

# (12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织  
国际局

(43) 国际公布日  
2023年7月13日 (13.07.2023)



(10) 国际公布号  
**WO 2023/131083 A1**

- (51) 国际专利分类号:  
*C30B 29/22* (2006.01) *H01M 4/36* (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2022/144113
- (22) 国际申请日: 2022年12月30日 (30.12.2022)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (71) 申请人: 北京当升材料科技股份有限公司(BEIJING EASPRING MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) [CN/CN]; 中国北京市丰台区南四环西路188号总部基地18区21号, Beijing 100160 (CN).
- (72) 发明人: 赵翔宇(ZHAO, Xiangyu); 中国北京市丰台区南四环西路188号总部基地18区21号, Beijing 100160 (CN)。 宋顺林(SONG, Shunlin); 中国北京市丰台区南四环西路188号总部基地18区21号,

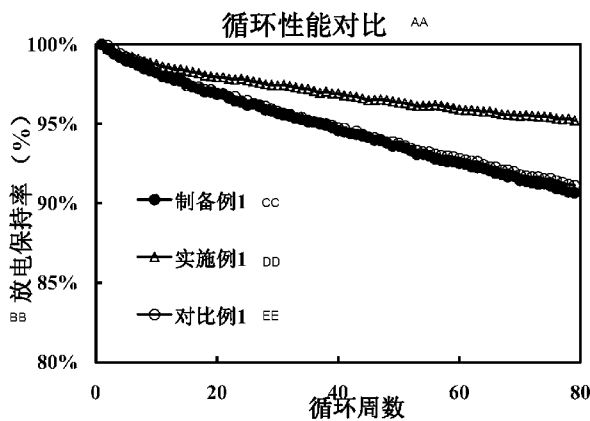
Beijing 100160 (CN)。 陈彦彬(CHEN, Yanbin); 中国北京市丰台区南四环西路188号总部基地18区21号, Beijing 100160 (CN)。 赵甜梦(ZHAO, Tianmeng); 中国北京市丰台区南四环西路188号总部基地18区21号, Beijing 100160 (CN)。 刘亚飞(LIU, Yafei); 中国北京市丰台区南四环西路188号总部基地18区21号, Beijing 100160 (CN)。

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

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CV, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI,

(54) **Title:** SINGLE-CRYSTAL-TYPE MULTI-ELEMENT POSITIVE ELECTRODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND LITHIUM ION BATTERY

(54) 发明名称: 单晶型多元正极材料及其制备方法、锂离子电池



AA Cycle performance comparison  
BB Discharge retention rate  
CC Preparation embodiment 1  
DD Embodiment 1  
EE Contrast embodiment 1  
FF Number of cycles

图 4

(57) **Abstract:** A single-crystal-type multi-element positive electrode material and a preparation method therefor, and a lithium ion battery. The multi-element positive electrode material comprises single-crystal-like particles composed of a plurality of crystal grains, and a G element is present at grain boundaries between the crystal grains. The concentration of the G element at a g site of the grain boundaries gradually decreases as the distance between the g site and surfaces of the single-crystal-like particles increases; and the G element is selected from at least one of Ni, Co, Mn, Ta, Cr, Mo, W, La, Al, Y, Ti, Zr, V, Nb, Ce, Er and B. The single-crystal-type multi-element positive electrode material having the special structure can significantly mitigate the erosion of the inside of the grain boundaries by an electrolyte and improve the stability of the grain boundaries of the positive electrode material, so that the cycle

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, 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, CV, 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, ME, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

- 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。
- 在修改权利要求的期限届满之前进行, 在收到该修改后将重新公布 (细则48.2(h))。
- 根据申请人的请求, 在条约第21条(2)(a)所规定的期限届满之前进行。

life, energy density, rate capacity, impedance increase rate, etc. of a lithium ion battery comprising the positive electrode material are significantly improved.

(57) 摘要: 一种单晶型多元正极材料及其制备方法、锂离子电池。该多元正极材料包含由多个晶粒组成的类单晶颗粒, 且晶粒间的晶界处存在G元素。其中, 晶界g位点处G元素的浓度随着g位点与类单晶颗粒表面之间距离的增大而逐渐递减; 所述G元素选自Ni、Co、Mn、Ta、Cr、Mo、W、La、Al、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ce、Er和B中的至少一种。具有上述特殊结构的单晶型多元正极材料能够显著减缓电解液对晶界内的侵蚀, 提高该正极材料的晶界稳定性, 使得包含该正极材料的锂离子电池的循环寿命、能量密度、倍率性能、阻抗增加率等均得到显著改善。

# 单晶型多元正极材料及其制备方法、锂离子电池

## 技术领域

本发明涉及锂离子电池技术领域，具体涉及一种单晶型多元正极材料及其制备方法、锂离子电池。

## 背景技术

伴随着新能源产业的迅猛发展，市场对锂离子电池的性能提出了更高的要求。正极材料作为对电池性能影响最大的核心材料，不断向着高能量密度、长循环寿命、高安全性、低成本的目标改进。镍钴锰酸锂（NCM）和镍钴铝酸锂（NCA）等多元材料凭借优异的能量密度优势，已成为使用范围最广泛的正极材料之一。为实现更高的比容量，多元材料中的Ni含量不断提高，导致材料稳定性降低，循环寿命和安全性能随之劣化。为此，更为稳定的单晶型镍钴锰酸锂材料的应用越来越广泛。

单晶型多元材料，根据其晶体的生长排列形式，可分为两种状态：一种是纯单晶态，其每个单晶颗粒是由一个独立的晶体颗粒构成；另一种是类单晶态，其是由数个晶粒彼此结合构成。由于纯单晶颗粒的内部没有任何孔隙和界面，Li<sup>+</sup>的脱出嵌入路径较长，材料的容量和倍率性能均比较差，所以当前常规的商用单晶型材料，均在不同比例上包含前述纯单晶颗粒和类单晶颗粒。但是正如 Zhang 等 2022 年发表在 *Nano Letters* 上的文章《Accelerated Degradation in a Quasi-Single-Crystalline Layered Oxide Cathode for Lithium-Ion Batteries Caused by Residual Grain Boundaries》所述，这种类单晶颗粒在充放电循环过程中，由于 H2-H3 相变导致的晶胞体积变化，其不同晶粒相互连结的晶界处存在较为集中的各向应力，导致晶界处产生层间滑移、位错和层错，加速活性氧损失和不可逆相变，造成电化学容量下降。而且，应力集中还会导致颗粒沿晶界产生裂缝，生成高活性的新表面，进一步加剧了材料与电解液的副反应，导致循环寿命降低和阻抗增加等问题。

改善材料的稳定性的常见措施包括体相掺杂、表面包覆等，但现有技术手段主要针对材料晶体内部结构和颗粒表面的稳定处理，对于类单晶颗粒的晶界劣化问题，尚无有效手段。

## 发明内容

本发明的目的是为了克服现有技术存在的由于类单晶型正极材料颗粒的晶界稳定性差而导致的电池的容量以及倍率性能等电化学性能变差的问题，提供一种单晶型多元正极材料及其制备方法、锂离子电池，该单晶型多元正极材料包含由多个晶粒组成的类单晶颗粒，且晶粒间的晶界处存在 G 元素，晶界 g 位点处 G 元素的浓度随着 g 位点与类单晶颗粒表面之间距离的增大而逐渐递减；由此能够显著减缓电解液对晶界内的侵蚀，提高该正极材料的晶界稳定性，使得包含该正极材料的锂离子电池的循环寿命、能量密度、倍率性能以及阻抗增加率均得到显著改善。

为了实现上述目的，本发明第一方面提供一种单晶型多元正极材料，其特征在于，所述多元正极材料包含由多个晶粒组成的类单晶颗粒，且晶粒间的晶界处存在 G 元素；

其中，晶界 g 位点处 G 元素的浓度随着 g 位点与类单晶颗粒表面之间距离的增大而逐渐递减；

所述 G 元素选自 Ni、Co、Mn、Ta、Cr、Mo、W、La、Al、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ce、Er 和 B 中的至少一种。

本发明第二方面提供一种单晶型多元正极材料的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括：

将多元正极材料基体与含 G 元素的晶界稳定剂进行混合后，经烧结处理，得到所述单晶型多元正极材料；

其中，所述 G 元素选自 Ni、Co、Mn、Ta、Cr、Mo、W、La、Al、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ce、Er、Mg、Sr、Ba 和 B 中的至少一种元素；

所述晶界稳定剂的 D50 为 0.01-10 $\mu$ m，且所述晶界稳定剂的 D10、D50、D90 满足：

$K90=(D90-D10)/D50 \geq 1.5$ 。

本发明第三方面提供一种由上述制备方法制得的单晶型多元正极材料。

本发明第四方面提供一种锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池包括上述单晶型多元正极材料。

通过上述技术方案，本发明提供的单晶型多元正极材料及其制备方法、锂离子电池获得以下有益的效果：

本发明提供的单晶型多元正极材料为含由多个晶粒组成的类单晶颗粒，且晶粒间的晶界处存在 G 元素，晶界 g 位点处 G 元素的浓度随着 g 位点与类单晶颗粒表面之间距离的增大而逐渐递减，G 元素充分渗透填充于正极材料的晶界中，能够降低正极材料在充放电循环中由于晶胞体积变化在晶界处产生的应力集中，提高正极材料的晶界稳定性，使得包含该正极材料的锂离子电池的循环寿命显著提高；与此同时，晶界稳定性的提高，更少的晶界开裂现象也减少了新鲜内界面的产生，在多次循环和长时间存储条件下，包含该正极材料的锂离子电池的阻抗增加率更低。具体地，与常规正极材料相比，包含本发明提供的正极材料的锂离子电池在 45℃ 条件下，1C 充放电 80 周半电池循环容量保持率能够提高至少 4%；阻抗增加率降低至少 15%。

进一步地，本发明提供的单晶型多元正极材料中，由于 G 元素在晶界位置的梯度填充作为传导介质，更有利于晶界深处  $Li^+$  的向外扩散，使得该正极材料在用于锂离子电池时，其容量得到充分发挥，倍率性能更好。具体地，与常规正极材料相比，包含本发明提供的正极材料的锂离子电池在 25℃ 条件下，3.0-4.3V 电压范围 0.1C 放电容量能够提高 1mAh/g 以上；1C 倍率放电均能够提高 2% 以上。

