(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国 际 局

(43) 国际公布日
2022 年 3 月 10 日 (10.03.2022)

WIPO | PCT

(10) 国际公布号
WO 2022/047832 A1

(51) 国际专利分类号:
H01M 4/485 (2010.01)

(21) 国际申请号: PCT/CN2020/115435

(22) 国际申请日: 2020 年 9 月 16 日 (16.09.2020)

(25) 申请语言: 中文

(26) 公布语言: 中文

(30) 优先权:
202010925895.5 2020年9月3日 (03.09.2020) CN

(71) 申请人: 深圳澳睿新能源科技有限公司 (SHENZHEN ORI TECHNOLOGY CO., LIMITED) [CN/CN]; 中国广东省深圳市光明区观光路3009号, Guangdong 518107 (CN)。

(72) 发明人: 李岩 (LI, Yan); 中国广东省深圳市光明区观光路3009号, Guangdong 518107 (CN)。 高晗 (GAO, Han); 中国广东省深圳市光明区观光路3009号, Guangdong 518107 (CN)。 葛乐 (GE, Le); 中国广东省深圳市光明区观光路3009号, Guangdong 518107 (CN)。 陈乐 (CHEN, Le); 中国广东省深圳市光明区观光路3009号, Guangdong 518107 (CN)。 高宇心 (GAO, Yuxin); 中国广东省深圳市光明区观光路3009号, Guangdong 518107 (CN)。 刘铱焓 (LIU, Yihan); 中国广东省深圳市光明区观光路3009号, Guangdong 518107 (CN)。 叶余凯 (YE, Yukai); 中国广东省深圳市光明区观光路3009号, Guangdong 518107 (CN)。 杨宁 (YANG, Ning); 中国广东省深圳市光明区观光路3009号, Guangdong 518107 (CN)。

(74) 代理人: 上海市海华永泰律师事务所 (HIWAYS LAW FIRM); 中国上海市东方路69号裕景国际商务广场A座15层, Shanghai 200120 (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,

(54) **Title:** METHOD FOR PREPARING MATERIAL HAVING COMPOSITION GRADIENT CHARACTERISTIC, AND APPLICATION IN BATTERY

(54) 发明名称: 制取具有成分梯度特性的材料的方法及在电池中的应用

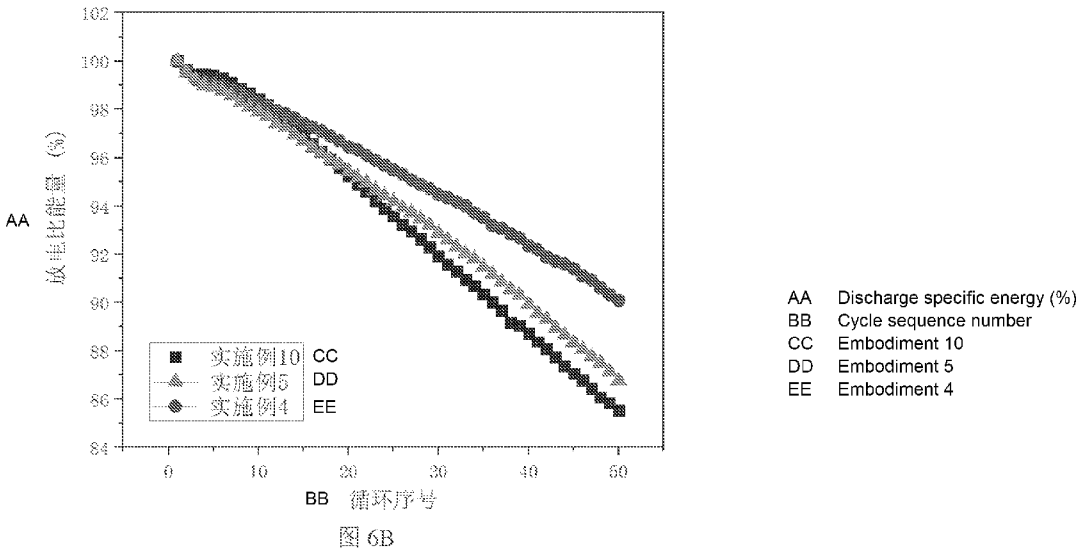


图 6B

(57) **Abstract:** A method for preparing a material having a composition gradient characteristic, comprising: after blending a lithium source with a prepared precursor, increasing the temperature from room temperature to 300 ° C to 600 ° C at a speed of 2 ° C/min to 10 ° C/min and maintaining the temperature; after 5 hours to 18 hours of sintering, performing cooling in a furnace; then increasing the temperature from room temperature to 600 ° C to 1200 ° C at a speed of at 2 ° C/min to 10 ° C/min and maintaining the temperature; and performing sintering for 5 hours to 18 hours. A material prepared using the method has a composition gradient characteristic, and when the material is applied to a positive electrode of a battery, the battery has higher energy density and thermal stability, and the service life is prolonged.

WO 2022/047832 A1

[见续页]

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, IT, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, 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)。

根据细则4.17的声明：

— 关于发明人身份(细则4.17(i))

— 关于申请人有权申请并被授予专利(细则4.17(ii))

— 发明人资格(细则4.17(iv))

本国际公布：

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

(57) 摘要：一种制取具有成分梯度特性的材料的方法，以锂源与制得的前驱体共混后，先从室温以2℃/min～10℃/min升至300℃～600℃并保持，烧结5小时～18小时后，随炉冷却，再从室温以2℃/min～10℃/min升至在600℃～1200℃并保持，烧结5小时～18小时，即得。该方法所制得的材料具有成分梯度特性，将其应用于电池的正极能使电池拥有更高能量密度和热稳定性，且寿命得到延长。

制取具有成分梯度特性的材料的方法及在电池中的应用

技术领域

本发明涉及一种制取无机材料的方法，尤其涉及一种由内而外具有成分梯度的材料的制取方法，以及该种材料作为电极在电池中的应用。

背景技术

伴随着传统能源的大量消耗以及日益突出的环境污染问题，探索开发新能源成为目前发展可持续性经济的当务之急，伴随而来的就是储能技术的大量需求。锂离子电池作为一种新兴的储能技术，由于其能量密度高，循环寿命长，安全性能好等特点，被广泛应用于便携式电子设备，电动汽车和储能设备等。为满足人们对于高能量密度锂离子电池日益增长的需求，其正极材料的研究成为重中之重。已知的正极材料包含$LiCoO_2$、$LiNi_xCo_yMn_{(1-x-y)}O_2$、$LiNi_xCo_yAl_{(1-x-y)}O_2$、$xLi_2MnO_3\cdot(1-x)LiMO_2$(M=Ni, Co和Mn等)、$LiNi_{0.5}Mn_{1.5}O_4$和$LiFePO_4$等等。但是常用的正极材料因其自身化学成分的限制，很难拥有高能量密度的同时兼备优越的循环性能和热稳定性，反之亦然。

伴随着电动车日新月异的发展，能量密度高，循环寿命好且拥有较高安全性能的锂离子电池正极材料越来越成为研究的重点。目前业界通过额外掺杂、包覆或者掺杂与包覆同时使用的手段来进一步提高正极材料的性能。但是无论上述哪种手段，对于正极材料本身都是小幅度的性能改善而且提升效果十分有限。与此同时，掺杂和包覆均涉及额外的生产工艺步骤，这必将增加正极材料的生产成本。

CN109119628A公开了一种掺杂改性高镍三元材料的制备方法。该方法通过将三元材料前驱体与含锂化合物以及含掺杂元素的化合物进行混合，其中掺杂元素包括碱金属元素（Li或者Na）和非金属元素（B、P、Si和S）。将该混合物加温至高温（650℃~1,000℃）使得掺杂元素向材料内部扩散形成掺杂均匀的三元材料。通过掺杂可以有效减低Li^+和Ni^{2+}混排程度，增强高镍三元材料结构稳定性，从而提高高镍三元材料的电化学性能，倍率性能及其循环稳定性能。

CN110649252A公开了一种包覆三元材料的方法。该发明通过湿法化学方法给三元材料表面包覆Li_2ZrO_3，在降低三元材料表面锂残留的同时，Li_2ZrO_3将在三元材料表面形成保护膜从而有效降低电解液与三元正极材料之间的副反应，进而提高三元材料的界面稳定性和循环稳定性。

CN108767221A公开了一种利用机械混合和固相合成的方法在锂离子电池电极材料表面包覆钛铝复合氧化物。该方法首先将正极材料与钛铝氧化物混合后进行球磨，然后烧结从而得到改性的材料，用以提高其在电解液中的稳定性，提高材料结构稳定性和循环寿命。

CN108807931A公开了一种包覆外加掺杂三元材料的方法。该方明通过固相热处理的方法在三元材料表面形成硅酸铝锂包覆层并在三元材料表面进行氟元素掺杂。其中硅酸铝锂包覆层具有良好的锂离子导电性能，而氟元素掺杂增强了三元材料的电子传导性能，此种合成方法有利于提高三元材料的倍率性能以及循环稳定性。

以上技术方案通过引入新增的工艺步骤在一定程度改善了正极材料的性能，但很难实现对正极材料性能的大幅度提高，并且新增的工艺步骤必将增加正极材料的生产成本。只有着手于正极材料本身化学成分的改变才有可能实现其电化学性能，物理性能的大幅度提高。已知的正极材料拥有从内而外单一不变的化学成分，而正极材料在真实使用的状态下，材料核心和表面却经历着不同的物理化学反应。正极材料的表面与电解液直接接触，在循环过程中，材料表面容易出现结构不稳定并导致相变的可能性，从而使得材料循环性能以及热稳定性变差。因此材料表面的化学成分设计应该更偏向于提高材料稳定性。与此相反，正极材料内部因其远离电解液，在循环过程中，材料内部经历的化学与物理反应较温和，因此在材料设计的过程中，材料内部成分设计更应该偏向于提高材料能量密度的设置。显然由内而外单一的化学成分不能实现上述性能的叠加。专利US8,591,774B2公开了一种通过优化共沉淀来制备正极材料前驱体的方法，使得正极材料前驱体由内而外拥有复合的化学成分，同时引入了成分梯度（composition gradients）的概念。在此概念中，通过使材料中个别或全部的金属元素呈现成分的梯度变化趋势，比如：材料从内而外可拥有变化的化学成分。但金属元素在高温烧结情况下，会出现有高浓度向低浓度扩散的现象，因此拥有成分梯度的前驱体在烧结的过程中，很可能因为烧结条件控制不当，从而导致原本设计的成分梯度消失，最终反而形成了从内而外具有均一成分的正极材料。如何保持成分梯度前驱体在烧结过程中最大程度保持原有的组分，是合成制备成分梯度正极材料的技术核心，同时也是专利US8,591,774B2没能提供的重要技术手段。

发明内容

本发明的一个目的在于提供一种用于电池正极材料的制备方法，使制得的用于电池正极的中间材料在烧结后，仍能保持其中金属元素含量呈梯度变化。

本发明的另一个目的在于提供一种用于电池正极材料的制备方法，使制得的用于电池正极的材料具有更高能量密度。

本发明的再一个目的在于提供一种用于电池正极材料的制备方法，延长用于电池正极的材料寿命。

本发明的又一个目的在于提供一种用于电池正极材料的制备方法，提高用于电池正极的材料的热稳定性。

本发明的第五个目的在于提供一种用于电池正极材料的制备方法，仅通过共沉淀和烧结工艺，实现电池正极材料性能得以大幅度提高。

本发明的第六个目的在于提供一种用于电池正极材料的制备方法，降低材料烧结中对纯氧气氛的依赖，减少材料的生产成本。

电池正极材料，尤其是锂电池正极材料，在其制取过程中，通常需要将原材料（如：金属化合物）制成中间材料，再经如：烧结等步骤获得能够适用于锂电池正极的材料。行业内，将这些中间材料也称为“前驱体（precursors）”。

应用本发明前驱体制得用于电池正极的材料，使得电池拥有更高能量密度和热稳定性，且寿命得到延长。为实现上述目标，制成具有成分梯度的前驱体至关重要。

本发明通过建立两种金属盐溶液的进料速度与时间的函数，从而有效地控制正极材料形成任意成分梯度的前驱体。即建立共沉淀金属盐溶液进料速度随共沉淀时间变化而变化的函数，使制得的前驱体由内而外按需形成任意形式的成分梯度。

