(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
2024 年 4 月 4 日 (04.04.2024)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2024/067407 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/525 (2010.01) *H01M 10/0525* (2010.01)
H01M 4/505 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2023/120788

(22) 国际申请日: 2023 年 9 月 22 日 (22.09.2023)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202211183797.4 2022年9月27日 (27.09.2022) CN

(71) 申请人: 华为技术有限公司 **(HUAWEI TECHNOLOGIES CO., LTD.)** [CN/CN]; 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。 中国科学技术大学**(UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY OF CHINA)** [CN/CN]; 中国安徽省合肥市包河区金寨路96号, Anhui 230026 (CN)。

(72) 发明人: 许若愚**(XU, Ruoyu)**; 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。 王博**(WANG, Bo)**; 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。 陆宇阳**(LU, Yuyang)**; 中国安徽省合肥市包河区金寨路96号, Anhui 230026 (CN)。 夏圣安**(XIA, Shengan)**; 中国广东省深圳市龙岗区坂田华为总部办公楼, Guangdong 518129 (CN)。 倪勇**(NI, Yong)**; 中国安徽省合肥市包河区金寨路96号, Anhui 230026 (CN)。

(74) 代理人: 广州三环专利商标代理有限公司**(SCIHEAD IP LAW FIRM)**; 中国广东省广州市越秀区先烈中路80号汇华商贸大厦1508室, Guangdong 510070 (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:** ELECTRODE MATERIAL AND PREPARATION METHOD THEREFOR, AND ELECTRODE MATERIAL PRECURSOR AND PREPARATION METHOD THEREFOR

(54) 发明名称: 电极材料及其制备方法，电极材料前驱体及其制备方法

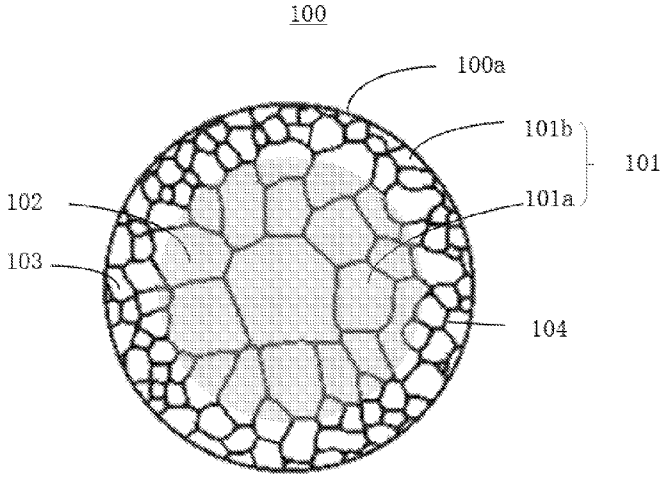

图 2

(57) **Abstract:** Embodiments of the application provide an electrode material. The electrode material comprises secondary particles formed by gathering a plurality of primary particles. Each secondary particle comprises an inner layer and an outer layer wrapping around the outer side of the inner layer, and the average particle size of the primary particles of the inner layer is larger than the average particle size of the primary particles of the outer layer. By means of the present electrode material, the stress distribution of the secondary particles in the charging and discharging process can be homogenized, such that grain boundary cracking is inhibited to a certain extent, the cycling stability of the material is improved, and the battery performance is improved. Embodiments of the application further provide a preparation method for the electrode material, and an electrode material precursor and a preparation method therefor.

WO 2024/067407 A1

[见续页]

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, MU, 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, SC, 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))。

(57) 摘要: 本申请实施例提供一种电极材料，所述电极材料包括由多个一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述二次颗粒包括内层和包覆于所述内层外侧的外层，其中，所述内层的一次颗粒的平均粒径大于所述外层的一次颗粒的平均粒径。该电极材料能够均匀化二次颗粒在充放电过程中的应力分布，从而一定程度抑制晶界开裂现象，提升材料的循环稳定性，改善电池性能。本申请实施例还提供了该电极材料的制备方法，以及电极材料前驱体及其制备方法。

电极材料及其制备方法，电极材料前驱体及其制备方法

本申请要求于2022年9月27日提交中国专利局、申请号为202211183797.4、申请名称为“电极材料及其制备方法，电极材料前驱体及其制备方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本申请实施例涉及二次电池技术领域，特别是涉及电极材料及其制备方法，电极材料前驱体及其制备方法。

背景技术

随着智能手机和电动汽车的大量普及，电池性能的提升越来越受到业界关注。目前商业化锂离子电池主要由正极材料、负极材料、电解液和隔膜组成，其中，正极材料和负极材料的电化学性能直接影响到电池的最终性能。

三元多晶正极材料由于容量高，循环性能好，价格适中，被认为是电动汽车正极材料的最优选择之一。然而，相比钴酸锂和磷酸铁锂这两类正极材料，三元多晶正极材料在电池充放电过程中，由于材料相变导致的各向异性的晶格变化，使材料内部应力分布不均匀，容易出现晶界开裂，导致二次颗粒发生破碎，比表面积和界面副反应快速增加，最终导致电池阻抗上升，性能快速下降。因此，有必要提供一种多晶正极材料，能够均匀化多晶正极材料在充放电过程中的应力分布从而抑制晶界开裂现象，改善电池性能。

发明内容

鉴于此，本申请实施例提供一种电极材料，该电极材料能够均匀化二次颗粒在充放电过程中的应力分布，从而一定程度抑制晶界开裂现象，提升材料的循环稳定性，改善电池性能。

具体地，本申请实施例第一方面提供一种电极材料，所述电极材料包括由多个一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述二次颗粒包括内层和包覆于所述内层外侧的外层，其中，所述内层的一次颗粒的平均粒径大于所述外层的一次颗粒的平均粒径。

本申请实施例提供的电极材料通过将二次颗粒内部的一次颗粒分布设置为：内层的一次颗粒的平均粒径大于外层的一次颗粒的平均粒径，该结构可以使二次颗粒内层的晶界密度小于外层的晶界密度，从而可以有效地分散二次颗粒中由金属离子嵌入脱出造成的体积应变，均匀化二次颗粒内部的应力分布，抑制晶界开裂，抑制二次颗粒发生破碎，提升材料的循环稳定性能；同时，该结构可以使得充电状态下金属离子在二次颗粒中分布更均匀，从而有效提高材料的倍率性能。

本申请实施方式中，所述二次颗粒为球形或类球形颗粒。类球形即近似于球形的形状。

本申请实施方式中，所述二次颗粒的中心与所述二次颗粒的表面上任意一点之间的总径向距离为 R，所述外层为从所述二次颗粒的表面至朝向中心延伸 20%-60%所述 R 的长度所对应的区域；所述内层为从所述二次颗粒的中心至朝向表面延伸 40%-80%所述 R 的长度所对应的区域。

本申请实施方式中，所述内层的一次颗粒的平均粒径为 0.01R’至 1.4R’，所述 R’为所述二次颗粒的最长径的一半。

本申请实施方式中，所述外层的一次颗粒的平均粒径为 0.001R’至 0.3R’，所述 R’为所述二次颗粒的最长径的一半。

本申请实施方式中，所述内层包括促进晶粒生长的掺杂元素，和/或所述外层包括抑制晶粒生长的掺杂元素。

本申请实施方式中，所述促进晶粒生长的掺杂元素包括锶（Sr），铈（Ce）、铋（Bi）、镁（Mg）中的一种或多种；所述抑制晶粒生长的掺杂元素包括硼（B）、磷（P）、钛(Ti)、锆(Zr)、铌(Nb)、锑(Sb)、钽(Ta)、钼(Mo)、钨(W)中的一种或多种。

本申请实施方式中，所述二次颗粒中，所述促进晶粒生长的掺杂元素和所述抑制晶粒生长的掺杂元素的总摩尔含量为 0.1mol%-1mol%。

本申请实施方式中，所述一次颗粒的平均粒径为 10nm-60μm。

本申请实施方式中，所述二次颗粒的平均粒径为 1μm-200μm。

本申请实施方式中，所述二次颗粒包括电池正极用金属氧化物。

本申请实施方式中，所述电池正极用金属氧化物为锂离子电池正极用金属氧化物、钠离子电池正极用金属氧化物、钾离子电池正极用金属氧化物或镁离子电池正极用金属氧化物。

本申请实施方式中，所述锂离子电池正极用金属氧化物包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂钛氧化物、锂铁磷氧化物、锂镍钴氧化物、锂镍锰氧化物、镍钴多元氧化物中的一种或多种。

本申请实施方式中，所述外层的最外侧含有所述抑制晶粒生长的掺杂元素的氧化物。

本申请实施方式中，所述电极材料还包括包覆在所述二次颗粒表面的保护层。

本申请实施例第二方面提供一种电极材料的制备方法，包括：

将电极材料前驱体与金属盐混合后经煅烧得到电极材料，所述电极材料前驱体包括内部区域和包覆所述内部区域的外部区域，所述内部区域包括促进晶粒生长的掺杂元素，和/或所述外部区域包括抑制晶粒生长的掺杂元素；所述电极材料包括由多个一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述二次颗粒包括内层和包覆所述内层的外层，其中，所述内层的一次颗粒的平均粒径大于所述外层的一次颗粒的平均粒径。

本申请实施方式中，所述煅烧包括依次进行的第一次煅烧和第二次煅烧，所述第一次煅烧的温度高于所述第二次煅烧的温度。

本申请实施方式中，所述第一次煅烧的温度（T1）为 600℃-1000℃，所述第二次煅烧的温度（T2）为 400℃-800℃。

本申请实施方式中，所述第一次煅烧的时间为 2-4 小时，所述第二次煅烧的时间为 6-14 小时。

本申请实施方式中，所述金属盐包括锂盐、钠盐、钾盐或镁盐。

本申请实施方式中，所述电极材料前驱体包括电池正极用金属氧化物前驱体。

本申请实施方式中，所述电池正极用金属氧化物前驱体包括金属氧化物的氢氧化物前驱体、金属氧化物的氧化物前驱体、金属氧化物的碳酸盐前驱体或金属氧化物的羟基氧化物前驱体。

本申请实施例第三方面提供一种电极材料前驱体，所述电极材料前驱体包括核层和包覆所述核层的壳层，所述核层包括促进晶粒生长的掺杂元素，和/或所述壳层包括抑制晶粒生长的掺杂元素。

本申请实施方式中，所述电极材料前驱体包括电池正极用金属氧化物前驱体。

本申请实施方式中，所述电池正极用金属氧化物前驱体包括金属氧化物的氢氧化物前驱体、金属氧化物的氧化物前驱体、金属氧化物的碳酸盐前驱体或金属氧化物的羟基氧化物前驱体。

本申请实施方式中，所述促进晶粒生长的掺杂元素包括锶（Sr），铈（Ce）、铋（Bi）、镁（Mg）中的一种或多种；所述抑制晶粒生长的掺杂元素包括硼（B）、磷（P）、钛(Ti)、锆(Zr)、铌(Nb)、锑(Sb)、钽(Ta)、钼(Mo)、钨(W)中的一种或多种。

本申请实施例第四方面提供一种电极材料前驱体的制备方法，包括：

将电极材料前驱体的核层的金属源溶液与沉淀剂、络合剂混合，形成第一原料液；将第一原料液于惰性气氛下进行第一共沉淀反应，得到电极材料前驱体的核层；

将电极材料前驱体的壳层的金属源溶液与沉淀剂、络合剂混合，形成第二原料液；

其中，所述第一原料液还包括促进晶粒生长的掺杂元素源，和/或所述第二原料液还包括抑制晶粒生长的掺杂元素源；

将所述第二原料液与所述电极材料前驱体的核层混合后，于惰性气氛下进行第二共沉淀反应，在所述电极材料前驱体的核层表面形成壳层，得到电极材料前驱体。

本申请实施方式中，所述促进晶粒生长的掺杂元素源包括含锶（Sr）、铈（Ce）、铋（Bi）、镁（Mg）中的一种或多种掺杂元素的化合物；所述抑制晶粒生长的掺杂元素源包括含硼（B）、磷（P）、钛(Ti)、锆(Zr)、铌(Nb)、锑(Sb)、钽(Ta)、钼(Mo)、钨(W)中的一种或多种掺杂元素的化合物。