本发明提供的单晶型多元正极材料的制备方法工艺简单、过程易控，适用于工业化生产。

#### 附图说明

图 1 是本发明的单晶型多元正极材料的类单晶颗粒的示意图；

图 2 是实施例 1 所用晶界稳定剂氢氧化钴含有微米和亚微米离子的示意图；

图 3 是实施例 1 制得的单晶型多元正极材料的剖面示意图，图中数字为晶界内元素浓度的测试点位示例；

图 4 是制备例 1、实施例 1 和对比例 1 制得的正极材料在 1C 倍率下的循环性能对比图，其中，测试温度为 45℃，电压范围为 3.0-4.3V。

#### 具体实施方式

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

本发明第一方面提供一种单晶型多元正极材料，其特征在于，所述多元正极材料包含由多个晶粒组成的类单晶颗粒，且晶粒间的晶界处存在 G 元素；

其中，晶界 g 位点处 G 元素的浓度随着 g 位点与类单晶颗粒表面之间距离的增大而逐渐递减；

所述 G 元素选自 Ni、Co、Mn、Ta、Cr、Mo、W、La、Al、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ce、Er 和 B 中的至少一种。

本发明中，所述晶界是指组成类单晶颗粒的多个晶粒之间的接触界面和/或缝隙。本发明中，由于单晶型多元正极材料是由大量的晶核共同发育长大而得到的，在晶体生长过程中，大部分晶粒会彼此融合；当晶体生长到一定大小，即形成本发明所述的单晶型多元正极材料时，存在部分未完全融合的晶粒，这些晶粒取向不同，其分界面即为本发明所述的晶界。

本发明中，所述单晶型多元正极材料包含多个晶粒组成的类单晶颗粒，且晶粒间的晶界处存在 G 元素，晶界 g 位点处 G 元素的浓度随着 g 位点与类单晶颗粒表面之间距离的增大而逐渐递减，G 元素充分渗透填充于正极材料的晶界中，能够降低正极材料在充放电循环中由于晶胞体积变化在

晶界处生产的应力集中,提高正极材料的晶界稳定性,使得包含该正极材料的锂离子电池的循环寿命显著提高;与此同时,晶界稳定性的提高,更少的晶界开裂现象也减少了新鲜内界面的产生,在多次循环和长时间存储条件下,包含该正极材料的锂离子电池的阻抗增加更低

进一步地,所述G元素选自Mn、Co、W、La、Al、Ti、Zr和Nb中的至少一种。

根据本发明,在所述类单晶颗粒的剖面样品的SEM图像中,晶界处g点位处G元素的浓度满足以下关系:

$$1.2C_1 \geq C_g \geq 0.8C_2 \quad \text{式 I};$$

$$k = C_g / \left( C_2 + \frac{L/2 - L_g}{L/2} (C_1 - C_2) \right) \quad \text{式 II};$$

其中,  $C_1$  为G元素在类单晶颗粒表面的浓度, mol%;  $C_2$  为G元素在类单晶颗粒体相中的浓度, mol%;  $C_g$  为G元素在晶界g点位处的浓度, mol%; L为通过g点位的晶界总长度,  $\mu\text{m}$ ;  $L_g$  为以g点位为起点沿晶界至类单晶颗粒表面的最短路径长度,  $\mu\text{m}$ ; k为系数, k的取值范围为0.8-1.2。

本发明中, L为通过g点位的晶界总长度, 其是指以g点位为起始点, 沿与晶面平行的两个相反方向上, 分别延伸至类单晶颗粒表面的两条最短晶界路段的近似长度之和。  $L_g$  是指以g点位为起始点, 沿与晶界平行的方向上, 延伸至类单晶颗粒表面的最短晶界路线的近似长度。

本发明中, L和  $L_g$  均采用近似值是由于晶界走向并非直线且无法实际测量, 故沿晶界走向绘制多段直线进行模拟, 以直线的长度近似代替晶界的实际长度。

本发明中,  $C_1$ 、 $C_2$ 和  $C_g$  通过扫描电镜能谱分析测得: 将单晶型多元正极材料采用离子研磨方法制成剖面样品, 并采用扫描电镜能谱分析仪, 选择剖面样品中的类单晶型单晶颗粒, 并在颗粒晶界不同点位处进行能谱分析点测试, 得到该点位处元素原子百分比, 每个位置至少测试5组数据取平均值。

本发明中, 为体现G元素的浓度变化趋势, 需沿晶界随机选择多个不同点位进行测试评价, 且选取的点位应相对分散, 避免过于集中。

受限于检测方法的稳定性, 可能存在个别超出公式II计算结果的异常数据, 评价时应予以剔除, 当有75%以上数据符合本发明所述的晶界g点位处G元素的浓度随着g点位与类单晶颗粒表面之间距离的增大而逐渐递减的规律, 应视为符合本发明技术效果和要求范围。

进一步地,  $1.1C_1 \geq C_g \geq 0.9C_2$ 。

根据本发明, 通过扫描电镜能谱分析得到所述晶界总长度L满足  $0.01\mu\text{m} \leq L \leq 8\mu\text{m}$ 。

根据本发明,  $C_1 - C_2 \geq 0.1\%$ 。

进一步地,  $C_1 - C_2 \geq 0.2\%$ 。

根据本发明, 当  $C_1 > 5\%$  时, k取值范围为0.9-1.1; 当  $C_1 \leq 5\%$  时, k取值范围为0.8-1.2。

如图1所示, 图1为本发明的单晶型多元正极材料的类单晶颗粒的示意图, 由图1可以看出本发明所述正极材料, 包含如图所示由多个晶粒组成的类单晶颗粒, 其中各晶粒之间的接触面即为本发明所述晶界; 以图中g点位为例, 通过g点位沿晶界到类单晶颗粒表面的晶界总长度L, 包含  $L_1$ 、 $L_2$  方向和  $L_3$ 、 $L_4$  方向两部分, 并且总长度L的值可以通过  $L_1 + L_2 + L_3 + L_4$  得到; g点位沿晶界方向到类单晶颗粒表面的最短路径  $L_g$  可以通过  $L_3 + L_4$  得到; G元素在类单晶颗粒表面的浓度  $C_1$ , 通过在表面不同位置进行测试取平均值得到; G元素在类单晶颗粒体相的浓度  $C_2$ , 通过在不同晶粒内部中心位置进行测试取平均值得到。

根据本发明, 所述类单晶颗粒的长径  $D_1$  满足  $0.1\mu\text{m} \leq D_1 \leq 20\mu\text{m}$ , 短径  $D_2$  满足  $0.1\mu\text{m} \leq D_2 \leq 20\mu\text{m}$ 。

根据本发明, 所述晶粒的长径  $D_3$  满足  $0.1\mu\text{m} \leq D_3 \leq 12\mu\text{m}$ , 短径  $D_4$  满足  $0.1\mu\text{m} \leq D_4 \leq 12\mu\text{m}$ 。

根据本发明, 所述晶界的宽度为1-50nm, 且所述晶界的宽度最大值与所述晶界的宽度最小值之差小于等于20nm。

本发明中, 所述晶界的宽度是指晶界两侧相邻颗粒表面沿垂直于材料表面方向的距离。所述晶界的宽度采用扫描电镜方法测得。当晶界的宽度最大值与晶界的宽度最小值之差超过20nm时, 晶界较宽位置处的G元素浓度相对增加, 该点位处G元素的浓度不适用式II所示的公式。

本发明中，晶界稳定剂的添加不改变多元正极材料的晶界总长度  $L$ 、类单晶颗粒的长径  $D_1$ 、类单晶颗粒的短径  $D_2$ 、晶粒的长径  $D_3$ 、晶粒的短径  $D_4$ 、晶界的宽度 ( $H$ ) 以及晶界的宽度最大值 ( $H_{\max}$ ) 与晶界的宽度最小值 ( $H_{\min}$ ) 之差。所述单晶型多元正极材料的晶界总长度  $L$ 、类单晶颗粒的长径  $D_1$ 、类单晶颗粒的短径  $D_2$ 、晶粒的长径  $D_3$ 、晶粒的短径  $D_4$ 、晶界的宽度 ( $H$ ) 以及晶界的宽度最大值 ( $H_{\max}$ ) 与晶界的宽度最小值 ( $H_{\min}$ ) 之差与晶界稳定剂混合烧结前的多元正极基体材料相同。

本发明中，多元正极材料中晶界总长度  $L$ 、类单晶颗粒的长径  $D_1$ 、类单晶颗粒的短径  $D_2$ 、晶粒的长径  $D_3$ 、晶粒的短径  $D_4$ 、晶界的宽度 ( $H$ )、晶界的宽度最大值 ( $H_{\max}$ ) 以及晶界的宽度最小值 ( $H_{\min}$ ) 通过 SEM 测得，具体地，在多元正极材料的 SEM 图中随机选取 300 个多元正极材料的类单晶颗粒作为样本，取平均值得到的。

根据本发明，所述单晶型多元正极材料包括基体和包覆于所述基体的包覆层；

所述基体具有式 III 所示的组成：



其中， $-0.1 \leq a \leq 0.1$ ， $0 < x < 1$ ， $0 < y \leq 0.4$ ， $0 < z \leq 0.6$ ， $0 \leq w \leq 0.2$ ；Me 选自 Mn 和/或 Al；M 为 Ta、Cr、Mo、W、La、Al、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ce、Er、Mg、Sr 和 Ba 中的至少一种元素；

所述包覆层选自 G 元素的锂化合物和/或 G 元素的氧化物；

G 为 Ni、Co、Mn、Ta、Cr、Mo、W、La、Al、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ce、Er 和 B 中的至少一种元素；

以  $n(\text{G})$  计，所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Me})+n(\text{M})]$  计，所述基体的摩尔比为 0.001-0.05。

进一步地， $-0.06 \leq a \leq 0.06$ ， $0.4 < x < 1$ ， $0 < y \leq 0.3$ ， $0 < z \leq 0.5$ ， $0 < w \leq 0.1$ 。

进一步地，Me 选自 Mn 和/或 Al。

进一步地，M 为 W、La、Al、Y、Ti、Zr、Nb、Ce、Mg 和 Sr 中的至少一种元素。

进一步地，G 为 Mn、Co、W、La、Al、Ti、Zr 和 Nb 中的至少一种元素。

进一步地，以  $n(\text{G})$  计，所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Me})+n(\text{M})]$  计，所述基体的摩尔比为 0.005-0.04。

本发明第二方面提供一种单晶型多元正极材料的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括：

将多元正极材料基体与含 G 元素的晶界稳定剂进行混合后，经烧结处理，得到所述单晶型多元正极材料；

其中，所述 G 元素选自 Ni、Co、Mn、Ta、Cr、Mo、W、La、Al、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ce、Er、Mg、Sr、Ba 和 B 中的至少一种；

所述晶界稳定剂的 D50 为 0.01-10 $\mu\text{m}$ ，且所述晶界稳定剂的 D10、D50、D90 满足： $K_{90}=(D_{90}-D_{10})/D_{50} \geq 1.5$ 。

