



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115367810 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 22

(21) 申请号 202210841083.1

H01M 4/505 (2010.01)

(22) 申请日 2022.07.18

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(71) 申请人 广东风华新能源股份有限公司

地址 526000 广东省肇庆市端州区睦岗镇太和路

(72) 发明人 刘玉红 刘会冲 廖钦林 唐勇  
梁旭健 周源 罗继华 董明月  
叶浩杰 孙四荣

(74) 专利代理机构 深圳市道臻知识产权代理有限公司 44360

专利代理师 陈嘉琪

(51) Int. Cl.

C01G 51/00 (2006.01)

C01G 53/00 (2006.01)

H01M 4/131 (2010.01)

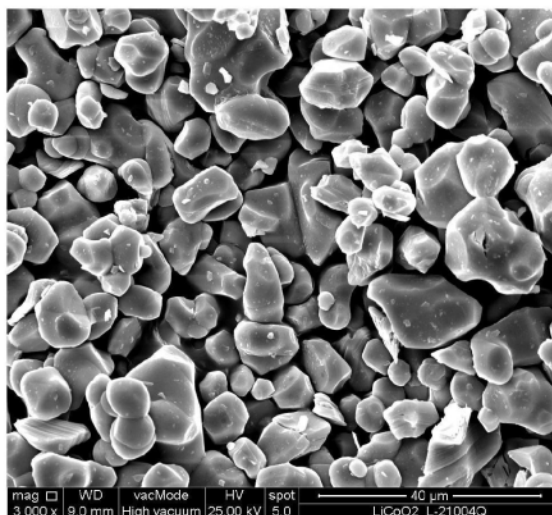
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种正极材料制备工艺、正极材料、正极及电池

(57) 摘要

本发明公开了一种正极材料制备工艺、正极材料、正极及电池,正极材料制备工艺包括步骤:将粉末状钴源或镍钴锰三元前驱体与锂源或改性添加剂按比例进行混合得到混料;在混料中加入水制备成球状的料球;高温煅烧料球;粉碎煅烧后的料球,得到正极材料。本发明通过将混料加水制备成球状的料球,使得料球堆积的孔隙率比微米级粉料堆积的孔隙率高,增加了煅烧过程中承烧钵内的中部和底部材料与空气或氧气接触,改善煅烧过程中承烧钵内的中部和底部材料与空气或氧气接触不足的问题,提高正极材料的比容和循环性能,从而获得材料性能更优、均匀性更好的正极材料。



1. 一种正极材料制备工艺,其特征在于,包括步骤:  
将粉末状钴源或镍钴锰三元前驱体与锂源或改性添加剂按比例进行混合得到混料;  
在混料中加入水制备成球状的料球;  
高温煅烧料球;  
粉碎煅烧后的料球,得到正极材料。
2. 如权利要求1所述的正极材料制备工艺,其特征在于,粉碎煅烧后的料球的步骤之后还包括步骤:  
加入纳米金属氧化物作为表面修饰剂,并进行热处理。
3. 如权利要求1所述的正极材料制备工艺,其特征在于,所述在混料中加入水制备成球状的料球的步骤具体为:  
将混料送至旋转的圆盘造球机中,在混料中喷入高压雾化水,混料遇水形成料球,然后排出圆盘外。
4. 如权利要求1所述的正极材料制备工艺,其特征在于,在所述高温煅烧料球的步骤中,煅烧温度为900~1100℃,煅烧时间为7~15小时。
5. 如权利要求2所述的正极材料制备工艺,其特征在于,在所述热处理的步骤中,热处理的加热温度为450~900℃,加热时间为3~8小时。
6. 如权利要求2所述的正极材料制备工艺,其特征在于,在所述加入纳米金属氧化物作为表面修饰剂的步骤中,所述纳米金属氧化物的比例为0.05wt%~1wt%。
7. 如权利要求1至6任一项所述的正极材料制备工艺,其特征在于,所述料球的大小为毫米级或厘米级。
8. 一种正极材料,其特征在于,采用如权利要求1至7任一项所述的正极材料制备工艺制备。
9. 一种正极,其特征在于,采用如权利要求8所述的正极材料制备。
10. 一种电池,其特征在于,包括如权利要求9所述的正极。

