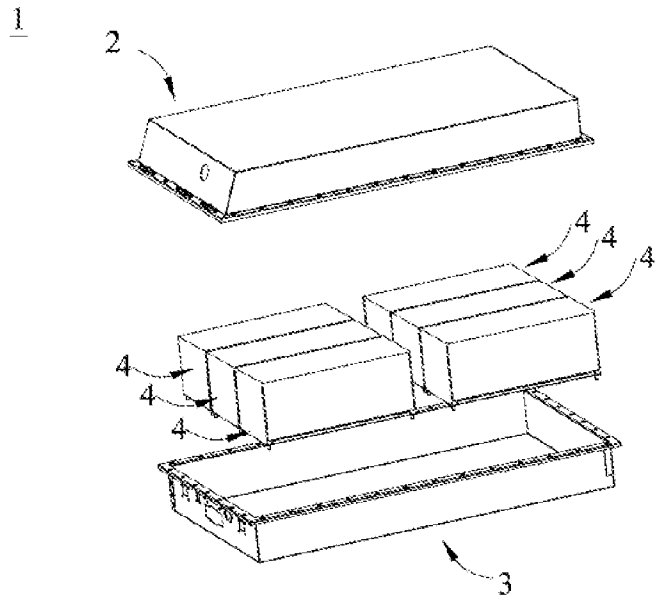


图 7

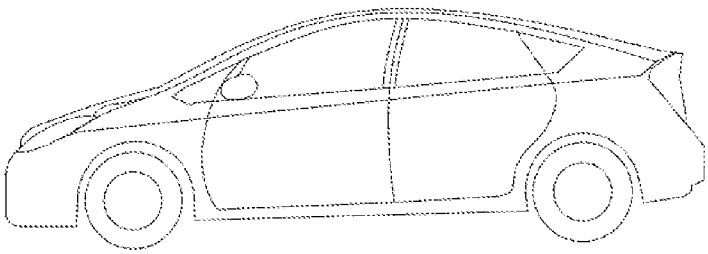


图 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2021/118225

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)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)

CNABS; CNTXT; VEN; USTXT; EPTXT; WOTXT; CNKI; ISI: 时代新能源, 正极, 正电极, 阴极, 材料, 活性物质, 包, 壳, 固体电解质, 固态电解质, 离子导体, 快导体, 三氧化二铝, 氧化铝, 氧化硼, 偏铝酸锂, 硼酸锂, 钛酸锂, 磷酸锂, 钴酸锂, 硅酸铝锂, cathode, positive, ion conductor, coat, shell, Al2O3, B2O3, LiAlO2, Li3BO3, Li4Ti5O12, Li2TiO3, Li3PO4, LiCoO2, LiAlSiO4

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 112349905 A (HUNAN SHANSHAN NEW ENERGY CO., LTD.) 09 February 2021 (2021-02-09) description, paragraphs [0005]-[0069]	1-17
Y	ZHANG, Xiang et al. "A facile in-situ coating strategy for Ni-rich cathode materials with improved electrochemical performance" *Electrochimica Acta*, Vol. 383, 11 April 2021 (2021-04-11), ISSN: 0013-4686, pp. 2-11	1-17
Y	CN 110690435 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY et al.) 14 January 2020 (2020-01-14) description, paragraphs [0004]-[0078]	1-17
Y	CN 108807931 A (SOUNDON NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 13 November 2018 (2018-11-13) description, paragraphs [0006]-[0085]	1-17
A	CN 108598400 A (SOUND GROUP CO., LTD. et al.) 28 September 2018 (2018-09-28) entire document	1-17

☐ 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	Date of mailing of the international search report
11 March 2022	**06 April 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
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2021/118225

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112349905	A	09 February 2021	WO	2021023313	A1	11 February 2021
				CN	112349905	B	23 November 2021
CN	110690435	A	14 January 2020		None		
CN	108807931	A	13 November 2018	CN	108807931	B	17 September 2021
CN	108598400	A	28 September 2018	CN	108598400	B	04 December 2020

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2021/118225

A. 主题的分类

H01M 4/36(2006.01)i; H01M 4/62(2006.01)i; H01M 4/525(2010.01)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））

CNABS;CNTXT;VEN;USTXT;EPTXT;WOTXT;CNKI;ISI：时代新能源，正极，正电极，阴极，材料，活性物质，包，壳，固体电解质，固态电解质，离子导体，快导体，三氧化二铝，氧化铝，氧化硼，偏铝酸锂，硼酸锂，钛酸锂，磷酸锂，钴酸锂，硅酸铝锂，cathode，positive，ion conductor，coat，shell，Al2O3，B2O3，LiAlO2，Li3BO3，Li4Ti5O12，Li2TiO3，Li3PO4，LiCoO2，LiAlSiO4

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
Y	CN 112349905 A (湖南杉杉新能源有限公司) 2021年2月9日 (2021-02-09) 说明书第[0005]-[0069]段	1-17
Y	Xiang Zhang等. "A facile in-situ coating strategy for Ni-rich cathode materials with improved electrochemical performance" Electrochimica Acta, 第383卷, 2021年4月11日 (2021-04-11), ISSN: 0013-4686, 第2-11页	1-17
Y	CN 110690435 A (中南大学 等) 2020年1月14日 (2020-01-14) 说明书第[0004]-[0078]段	1-17
Y	CN 108807931 A (桑顿新能源科技有限公司) 2018年11月13日 (2018-11-13) 说明书第[0006]-[0085]段	1-17
A	CN 108598400 A (桑德集团有限公司 等) 2018年9月28日 (2018-09-28) 全文	1-17

☐ 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	国际检索报告邮寄日期
2022年3月11日	2022年4月6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 邵囡 电话号码 （86-512）88995715

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2021/118225

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	112349905	A	2021年2月9日	WO	2021023313	A1	2021年2月11日
				CN	112349905	B	2021年11月23日
CN	110690435	A	2020年1月14日		无		
CN	108807931	A	2018年11月13日	CN	108807931	B	2021年9月17日
CN	108598400	A	2018年9月28日	CN	108598400	B	2020年12月4日