一种用于电池正极材料的制备方法，以锂源如：但不限于碳酸锂（Li_2CO_3）、硝酸锂（$LiNO_3$）或者氢氧化锂（LiOH）与制得的前驱体共混（比如：摩尔比 1.01~1.1）后，先从室温以 2℃/min~10℃/min 升至 300℃~600℃并保持，烧结 5 小时~18 小时后，随炉冷却，再从室温以 2℃/min~10℃/min 升至在 600℃~1200℃并保持，烧结 5 小时~18 小时，即得，所制得的材料具有成分梯度特征，比如：从内向外呈现富镍至贫镍的梯度，合适作为电池正极使用。

另一种用于电池正极材料的制备方法，先制得具有 $Ni_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}(OH)_2$ 所示名义成分的前驱体，其中 M 是微量元素，如：但不限于 Cr、Mg、Al、Ti、Zr、Zn、Ca、Nb 和 W 等；x、y 和 z 独立选自 0 到 1 任意数，且 x、y 和 z 之和为 0.8~1.0，比如：但不限于 x=0.8，y=0.1，z=0.1 和 x=0.8，y=0，z=0.15 等，此处 x, y, z 指前驱体中所含各个元素的名义成分，即是各个元素在整个前驱体中的含量平均值。但前驱体由内核至外壳的具体成分分布却并不同，是具有成分梯度的前驱体。

前驱体具有由内而外呈放射状的一次颗粒，而且由一次颗粒所组成的二次颗粒呈球形，粒径分布 D50 为 5 微米至 15 微米，呈现出成分梯度特性。从颗粒的由表及里，呈现贫镍至富镍的梯度。

本发明还通过控制烧结过程，从而实现在保持成分梯度的同时，制备合成密实的锂离子电池正极材料。

两种金属盐溶液，即第一金属盐溶液和第二金属盐溶液中所含的金属盐不相同，并用水溶解金属盐形成溶液。常见的，镍、钴和锰等金属离子与 Cl^-、NO_3^-和 SO_4^{2-}等离子形成的金属盐。溶液中，或含有一种金属盐，或几种金属盐按比例混合而成。比如：采用硫酸镍，硫酸钴和硫酸锰按不同的比例配置成第一金属盐溶液和第二金属盐溶液。各种金属盐的混合比例，则可以根据实际需要进行调整，本领域技术人员对于此种比例也是熟知的。

为了能够获得多相的材料，通常将若干金属盐混合，因此以通式 $Ni_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}X$ 作为名义成分，其中 X 为 Cl^-、NO_3^-和 SO_4^{2-}等。比如：$Ni_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}SO_4$、$Ni_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}(NO_3)_2$ 和 $Ni_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}Cl_2$ 等。盐的种类不同即视为不同的金属盐，比如：$Ni_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}SO_4$ 和 $Ni_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}(NO_3)_2$ 属于不同的盐。虽然盐的种类相同，但组成不同，也应当认为是不同的金属盐，比如：$Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}SO_4$ 和 $Ni_{0.8}Mn_{0.15}M_{0.05}SO_4$，这些金属盐单独或组合应用于本发明。

另一种用于电池正极的材料的制备方法，包括如下步骤：

将第一金属盐溶液盛于容器中，再将第二金属盐溶液加入第一金属盐溶液中，同步地，将容器中的盐溶液和氨水加入反应釜中共沉淀，反应过程中保持 pH9~13，制得前驱体。

氨水的浓度如：2mol/L~10mol/L。

反应釜的搅拌速率如：800rpm~1,300rpm。反应釜中反应液的温度为 35℃~75℃，以氮气（N_2）或氩气（Ar）保护气氛。

可采用 NaOH 溶液或 KOH 溶液，浓度如：2mol/L~10mol/L 保持反应过程中的 pH，比如：pH9~13。

制得的前驱体用水清洗后，放入烘箱中加热干燥。加热期间，采用惰性气体保护或者真空中加热，加热温度如：但不限于 60℃~100℃，时间如：但不限于 6 小时~12 小时。

以锂源如：但不限于碳酸锂（Li_2CO_3）、硝酸锂（$LiNO_3$）或者氢氧化锂（LiOH）与制得的前驱体共混（比如：摩尔比 1.01~1.1）后，先从室温以 2℃/min~10℃/min 升至 300℃~600℃并保持，烧结 5 小时~18 小时后，随炉冷却，再从室温以 2℃/min~10℃/min 升至在 600℃~1200℃并保持，烧结 5 小时~18 小时，制得用于电池正极的材料。

烧结时间如：但不限于 5 小时~12 小时或 12 小时~18 小时。

本发明制得电池正极材料用于制造锂离子电池，具体的，用于锂离子电池的正极，以提高能量密度和热稳定性，以及延长电池的使用寿命等。

本发明提供的方法，容器中溶液加入反应釜的各个时刻其中的元素组成可能不同，各个时刻的溶液，即为即时溶液，各金属元素的即时溶液成分可由下式 I 计算得出：

$$dC_{element}(t)=\frac{U_{M2}(t)\cdot C_{element\text{-}M2}\cdot dt+V_{M1}\cdot C_{element\text{-}M1}-\int_0^t U_{M1}(t)\cdot C_{element}(t)dt-U_{M1}(t)\cdot dC_{element}(t)\cdot dt}{V_{M1}-\int_0^t U_{M1}(t)\,dt} \quad \text{I}$$

式中，

element 表示 Ni、Co、Mn、Cr、Mg、Al、Ti、Zr、Zn、Ca、Nb，W 等金属元素之一种；

M1 表示容器中的溶液，如：第一金属盐溶液，或者第一金属盐溶液与第二金属盐溶液形成的混合液，技术人员根据正极材料的性能要求确定具体组成；

M2 表示第二金属盐溶液，技术人员根据正极材料的性能要求确定；

V_{M1} 表示第一金属盐溶液的起始体积；

V_{M2} 表示第二金属盐溶液的起始体积；

$C_{element\text{-}M1}$ 表示第一金属盐溶液中的所含此种金属元素的起始浓度，根据正极材料的性能要求确定，如：0~4mol/L；

$C_{element\text{-}M2}$ 表示第二金属盐溶液中的所含此种金属元素的起始浓度，根据正极材料的性能要求确定，如：0~4mol/L；

$U_{M1}(t)$表示容器中的金属盐溶液向反应釜的进料速率；

$U_{M2}(t)$表示第二金属盐溶液进料速率；

$C_{element}(t)$表示此种金属元素在即时溶液中的浓度。

t 表示反应用时。

共沉淀的反应总时间 T_{total}，将取决于两种溶液的体积 V_{M1} 和 V_{M2} 以及 $U_{M1}(t)$。其中 T_{total} 可由下式 II 计算得出：

$$\int_0^{T_{total}} U_{M1}(t)dt = V_{M1} + V_{M2} \qquad \text{II}$$

本发明技术方案实现的有益效果：本方法可以通过制备含有复合化学成分的锂离子电池正极材料实现其多种优异性能的复合。

本发明所带来的有益效果是：

本发明提供的方法，不仅能够获得具有金属成分梯度的前驱体材料，在经烧结制得的用于电池正极材料仍保持金属成分梯度的特性，使得材料具有更高的能量密度和热稳定性，使用寿命也得到显著增加。

本发明提供的方法，能够利用共沉淀法制备任意成分梯度的前驱体，满足制造更高能量密度和热稳定性，以及更长寿命的电池的需要。

本发明提供的方法，能够降低材料烧结中对纯氧气氛的依赖，减少材料的生产成本。

附图说明

图 1 为共沉淀反应装置示意图；

图 2 为实施例 1、实施例 2 和实施例 3 以共沉淀法制备的用于电池正极的前驱体材料的 XRD 图谱；

图 3 为实施例 1、实施例 2 和实施例 3 以共沉淀法制备的用于电池正极的前驱体材料的 SEM 图以及材料颗粒截面的 EDS 金属元素分布线扫描图；

图 4 为实施例 4、实施例 5 和实施例 10 制备的用于电池正极的材料的 XRD 图谱；

图 5 为实施例 4 和实施例 5 制备的用于电池正极的材料的 SEM 图以及材料颗粒截面的 EDS 金属元素分布点扫描图；

图 6A 为实施例 4 和实施例 5 以及实施例 10 制备的用于电池正极的材料的充放电曲线对比；

图 6B 为实施例 4 和实施例 5 以及实施例 10 制备的用于电池正极的材料的循环性能测试图；

图 7 为实施例 6 以及实施例 10 制备的用于电池正极的材料的 DSC 曲线图；

图 8 为实施例 6 以及实施例 7 制备的用于电池正极的材料的 XRD 图谱；

图 9 为实施例 6 和实施例 7 制备的用于电池正极的材料的 SEM 图以及材料颗粒截面的 EDS 金属元素分布点扫描图；

图 10A 为实施例 6 与实施例 7 制备的用于电池正极的材料的充放电曲线图；

图 10B 为实施例 6 与实施例 7 制备的用于电池正极的材料的循环性能测试图；

图 11 为实施例 8 以及实施例 11 制备的用于电池正极的材料的 XRD 图谱；

图 12A 为实施例 8 以及实施例 11 制备的用于电池正极的材料的充放电曲线图；

图 12B 为实施例 8 以及实施例 11 制备的用于电池正极的材料的循环性能测试图。

具体实施方式

以下结合附图详细描述本发明的技术方案。本发明实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制，尽管参照较佳实施例对本发明进行了详细说明，本领域的普通技术人员应当理解，可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换，而不脱离本发明技术方案的精神和范围，其均应涵盖在本发明的权利要求范围中。

图 1 是用于实施本发明方法的共沉淀反应装置示意图。如图 1 所示，在容器 300 中盛放第一金属盐溶液 M1，第二金属盐溶液 M2 通过连接的管路 100 加入容器 300 中，并于第一金属盐溶液 M1 混合。容器 300 内的溶液经由管路 200、络合剂（2mol/L~10mol/L 氨水）也同步地加入反应釜 400 中共沉淀，反应液的温度为 35℃~75℃，还向反应釜 400 通入氮气（N_2）作为保护气氛。用 pH 对反应釜 400 内的反应液进行探测，并通过加入碱液（如：2mol/L~10mol/L NaOH 溶液或 KOH 溶液）保持反应过程中的 pH 为 9~13。

共沉淀的反应总时间 T_{total}，将取决于两种溶液的体积 V_{M1} 和 V_{M2} 以及 $U_{M1}(t)$。其中 T_{total} 可由下式 II 计算得出：

$$\int_0^{T_{total}} U_{M1}(t)dt = V_{M1} + V_{M2} \qquad \text{II}$$

本实施例中，反应釜 400 的容积为 5L，因此对应的 V_{M1} 和 V_{M2} 以及 $U_{M1}(t)$ 分别为 0L~1.5L、0L~1.5L 以及 0.01L/h-0.2L/h，反应总时间 T_{total} 为 5 小时~300 小时；

本发明以下实施例所用的各项试验方法具体说明如下：

1）X 射线衍射（XRD）结构表征

X 射线衍射的测试设备为布鲁克 D2-XE-T，该仪器使用的靶材为铜靶，其 X 射线的波长为 1.5406Å。首先称取 1g~2g 样品，把样品尽量平铺在样品台中央位置，其次使用载玻片抹平，保证样品与样品槽平齐，并且保证无样品在凹槽外。最后将准备好的样品台放入布鲁克 D2-XE-T 中进行测试，X 射线 2θ 的扫描范围设定为 10°~80°，扫描步长为 0.01°，并且每一步长的 X 射线曝光时间为 0.1s。

2）扫描电子显微镜（SEM）形貌表征

首先将少量粉末样品粘结至样品台的导电胶带上，保证样品分散均匀无团聚。然后将样品放入日本电子 Joel JCM-7000 NeoScope 台式扫描电子显微镜中进行观测。颗粒截面的元素分析采用 Joel JED-2300 型能谱仪（EDS）进行数据采取。

