

(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)



(10) 国际公布号
WO 2023/040357 A1

- (51) 国际专利分类号:
H01M 4/36 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/096550
- (22) 国际申请日: 2022年6月1日 (01.06.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202111102848.1 2021年9月18日 (18.09.2021) CN
- (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)。 赵宇翔(ZHAO, Yuxiang); 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, 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))。

(54) **Title:** MODIFIED HIGH-NICKEL TERNARY POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND POWER-CONSUMING APPARATUS

(54) 发明名称: 改性的高镍三元正极材料及其制备方法, 以及用电装置

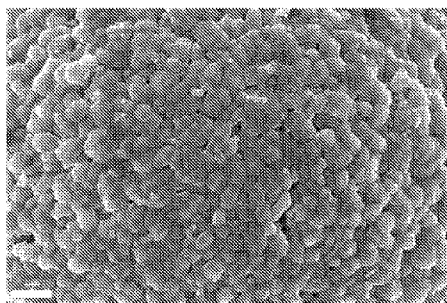


图 1

(57) **Abstract:** Provided in the present application is a modified high-nickel ternary positive electrode material, containing a core, an inner coating layer and an outer coating layer. The core contains a high-nickel ternary positive electrode material matrix, which is doped with M1, M2 and W, wherein M1 is one of Mo, Zr, Ti, Sb, Nb and Te; and M2 is one of Mg, Al, Ca, Zn and Sr. The chemical formula of the high-nickel ternary positive electrode material matrix doped with M1, M2 and W is $Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM1_bM2_cW_d]O_2$, wherein $0.65 \leq x < 1$; $0 \leq y < 0.3$; $0 \leq z < 0.3$; $0 < a < 0.2$; $0 < b < 0.1$; $0 < c < 0.1$; $0 < d < 0.1$; $x + y + z + b + c + d = 1$; and optionally, $0.8 \leq x < 1$. The surface layer of the core is further doped with Co. The inner coating layer is a Co-containing compound, and the outer coating layer is an Al-containing compound and a B-containing compound. The present application also relates to a method for preparing a modified high-nickel ternary positive electrode material, and a secondary battery, a battery module, a battery pack and a power-consuming apparatus.

WO 2023/040357 A1

(57) 摘要：本申请提供一种改性的高镍三元正极材料，其包含内核和内外两层包覆层，所述内核包含高镍三元正极材料基体，所述基体掺杂有M1、M2和W，其中所述M1为Mo、Zr、Ti、Sb、Nb、Te中的一种，所述M2为Mg、Al、Ca、Zn、Sr中的一种，掺杂M1、M2和W的高镍三元正极材料基体的化学式为 $\text{Li}_{1+a}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M1}_b\text{M2}_c\text{W}_d]\text{O}_2$ ，其中 $0.65 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 0.3$ ， $0 \leq z < 0.3$ ， $0 < a < 0.2$ ， $0 < b < 0.1$ ， $0 < c < 0.1$ ， $0 < d < 0.1$ ， $x+y+z+b+c+d = 1$ ，可选地 $0.8 \leq x < 1$ ；所述内核的表层还掺杂有Co；所述内包覆层为含Co化合物，所述外包覆层为含Al化合物和含B化合物。本申请还涉及一种制备改性的高镍三元正极材料的方法，以及二次电池、电池模块、电池包和用电装置。

改性的高镍三元正极材料及其制备方法，以及用电装置

技术领域

5 本申请涉及锂电池技术领域，尤其涉及一种改性的高镍三元正极材料及其制备方法、二次电池、电池模块、电池包和用电装置。

背景技术

10 随着新能源领域的快速发展，锂离子二次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。

15 由于锂离子二次电池取得了极大的发展，因此对其能量密度、循环性能和安全性能等也提出了更高的要求。而高镍正极活性材料被认为是满足高能量密度要求的最佳选择。但是随着镍含量的不断提高，其结构稳定性越来越差，进而影响锂离子二次电池的循环性能和存储性能。

因此，存在提高锂离子二次电池的容量同时确保二次电池的循环性能和存储性能的需求。

20

发明内容

鉴于背景技术中存在的技术问题，本申请提供一种改性的高镍三元正极材料，旨在使由其制备的锂离子二次电池在具有高容量的同时，还具有改善的循环性能和存储性能。

25 为了达到上述目的，本申请第一方面提供一种改性的高镍三元正极材料，包含内核和内外两层包覆层；所述内核包含高镍三元正极材料基体，所述基体掺杂有 M1、M2 和 W，其中所述 M1 为 Mo、Zr、Ti、Sb、Nb、Te 中的一种，所述 M2 为 Mg、Al、Ca、Zn、Sr 中的一种，掺杂 M1、M2 和 W 的高镍三元正极材料基体的化学式为
30 $\text{Li}_{1+a}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M1}_b\text{M2}_c\text{W}_d]\text{O}_2$ ，其中 $0.65 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 0.3$ ， $0 \leq z < 0.3$ ，

$0 < a < 0.2, 0 < b < 0.1, 0 < c < 0.1, 0 < d < 0.1, x + y + z + b + c + d = 1$, 可选地 $0.8 \leq x < 1$;
所述内核的表层还掺杂有 Co; 所述内包覆层为含 Co 化合物, 所述外
包覆层为含 Al 化合物和含 B 化合物。

相对于现有技术, 本申请至少包括如下所述的有益效果:

5 本申请对高镍三元正极材料基体进行了三种离子 (即 M1、M2
和 W) 协同掺杂, 能够更有效地提升高镍三元正极材料的结构稳定性,
从而明显改善二次电池的循环性能和热稳定性; 本申请对高镍三元正
极材料的表层还掺杂了 Co, 能够有效降低高镍三元正极材料表层
的高价镍离子含量, 从而降低高价镍离子与电解液的副反应, 进一步改
10 善二次电池的循环性能与存储性能; 本申请还对高镍三元正极材料均
匀包覆盖含 Co 化合物的内层, 含 Al 化合物、含 B 化合物的外层, 由
此, 能够有效降低表面杂锂含量并进一步有效抑制高镍三元正极材料
与电解液之间的界面副反应, 从而提高高镍三元正极材料的容量和倍
率性能, 并进一步提高二次电池的循环、存储及安全性能。

15 在任意实施方式中, 所述 M1 的掺杂量 \geq 所述 M2 或所述 W 的掺
杂量。

在任意实施方式中, 所述 M1 的掺杂量与所述 M2 和 W 的掺杂
量之和的比值为 1:(0.1-2), 可选为 1:(0.5-1.5)。

20 当 M1 的掺杂量与 M2 和 W 的掺杂量之和的比值控制在所给范围
内时, 既能保证高镍三元正极材料具有较高的容量, 同时又能最大程
度提升材料的结构稳定性, 从而进一步改善二次电池的循环性能。

在任意实施方式中, 所述表层的厚度 d 为 $0 < d < 3 \mu\text{m}$, 可选为
 $0 < d < 2 \mu\text{m}$ 。当表层的厚度 d 在所给范围内时, 能够进一步改善二次电
池的循环性能。

25 在任意实施方式中, 所述 Co 的表层掺杂量与所述含 Co 化合
物的包覆量之和为 100-20000 ppm, 可选为 1000-13000 ppm; 所述含 Al
化合物的包覆量为 100-3000 ppm, 可选为 500-2000 ppm; 所述含 B
化合物的包覆量为 100-2000 ppm, 可选为 500-1500 ppm, 其中所述
表层掺杂量和包覆量均以化合物中的相应元素相对于改性的高镍三
30 元正极材料计。当 Co 的表层掺杂量与含 Co 化合物的包覆量之和在

所给范围内时，能够进一步改善二次电池的循环性能。当含 A1 化合物的包覆量和含 B 化合物的包覆量在所给范围内时，能够进一步改善二次电池的循环性能。

在任意实施方式中，所述内外包覆层的总厚度为 0.001-1 μm 。

5 在任意实施方式中，所述含 A1 化合物的包覆量与所述含 B 化合物的包覆量满足 A1 与 B 的重量比为(0.5-2):1，其中所述包覆量均以化合物中的相应元素相对于改性的高镍三元正极材料计。当含 A1 化合物的包覆量与含 B 化合物的包覆量满足所给关系时，能够进一步改善二次电池的容量和循环性能。

10 在任意实施方式中，所述 W 的掺杂量为 100-2000 ppm，可选为 100-1500 ppm；所述 M1 的掺杂量为 2000-4000 ppm；所述 M2 的掺杂量为 500-2000 ppm，其中所述掺杂量均以相应元素相对于改性的高镍三元正极材料计。当 M1、M2 和 W 的掺杂量在所给范围内时，能够进一步改善高镍三元正极材料的结构稳定性，从而进一步改善二次
15 电池的循环性能和存储性能。

在任意实施方式中，所述 Co 的表层掺杂量以及所述含 Co 化合物、含 A1 化合物和含 B 化合物的包覆量之和为 1000-22000 ppm，可选为 1000-15000 ppm，其中所述表层掺杂量和包覆量均以化合物中的相应元素相对于改性的高镍三元正极材料计。

20 在任意实施方式中，所述改性的高镍三元正极材料的体积粒度分布径距满足 $(Dv_{90}-Dv_{10})/Dv_{50} \geq 1.1$ ，可选 $(Dv_{90}-Dv_{10})/Dv_{50} \geq 1.2$ 。

在任意实施方式中，所述改性的高镍三元正极材料在 5 吨压力下的粉末压实密度 $\geq 3.4 \text{ g/cc}$ ，可选 $\geq 3.5 \text{ g/cc}$ 。

25 发明人通过试验发现：当改性的高镍三元正极材料具有较宽的体积粒度分布径距，具有较高的粉末压实密度，能够明显提升高镍三元正极材料的体积能量密度。

本申请的第二方面还提供一种制备改性的高镍三元正极材料的方法，包括：

30 步骤 S1：将锂盐、掺 W 的高镍三元前驱体、含 M1 的化合物、含 M2 的化合物混合并烧结，得到掺杂 M1、M2 和 W 的高镍三元正

极材料基体，其中所述掺 W 的高镍三元前驱体的化学式为 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{W}_d)(\text{OH})_2$ ，其中 $0.65 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 0.3$ ， $0 \leq z < 0.3$ ， $0 < d < 0.1$ ，所述 M1 为 Mo、Zr、Ti、Sb、Nb、Te 中的一种，所述 M2 为 Mg、Al、Ca、Zn、Sr 中的一种，所述掺杂 M1、M2 和 W 的高镍三元正极材料基体的化学式为 $\text{Li}_{1+a}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M1}_b\text{M2}_c\text{W}_d]\text{O}_2$ ，其中 $0.65 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 0.3$ ， $0 \leq z < 0.3$ ， $0 < a < 0.2$ ， $0 < b < 0.1$ ， $0 < c < 0.1$ ， $0 < d < 0.1$ ， $x+y+z+b+c+d=1$ ，可选地 $0.8 \leq x < 1$ ；

步骤 S2：将所述掺杂 M1、M2 和 W 的高镍三元正极材料基体与含 Co 化合物混合并烧结，得到表层掺杂 Co、表面包覆含 Co 化合物的高镍三元正极材料；

步骤 S3：将所述表层掺杂 Co、表面包覆含 Co 化合物的高镍三元正极材料与含 Al 化合物、含 B 化合物混合并烧结，得到改性的高镍三元正极材料。

在任意实施方式中，在所述步骤 S1 中，烧结温度为 $700-950^\circ\text{C}$ ，烧结时间为 $10-20\text{ h}$ ，烧结气氛为空气或者 O_2 。当步骤 S1 中的烧结温度在合适的温度范围内时，能够进一步改善二次电池的容量、循环性能以及存储性能。

在任意实施方式中，所述含 Co 化合物颗粒直径为 $0.001-10\ \mu\text{m}$ ，可选为 $0.001-1\ \mu\text{m}$ 。当含 Co 化合物颗粒直径在所给范围内时，能够均匀包覆在高镍三元正极材料的表面，从而进一步改善二次电池的循环性能。

在任意实施方式中，在所述步骤 S2 中，烧结温度为 $500-800^\circ\text{C}$ ，可选为 $550-750^\circ\text{C}$ ，烧结时间为 $5-15\text{ h}$ ，可选为 $5-10\text{ h}$ ，烧结气氛为空气或者 O_2 。当步骤 S2 的烧结温度在所给范围内时，既能够使含 Co 化合物与三元正极材料表面的杂锂发生反应，又能将含 Co 化合物牢固地包覆在三元正极材料表面，从而减少表面杂锂并改善界面副反应，进一步改善二次电池的循环性能。