本申请实施例第五方面提供一种电极片，所述电极片包括集流体和设置在所述集流体表面的电极活性层，所述电极活性层包括本申请实施例第一方面所述的电极材料。

本申请实施例第六方面提供一种电池，所述电池包括本申请实施例第一方面所述的电极材料，或者包括本申请实施例第五方面所述的电极片。

本申请实施例还提供一种装置，所述装置包括本申请实施例第六方面所述的电池。

本申请实施方式中，所述装置包括电子设备、储能系统或车辆。

附图说明

图 1 是现有多晶正极材料 10 的一次晶粒的堆积结构示意图；
图 2 是本申请实施例提供的电极材料 100 的截面结构示意图；
图 3 是本申请一实施例中球形电极材料 100 的内层和外层分布示意图；
图 4 是本申请一实施例中类球形电极材料 100 的内层和外层分布示意图；
图 5 是本申请实施例提供的电极材料前驱体 200 的三维结构示意图；
图 6 是本申请实施例提供的电极片 300 的结构示意图；
图 7 是本申请实施例提供的电池 400 的结构示意图；
图 8 是本申请一实施例提供的装置 500 的结构示意图；
图 9 是本申请另一实施例提供的装置 500 的结构示意图；
图 10 是本申请又一实施例提供的装置 500 的结构示意图；
图 11 是本申请实施例 1 与对比例 1 的在不同循环圈数下裂纹扩展长度的结果。

具体实施方式

下面将结合本申请实施例中的附图，对本申请实施例进行说明。

参见图 1，图 1 是现有多晶正极材料 10 的一次晶粒的堆积结构示意图，多晶正极材料 10 通常是由多个一次晶粒 11 堆积团聚形成，在多晶正极材料 10 内部，分布有晶界 12，晶界 12 是指一次晶粒之间的界面。多晶正极材料 10 在充放电的过程中，材料晶体结构的变化使其晶格体积发生变化，导致一次晶粒 11 的体积在充放电过程中不断地膨胀与收缩，这种由离子嵌入脱出造成的体积应变会在一次晶粒 11 的晶界 12 处累积，导致二次颗粒中产生裂纹，二次颗粒在长循环过程中开裂使得材料的循环性能衰减以及内阻增加；同时，开裂后的二次颗粒界面处发生相变，导致电解液副反应加剧，降低材料的循环稳定性。为了改善现有多晶正极材料在充放电循环过程中易开裂的问题，本申请提供了一种电极材料，该电极材料能够均匀化电极材料二次颗粒内部在充放电过程中的应力分布，从而一定程度抑制晶界开裂现象，提升材料的循环稳定性，改善电池性能。

参见图 2，图 2 是本申请实施例提供的电极材料 100 的结构示意图，电极材料 100 包括由多个一次颗粒 101（即一次晶粒）聚集而成的二次颗粒 100a，即电极材料 100 为多晶结构电极材料，二次颗粒 100a 包括内层 102 和包覆于内层 102 外侧的外层 103，其中，内层 102 的一次颗粒 101a 的平均粒径大于外层 103 的一次颗粒 101b 的平均粒径。一次颗粒 101 之间的界面构成晶界 104。为便于理解，图 2 中采用灰色阴影区域示意内层 102 的区域，灰色阴影区域以外的区域为外层 103 区域。

本申请实施例提供的电极材料 100 通过将二次颗粒 100a 内部的一次颗粒 101 分布设置为：内层 102 的一次颗粒 101a 的平均粒径大于外层 103 的一次颗粒 101b 的平均粒径，该结构可以使二次颗粒 100a 内层 102 的晶界密度小于外层 103 的晶界密度，从而可以有效地分散二次颗粒 100a 中由金属离子嵌入脱出造成的体积应变，均匀化二次颗粒 100a 内部的应力分布，抑制晶界 104 开裂，抑制二次颗粒 100a 发生破碎，提升材料的循环稳定性能；同时，该结构可以使得充电状态下金属离子在二次颗粒 100a 中分布更均匀，从而有效提高材料的倍率性能。

本申请实施方式中，二次颗粒 100a 为球形或类球形颗粒。类球形即近似于球形的形状，例如椭球形等。

参见图 3，本申请实施方式中，将二次颗粒 100a 的中心 A 与二次颗粒 100a 的表面上任意一点之间的总径向距离定义为 R，其中，二次颗粒 100a 的中心 A 为二次颗粒 100a 的最长径（即最长直径）的中点，外层 103 是指从所述二次颗粒 100a 的表面至朝向中心 A 延伸 20%-60% R 的长度所对应的区域；而内层 102 为从所述二次颗粒 100a 的中心 A 至朝向表面延伸 40%-80%R 的长度所对应的区域。内层 102 一次颗粒粒径过大，倍率性能会变差，且裂纹是从二次颗粒内部一定范围内发生，并逐步延展，适合大小的内层 102 和外层 103 区域控制，可以使得二次颗粒内部晶界密度较小的区域控制在适合的占比，从而有效抑制二次颗粒在充放电循环过程中的晶界开裂，提升结构稳定性，同时又能保证其具有较优的倍率性能，从而较好平衡二次颗粒倍率性能和结构稳定性。具体地，外层 103 可以是指从所述二次颗粒 100a 的表面至朝向中心 A 延伸 20%R、25%R、30%R、35%R、40%R、45%R、50%R、55%R、60% R 的长度所对应的区域；相应地，内层 102 为从所述二次颗粒的中心 A 至朝向表面延伸 80%R、75%R、70%R、65%R、60%R、55%R、50%R、45%R、40% R 的长度所对应的区域。例如，图 2 中，外层 103 是指从所述二次颗粒 100a 的表面至朝向中心 A 延伸 30% R（即 0.3R）的长度所对应的区域（即图中虚线以外的区域）；而内层 102 为从所述二次颗粒 100a 的中心 A 至朝向表面延伸 70%R（即 0.7R）的长度所对应的区域（即图中虚线以内的区

域)。

可以理解地，对于规则的球形二次颗粒，二次颗粒 100a 的中心 A 与二次颗粒 100a 的表面上任意一点之间的总径向距离 R 为相等数值，R 为球的半径，若外层 103 是指从所述二次颗粒 100a 的表面至朝向中心 A 延伸 30% R（即 0.3R）的长度所对应的区域，内层 102 为从所述二次颗粒 100a 的中心 A 至朝向表面延伸 70%R（即 0.7R）的长度所对应的区域，则内层 102 与外层 103 的分界面为相对二次颗粒 100a 各径向方向等比例缩小为 0.7R 所对应的球形面，分界面到二次颗粒表面的区域为外层，分界面到二次颗粒中心的区域为内层。而对于类球形二次颗粒，参见图 4，二次颗粒 100a 的中心 A 与二次颗粒 100a 的表面上不同点之间的总径向距离 R 为不相等数值，若外层 103 是指从所述二次颗粒 100a 的表面至朝向中心 A 延伸 30% R（即 0.3R）的长度所对应的区域，内层 102 为从所述二次颗粒 100a 的中心 A 至朝向表面延伸 70%R（即 0.7R）的长度所对应的区域，则内层 102 与外层 103 的分界面为相对二次颗粒 100a 各径向方向等比例缩小为 0.7R 所对应的类球形面，如图 4 中界面 I 即为内层 102 与外层 103 的分界面，分界面到二次颗粒表面的区域为外层，分界面到二次颗粒中心的区域为内层。本申请一些实施方式中，对于球形二次颗粒，内层 102 与外层 103 的分界面也可以为二次颗粒 100a 在各径向方向进行不同比例缩小后所对应的非球形面；对于类球形二次颗粒，内层 102 与外层 103 的分界面也可以为二次颗粒 100a 在各径向方向进行不同比例缩小后所对应的类球形面。

本申请实施方式中，构成二次颗粒 100a 的一次颗粒 101 可以是球形或类球形颗粒，也可以是长条状颗粒，如长宽比为 1.1-4 的长条状颗粒。本申请实施方式中，构成二次颗粒 100a 的每一个一次颗粒 101 均具有一个粒径，一次颗粒 101 的平均粒径即为各个一次颗粒粒径的平均值；其中，当一次颗粒 101 的长宽比小于 2:1 时，一次颗粒 101 的粒径是指一次颗粒的最长径，当一次颗粒 101 的长宽比大于或等于 2:1 时，一次颗粒 101 的粒径是指一次颗粒的最长径与最短径之和的一半。一次颗粒 101 的粒径具体可以是对二次颗粒 100a 的截面进行扫描电镜表征获得，当截面中一次颗粒 101 的长宽比小于 2:1 时，记录一次颗粒的最长径为一次颗粒 101 的粒径，当截面中一次颗粒 101 的长宽比大于或等于 2:1 时，记录一次颗粒的最长径与最短径之和的一半为一次颗粒 101 的粒径。本申请实施方式中，内层 102 的一次颗粒 101a 的平均粒径为 0.01R'至 1.4R'，即内层 102 中各个一次颗粒粒径的平均值为 0.01R'至 1.4R'。本申请实施方式中，外层 103 的一次颗粒 101b 的平均粒径为 0.001R'至 0.3R'，即外层 103 中各个一次颗粒粒径的平均值为 0.001R'至 0.3R'。其中，R'为二次颗粒 100a 的最长径的一半。以粒径为 10μm 的球型二次颗粒为例，内层 102 的一次颗粒 101a 的平均粒径可以是 50nm 至 7μm，外层 103 的一次颗粒 101b 的平均粒径可以是 5nm 至 1.5μm。具体地，本申请实施方式中，内层 102 的一次颗粒 101a 的平均粒径可以是 0.01R'、0.02R'、0.03R'、0.05R'、0.08R'、0.1R'、0.15R'、0.2R'、0.3R'、0.4R'、0.5R'、0.6R'、0.7R'、0.8R'、0.9R'、1.0R'、1.1R'、1.2R'、1.3R'、1.4R'，外层 103 的一次颗粒 101b 的平均粒径可以是 0.001R'、0.002R'、 0.005R'、0.01R'、0.02R'、0.03R'、0.04R'、0.05R'、0.06R'、0.07R'、0.08R'、0.1R'、0.15R'、0.2R'、0.25R'、0.3R'，将内层 102 和外层 103 中的一次颗粒的平均粒径相对 R'控制在适合的比例，可以使构成整个二次颗粒 100a 的一次颗粒具有适合的数量，从而缓释二次颗粒在循环过程中由于碱金属离子嵌入脱出导致的一次颗粒间的应力积累，有效抑制了长循环后二次颗粒从内部开裂的现象。

本申请实施方式中，内层 102 的一次颗粒 101a 的平均粒径大于外层 103 的一次颗粒 101b 的平均粒径，即内层 102 是由多个平均粒径相对较大的一次颗粒 101a 聚集而成，外层 103 是由多个平均粒径相对较小的一次颗粒 101b 聚集而成。这样，二次颗粒 100a 可以形成具有晶界密度梯度分布的结构，通过界观尺度模拟，这样的结构可以有效的分散二次颗粒中由离子嵌入脱出造成的体积应变，从而抑制裂纹的增长。本申请实施方式中，内层 102 的一次颗粒 101a 的平均粒径可以是为外层 103 的一次颗粒 101b 的平均粒径的 1.1 倍至 15 倍。具体地，内层 102 的一次颗粒 101a 的平均粒径可以是外层 103 的一次颗粒 101b 的平均粒径的 1.1 倍、1.2 倍、1.3 倍、1.4 倍、1.5 倍、1.6 倍、1.7 倍、1.8 倍、1.9 倍、2 倍、3 倍、4 倍、5 倍、6 倍、7 倍、8 倍、9 倍、10 倍、11 倍、12 倍、13 倍、14 倍、15 倍。一些实施方式中，内层 102 的一次颗粒 101a 的平均粒径为外层 103 的一次颗粒 101b 的平均粒径的 2 倍至 10 倍。一些实施方式中，内层 102 的一次颗粒 101a 的平均粒径为外层 103 的一次颗粒 101b 的平均粒径的 1.5 倍至 3 倍。将内层 102 与外层 103 的一次颗粒平均粒径控制在适合的相对大小，可以获得适合的晶界密度梯度分布结构，从而更好地利用内层 102 的较大尺寸一次颗粒抑制二次颗粒在充放电长循环过程中从内部开裂，同时可以提升材料的倍率性能。过大的内层一次颗粒粒径会影响材料的倍率性能和容量发挥。

本申请实施方式中，二次颗粒 100a 中，一次颗粒 101 的平均粒径为 10nm-60μm。本申请实施方式中，内层 102 的一次颗粒 101a 的平均粒径为 200nm-60μm。对于 10μm 左右（例如 7-13μm）大小的二次颗粒而

言，其内层一次颗粒平均粒径范围可以是 800nm-3μm。本申请实施方式中，外层 103 的一次颗粒 101b 的平均粒径为 10nm-20μm。对于 10μm 左右大小的二次颗粒而言，其外层一次颗粒平均粒径范围可以是 100nm-1.5μm。