3）电化学性能测试

将制成的锂离子电池正极材料与导电剂（如：炭黑）、粘结剂（如：聚偏氟乙烯）和溶剂（如：N-甲基吡咯烷酮）混合后制备成电极浆料，而后涂布于铝基集流体，干燥后制备成

为电极，并将电极组装成为纽扣电池。之后将纽扣电池首先使用 0.1C 的电流在 2.75-4.4V 之间循环 4 圈化成，之后在相同电压区间内使用 0.5C 的电流进行循环测试。

4）热稳定性测试

将制备好的纽扣电池首先使用 0.1C 的电流在 2.75-4.4V 之间循环 2 圈化成后充电至 4.4V 并恒压后取下拆解。将回收的正极极片与定量的锂离子电池电解液同时加入密封坩埚中并进行差示扫描量热法（DSC）测试。加温速率为 5℃/min。

实施例1：

配备第一金属硫酸盐溶液 0.72L：将硫酸镍，硫酸钴和硫酸锰按摩尔比例（90：10：0）配置成为 2mol/L 的硫酸盐溶液，并盛于容器中。配置第二金属硫酸盐溶液 0.18L：将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按摩尔比例（40：10：50）配置成为 2mol/L 的硫酸盐溶液。

反应釜中加入 1.0L~1.5L 去离子水与氨水的混合液，并向反应釜中通入氮气，调整反应釜内转速为 800rpm~1,300rpm，设定温度计测定的反应液温度范围为 40℃~70℃

以下式III所示的 $U_{M2}(t)$的速率将第二金属硫酸盐溶液泵入容器，与容器中的第一金属硫酸盐溶液混合，比如：250rpm 转速搅拌。

$$U_{M2}(t)=\begin{cases}0\ \text{L/h}\ (0<t<24\text{h})\\0.03\ \text{L/h}\ (24\text{h}<t<30\text{h})\end{cases}\qquad \text{III}$$

同步的，以 $U_{M1}(t)$=0.03L/h 的速率将容器中的溶液泵入反应釜中，以 $U_C(t)$=0.01~0.04L/h 的速度将 5mol/L 氨水泵入反应釜中，并以 4mol/L 的 NaOH 溶液保持溶液 pH 值为 9~13。

反应结束后，可以得到粒径分布 D50 从为 5 微米至 15 微米的球形颗粒。制备所得前驱体的名义成分为 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$，并且前驱体由内而外的成分梯度由图 3 所示。在图 3 中，通过观察实施例 1 横截面的元素分析可知，该材料为明显的核壳结构，实施例 1 的内心成分为富镍贫锰，而实施例 1 的外壳成分为富锰贫镍，并且从内心到外壳钴元素的成分含量保持一致。

用去离子水清洗前驱体后，放入烘箱中抽真空加热干燥，烘箱温度设定在60℃~100℃之间，烘干8小时~12小时即可完成干燥步骤。

实施例 2：

配备第一金属硫酸盐溶液 0.80L：将硫酸镍，硫酸钴和硫酸锰按摩尔比例（100：0：0）配置成为 2mol/L 的硫酸盐溶液，并盛于容器中。配置第二金属硫酸盐溶液 0.343L：将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按摩尔比例（1：1：1）配置成为 2mol/L 的硫酸盐溶液。

反应釜中加入 1.0L~1.5L 去离子水与氨水的混合液，并向反应釜中通入氮气，调整反应釜内转速为 800rpm~1,300rpm，设定温度计测定的反应液温度范围为 40℃~70℃

以下式IV-1 所示的 $U_{M2}(t)$的速率将第二金属硫酸盐溶液泵入容器，与容器中的第一金属硫酸盐溶液混合，比如：250rpm 转速搅拌。

$$U_{M2}(t)=\begin{cases}0.006\ L/h\ (0<t<6h)\\0.015\ L/h\ (6h<t<24h)\\0.006\ L/h\ (24h<t<30h)\end{cases}\qquad \text{IV-1}$$

同步的，以下Ⅳ-2 所示的 $U_{M1}(t)$的速率将容器中的溶液泵入反应釜中，以 $U_C(t)$=0.01~0.04L/h 的速度将 5mol/L 氨水泵入反应釜中，并以 4mol/L 的 NaOH 溶液保持溶液 pH 值为 9~13。

$$U_{M1}(t)=\begin{cases}0.08\ L/h\ (0<t<6h)\\0.03\ L/h\ (6h<t<24h)\\0.02\ L/h\ (24h<t<30h)\end{cases}\qquad \text{IV-2}$$

反应结束后，可以得到粒径分布 D50 从为 5 微米至 15 微米的球形颗粒。制备所得前驱体的名义成分为 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$，并且前驱体由内而外的成分梯度由图 3 所示。在图 3 中，通过观察实施例 2 横截面的元素分析可知，从核心到外壳，镍元素的成分含量由高变低，钴与锰元素的成分含量由低变高。

用去离子水清洗前驱体后，放入氮气保护的烘箱中加热干燥，烘箱温度设定在60℃~100℃之间，烘干8小时~12小时即可完成干燥步骤。

实施例3：

配备第一金属硫酸盐溶液 0.6L：将硫酸镍，硫酸钴和硫酸锰按摩尔比例（100：0：0）配置成为 2mol/L 的硫酸盐溶液，并盛于容器中。配置第二金属硫酸盐溶液 0.6L：将硫酸镍、硫酸钴和硫酸锰按摩尔比例（60：20：20）配置成为 2mol/L 的硫酸盐溶液。

反应釜中加入 1.0L~1.5L 去离子水与氨水的混合液，并向反应釜中通入氮气，调整反应釜内转速为 800rpm~1,300rpm，设定温度计测定的反应液温度范围为 40℃~70℃

以 $U_{M2}(t)$=0.01~0.03L/h 的速率将第二金属硫酸盐溶液泵入容器，与容器中的第一金属硫酸盐溶液混合，比如：200rpm~3,000rpm 转速搅拌。

同步的，以 $U_{M1}(t)$=0.04~0.06L/h 的速率将容器中的溶液泵入反应釜中，以 $U_C(t)$=0.01~0.04L/h 的速度将 5mol/L 氨水泵入反应釜中，并以 4mol/L 的 NaOH 溶液保持溶液 pH 值为 9~13。

反应结束后，可以得到粒径分布 D50 约为 5 至 15 微米的球形颗粒。制备所得前驱体的名义成分为 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$，并且前驱体由内而外的成分梯度由图 3 所示。在图 3 中，通过观察实施例 3 横截面的元素分析可知，从核心到外壳，镍元素的成分含量由高变低，钴与锰元素的成分含量由低变高。

用去离子水清洗前驱体后，放入氮气保护的烘箱中加热干燥，烘箱温度设定在 60℃~100℃之间，烘干 8 小时~12 小时即可完成干燥步骤。

实施例 4：

将锂源 Li_2CO_3 或者 LiOH 与实施例 1 制取的前驱体以摩尔比例 1.01~1.1 进行混合。将此混合物放入氧气保护的炉子中进行烧结 12 小时~18 小时，其中炉内温度设定为 700℃~1,000℃。

将上述烧结样品进行 SEM 和 XRD 表征，同时对烧结制备的正极材料进行电化学性能测试。

实施例 5：

将锂源 Li_2CO_3 或者 LiOH 与实施例 2 制取的前驱体以摩尔比例 1.01~1.1 进行混合。将此混合物放入氧气保护的炉子中进行烧结 12 小时~18 小时，其中炉内温度设定为 700℃~1,000℃。

将上述烧结样品进行 SEM 和 XRD 表征，同时对烧结制备的正极材料进行电化学性能测试。

实施例 6：

将锂源 Li_2CO_3 或者 LiOH 与实施例 3 制取的前驱体以摩尔比例 1.01~1.1 进行混合。将此混合物放入氧气保护的炉子中进行烧结 12 小时~18 小时，其中炉内温度设定为 700℃~1,000℃。

将上述烧结样品进行 SEM 和 XRD 表征，同时对烧结制备的正极材料进行电化学性能测试。

实施例 7：

将锂源 Li_2CO_3 或者 LiOH 与实施例 3 制取的前驱体以摩尔比例 1.01~1.1 进行混合。

将混合物放入氧气保护的炉子中，从室温以 2℃/min~10℃/min 升至 300℃~600℃并保持，烧结 12 小时~18 小时后，随炉冷后，将冷却的样品放入摇头机混合 1 小时~5 小时。接着，放入氧气保护的炉子中，从室温以 2℃/min~10℃/min 升至 700℃~1,000℃并保持，烧结 12 小时~18 小时，随炉冷获得烧结正极材料样品。

将上述烧结样品进行 SEM 和 XRD 表征，同时对烧结制备的正极材料进行电化学性能测试。

实施例 8：

将锂源 Li_2CO_3 或者 LiOH 与实施例 1 制取的前驱体以摩尔比例 1.01~1.1 进行混合。

将混合物放入空气保护的炉子中，从室温以 2℃/min~10℃/min 升至 300℃~600℃并保持，烧结 12 小时~18 小时后，随炉冷后，将冷却的样品放入摇头机混合 1 小时~5 小时。接着，放入空气保护的炉子中，从室温以 2℃/min~10℃/min 升至 700℃~1,000℃并保持，烧结 12 小时~18 小时，随炉冷获得烧结正极材料样品。

将上述烧结样品进行 SEM 和 XRD 表征，同时对烧结制备的正极材料进行电化学性能测试。

实施例 9：

（1）首先配置2mol/L的M1金属盐溶液1L，然后配置2mol/L的M2金属盐溶液1L，M1和M2溶液的具体成分详见表1。

（2）然后准备2mol/L~4mol/L的NaOH溶液和2mol/L~5mol/L的氨水溶液。

（3）在5L的反应釜中加入1L~1.5L去离子水与氨水的混合液，并向反应釜中通入氮气使得反应釜中维持一个无氧环境，调整反应釜内转速为900rpm~1,300rpm,设定反应釜内溶液温度为40℃~70℃，并保持溶液pH值为9~13。

（4）以$U_{M2}(t)$的速率将M2溶液泵入M1溶液中，并且在M1溶液中加入转子设定转速为200rpm~600rpm来保持M1溶液成分始终均匀。与此同时按照$U_{M1}(t)$的速率将M1溶液泵入反应釜中，具体$U_{M1}(t)$和$U_{M2}(t)$的速率设置详见表1。

（5）同时以$U_C(t)$的速度将氨水泵入反应釜中,并且泵入相应的NaOH以保证反应釜中pH值为9~13，具体$U_C(t)$的速率设置详见表1。

（6）反应结束后，可以得到粒径分布 D50 约为 5 微米至 15 微米的球形颗粒。

（7）将上述方法制备得到的前驱体用去离子水进行清洗，回收前驱体。

（8）将清洗后的前驱体放入氮气保护的烘箱中加热干燥处理，烘箱温度设定在 60℃~100℃之间，烘干 8 小时~12 小时即可完成干燥步骤。

（9）将锂源 Li_2CO_3 或者 LiOH 与前驱体按摩尔比 1.01~1.1 进行混合。将此混合物放入氧气保护的炉子中，从室温以 2~10℃/min 升至 300℃~600℃并保持，烧结 12 小时~18 小时后，随炉冷后，将冷却的样品放入摇头机混合 1 小时~5 小时。接着，放入氧气保护的炉子中，从室温以 2℃/min~10℃/min 升至 700℃~1,000℃并保持，烧结 12 小时~18 小时，随炉冷获得烧结正极材料样品。

表 1

样品标号	前驱体制备条件					Li/TM 摩尔比例	正极材料烧结条件
	M1 溶液成分	M2 溶液成分	各溶液流速设计				
			M1 溶液流速，L/h	M2 溶液流速，L/h	氨水溶液流速，L/h		
1	$Ni_{0.80}Co_{0.20}SO_4$	$Ni_{0.40}Co_{0.2}Mn_{0.40}SO_4$	0.03	0.015	0.03	1.05	1)600℃ 10h 2)800℃ 12h
2	$Ni_{0.95}Co_{0.05}Cl_2$	$Ni_{0.75}Co_{0.15}Al_{0.10}Cl_2$	0.03	0.015	0.03	1.05	1)500℃ 10h 2)850℃ 12h
3	$Ni_{0.95}Co_{0.05}SO_4$	$Ni_{0.75}Co_{0.15}Ti_{0.10}SO_4$	0.03	0.015	0.03	1.05	1)500℃ 10h 2)750℃ 15h