## 一种正极材料制备工艺、正极材料、正极及电池

### 技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,尤其涉及一种正极材料制备工艺、正极材料、正极及电池。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池具有比容量高、安全性高和环境友好等优点,在电动工具、数码、纯电动车、插混电动车以及储能领域都有广泛的应用。锂离子电池性能一般受到正极材料、负极材料、隔膜、电解液影响,而正极材料是影响其电性能及成本的关键影响因素之一。随着全球锂离子电池需求快速增长,带动了全球正极材料需求的高速增长。

[0003] 众所周知,目前商业化量产的钴酸锂、镍钴锰酸锂三元材料普遍采用干法工艺,即把粉末状钴源或镍钴锰三元前驱体与锂源进行混合,混合后的粉状料(简称混粉)装入承烧钵中入高温炉煅烧。该工艺具有工艺简单、制造成本低的优点。但是在上述煅烧过程中,由于承烧钵中粉料的颗粒大小为微米级,混粉的孔隙率较低,导致承烧钵内中部和底层物料比表面的物料与炉内空气或氧气接触少,中部和底层物料容易出现氧缺陷而导致性能下降,使得制备的正极材料的均匀性不好,材料性能差。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种正极材料制备工艺、正极材料、正极及电池,正极材料的均匀性好,材料性能好。

[0005] 本发明公开了一种正极材料制备工艺,包括步骤:

[0006] 将粉末状钴源或镍钴锰三元前驱体与锂源或改性添加剂按比例进行混合得到混料;

[0007] 在混料中加入水制备成球状的料球;

[0008] 高温煅烧料球;

[0009] 粉碎煅烧后的料球,得到正极材料。

[0010] 可选地,粉碎煅烧后的料球的步骤之后还包括步骤:加入纳米金属氧化物作为表面修饰剂,并进行热处理。

[0011] 可选地,在混料中加入水制备成球状的料球的步骤具体为:将混料送至旋转的圆盘造球机中,在混料中喷入高压雾化水,混料遇水形成料球,然后排出圆盘外。

[0012] 可选地,在高温煅烧料球的步骤中,煅烧温度为900~1100℃,煅烧时间为7~15小时。

[0013] 可选地,在热处理的步骤中,热处理的加热温度为450~900℃,加热时间为3~8小时。

[0014] 可选地,在加入纳米金属氧化物作为表面修饰剂的步骤中,纳米金属氧化物的比例为0.05wt%~1wt%。

[0015] 可选地,料球的大小为毫米级或厘米级。

- [0016] 本发明还公开了一种正极材料,采用如上述的正极材料制备工艺制备。
- [0017] 本发明还公开了一种正极,采用如上述的正极材料制备。
- [0018] 本发明还公开了一种电池,包括如上述的正极。
- [0019] 本发明通过将混料加水制备成球状的料球,使得料球堆积的孔隙率比微米级粉料堆积的孔隙率高,增加了煅烧过程中承烧钵内的中部和底部材料与空气或氧气接触,改善煅烧过程中承烧钵内的中部和底部材料与内空气或氧气接触不足的问题,提高正极材料的比容和循环性能,从而获得材料性能更优、均匀性更好的正极材料。

### 附图说明

[0020] 所包括的附图用来提供对本发明实施例的进一步的理解,其构成了说明书的一部分,用于例示本发明的实施方式,并与文字描述一起来阐释本发明的原理。显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动性的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。在附图中:

- [0021] 图1是本发明实施例1所制备的正极材料的扫描电镜图SEM (3000X);
- [0022] 图2是本发明实施例1所制备的正极材料的扫描电镜图SEM (5000X);
- [0023] 图3是本发明比较例1所制备的正极材料的扫描电镜图SEM (3000X);
- [0024] 图4是本发明比较例1所制备的正极材料的扫描电镜图SEM (5000X)。

### 具体实施方式

[0025] 需要理解的是,这里所使用的术语、公开的具体结构和功能细节,仅仅是为了描述具体实施例,是代表性的,但是本发明可以通过许多替换形式来具体实现,不应被解释成仅受限于这里所阐述的实施例。

[0026] 下面参考附图和可选的实施例对本发明作详细说明。

[0027] 作为本发明的一实施例,公开了一种正极材料制备工艺,包括步骤:

[0028] S100:将粉末状钴源或镍钴锰三元前驱体与锂源或改性添加剂按比例进行混合得到混料;

[0029] S200:在混料中加入水制备成球状的料球;

[0030] S300:高温煅烧料球;