在任意实施方式中，在所述步骤 S3 中，烧结温度为 $200-500^\circ\text{C}$ ，可选为 $200-400^\circ\text{C}$ ，烧结时间为 $5-15\text{ h}$ ，可选为 $5-10\text{ h}$ ，烧结气氛为空气或者 O_2 。当步骤 S3 的烧结温度在所给范围内时，能够将含 Al

化合物和含 B 化合物牢固地包覆在三元正极材料表面,从而改善三元正极材料的界面反应,进一步改善二次电池的循环性能。

本申请的第三方面提供一种二次电池,包括本申请第一方面的改性的高镍三元正极材料或根据本申请第二方面的方法制备的改性的
5 高镍三元正极材料。

本申请的第四方面提供一种电池模块,包括本申请的第三方面的二次电池。

本申请的第五方面提供一种电池包,包括本申请的第四方面的电池模块。

10 本申请的第六方面提供一种用电装置,包括选自本申请的第三方面的二次电池、本申请的第四方面的电池模块或本申请的第五方面的电池包中的至少一种。

本申请的电池模块、电池包和用电装置包括本申请的二次电池,因而至少具有与所述二次电池相同的优势。

15

附图说明

图 1 为本申请实施例 1-1 制备得到的改性的高镍三元正极材料的 SEM 图。

图 2 为本申请实施例 1-1 制备得到的改性的高镍三元正极材料制
20 成的扣电的首次充放电曲线。

图 3 为本申请对比例 5-1 与实施例 1-1 制备得到的改性的高镍三元正极材料制作成全电池的 25℃循环对比曲线。

图 4 为本发明对比例 5-1 与实施例 1-1 制备得到的改性的高镍三元正极材料制作成全电池的 70℃存储胀气对比曲线。

25 图 5 是本申请一实施方式的二次电池的示意图。

图 6 是图 5 所示的本申请一实施方式的二次电池的分解图。

图 7 是本申请一实施方式的电池模块的示意图。

图 8 是本申请一实施方式的电池包的示意图。

图 9 是图 8 所示的本申请一实施方式的电池包的分解图。

30 图 10 是本申请一实施方式的二次电池用作电源的用电装置的示

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 二次电池；51 壳体；52 电极组件；53 顶盖组件

5

具体实施方式

以下，适当地参照附图详细说明具体公开了本申请的改性的高镍三元正极材料及其制备方法、二次电池、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别范围的边界。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，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，提到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。

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）。

[改性的高镍三元正极材料]

本申请提供一种改性的高镍三元正极材料，包含内核和内外两层包覆层，

所述内核包含高镍三元正极材料基体，所述基体掺杂有 M1、M2 和 W，其中所述 M1 为 Mo、Zr、Ti、Sb、Nb、Te 中的一种，所述 M2 为 Mg、Al、Ca、Zn、Sr 中的一种，掺杂 M1、M2 和 W 的高镍三元正极材料基体的化学式为 $\text{Li}_{1+a}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M1}_b\text{M2}_c\text{W}_d]\text{O}_2$ ，其中 $0.65 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 0.3$ ， $0 \leq z < 0.3$ ， $0 < a < 0.2$ ， $0 < b < 0.1$ ， $0 < c < 0.1$ ， $0 < d < 0.1$ ， $x+y+z+b+c+d=1$ ，可选地 $0.8 \leq x < 1$ ；

所述内核的表层还掺杂有 Co；

所述内包覆层为含 Co 化合物，所述外包覆层为含 Al 化合物和含 B 化合物。

本申请对高镍三元正极材料进行了掺杂，并对其进行了包覆，能够在保证锂离子二次电池高容量的前提下，改善其循环性能和安全性能。

不希望限于任何理论，首先，本申请对高镍三元正极材料进行了

三种离子（即 M1、M2 和 W）协同掺杂，相对于单离子掺杂，能够更有效地提升高镍三元正极材料的结构稳定性，从而明显提升二次电池的循环性能和热稳定性；其次，本申请对高镍三元正极材料的表层还掺杂了 Co，能够有效降低高镍三元正极材料表层的高价镍离子含量，从而降低高价镍离子与电解液的副反应，进一步改善二次电池的循环性能与存储性能；最后，本申请对高镍三元正极材料均匀包覆含 Co 化合物的内层，含 Al 化合物、含 B 化合物的外层，能够有效降低表面杂锂含量，使杂锂与含 Co 化合物生成 Li_2CoO_3 ，与含 B 化合物生成 LiBO_2 、 LiB_3O_5 、 $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 或它们的混合物，使杂锂变成活性锂，从而提高高镍三元正极材料的容量和倍率性能，同时含 Co 化合物的内层与含 B 化合物、含 Al 化合物的外层的协同作用，能够进一步有效抑制高镍三元正极材料与电解液之间的界面副反应，从而进一步有效提高二次电池的循环、存储及安全性能。

本发明人经深入研究发现，当本申请的改性的高镍三元正极材料在满足上述设计条件的基础上，若还可选地满足下述条件中的一个或几个时，可以进一步改善高镍三元正极材料的性能。

在一些实施方式中，所述 M1 的掺杂量 \geq 所述 M2 或所述 W 的掺杂量。

在一些实施方式中，所述 M1 的掺杂量与所述 M2 和 W 的掺杂量之和的比值为 1:(0.1-2)，可选为 1:(0.5-1.5)。

当 M1 的掺杂量与 M2 和 W 的掺杂量之和的比值控制在所给范围内时，既能保证高镍三元正极材料具有较高的容量，同时又能最大程度提升材料的结构稳定性，从而进一步改善二次电池的循环性能。

M1 元素对高镍三元正极材料的容量降低影响较小，M2 和 W 元素对容量降低影响较大，因此当 M1 的掺杂量与 M2 和 W 的掺杂量之和的比值在上述范围内时，则能够保持或提高二次电池的容量，并进一步提升二次电池的循环和存储性能。

在一些实施方式中，所述表层的厚度 d 为 $0 < d < 3 \mu\text{m}$ ，可选为 $0 < d < 2 \mu\text{m}$ 。

当表层的厚度 d 在所给范围内时，能够进一步改善电池的循环性

能。因而能够避免以下情况：如果表层的厚度 d 过大，则可能会使基体成分发生很大变化，降低整个基体中 Ni 的含量，从而明显降低三元正极材料容量。

5 在一些实施方式中，所述 Co 的表层掺杂量与所述含 Co 化合物的包覆量之和为 100-20000 ppm，可选为 1000-13000 ppm；所述含 Al 化合物的包覆量为 100-3000 ppm，可选为 500-2000 ppm；所述含 B 化合物的包覆量为 100-2000 ppm，可选为 500-1500 ppm，其中所述表层掺杂量和包覆量均以化合物中的相应元素相对于改性的高镍三元正极材料计。

10 当 Co 的表层掺杂量与含 Co 化合物的包覆量之和在所给范围内时，能够进一步改善电池的循环性能。因而能够避免以下情况：当 Co 的表层掺杂量与含 Co 化合物的包覆量之和过大时，可能会在高镍三元正极材料的表面残余过多的无活性的 Co 化合物，影响材料的容量，并会影响二次电池的循环性能。

15 当含 Al 化合物的包覆量和含 B 化合物的包覆量在所给范围内时，能够进一步改善电池的循环性能。

在一些实施方式中，所述内外包覆层的总厚度为 0.001-1 μm 。

20 在一些实施方式中，所述含 Al 化合物的包覆量与所述含 B 化合物的包覆量满足 Al 与 B 的重量比为(0.5-2):1，其中所述包覆量均以化合物中的相应元素相对于改性的高镍三元正极材料计。

25 当含 Al 化合物的包覆量与含 B 化合物的包覆量满足所给关系时，能够进一步改善二次电池的容量和循环性能。因而能够避免以下情况：当在外包覆层中，Al 与 B 的重量比大于 2:1 时，由于含 Al 化合物没有活性，可能会影响离子传输动力学活性，进一步影响二次电池的容量和循环性能。

在一些实施方式中，所述 W 的掺杂量为 100-2000 ppm，可选为 100-1500 ppm；所述 M1 的掺杂量为 2000-4000 ppm；所述 M2 的掺杂量为 500-2000 ppm，其中所述掺杂量均以相应元素相对于改性的高镍三元正极材料计。

30 当 M1、M2 和 W 的掺杂量在所给范围内时，能够进一步改善高

镍三元正极材料的结构稳定性，从而进一步改善二次电池的循环性能和存储性能。

5 在一些实施方式中，所述 Co 的表层掺杂量以及所述含 Co 化合物、含 Al 化合物和含 B 化合物的包覆量之和为 1000-22000 ppm，可选为 1000-15000 ppm，其中所述表层掺杂量和包覆量均以化合物中的相应元素相对于改性的高镍三元正极材料计。

在一些实施方式中，所述改性的高镍三元正极材料的体积粒度分布径距满足 $(D_{V90}-D_{V10})/D_{V50} \geq 1.1$ ，可选 $(D_{V90}-D_{V10})/D_{V50} \geq 1.2$ 。

10 本申请中，改性的高镍三元正极材料的颗粒体积分布粒度 D_{V10} 、 D_{V50} 、 D_{V90} 为本领域的公知概念。具体地， D_{V10} 为粉体颗粒以体积为基准的粒度分布中，从小粒径侧起、达到体积累计 10% 的粒径，单位通常为 μm 。 D_{V50} 为粉体颗粒以体积为基准的粒度分布中，从小粒径侧起、达到体积累计 50% 的粒径。 D_{V90} 为粉体颗粒以体积为基准的粒度分布中，从小粒径侧起、达到体积累计 90% 的粒径。上述三元前驱体的颗粒体积分布粒度 D_{V10} 、 D_{V50} 、 D_{V90} 的测试方法可以采用本领域公知的方法进行测试。作为示例，可以参考 GB/T 19077-2016/ISO 15 13320:2009 粒度分布激光衍射法，采用设备马尔文 2000 进行测定。

在一些实施方式中，所述改性的高镍三元正极材料在 5 吨压力下的粉末压实密度 $\geq 3.4 \text{ g/cc}$ ，可选 $\geq 3.5 \text{ g/cc}$ 。

20 当改性的高镍三元正极材料具有较宽的体积粒度分布径距，具有较高的粉末压实密度，能够明显提升高镍三元正极材料的体积能量密度。

本申请还提供一种制备改性的高镍三元正极材料的方法，包括：

25 步骤 S1：将锂盐、掺 W 的高镍三元前驱体、含 M1 的化合物、含 M2 的化合物混合并烧结，得到掺杂 M1、M2 和 W 的高镍三元正极材料基体，其中所述掺 W 的高镍三元前驱体的化学式为 $(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{W}_d)(\text{OH})_2$ ，其中 $0.65 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 0.3$ ， $0 \leq z < 0.3$ ， $0 < d < 0.1$ ，所述 M1 为 Mo、Zr、Ti、Sb、Nb、Te 中的一种，所述 M2 为 Mg、Al、Ca、Zn、Sr 中的一种，所述掺杂 M1、M2 和 W 的高镍三元正极材料基体的化学式为 $\text{Li}_{1+a}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M1}_b\text{M2}_c\text{W}_d]\text{O}_2$ ，其中 30

$0.65 \leq x < 1$, $0 \leq y < 0.3$, $0 \leq z < 0.3$, $0 < a < 0.2$, $0 < b < 0.1$, $0 < c < 0.1$, $0 < d < 0.1$,
 $x+y+z+b+c+d=1$, 可选地 $0.8 \leq x < 1$;

步骤 S2: 将所述掺杂 M1、M2、W 的高镍三元正极材料基体与含 Co 化合物混合并烧结, 得到表层掺杂 Co、表面包覆含 Co 化合物的高镍三元正极材料;

步骤 S3: 将所述表层掺杂 Co、表面包覆含 Co 化合物的高镍三元正极材料与含 Al 化合物、含 B 化合物混合并烧结, 得到改性的高镍三元正极材料。

在一些实施方式中, 在所述步骤 S1 中, 烧结温度为 700-950°C, 烧结时间为 10-20 h, 烧结气氛为空气或者 O₂。

在所述步骤 S1 中采用所述烧结工艺, 能够烧结出晶体结构优良的高镍三元正极材料基体, 并能均匀有效地进行三元素 (即 M1、M2、W) 协同掺杂。特别是当步骤 S1 中的烧结温度在合适的温度范围内时, 能够进一步改善二次电池的容量、循环性能以及存储性能。