4	$Ni_{0.90}Co_{0.10}SO_4$	$Ni_{0.70}Co_{0.20}Mg_{0.1}SO_4$	0.03	0.015	0.03	1.05	1)500℃ 10h 2)800℃ 15h
5	$Ni_{0.90}Co_{0.10}(NO_3)_2$	$Ni_{0.75}Co_{0.15}Fe_{0.10}(NO_3)_2$	0.03	0.015	0.03	1.05	1)500℃ 10h 2)800℃ 15h
6	$Ni_{0.90}Mn_{0.10}(NO_3)_2$	$Ni_{0.75}Mn_{0.15}Fe_{0.10}(NO_3)_2$	0.03	0.015	0.03	1.05	1)500℃ 10h 2)800℃ 15h
7	$Ni_{0.90}Mn_{0.10}SO_4$	$Ni_{0.7}Mn_{0.20}Mg_{0.10}SO_4$	0.03	0.015	0.03	1.05	1)500℃ 10h 2)800℃ 15h

注：“1）”表示第一次烧结的温度和时间；“2）”表示第二次烧结的温度和时间。

实施例 10：

（1）首先配置 2L 金属盐溶液，将硫酸镍，硫酸钴和硫酸锰按摩尔比例（80：10：10）配置成为 2mol/L 的硫酸盐溶液，配置 2mol/L~4mol/L 的 NaOH 溶液和 2mol/L~5mol/L 的氨水溶液。

（2）在 5L 的反应釜中加入 1L~1.5L 去离子水与氨水的混合液，并向反应釜中通入氮气使得反应釜中维持一个无氧环境，调整反应釜内转速为 900-1300rpm,设定反应釜内溶液温度为 40℃~70℃。

（3）以 0.04L/h~0.06L/h 的速率将金属盐溶液泵入反应釜中，以 0.01-0.04L/h 的速率将氨水溶液泵入反应釜中，NaOH 溶液以保证反应釜中 pH 值维持为 9~13，维持共沉淀反应直到金属盐溶液用光。反应结束后，可以得到粒径分布 D50 约为 5 微米至 15 微米的球形颗粒，前驱体为由内而外成分均一的 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$。

（4）将上述方法制备得到的前驱体用去离子水进行清洗，回收前驱体。

（5）将清洗后的前驱体放入氮气保护的烘箱中加热干燥处理，烘箱温度设定在 60℃~100℃之间，烘干 8 小时~12 小时即可完成干燥步骤。

（6）将锂源 Li_2CO_3 或者 LiOH 跟前驱体按照摩尔比 1.01~1.1 进行混合。将此混合物放入氧气保护的炉子中进行烧结 12 小时~18 小时，其中炉内温度设定为 700℃~1,000℃。经过烧结，即可制备用内而外成分均一的 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 的三元正极材料。

（7）对该正极材料进行电化学循环寿命测试。

实施例 11：

重复实施例 10 中的步骤（1）至步骤（5）。

（6）将锂源 Li_2CO_3 或者 LiOH 跟前驱体按摩尔比 1.01~1.1 进行混合。将此混合物放入空气气氛的炉子中进行烧结 12~18 小时，其中炉内温度设定为 700℃~1,000℃。经过烧结，即可制备用内而外成分均一的 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 的三元正极材料。

（7）对该正极材料进行电化学循环寿命测试。

从以上实施例可见，对于实施例 1、实施例 2 和实施例 3 采用共沉淀反应制备得到的三个前驱体样品进行 XRD 表征，可以得知三个前驱体为纯 $M(OH)_2$（M 为金属元素），并无任

何杂相（详见图 2）。制备得到的前驱体粒径约为 10μm，经 EDS 对于前驱体横截面金属元素分析得知，三种前驱体颗粒由内而外都拥有不同的成分梯度（详见图 3）。

实施例 4 和实施例 5 分别以实施例 1 和实施例 2 制取的各个前驱体与锂源混合并且经过高温烧结后制备得到拥有不同的成分梯度的电池正极的材料，名义成分为 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$。还制备了从内而外拥有统一成分的实施例 10 作为对比，其成分为 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$。通过 XRD 表征可以得知，实施例 4、实施例 5 以及实施例 10 都均被表征为纯 R-3m 层状结构，并无任何杂相（详见图 4），由此可知即便拥有成分梯度的各种用于电池正极的材料也同样拥有纯 R-3m 层状结构。

对实施例 4 和实施例 5 制备得到的两种用于电池正极的材料进行横截面的元素分析表明，两种材料均保持了对应前驱体的成分梯度，具体表现为颗粒内部为富镍相，颗粒外层为富锰相（详见图 5）。同时实施例 4 和 5 的一次颗粒都显示为从中心向外层辐射生长，该形貌特征为成分梯度材料的特征形貌。

实施例 4、实施例 5 和实施例 10 制备得到的用于电池正极的材料进行充放电曲线对比以及循环性能对比实验，实施例 4 和实施例 5 相比于实施例 10 拥有相似的单位放电容量（详见图 6A）。在拥有相同名义成分 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$ 前提下，具有成分梯度特征的三种用于电池正极的材料的循环寿命优于实施例 10（详见图 6B）。从图 6B 可知，实施例 4 的循环寿命最好，在经历 50 圈循环后，其放电能量保持率可以达到 90%。相比之下，实施例 10 的放电容量保持率在经历 50 圈循环后为 85.5%。由此可见拥有成分梯度的正极材料相比于成份均一的正极材料，循环寿命可以大幅提高。

将成分梯度赋予电池正极的材料，更有利于提高正极材料的热稳定性。为此将实施例 6（使用实施例 3 制得的前驱体与锂源混合进行一步法烧结，具有成分梯度的 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$）与实施例 10（具有由内而外拥有统一成分的 $LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O_2$）进行热稳定性研究。如图 7 所示，相比于实施例 10，实施例 6 拥有较高的热分解温度，并且在整个放热过程中放出的热量较小，因此实施例 6 拥有较好的热稳定性。在保持同一名义成分的条件下，通过改变材料由内而外的成分梯度变化，可以大幅提高正极材料的安全性能。

如何保持在前驱体合成过程中设计的成分梯度，对于优化正极材料的循环以及安全性能都将起到至关重要的作用。从前驱体制备到获得最终的能够用于电池的正极材料必须经过高温烧结，但是高温烧结会导致金属元素扩散，因此前驱体的溶度梯度会因为烧结工艺不当而消失。因此如何优化烧结工艺对于制取具有成分梯度的三元材料至关重要。实施例 7 也使用实施例 3 制得的前驱体与锂源混合进行两步法烧结。如图 8 所示，实施例 6 制得的材料与实施例 7 制得的材料都显示为纯 R-3m 层状结构，并无任何杂相。但是两者内部的相貌和元素分布却有很大不同，如图 9 所示，实施例 6 制得的材料在中心显示有部分空心现象，并且镍元素的含量从中心向外层变化，具体为 80.33%±1.24%到 74.2%±1.31%，呈现的梯度变化不显著。实施例 7 则没有空心现象，并且镍元素的含量从中心外层变化，具体为 80.19%±1.22%到 69.53%±1.22%，呈现出显著的梯度变化。因此，采用两步法烧结制得的用于电池正极的材料（即实施例 7）是更加致密的材料，并且很好的保持了前驱体中成分梯度的特性。实施例 6 与实施例 7 的电化学性能如图 10A 和图 10B 所示，两者都拥有相似的单位放电容量，但实施例 7 制得材料显示了更为良好的循环寿命。因此，两步法烧结制备的材料更好的保留了

成分梯度的特性，作为电池正极，能够获得更佳的循环寿命。若在材料制取时，保留前驱体的成分梯度特性，则烧结工艺的重点就是引入低温与高温的烧结手段，这样就更容易制备出成分梯度大、致密和循环寿命长的材料，而被应用于电池的正极，尤其是锂离子电池的正极。

富镍正极材料的烧结通常需要在纯氧的气氛下进行，用以保证镍元素在烧结过程中不会被还原成为 Ni^{2+}离子，从而进入锂离子层造成锂镍混排，从而降低材料的放电容量。纯氧烧结手段的应用还极大地提高了高镍材料的生产成本。拥有相同名义成分的高镍溶度梯度材料，因为设计的特殊性，可以形成富镍的核心以及贫镍的外壳，极大地降低了烧结过程中对于纯氧烧结气氛的依赖。实施例 8 使用实施例 1 制得的名义成分为 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$ 的前驱体，在空气氛围下采用两步法烧结。实施例 11 使用从内而外成分均一的 $Ni_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}(OH)_2$ 前驱体，在空气氛围下进行一步法烧结。如图 11 所示，实施例 8 和实施例 11 制得的两种材料都显示为纯 R-3m 层状结构，并无任何杂相。如图 12A 和图 12B 所示，实施例 8 与实施例 11 拥有相似的单位放电容量，但具有成分梯度特征的实施例 8 的循环寿命比实施例 11 更长。因此，具有成分梯度特征的材料相对于均一成分的材料，可以降低在烧结过程中对于纯氧气氛的依赖，极大地降低材料的生产成本。

权 利 要 求 书

1．一种用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于包括如下步骤：

以锂源与制得的前驱体共混后，先从室温以2℃/min~10℃/min升至300℃~600℃并保持，烧结5小时~18小时后，随炉冷却，再从室温以2℃/min~10℃/min升至在600℃~1200℃并保持，烧结5小时~18小时，即得；

所述的锂源选自于碳酸锂、硝酸锂和氢氧化锂之一种或几种；

所述的前驱体具有成分梯度特征。

2．根据权利要求1所述的用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于所述的锂源与所述的前驱体以摩尔比1.01~1.1共混。

3．根据权利要求1所述的用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于所述的材料具有成分梯度特征。

4．根据权利要求3所述的用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于所述的材料从内向外呈现富镍至贫镍的梯度。

5．根据权利要求1所述的用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于所述的先制得具有$Ni_xCo_yMn_zM_{1-x-y-z}(OH)_2$所示名义成分的前驱体，其中M是微量元素；x、y和z独立选自0到1任意数，且x、y和z之和为0.8~1.0。

6．根据权利要求5所述的用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于所述的微量元Cr、Mg、Al、Ti、Zr、Zn、Ca、Nb和W之一种或几种。

7．根据权利要求5所述的用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于所述的前驱体具有由内而外呈放射状的一次颗粒。

8．根据权利要求7所述的用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于所述一次颗粒由表及里呈现贫镍至富镍的梯度。

9．根据权利要求5所述的用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于所述前驱体的粒径分布D50为5微米至15微米。

10．根据权利要求5所述的用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于制取所述的前驱体方法包括：

将第一金属盐溶液盛于容器中，再将第二金属盐溶液加入所述的第一金属盐溶液中，同步地，将所述的容器中的溶液和氨水加入反应釜中共沉淀，反应过程中保持pH9~13，制得；

所述的共沉淀的反应总时间T_{total}可由下式II计算得出：

$$\int_0^{T_{total}} U_{M1}(t)dt = V_{M1} + V_{M2} \qquad \text{II}$$

式中，

V_{M1}表示第一金属盐溶液的起始体积；

V_{M2}表示第二金属盐溶液的起始体积；

$U_{M1}(t)$表示容器中的金属盐溶液向反应釜的进料速率；

t 表示反应用时。

11. 根据权利要求 10 所述的用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于所述的容器中溶液加入所述反应釜时各元素的即时溶液成分可由下式 I 计算得出：

$$dC_{element}(t)=\frac{U_{M2}(t)\cdot C_{element\text{-}M2}\cdot dt+V_{M1}\cdot C_{element\text{-}M1}-\int_0^t U_{M1}(t)\cdot C_{element}(t)dt-U_{M1}(t)\cdot dC_{element}(t)\cdot dt}{V_{M1}-\int_0^t U_{M1}(t)\,dt} \quad \text{I}$$