本申请实施方式中，内层 102 包括促进晶粒生长的掺杂元素，和/或外层 103 包括抑制晶粒生长的掺杂元素。本申请实施方式中，促进晶粒生长的掺杂元素可以是包括但不限于锶（Sr），铈（Ce）、铋（Bi）、镁（Mg）中的一种或多种；抑制晶粒生长的掺杂元素可以是包括但不限于硼（B）、磷（P）、钛(Ti)、锆(Zr)、铌(Nb)、锑(Sb)、钽(Ta)、钼(Mo)、钨(W)中的一种或多种。其中，促进晶粒生长的掺杂元素是指能够在二次颗粒的形成过程中，促使一次晶粒长大的，与内层电极材料化合物本身所含元素不同的元素；而抑制晶粒生长的掺杂元素是指能够在二次颗粒的形成过程中，抑制一次晶粒长大，细化晶粒尺寸，与外层电极材料化合物本身所含元素不同的元素。例如，二次颗粒包括本身的电极材料化合物镍钴锰酸锂，二次颗粒还包括掺杂在内层 102 中的锶（Sr）元素，以及掺杂在外层 103 中的钛(Ti)元素。本申请实施例可以是通过在电极材料前驱体的内外不同区域掺杂上述特定的元素，以调控煅烧出的电极材料多晶结构中的一次晶粒的平均粒径呈内外梯度分布。

本申请一些实施方式中，内层 102 包括促进晶粒生长的掺杂元素，外层 103 不包括抑制晶粒生长的掺杂元素；该实施方式中，在二次颗粒的形成过程中，内层 102 在促进晶粒生长的掺杂元素的作用下可以获得相对外层 103 平均粒径更大的一次颗粒，形成内外一次颗粒平均粒径梯度分布结构。本申请另一些实施方式中，外层 103 包括抑制晶粒生长的掺杂元素，内层 102 不包括促进晶粒生长的掺杂元素；该实施方式中，在二次颗粒的形成过程中，外层 103 在抑制晶粒生长的掺杂元素的作用下将获得相对内层 102 平均粒径更小的一次颗粒，形成内外一次颗粒平均粒径梯度分布结构。本申请另一些实施方式中，内层 102 包括促进晶粒生长的掺杂元素，同时，外层 103 包括抑制晶粒生长的掺杂元素；该实施方式中，在二次颗粒的形成过程中，可以获得内层 102 与外层 103 的一次颗粒的平均粒径相差更大的内外一次颗粒平均粒径梯度分布结构。

本申请一些实施方式中，内层 102 中可能由于元素扩散包括少量由外层 103 扩散的抑制晶粒生长的掺杂元素；本申请一些实施方式中，外层 103 中也可能由于元素扩散包括少量由内层 102 扩散的促进晶粒生长的掺杂元素。

本申请实施方式中，二次颗粒 100a 中，促进晶粒生长的掺杂元素和抑制晶粒生长的掺杂元素的总摩尔含量为 0.1mol%-1mol%。在具体实施例中，二次颗粒 100a 中，促进晶粒生长的掺杂元素和抑制晶粒生长的掺杂元素的总摩尔含量例如可以是 0.1mol%、0.2mol%、0.3mol%、0.4mol%、0.5mol%、0.6mol%、0.7mol%、0.8mol%、0.9mol%、1mol%。一些实施例中，二次颗粒 100a 中，促进晶粒生长的掺杂元素和抑制晶粒生长的掺杂元素的总摩尔含量为 0.2mol%-0.5mol%。适合掺杂元素含量的控制，既可以使二次颗粒获得内外一次颗粒平均粒径梯度分布的结构，又可以较好地避免掺杂元素对电极材料的容量等性能带来的负面影响。

本申请实施方式中，二次颗粒 100a 的平均粒径为 1μm-200μm。一些实施例中，二次颗粒 100a 的平均粒径例如可以是 1μm、5μm、10μm、15μm、20μm、25μm、30μm、35μm、40μm、45μm、50μm、55μm、60μm、65μm、70μm、75μm、80μm、90μm、100μm、110μm、120μm、130μm、140μm、150μm、160μm、170μm、180μm、190μm、200μm。

本申请实施方式中，电极材料可以是电池正极材料，也可以是电池负极材料。电极材料可以是锂离子电池电极材料、钠离子电池电极材料、钾离子电池电极材料或镁离子电池电极材料。本申请一些实施方式中，二次颗粒 100a 包括电池正极用金属氧化物。电池正极用金属氧化物可以是锂离子电池正极用金属氧化物、钠离子电池正极用金属氧化物、钾离子电池正极用金属氧化物或镁离子电池正极用金属氧化物。具体地，电池正极用金属氧化物可以是为含碱金属或碱土金属的复合氧化物。本申请实施方式中，二次颗粒 100a 的内层 102 和外层 103 可以是包括相同的电池正极用金属氧化物，也可以是包括不同的电池正极用金属氧化物。

本申请实施方式中，锂离子电池正极用金属氧化物包括含锂的复合氧化物，含锂的复合氧化物包括锂钴氧化物（如钴酸锂 $LiCoO_2$）、锂镍氧化物（如镍酸锂 $LiNiO_2$）、锂锰氧化物（如锰酸锂 $LiMnO_2$、高锰酸锂）、锂钛氧化物（如钛酸锂）、锂铁磷氧化物（如磷酸铁锂）、锂镍钴氧化物（如镍钴酸锂 $LiNi_aCo_{1-a}O_2$）、锂镍锰氧化物（例如镍锰酸锂 $LiNi_aMn_{1-a}O_2$）、镍钴多元氧化物（如镍钴锰酸锂 $LiNi_aCo_bMn_{1-a-b}O_2$、镍钴铝酸锂 $LiNi_aCo_bAl_{1-a-b}O_2$、镍钴锰铝酸锂 $LiNi_aCo_bMn_cAl_{1-a-b-c}O_2$）中的一种或多种，其中，$0<a<1$，$0< b <1$，$0< c<1$，$0<1-a-b <1$，$0<1-a-b-c <1$。含锂的复合氧化物可以是化学计量比的含锂氧化物，也可以是非化学计量比的含锂氧化物，例如锂离子电池电极材料 $Li_\eta Ni_aCo_bMn_cAl_{1-a-b-c}O_2$ 中，η 可以是大于 0 小于或等于 2

的任意值，0≤a≤1，0≤ b ≤1，0≤c ≤1，0≤1-a-b-c ≤1。

本申请实施方式中，钠离子电池正极用金属氧化物包括含钠的复合氧化物，含钠的复合氧化物包括含钠的过渡金属氧化物，可以是包括钠锰氧化物、钠铜铁锰氧化物、钠镍铁锰氧化物、钠铜镍铁锰氧化物中的一种或多种。

本申请实施方式中，钾离子电池正极用金属氧化物包括含钾的复合氧化物，含钾的复合氧化物例如可以是钾钴氧化物、钾锰氧化物、钾铁锰氧化物等。本申请实施方式中，镁离子电池正极用金属氧化物包括含镁的复合氧化物，含镁的复合氧化物例如可以是镁钒氧化物、镁钴锰氧化物、镁镍锰氧化物、镁锰氧化物、镁铁锰氧化物等。

本申请一些实施方式中，外层 103 的最外侧（即远离二次颗粒中心的外围）含有抑制晶粒生长的掺杂元素的氧化物，这主要是由于外层 103 的掺杂元素偏析至二次颗粒表面被氧化形成，外层 103 的最外侧中掺杂元素的氧化物的形成有利于提高二次颗粒循环性能，降低表面副反应。

考虑电极材料的结构稳定性和电化学性能，本申请实施例的电极材料的二次颗粒 100a 表面还可以根据需要设置保护层。保护层例如可以是包括金属氧化物等。金属氧化物例如可以是氧化镁、氧化铝、二氧化钛等。保护层可以降低二次颗粒表面副反应，提高二次颗粒循环性能。

本申请实施例还提供一种电极材料的制备方法，包括：

将电极材料前驱体与金属盐混合后经煅烧得到电极材料，电极材料前驱体包括核层和包述核层的壳层，核层包括促进晶粒生长的掺杂元素，和/或壳层包括抑制晶粒生长的掺杂元素；所述电极材料包括由多个一次颗粒聚集而成的二次颗粒，二次颗粒包括内层和包覆所述内层的外层，其中，内层的一次颗粒的平均粒径大于外层的一次颗粒的平均粒径。

本申请实施方式中，煅烧包括依次进行的第一次煅烧和第二次煅烧，第一次煅烧的温度高于第二次煅烧的温度。本申请一些实施方式中，第一次煅烧为高温煅烧，温度（T1）为 600℃-1000℃，第二次煅烧为中温煅烧，温度（T2）为 400℃-800℃。本申请实施方式中，第一次煅烧的温度高于第二次煅烧的温度 100℃以上。第二次煅烧的时间比第一次煅烧的时间长，第一次煅烧的时间可以是 2-4 小时，例如 2 小时、2.5 小时、3 小时、3.5 小时、4 小时；第二次煅烧的时间可以是 6-14 小时，例如 6 小时、7 小时、8 小时、9 小时、10 小时、11 小时、12 小时、13 小时、14 小时。通过先在高温煅烧区域短时间煅烧可以让晶体快速成核，而在中温煅烧区域长时间煅烧可以让一次晶粒尺寸缓慢长大，对比常规煅烧工艺，两段煅烧可以在增大一次晶粒的粒径的同时降低材料的表面混排。

本申请实施方式中，金属盐包括锂盐、钠盐、钾盐或镁盐。金属盐的种类具体根据最终想要制备的电极材料的种类而定，例如，预制备锂离子电池电极材料则金属盐为锂盐，锂盐具体可以是硝酸锂、氢氧化锂、碳酸锂中的一种或多种；锂盐可以是按照电极材料前驱体中非锂的金属（如过渡金属 Ni、Co、Mn 等）与锂的摩尔比为 1:(1~1.1)加入，电极材料前驱体中的过渡金属元素含量可以是通过 ICP (Inductive Coupled Plasma Emission Spectrometer，电感耦合等离子光谱发生仪)表征获得。预制备钠离子电池电极材料则金属盐为钠盐，钠盐具体可以硝酸钠、氢氧化钠、碳酸钠和补钠剂中的一种或多种；预制备钾离子电池电极材料则金属盐为钾盐，钾盐具体可以是硝酸钾、氢氧化钾、碳酸钾中的一种或多种；预制备镁离子电池电极材料则金属盐为镁盐，镁盐具体可以是硝酸镁、氢氧化镁、碳酸镁中的一种或多种。

本申请实施方式中，电极材料前驱体的种类具体根据最终想要制备的电极材料的种类而定，例如，预制备锂离子电池电极材料则电极材料前驱体为锂离子电池电极材料前驱体；预制备钠离子电池电极材料则电极材料前驱体为钠离子电池电极材料前驱体；预制备钾离子电池电极材料则电极材料前驱体为钾离子电池电极材料前驱体；预制备镁离子电池电极材料则电极材料前驱体为镁离子电池电极材料前驱体。

参见图 5，本申请实施例还提供一种电极材料前驱体 200，电极材料前驱体 200 包括核层 201 和包述核层 201 的壳层 202，即核层 201 在内，壳层 202 在外，其中，核层 201 包括促进晶粒生长的掺杂元素，和/或壳层 202 包括抑制晶粒生长的掺杂元素。上述电极材料的制备方法中采用的电极材料前驱体可以为该电极材料前驱体 200。

本申请实施方式中，核层 201 对应生成前述电极材料 100 的二次颗粒 100a 的内层 102，壳层 202 对应生成前述电极材料 100 的二次颗粒 100a 的外层 103。相应地，将电极材料前驱体 200 的中心 B 与电极材料前驱体 200 颗粒表面上任意一点之间的总径向距离定义为 r，其中，电极材料前驱体 200 的中心 B 为电极材料前驱体 200 的最长径（即最长直径）的中点，壳层 202 是指从电极材料前驱体 200 的表面至朝向中心 B 延伸 20%-60% r 的长度所对应的区域；而内层 102 为从电极材料前驱体 200 的中心 B 至朝向表面延伸 40%-80% r 的长度所对应的区域。具体核层 201 和壳层 202 的区域划分可参考前文电极材料 100 的二次颗