在本申请实施例中, 对锂盐、含 M1 的化合物和含 M2 的化合物的种类没有特别的限制, 可以根据实际需求进行选择。例如, 锂盐为氢氧化锂、碳酸锂、硝酸锂; 含 M1 的化合物和含 M2 的化合物为 M1 和 M2 的氧化物或碳酸盐。

在本申请实施例中, 掺 W 的高镍三元前驱体的合成方法包括:

(1): 使用镍盐、钴盐、锰盐和纯水配制镍钴锰混合金属盐溶液, 加入含钨化合物, 得到掺杂 W 盐的镍钴锰混合金属盐溶液;

(2): 在反应釜中加纯水作为底液, 开启搅拌并保持反应温度, 加入碱溶液和氨水溶液调整底液的 pH 值及氨浓度, 将所述掺杂 W 盐的镍钴锰混合金属盐溶液、碱溶液、氨水溶液加入至反应釜中, 维持 pH 值及氨浓度不变, 合成晶种核浆料;

(3): 在反应釜中加入纯水作为底液, 加入所述晶种核浆料, 开启搅拌并保持反应温度, 加入碱溶液和氨水溶液调整底液的 pH 值及氨浓度, 将所述掺杂 W 盐的镍钴锰混合金属盐溶液、碱溶液、氨水溶液及所述晶种核浆料加入至反应釜中, 维持 pH 值及氨浓度不变, 得到掺 W 的高镍三元前驱体。

在一些实施方式中，在步骤（1）中，所述镍钴锰混合金属盐溶液的浓度为 0.5-2.5 mol/L。

在本申请实施例中，对镍盐、钴盐、锰盐和含钨化合物的种类没有特别的限制，可以根据实际需求进行选择。例如，镍盐为硝酸镍、醋酸镍和硫酸镍中的一种；钴盐为硝酸钴、醋酸钴和硫酸钴中的一种；锰盐为硝酸锰、醋酸锰和硫酸锰中的一种；含钨化合物为钨酸钠盐。

在一些实施方式中，在步骤（2）和（3）中，加入的纯水占反应釜体积的 10-50%。

在一些实施方式中，在步骤（2）和（3）中，碱溶液为氢氧化钠溶液，其浓度为 1-10 mol/L。

在一些实施方式中，在步骤（2）和（3）中，氨水溶液的浓度为 2-14 mol/L。

在一些实施方式中，在步骤（2）中，所述 pH 为 11.5-12.5，可选为 11.8-12.2；所述氨浓度为 0.2-0.6 mol/L，可选为 0.3-0.5 mol/L；所述搅拌线速度为 5.0-7.0 m/s；所述反应温度为 40-75℃。

在一些实施方式中，在步骤（2）中，掺杂 W 盐的镍钴锰混合金属盐溶液、碱溶液、氨水溶液的流量比为 18.75:15:1。

在一些实施方式中，在步骤（3）中，所述 pH 为 11.0-12.0，可选为 11.1-11.7；所述氨浓度为 0.2-0.6 mol/L，可选为 0.3-0.5 mol/L；所述搅拌线速度为 3.0-6.0 m/s；所述反应温度为 40-75℃。

在一些实施方式中，在步骤（3）中，掺杂 W 盐的镍钴锰混合金属盐溶液、碱溶液、氨水溶液及晶种核浆料的流量比为 18.75:15:1:2.8。

在一些实施方式中，所述晶种核浆料的体积分布平均粒径 D_{V50} 为 1-5 μm ；所述掺 W 的高镍三元前驱体的体积分布平均粒径 D_{V50} 为 5-15 μm ，可选为 5-10 μm 。

在一些实施方式中，所述掺 W 的高镍三元前驱体的体积粒度分布径距 $(D_{V90}-D_{V10})/D_{V50} \geq 1.3$ 。

通过该方法合成的掺 W 的高镍三元前驱体的体相结构中均匀掺杂有 W 元素，并具有较宽的体积粒度分布径距，使烧结出的高镍三元正极材料具有较宽的粒度分布和较高的粉末压实密度。

在一些实施方式中，在步骤 S2 中，所述含 Co 化合物为 Co_3O_4 、 $\text{Co}(\text{OH})_2$ 、 CoO 、 CoOOH 、醋酸钴、草酸钴、 CoCO_3 中的一种或两种以上。

5 在一些实施方式中，在步骤 S2 中，所述含 Co 化合物颗粒直径为 0.001-10 μm ，可选为 0.001-1 μm 。

当含 Co 化合物颗粒直径在所给范围内时，能够均匀包覆在高镍三元正极材料的表面，改善材料与电解液之间的界面副反应，从而进一步改善二次电池的循环性能。

10 在一些实施方式中，在所述步骤 S2 中，烧结温度为 500-800 $^\circ\text{C}$ ，可选为 550-750 $^\circ\text{C}$ ，烧结时间为 5-15 h，可选为 5-10 h，烧结气氛为空气或者 O_2 。

15 通过控制步骤 S2 的烧结温度，既能够使含 Co 化合物与三元正极材料表面的杂锂发生反应，又能将含 Co 化合物牢固地包覆在三元正极材料表面，从而减少表面杂锂并改善界面副反应，进一步改善二次电池的循环性能。

在一些实施方式中，在所述步骤 S3 中，含 Al 化合物为 Al_2O_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 AlCl_3 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 中的一种或多种。

20 在一些实施方式中，在所述步骤 S3 中，含 B 化合物为 BCl_3 、 $\text{B}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{B}(\text{NO}_3)_3$ 、 BN 、 B_2O_3 、 BF_3 、 BBr_3 、 BI_3 、 $\text{H}_2\text{BO}_5\text{P}$ 、 H_3BO_3 、 $\text{C}_5\text{H}_6\text{B}(\text{OH})_2$ 、 $\text{C}_3\text{H}_9\text{B}_3\text{O}_6$ 、 $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$ 及 $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_3\text{B}$ 中的一种或多种。

在一些实施方式中，在所述步骤 S3 中，烧结温度为 200-500 $^\circ\text{C}$ ，可选为 200-400 $^\circ\text{C}$ ，烧结时间为 5-15 h，可选为 5-10 h，烧结气氛为空气或者 O_2 。

25 通过控制步骤 S3 的烧结温度，能够将含 Al 化合物和含 B 化合物牢固地包覆在三元正极材料表面，从而改善材料的界面反应，进一步改善二次电池的循环性能。

另外，以下适当参照附图对本申请的二次电池、电池模块、电池包和用电装置进行说明。

30 本申请的一个实施方式中，提供一种二次电池。

通常情况下，二次电池包括正极极片、负极极片、电解质和隔离膜。在电池充放电过程中，活性离子在正极极片和负极极片之间往返嵌入和脱出。电解质在正极极片和负极极片之间起到传导离子的作用。隔离膜设置在正极极片和负极极片之间，主要起到防止正负极短路的作用，同时可以使离子通过。

[正极极片]

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膜层，所述正极膜层包括本申请第一方面的改性的高镍三元正极材料。

10 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，正极膜层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。

15 在一些实施方式中，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）、聚苯乙烯（PS）、聚乙烯（PE）等的基材）上而形成。

20 在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括粘结剂。作为示例，所述粘结剂可以包括聚偏氟乙烯（PVDF）、聚四氟乙烯（PTFE）、偏氟乙烯-四氟乙烯-丙烯三元共聚物、偏氟乙烯-六氟丙烯-四氟乙烯三元共聚物、四氟乙烯-六氟丙烯共聚物及含氟丙烯酸酯树脂中的至少一种。

25 在一些实施方式中，正极膜层还可选地包括导电剂。作为示例，所述导电剂可以包括超导碳、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至少一种。

30 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备正极极片：将上述用于制备正极极片的组分，例如正极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他的组分分散于溶剂（例如 N-甲基吡咯烷酮）中，形成正极浆料；

将正极浆料涂覆在正极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到正极极片。

[负极极片]

5 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。

10 在一些实施方式中，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体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

15 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。

20 在一些实施方式中，负极活性材料可采用本领域公知的用于电池的负极活性材料。作为示例，负极活性材料可包括以下材料中的至少一种：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至少一种。所述锡基材料可选自单质锡、锡氧化合物以及锡合金中的至少一种。但本申请并不限于这些材料，还可以使用其他可被用作电池负极活性材料的传统材料。这些负极活性材料可以仅单独使用一种，也可以将两种以上组合使用。

25 在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括粘结剂。所述粘结剂可选自丁苯橡胶（SBR）、聚丙烯酸（PAA）、聚丙烯酸钠（PAAS）、聚丙烯酰胺（PAM）、聚乙烯醇（PVA）、海藻酸钠（SA）、聚甲基丙烯酸（PMAA）及羧甲基壳聚糖（CMCS）中的至少一种。

30 在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括导电剂。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至少一种。

在一些实施方式中，负极膜层还可选地包括其他助剂，例如增稠剂（如羧甲基纤维素钠（CMC-Na））等。

5 在一些实施方式中，可以通过以下方式制备负极极片：将上述用于制备负极极片的组分，例如负极活性材料、导电剂、粘结剂和任意其他组分分散于溶剂（例如去离子水）中，形成负极浆料；将负极浆料涂覆在负极集流体上，经烘干、冷压等工序后，即可得到负极极片。

[电解质]

10 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具体的限制，可根据需求进行选择。例如，电解质可以是液态的、凝胶态的或全固态的。

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。

15 在一些实施方式中，电解质盐可选自六氟磷酸锂、四氟硼酸锂、高氯酸锂、六氟砷酸锂、双氟磺酰亚胺锂、双三氟甲磺酰亚胺锂、三氟甲磺酸锂、二氟磷酸锂、二氟草酸硼酸锂、二草酸硼酸锂、二氟二草酸磷酸锂及四氟草酸磷酸锂中的至少一种。

20 在一些实施方式中，溶剂可选自碳酸亚乙酯（EC）、碳酸亚丙酯、碳酸甲乙酯、碳酸二乙酯（DEC）、碳酸二甲酯（DMC）、碳酸二丙酯、碳酸甲丙酯、碳酸乙丙酯、碳酸亚丁酯、氟代碳酸亚乙酯、甲酸甲酯、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸丙酯、丙酸甲酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、丁酸甲酯、丁酸乙酯、1,4-丁内酯、环丁砜、二甲砜、甲乙砜及二乙砜中的至少一种。

25 在一些实施方式中，所述电解液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、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、改善电池高温或低温性能的添加剂等。

[隔离膜]

30 在一些实施方式中，二次电池中还包括隔离膜。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。

5 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至少一种。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。

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。

在一些实施方式中，二次电池可包括外包装。该外包装可用于封装上述电极组件及电解质。

10 在一些实施方式中，二次电池的外包装可以是硬壳，例如硬塑料壳、铝壳、钢壳等。二次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、聚对苯二甲酸丁二醇酯以及聚丁二酸丁二醇酯等。

15 本申请对二次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 5 是作为一个示例的方形结构的二次电池 5。

20 在一些实施方式中，参照图 6，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。二次电池 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实际需求进行选择。

25 在一些实施方式中，二次电池可以组装成电池模块，电池模块所含二次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。

30 图 7 是作为一个示例的电池模块 4。参照图 7，在电池模块 4 中，多个二次电池 5 可以是沿电池模块 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

个二次电池 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，多个二次电池 5 容纳于该容纳空间。

5 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可以为一个或多个，具体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。

10 图 8 和图 9 是作为一个示例的电池包 1。参照图 8 和图 9，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。

15 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二次电池、电池模块、或电池包中的一种以上。所述二次电池、电池模块、或电池包可以用作所述用电装置的电源，也可以用作所述用电装置的能量存储单元。所述用电装置可以包括移动设备（例如手机、笔记本电脑等）、机动车辆（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，但不限于此。

20 作为所述用电装置，可以根据其使用需求来选择二次电池、电池模块或电池包。

图 10 是作为一个示例的用电装置。该用电装置为纯电动车、混合动力电动车、或插电式混合动力电动车等。为了满足该用电装置对二次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。

25 作为另一个示例的用电装置可以是手机、平板电脑、笔记本电脑等。该用电装置通常要求轻薄化，可以采用二次电池作为电源。

实施例

30 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,均为可以通过市购获得的常规产品。

5 实施例 1-1

[掺钨的高镍三元前驱体的制备]