式中，

element 表示 Ni、Co、Mn、Cr、Mg、Al、Ti、Zr、Zn、Ca、Nb 和 W 之一种金属元素；

$C_{element\text{-}M1}$ 表示第一金属盐溶液中所含此种金属元素的起始浓度；

$C_{element\text{-}M2}$ 表示第二金属盐溶液中所含此种金属元素的起始浓度；

$U_{M2}(t)$表示第二金属盐溶液进料速率；

$C_{element}(t)$表示此种金属元素在即时溶液中的浓度。

12. 根据权利要求 10 所述的用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于所述反应釜的搅拌速率为 800rpm~1,300rpm。

13. 根据权利要求 10 所述的用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于所述反应釜中反应液的温度为 35℃~75℃。

14. 根据权利要求 10 所述的用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于所述反应釜以氮气或氩气保护气氛。

15. 根据权利要求 1 所述的用于电池正极的材料的制备方法，其特征在于在电池制造中的应用。

16. 一种材料，其特征在于采用权利要求 1 所述的制备方法获得，用于电池的正极。

17. 一种电池，其特征在于包括正极材料，所述的正极材料采用权利要求 1 所述的制备方法获得。

18. 根据权利要求书 17 所述的电池，其特征在于所述的电池为锂离子电池。

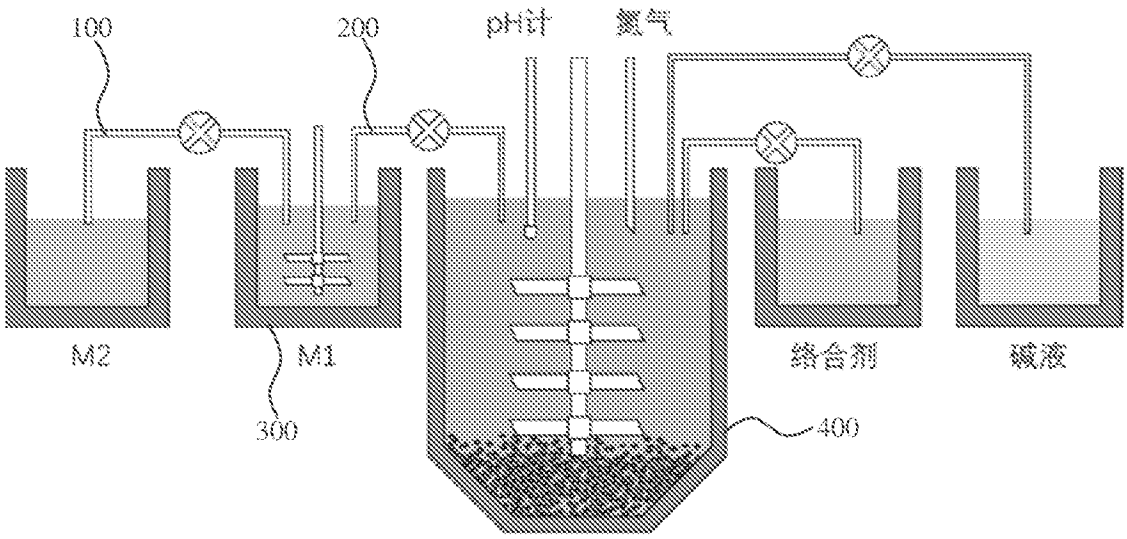

100
200
pH计
氮气
M2
M1
络合剂
碱液
300
400

图 1

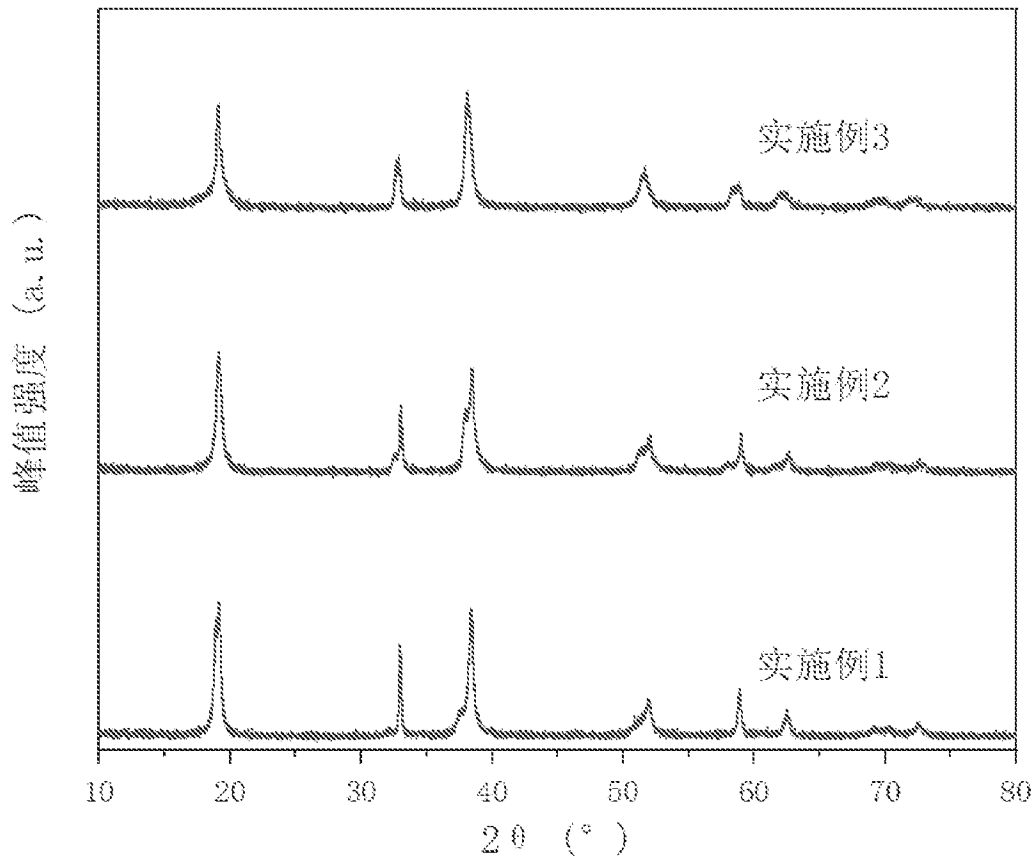

实施例3
实施例2
实施例1
峰值强度（a. u.）
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ（°）