本发明中，将多元正极材料基体与具有特定粒径以及粒径分布的含有 G 元素的晶界稳定剂进行混合并烧结，能够得到本发明第一方面所述的单晶型多元正极材料。具体地，该正极材料包含多个晶粒组成的类单晶颗粒，且晶粒间的晶界处存在 G 元素，晶界 g 位点处 G 元素的浓度随着 g 位点与类单晶颗粒表面之间距离的增大而逐渐递减，G 元素充分渗透填充于正极材料的晶界中，能够降低正极材料在充放电循环中由于晶胞体积变化在晶界处产生的应力集中，提高正极材料的晶界稳定性，使得包含该正极材料的锂离子电池的循环寿命显著提高；与此同时，晶界稳定性的提高，更少的晶界开裂现象也减少了新鲜内界面的产生，在多次循环和长时间存储条件下，包含该正极材料的锂离子电池的阻抗增加更低。

特别地，本发明提供的单晶型多元正极材料的制备方法工艺简单、过程易控，适用于工业化生产。

进一步地，所述 G 元素选自 Mn、Co、W、La、Al、Ti、Zr 和 Nb 中的至少一种。

进一步地，所述晶界稳定剂选自含 G 元素的氧化物、羟基氧化物、氢氧化物、氟化物、硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐和草酸盐中的至少一种。

进一步地，所述晶界稳定剂的 D50 为 0.1-8 $\mu\text{m}$ ，且所述晶界稳定剂的 D10、D50、D90 满足： $K_{90}=(D_{90}-D_{10})/D_{50} \geq 2$ 。

根据本发明，所述晶界稳定剂的比表面积大于等于  $10\text{m}^2/\text{g}$ 。

本发明中，采用比表面较大的界面稳定剂，有利于其在与材料混合过程中，与材料的均匀分散，并且界面稳定剂具有的高的比表面积能够实现更高的反应活性，有利于在烧结处理过程中，向晶界内部进行扩散，从而实现界面稳定剂更好的晶界梯度填充效果。

进一步，所述晶界稳定剂的比表面积为  $20\text{-}100\text{m}^2/\text{g}$ 。

根据本发明，所述晶界稳定剂的加入量按照化学计量比为  $0.001 \leq n(\text{G})/n[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Me})+\text{n}(\text{M})] \leq 0.05$  添加。

本发明中，当晶界稳定剂用量过低，即  $n(\text{G})/[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Me})+\text{n}(\text{M})]$  小于 0.001 时，G 元素加入比例太低，无法实现梯度效果；当晶界稳定剂用量过高，即  $n(\text{G})/[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Me})+\text{n}(\text{M})]$  大于 0.05 时，会导致 G 元素在颗粒表面过度堆积，从而抑制多元正极材料的电化学活性，并且过量的 G 元素消耗更多的活性  $\text{Li}^+$ ，使得包含该多元正极材料的电池的容量降低；控制晶界稳定剂的用量满足上述范围时，能够实现最佳的 G 元素晶界浓度梯度变化，以实现本发明技术效果。

进一步地，所述晶界稳定剂的加入量按照化学计量比为  $0.005 \leq n(\text{G})/[\text{n}(\text{Ni})+\text{n}(\text{Co})+\text{n}(\text{Me})+\text{n}(\text{M})] \leq 0.04$  添加。

本发明中，当采用两种以上的晶界稳定剂与多元正极材料基体进行混合以制备单晶型多元正极材料时，对于多种晶界稳定剂各自的用量没有特别限定，只要使得晶界稳定剂的总加入量满足上述范围即可。

根据本发明，所述混合的条件包括：在含搅拌桨的设备中进行混合，所述搅拌桨的桨叶末端线速度大于等于  $20\text{m/s}$ 。

本发明中，在上述条件下进行混合，能够提供高的混合强度，保证晶界稳定剂与多元正极材料充分混合均匀的同时，对晶界稳定剂具有一定的研磨效果，促使其中的微小粉末在类单晶颗粒表面的晶界处聚集，以便在烧结处理时更容易向晶界内渗透填充。

本发明中，对于含搅拌桨的设备没有特别限定，只要该设备中包含搅拌桨即可，例如可以为搅拌桨旋转式混料设备，如犁刀混料机、高速混料机、机械融合机等。

本发明中，所述桨叶末端线速度  $v = \text{桨叶直径} \times \pi \times \text{转速}$ 。

进一步地，所述混合的条件包括：在含搅拌桨的设备中进行混合，所述搅拌桨的桨叶末端线速度为  $30\text{-}50\text{m/s}$ 。

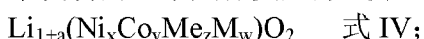
根据本发明，所述烧结的条件包括：烧结温度为  $400^\circ\text{C}$  以上；烧结时间为 4h 以上。

本发明中，在上述条件下进行烧结，能够实现晶界稳定剂的有效扩散和反应，保证其进入晶界足够的深度，并形成梯度填充的效果；当温度过低或时间过短时，无法实现晶界稳定剂的充分反应，达不到本发明技术效果；当温度过高或时间过长，会造成多元材料晶体结构的变化，导致正极材料的性能损失。

进一步地，所述烧结的条件包括：烧结温度为  $600\text{-}900^\circ\text{C}$ ；烧结时间为 6-10h。

本发明中，对于所述多元正极材料的种类没有特别限定，可以为本领域中常规的多元正极材料，优选为镍钴锰酸锂正极材料和/或镍钴铝酸锂正极材料。

本发明的一个具体实施方式中，所述多元正极材料基体具有式 IV 所示的组成：



其中， $-0.1 \leq a \leq 0.1$ ， $0 < x < 1$ ， $0 < y \leq 0.4$ ， $0 < z \leq 0.6$ ， $0 \leq w \leq 0.2$ ；Me 选自 Mn 和/或 Al；M 为 Ta、Cr、Mo、W、La、Al、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ce、Er、Mg、Sr 和 Ba 中的至少一种。

进一步地， $-0.06 \leq a \leq 0.06$ ， $0.4 < x < 1$ ， $0 < y \leq 0.3$ ， $0 < z \leq 0.5$ ， $0 < w \leq 0.1$ 。

进一步地，Me 选自 Mn 和/或 Al。

进一步地，M 为 W、La、Al、Y、Ti、Zr、Nb、Ce、Mg、Sr 中的至少一种。

本发明中，对于所述多元正极材料基体的来源没有特别限定，可以市购或自制。对于所述多元正极材料的制备方法没有特别限制，可以采用本领域中常规的制备方法制备。

本发明的一个具体实施方式中，所述多元正极材料基体按照以下步骤制备：

将正极材料前驱体、锂源和掺杂剂混合后，进行热处理，即得所述多元正极材料。

本发明中，所述正极材料前驱体具有式 V 所示的组成：

$\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Me}_z(\text{OH})_2$  式 V;

其中,  $0 < x < 1$ ,  $0 < y \leq 0.4$ ,  $0 < z \leq 0.6$ ; Me 选自 Mn 和/或 Al。

本发明中, 所述锂源可以为本领域中常规的锂源, 例如  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和/或 LiOH 等。

本发明中, 所述掺杂剂为含 M 的化合物, 其中, M 选自 Ta、Cr、Mo、W、La、Al、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ce、Er、Mg、Sr 和 Ba 中的至少一种元素。

本发明中, 所述锂源与所述正极材料前驱体的用量使得  $0.9 \leq n(\text{Li})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Me})+n(\text{M})] \leq 1.1$ , 优选地,  $0.94 \leq n(\text{Li})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Me})+n(\text{M})] \leq 1.06$ 。

本发明中, 所述掺杂剂与所述正极材料前驱体的用量使得  $0 \leq n(\text{M})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Me})+n(\text{M})] \leq 0.2$ , 优选地,  $0 \leq n(\text{M})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Me})+n(\text{M})] \leq 0.1$ 。

本发明中, 掺杂剂能够与正极材料前驱体中的 Ni、Co、Me 发生混位, 使得制得的正极材料中  $n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Me})+n(\text{M})=1$ , 但当掺杂剂用量较低时, 通过现有检测手段无法精确测量其含量; 此时掺杂元素 M 对 Ni、Co、Me 的占比影响较小, 使得表达式中  $n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Me})+n(\text{M})$  略微大于 1。

本发明中, 所述热处理的条件包括: 热处理温度为  $850-950^\circ\text{C}$ , 热处理时间为 8-10h。

本发明第三方面提供一种由上述制备方法制得的单晶型多元正极材料。

本发明第四方面提供一种锂离子电池, 其特征在于, 所述锂离子电池包括上述单晶型多元正极材料。

以下将通过实施例对本发明进行详细描述。以下实施例中,

单晶型多元正极材料的组成采用电感耦合等离子光谱方法测得;

单晶型多元正极材料中 G 元素的浓度采用扫描电镜能谱分析方法测得;

单晶型多元正极材料中类单晶颗粒的晶界长度、晶界宽度、长径、短径采用扫描电镜方法测得;

单晶型多元正极材料中晶粒的长径、短径采用扫描电镜方法测得;

晶界稳定剂的 D10、D50、D90 采用激光衍射法 GB/T 19077-2016 测得;

晶界稳定剂的比表面积采用 BET 法测试 GB-T19587-2017 测得;

锂离子电池的循环寿命、能量密度、倍率性能采用 2025 型扣式电池进行测试;

2025 型扣式电池的制备过程具体如下:

极片制备: 将多元正极材料、乙炔黑和聚偏二氟乙烯 (PVDF) 按照 95: 3: 2 的质量比与适量的 N-甲基吡咯烷酮 (NMP) 充分混合形成均匀的浆料, 将浆料涂覆在铝箔上于  $120^\circ\text{C}$  干燥 12h 后, 使用 100MPa 的压力将其冲压成型, 制成直径为 12mm、厚度为  $120\mu\text{m}$  的正极极片, 其中, 所述多元正极材料的负载量为  $15-16\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

电池组装: 在水含量与氧含量均小于 5ppm 的充有氩气的气手套箱内, 将正极极片、隔膜、负极极片以及电解液组装成 2025 型扣式电池后, 静置 6h。其中, 负极极片使用直径为 17mm、厚度为 1mm 的金属锂片; 隔膜使用厚度为  $25\mu\text{m}$  的聚乙烯多孔膜 (Celgard 2325); 电解液使用 1mol/L 的  $\text{LiPF}_6$ 、碳酸乙烯酯 (EC) 和碳酸二乙酯 (DEC) 的等量混合液。

电化学性能测试:

以下实施例和对比例中, 采用深圳新威尔电池测试系统对 2025 型扣式电池进行电化学性能测试, 0.1C 的充放电电流密度为 200 mA/g。

控制充放电电压区间为 3.0-4.3 V, 在室温下, 将扣式电池在 0.1C 下进行充放电测试, 评估多元正极材料的首次放电比容量。

循环性能测试: 控制充放电电压区间为 3.0-4.3 V, 在恒温  $45^\circ\text{C}$  下, 将扣式电池在 0.1C 下充放电循环 2 次, 然后在 1C 下充放电循环 80 次, 评估多元正极材料的高温容量保持率。