(1): 使用硫酸镍、硫酸钴、硫酸锰和纯水按照镍、钴、锰摩尔比为 90:5:5 配制浓度为 2 mol/L 的镍钴锰混合金属盐溶液,加入钨酸钠盐,加入的量以钨计为 1000 ppm,得到掺杂钨盐的镍钴锰混合金属盐溶液;

(2): 在 100 L 的反应釜中加入 20 L 的纯水,开启搅拌,搅拌速度为 6 m/s,保持 45℃的恒温,加入 5 mol/L 的 NaOH 溶液至反应釜中 pH 为 12.0,加入 9 mol/L 的氨水溶液至反应釜中氨浓度为 0.4 mol/L。将所述掺杂钨盐的镍钴锰混合金属盐溶液、NaOH 溶液、氨水溶液加入至反应釜中,其中所述掺杂钨盐的镍钴锰混合金属盐溶液与 NaOH 溶液的流量比为 5:4,NaOH 溶液与氨水溶液的流量比为 15:1,以保持反应釜中氨浓度及 pH 不变,连续反应合成出晶种核浆料;

(3): 在另一个 100 L 的反应釜中加入 20 L 的纯水,加入 2 kg 的所述晶种核浆料,开启搅拌,搅拌速度为 5 m/s,保持 50℃的恒温,加入 5 mol/L 的 NaOH 溶液至反应釜中 pH 为 11.5,加入 9 mol/L 的氨水溶液至反应釜中氨浓度为 0.3 mol/L。将所述掺杂钨盐的镍钴锰混合金属盐溶液、NaOH 溶液和氨水溶液及所述晶种核浆料加入至反应釜中,其中所述掺杂钨盐的镍钴锰混合金属盐溶液与 NaOH 溶液的流量比为 5:4,NaOH 溶液与氨水溶液的流量比为 15:1,所述晶种核浆料与所述掺杂钨盐的镍钴锰混合金属盐溶液的流量比为 0.15,以保持反应釜中氨浓度及 pH 不变,连续反应合成出浆料掺钨的高镍三元前驱体。然后将浆料在 300 rpm 下离心 20 min,用去离子水洗涤,过滤,在 105℃下干燥 10 h,得到掺钨的高镍三元前驱体,其分子式为 $(\text{Ni}_{0.8995}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{W}_{0.0005})(\text{OH})_2$,粒度 D_{v50} 为 8 μm ,粒度体积分布径

距 $(D_{V90}-D_{V10})/D_{V50}$ 为 1.35。

[改性的高镍三元正极材料的制备]

S1: 将氢氧化锂、所述掺钨的高镍三元前驱体、 TiO_2 、 Al_2O_3 放入犁刀混料机中进行混合，其中 Li 与镍钴锰三者之和的摩尔比为 1.05， TiO_2 的量以 Ti 计为 2500 ppm， Al_2O_3 的量以 Al 计为 1000 ppm，将混合物料放入窑炉中进行烧结，烧结温度为 750℃，烧结时间为 15 h，烧结气氛为 O_2 ，得到掺杂 Ti、Al 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为 $Li_{1.05}[Ni_{0.8918}Co_{0.0495}Mn_{0.0495}Ti_{0.005}Al_{0.0037}W_{0.0005}]O_2$ ；

S2: 将所述掺杂 Ti、Al 和 W 的高镍三元正极材料基体与 CoO 放入犁刀混料机中进行混合，其中 CoO 的量以 Co 计为 13000 ppm，将混合物料放入窑炉中进行烧结，烧结温度为 600℃，烧结时间为 5 h，烧结气氛为 O_2 ，得到表层掺杂 Co、表面包覆含 Co 化合物的高镍三元正极材料；

S3: 将所述表层掺杂 Co、表面包覆含 Co 化合物的高镍三元正极材料与 Al_2O_3 、 B_2O_3 放入犁刀混料机中进行混合，其中 Al_2O_3 的量以 Al 计为 1000 ppm， B_2O_3 的量以 B 计为 1000 ppm，Al 与 B 的重量比为 1:1，将混合物料放入窑炉中进行烧结，烧结温度为 250℃，烧结时间为 6 h，烧结气氛为 O_2 ，得到改性的高镍三元正极材料产品，所述产品的内外包覆层的总厚度为 0.54 μm 。

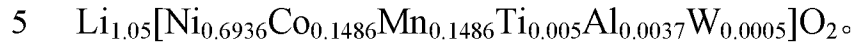
20 实施例 1-2

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在掺钨的高镍三元前驱体的制备中，所述镍钴锰混合金属盐溶液中镍、钴、锰摩尔比为 80:10:10，得到的掺钨的高镍三元前驱体的分子式为 $(Ni_{0.7996}Co_{0.09995}Mn_{0.09995}W_{0.0005})(OH)_2$ ；在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中，得到掺杂 Ti、Al 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为 $Li_{1.05}[Ni_{0.7927}Co_{0.0991}Mn_{0.0991}Ti_{0.005}Al_{0.0036}W_{0.0005}]O_2$ 。

实施例 1-3

30 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在掺钨的高镍三元前驱体的制备中，所述镍钴锰混合金属盐溶液

中镍、钴、锰摩尔比为 70:15:15，得到的掺钨的高镍三元前驱体的分子式为 $(\text{Ni}_{0.6997}\text{Co}_{0.1499}\text{Mn}_{0.1499}\text{W}_{0.0005})(\text{OH})_2$ ；在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中，得到掺杂 Ti、Al 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为



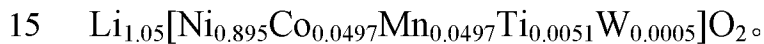
对比例 1-1

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中，不加入 TiO_2 ，得到掺杂 Al 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为



对比例 1-2

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中，不加入 Al_2O_3 ，得到掺杂 Ti 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为



对比例 1-3

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在掺钨的高镍三元前驱体的制备中，不加入钨酸钠盐，得到的高镍三元前驱体的分子式为 $(\text{Ni}_{0.90}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})(\text{OH})_2$ ；在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中，得到掺杂 Ti 和 Al 的高镍三元正极材料基体，其分子式为 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.8923}\text{Co}_{0.0496}\text{Mn}_{0.0496}\text{Ti}_{0.005}\text{Al}_{0.0035}]\text{O}_2$ 。

对比例 1-4

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，不进行步骤 S2，并且最终产品的内外包覆层的总厚度为 $0.11\ \mu\text{m}$ 。

25 对比例 1-5

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，不进行步骤 S3，并且最终产品的内外包覆层的总厚度为 $0.40\ \mu\text{m}$ 。

对比例 1-6

30 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S3 中，不加入 B_2O_3 ，并且最终产品的内外包覆层的总厚

度为 0.49 μm 。

对比例 1-7

5 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S3 中，不加入 Al_2O_3 ，并且最终产品的内外包覆层的总厚度为 0.50 μm 。

实施例 2-1

10 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中，将 TiO_2 更换为 ZrO_2 ，将 Al_2O_3 更换为 SrCO_3 ，得到掺杂 Zr、Sr 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.8961}\text{Co}_{0.0498}\text{Mn}_{0.0498}\text{Zr}_{0.0027}\text{Sr}_{0.0011}\text{W}_{0.0005}]\text{O}_2$ 。

实施例 2-2

15 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中，将 TiO_2 更换为 Sb_2O_5 ，将 Al_2O_3 更换为 MgO ，得到掺杂 Sb、Mg 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.8941}\text{Co}_{0.0497}\text{Mn}_{0.0497}\text{Sb}_{0.002}\text{Mg}_{0.004}\text{W}_{0.0005}]\text{O}_2$ 。

实施例 2-3

20 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中，将 Al_2O_3 更换为 ZnO ，得到掺杂 Ti、Zn 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.8937}\text{Co}_{0.0496}\text{Mn}_{0.0496}\text{Ti}_{0.005}\text{Zn}_{0.0016}\text{W}_{0.0005}]\text{O}_2$ 。

实施例 3-1

25 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在掺钨的高镍三元前驱体的制备中，加入的钨酸钠盐的量以钨计为 2000 ppm，得到的掺钨的高镍三元前驱体的分子式为 $(\text{Ni}_{0.8991}\text{Co}_{0.04995}\text{Mn}_{0.04995}\text{W}_{0.001})(\text{OH})_2$ ；在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中， TiO_2 的量以 Ti 计为 2000 ppm， Al_2O_3 的量以 Al 计为 2000 ppm，得到掺杂 Ti、Al 和 W 的高镍三元正极材料基体，
30 其分子式为 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.889}\text{Co}_{0.0494}\text{Mn}_{0.0494}\text{Ti}_{0.004}\text{Al}_{0.0072}\text{W}_{0.001}]\text{O}_2$ 。

实施例 3-2

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在掺钨的高镍三元前驱体的制备中，加入钨酸钠盐的量以钨计为 1500 ppm，得到的掺钨的高镍三元前驱体的分子式为 $(\text{Ni}_{0.8992}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{W}_{0.0008})(\text{OH})_2$ ；在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中， TiO_2 的量以 Ti 计为 2000 ppm， Al_2O_3 的量以 Al 计为 1500 ppm，得到掺杂 Ti、Al 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.8909}\text{Co}_{0.0495}\text{Mn}_{0.0495}\text{Ti}_{0.004}\text{Al}_{0.0053}\text{W}_{0.0008}]\text{O}_2$ 。

实施例 3-3

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在掺钨的高镍三元前驱体的制备中，加入钨酸钠盐的量以钨计为 100 ppm，得到的掺钨的高镍三元前驱体的分子式为 $(\text{Ni}_{0.8999}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{W}_{0.0001})(\text{OH})_2$ ；在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中， TiO_2 的量以 Ti 计为 2000 ppm， Al_2O_3 的量以 Al 计为 1900 ppm，得到掺杂 Ti、Al 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.8901}\text{Co}_{0.0495}\text{Mn}_{0.0495}\text{Ti}_{0.004}\text{Al}_{0.0068}\text{W}_{0.0001}]\text{O}_2$ 。

实施例 3-4

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在掺钨的高镍三元前驱体的制备中，加入钨酸钠盐的量以钨计为 500 ppm，得到的掺钨的高镍三元前驱体的分子式为 $(\text{Ni}_{0.8997}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{W}_{0.0003})(\text{OH})_2$ ；在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中， TiO_2 的量以 Ti 计为 3000 ppm， Al_2O_3 的量以 Al 计为 1000 ppm，得到掺杂 Ti、Al 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.8911}\text{Co}_{0.0495}\text{Mn}_{0.0495}\text{Ti}_{0.006}\text{Al}_{0.0036}\text{W}_{0.0003}]\text{O}_2$ 。

实施例 3-5

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在掺钨的高镍三元前驱体的制备中，加入钨酸钠盐的量以钨计为 1900 ppm，得到的掺钨的高镍三元前驱体的分子式为 $(\text{Ni}_{0.899}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{W}_{0.001})(\text{OH})_2$ ；在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中， TiO_2 的量以 Ti 计为 4000 ppm， Al_2O_3 的量以 Al

计为 500 ppm，得到掺杂 Ti、Al 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.8902}\text{Co}_{0.0495}\text{Mn}_{0.0495}\text{Ti}_{0.008}\text{Al}_{0.0018}\text{W}_{0.001}]\text{O}_2$ 。

实施例 3-6

5 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在掺钨的高镍三元前驱体的制备中，加入钨酸钠盐的量以钨计为 100 ppm，得到的掺钨的高镍三元前驱体的分子式为 $(\text{Ni}_{0.8999}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{W}_{0.0001})(\text{OH})_2$ ；在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中， TiO_2 的量以 Ti 计为 6000 ppm， Al_2O_3 的量以 Al 计为 500 ppm，得到掺杂 Ti、Al 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.8875}\text{Co}_{0.0493}\text{Mn}_{0.0493}\text{Ti}_{0.012}\text{Al}_{0.0018}\text{W}_{0.0001}]\text{O}_2$ 。

实施例 3-7

15 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在掺钨的高镍三元前驱体的制备中，加入钨酸钠盐的量以钨计为 100 ppm，得到的掺钨的高镍三元前驱体的分子式为 $(\text{Ni}_{0.8999}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{W}_{0.0001})(\text{OH})_2$ ；在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中， TiO_2 的量以 Ti 计为 4000 ppm， Al_2O_3 的量以 Al 计为 100 ppm，得到掺杂 Ti、Al 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.8923}\text{Co}_{0.0496}\text{Mn}_{0.0496}\text{Ti}_{0.008}\text{Al}_{0.0004}\text{W}_{0.0001}]\text{O}_2$ 。