粒 100a 的内层 102 和外层 103 的划分，此处不再赘述。

本申请实施方式中，核层 201 包括促进晶粒生长的掺杂元素，和/或壳层 202 包括抑制晶粒生长的掺杂元素。本申请实施方式中，促进晶粒生长的掺杂元素可以是包括但不限于锶（Sr），铈（Ce）、铋（Bi）、镁（Mg）中的一种或多种；抑制晶粒生长的掺杂元素可以是包括但不限于硼（B）、磷（P）、钛(Ti)、锆(Zr)、铌(Nb)、锑(Sb)、钽(Ta)、钼(Mo)、钨(W)中的一种或多种。其中，促进晶粒生长的掺杂元素是指能够在电极材料二次颗粒的形成过程中，促使一次晶粒长大的，与核层电极材料前驱体化合物本身所含元素不同的元素；而抑制晶粒生长的掺杂元素是指能够在电极材料二次颗粒的形成过程中，抑制一次晶粒长大，与壳层电极材料前驱体化合物本身所含元素不同的元素。例如，电极材料前驱体包括本身的电极材料前驱体化合物镍钴锰氢氧化物，还包括掺杂在核层 201 中的锶（Sr）元素，以及掺杂在壳层 202 中的钛(Ti)元素。

本申请一些实施方式中，核层 201 包括促进晶粒生长的掺杂元素，壳层 202 不包括抑制晶粒生长的掺杂元素。本申请另一些实施方式中，壳层 202 包括抑制晶粒生长的掺杂元素，核层 201 不包括促进晶粒生长的掺杂元素。本申请另一些实施方式中，核层 201 包括促进晶粒生长的掺杂元素，同时，壳层 202 包括抑制晶粒生长的掺杂元素。

本申请实施方式中，电极材料前驱体 200 中，促进晶粒生长的掺杂元素和抑制晶粒生长的掺杂元素的总摩尔含量为 0.1mol%-1mol%。在具体实施例中，电极材料前驱体 200 中，促进晶粒生长的掺杂元素和抑制晶粒生长的掺杂元素的总摩尔含量例如可以是 0.1mol%、0.2mol%、0.3mol%、0.4mol%、0.5mol%、0.6mol%、0.7mol%、0.8mol%、0.9mol%、1mol%。一些实施例中，电极材料前驱体 200 中，促进晶粒生长的掺杂元素和抑制晶粒生长的掺杂元素的总摩尔含量为 0.2mol%-0.5mol%。

本申请实施例通过在电极材料前驱体的内外侧预设区域掺杂上述特定的元素，以调控煅烧出的电极材料多晶结构中一次颗粒平均粒径呈内大外小的梯度分布结构，可以有效改善电极材料在充放电循环过程中的晶界开裂现象，提升电极材料二次颗粒的循环稳定性，同时还能均匀化充电状态下电极材料中阳离子（如锂离子）的浓度，提高电极材料倍率性能；且采用该电极材料前驱体制备具有上述特征的电极材料，工艺简单可控。

本申请实施方式中，电极材料前驱体 200 可以是锂离子电池电极材料前驱体、钠离子电池电极材料前驱体、钾离子电池电极材料前驱体、镁离子电池电极材料前驱体。本申请一些实施方式中，电极材料前驱体 200 包括电池正极用金属氧化物前驱体。电池正极用金属氧化物前驱体具体可以是包括锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、镁离子电池正极中所用金属氧化物的氢氧化物前驱体、金属氧化物的氧化物前驱体、金属氧化物的碳酸盐前驱体或金属氧化物的羟基氧化物前驱体。例如，电极材料前驱体可以是包括 $Ni_xCo_yMn_{1-x-y}(OH)_2$, $Ni_xCo_yAl_{1-x-y}(OH)_2$, $Ni_xCo_yMn_zAl_{1-x-y-z}(OH)_2$ 等；其中 $0<x<1$，$0<y<1$，$0<z<1$，$0<1-x-y<1$，$0<1-x-y-z<1$。一具体实施例中，电极材料前驱体 200 包括由化合物 $Ni_xCo_yMn_{1-x-y}(OH)_2$ 形成的颗粒，颗粒的核层含有掺杂元素锶（Sr），壳层含有掺杂元素钛(Ti)。

本申请实施例还提供一种电极材料前驱体的制备方法，包括：

将电极材料前驱体的核层的金属源溶液与沉淀剂、络合剂混合，形成第一原料液；将第一原料液于惰性气氛下进行第一共沉淀反应，得到电极材料前驱体的核层；

将电极材料前驱体的壳层的金属源溶液与沉淀剂、络合剂混合，形成第二原料液；

其中，所述第一原料液还包括促进晶粒生长的掺杂元素源，和/或所述第二原料液还包括抑制晶粒生长的掺杂元素源；

将所述第二原料液与所述电极材料前驱体的核层混合后，于惰性气氛下进行第二共沉淀反应，在所述电极材料前驱体的核层表面形成壳层，得到电极材料前驱体。

本申请实施方式中，电极材料前驱体的核层的金属源溶液即含有电极材料前驱体的核层金属元素的溶液，同样，电极材料前驱体的壳层的金属源溶液即含有电极材料前驱体的壳层金属元素的溶液。例如，电极材料前驱体的核层和壳层均包括化合物 $Ni_xCo_yMn_{1-x-y}(OH)_2$，则金属源溶液为含有镍源、钴源、锰源的溶液。金属源为可溶性金属盐，例如镍源为可溶性镍盐，具体为硫酸镍等；钴源为可溶性钴盐，具体为硫酸钴等；锰源为可溶性锰盐，具体为硫酸锰等。

本申请实施方式中，促进晶粒生长的掺杂元素源包括含锶（Sr）、铈（Ce）、铋（Bi）、镁（Mg）中的一种或多种掺杂元素的化合物；具体地，促进晶粒生长的掺杂元素源可以是含锶（Sr）、铈（Ce）、铋（Bi）、镁（Mg）中的一种或多种掺杂元素的金属盐；例如锶盐、铈盐、铋盐、镁盐。本申请实施方式中，抑制晶粒生长的掺杂元素源包括含硼（B）、磷（P）、钛(Ti)、锆(Zr)、铌(Nb)、锑(Sb)、钽(Ta)、钼(Mo)、钨(W)中的一种或多种掺杂元素的化合物。具体地，抑制晶粒生长的掺杂元素源可以是含硼（B）、磷（P）、钛(Ti)、

锆(Zr)、铌(Nb)、锑(Sb)、钽(Ta)、钼(Mo)、钨(W)中的一种或多种掺杂元素的金属盐；例如硼盐、磷盐、钛盐、锆盐、铌盐、锑盐、钽盐、钼盐、钨盐。

本申请一些实施方式中，第一原料液包括促进晶粒生长的掺杂元素源，第二原料液不包括抑制晶粒生长的掺杂元素源。本申请另一些实施方式中，第二原料液包括抑制晶粒生长的掺杂元素源，第一原料液不包括促进晶粒生长的掺杂元素源。本申请另一些实施方式中，第一原料液包括促进晶粒生长的掺杂元素源，同时，第二原料液包括抑制晶粒生长的掺杂元素源。

本申请实施方式中，沉淀剂可以是氢氧化钠溶液，氢氧化钠溶液的摩尔浓度可以是 2mol/L-4mol/L；络合剂可以是氨水溶液，氨水溶液的质量浓度可以是 8%-12 %。本申请实施方式中，可以通过氨水将第一原料液和第二原料液的 pH 控制在 10.0-12.0。本申请实施方式中，惰性气氛例如可以是氮气气氛等。

参见图 6，本申请实施例还提供一种电极片 300，电极片 300 包括集流体 301 和设置在集流体 301 上的电极活性层 302，电极活性层 302 中包括本申请前述的电极材料 100。集流体 301 可以是铝箔等。电极活性层 302 还可以包括导电剂、粘结剂等。

参见图 7，本申请实施例还提供一种电池 400，电池 400 包括本申请实施例上述提供的电极片，即包括本申请实施例上述提供的电极材料 100。电池 400 可以是锂离子二次电池、钠离子二次电池、钾离子二次电池、镁离子二次电池等。一些实施例中，电池 400 包括正极片 401、负极片 402、电解液 403 和隔膜 404。以锂离子电池为例，在充电过程中，在外加电路的作用下，锂离子从正极活性物质脱出，经过电解液隔膜嵌入到负极，同时正极失去电子，经过集流体从外电路流出；放电的过程相反，锂离子从负极脱出回到正极，同时电子从负极经外电路移动到正极，并对外做功。

参见图 8、图 9 和图 10，本申请实施例还提供一种装置 500，装置 500 包括本申请实施例上述提供的电池 400。该装置 500 可以根据实际使用需求来选择不同的电化学装置，如电池、电池模块或电池包。本申请一些实施方式中，如图 8 所示，装置 500 为电子设备，该电子设备可以是各种消费类电子产品，如手机、平板电脑、移动电源、便携机、笔记本电脑以及其它可穿戴或可移动的电子设备、电视机、影碟机、录像机、摄录机、收音机、收录机、组合音响、电唱机、激光唱机、家庭办公设备、家用电子保健设备，电子设备包括本申请实施例上述提供的电池 400，电池 400 为电子设备供电。本申请一些实施方式中，如图 9 所示，装置 500 为车辆，该车辆包括本申请实施例上述提供的电池 400，电池 400 为车辆供电，该车辆可以是纯电动汽车、混合动力电动车、电动自行车、电动踏板车等各种形式的电动车辆。本申请一些实施方式中，如图 10 所示，装置 500 为储能系统，储能系统包括电池组 501 和与电池组 501 电连接的电池管理系统 502，电池组 501 包括本申请实施例上述提供的电池 400。

下面分多个实施例对本申请实施例进行进一步的说明。

实施例 1

1、合成锂离子电池正极材料前驱体 $Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}(OH)_2$，其包括核层和包覆于核层外侧的壳层，核层掺杂有元素锶（Sr），壳层掺杂有元素钛（Ti）：

（1-1）配制镍钴锰金属盐溶液：将硫酸镍盐、硫酸钴盐和硫酸锰盐按照 Ni、Co、Mn 摩尔比为 82:12:6 溶解配制成 2 mol/L 均匀混合的镍钴锰金属盐溶液；配制质量浓度为 10 wt.%氨水溶液和浓度为 4 mol/L 氢氧化钠水溶液；配制摩尔浓度为 0.05 mol/L 的锶盐溶液；配制摩尔浓度为 0.05 mol/L 的钛盐溶液；

（1-2）配制质量浓度为 10 wt.%氨水溶液和浓度为 4 mol/L 氢氧化钠水溶液；

（1-3）配制摩尔浓度为 0.05 mol/L 的锶盐溶液；

（1-4）配制摩尔浓度为 0.05 mol/L 的钛盐溶液；

（1-5）在反应釜中加入去离子水，再将配制好的氨水溶液和氢氧化钠水溶液加入到反应釜中，调节温度为 70℃，pH 值为 11.0，搅拌转速为 300rpm，然后缓慢加入（1-1）和（1-3）中上配制好的镍钴锰金属溶液以及锶盐溶液，并通过氨水把溶液 pH 控制在 11.0；

（1-6）待前驱体颗粒生长到 7μm 粒径大小后，维持温度在 70℃，pH 值为 11.0，搅拌转速为 300rpm，重新缓慢注入上述配制好的氨水溶液和氢氧化钠水溶液，以及（1-1）和（1-4）中配制好的镍钴锰金属溶液和钛盐溶液；

（1-7）待前驱体颗粒生长到 10μm 粒径大小后，用弱碱液和去离子水洗涤烘干，得到正极材料前驱体 $Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}(OH)_2$，其包括核层和包覆于核层外侧的壳层，核层掺杂有元素锶（Sr），壳层掺杂有元素钛（Ti）。

2、合成多晶正极材料 $LiNi_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}O_2$：

（2-1）将上述制备得到的正极材料前驱体 $Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}(OH)_2$ 与氢氧化锂充分混合得到混合物，氢氧化锂按照前驱体中过渡金属（包括 Ni、Co、Mn）与氢氧化锂中锂的摩尔比为 1：1.01 加入；

（2-2）将（2-1）中的混合物置于马弗炉中煅烧，高温煅烧温度为 900℃，煅烧时间为 6 小时，随后降温至 700℃煅烧 10 小时，煅烧气氛为纯氧气气氛，煅烧结束后自然冷却；

（2-3）将（2-2）中冷却后所得粉末破碎，过筛，除磁后真空封装，得到多晶正极材料 $LiNi_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}O_2$。

3、正极片制备：

将多晶正极材料与聚偏氟乙烯（PVDF）、导电剂 super P 按照质量比 90:5:5，加入到 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，充分搅拌混合均匀得到浆料，将浆料涂布在铝箔集流体上，烘干、冷压、分切制得正极片。