倍率性能测试: 控制充放电电压区间为 3.0-4.3 V, 在室温下, 将扣式电池在 0.1C 下充放电循环 2 次, 然后在 0.2C、0.33C、0.5C 和 1C 下分别充放电循环 1 次, 以 0.1C 首次放电比容量与 1C 放电比容量的比值评估多元正极材料的倍率性能。其中, 0.1C 首次放电比容量为扣式电池第 1 周循环的放电比容量, 1C 放电比容量为扣式电池第 6 周循环的放电比容量。



阻抗增加率测试：控制充放电电压区间为 3.0-4.3 V，将扣式电池在室温下进行 0.1C 定容，并测试 50%SOC 下的 HPPC-DCR，标记为初始阻抗 R1；然后将扣式电池在恒温 45℃下，使用 0.1C 充放电循环 2 次，然后在 1C 下充放电循环 80 次；将循环后的扣式电池，在室温条件下进行 0.1C 定容，并测试 50%SOC 下的 HPPC-DCR，标记为循环后阻抗 R2；通过  $(R2-R1)/R1 \times 100\%$  公式计算得到材料的阻抗增加率。

#### 制备例

用于说明多元正极材料的制备方法。

##### 制备例 1

将  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  前驱体、锂源  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 、 $\text{LiOH}$  和掺杂剂含 Al 化合物按照  $n(\text{Li})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]=1.05$ 、以及  $n(\text{Al})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]=0.1$  的摩尔比进行混合，然后在 900℃ 下进行热处理 10h，制备得到多元正极材料 P1，其组成为： $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.18}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 。

##### 制备例 2

将  $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$  前驱体、锂源  $\text{LiOH}$  和掺杂剂含 Zr 化合物按照  $n(\text{Li})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Zr})]=1.05$ 、以及  $n(\text{Zr})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Zr})]=0.002$  的摩尔比进行混合，然后在 850℃ 下进行热处理 10h，制备得到多元正极材料 P2，其组成为： $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.002}\text{O}_2$ 。

##### 制备例 3

将  $\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.02}(\text{OH})_2$  前驱体、锂源  $\text{LiOH}$  和掺杂剂含 Ti 化合物按照  $n(\text{Li})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Al})+n(\text{Ti})]=1.03$ 、以及  $n(\text{Ti})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Al})+n(\text{Ti})]=0.001$  进行混合，然后在 800℃ 下进行热处理 10h，制备得到多元正极材料 P3，其组成为  $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$ 。

##### 制备例 4

将  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  前驱体、锂源  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{LiOH}$  按照  $n(\text{Li})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})]=1.05$  的摩尔比混合，然后在 900℃ 下进行热处理 10h，制备得到多元正极材料 P4，其组成为： $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。

对制备例中多元正极材料中晶界的总长度 L、晶界的宽度 (H)、晶界的宽度最大值 ( $H_{\max}$ ) 与最小值 ( $H_{\min}$ ) 之差、类单晶颗粒的长径  $D_1$ 、短径  $D_2$  以及晶粒的长径  $D_3$ 、短径  $D_4$  进行测试，结果如表 1 所示。

表 1

	L	H	$H_{\max}-H_{\min}$	$D_1$	$D_2$	$D_3$	$D_4$
制备例 1	4.7	23	4	6.2	4.6	2.6	1.8
制备例 2	3.5	19	6	4.5	4.1	1.7	1.3
制备例 3	3.2	20	4	3.7	3.4	1.6	1
制备例 4	4.5	22	5	5.3	5.1	2.3	2

#### 实施例 1

(1) 将多元正极材料 P1 与氢氧化钴粉末进行混合，得到混合料，混合设备采用高混机，搅拌桨叶末端线速度 35m/s；所述多元正极材料与氢氧化钴按照化学计量比为  $n(\text{Co})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]=0.025$  添加；其中，氢氧化钴粉末，同时含有纳米级和亚微米级颗粒，其  $D_{50}=0.5\mu\text{m}$ ， $K_{90}=2.3$ ；比表面积  $20\text{m}^2/\text{g}$ 。

(2)将所述混合料在氧气气氛下 750℃烧结处理 6h, 得到所述单晶型多元正极材料 A1, 其包括基体和包覆于所述基体的包覆层, 其中, 基体的组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.18}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ , 包覆层主要为锂钴氧化物, 同时包含少部分钴的氧化物, 以  $n(\text{Co})$  计, 所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]$  计, 所述基体的摩尔比为 0.025。

#### 实施例 2

(1)将多元正极材料 P1 与氧化钨粉末进行混合, 得到混合料, 混合设备采用高混机, 搅拌桨叶末端线速度 35m/s; 所述多元正极材料 P1 与氧化钨按照化学计量比为  $n(\text{W})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]=0.025$  添加; 其中, 氧化钨粉末, 同时含有纳米级和亚微米级颗粒, 其  $D_{50}=4\mu\text{m}$ ,  $K_{90}=3.4$ ; 比表面积  $14\text{m}^2/\text{g}$ 。

(2)将所述混合料在氧气气氛下 750℃烧结处理 6h, 得到所述单晶型多元正极材料 A2, 其包括基体和包覆于所述基体的包覆层, 其中, 基体的组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.18}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ , 包覆层主要为锂钨氧化物, 同时包含少部分钨的氧化物, 以  $n(\text{W})$  计, 所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]$  计, 所述基体的摩尔比为 0.025。

#### 实施例 3

(1)将多元正极材料 P1 与硼化钛粉末进行混合, 得到混合料, 混合设备采用高混机, 搅拌桨叶末端线速度 35m/s; 所述正极材料与硼化钛按照化学计量比为  $n(\text{Ti})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]=0.025$  添加; 其中, 硼化钛粉末, 同时含有纳米级和亚微米级颗粒, 其  $D_{50}=1\mu\text{m}$ ,  $K_{90}=5.6$ ; 比表面积  $45\text{m}^2/\text{g}$ 。

(2)将所述混合料在在氧气气氛下 750℃烧结处理 6h, 得到所述单晶型多元正极材料 A3, 其包括基体和包覆于所述基体的包覆层, 其中, 基体的组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.18}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ , 包覆层主要为锂钛氧化物, 同时包含少部分钛的氧化物, 以  $n(\text{Ti})$  计, 所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]$  计, 所述基体的摩尔比为 0.025。

#### 实施例 4

(1)将多元正极材料 P1 与氧化铝粉末进行混合, 得到混合料, 混合设备采用高混机, 搅拌桨叶末端线速度 35m/s; 所述正极材料与氧化铝按照化学计量比为  $n(\text{Al})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]=0.025$  添加; 其中, 氧化铝粉末, 同时含有纳米级和亚微米级颗粒, 其  $D_{50}=3.8\mu\text{m}$ ,  $K_{90}=2$ ; 比表面积  $78\text{m}^2/\text{g}$ 。

(2)将所述混合料在氧气气氛下 750℃烧结处理 6h, 得到所述单晶型多元正极材料 A4, 其包括基体和包覆于所述基体的包覆层, 其中, 基体的组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.18}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ , 包覆层包括主要为锂铝氧化物, 同时包含少部分铝的氧化物, 以  $n(\text{Al})$  计, 所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]$  计, 所述基体的摩尔比为 0.025。

#### 实施例 5

(1)将多元正极材料 P1 与氧化铝和氧化锆粉末进行混合, 得到混合料, 混合设备采用高混机, 搅拌桨叶末端线速度 35m/s; 所述氧化铝按照化学计量比为  $n(\text{Al})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]=0.025$  添加; 所述氧化锆按照化学计量比为  $n(\text{Zr})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]=0.025$  添加; 其中, 氧化铝粉末含有纳米级和亚微米级颗粒, 其  $D_{50}=3.8\mu\text{m}$ ,  $K_{90}=2$ , 比表面积  $78\text{m}^2/\text{g}$ ; 所述氧化锆粉末含有纳米级和亚微米级颗粒, 其  $D_{50}=6\mu\text{m}$ ,  $K_{90}=2.8$ , 比表面积  $34\text{m}^2/\text{g}$ 。

(2)将所述混合料在氧气气氛下 600℃烧结处理 8h, 得到单晶型多元正极材料 A5, 其包括基体和包覆于所述基体的包覆层, 其中, 基体的组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.18}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ , 包覆层包括主要为锂铝氧化物、锂锆氧化物, 同时包含少部分铝的氧化物、锆的氧化物, 以  $[n(\text{Al})+n(\text{Zr})]$  计, 所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]$  计, 所述基体的摩尔比为 0.05, 包覆层中, 以  $n(\text{Al})$  计, 所述氧化铝和锂氧化铝与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]$  计, 所述基体的摩尔比为 0.025, 以  $n(\text{Zr})$  计, 所述氧化锆和锂氧化锆与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]$  计, 所述基体的摩尔比为 0.025。

### 实施例 6

按照实施例 1 的方法制备单晶型多元正极材料，不同的是：采用 P2 代替 P1。制得单晶型多元正极材料 A6，其包括基体和包覆于所述基体的包覆层，其中，基体的组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{Zr}_{0.002}\text{O}_2$ ，包覆层主要为锂钴氧化物，同时包含少部分钴的氧化物，以  $n(\text{Co})$  计，所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Zr})]$  计，所述基体的摩尔比为 0.025。

### 实施例 7

按照实施例 1 的方法制备单晶型多元正极材料，不同的是：采用 P3 代替 P1。制得单晶型多元正极材料 A7，其包括基体和包覆于所述基体的包覆层，其中，基体的组成为  $\text{Li}_{1.03}\text{Ni}_{0.96}\text{Co}_{0.02}\text{Al}_{0.02}\text{Ti}_{0.001}\text{O}_2$ ，包覆层主要为锂钴氧化物，同时包含少部分钴的氧化物，以  $n(\text{Co})$  计，所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Al})+n(\text{Ti})]$  计，所述基体的摩尔比为 0.025。

### 实施例 8

按照实施例 1 的方法制备单晶型多元正极材料，不同的是：采用 P4 代替 P1。制得单晶型多元正极材料 A8，其包括基体和包覆于所述基体的包覆层，其中，基体的组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ，包覆层主要为锂钴氧化物，同时包含少部分钴的氧化物，以  $n(\text{Co})$  计，所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})]$  计，所述基体的摩尔比为 0.025。

### 实施例 9

按照实施例 1 的方法制备单晶型多元正极材料，不同的是：所述多元正极材料与氢氧化钴按照化学计量比为  $n(\text{Co})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]=0.001$  添加。制得单晶型多元正极材料 A9，其包括基体和包覆于所述基体的包覆层，其中，基体的组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ，包覆层主要为锂钴氧化物，同时包含少部分钴的氧化物，以  $n(\text{Co})$  计，所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})]$  计，所述基体的摩尔比为 0.001。

### 实施例 10

按照实施例 1 的方法制备单晶型多元正极材料，不同的是：搅拌桨叶末端线速度为 10m/s。得到单晶型多元正极材料 A10，其包括基体和包覆于所述基体的包覆层，其中，基体的组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.18}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ，包覆层主要为锂钴氧化物，同时包含少部分钴的氧化物，以  $n(\text{Co})$  计，所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]$  计，所述基体的摩尔比为 0.025。