实施例 3-8

20 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在掺钨的高镍三元前驱体的制备中，加入钨酸钠盐的量以钨计为 3000 ppm，得到的掺钨的高镍三元前驱体的分子式为 $(\text{Ni}_{0.8984}\text{Co}_{0.05}\text{Mn}_{0.05}\text{W}_{0.0016})(\text{OH})_2$ ；在改性的高镍三元正极材料的制备中，在步骤 S1 中， TiO_2 的量以 Ti 计为 2000 ppm， Al_2O_3 的量以 Al 计为 3000 ppm，得到掺杂 Ti、Al 和 W 的高镍三元正极材料基体，其分子式为 $\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.8854}\text{Co}_{0.0492}\text{Mn}_{0.0492}\text{Ti}_{0.004}\text{Al}_{0.0106}\text{W}_{0.0016}]\text{O}_2$ 。

实施例 4-1

30 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S2 中，CoO 的量以 Co 计为 20000 ppm，并且最终产品的内外包覆层的总厚度为 1.0 μm 。

实施例 4-2

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S2 中，CoO 的量以 Co 计为 5000 ppm，并且最终产品的内外包覆层的总厚度为 0.32 μm 。

5 实施例 4-3

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S2 中，CoO 的量以 Co 计为 1000 ppm，并且最终产品的内外包覆层的总厚度为 0.18 μm 。

实施例 4-4

10 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S2 中，CoO 的量以 Co 计为 100 ppm，并且最终产品的内外包覆层的总厚度为 0.13 μm 。

实施例 4-5

15 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S2 中，CoO 的量以 Co 计为 25000 ppm，并且最终产品的内外包覆层的总厚度为 1.26 μm 。

实施例 4-6

20 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S3 中， Al_2O_3 的量以 Al 计为 3000 ppm， B_2O_3 的量以 B 计为 2000 ppm，Al 与 B 的重量比为 1.5:1，并且最终产品的内外包覆层的总厚度为 0.60 μm 。

实施例 4-7

25 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S3 中， Al_2O_3 的量以 Al 计为 2000 ppm， B_2O_3 的量以 B 计为 1000 ppm，Al 与 B 的重量比为 2:1，并且最终产品的内外包覆层的总厚度为 0.58 μm 。

实施例 4-8

30 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S3 中， Al_2O_3 的量以 Al 计为 500 ppm， B_2O_3 的量以 B 计为 500 ppm，Al 与 B 的重量比为 1:1，并且最终产品的内外包覆层的

总厚度为 0.51 μm 。

实施例 4-9

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S3 中， Al_2O_3 的量以 Al 计为 750 ppm， B_2O_3 的量以 B 计为 1500 ppm，Al 与 B 的重量比为 0.5:1，并且最终产品的内外包覆层的总厚度为 0.55 μm 。

实施例 4-10

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S3 中， Al_2O_3 的量以 Al 计为 100 ppm， B_2O_3 的量以 B 计为 100 ppm，Al 与 B 的重量比为 1:1，并且最终产品的内外包覆层的总厚度为 0.46 μm 。

实施例 4-11

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S3 中， Al_2O_3 的量以 Al 计为 3000 ppm， B_2O_3 的量以 B 计为 1000 ppm，Al 与 B 的重量比为 3:1，并且最终产品的内外包覆层的总厚度为 0.61 μm 。

实施例 4-12

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S2 中，CoO 的量以 Co 计为 800 ppm，在步骤 S3 中， Al_2O_3 的量以 Al 计为 100 ppm， B_2O_3 的量以 B 计为 100 ppm，Al 与 B 的重量比为 1:1，并且最终产品的内外包覆层的总厚度为 0.13 μm 。

实施例 5-1

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S1 中，烧结温度为 700 $^{\circ}\text{C}$ 。

实施例 5-2

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S1 中，烧结温度为 950 $^{\circ}\text{C}$ 。

对比例 5-1

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S1 中，烧结温度为 650 $^{\circ}\text{C}$ 。

对比例 5-2

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S1 中，烧结温度为 1000℃。

实施例 6-1

5 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S2 中，烧结温度为 500℃。

实施例 6-2

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S2 中，烧结温度为 550℃。

10 实施例 6-3

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S2 中，烧结温度为 700℃。

实施例 6-4

15 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S2 中，烧结温度为 800℃。

对比例 6-1

改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S2 中，烧结温度为 400℃。

对比例 6-2

20 改性的高镍三元正极材料的制备整体上参照实施例 1-1，区别在于，在步骤 S2 中，烧结温度为 900℃。

测试方法

25 1. 掺 W 的高镍三元前驱体以及掺杂 M1、M2 和 W 的高镍三元正极材料基体的测定

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 1 g 样品于烧杯中，向样品中加入 25 ml 浓度为 25% 体积比的 HNO₃ 溶液将样品溶解，并用 475 ml 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
30 析，经计算得到目标元素含量。

2. Co 掺杂厚度

将制样用胶（将 PVDF 分散到 N-甲基吡咯烷酮中，PVDF 含量约为 8%）与样品粉末混合均匀（粉末重量约为胶的 5 倍）后涂到铜箔上，60℃烘干 30 min。用剪刀将制备的样品剪成 6 mm*6 mm 大小，
5 固定在样品台上，放入离子抛光仪（型号：IB-19500CP）中，调节样品边缘平行于对中线 X 轴，Y 轴位置 40-60 μm，进行切割。切割完后，采用英国牛津仪器集团的 X-Max 型能谱仪(EDS)结合德国 ZEISS 的 Sigma-02-33 型扫描电子显微镜（SEM），在被切制样上选取合适的颗粒切面，沿颗粒直径方向进行 Co 元素含量线性扫描，测量 Co
10 含量相比颗粒内核开始增加的位点距离颗粒中心位置的距离为 L1，则 Co 掺杂厚度为(颗粒半径 R-L1) μm。

3. 表面杂锂量

酸碱滴定法：将 30 g 样品放入 100 ml 纯水中，搅拌 30 min 后静置 5 min，抽滤，取 10 ml 上清液，用 0.05 mol/L 的盐酸标准溶液滴
15 定正极材料中溶解下来的碳酸锂及氢氧化锂，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，计算正极材料表面杂锂量。

4. 体积分布粒度

体积分布粒度的测试方法为：参考 GB/T 19077-2016/ISO 13320:2009 粒度分布激光衍射法，设备采用马尔文 2000。取洁净烧
20 杯，加入待测样品适量至遮光度 8%-12%，加入 20 ml 去离子水，同时外超声 5 min，开启粒度测试仪开始测试。

5. 5 吨压力下的粉末压实密度

压实密度测试方法包括，在特定模具中通过 5 吨的压力压实样品得到厚度，通过 $\rho_c = m / V = m / (S * H)$ 计算压实密度，其中 m 为
25 物料重量，S 为粉末面积，H 为粉末高度。

6. 制备扣式电池：

将上述各实施例和对比例中制备的三元正极材料、PVDF、导电碳以重量比 90:5:5 加入 N-甲基吡咯烷酮中，在干燥房中搅拌制成浆料，在铝箔上涂敷上述浆料，干燥、冷压制成正极极片，采用锂片作
30 为负极，电解液为 1 mol/L 的 LiPF₆/(EC+DEC+DMC)(体积比为 1:1:1)，

在扣电箱中组装成扣式电池。

扣电初始克容量测试方法：

在 2.8-4.3V 下，按照 0.1C 充电至 4.3V，然后在 4.3V 下恒压充电至电流 $\leq 0.05\text{mA}$ ，静置 2 min，此时的充电容量记为 C_0 ，然后按照 0.1C 放电至 2.8V，此时的放电容量为初始克容量，记为 D_0 。

7. 制备全电池：

将上述各实施例和对比例中制备的三元正极材料作为正极活性物质，与导电剂乙炔黑、粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按重量比 94:3:3 在 N-甲基吡咯烷酮溶剂体系中充分搅拌混合均匀后，涂覆于铝箔上烘干、冷压，得到正极极片。将负极活性物质人造石墨、硬碳，导电剂乙炔黑，粘结剂丁苯橡胶(SBR)，增稠剂羧甲基纤维素钠(CMC)按照重量比 90:5:2:2:1 在去离子水溶剂体系中充分搅拌混合均匀后，涂覆于铜箔上烘干、冷压，得到负极极片。以聚乙烯多孔聚合薄膜作为隔离膜。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中间起到隔离的作用，并卷绕得到裸电芯。将裸电芯置于外包装中，注入配好的基础电解液，即 1 mol/L 的 $\text{LiPF}_6/(\text{EC}+\text{EMC}+\text{DMC})$ (体积比为 1:1:1)，并封装，得到全电池。

全电初始克容量测试方法：

在 25℃ 恒温环境下，静置 5 min，按照 1/3C 放电至 2.8V，静置 5 min，按照 1/3C 充电至 4.25V，然后在 4.25V 下恒压充电至电流 $\leq 0.05\text{mA}$ ，静置 5 min，此时的充电容量记为 C_0 ，然后按照 1/3C 放电至 2.8V，此时的放电容量为初始克容量，记为 D_0 。

全电 25/45℃ 循环性能测试：

在 25℃ 或者 45℃ 的恒温环境下，在 2.8-4.25 V 下，按照 1C 充电至 4.25 V，然后在 4.25 V 下恒压充电至电流 $\leq 0.05\text{mA}$ ，静置 5 min，然后按照 1C 放电至 2.8 V，容量记为 D_0 ，重复前面过程，记录容量 $D_n(n=0,1,2,\dots)$ ，计算 300 次循环容量保持率： $(D_{300}-D_0)/D_0*100\%$ 。

8. 全电 70℃ 胀气测试：

70℃ 100% SOC (剩余容量) 存储，在存储前后及过程中测量电芯 OCV (开路电压)，IMP (阻抗)，体积 (排水法测试)，存储结

束测试电芯残余容量和可逆容量,每 48 h 出炉,静置 1 h 后测试 OCV、IMP,冷却至室温后用排水法测试电芯体积,存储 30 天结束测试,或者体积膨胀超过 50%停止存储,保护电压范围: 2.7-4.3V,标称容量 2.25Ah。

- 5 按照上述过程分别测试上述实施例和对比例,具体数值参见表 1-表 6。

表 1: 三元正极材料相关参数和电池性能

	三元正极材料										三元正极材料的相关参数					电池性能			
	掺杂后基体的分子式	M1 ^a (ppm)	M2 ^b (ppm)	W ^c (ppm)	Co ^d (ppm)	Al ^e (ppm)	B ^f (ppm)	d ^g (μ m)	杂质 (ppm)	体积粒 度分布 径距	粉末 压密 ^h (g/cc)	0.1C 扣 电容量 (mAh/g)	1/3C 全 电容量 (mAh/g)	25℃ 循环 容量保持 率(%)	45℃ 循环 容量保持 率(%)	70℃ @30 天 胀气 (mL/Ah)			
实施例 1-1	Li _{1.05} [Ni _{0.8018} Co _{0.0495} Mn _{0.0495} Ti _{0.0037} W _{0.0005}]O ₂	2500	1000	1000	13000	1000	1000	1.24	1120	1.35	3.57	224.3	213.2	94.7	91.5	4.91			
实施例 1-2	Li _{1.05} [Ni _{0.7927} Co _{0.0991} Mn _{0.0991} Ti _{0.0035} Al _{0.0035} W _{0.0005}]O ₂	2500	1000	1000	13000	1000	1000	1.23	1011	1.34	3.58	212.1	201.5	95.2	92.1	4.57			
实施例 1-3	Li _{1.05} [Ni _{0.6936} Co _{0.1486} Mn _{0.1486} Ti _{0.0037} Al _{0.0037} W _{0.0005}]O ₂	2500	1000	1000	13000	1000	1000	1.25	876	1.36	3.60	201.2	192.1	95.9	93.1	4.12			
对比例 1-1	Li _{1.05} [Ni _{0.8965} Co _{0.0498} Mn _{0.0498} Al _{0.0036} W _{0.0005}]O ₂	/	1000	1000	13000	1000	1000	1.24	1421	1.35	3.57	220.2	209.3	91.3	88.1	5.45			
对比例 1-2	Li _{1.05} [Ni _{0.895} Co _{0.0497} Mn _{0.0497} Ti _{0.0051} W _{0.0005}]O ₂	2500	/	1000	13000	1000	1000	1.23	1453	1.35	3.58	219.1	208.1	91.5	88.3	5.67			
对比例 1-3	Li _{1.05} [Ni _{0.8923} Co _{0.0496} Mn _{0.0496} Ti _{0.005} Al _{0.0035}]O ₂	2500	1000	/	13000	1000	1000	1.25	1478	1.35	3.56	221.1	209.8	90.3	87.4	5.78			
对比例 1-4	Li _{1.05} [Ni _{0.8918} Co _{0.0495} Mn _{0.0495} Ti _{0.0037} Al _{0.0037} W _{0.0005}]O ₂	2500	1000	1000	/	1000	1000	/	1897	1.35	3.57	215.3	204.5	88.1	83.4	10.76			
对比例 1-5	Li _{1.05} [Ni _{0.8918} Co _{0.0495} Mn _{0.0495} Ti _{0.0037} Al _{0.0037} W _{0.0005}]O ₂	2500	1000	1000	13000	/	/	1.24	1798	1.35	3.55	216.2	205.1	88.3	83.8	11.21			