4、锂离子电池制备：

将上述制备的正极片与锂片、电解液（1mol/L $LiPF_6$）和隔膜制成 2032 扣式电池。

对比例 1

锂离子电池正极材料前驱体 $Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}(OH)_2$ 的合成，对比例 1 与实施例 1 的区别仅在于，对比例 1 没有分段加入步骤（3）和步骤（4）中的锶盐溶液和钛盐溶液，而是将锶盐溶液和钛盐溶液均匀混合后一步加入，其他操作相同，最终生成的前驱体 $Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}(OH)_2$ 整个颗粒中具有均匀的锶和钛掺杂。

按照实施例 1 相同的方法，采用对比例 1 的正极材料前驱体 $Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}(OH)_2$ 制备得到正极材料 $LiNi_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}O_2$。

按照实施例 1 相同的方法，采用对比例 1 的正极材料 $LiNi_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}O_2$ 制备正极片和锂离子电池。

将实施例 1 中所制备得到的正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒通过 FIB（Focused Ion beam，聚焦离子束）切割。通过 EDS 能量散射 X 射线谱（Energy-dispersive X-ray spectroscopy）对实施例 1 的正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒截面进行观察，可以观测到，正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒截面外侧有明显的钛元素的信号，截面内侧有明显的锶元素的信号。通过 SEM (Scanning electron microscope, 扫描电子显微镜）观察实施例 1 多晶正极材料的截面形貌特征，可以观察到多晶正极材料的截面内侧的一次颗粒平均粒径明显大于外侧的一次颗粒平均粒径，截面外侧晶界分布明显比截面内侧晶界分布更密集。

将对比例 1 中所制备得到的正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒通过 FIB 切割。通过 EDS 对对比例 1 的正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒截面进行观察，可以观测到，锶和钛的信号在正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒截面的内外侧均匀分布。通过 SEM 观察对比例 1 多晶正极材料的截面形貌特征，可以观察到多晶正极材料的截面上内外侧的一次晶粒的粒径大小均一。

将实施例 1 和对比例 1 制备的电池在 25±5℃条件下，分别以 0.1C/0.1C，1C/1C 充放电倍率在 3.0V-4.3V 电压区间内对电池进行充放电测试，并记录电池的首圈充放电容量和 100 圈循环保持率，结果如表 1 所示。

表 1：实施例 1 和对比例 1 电池的电化学性能

样品	0.1C 充电比容量	0.1C 放电比容量	1C/0.1C 放电容量比值（倍率性能）	1C 循环 100 圈容量保持率
实施例 1	221mAh/g	209 mAh/g	0.93	94.6%
对比例 1	218 mAh/g	198 mAh/g	0.85	83.1%

由表 1 的结果可知，本申请实施例通过分步掺杂使正极材料前驱体材料的核层和壳层分别掺杂不同的特定元素，从而在多晶正极材料二次颗粒的形成过程中，在上述特定掺杂元素的作用下，可以使得最终获得的多晶正极材料的内层的一次颗粒的平均粒径大于外层的一次颗粒的平均粒径，即形成内层和外层一次颗粒的平均粒径梯度分布的结构，相对于对比例 1 的均匀掺杂结构，本申请实施例的具有内外层一次颗粒的平均粒径梯度分布结构的电极材料，可以有效改善电极材料二次颗粒因晶界开裂导致的循环性能恶化的问题，本申请实施例 1 的正极材料相比对比例 1 具有更佳的倍率性能和容量保持率。

将实施例 1 和对比例 1 所制成的电池在循环 100 圈后在不同放电态下拆解，对其正极材料颗粒的截面进行扫描电子显微镜（SEM）表征，结果如图 11 所示，图 11 为实施例 1 和对比例 1 在不同循环圈数下裂纹扩展长度的结果。由图 11 可知，随着循环圈数的增加，二次颗粒内部的裂纹逐步增加，但是实施例 1 裂纹增长的速度远低于对比例 1。

实施例 2

1、合成钠离子电池正极材料前驱体 $Ni_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_2$，其包括核层和包覆于核层外侧的壳层，核层掺杂有元素镁（Mg），壳层掺杂有元素钨（W）：

（1-1）配制镍钴锰金属盐溶液：将硫酸镍盐、硫酸铁盐和硫酸锰盐按照 Ni、Fe、Mn 摩尔比为 1:1:1 溶解配制成 2 mol/L 均匀混合的镍钴锰金属盐溶液；

（1-2）配制质量浓度为 10 wt.%氨水溶液和浓度为 4 mol/L 氢氧化钠水溶液；

（1-3）配制摩尔浓度为 0.05 mol/L 的镁盐溶液；

（1-4）配制摩尔浓度为 0.05 mol/L 的钨盐溶液；

（1-5）在反应釜中加入去离子水，再将配制好的氨水溶液和氢氧化钠水溶液加入到反应釜中，调节温度为 70℃，pH 值为 11.0，搅拌转速为 300rpm，然后缓慢加入（1-1）和（1-3）中配制好的镍铁锰金属溶液以及镁盐溶液，并通过氨水把溶液 pH 控制在 11.0；

（1-6）待前驱体颗粒生长到 7μm 粒径大小后，维持温度在 70℃，pH 值为 11.0，搅拌转速为 300rpm，重新缓慢注入配制好的氨水溶液和氢氧化钠水溶液，以及（1-1）和（1-4）中配制好的镍铁锰金属溶液和钨盐溶液；

（1-7）待前驱体颗粒生长到 10μm 粒径大小后，用弱碱液和去离子水洗涤烘干，得到正极材料前驱体 $Ni_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_2$，其包括核层和包覆于核层外侧的壳层，核层掺杂有元素镁（Mg），壳层掺杂有元素钨（W）。

2、合成多晶正极材料 $NaNi_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}O_2$：

（2-1）将上述制备得到的正极材料前驱体 $Ni_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_2$ 与氢氧化钠充分混合得到混合物，氢氧化钠按照前驱体中过渡金属（包括 Ni、Fe、Mn）与氢氧化钠中钠的摩尔比为 1：1.01 加入；

（2-2）将（2-1）中的混合物置于马弗炉中煅烧，高温煅烧温度为 900℃，煅烧时间为 6 小时，随后降温至 700 度煅烧 10 小时，煅烧气氛为纯氧气气氛，煅烧结束后自然冷却；

（2-3）将（2-2）中冷却后所得粉末破碎，过筛，除磁后真空封装，得到多晶正极材料。

3、正极片制备：

将多晶正极材料与聚偏氟乙烯（PVDF）、导电剂 super P 按照质量比 90:5:5，加入到 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，充分搅拌混合均匀得到浆料，将浆料涂布在铝箔集流体上，烘干、冷压、分切制得正极片。

4、钠离子电池制备：

将上述制备的正极片与钠片、电解液（1mol/L $NaPF_6$）和隔膜制成 2032 扣式电池。

对比例 2

钠离子电池正极材料前驱体 $Ni_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_2$ 的合成，对比例 2 与实施例 2 的区别仅在于，对比例 2 没有分段加入步骤（3）和步骤（4）中的镁盐溶液和钨盐溶液，而是将镁盐溶液和钨盐溶液均匀混合后一步加入，其他操作相同，最终生成的前驱体 $Ni_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_2$ 整个颗粒中具有均匀的镁和钨掺杂。

按照实施例 2 相同的方法，采用对比例 2 的正极材料前驱体 $Ni_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}(OH)_2$ 制备得到正极材料 $NaNi_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}O_2$。

按照实施例 2 相同的方法，采用对比例 2 的正极材料 $NaNi_{0.33}Fe_{0.33}Mn_{0.33}O_2$ 制备正极片和钠离子电池。

将实施例 2 中所制备得到的正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒通过 FIB 切割。通过 EDS 对实施例 2 的正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒截面进行观察，可以观测到，正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒截面外侧有明显的钨元素的信号，截面内侧有明显的镁元素的信号。通过 SEM 观察实施例 2 多晶正极材料的截面形貌特征，可以观察到多晶正极材料的截面内侧的一次颗粒平均粒径明显大于外侧的一次颗粒平均粒径，截面外侧晶界分布明显比截面内侧晶界分布更密集。

将对比例 2 中所制备得到的正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒通过 FIB 切割。通过 EDS 对对比例 2 的正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒截面进行观察，可以观测到，钨和镁的信号在正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒截面的内外侧均匀分布。通过 SEM 观察对比例 2 多晶正极材料的截面形貌特征，可以观察到多晶正极材料的截面上内外侧的一次晶粒的粒径大小均一。

将实施例 2 和对比例 2 制备的电池在 25±5℃条件下，分别以 0.1C/0.1C，1C/1C 充放电倍率在 3.0V-4.3V 电压区间内对电池进行充放电测试，并记录电池的首圈充放电容量和 100 圈循环保持率，结果如表 2 所示。

表 2：实施例 2 和对比例 2 电池的电化学性能

样品	0.1C 充电比容量	0.1C 放电比容量	1C/0.1C 放电容量比值（倍率性能）	1C 循环 100 圈容量保持率
实施例 2	155mAh/g	143mAh/g	0.89	70.3%
对比例 2	152 mAh/g	136mAh/g	0.78	63.1%

由表 2 的结果可知，本申请实施例通过分步掺杂使正极材料前驱体材料的核层和壳层分别掺杂不同的特定元素，从而在多晶正极材料二次颗粒的形成过程中，在上述特定掺杂元素的作用下，可以使得最终获得的多晶正极材料的内层的一次颗粒的平均粒径大于外层的一次颗粒的平均粒径，即形成内层和外层一次颗粒的平均粒径梯度分布的结构，相对于对比例 2 的均匀掺杂结构，本申请实施例的具有内外层一次颗粒的平均粒径梯度分布结构的电极材料，可以有效改善电极材料二次颗粒因晶界开裂导致的循环性能恶化的问题，本申请实施例 2 的正极材料相比对比例 2 具有更佳的倍率性能和容量保持率。

实施例 3

1、合成锂离子电池正极材料前驱体 $Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}(OH)_2$，其包括核层和包覆于核层外侧的壳层，核层掺杂有元素锶（Sr）：

（1-1）配制镍钴锰金属盐溶液：将硫酸镍盐、硫酸钴盐和硫酸锰盐按照 Ni、Co、Mn 摩尔比为 82:12:6 溶解配制成 2 mol/L 均匀混合的镍钴锰金属盐溶液；配制质量浓度为 10 wt.%氨水溶液和浓度为 4 mol/L 氢氧化钠水溶液；配制摩尔浓度为 0.05 mol/L 的锶盐溶液；

（1-2）配制质量浓度为 10 wt.%氨水溶液和浓度为 4 mol/L 氢氧化钠水溶液；

（1-3）配制摩尔浓度为 0.05 mol/L 的锶盐溶液；

（1-4）在反应釜中加入去离子水，再将配制好的氨水溶液和氢氧化钠水溶液加入到反应釜中，调节温度为 70℃，pH 值为 11.0，搅拌转速为 300rpm，然后缓慢加入（1-1）和（1-3）中上配制好的镍钴锰金属溶液以及锶盐溶液，并通过氨水把溶液 pH 控制在 11.0；

（1-5）待前驱体颗粒生长到 7μm 粒径大小后，维持温度在 70℃，pH 值为 11.0，搅拌转速为 300rpm，重新缓慢注入上述配制好的氨水溶液和氢氧化钠水溶液，以及（1-1）中配制好的镍钴锰金属溶液；

（1-6）待前驱体颗粒生长到 10μm 粒径大小后，用弱碱液和去离子水洗涤烘干，得到正极材料前驱体 $Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}(OH)_2$，其包括核层和包覆于核层外侧的壳层，核层掺杂有元素锶（Sr），壳层无任何掺杂元素。

2、合成多晶正极材料 $LiNi_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}O_2$：

（2-1）将上述制备得到的正极材料前驱体 $Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}(OH)_2$ 与氢氧化锂充分混合得到混合物，氢氧化锂按照前驱体中过渡金属（包括 Ni、Co、Mn）与氢氧化锂中锂的摩尔比为 1：1.01 加入；

（2-2）将（2-1）中的混合物置于马弗炉中煅烧，高温煅烧温度为 900℃，煅烧时间为 6 小时，随后降温至 700℃煅烧 10 小时，煅烧气氛为纯氧气气氛，煅烧结束后自然冷却；

（2-3）将（2-2）中冷却后所得粉末破碎，过筛，除磁后真空封装，得到多晶正极材料 $LiNi_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}O_2$。

3、正极片制备：

将多晶正极材料与聚偏氟乙烯（PVDF）、导电剂 super P 按照质量比 90:5:5，加入到 N-甲基吡咯烷酮（NMP）中，充分搅拌混合均匀得到浆料，将浆料涂布在铝箔集流体上，烘干、冷压、分切制得正极片。