### 实施例 11

按照实施例 1 的方法制备单晶型多元正极材料，不同的是：烧结处理温度为 400℃。得到单晶型多元正极材料 A11，其包括基体和包覆于所述基体的包覆层，其中，基体的组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.18}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ，包覆层主要为锂钴氧化物，同时包含少部分钴的氧化物，以  $n(\text{Co})$  计，所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]$  计，所述基体的摩尔比为 0.025。

### 实施例 12

按照实施例 1 的方法制备单晶型多元正极材料，不同的是：烧结处理时间为 2h。得到单晶型多元正极材料 A12，其包括基体和包覆于所述基体的包覆层，其中，基体的组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.18}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ，包覆层主要为锂钴氧化物，同时包含少部分钴的氧化物，以  $n(\text{Co})$  计，所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]$  计，所述基体的摩尔比为 0.025。

### 对比例 1

按照实施例 1 的方法制备单晶型多元正极材料，不同的是：所述氢氧化钴粉末，只含有亚微米级颗粒， $D_{50}=14\mu\text{m}$ ， $K_{90}=1$ ；比表面积为  $6\text{m}^2/\text{g}$ 。得到单晶型多元正极材料 D1，其包括基体和

包覆于所述基体的包覆层，其中，基体的组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.54}\text{Co}_{0.18}\text{Mn}_{0.18}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ ，包覆层主要为锂钴氧化物，同时包含少部分钴的氧化物，以  $n(\text{Co})$  计，所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]$  计，所述基体的摩尔比为 0.025。

对比例 2

将  $\text{Ni}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}(\text{OH})_2$  前驱体、锂源  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  和  $\text{LiOH}$ 、掺杂剂含 Al 化合物按照  $n(\text{Li})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]=1.05$ 、以及  $n(\text{Al})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]=0.1$  的摩尔比进行混合后，按照  $n(\text{Co})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]=0.025$  的摩尔比添加氢氧化钴粉末，其中，氢氧化钴粉末，同时含有纳米级和亚微米级颗粒，其  $D50=0.5\mu\text{m}$ ， $K90=2.3$ ；比表面积  $20\text{m}^2/\text{g}$ ，在  $900^\circ\text{C}$  下进行热处理 10h，制备得到多元正极材料 D2，其组成为  $\text{Li}_{1.05}\text{Ni}_{0.53}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.18}\text{Al}_{0.09}\text{O}_2$ 。

表 2

		实施例 1	实施例 2	实施例 3	实施例 4	实施例 5	实施例 6	实施例 7
正极材料		P1	P1	P1	P1	P1	P2	P3
晶界稳定剂	种类	氢氧化钴	氧化钨	硼化钛	氧化铝	氧化铝+氧化钴	氢氧化钴	氢氧化钴
	D50/ $\mu\text{m}$	0.5	4	1	3.8	3.8/6	0.5	0.5
	K90	2.3	3.4	5.6	2	2/2.8	2.3	2.3
	BET/ $\text{m}^2/\text{g}$	20	14	45	78	78/34	20	20
$n(\text{G})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]$		0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
线速度/ m/s		35	35	35	35	35	35	35
烧结处理温度/ $^\circ\text{C}$		750	750	750	750	750	750	750
烧结处理时间/h		6	6	6	6	6	6	6

表 2 (续)

		实施例 8	实施例 9	实施例 10	实施例 11	实施例 12	对比例 1	对比例 2
正极材料		P4	P1	P1	P1	P1	P1	P1+氢氧化钴
晶界稳定剂	种类	氢氧化钴	氢氧化钴	氢氧化钴	氢氧化钴	氢氧化钴	氢氧化钴	/
	D50/ $\mu\text{m}$	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	14	0.5
	K90	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	1	2.3
	BET/ $\text{m}^2/\text{g}$	20	20	20	20	20	6	20
$n(\text{G})/[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Mn})+n(\text{Al})]$		0.025	0.001	0.025	0.025	0.025	0.025	0.025
线速度/m/s		35	35	10	35	35	35	/
烧结处理温度/ $^\circ\text{C}$		750	750	750	400	750	750	/
烧结处理时间/h		6	6	6	6	2	6	/

对制备例、实施例以及对比例的多元正极材料中 G 元素不同点位处的共度  $C_1$ 、 $C_g$ 、 $C_2$  (mol%) 进行测试，结果如表 3 所示。

需要说明的是，表 3 中，在计算数据满足式 II 的数据比例时，采用的标准与 G 元素的含量有关，具体为当  $C_1 > 5\%$  时，k 取值范围为 0.9-1.1；当  $C_1 \leq 5\%$  时，k 取值范围为 0.8-1.2。

表 3

点位	$\frac{L/2 - L_g}{L/2}$	$C_2 + \frac{L/2 - L_g}{L/2} (C_1 - C_2)$	制备例 1	实施例 1	对比例 1	对比例 2	实施例 8
			Co 元素				
颗粒表面浓度 $C_1$	/	/	20	25	25	23	25
颗粒体相浓度 $C_2$	/	/	20	20	20	23	20

点 1	1	25	20.3	25.4	28.0	23.1	25.3
点 2	0.75	23.75	21.1	23.4	24.8	21.9	23.7
点 3	0.5	22.5	20.2	23	20.1	22.2	22.4
点 4	0.25	21.25	19.0	21.3	21.0	21.9	21.8
点 5	0	20	20.2	20.9	20.2	23.3	19.6
点 6	0.25	21.25	20.2	22.1	21.4	24.0	20.1
点 7	0.5	22.5	19.7	24.2	20.6	23.3	22.6
点 8	0.75	23.75	20.5	23.9	26.3	23.1	24.3
点 9	1	25	20.1	25.3	27.9	22.3	26.1
是否具备浓度梯度	/	/	否	是	否	否	是
满足式 II 的数据比例	/	/	/	100%	56%	/	100%

表 3 (续)

点位	$\frac{L/2 - L_g}{L/2}$	$C_2 + \frac{L/2 - L_g}{L/2} (C_1 - C_2)$	实施例 9
		Co 元素	
颗粒表面浓度 C1	/	/	20.5
颗粒体相浓度 C2	/	/	20
点 1	1	20.5	20.6
点 2	0.75	20.4	20.6
点 3	0.5	20.3	20.5
点 4	0.25	20.1	20.0
点 5	0	20.0	19.8
点 6	0.25	20.1	20.0
点 7	0.5	20.3	20.2
点 8	0.75	20.4	20.5
点 9	1	20.5	20.8
是否具备浓度梯度	/	/	是
满足式 II 的数据比例	/	/	100%

表 3 (续)

点位	$\frac{L/2 - L_g}{L/2}$	$C_2 + \frac{L/2 - L_g}{L/2} (C_1 - C_2)$	实施例 10	实施例 11	实施例 12
		Co 元素			
颗粒表面浓度 C1	/	/	25	25	25
颗粒体相浓度 C2	/	/	20	20	20
点 1	1	25	26	26.8	27.8
点 2	0.75	23.75	20.9	26.3	24.7
点 3	0.5	22.5	21.5	22.8	21.6
点 4	0.25	21.25	20.9	21	20.7
点 5	0	20	20.7	20.9	20.4

点 6	0.25	21.25	21.2	20.8	20.8
点 7	0.5	22.5	20.1	24.1	20.2
点 8	0.75	23.75	22.4	25.5	25.6
点 9	1	25	26.8	26.3	26.6
是否具备浓度梯度	/	/	是	是	是
满足式 II 的数据比例	/	/	78%	89%	89%

表 3 (续)

点位	$\frac{L/2 - L_g}{L/2}$	$C_2 + \frac{L/2 - L_g}{L/2} (C_1 - C_2)$	制备例 1	实施例 2
			W 元素	
颗粒表面浓度 C1	/	/	0	5
颗粒体相浓度 C2	/	/	0	0
点 1	1	5	0.3	5.5
点 2	0.75	3.75	1.1	4.3
点 3	0.5	2.5	0.6	2.4
点 4	0.25	1.25	0.1	1.4
点 5	0	0	0.2	0.4
点 6	0.25	1.25	0.2	1.8
点 7	0.5	2.5	0.3	2.8
点 8	0.75	3.75	0.5	3.1
点 9	1	5	0.1	5.1
是否具备浓度梯度	/	/	否	是
满足式 II 的数据比例	/	/	/	89%

表 3 (续)

点位	$\frac{L/2 - L_g}{L/2}$	$C_2 + \frac{L/2 - L_g}{L/2} (C_1 - C_2)$	制备例 1	实施例 3
			Ti 元素	
颗粒表面浓度 C1	/	/	0	5
颗粒体相浓度 C2	/	/	0	0
点 1	1	5	0.2	5.5
点 2	0.75	3.75	0.2	3.25
点 3	0.5	2.5	0.1	2.25
点 4	0.25	1.25	0.5	0.75
点 5	0	0	0.3	1.25
点 6	0.25	1.25	0.2	1.5
点 7	0.5	2.5	0.1	2.75
点 8	0.75	3.75	0.2	4.25
点 9	1	5	0.4	4.75
是否具备浓度梯度	/	/	否	是

满足式 II 的数据比例	/	/	/	78%
--------------	---	---	---	-----

表 3 (续)

点位	$\frac{L/2 - L_g}{L/2}$	$C_2 + \frac{L/2 - L_g}{L/2}(C_1 - C_2)$	制备例 1	实施例 4
			Al 元素	
颗粒表面浓度 C1	/	/	10	15
颗粒体相浓度 C2	/	/	10	10
点 1	1	15	9.9	15.4
点 2	0.75	13.75	10.1	13.4
点 3	0.5	12.5	10.2	13
点 4	0.25	11.25	9.9	11.3
点 5	0	10	10.0	10.9
点 6	0.25	11.25	9.8	12.1
点 7	0.5	12.5	10.3	14.2
点 8	0.75	13.75	10.2	13.9
点 9	1	15	10.0	15.3
是否具备浓度梯度	/	/	否	是
满足式 II 的数据比例	/	/	/	100%

表 3 (续)

点位	$\frac{L/2 - L_g}{L/2}$	$C_2 + \frac{L/2 - L_g}{L/2}(C_1 - C_2)$	制备例 1	实施例 5	$C_2 + \frac{L/2 - L_g}{L/2}(C_1 - C_2)$	制备例 1	实施例 5
			Al 元素			Zr 元素	
颗粒表面浓度 C1	/	/	10	15	/	0	5
颗粒体相浓度 C2	/	/	10	10	/	0	0
点 1	1	15	10.1	14.8	5	0.2	4.9
点 2	0.75	13.75	10.3	14.1	3.75	0.1	3.9
点 3	0.5	12.5	10.1	12.9	2.5	0.2	2.6
点 4	0.25	11.25	9.8	11.0	1.25	0.0	1.4
点 5	0	10	10.2	10.6	0	0.1	0.8
点 6	0.25	11.25	10.2	10.9	1.25	0.4	0.7
点 7	0.5	12.5	10.5	13.1	2.5	0.1	2.3
点 8	0.75	13.75	9.9	13.6	3.75	0.2	3.8
点 9	1	15	10.1	15.2	5	0.0	5.1
是否具备浓度梯度	/	/	否	是	/	否	是
满足式 II 的数	/	/	/	100%	/	/	78%