图 2

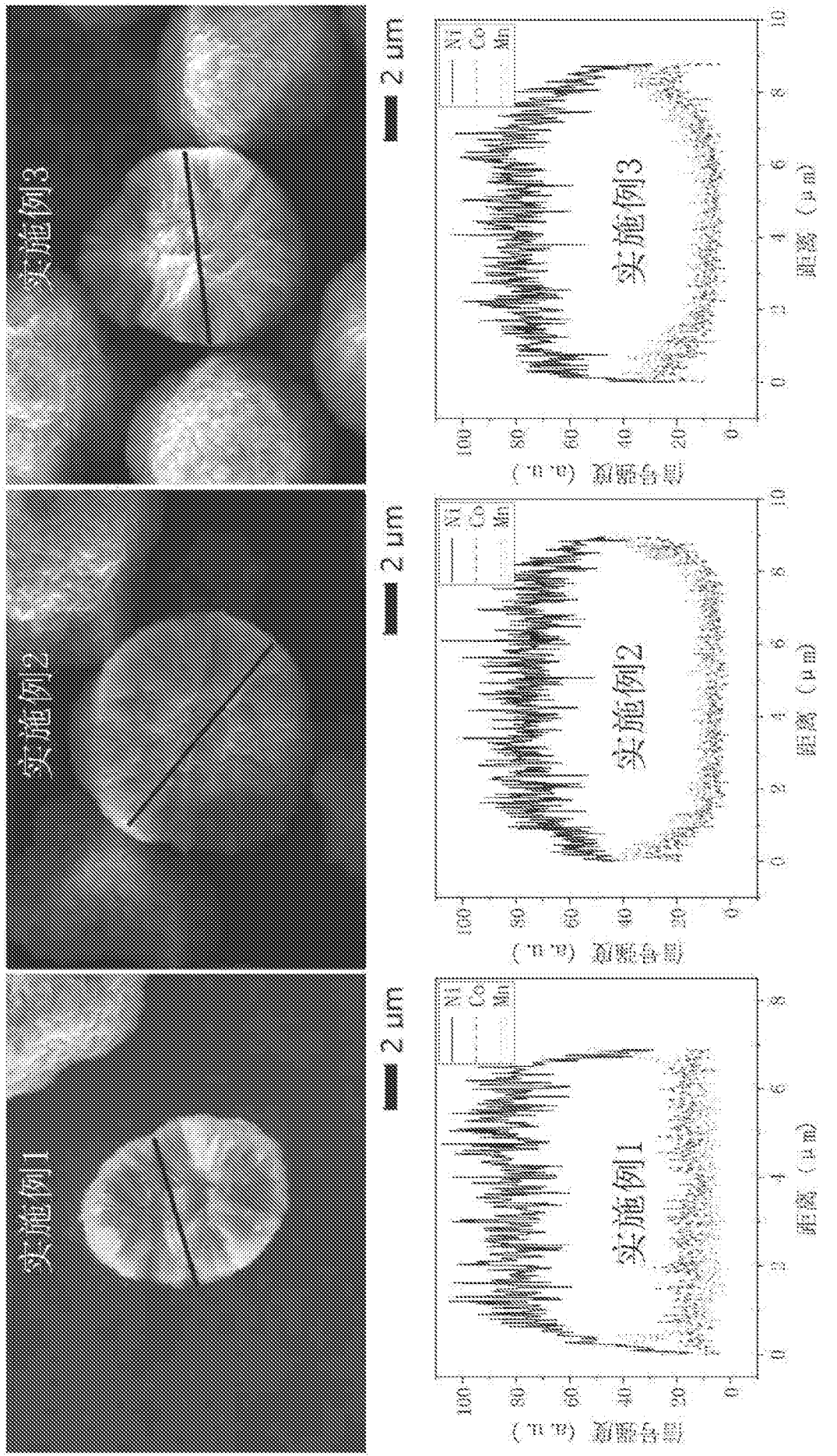


图 3

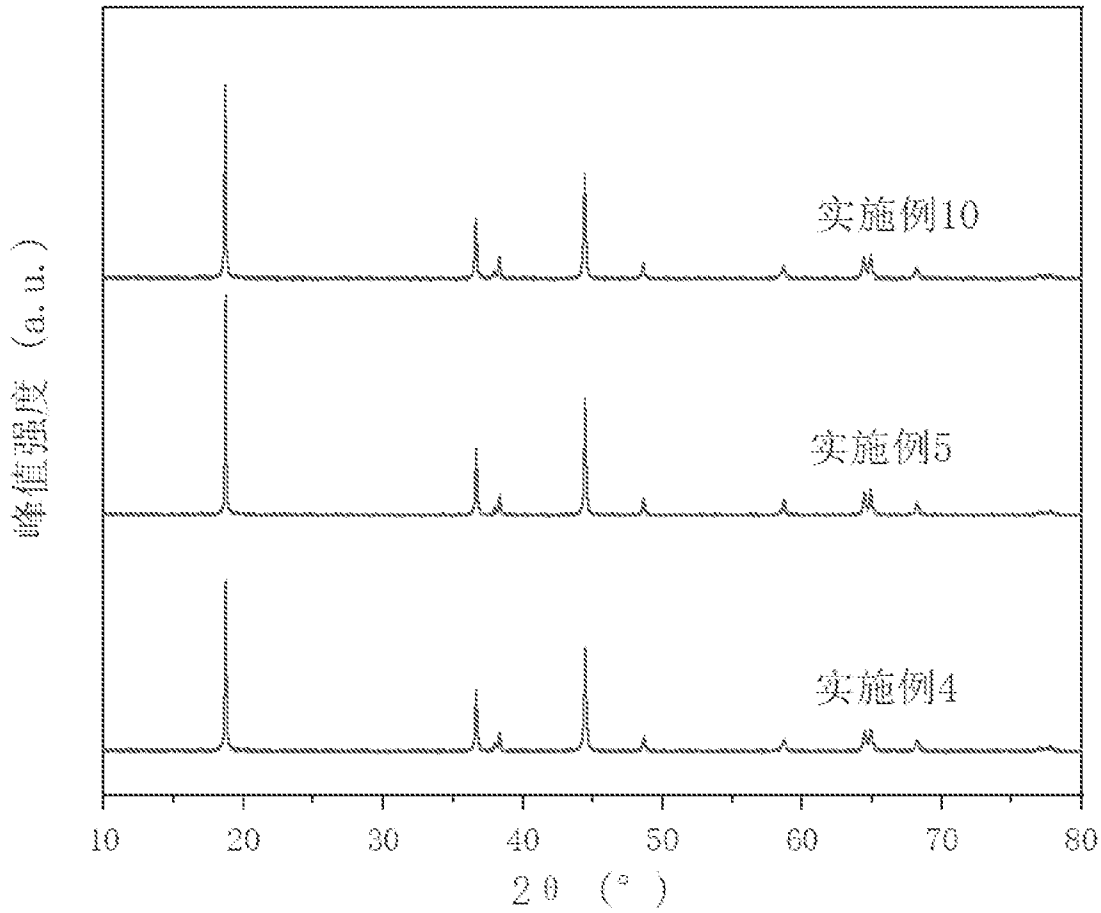


图4

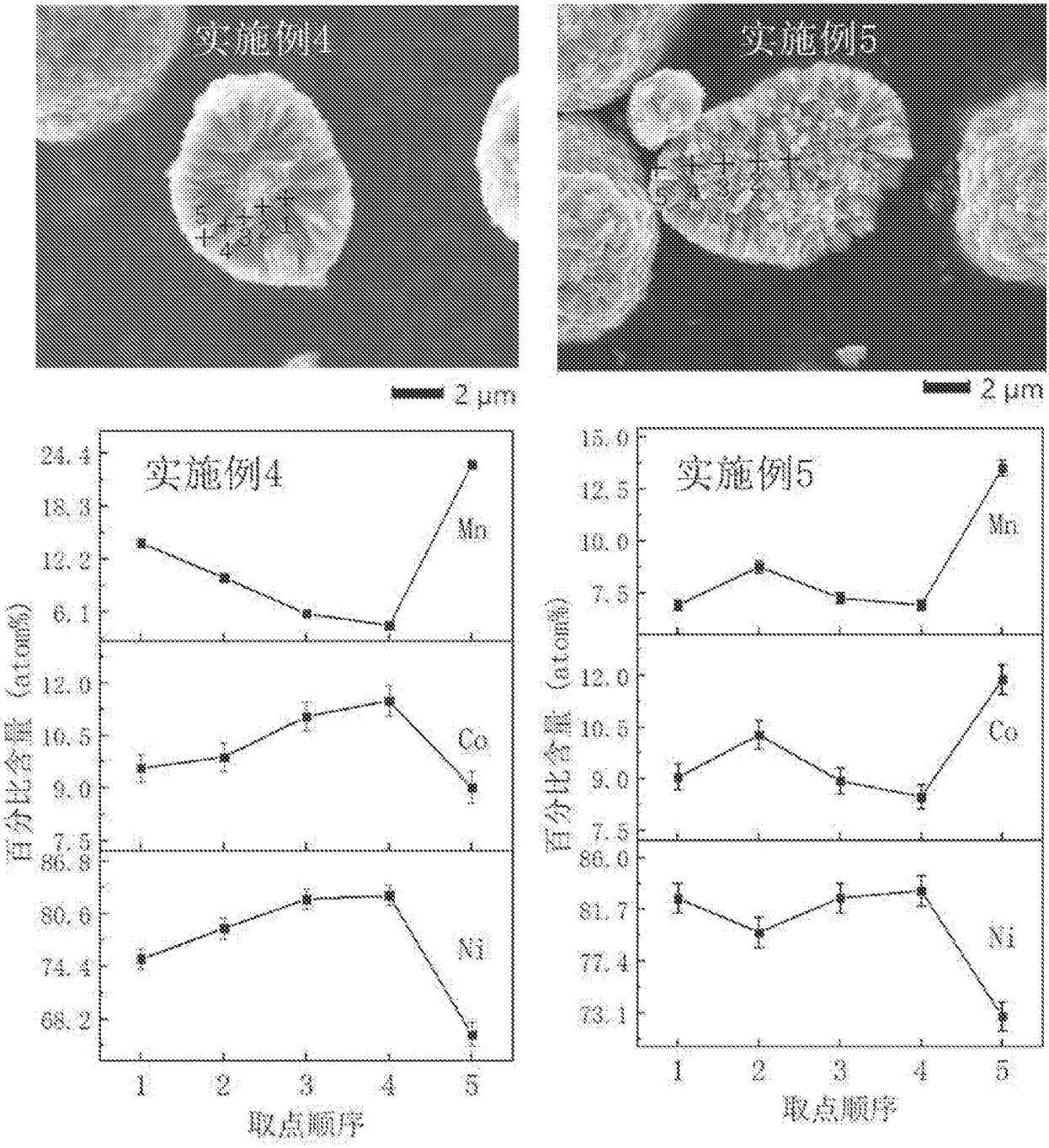

实施例4
2 μm
实施例5
2 μm
实施例4
Mn
Co
Ni
百分比含量 (atom%)
24.4
18.3
12.2
6.1
12.0
10.5
9.0
7.5
86.8
80.6
74.4
68.2
1
2
3
4
5
取点顺序
实施例5
Mn
Co
Ni
百分比含量 (atom%)
15.0
12.5
10.0
7.5
12.0
10.5
9.0
7.5
86.0
81.7
77.4
73.1
1
2
3
4
5
取点顺序

图 5

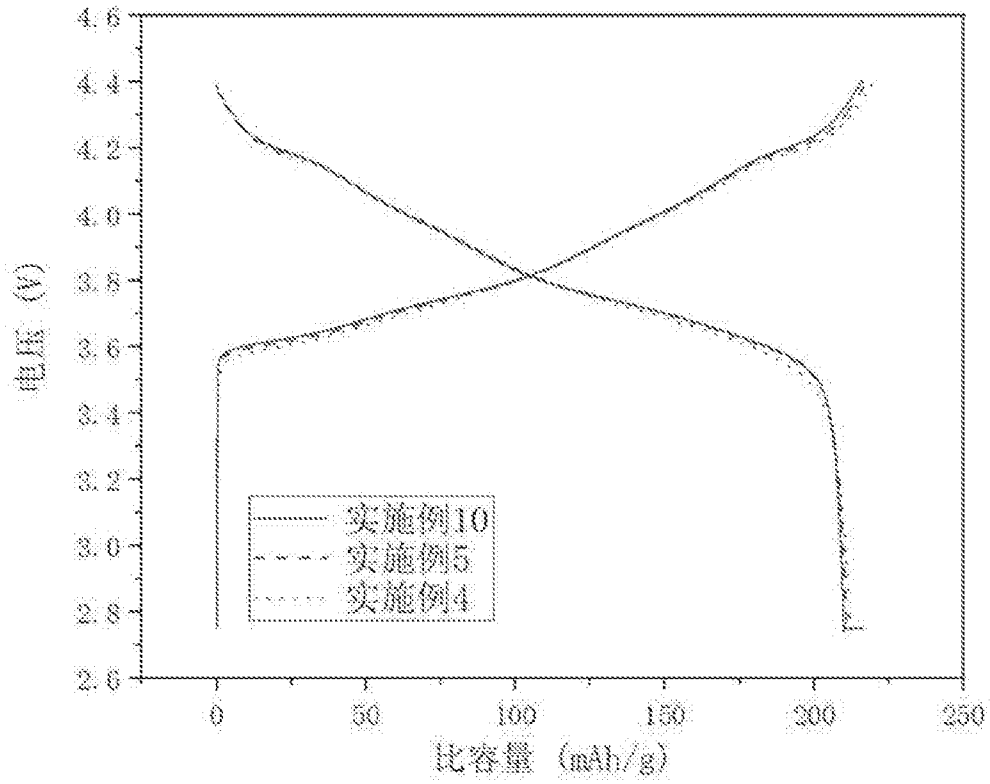


图 6A

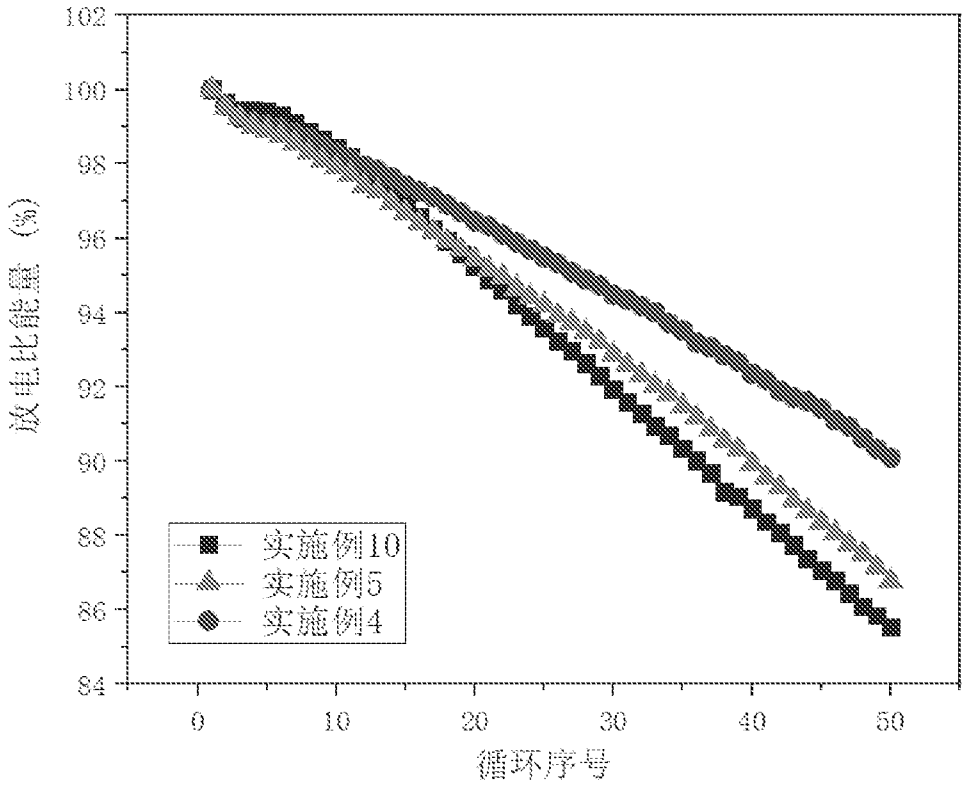


图 6B

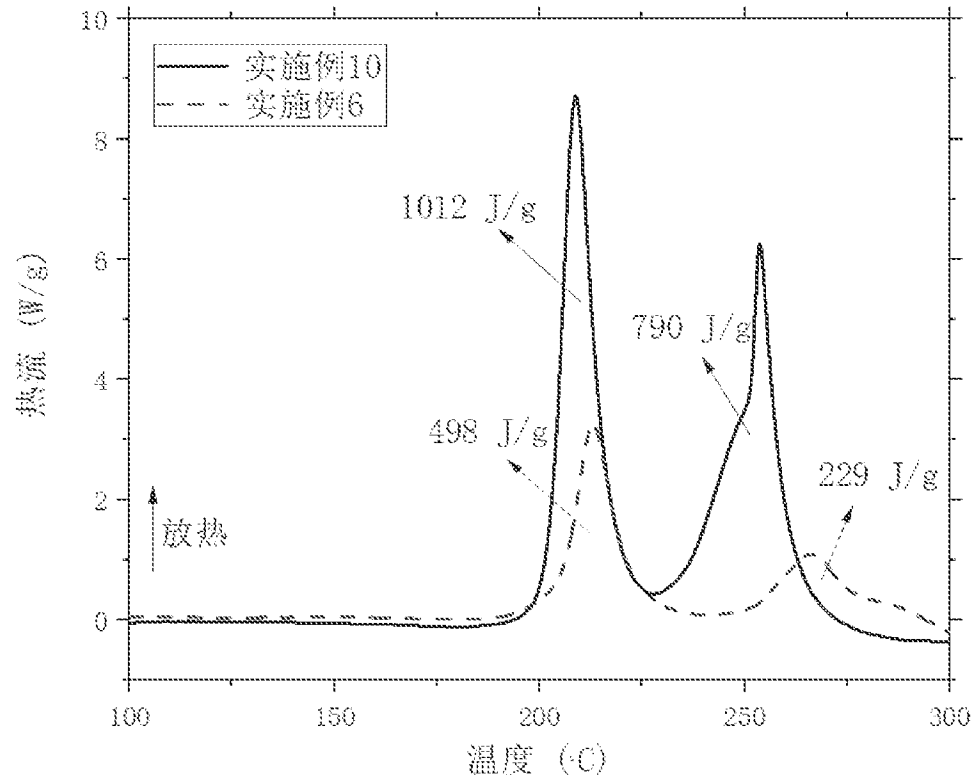

实施例10
实施例6
1012 J/g
790 J/g
498 J/g
229 J/g
放热
热流（W/g）
温度（°C）
10
8
6
4
2
0
100
150
200
250
300