4、锂离子电池制备：

将上述制备的正极片与锂片、电解液（1mol/L $LiPF_6$）和隔膜制成 2032 扣式电池。

对比例 3

锂离子电池正极材料前驱体 $Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}(OH)_2$ 的合成，对比例 3 与实施例 3 的区别仅在于，对比例 3 没有分段加入步骤（3）的锶盐溶液，而是在合成前驱体的过程中持续将锶盐溶液一步加入，其他操作相同，最终生成的前驱体 $Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}(OH)_2$ 整个颗粒中具有均匀的锶掺杂。

按照实施例 3 相同的方法，采用对比例 3 的正极材料前驱体 $Ni_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}(OH)_2$ 制备得到正极材料 $LiNi_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}O_2$。

按照实施例 3 相同的方法，采用对比例 3 的正极材料 $LiNi_{0.82}Co_{0.12}Mn_{0.06}O_2$ 制备正极片和锂离子电池。

将实施例 3 中所制备得到的正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒通过 FIB 切割。通过 EDS 对实施例 3 的正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒截面进行观察，可以观测到，截面内侧有明显的 Sr 元素

的信号。通过 SEM 观察实施例 3 多晶正极材料的截面形貌特征，可以观察到多晶正极材料的截面内侧的一次颗粒平均粒径明显大于外侧的一次颗粒平均粒径，截面外侧晶界分布明显比截面内侧晶界分布更密集。

将对比例 3 中所制备得到的正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒通过 FIB 切割。通过 EDS 对对比例 3 的正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒截面进行观察，可以观测到，Sr 的信号在正极材料前驱体颗粒和多晶正极材料颗粒截面的内外侧均匀分布。通过 SEM 观察对比例 3 多晶正极材料的截面形貌特征，可以观察到多晶正极材料的截面上内外侧的一次晶粒的粒径大小均一。

将实施例 3 和对比例 3 制备的电池在 25±5℃条件下，分别以 0.1C/0.1C，1C/1C 充放电倍率在 3.0V-4.3V 电压区间内对电池进行充放电测试，并记录电池的首圈充放电容量和 100 圈循环保持率，结果如表 3 所示。

表 3：实施例 3 和对比例 3 电池的电化学性能

样品	0.1C 充电比容量	0.1C 放电比容量	1C/0.1C 放电容量比值（倍率性能）	1C 循环 100 圈容量保持率
实施例 3	225mAh/g	212 mAh/g	0.92	92.6%
对比例 3	216 mAh/g	196 mAh/g	0.87	84.2%

由表 3 的结果可知，本申请实施例通过掺杂使正极材料前驱体材料只有核层有 Sr 元素的掺杂，从而在多晶正极材料二次颗粒的形成过程中，在 Sr 元素的作用下，可以使得最终获得的多晶正极材料的内层的一次颗粒的平均粒径大于外层的一次颗粒的平均粒径，即形成内层和外层一次颗粒的平均粒径梯度分布的结构，相对于对比例 3 的均匀掺杂结构，本申请实施例的具有内外层一次颗粒的平均粒径梯度分布结构的电极材料，可以有效改善电极材料二次颗粒因晶界开裂导致的循环性能恶化的问题，本申请实施例 3 的正极材料相比对比例 3 具有更佳的倍率性能和容量保持率。

应理解，本文中涉及的第一、第二以及各种数字编号仅为描述方便进行的区分，并不用来限制本申请的范围。

本申请中，“和/或”，描述关联对象的关联关系，表示可以存在三种关系，例如，A 和/或 B，可以表示：单独存在 A，同时存在 A 和 B，单独存在 B 的情况，其中 A,B 可以是单数或者复数。字符“/”一般表示前后关联对象是一种“或”的关系。

本申请中，“至少一个”是指一个或者多个，“多个”是指两个或两个以上。“以下至少一项(个)”或其类似表达，是指的这些项中的任意组合，包括单项（个）或复数项（个）的任意组合。例如，“a,b,或 c 中的至少一项（个）”，或，“a,b,和 c 中的至少一项（个）”，均可以表示：a, b, c, a-b（即 a 和 b）, a-c, b-c, 或 a-b-c，其中 a,b,c 分别可以是单个，也可以是多个。

应理解，在本申请的各种实施例中，上述各过程的序号的大小并不限定执行顺序的先后，部分或全部步骤可以并行执行或先后执行，各过程的执行顺序应以其功能和内在逻辑确定，而不应对本申请实施例的实施过程构成任何限定。

权利要求书

1．一种电极材料，其特征在于，所述电极材料包括由多个一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述二次颗粒包括内层和包覆于所述内层外侧的外层，其中，所述内层的一次颗粒的平均粒径大于所述外层的一次颗粒的平均粒径。

2．如权利要求 1 所述的电极材料，其特征在于，所述二次颗粒为球形或类球形颗粒。

3．如权利要求 2 所述的电极材料，其特征在于，所述二次颗粒的中心与所述二次颗粒的表面上任意一点之间的总径向距离为 R，所述外层为从所述二次颗粒的表面至朝向中心延伸 20%-60%所述 R 的长度所对应的区域；所述内层为从所述二次颗粒的中心至朝向表面延伸 40%-80%所述 R 的长度所对应的区域。

4．如权利要求 3 所述的电极材料，其特征在于，所述内层的一次颗粒的平均粒径为 0.01R'至 1.4R'，所述 R'为所述二次颗粒的最长径的一半。

5．如权利要求 3 所述的电极材料，其特征在于，所述外层的一次颗粒的平均粒径为 0.001R'至 0.3R'，所述 R'为所述二次颗粒的最长径的一半。

6．如权利要求 1-5 任一项所述的电极材料，其特征在于，所述内层的一次颗粒的平均粒径为外层的一次颗粒的平均粒径的 1.1 倍至 15 倍。

7．如权利要求 1-6 任一项所述的电极材料，其特征在于，所述内层包括促进晶粒生长的掺杂元素，和/或所述外层包括抑制晶粒生长的掺杂元素。

8．如权利要求 7 所述的电极材料，其特征在于，所述促进晶粒生长的掺杂元素包括锶，铈、铋、镁中的一种或多种；所述抑制晶粒生长的掺杂元素包括硼、磷、钛、锆、铌、锑、钽、钼、钨中的一种或多种。

9．如权利要求 7-8 任一项所述的电极材料，其特征在于，所述二次颗粒中，所述促进晶粒生长的掺杂元素和所述抑制晶粒生长的掺杂元素的总摩尔含量为 0.1mol%-1mol%。

10．如权利要求 1-9 任一项所述的电极材料，其特征在于，所述一次颗粒的平均粒径为 10nm-60μm。

11．如权利要求 1-10 任一项所述的电极材料，其特征在于，所述二次颗粒的平均粒径为 1μm-200μm。

12．如权利要求 1-11 任一项所述的电极材料，其特征在于，所述电极材料包括锂离子电池电极材料、钠离子电池电极材料、钾离子电池电极材料或镁离子电池电极材料。

13．如权利要求 1-12 任一项所述的电极材料，其特征在于，所述二次颗粒包括电池正极用金属氧化物。

14．如权利要求 13 所述的电极材料，其特征在于，所述电池正极用金属氧化物为锂离子电池正极用金属氧化物、钠离子电池正极用金属氧化物、钾离子电池正极用金属氧化物或镁离子电池正极用金属氧化物。

15．如权利要求 14 所述的电极材料，其特征在于，所述锂离子电池正极用金属氧化物包括锂钴氧化物、锂镍氧化物、锂锰氧化物、锂钛氧化物、锂铁磷氧化物、锂镍钴氧化物、锂镍锰氧化物、镍钴多元氧化物中的一种或多种。

16．如权利要求 7-9 任一项所述的电极材料，其特征在于，所述外层的最外侧含有所述抑制晶粒生长的掺杂元素的氧化物。

17．如权利要求 1-16 所述的电极材料，其特征在于，所述电极材料还包括包覆在所述二次颗粒表面的保护层。

18．一种电极材料的制备方法，其特征在于，包括：

将电极材料前驱体与金属盐混合后经煅烧得到电极材料，所述电极材料前驱体包括核层和包覆所述核层的壳层，所述核层包括促进晶粒生长的掺杂元素，和/或所述壳层包括抑制晶粒生长的掺杂元素；所述电极材料包括由多个一次颗粒聚集而成的二次颗粒，所述二次颗粒包括内层和包覆所述内层的外层，其中，所述内层的一次颗粒的平均粒径大于所述外层的一次颗粒的平均粒径。

19．如权利要求 18 所述的制备方法，其特征在于，所述煅烧包括依次进行的第一次煅烧和第二次煅烧，所述第一次煅烧的温度高于所述第二次煅烧的温度；所述第一次煅烧的时间为 2-4 小时，所述第二次煅烧的时间为 6-14 小时。

20．如权利要求 19 所述的制备方法，其特征在于，所述第一次煅烧的温度为 600℃-1000℃，所述第二次煅烧的温度为 400℃-800℃。

21．如权利要求 18 所述的制备方法，其特征在于，所述金属盐包括锂盐、钠盐、钾盐或镁盐。

22．如权利要求 18 所述的制备方法，其特征在于，所述电极材料前驱体包括电池正极用金属氧化物前驱体。

23．如权利要求 22 所述的制备方法，其特征在于，所述电池正极用金属氧化物前驱体包括金属氧化物的氢氧化物前驱体、金属氧化物的氧化物前驱体、金属氧化物的碳酸盐前驱体或金属氧化物的羟基氧化物前驱体。

24．一种电极材料前驱体，其特征在于，所述电极材料前驱体包括核层和包覆所述核层的壳层，所述核层包括促进晶粒生长的掺杂元素，和/或所述壳层包括抑制晶粒生长的掺杂元素。

25．如权利要求 24 所述的电极材料前驱体，其特征在于，所述电极材料前驱体包括电池正极用金属氧化物前驱体。

26．如权利要求 25 所述的电极材料前驱体，其特征在于，所述电池正极用金属氧化物前驱体包括金属氧化物的氢氧化物前驱体、金属氧化物的氧化物前驱体、金属氧化物的碳酸盐前驱体或金属氧化物的羟基氧化物前驱体。

27．如权利要求 24-26 任一项所述的电极材料前驱体，其特征在于，所述促进晶粒生长的掺杂元素包括锶、铈、钚、镁中的一种或多种；所述抑制晶粒生长的掺杂元素包括硼、磷、钛、锆、铌、锑、钽、钼、钨中的一种或多种。

28．一种电极材料前驱体的制备方法，其特征在于，包括：

将电极材料前驱体的核层的金属源溶液与沉淀剂、络合剂混合，形成第一原料液；将第一原料液于惰性气氛下进行第一共沉淀反应，得到电极材料前驱体的核层；

将电极材料前驱体的壳层的金属源溶液与沉淀剂、络合剂混合，形成第二原料液；

其中，所述第一原料液还包括促进晶粒生长的掺杂元素源，和/或所述第二原料液还包括抑制晶粒生长的掺杂元素源；

将所述第二原料液与所述电极材料前驱体的核层混合后，于惰性气氛下进行第二共沉淀反应，在所述电极材料前驱体的核层表面形成壳层，得到电极材料前驱体。

29．如权利要求 28 所述的制备方法，其特征在于，所述促进晶粒生长的掺杂元素源包括含锶、铈、钚、镁中的一种或多种掺杂元素的化合物；所述抑制晶粒生长的掺杂元素源包括含硼、磷、钛、锆、铌、锑、钽、钼、钨中的一种或多种掺杂元素的化合物。