据比例						
-----	--	--	--	--	--	--

表 3 (续)

点位	$\frac{L/2 - L_g}{L/2}$	$C_2 + \frac{L/2 - L_g}{L/2} (C_1 - C_2)$	制备例 2	实施例 6
			Co 元素	
颗粒表面浓度 C1	/	/	10	15
颗粒体相浓度 C2	/	/	10	10
点 1	1	15	10.3	15.1
点 2	0.75	13.75	11.1	13.6
点 3	0.5	12.5	10.6	12.2
点 4	0.25	11.25	9.9	11.0
点 5	0	10	10.2	10.1
点 6	0.25	11.25	10.2	11.7
点 7	0.5	12.5	9.7	12.8
点 8	0.75	13.75	10.5	13.3
点 9	1	15	10.1	14.9
是否具备浓度梯度	/	/	否	是
满足式 II 的数据比例	/	/	/	100%

表 3 (续)

点位	$\frac{L/2 - L_g}{L/2}$	$C_2 + \frac{L/2 - L_g}{L/2} (C_1 - C_2)$	制备例 3	实施例 7
			Co 元素	
颗粒表面浓度 C1	/	/	2	7
颗粒体相浓度 C2	/	/	2	2
点 1	1	7	2.1	6.8
点 2	0.75	5.75	2.2	5.7
点 3	0.5	4.5	2.1	4.4
点 4	0.25	3.25	2.0	3.0
点 5	0	2	2.0	2.5
点 6	0.25	3.25	2.0	3.1
点 7	0.5	4.5	1.9	4.7
点 8	0.75	5.75	2.1	5.8
点 9	1	7	2.0	7.1
是否具备浓度梯度	/	/	否	是
满足式 II 的数据比例	/	/	/	89%

表 4 示出实施例和对比例中各位点处，根据式 II 计算出的系数 k 值。



需要说明的是，表 4 中，在计算数据是否满足式 II 的数据比例时，采用的标准与 G 元素的含量有关，具体为当  $C1 > 5\%$  时，k 取值范围为 0.9-1.1；当  $C1 \leq 5\%$  时，k 取值范围为 0.8-1.2。

表 4

点位	制备例 1	实施例 1	对比例 1	对比例 2	实施例 8
	k (Co 元素)				
点 1	0.81	1.02	1.12	0.92	1.01
点 2	0.89	0.99	1.04	0.92	1
点 3	0.90	1.02	0.89	0.99	1
点 4	0.89	1.00	0.99	1.03	1.03
点 5	1.01	1.05	1.01	1.17	0.98
点 6	0.95	1.04	1.01	1.13	0.95
点 7	0.88	1.08	0.92	1.04	1
点 8	0.86	1.01	1.11	0.97	1.02
点 9	0.80	1.01	1.12	0.89	1.04
是否具备浓度梯度	否	是	否	否	是
满足式 II 的数据比例	/	100%	56%	/	100%

表 4 (续)

点位	实施例 9
	k (Co 元素)
点 1	1
点 2	1.01
点 3	1.01
点 4	1
点 5	0.99
点 6	1
点 7	1
点 8	1
点 9	1.01
是否具备浓度梯度	是
满足式 II 的数据比例	100%

表 4 (续)

点位	实施例 10	实施例 11	实施例 12
	k (Co 元素)		
点 1	1.04	1.07	1.11
点 2	0.88	1.11	1.04
点 3	0.96	1.01	0.96
点 4	0.98	0.99	0.97
点 5	1.04	1.05	1.02
点 6	1	0.98	0.98
点 7	0.89	1.07	0.90

点 8	16 0.94	1.07	1.08
点 9	1.07	1.05	1.06
是否具备浓度梯度	是	是	是
满足式 II 的数据比例	78%	89%	89%

表 4 (续)

点位	制备例 1	实施例 2
	k (W 元素)	
点 1	0.06	1.10
点 2	0.29	1.15
点 3	0.24	0.96
点 4	0.08	1.12
点 5	/	/
点 6	0.16	1.44
点 7	0.12	1.12
点 8	0.13	0.83
点 9	0.02	1.02
是否具备浓度梯度	否	是
满足式 II 的数据比例	/	89%

表 4 (续)

点位	制备例 1	实施例 3
	k (Ti 元素)	
点 1	0.04	1.10
点 2	0.05	0.87
点 3	0.04	0.90
点 4	0.40	0.60
点 5	/	/
点 6	0.16	1.20
点 7	0.04	1.10
点 8	0.05	1.13
点 9	0.08	0.95
是否具备浓度梯度	否	是
满足式 II 的数据比例	/	78%

表 4 (续)

点位	制备例 1	实施例 4
	k (Al 元素)	
点 1	0.66	1.03
点 2	0.73	0.97
点 3	0.82	1.04

17

点 4	0.88	1.00
点 5	1.00	1.09
点 6	0.87	1.08
点 7	0.82	1.14
点 8	0.74	1.01
点 9	0.67	1.02
是否具备浓度梯度	否	是
满足式 II 的数据比例	/	100%

表 4 (续)

点位	制备例 1	实施例 5	制备例 1	实施例 5
	k (Al 元素)		k (Zr 元素)	
点 1	0.67	0.99	0.04	0.98
点 2	0.75	1.03	0.03	1.04
点 3	0.81	1.03	0.08	1.04
点 4	0.87	0.98		1.12
点 5	1.02	1.06	/	/
点 6	0.91	0.97	0.32	0.56
点 7	0.84	1.05	0.04	0.92
点 8	0.72	0.99	0.05	1.01
点 9	0.67	1.01		1.02
是否具备浓度梯度	否	是	否	是
满足式 II 的数据比例	/	100%	/	78%

表 4 (续)

点位	制备例 2	实施例 6
	k (Co 元素)	
点 1	0.69	1.01
点 2	0.81	0.99
点 3	0.85	0.98
点 4	0.88	0.98
点 5	1.02	1.01
点 6	0.91	1.04
点 7	0.78	1.02
点 8	0.76	0.97
点 9	0.67	0.99
是否具备浓度梯度	否	是
满足式 II 的数据比例	/	100%

表 4 (续)

点位	制备例 3	实施例 7
----	-------	-------

	k (Co 元素)	
点 1	0.30	0.97
点 2	0.38	0.99
点 3	0.47	0.98
点 4	0.62	0.92
点 5	1.00	1.25
点 6	0.62	0.95
点 7	0.42	1.04
点 8	0.37	1.01
点 9	0.29	1.01
是否具备浓度梯度	否	是
满足式 II 的数据比例	/	89%

图 2 是晶界稳定剂氢氧化钴含有微米和亚微米离子的示意图，由图 2 可以看出晶界稳定剂的粒度分布较宽，大小颗粒差异明显；图 3 是是实施例 1 制得的单晶型多元正极材料的剖面示意图，图中数字为晶界内元素浓度的测试点位示例。

将制备例、实施例以及对比例的正极材料组装成锂离子电池，并对锂离子电池的电化学性能进行测试，结果如下表所示。

表 5

	首次放电比容量 (0.1C/mAh/g)	放电比容量 (1C/mAh/g)	倍率性能(1C/0.1C)	45°C循环 80 次后容 量保持率/%	阻抗增加率/%
制备例 1	178.2	160.7	90.2	90.4	163
制备例 2	203.3	178.5	87.8	86.1	187
制备例 3	216.2	184.6	85.4	81.6	203
制备例 4	180.3	165.2	91.6	89.7	177
实施例 1	184.5	172.1	93.3	96.4	118
实施例 2	183.3	170.3	92.9	95.7	113
实施例 3	182.7	169.0	92.5	96.9	134
实施例 4	183.1	169.6	92.6	96.6	131
实施例 5	182.3	168.3	92.3	97.7	127
实施例 6	206.6	186.8	90.4	92.1	132
实施例 7	219.3	194.5	88.7	88.5	161
实施例 8	182.9	170.3	93.1	96.1	125
实施例 9	181.8	166.9	91.8	95.7	134
实施例 10	180.1	167.3	92.9	95.1	138
实施例 11	181.5	168.8	93.0	95.4	133
实施例 12	179.8	166.5	92.6	94.9	148

对比例 1	178.1	160.1	89.9	90.6	159
对比例 2	177.8	160.2	90.1	90.5	166

通过表 3、表 4 和表 5 可以看出，相比于制备例 1 和对比例 1-2，由本发明实施例 1-12 制得的正极材料中均含有界面稳定剂元素，且晶界 g 位点处 G 元素的浓度随着 g 位点与类单晶颗粒表面之间距离的增大而逐渐递减。将上述正极材料用于锂离子电池时，能够显著改善和提升锂离子电池的首次放电容量、倍率性能和循环性能，并降低阻抗增加率。

进一步地，相比于实施例 9-12，实施例 1-8 制得的正极材料中晶界稳定剂在晶界中的浓度梯度更加显著，在实施例 9-12 中梯度分布的均匀程度略差，材料在表面位置浓度较高，而靠近颗粒内部的浓度差更小，且存在部分超出式 II 计算范围的数据；将实施例 1-8 制得的正极材料用于锂离子电池时，能够使得锂离子电池同时具备高的首次放电比容量、倍率性能、循环性能，阻抗增加率更低，电池的综合性能最优。

进一步地，实施例 2-4 给出不同类型的晶界稳定剂制得的正极材料，均具有良好的晶界浓度梯度填充效果，将上述正极材料用于锂离子电池时，能够改善和提升锂离子电池的首次放电容量、倍率性能、循环性能和阻抗增加率。

进一步地，实施例 5 给出了两种不同类型晶界稳定剂制得的正极材料，可以看到两种稳定剂均具有浓度梯度填充效果，但是由于晶界稳定剂加入总量更多，用于锂离子电池时，电池的容量略有下降，但是循环性能相对更好。

进一步地，由实施例 6 和实施例 7 能够看出，针对不同 NCM 组成也能够获得相同的效果；其中，实施例 7 由于浓度整体较低，导致式 II 计算的范围较窄，受限测试稳定性，满足计算范围的点位占比 89%，但相关情况并不影响梯度浓度效果的判定以及将其用于锂离子电池时，该效果对电池各项性能的改进提升。