[0031] S400:粉碎煅烧后的料球,得到正极材料。

[0032] 本发明通过将混料加水制备成球状的料球,使得料球堆积的孔隙率比微米级粉料堆积的孔隙率高,增加了煅烧过程中承烧钵内的中部和底部材料与空气或氧气接触,改善煅烧过程中承烧钵内的中部和底部材料与内空气或氧气接触不足的问题,提高正极材料的比容和循环性能,从而获得材料性能更优、均匀性更好的正极材料。

[0033] 具体地,步骤S300中,改性添加剂的添加量为0.02wt%~3wt%。步骤S300在混料中加入水制备成球状的料球具体为:将混料送至旋转的圆盘造球机中,在混料中喷入高压雾化水,混料遇水形成料球,然后排出圆盘外。更具体地,在圆盘造球机上方将高压雾化水喷入混料中,混料遇水形成球核,球核在成球盘内受离心力、摩擦力和重力的作用,沿抛物线运动,球核在运动过程中与混料互相粘结并逐渐长大形成料球,最后随着倾斜盘体的转动从圆盘的边部排出盘外。具体地,料球的大小为毫米级或厘米级,孔隙率合适,也易于步

骤S400中粉碎。具体地,步骤S200中在混料中加入的水为去离子水。

[0034] 具体地,在步骤S300中对料球进行高温高温煅烧的时候,先将料球装入到承烧钵中,将承烧钵送入高温炉中煅烧,煅烧温度为900~1100℃,煅烧时间为7~15小时。

[0035] 具体地,步骤S400中粉碎煅烧后的料球的步骤之后还包括步骤:加入纳米金属氧化物作为表面修饰剂,并进行热处理。加入的纳米金属氧化物的比例为0.05wt%~1wt%,热处理的加热温度为450~900℃,加热时间为3~8小时。更具体地,粉碎的料球加入纳米金属氧化物混合均匀后,装钵,放入到电炉中,在450~900℃下进行3~8小时的热处理。然后,筛分后获得比容和循环性能好、均匀性好的正极材料。

[0036] 具体地,钴源可以为四氧化三钴,镍钴锰三元前驱体可以为镍钴锰氢氧化物,锂源可以为碳酸锂,改性添加剂可以为纳米氧化钛、氧化镁、氧化锑、纳米氧化锆,纳米金属氧化物可以为纳米氧化铝。

[0037] 经测试所制得的正极材料的颗粒均匀性更好。将本发明工艺制备的正极材料与干法工艺制备的正极材料进行全电池的电性能对比测试,测得本发明所制备的正极材料比原技术方案有的1C倍率放电比容高2mAh/g、1C循环400周容量保持率高4%以上,高低温性能、安全性能相当。

[0038] 本发明实施例还公开了一种正极材料,采用如上述的正极材料制备工艺制备。

[0039] 本发明实施例还公开了一种正极,采用如上述的正极材料制备。

[0040] 本发明实施例还公开了一种电池,包括如上述的正极。

[0041] 实施例1

[0042] 按上述的方案制备的正极材料:

[0043] 1.1选用电极级四氧化三钴、碳酸锂为原料,纳米氧化钛和氧化镁为掺杂剂,按Li:Co=1.04进行配料,Ti、Mg掺杂量分别为Co的摩尔数的0.08%和0.15%,使用球磨或者其它混料方式将原料混合均匀;

[0044] 1.2将上述混合后的粉料送至旋转的圆盘造球机中,在圆盘造球机上方将高压雾化水喷入粉料中进行成球操作;

[0045] 1.3将上述制备的料球装入承烧钵中;

[0046] 1.4将装料承烧钵送入高温炉中,最高温度1030℃下煅烧8小时;

[0047] 1.5将上述煅烧后的材料进行粉碎,选择纳米氧化铝作为表面修饰剂并按0.05wt%的比例加入进行混合,混合后的物料装入承烧钵中;

[0048] 1.6将装料承烧钵送入电炉中,最高温度650℃下进行5小时的热处理;

[0049] 1.7将上述1.6热处理后的物料进行筛分获得钴酸锂正极材料。

[0050] 实施例2

[0051] 按上述的实施例1的方法制备正极材料,但与上述实施例1不同的是:

[0052] 2.1将实施例1步骤1.1中的Li:Co调整为1.045;

[0053] 2.2将实施例1步骤1.1中的掺杂剂Mg替换为Sb,Ti、Sb掺杂量调整为分别为Co的摩尔数的0.13%和0.2%

[0054] 2.3将实施例1步骤1.4的温度调整为1050℃;