图 7

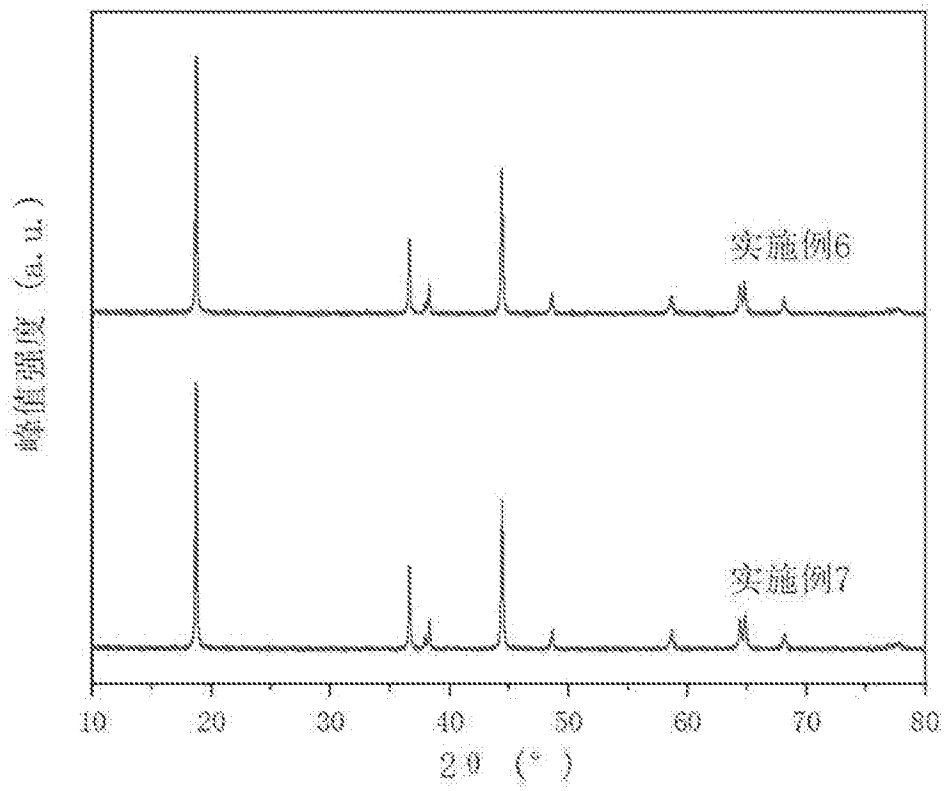

实施例6
实施例7
峰值强度（a.u.）
2θ（°）
10
20
30
40
50
60
70
80

图 8

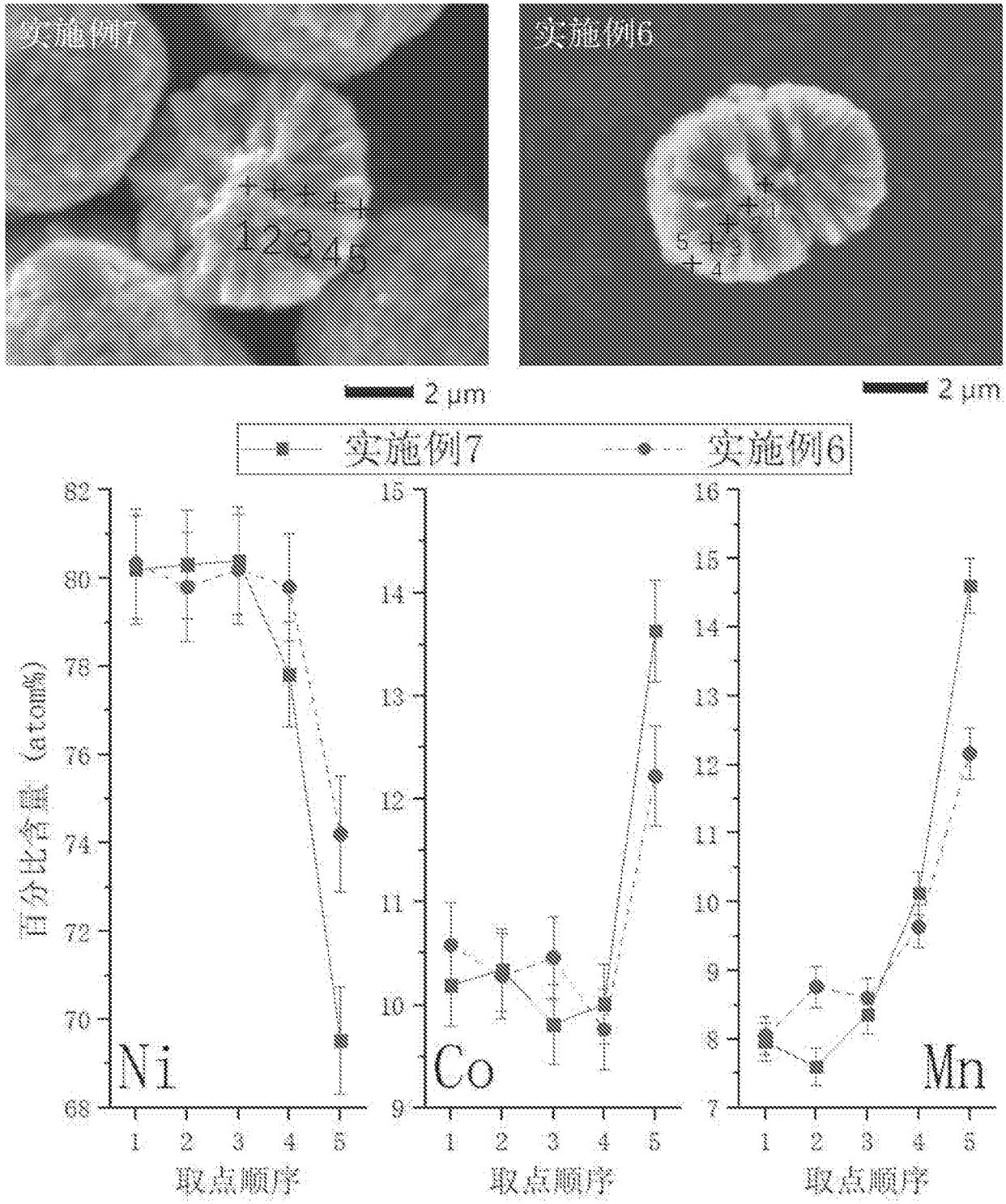

实施例7
1 2 3 4 5
2 μm
实施例6
1 2 3 4 5
2 μm
实施例7
实施例6
百分比含量（atom%）
Ni
Co
Mn
取点顺序
取点顺序
取点顺序