30．一种电极片，其特征在于，所述电极片包括集流体和设置在所述集流体表面的电极活性层，所述电极活性层包括权利要求 1-17 任一项所述的电极材料。

31．一种电池，其特征在于，所述电池包括权利要求 1-17 任一项所述的电极材料，或者包括权利要求 30 所述的电极片。

32．一种装置，其特征在于，所述装置包括权利要求 31 所述的电池。

33．如权利要求 32 所述的装置，其特性在于，所述装置包括电子设备、储能系统或车辆。

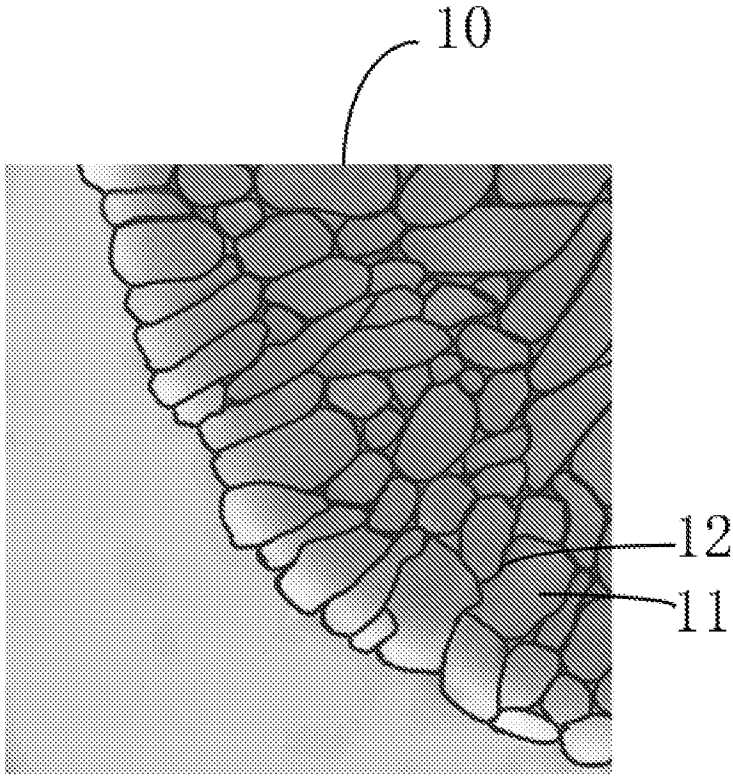

图 1

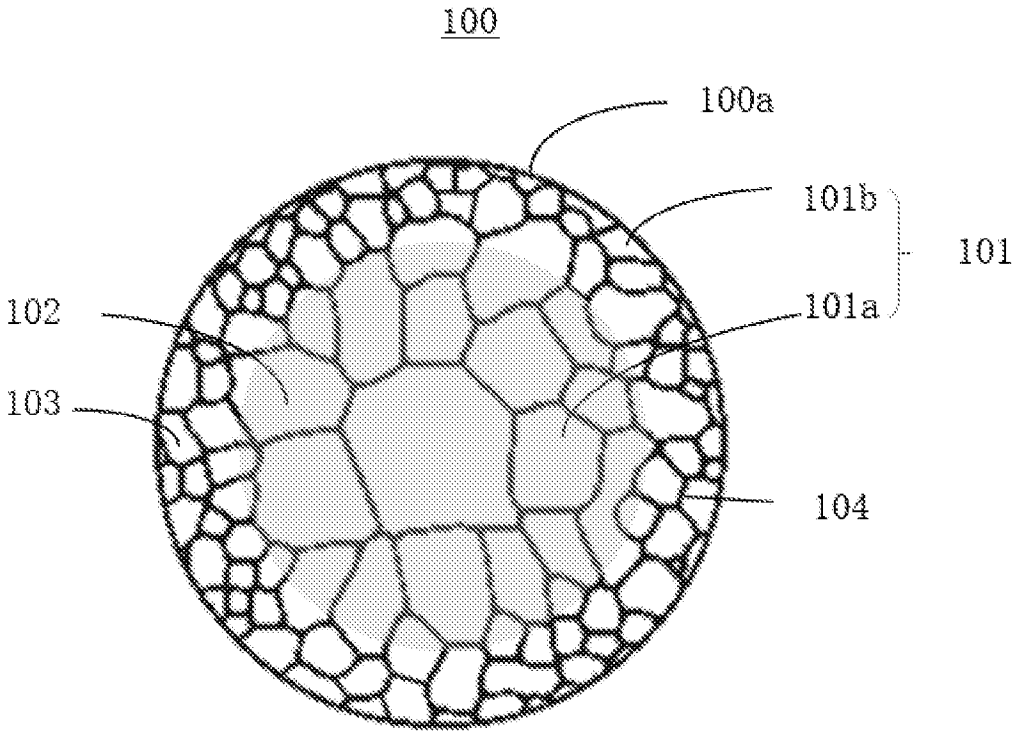

图 2

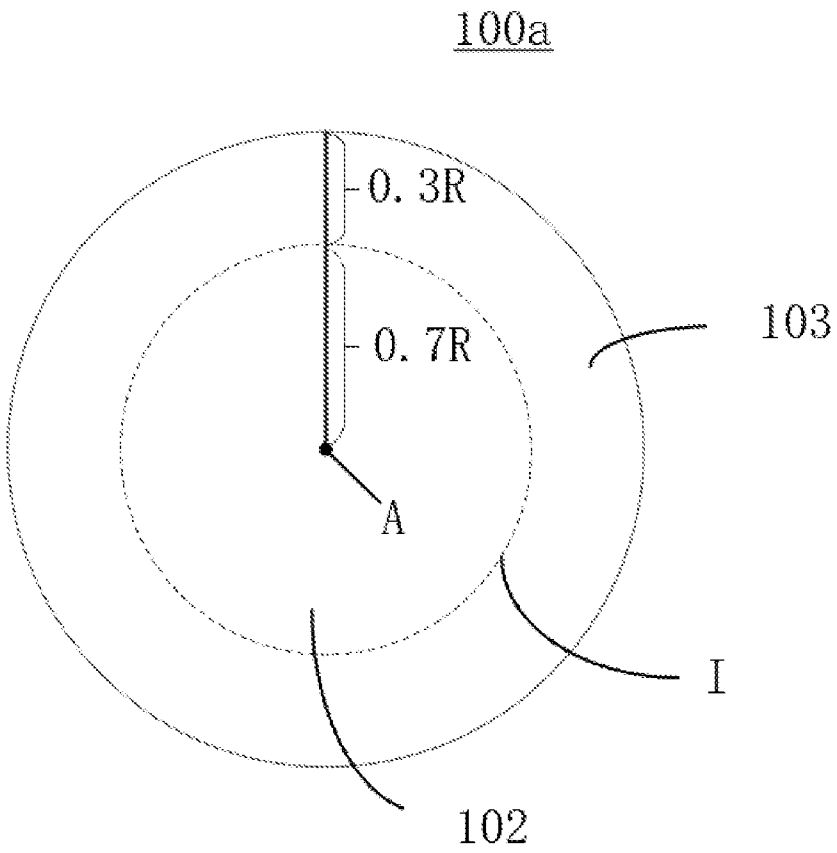

图 3

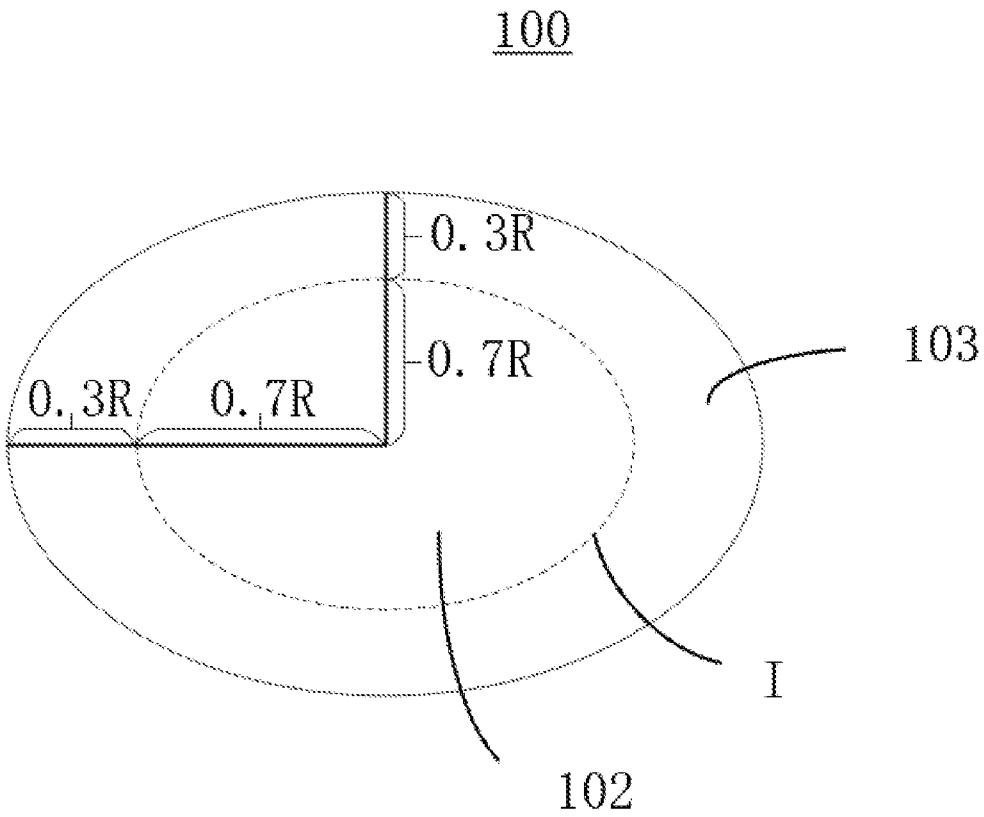

图 4

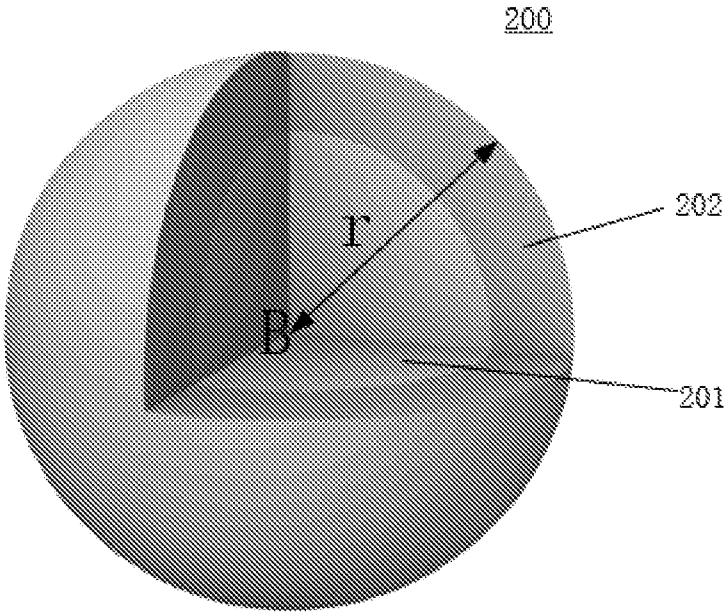

图 5

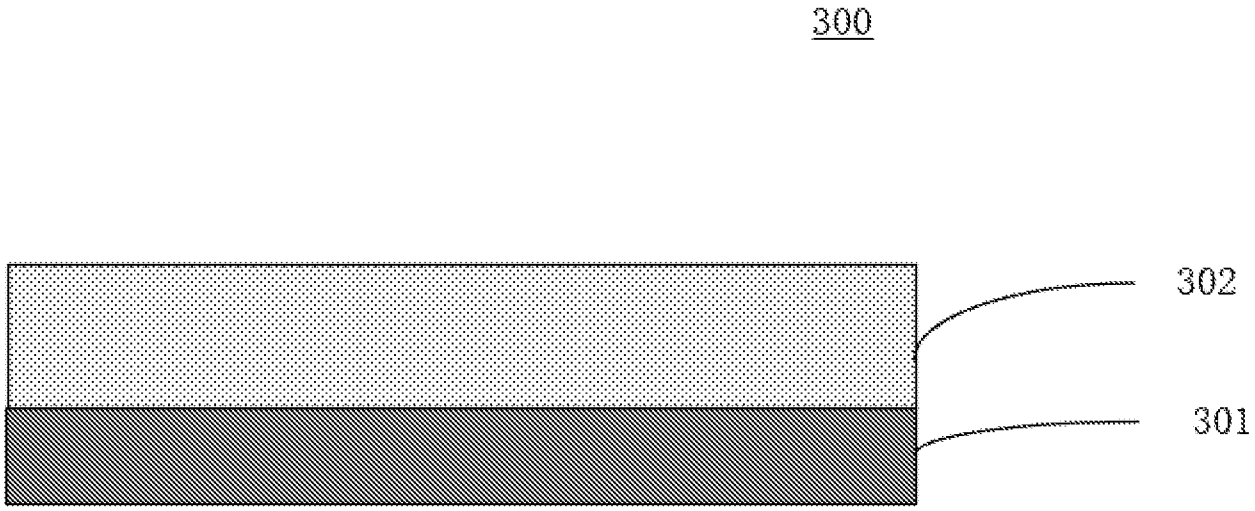

图 6

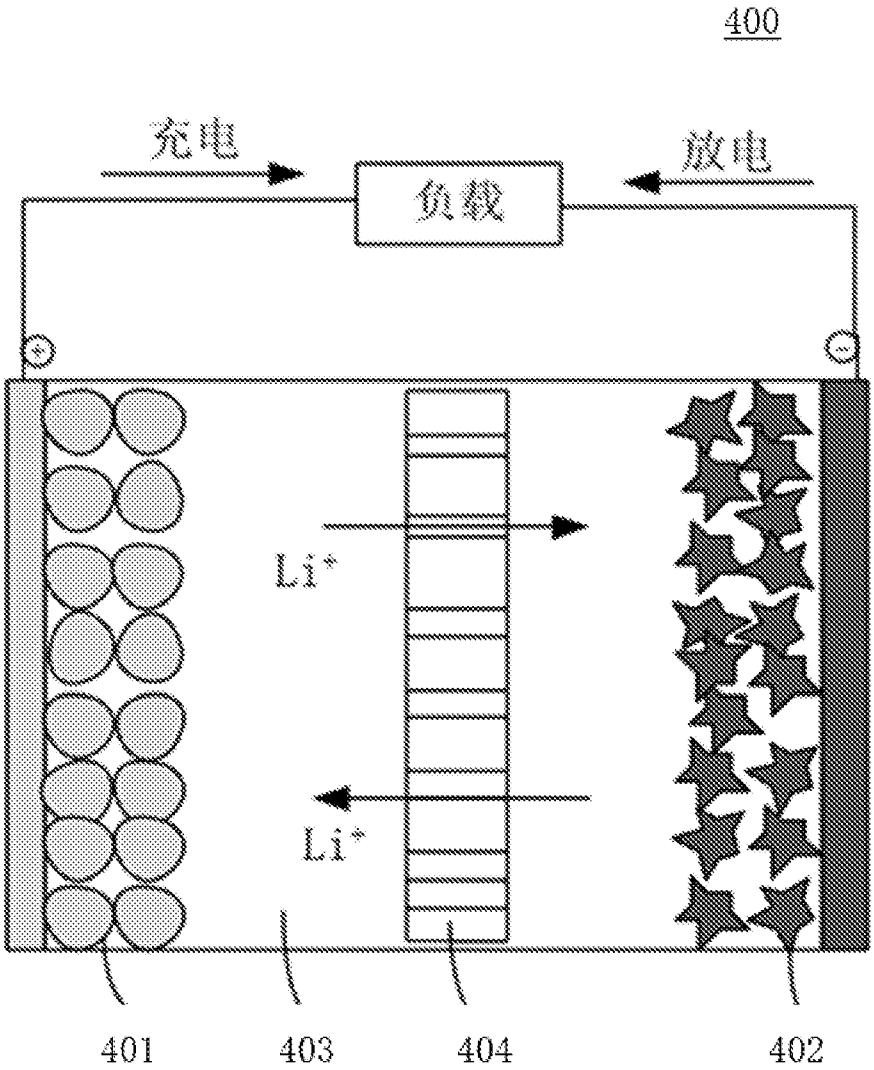

图 7

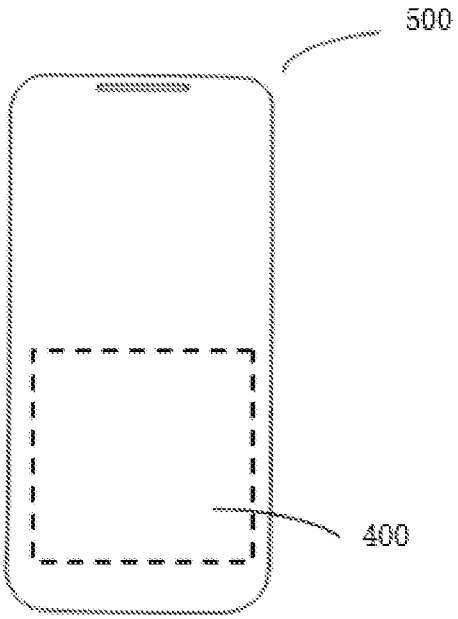

图 8

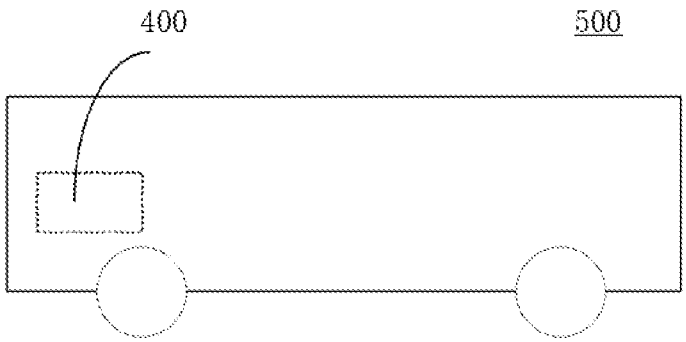

图 9

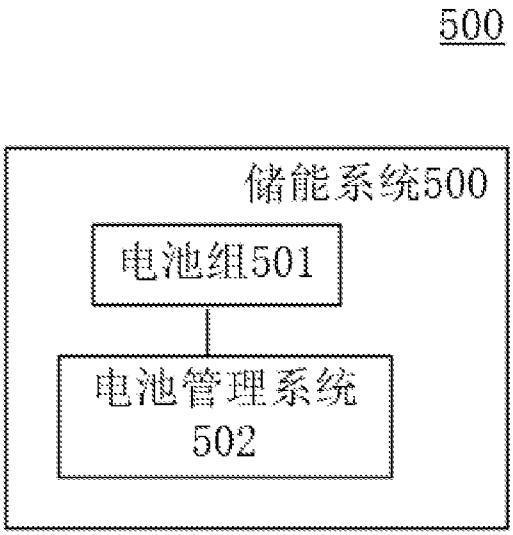

图 10

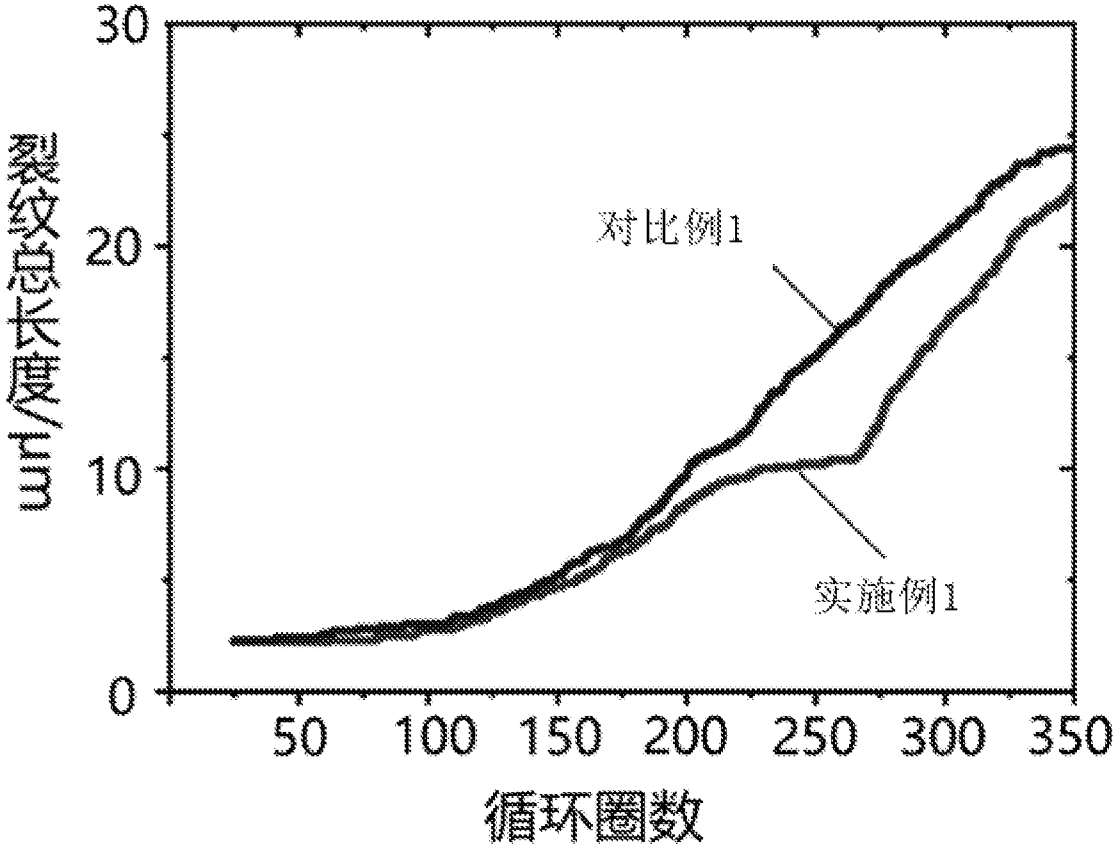

图 11

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2023/120788

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M4/525(2010.01)i; H01M4/505(2010.01)i; H01M10/0525(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC: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)

CNTXT, ENTXTC, CNKI, DWPI, ENTXT: 一次颗粒, 一次粒子, 1次颗粒, 1次粒子, 二次颗粒, 二次粒子, 2次颗粒, 2次粒子, 粒径, 直径, 大于, 小于, 包覆, 核, 壳, primary particle?, secondary particle?, size?, diameter, bigger than, smaller than, larger than, coating, core, shell

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 114613986 A (BEIJING WELION NEW ENERGY TECHNOLOGY CO., LTD.) 10 June 2022 (2022-06-10) description, paragraphs [0004]-[0233]	1-33
X	CN 110023246 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 16 July 2019 (2019-07-16) description, paragraphs [0018]-[0395]	1-33
A	CN 114430037 A (BYD CO., LTD.) 03 May 2022 (2022-05-03) entire document	1-33
A	JP 2016031854 A (SUMITOMO METAL MINING CO., LTD.) 07 March 2016 (2016-03-07) entire document	1-33

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"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	Date of mailing of the international search report
13 December 2023	**26 December 2023**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088**	Authorized officer Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2023/120788

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	114613986	A	10 June 2022	None			
CN	110023246	A	16 July 2019	WO	2018097136	A1	31 May 2018
				JP	6380711	B1	29 August 2018