[0055] 比较例1

[0056] 将上述的实施例1中的步骤1.2去除;将实施例1中的步骤1.3更改为:将上述步骤

1.1制备的粉料装入承烧钵中。

[0057] 实施例3

[0058] 按上述的实施例1的方法制备正极材料,但与上述实施例1不同的是:

[0059] 3.1将实施例1步骤1.1中的四氧化三钴更换为镍钴锰摩尔比为5:2:3的镍钴锰氢氧化物;

[0060] 3.2将实施例1步骤1.1中的Li:Co调整为Li:(Ni+Co+Mn),Li:(Ni+Co+Mn)的摩尔比为1.07;

[0061] 3.3将实施例1步骤1.1中的掺杂剂更换为纳米氧化锆,Zr掺杂量为(Ni+Co+Mn)的摩尔数的0.5%;

[0062] 3.4将实施例1步骤1.4中的最高温度调整为970℃,煅烧时间调整为10小时;

[0063] 3.5将实施例1步骤1.5中表面修饰剂的加入量调整为2%;

[0064] 3.6将实施例1步骤1.6中的最高温度调整为500℃;

[0065] 3.7将实施例1步骤1.7中的钴酸锂正极材料更换为镍钴锰酸锂三元正极材料。

[0066] 比较例2

[0067] 将上述的实施例1中的步骤1.2去除;将实施例1中的步骤1.3更改为:将上述步骤1.1制备的粉料装入承烧钵中。

[0068] 测试1:

[0069] 将实施例1所制备的球形料、比较例1的混粉各取500克,置于烘箱中于120℃下烘干12小时,测试其松装密度,测试结果见下表1所示:

[0070] 表1实施例1和比较例1的粉料的填充情况

项目	实施例1	比较例1
松装密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.04	1.26
比密度(cm <sup>3</sup> /g)	0.96	0.80

[0072] 由上表1所示,可以计算出实施例1的孔隙率与比较例1相比的孔隙率增加了20%((0.96-0.8)/0.8)。

[0073] 测试2:

[0074] 将实施例1、2和比较例1,实施例3和比较例2得到的正极材料做成全电池进行测试,测试结果如下表2所示:

[0075] 表2实施例1-3和比较例1-2制备材料的电性能

项目	实施例1	实施例2	比较例1	实施例3	比较例2
正极材料 1C 倍率放电比容 @4.4V(mAh/g)	175.3	175.0	173.0	174.7	172.0
1C 循环 400 周容量保持率(%)	94.5	94.8	90.0	91.2	86.8
3C,5V 过充	合格	合格	合格	合格	合格
135℃ 热滥用	合格	合格	合格	合格	合格
高低温性能、及其它安全性能符合 GB/T18287、GB31241 的要求					

[0076] 从表2的测试结果来看,采用本发明的正极材料制备工艺所制备的正极材料的比容量高、循环性能好。本发明所制备的正极材料比原技术方案的正极材料的1C倍率放电比容高2mAh/g、1C循环400周容量保持率高4%以上,高低温性能、安全性能相当。

[0077] 测试3:

[0078] 图1至图4所示,从实施例1和比较例1所制备的材料的扫描电镜图可以看出,采用本发明的正极材料制备工艺所制备的正极材料的颗粒更均匀、一致性更好。

[0079] 需要说明的是,本方案中涉及到的各步骤的限定,在不影响具体方案实施的前提下,并不认定为对步骤先后顺序做出限定,写在前面的步骤可以是在先执行的,也可以是在后执行的,甚至也可以是在同时执行的,只要能实施本方案,都应当视为属于本发明的保护范围。

[0080] 以上内容是结合具体的可选实施方式对本发明所作的进一步详细说明,不能认定本发明的具体实施只局限于这些说明。对于本发明所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换,都应当视为属于本发明的保护范围。