进一步地，由实施例 8 可以看出，正极材料是否进行掺杂处理，不影响晶界稳定剂在晶界进行浓度梯度填充的改善效果。

对比例 1 制得的正极材料中，由于晶界稳定剂只含有微米级粒子，粒度分布较窄，整体反应活性较低，晶界稳定剂主元素在类单晶颗粒外表面富集，无法顺利扩散到晶界内部，没有实现晶界内浓度梯度填充的效果，用于锂离子电池时，整体性能表现与制备例 1 接近，无法实现例 1 的性能水平。图 4 是制备例 1、实施例 1 和对比例 1 制得的正极材料在 1C 倍率下的循环性能对比图，从图 4 中可以看到性能差距明显。

对比例 2 制得的正极材料是将晶界稳定剂在前体、锂盐混合阶段加入进行烧结，从结果可以看出，其表面和体相的浓度不存在浓度差，晶界处也不存在浓度梯度分布效果；其应用于锂离子电池时，性能表现相比制备例 1 没有明显改善效果。

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

## 权利要求书

1、一种单晶型多元正极材料，其特征在于，所述多元正极材料包含由多个晶粒组成的类单晶颗粒，且晶粒间的晶界处存在 G 元素；

其中，晶界 g 位点处 G 元素的浓度随着 g 位点与类单晶颗粒表面之间距离的增大而逐渐递减；

所述 G 元素选自 Ni、Co、Mn、Ta、Cr、Mo、W、La、Al、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ce、Er 和 B 中的至少一种；

优选地，所述 G 元素选自 Mn、Co、W、La、Al、Ti、Zr 和 Nb 中的至少一种。

2、根据权利要求 1 所述的单晶型多元正极材料，其中，在所述类单晶颗粒的剖面样品的 SEM 图像中，晶界 g 点位处 G 元素的浓度满足以下关系：

$$1.2C_1 \geq C_g \geq 0.8C_2 \quad \text{式 I；}$$

$$k = C_g / \left( C_2 + \frac{L/2 - L_g}{L/2} (C_1 - C_2) \right) \quad \text{式 II；}$$

其中， $C_1$  为 G 元素在类单晶颗粒表面的浓度，mol%； $C_2$  为 G 元素在类单晶颗粒体相中的浓度，mol%； $C_g$  为 G 元素在晶界 g 点位处的浓度，mol%；L 为通过 g 点位的晶界总长度， $\mu\text{m}$ ； $L_g$  为以 g 点位为起点沿晶界至类单晶颗粒表面的最短路径长度， $\mu\text{m}$ ；k 为系数，k 的取值范围为 0.8-1.2。

3、根据权利要求 1 或 2 所述的单晶型多元正极材料，其中， $1.1C_1 \geq C_g \geq 0.9C_2$ 。

4、根据权利要求 2 或 3 所述的单晶型多元正极材料，其中，通过扫描电镜能谱分析得到所述晶界总长度 L 满足  $0.01\mu\text{m} \leq L \leq 8\mu\text{m}$ ，优选地， $0.1\mu\text{m} \leq L \leq 5\mu\text{m}$ ；

优选地， $C_1 - C_2 \geq 0.1\%$ ，更优选地， $C_1 - C_2 \geq 0.2\%$ ；

优选地，当  $C_1 > 5\%$  时，k 取值范围为 0.9-1.1；当  $C_1 \leq 5\%$  时，k 取值范围为 0.8-1.2。

5、根据权利要求 1-4 中任意一项所述的单晶型多元正极材料，其中，所述类单晶颗粒的长径  $D_1$  满足  $0.1\mu\text{m} \leq D_1 \leq 20\mu\text{m}$ ，短径  $D_2$  满足  $0.1\mu\text{m} \leq D_2 \leq 20\mu\text{m}$ ；

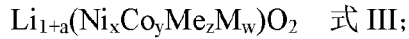
优选地，所述晶粒的长径  $D_3$  满足  $0.1\mu\text{m} \leq D_3 \leq 12\mu\text{m}$ ，短径  $D_4$  满足  $0.1\mu\text{m} \leq D_4 \leq 12\mu\text{m}$ ；

优选地，所述晶界的宽度为 1-50nm，且所述晶界的宽度最大值与所述晶界的宽度最小值之差小于等于 20nm。

6、根据权利要求 1-5 中任意一项所述的单晶型多元正极材料，其中，所述单晶型多元正极材

料包括基体和包覆于所述基体的包覆层；

所述基体具有式 III 所示的组成：



其中， $-0.1 \leq a \leq 0.1$ ， $0 < x < 1$ ， $0 < y \leq 0.4$ ， $0 < z \leq 0.6$ ， $0 \leq w \leq 0.2$ ；Me 选自 Mn 和/或 Al；M 为 Ta、Cr、Mo、W、La、Al、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ce、Er、Mg、Sr 和 Ba 中的至少一种元素；

所述包覆层选自 G 元素的锂化合物和/或 G 元素的氧化物；

G 为 Ni、Co、Mn、Ta、Cr、Mo、W、La、Al、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ce、Er 和 B 中的至少一种元素；

以 n(G) 计，所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Me})+n(\text{M})]$  计，所述基体的摩尔比为 0.001-0.05；

优选地， $-0.06 \leq a \leq 0.06$ ， $0.4 < x < 1$ ， $0 < y \leq 0.3$ ， $0 < z \leq 0.5$ ， $0 < w \leq 0.1$ ；

优选地，Me 选自 Mn 和/或 Al；M 为 W、La、Al、Y、Ti、Zr、Nb、Ce、Mg 和 Sr 中的至少一种元素；

优选地，G 为 Mn、Co、W、La、Al、Ti、Zr 和 Nb 中的至少一种元素；

优选地，以 n(G) 计，所述包覆层与以  $[n(\text{Ni})+n(\text{Co})+n(\text{Me})+n(\text{M})]$  计，所述基体的摩尔比为 0.005-0.04。

7、一种单晶型多元正极材料的制备方法，其特征在于，所述制备方法包括：

将多元正极材料基体与含 G 元素的晶界稳定剂进行混合后，经烧结处理，得到所述单晶型多元正极材料；

其中，所述 G 元素选自 Ni、Co、Mn、Ta、Cr、Mo、W、La、Al、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ce、Er 和 B 中的至少一种；

所述晶界稳定剂的 D50 为 0.01-10 $\mu\text{m}$ ，且所述晶界稳定剂的 D10、D50、D90 满足： $K90=(D90-D10)/D50 \geq 1.5$ 。

8、根据权利要求 7 所述的制备方法，其中，所述 G 元素选自 Mn、Co、W、La、Al、Ti、Zr 和 Nb 中的至少一种；

优选地，所述晶界稳定剂选自含 G 元素的氧化物、羟基氧化物、氢氧化物、氟化物、硫酸盐、硝酸盐、碳酸盐和草酸盐中的至少一种；

优选地，所述晶界稳定剂的 D50 为 0.1-8 $\mu\text{m}$ ，且所述晶界稳定剂的 D10、D50、D90 满足： $K90=(D90-D10)/D50 \geq 2$ ；

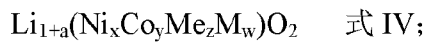
优选地，所述晶界稳定剂的比表面积大于等于 10 $\text{m}^2/\text{g}$ ，优选为 20-100 $\text{m}^2/\text{g}$ 。

9、根据权利要求 7 或 8 所述的制备方法，其中，所述晶界稳定剂的加入量按照化学计量比为  $0.001 \leq n(G)/[n(Ni)+n(Co)+n(Me)+n(M)] \leq 0.05$  添加；优选地，加入量为  $0.005 \leq n(G)/[n(Ni)+n(Co)+n(Me)+n(M)] \leq 0.04$ ；

优选地，所述混合的条件包括：在含搅拌桨的设备中进行混合，所述搅拌桨的桨叶末端线速度大于等于 20m/s，优选为 30-50m/s；

优选地，所述烧结的条件包括：烧结温度为 400℃ 以上，优选为 600-900℃；烧结时间为 4h 以上，优选为 6-10h。

10、根据权利要求 7-9 中任意一项所述的制备方法，其中，所述多元正极材料基体具有式 IV 所示的组成：



其中， $-0.1 \leq a \leq 0.1$ ， $0 < x < 1$ ， $0 < y \leq 0.4$ ， $0 < z \leq 0.6$ ， $0 \leq w \leq 0.2$ ；Me 选自 Mn 和/或 Al；M 为 Ta、Cr、Mo、W、La、Al、Y、Ti、Zr、V、Nb、Ce、Er、Mg、Sr 和 Ba 中的至少一种；

优选地， $-0.06 \leq a \leq 0.06$ ， $0.4 < x < 1$ ， $0 < y \leq 0.3$ ， $0 < z \leq 0.5$ ， $0 < w \leq 0.1$ ；