图 9

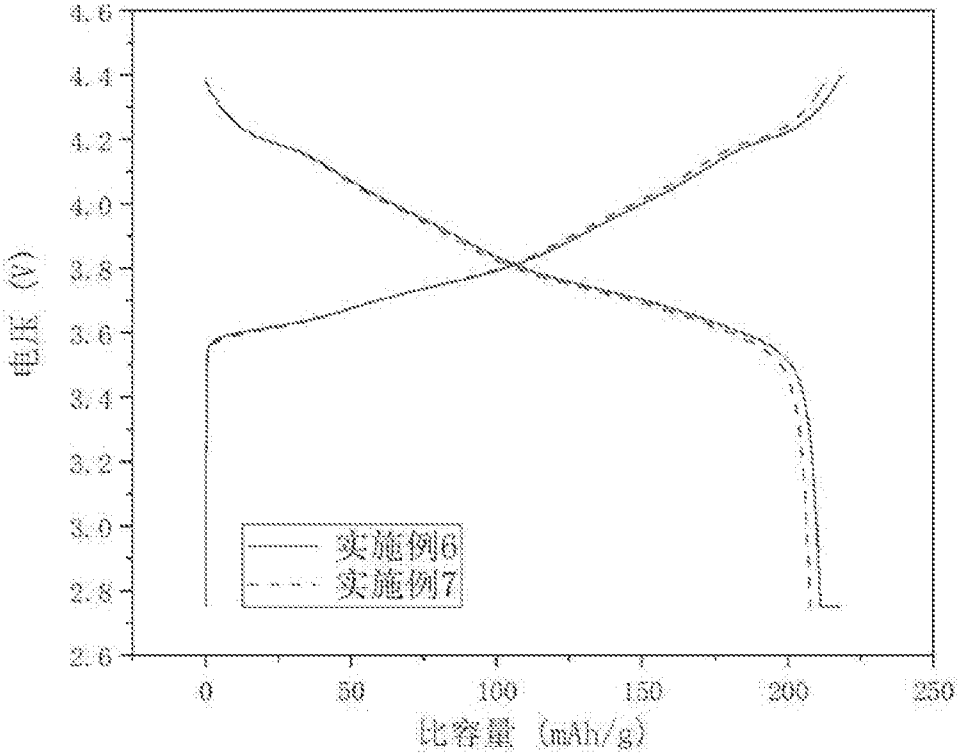


图 10A

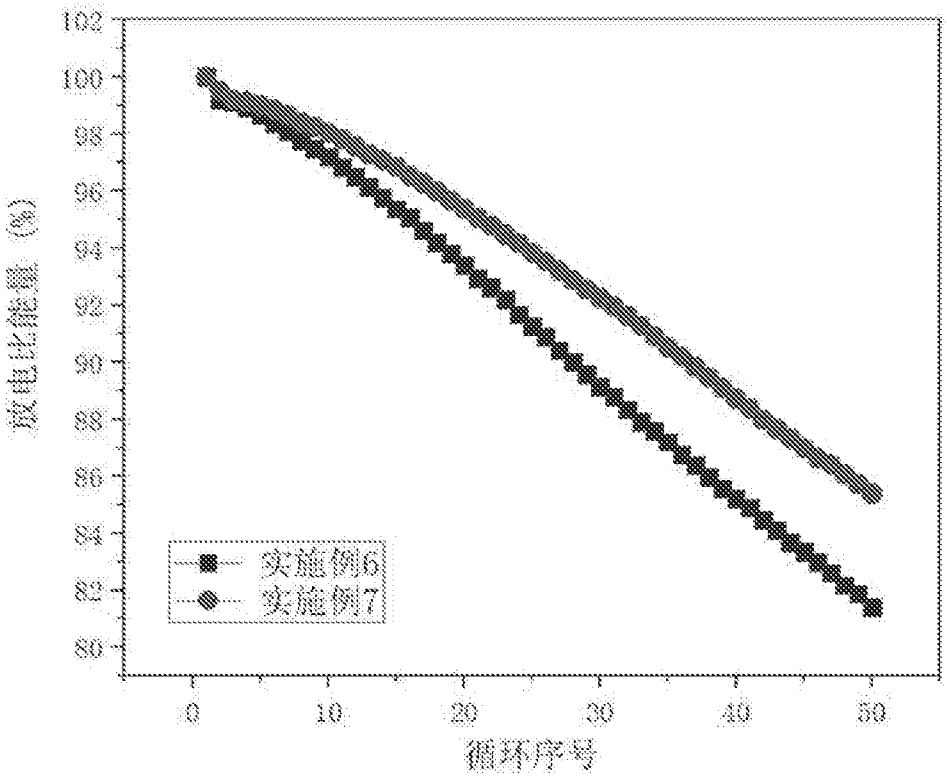


图 10B

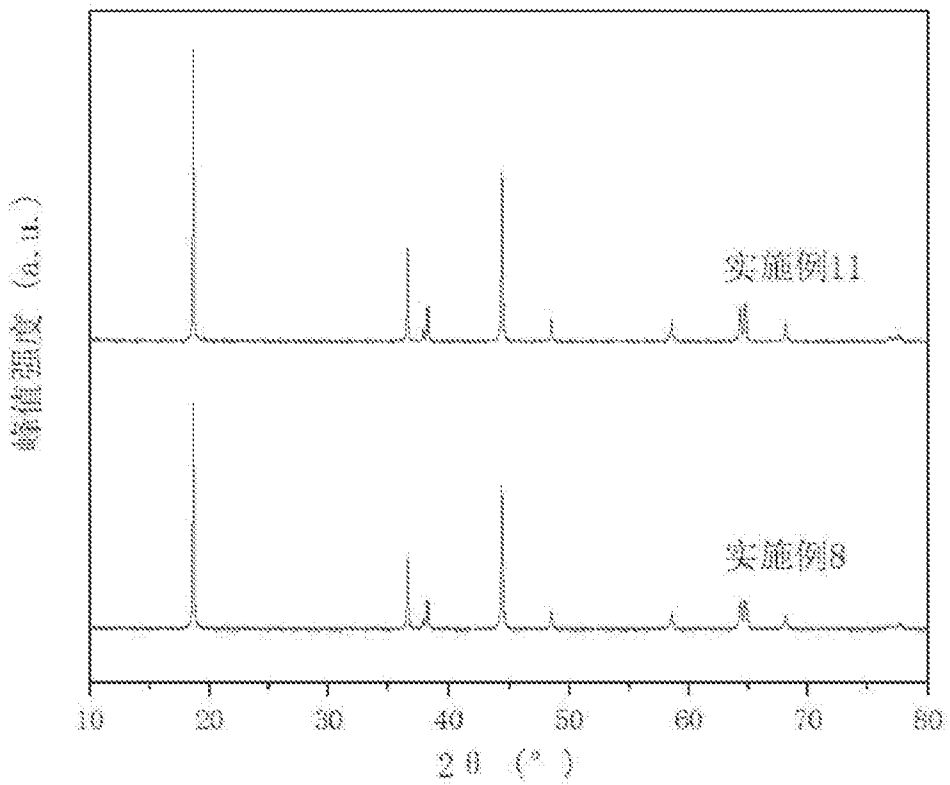

峰值强度（a. u.）
实施例11
实施例8
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ（°）

图 11

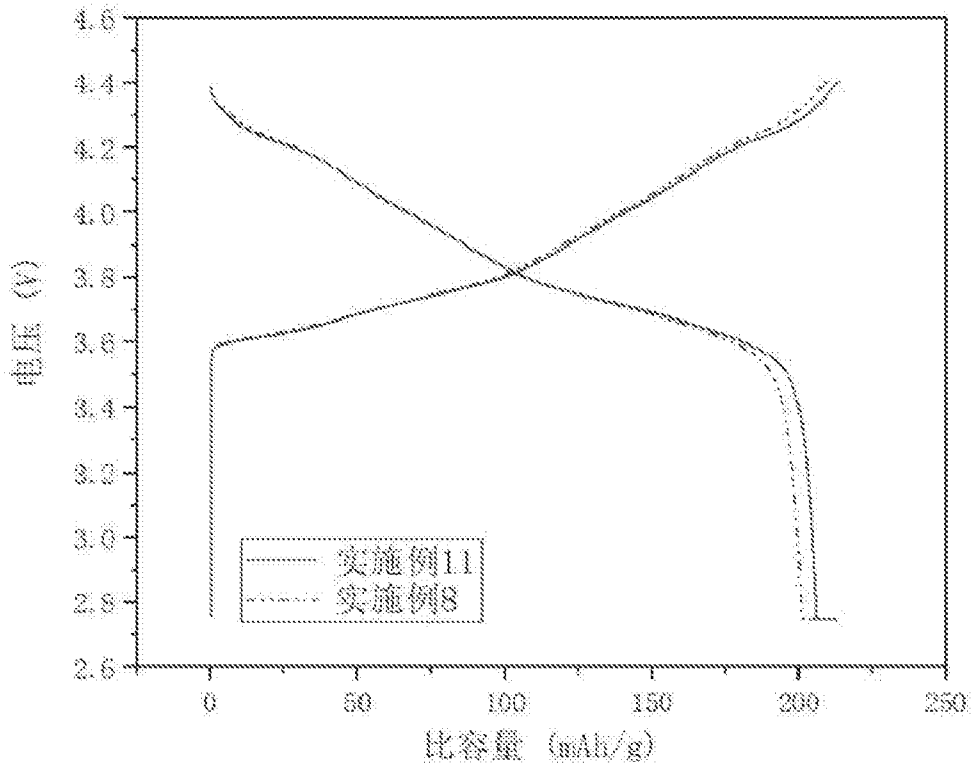

电压（V）
4.6
4.4
4.2
4.0
3.8
3.6
3.4
3.2
3.0
2.8
2.6
实施例11
实施例8
0
50
100
150
200
250
比容量（mAh/g）

图 12A

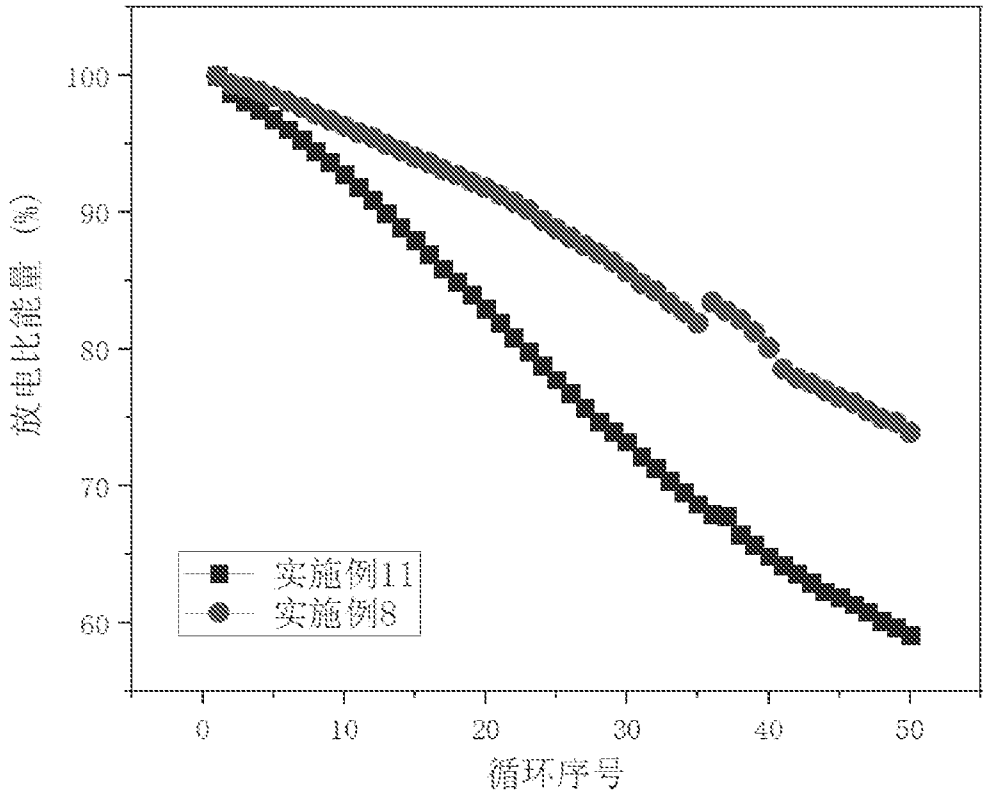


图 12B

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2020/115435

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

H01M 4/485(2010.01)i

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

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

H01M

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

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

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 电池, 正极, 阴极, 锂, 前驱体, 梯度, 两段烧结, 三元材料, 镍, 钴, 锰, 掺杂, 放射, 共沉淀, battery, positive, electrode, negative, lithium, Li, precursor, gradient, sinter+, ternary, material, nickel, cobalt, manganese, Ni, Co, Mn, doping, radiat+, coprecipitat+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	CN 106207138 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 07 December 2016 (2016-12-07) claims 1-7, description paragraphs 0004-0023, 0030-0035, 0059-0061, 0079	1-9, 15-18
X	CN 103904318 A (HUIZHOU BYD BATTERY CO., LTD.) 02 July 2014 (2014-07-02) description paragraphs 0012-0028	1-9, 15-18
Y	CN 106207138 A (INSTITUTE OF CHEMISTRY, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 07 December 2016 (2016-12-07) claims 1-7, description paragraphs 0004-0023, 0030-0035, 0059-0061	10-14
Y	CN 104347865 A (BYD COMPANY LTD.) 11 February 2015 (2015-02-11) description, paragraphs 0004-0033	10-14
A	CN 110330060 A (HAINAN UNIVERSITY) 15 October 2019 (2019-10-15) entire document	1-18
A	CN 109768232 A (GUANGDONG BRUNP RECYCLING TECHNOLOGY CO., LTD. et al.) 17 May 2019 (2019-05-17) entire document	1-18

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

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
16 April 2021	**27 April 2021**
Name and mailing address of the ISA/CN **China National Intellectual Property Administration (ISA/CN)** **No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing 100088** **China** Facsimile No. **(86-10)62019451**	Authorized officer Telephone No.

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 110690416 A (ZHEJIANG CHAOWEI CHUANGYUAN INDUSTRIAL CO., LTD. et al.) 14 January 2020 (2020-01-14) entire document	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2020/115435

Patent document cited in search report	Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)	Publication date (day/month/year)
CN 106207138 A	07 December 2016	CN 106207138 B	01 October 2019
CN 103904318 A	02 July 2014	None	
CN 104347865 A	11 February 2015	CN 104347865 B	31 May 2017
CN 110330060 A	15 October 2019	None	
CN 109768232 A	17 May 2019	None	
CN 110690416 A	14 January 2020	None	

国际检索报告

国际申请号
PCT/CN2020/115435

A. 主题的分类

H01M 4/485(2010.01)i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

H01M

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称，和使用的检索词（如使用））

CNPAT,CNKI,WPI,EPODOC:电池，正极，阴极，锂，前驱体，梯度，两段烧结，三元材料，镍，钴，锰，掺杂，放射，共沉淀，battery, positive, electrode, negative, lithium, Li, precursor, gradient, sinter+, ternary, material, nickel, cobalt, manganese, Ni, Co, Mn, doping, radiat+, coprecipitat+

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 106207138 A (中国科学院化学研究所) 2016年 12月 7日 (2016-12-07) 权利要求1-7，说明书第0004-0023、0030-0035、0059-0061、0079段	1-9, 15-18
X	CN 103904318 A (惠州比亚迪电池有限公司) 2014年 7月 2日 (2014-07-02) 说明书第0012-0028段	1-9, 15-18
Y	CN 106207138 A (中国科学院化学研究所) 2016年 12月 7日 (2016-12-07) 权利要求1-7，说明书第0004-0023、0030-0035、0059-0061段	10-14
Y	CN 104347865 A (比亚迪股份有限公司) 2015年 2月 11日 (2015-02-11) 说明书第0004-0033段	10-14
A	CN 110330060 A (海南大学) 2019年 10月 15日 (2019-10-15) 全文	1-18
A	CN 109768232 A (广东邦普循环科技有限公司 等) 2019年 5月 17日 (2019-05-17) 全文	1-18
A	CN 110690416 A (浙江超威创元实业有限公司 等) 2020年 1月 14日 (2020-01-14) 全文	1-18

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。

☑ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型：

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

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

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

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

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

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

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期	国际检索报告邮寄日期
2021年 4月 16日	2021年 4月 27日
ISA/CN的名称和邮寄地址 中国国家知识产权局(ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10)62019451	受权官员 赵中琴 电话号码 86-(10)-53961473

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号
PCT/CN2020/115435

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	106207138	A	2016年 12月 7日	CN	106207138	B	2019年 10月 1日
CN	103904318	A	2014年 7月 2日		无		
CN	104347865	A	2015年 2月 11日	CN	104347865	B	2017年 5月 31日
CN	110330060	A	2019年 10月 15日		无		
CN	109768232	A	2019年 5月 17日		无		
CN	110690416	A	2020年 1月 14日		无		