				JPWO	2018097136	A1	29 November 2018
				US	2019379038	A1	12 December 2019
				US	11024839	B2	01 June 2021
				CN	110023246	B	05 November 2021
CN	114430037	A	03 May 2022	CN	114430037	B	15 July 2022
JP	2016031854	A	07 March 2016	JP	6436335	B2	12 December 2018

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2023/120788

A. 主题的分类

H01M4/525(2010.01)i；H01M4/505(2010.01)i；H01M10/0525(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

IPC:H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用）)

CNTXT,ENTXTC,CNKI,DWPI,ENTXT：一次颗粒，一次粒子，1次颗粒，1次粒子，二次颗粒，二次粒子，2次颗粒，2次粒子，粒径，直径，大于，小于，包覆，核，壳，primary particle?，secondary particle?，size?，diameter，bigger than，smaller than，larger than，coating，core，shell

C. 相关文件

类 型*	引用文件，必要时，指明相关段落	相关的权利要求
X	CN 114613986 A (北京卫蓝新能源科技有限公司) 2022年6月10日 (2022 - 06 - 10) 说明书第[0004]-[0233]段	1-33
X	CN 110023246 A (住友金属矿山株式会社) 2019年7月16日 (2019 - 07 - 16) 说明书第[0018]-[0395]段	1-33
A	CN 114430037 A (比亚迪股份有限公司) 2022年5月3日 (2022 - 05 - 03) 全文	1-33
A	JP 2016031854 A (SUMITOMO METAL MINING CO) 2016年3月7日 (2016 - 03 - 07) 全文	1-33

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：
"A" 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件
"D" 申请人在国际申请中引证的文件
"E" 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利
"L" 可能对优先权要求构成怀疑的文件，或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件（如具体说明的）
"O" 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件
"P" 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

"T" 在申请日或优先权日之后公布，与申请不相抵触，但为了理解发明之理论或原理的在后文件
"X" 特别相关的文件，单独考虑该文件，认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性
"Y" 特别相关的文件，当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时，要求保护的发明不具有创造性
"&" 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2023年12月13日	2023年12月26日
ISA/CN的名称和邮寄地址 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	受权官员 罗文辉 电话号码 (+86) 62089920

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2023/120788

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	114613986	A	2022年6月10日	无			
CN	110023246	A	2019年7月16日	WO	2018097136	A1	2018年5月31日
				JP	6380711	B1	2018年8月29日
				JPWO	2018097136	A1	2018年11月29日
				US	2019379038	A1	2019年12月12日
				US	11024839	B2	2021年6月1日
				CN	110023246	B	2021年11月5日
CN	114430037	A	2022年5月3日	CN	114430037	B	2022年7月15日
JP	2016031854	A	2016年3月7日	JP	6436335	B2	2018年12月12日