对比 例 1-6	$\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.8918}\text{Co}_{0.0495}\text{Mn}_{0.0495}\text{Ti}_{0.005}\text{Al}_{0.0037}\text{W}_{0.0005}]\text{O}_2$	2500	1000	1000	13000	1000	/	1.25	1723	1.35	3.56	217.8	207.1	89.9	85.4	9.43
对比 例 1-7	$\text{Li}_{1.05}[\text{Ni}_{0.8918}\text{Co}_{0.0495}\text{Mn}_{0.0495}\text{Ti}_{0.005}\text{Al}_{0.0037}\text{W}_{0.0005}]\text{O}_2$	2500	1000	1000	13000	/	1000	1.26	1712	1.35	3.55	218.9	209.1	89.6	85.1	9.65

备注：a、b、c 分别表示元素 M1、M2 和 W 的掺杂量，所述掺杂量均以相应元素相对于改性的高镍三元正极材料计；

d 表示 Co 的表层掺杂量与含 Co 化合物的包覆量之和，e 表示含 Al 化合物的包覆量，f 表示含 B 化合物的包覆量，其中所述表层掺杂量和包覆量均以化合物中的相应元素相对于改性的高镍三元正极材料计；

g 表示 Co 掺杂表层厚度；

h 表示在 5 吨压力下的粉末压实密度。

表 2: 掺杂元素 M1 和 M2 对于电池性能的影响

	掺杂元素		三元正极材料的相关参数					电池性能				
	M1	M2	W	Co 掺杂表层厚度(μm)	杂质(ppm)	体积粒度分布	5 吨压力下的粉末压密(g/cc)	0.1C 扣电量(mAh/g)	1/3C 全电量(mAh/g)	25℃ 循环容量保持率(%)	45℃ 循环容量保持率(%)	70℃@30 天胀气(mL/Ab)
实施例 1-1	Ti	Al	W	1.24	1120	1.35	3.57	224.3	213.2	94.7	91.5	4.91
实施例 2-1	Zr	Sr	W	1.24	1023	1.35	3.57	224.5	213.4	94.9	91.6	5.02
实施例 2-2	Sb	Mg	W	1.23	1002	1.36	3.59	224.1	213.1	94.8	91.8	4.87
实施例 2-3	Ti	Zn	W	1.25	993	1.35	3.58	224.3	213.3	94.7	91.6	4.98

表 3: 元素 M1、M2 和 W 的掺杂量对于电池性能的影响

实施例	掺杂元素的量				三元正极材料的相关参数				电池性能				
	M1 (ppm)	M2 (ppm)	W (ppm)	M1/(M2+W)	Co 掺杂表层厚度(μm)	杂质 (ppm)	体积粒度分布径距	5 吨压力下的粉末压密(g/cc)	0.1C 扣电量 (mAh/g)	1/3C 全电量 (mAh/g)	25°C 循环容量保持率 (%)	45°C 循环容量保持率 (%)	70°C @30 天胀气 (mL/Ah)
实施例 1-1	2500	1000	1000	1:0.8	1.24	1120	1.35	3.57	224.3	213.2	94.7	91.5	4.91
实施例 3-1	2000	2000	2000	1:2	1.23	1132	1.36	3.56	222.4	211.2	94.5	91.2	4.92
实施例 3-2	2000	1500	1500	1:1.5	1.25	1005	1.35	3.57	224.5	214.3	94.9	91.8	4.78
实施例 3-3	2000	1900	100	1:1	1.26	996	1.36	3.56	224.8	214.5	95.2	92.1	4.67
实施例 3-4	3000	1000	500	1:0.5	1.24	1076	1.34	3.57	224.6	214.2	95.0	91.9	4.76
实施例 3-5	4000	500	1900	1:0.6	1.23	1201	1.35	3.58	222.6	211.6	94.6	91.3	5.01
实施例 3-6	6000	500	100	1:0.1	1.25	1321	1.36	3.56	218.4	207.5	93.2	90.1	5.89
实施例 3-7	4000	100	100	1:0.05	1.26	1423	1.34	3.55	224.5	210.1	92.9	89.8	5.98
实施例 3-8	2000	3000	3000	1:3	1.24	1323	1.35	3.56	215.2	202.3	92.5	89.5	6.21

表 4: 表层掺杂量和包覆量对于电池性能的影响

实施例	表层掺杂量和包覆量				三元正极材料的相关参数				电池性能					
	Co ^a (ppm)	Al ^b (ppm)	B ^c (ppm)	Al:B Al:B	Co、Al、 B 之和 ^d	d ^e (μm)	杂质 (ppm)	体积粒度 分布径距	粉末压密 ^f (g/cc)	0.1C 扣电容 量 (mAh/g)	1/3C 全电容 量 (mAh/g)	25°C 循环容量 保持率 (%)	45°C 循环容量 保持率 (%)	70°C @30 天胀 气 (mL/Ah)
实施例 1-1	13000	1000	1000	1:1	15000	1.24	1120	1.35	3.57	224.3	213.2	94.7	91.5	4.91
实施例 4-1	20000	1000	1000	1:1	22000	2.00	1001	1.34	3.58	223.1	212.1	94.4	91.1	4.87
实施例 4-2	5000	1000	1000	1:1	7000	0.98	1154	1.35	3.57	224.8	213.5	94.8	91.6	4.96
实施例 4-3	1000	1000	1000	1:1	3000	0.19	1239	1.36	3.59	223.8	212.9	94.5	91.3	5.34
实施例 4-4	100	1000	1000	1:1	2100	0.05	1432	1.35	3.58	221.5	211.3	94.1	90.9	5.87
实施例 4-5	25000	1000	1000	1:1	27000	3.2	1356	1.36	3.55	215.2	203.6	92.2	89.1	5.12
实施例 4-6	13000	3000	2000	1.5:1	18000	1.23	1023	1.36	3.56	223.5	212.4	94.5	91.3	4.67
实施例 4-7	13000	2000	1000	2:1	16000	1.25	1056	1.35	3.57	223.9	212.7	94.3	91.1	4.69
实施例 4-8	13000	500	500	1:1	14000	1.24	1189	1.36	3.58	224.5	213.4	94.5	91.2	5.09
实施例 4-9	13000	750	1500	0.5:1	15250	1.26	1103	1.35	3.57	224.1	213.0	94.3	91.1	4.95
实施例 4-10	13000	100	100	1:1	13200	1.23	1289	1.34	3.56	222.8	211.9	94.0	90.8	5.34
实施例 4-11	13000	3000	1000	3:1	17000	1.25	1156	1.35	3.58	220.1	208.3	92.5	89.1	5.65
实施例 4-12	800	100	100	1:1	1000	0.11	1456	1.36	3.55	222.4	211.7	93.4	90.4	5.89

备注: ^a 表示 Co 的表层掺杂量与含 Co 化合物的包覆量之和, ^b 和 ^c 分别表示含 Al 化合物和含 B 化合物的包覆量, ^d 表示 Co 的表层掺杂量以及含 Co 化合物、含 Al 化合物和含 B 化合物的包覆量之和, 其中所述表层掺杂量和包覆量以化合物中的相应元素相对于改性的高镍三元正极材料计;

^e 表示 Co 表层掺杂厚度; ^f 表示在 5 吨压力下的粉末压实密度。

表 5: 步骤 S1 的烧结温度对于电池性能的影响

实施例	步骤 S1 的烧结温度 (°C)	三元正极材料的相关参数				电池性能				
		Co 掺杂表层厚度 (μm)	杂质 (ppm)	体积粒度分布	5 吨压力下的粉末压密 (g/cc)	0.1C 扣电容量 (mAh/g)	1/3C 全电容量 (mAh/g)	25°C 循环容量保持率 (%)	45°C 循环容量保持率 (%)	70°C@30 天胀气 (mL/Ah)
实施例 1-1	750	1.24	1120	1.35	3.57	224.3	213.2	94.7	91.5	4.91
实施例 5-1	700	1.25	1167	1.36	3.56	224.8	213.6	94.5	91.3	4.89
实施例 5-2	950	1.23	1021	1.33	3.59	222.9	211.3	94.2	90.9	4.72
对比例 5-1	650	1.25	2356	1.35	3.51	210.2	198.1	88.4	83.0	47.45
对比例 5-2	1000	1.26	901	1.21	3.62	200.1	189.2	83.1	78.4	11.21

表 6: 步骤 S2 的烧结温度对于电池性能的影响

实施例	步骤 S2 的烧结温度 (°C)	三元正极材料的相关参数				电池性能				
		Co 掺杂表层厚度 (μm)	杂质 (ppm)	体积粒度分布	5 吨压力下的粉末压密 (g/cc)	0.1C 扣电容量 (mAh/g)	1/3C 全电容量 (mAh/g)	25°C 循环容量保持率 (%)	45°C 循环容量保持率 (%)	70°C@30 天胀气 (mL/Ah)
实施例 1-1	600	1.24	1120	1.35	3.57	224.3	213.2	94.7	91.5	4.91
实施例 6-1	500	0.78	1243	1.34	3.56	224.2	213.0	94.5	91.3	5.09
实施例 6-2	550	1.05	1167	1.35	3.57	224.7	213.8	94.7	91.4	4.89
实施例 6-3	700	1.57	1015	1.36	2.58	223.9	212.8	94.3	91.2	5.21
实施例 6-4	800	1.87	989	1.35	3.59	223.4	212.5	94.1	90.9	5.13
对比例 6-1	400	0	2543	1.35	3.52	213.1	200.9	91.0	85.9	10.54
对比例 6-2	900	3.89	890	1.34	3.61	214.5	201.8	91.6	86.3	8.49

根据表 1 可知，所有实施例对应的全电池的 25℃和 45℃循环容量保持率均显著高于对比例，同时，所有实施例在 70℃下存储 30 天后的胀气均低于所有对比例。此外，在相同的三元正极材料基体的情况下，实施例的 0.1C 扣电容量和 1/3C 全电容量也显著优于所有对比例。

综合比较实施例 1-1 至实施例 1-3，当高镍三元正极材料基体中掺杂有 M1、M2 和 W 元素，其表层进一步掺杂 Co，并且还包覆有含 Co 化合物内包覆层以及含 Al 化合物和含 B 化合物的外包覆层时，所对应的全电池 25℃循环容量保持率都高于 94.7%，45℃循环容量保持率都高于 91.5%，而在 70℃下存储 30 天后的胀气均低于 4.91 mL/Ah。

综合比较实施例 1-1 和实施例 2-1 至实施例 2-3，当 M1 为 Mo、Zr、Ti、Sb、Nb、Te 中的一种，所述 M2 为 Mg、Al、Ca、Zn、Sr 中的一种时，所对应的 0.1C 扣电容量、1/3C 全电容量、25℃和 45℃循环容量保持率以及在 70℃下存储 30 天后的胀气性能均良好。