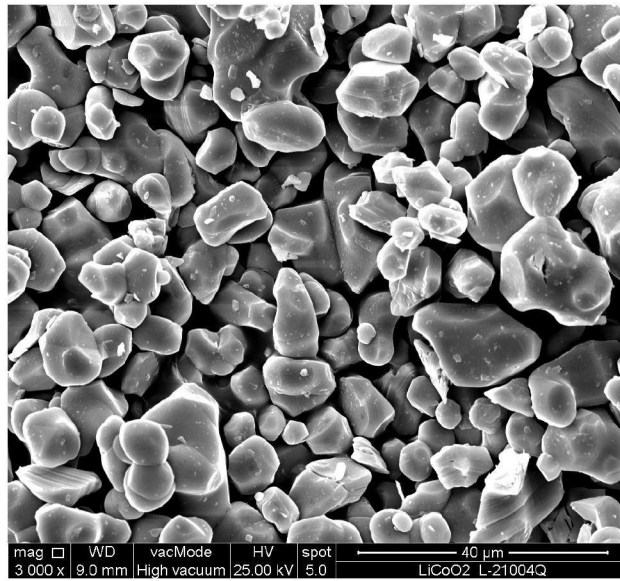


图1

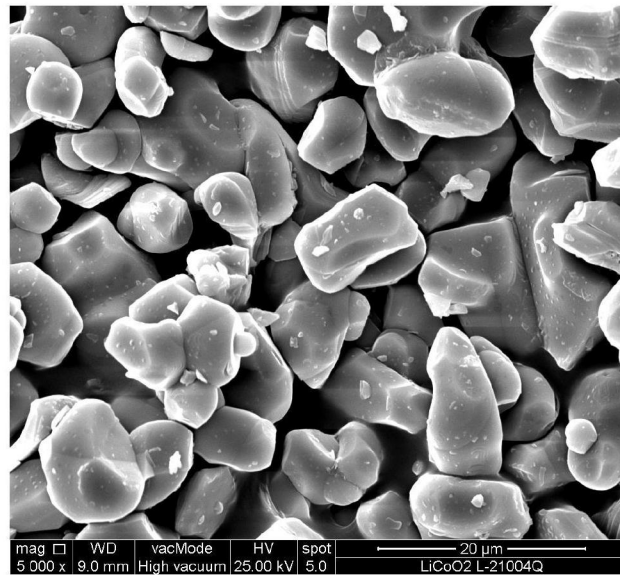


图2



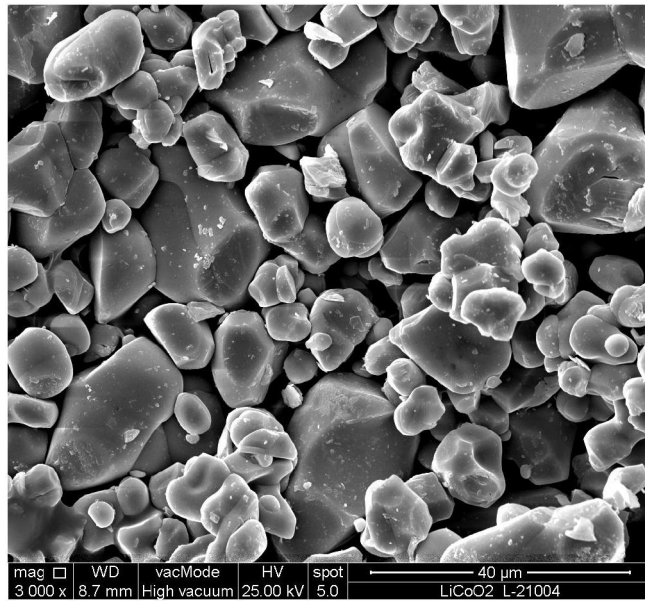


图3

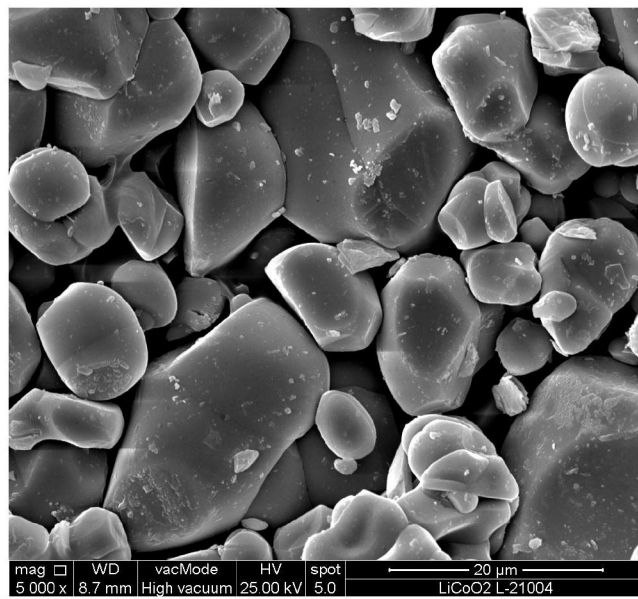


图4