优选地，Me 选自 Mn 和/或 Al；

优选地，M 为 W、La、Al、Y、Ti、Zr、Nb、Ce、Mg、Sr 中的至少一种。

11、由权利要求 7-10 中任意一项所述的制备方法制得的单晶型多元正极材料。

12、一种锂离子电池，其特征在于，所述锂离子电池包括权利要求 1-6 和 11 中任意一项所述的单晶型多元正极材料。



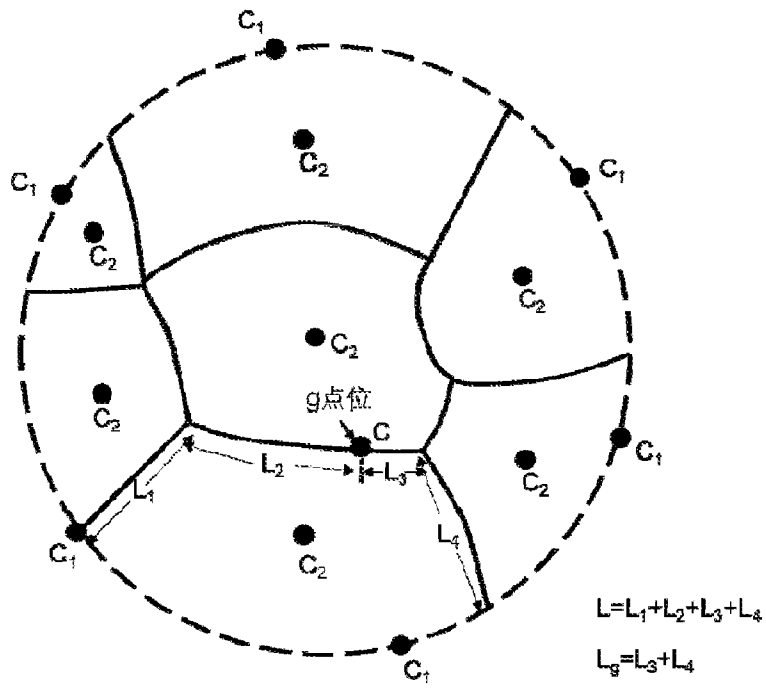


图 1

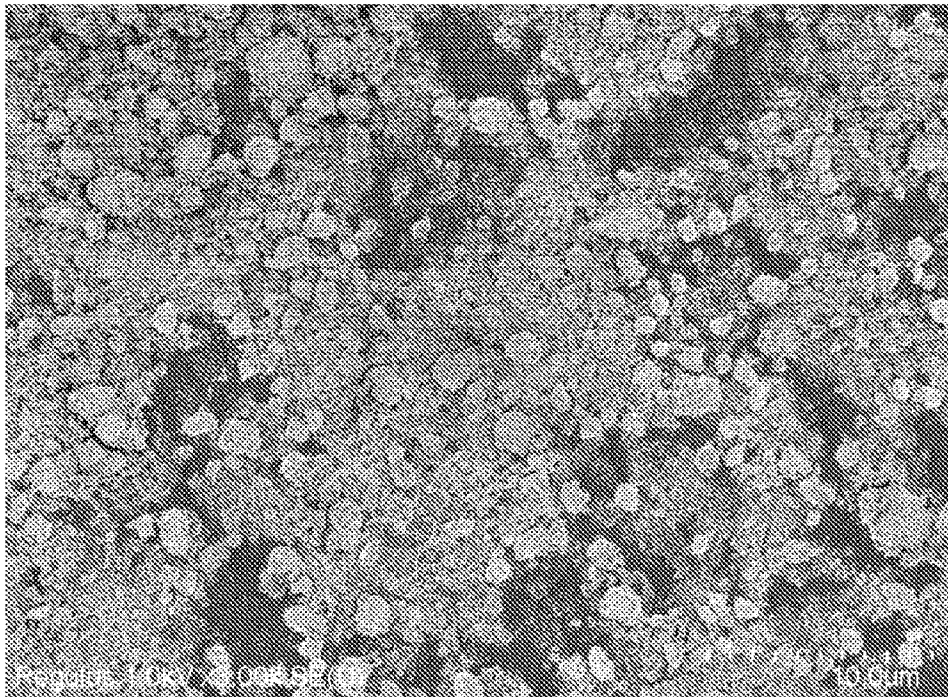


图 2

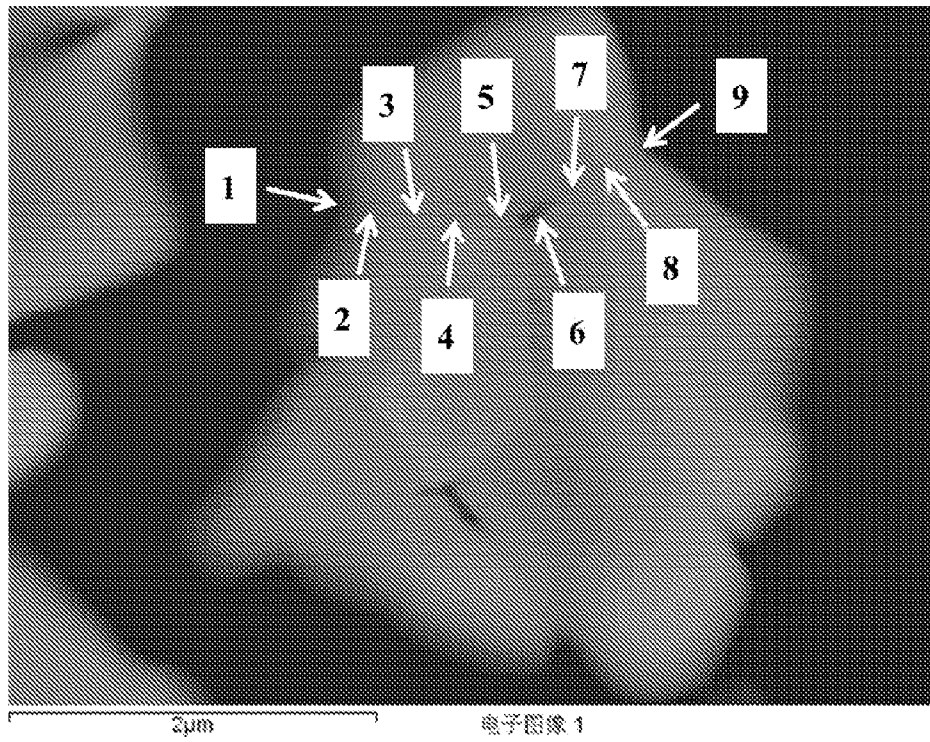


图 3

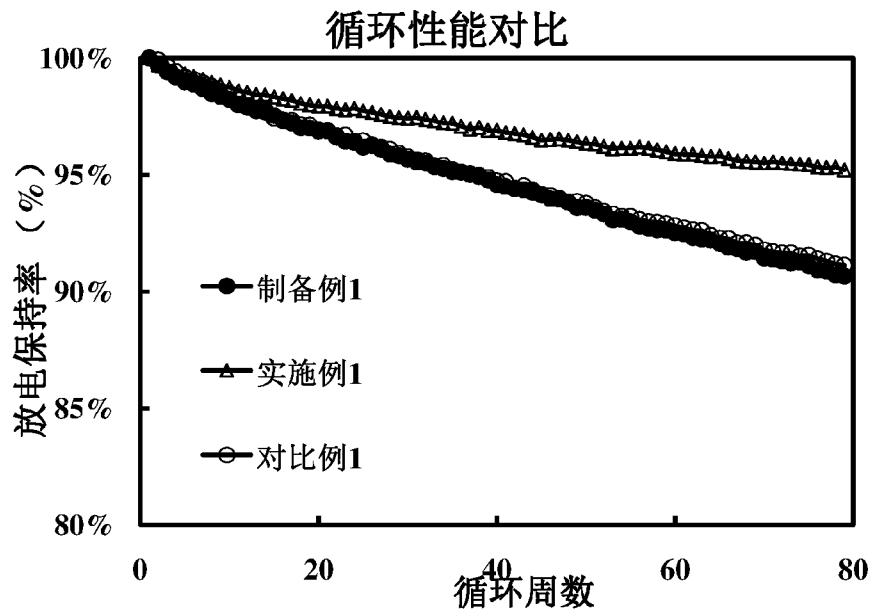


图 4

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2022/144113

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> C30B29/22(2006.01)i;H01M4/36(2006.01)i  According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) C30B29/- H01M4/-  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) CNPAT, CNKI, WPI, 百度学术, BAIDU SCHOLAR: 正极, 多元, 三元, 晶界, 浓度, 包, 覆, 稳定, Ni, Co, Mn, 镍, 钴, 锰, positive electrode, ternary, multi+, boundary, concentration, coat+, stabiliz+		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 112803010 A (SHENZHEN CITY BATTERY NANOMETER TECHNOLOGY CO., LTD.) 14 May 2021 (2021-05-14) description, paragraphs 11-17, 37-49, and 80-106	1-12
A	CN 114703544 A (BEIJING EASPRING MATERIAL TECHNOLOGY CO., LTD.) 05 July 2022 (2022-07-05) entire description	1-12
A	US 2022085378 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD.) 17 March 2022 (2022-03-17) entire description	1-12
<input 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 "D" document cited by the applicant in the international application "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search <b>16 March 2023</b>		Date of mailing of the international search report <b>04 April 2023</b>
Name and mailing address of the ISA/CN <b>China National Intellectual Property Administration (ISA/CN) China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088</b> Facsimile No. (86-10)62019451		Authorized officer  Telephone No.

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

International application No. <b>PCT/CN2022/144113</b>
---

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN	112803010	A	14 May 2021	None	
CN	114703544	A	05 July 2022	None	
US	2022085378	A1	17 March 2022	US	11569510 B2 31 January 2023
				WO	2020258996 A1 30 December 2020
				EP	3930052 A1 29 December 2021
				EP	3930052 A4 27 April 2022

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2022/144113

<p><b>A. 主题的分类</b></p> <p>C30B29/22 (2006.01) i; H01M4/36 (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>B. 检索领域</b></p> <p>检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)</p> <p>C30B29/- H01M4/-</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>CNPAT, CNKI, WPI, 百度学术: 正极, 多元, 三元, 晶界, 浓度, 包, 覆, 稳定, Ni, Co, Mn, 镍, 钴, 锰, positive electrode, ternary, multi+, boundary, concentration, coat+, stabiliz+</p>														
<p><b>C. 相关文件</b></p> <table border="1"> <thead> <tr> <th>类型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>X</td> <td>CN 112803010 A (深圳市贝特瑞纳米科技有限公司) 2021年5月14日 (2021 - 05 - 14) 说明书第11-17、37-49、80-106段</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 114703544 A (北京当升材料科技股份有限公司) 2022年7月5日 (2022 - 07 - 05) 说明书全文</td> <td>1-12</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2022085378 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD) 2022年3月17日 (2022 - 03 - 17) 说明书全文</td> <td>1-12</td> </tr> </tbody> </table>			类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	X	CN 112803010 A (深圳市贝特瑞纳米科技有限公司) 2021年5月14日 (2021 - 05 - 14) 说明书第11-17、37-49、80-106段	1-12	A	CN 114703544 A (北京当升材料科技股份有限公司) 2022年7月5日 (2022 - 07 - 05) 说明书全文	1-12	A	US 2022085378 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD) 2022年3月17日 (2022 - 03 - 17) 说明书全文	1-12
类型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求												
X	CN 112803010 A (深圳市贝特瑞纳米科技有限公司) 2021年5月14日 (2021 - 05 - 14) 说明书第11-17、37-49、80-106段	1-12												
A	CN 114703544 A (北京当升材料科技股份有限公司) 2022年7月5日 (2022 - 07 - 05) 说明书全文	1-12												
A	US 2022085378 A1 (CONTEMPORARY AMPEREX TECHNOLOGY CO., LTD) 2022年3月17日 (2022 - 03 - 17) 说明书全文	1-12												
<p><input type="checkbox"/> 其余文件在C栏的续页中列出。</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> 见同族专利附件。</p>														
<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>“D” 申请人在国际申请中引证的文件</p> <p>“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利</p> <p>“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)</p> <p>“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件</p> <p>“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件</p> <p>“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件</p> <p>“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性</p> <p>“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性</p> <p>“&amp;” 同族专利的文件</p>														
<p>国际检索实际完成的日期</p> <p>2023年3月16日</p>		<p>国际检索报告邮寄日期</p> <p>2023年4月4日</p>												
<p>ISA/CN的名称和邮寄地址</p> <p>中国国家知识产权局 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>陈春淳</p> <p>电话号码 (+86) 010-53962329</p>												

国际检索报告  
关于同族专利的信息

国际申请号  
PCT/CN2022/144113

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	112803010	A	2021年5月14日	无			
CN	114703544	A	2022年7月5日	无			
US	2022085378	A1	2022年3月17日	US	11569510	B2	2023年1月31日
				WO	2020258996	A1	2020年12月30日
				EP	3930052	A1	2021年12月29日
				EP	3930052	A4	2022年4月27日