综合比较实施例 1-1 和实施例 3-1 至实施例 3-8，当所述 W 的掺杂量为 100-2000 ppm，所述 M1 的掺杂量为 2000-4000 ppm，所述 M2 的掺杂量为 500-2000 ppm，且所述 M1 的掺杂量与所述 M2 和 W 的掺杂量之和的比值为 1:(0.1-2)时，所对应的 0.1C 扣电容量均高于 222.4 mAh/g，1/3C 全电容量均高于 211.2 mAh/g，25℃循环容量保持率都高于 94.5%，45℃循环容量保持率都高于 91.2%，而在 70℃下存储 30 天后的胀气均低于 5.01 mL/Ah。进一步地，当所述 M1 的掺杂量与所述 M2 和 W 的掺杂量之和的比值为 1:(0.5-1.5)时，所对应的 0.1C 扣电容量、1/3C 全电容量、25℃和 45℃循环容量保持率以及在 70℃下存储 30 天后的胀气性能得到进一步改善。

综合比较实施例 1-1 和实施例 4-1 至实施例 4-12，在所述 Co 的表层掺杂量与所述含 Co 化合物的包覆量之和为 100-20000 ppm，所述含 Al 化合物的包覆量为 100-3000 ppm，所述含 B 化合物时的包覆量为 100-2000 ppm 时，当所述含 Al 化合物的包覆量与所述含 B 化合物的包覆量满足 Al 与 B 的重量比为(0.5-2):1，且当所述 Co 的表层掺杂量以及所述含 Co 化合物、含 Al 化合物和含 B 化合物的包覆量

之和为 1000-22000 ppm 时，所对应的 0.1C 扣电容量、1/3C 全电容量、25℃和 45℃循环容量保持率以及在 70℃下存储 30 天后的胀气性能均良好。进一步地，当所述 Co 的表层掺杂量以及所述含 Co 化合物、含 Al 化合物和含 B 化合物的包覆量之和为 1000-15000 ppm 时，所对应的 0.1C 扣电容量、1/3C 全电容量、25℃和 45℃循环容量保持率得到进一步改善。

根据表 5 可知，当步骤 S1 的烧结温度为 700-950℃时，所制备的三元正极材料所对应的 0.1C 扣电容量、1/3C 全电容量、25℃和 45℃循环容量保持率以及在 70℃下存储 30 天后的胀气性能良好；而初烧温度过高或者过低，均会明显影响所制备的三元正极材料的容量、循环及存储胀气性能。

根据表 6 可知，当步骤 S2 的烧结温度为 500-800℃时，所制备的三元正极材料所对应的 0.1C 扣电容量、1/3C 全电容量、25℃和 45℃循环容量保持率以及在 70℃下存储 30 天后的胀气性能良好；当步骤 S2 中温度过高时，Co 会基本全部掺杂进入颗粒中，使整个颗粒成分发生很大变化，降低整个材料颗粒中镍的含量，从而明显降低材料容量，同时由于表面包覆的含 Co 化合物很少，会影响电池的循环及存储性能；当步骤 S2 中的温度过低时，含 Co 化合物基本上全部包覆在颗粒的表面，并没有较好地与颗粒表面的杂锂发生反应，导致杂锂较高，同时含 Co 化合物没有与杂锂反应，使含 Co 化合物没有活性，使整个材料的容量偏低，并影响电池的循环及存储性能。

需要说明的是，本申请不限于上述实施方式。上述实施方式仅为示例，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. 一种改性的高镍三元正极材料，其特征在于，包含内核和内外两层包覆层，

所述内核包含高镍三元正极材料基体，所述基体掺杂有 M1、M2
5 和 W，其中所述 M1 为 Mo、Zr、Ti、Sb、Nb、Te 中的一种，所述 M2 为 Mg、Al、Ca、Zn、Sr 中的一种，掺杂 M1、M2 和 W 的高镍三元正极材料基体的化学式为 $\text{Li}_{1+a}[\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{M1}_b\text{M2}_c\text{W}_d]\text{O}_2$ ，其中 $0.65 \leq x < 1$ ， $0 \leq y < 0.3$ ， $0 \leq z < 0.3$ ， $0 < a < 0.2$ ， $0 < b < 0.1$ ， $0 < c < 0.1$ ， $0 < d < 0.1$ ， $x+y+z+b+c+d=1$ ，可选地 $0.8 \leq x < 1$ ；

10 所述内核的表层还掺杂有 Co；

所述内包覆层为含 Co 化合物，所述外包覆层为含 Al 化合物和含 B 化合物。

2. 根据权利要求 1 所述的改性的高镍三元正极材料，其特征在于，所述 M1 的掺杂量 \geq 所述 M2 或所述 W 的掺杂量。

15 3. 根据权利要求 1 或 2 所述的改性的高镍三元正极材料，其特征在于，所述 M1 的掺杂量与所述 M2 和 W 的掺杂量之和的比值为 1:(0.1-2)，可选为 1:(0.5-1.5)。

4. 根据权利要求 1 至 3 中任一项所述的改性的高镍三元正极材料，其特征在于，所述表层的厚度 d 为 $0 < d < 3 \mu\text{m}$ ，可选为 $0 < d < 2 \mu\text{m}$ 。

20 5. 根据权利要求 1 至 4 中任一项所述的改性的高镍三元正极材料，其特征在于，所述 Co 的表层掺杂量与所述含 Co 化合物的包覆量之和为 100-20000 ppm，可选为 1000-13000 ppm；所述含 Al 化合物的包覆量为 100-3000 ppm，可选为 500-2000 ppm；所述含 B 化合物的包覆量为 100-2000 ppm，可选为 500-1500 ppm，其中所述表层
25 掺杂量和包覆量均以化合物中的相应元素相对于改性的高镍三元正极材料计。

6. 根据权利要求 1 至 5 中任一项所述的改性的高镍三元正极材料，其特征在于，所述内外包覆层的总厚度为 0.001-1 μm 。

30 7. 根据权利要求 1 至 6 中任一项所述的改性的高镍三元正极材料，其特征在于所述含 Al 化合物的包覆量与所述含 B 化合物的包覆

量满足 A1 与 B 的重量比为(0.5-2):1,其中所述包覆量均以化合物中的相应元素相对于改性的高镍三元正极材料计。

8. 根据权利要求 1 至 7 中任一项所述的改性的高镍三元正极材料,其特征在于,所述 W 的掺杂量为 100-2000 ppm,可选为 100-1500 ppm;所述 M1 的掺杂量为 2000-4000 ppm;所述 M2 的掺杂量为 500-2000 ppm,其中所述掺杂量均以相应元素相对于改性的高镍三元正极材料计。

9. 根据权利要求 1 至 8 中任一项所述的改性的高镍三元正极材料,其特征在于,所述 Co 的表层掺杂量以及所述含 Co 化合物、含 A1 化合物和含 B 化合物的包覆量之和为 1000-22000 ppm,可选为 1000-15000 ppm,其中所述表层掺杂量和包覆量均以化合物中的相应元素相对于改性的高镍三元正极材料计。

10. 根据权利要求 1 至 9 中任一项所述的改性的高镍三元正极材料,其特征在于,其体积粒度分布径距满足 $(D_{V90}-D_{V10})/D_{V50} \geq 1.1$,可选 $(D_{V90}-D_{V10})/D_{V50} \geq 1.2$ 。

11. 根据权利要求 1 至 10 中任一项所述的改性的高镍三元正极材料,其特征在于,其在 5 吨压力下的粉末压实密度 ≥ 3.4 g/cc,可选 ≥ 3.5 g/cc。

12. 一种制备改性的高镍三元正极材料的方法,其特征在于,包括:

步骤 S1: 将锂盐、掺 W 的高镍三元前驱体、含 M1 的化合物、含 M2 的化合物混合并烧结,得到掺杂 M1、M2 和 W 的高镍三元正极材料基体,其中所述掺 W 的高镍三元前驱体的化学式为 $(Ni_xCo_yMn_zW_d)(OH)_2$,其中 $0.65 \leq x < 1$, $0 \leq y < 0.3$, $0 \leq z < 0.3$, $0 < d < 0.1$,所述 M1 为 Mo、Zr、Ti、Sb、Nb、Te 中的一种,所述 M2 为 Mg、Al、Ca、Zn、Sr 中的一种,所述掺杂 M1、M2 和 W 的高镍三元正极材料基体的化学式为 $Li_{1+a}[Ni_xCo_yMn_zM1_bM2_cW_d]O_2$,其中 $0.65 \leq x < 1$, $0 \leq y < 0.3$, $0 \leq z < 0.3$, $0 < a < 0.2$, $0 < b < 0.1$, $0 < c < 0.1$, $0 < d < 0.1$, $x+y+z+b+c+d=1$,可选地 $0.8 \leq x < 1$;

步骤 S2: 将所述掺杂 M1、M2 和 W 的高镍三元正极材料基体与

含 Co 化合物混合并烧结，得到表层掺杂 Co、表面包覆含 Co 化合物的高镍三元正极材料；

5 步骤 S3：将所述表层掺杂 Co、表面包覆含 Co 化合物的高镍三元正极材料与含 Al 化合物、含 B 化合物混合并烧结，得到改性的高镍三元正极材料。

13. 根据权利要求 12 所述的方法，其特征在于，在所述步骤 S1 中，烧结温度为 700-950℃，烧结时间为 10-20 h，烧结气氛为空气或者 O₂。

10 14. 根据权利要求 12 或 13 所述的方法，其特征在于，所述含 Co 化合物颗粒直径为 0.001-10 μm，可选为 0.001-1 μm。

15 15. 根据权利要求 12 至 14 中任一项所述的方法，其特征在于，在所述步骤 S2 中，烧结温度为 500-800℃，可选为 550-750℃，烧结时间为 5-15 h，可选为 5-10 h，烧结气氛为空气或者 O₂。

15 16. 根据权利要求 12 至 15 中任一项所述的方法，其特征在于，在所述步骤 S3 中，烧结温度为 200-500℃，可选为 200-400℃，烧结时间为 5-15 h，可选为 5-10 h，烧结气氛为空气或者 O₂。

17. 一种二次电池，其包括根据权利要求 1 至 11 中任一项所述的改性的高镍三元正极材料或根据权利要求 12 至 16 中任一项所述的方法制备的改性的高镍三元正极材料。

20 18. 一种电池模块，包括根据权利要求 17 所述的二次电池。

19. 一种电池包，包括根据权利要求 18 所述的电池模块。

20. 一种用电装置，包括根据权利要求 17 所述的二次电池、根据权利要求 18 所述的电池模块、或根据权利要求 19 所述的电池包中的至少一种。

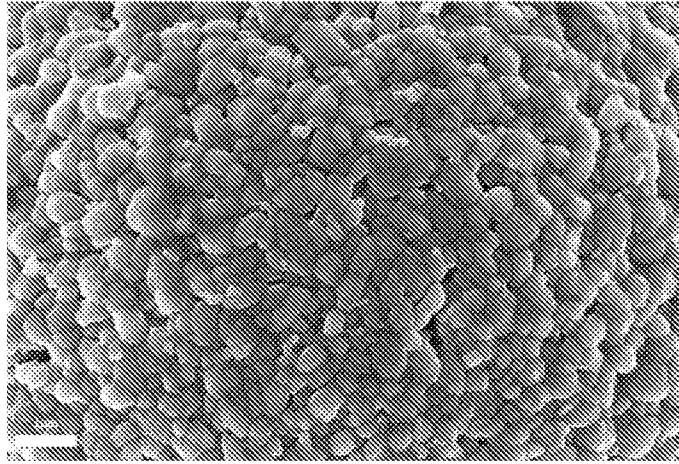


图 1

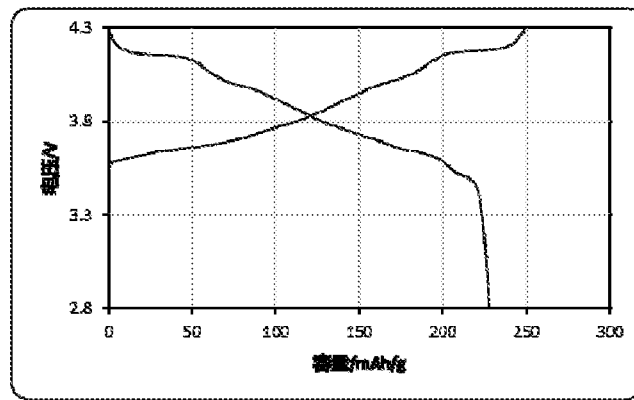


图 2

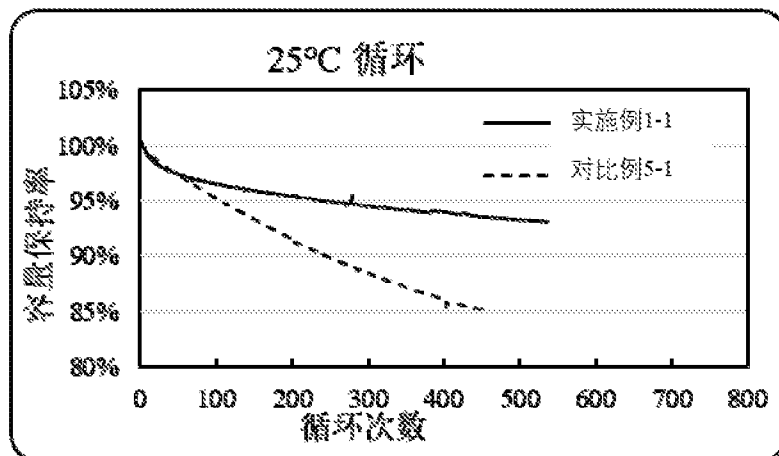


图 3

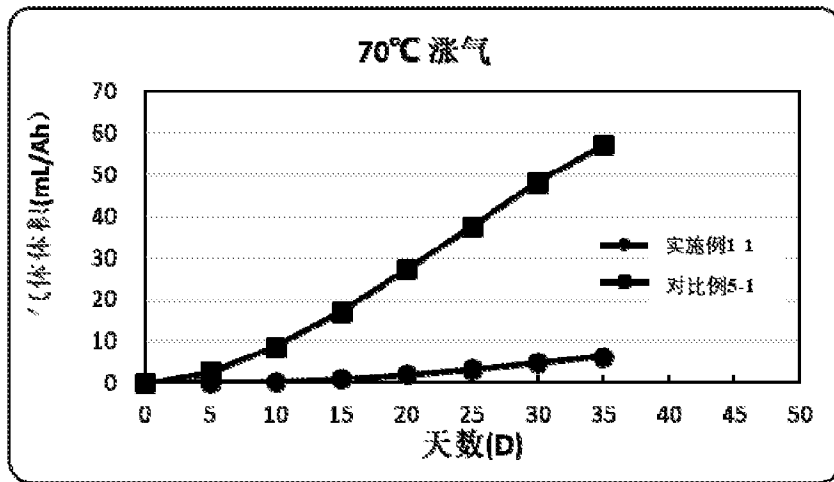


图 4

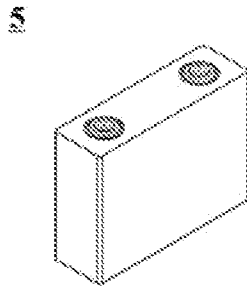


图 5

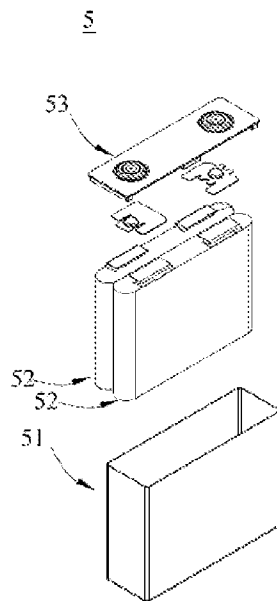


图 6

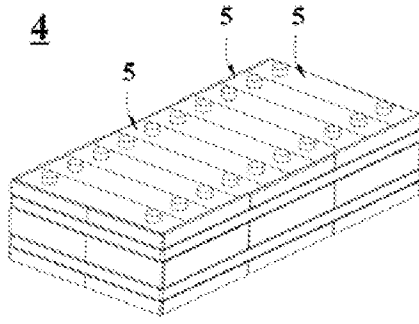


图 7

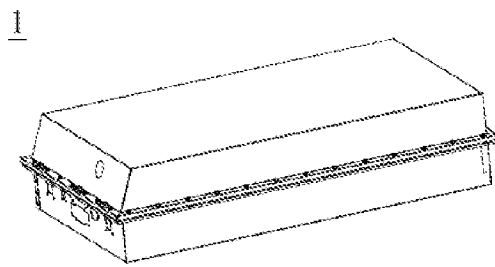


图 8

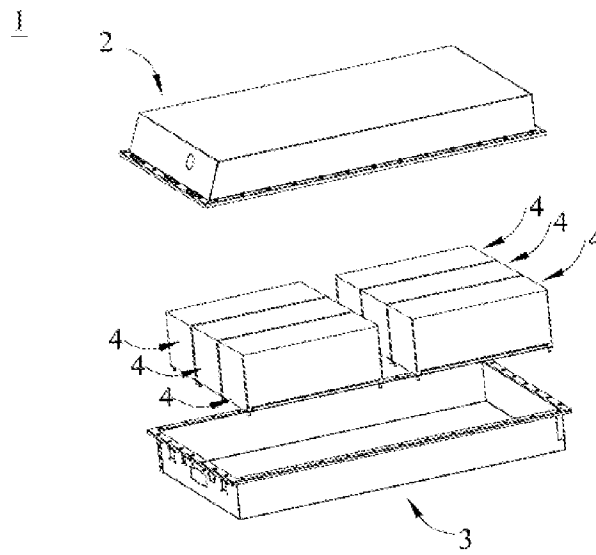


图 9

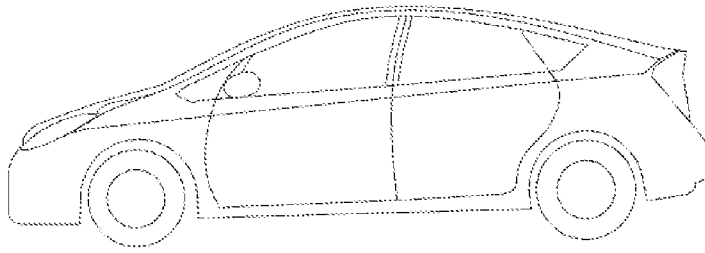


图 10

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/096550

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER		
H01M 4/36(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)		
CNABS; CNTXT; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI: 正极, 阴极, 锂, 镍, 钴, 锰, 钨, 掺杂, 包覆, positive electrode, cathode, lithium, nickel, cobalt, manganese, tungsten, dope, clad		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 112447951 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 March 2021 (2021-03-05) description, paragraphs 25-29, 47-147, and 197	1-20
Y	CN 106898751 A (CENTRAL SOUTH UNIVERSITY) 27 June 2017 (2017-06-27) description, paragraphs 2 and 5-17	1-20
Y	CN 112447950 A (NINGDE CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 March 2021 (2021-03-05) description, paragraphs 22-75, 127-147, and 190-193	1-20
A	CN 112103496 A (HUNAN CHANGYUAN LICO CO., LTD. et al.) 18 December 2020 (2020-12-18) entire document	1-20
A	CN 111384392 A (JIANGMEN KANHOO INDUSTRY CO., LTD.) 07 July 2020 (2020-07-07) entire document	1-20
A	CN 104409700 A (SHENZHEN BTR NEW ENERGY MATERIALS CO., LTD) 11 March 2015 (2015-03-11) entire document	1-20
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of Box C. <input checked="" type="checkbox"/> See patent family annex.		
* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search		Date of mailing of the international search report
27 July 2022		30 August 2022
Name and mailing address of the ISA/CN		Authorized officer
China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088, China		
Facsimile No. (86-10)62019451		Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/096550

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2017084674 A (JX NIPPON MINING & METALS CORP.) 18 May 2017 (2017-05-18) entire document	1-20
<hr/>		

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2022/096550

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	112447951	A	05 March 2021	WO	2021042987	A1	11 March 2021
				EP	3944376	A1	26 January 2022
CN	106898751	A	27 June 2017	CN	106898751	B	11 October 2019
CN	112447950	A	05 March 2021	WO	2021042986	A1	11 March 2021
				EP	3933981	A1	05 January 2022
CN	112103496	A	18 December 2020	CN	112103496	B	29 January 2021
CN	111384392	A	07 July 2020	CN	111384392	B	19 February 2021
CN	104409700	A	11 March 2015	CN	104409700	B	24 July 2018
JP	2017084674	A	18 May 2017	JP	6533734	B2	19 June 2019

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/096550

<p>A. 主题的分类</p> <p>H01M 4/36 (2006.01) i</p> <p>按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类</p>																										
<p>B. 检索领域</p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>H01M</p> <p>包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献</p> <p>在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))</p> <p>CNABS; CNTXT; DWPI; VEN; ENTXT; CNKI:正极, 阴极, 锂, 镍, 钴, 锰, 钨, 掺杂, 包覆, positive electrode, cathode, lithium, nickel, cobalt, manganese, tungsten, dope, clad</p>																										
<p>C. 相关文件</p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112447951 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年3月5日 (2021 - 03 - 05) 说明书第25-29、47-147、197段</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 106898751 A (中南大学) 2017年6月27日 (2017 - 06 - 27) 说明书第2、5-17段</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>Y</td> <td>CN 112447950 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年3月5日 (2021 - 03 - 05) 说明书第22-75、127-147、190-193段</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 112103496 A (湖南长远锂科股份有限公司 等) 2020年12月18日 (2020 - 12 - 18) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 111384392 A (江门市科恒实业股份有限公司) 2020年7月7日 (2020 - 07 - 07) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 104409700 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2015年3月11日 (2015 - 03 - 11) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>JP 2017084674 A (JX NIPPON MINING & METALS CORP) 2017年5月18日 (2017 - 05 - 18) 全文</td> <td>1-20</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	Y	CN 112447951 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年3月5日 (2021 - 03 - 05) 说明书第25-29、47-147、197段	1-20	Y	CN 106898751 A (中南大学) 2017年6月27日 (2017 - 06 - 27) 说明书第2、5-17段	1-20	Y	CN 112447950 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年3月5日 (2021 - 03 - 05) 说明书第22-75、127-147、190-193段	1-20	A	CN 112103496 A (湖南长远锂科股份有限公司 等) 2020年12月18日 (2020 - 12 - 18) 全文	1-20	A	CN 111384392 A (江门市科恒实业股份有限公司) 2020年7月7日 (2020 - 07 - 07) 全文	1-20	A	CN 104409700 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2015年3月11日 (2015 - 03 - 11) 全文	1-20	A	JP 2017084674 A (JX NIPPON MINING & METALS CORP) 2017年5月18日 (2017 - 05 - 18) 全文	1-20
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																								
Y	CN 112447951 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年3月5日 (2021 - 03 - 05) 说明书第25-29、47-147、197段	1-20																								
Y	CN 106898751 A (中南大学) 2017年6月27日 (2017 - 06 - 27) 说明书第2、5-17段	1-20																								
Y	CN 112447950 A (宁德时代新能源科技股份有限公司) 2021年3月5日 (2021 - 03 - 05) 说明书第22-75、127-147、190-193段	1-20																								
A	CN 112103496 A (湖南长远锂科股份有限公司 等) 2020年12月18日 (2020 - 12 - 18) 全文	1-20																								
A	CN 111384392 A (江门市科恒实业股份有限公司) 2020年7月7日 (2020 - 07 - 07) 全文	1-20																								
A	CN 104409700 A (深圳市贝特瑞新能源材料股份有限公司) 2015年3月11日 (2015 - 03 - 11) 全文	1-20																								
A	JP 2017084674 A (JX NIPPON MINING & METALS CORP) 2017年5月18日 (2017 - 05 - 18) 全文	1-20																								
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。 <input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>																										
<p>* 引用文件的具体类型:</p> <p>“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&” 同族专利的文件</p>																										
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2022年7月27日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2022年8月30日</p>																								
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088</p> <p>传真号 (86-10)62019451</p>		<p>授权官员</p> <p>张锐峰</p> <p>电话号码 86-(20)-28958616</p>																								

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2022/096550

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	112447951	A	2021年3月5日	WO	2021042987	A1	2021年3月11日
				EP	3944376	A1	2022年1月26日
CN	106898751	A	2017年6月27日	CN	106898751	B	2019年10月11日
CN	112447950	A	2021年3月5日	WO	2021042986	A1	2021年3月11日
				EP	3933981	A1	2022年1月5日
CN	112103496	A	2020年12月18日	CN	112103496	B	2021年1月29日
CN	111384392	A	2020年7月7日	CN	111384392	B	2021年2月19日
CN	104409700	A	2015年3月11日	CN	104409700	B	2018年7月24日
JP	2017084674	A	2017年5月18日	JP	6533734	B2	2019年6月19日