



(10) 授权公告号 CN 114232103 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 07

(21) 申请号 202111571934.7

(22) 申请日 2021.12.21

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 114232103 A

(43) 申请公布日 2022.03.25

(73) 专利权人 青岛乾运高科新材料股份有限公司

地址 255000 山东省青岛市城阳区青大工业园裕园七路18号

(72) 发明人 孙琦 张姝 尹元 王赛赛

(74) 专利代理机构 青岛发思特专利商标代理有限公司 37212

专利代理师 王润雨

(51) Int. Cl.

C30B 29/52 (2006.01)

C30B 28/02 (2006.01)

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 4/525 (2010.01)

H01M 10/0525 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 110867580 A, 2020.03.06

CN 112301428 A, 2021.02.02

CN 109216687 A, 2019.01.15

CN 111933927 A, 2020.11.13

CN 113224271 A, 2021.08.06

审查员 孙园园

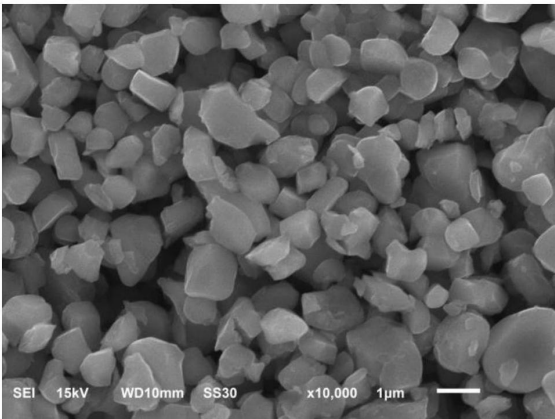
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

利用三元材料微粉制备单晶三元颗粒的方法

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池正极材料制备技术领域,具体利用三元材料微粉制备单晶三元颗粒的方法。该制备方法具体包括以下步骤:1)除铁:将颗粒尺寸 $0.5\sim 1.5\mu\text{m}$ 的三元微粉进行水洗,水料质量比为 $1.5\sim 1.4:1$,搅拌,将搅拌完的混合浆料通过永磁除铁器进行除铁,再进行压滤、烘干;2)混合:将步骤1)所得烘干的三元微粉与含锶元素的添加剂和含有硼元素的助烧剂混合均匀,以重量比计,三元微粉:添加剂:助烧剂= $100:0.08\sim 0.15:0.03\sim 0.07$;3)煅烧:将步骤2)所得三元微粉与添加剂和助烧剂的混合料进行煅烧,煅烧温度为 $900^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$,煅烧时间为 $8\sim 12$ 小时。本发明的制备工艺将三元微粉制备成高电压单晶被循环利用,从而减少了浪费,大大节约了成本。



1. 一种利用三元材料微粉制备单晶三元颗粒的方法,其特征在于,具体包括以下步骤:

1) 除铁:

将颗粒尺寸 $0.5\sim 1.5\mu\text{m}$ 占90%的三元微粉进行水洗,水料质量比为 $1.5\sim 1.4:1$,搅拌,将搅拌完的混合浆料通过永磁除铁器进行除铁,再进行压滤、烘干;

2) 混合:

将步骤1)所得烘干的三元微粉与含锆元素的添加剂和含有硼元素的助烧剂混合均匀,以重量比计,三元微粉:添加剂:助烧剂= $100:0.08\sim 0.15:0.03\sim 0.07$;

3) 煅烧:

将步骤2)所得三元微粉与添加剂和助烧剂的混合料进行煅烧,煅烧温度为 $900^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$,煅烧时间为 $8\sim 12$ 小时;

所述步骤2)中锆元素来自于氧化锆、氯化锆、碳酸锆、氢氧化锆或硝酸锆中的一种;

所述步骤1)中三元微粉为车间生产NCM523多晶三元粉碎分级产生的细小颗粒副产品。

2. 根据权利要求1所述的利用三元材料微粉制备单晶三元颗粒的方法,其特征在于,所述步骤2)中硼元素来自于三氧化二硼或硼酸。

3. 根据权利要求1所述的利用三元材料微粉制备单晶三元颗粒的方法,其特征在于,所述步骤2)中所述三元微粉:添加剂:助烧剂= $100:0.1:0.05$ 。

4. 根据权利要求1所述的利用三元材料微粉制备单晶三元颗粒的方法,其特征在于,所述步骤3)中煅烧温度为 930°C ,煅烧时间为10小时。

利用三元材料微粉制备单晶三元颗粒的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池正极材料制备技术领域，具体利用三元材料微粉制备单晶三元颗粒的方法。

背景技术

[0002] 三元材料是锂离子电池正极材料的一种，是以镍盐、钴盐、锰盐为原料，里面镍钴锰的比例可以根据实际需要调整。三元材料在生产过程中，烧结后三元材料板结严重，需使用气流磨或机械分级设备将黏结颗粒分散开。这个过程中会产生较多的三元材料的细小颗粒，即副产品微粉。这些微粉的粒径较小，结构不完整，并且残碱高，杂质元素和磁性物质也远高于一般三元成品标准。这使得制备电池调浆过程，出现物料粘度高而很难进行的问题，故而没有实际的应用市场，还导致了生产成本、库存的浪费，从而降低了生产商的利润。

发明内容

[0003] 根据现有技术存在的缺陷，结合目前的研究前沿，本发明提供了利用三元材料微粉制备单晶三元颗粒的方法，解决了现有的副产品三元微粉因粒径太小、残碱高、磁性高等问题不能被利用，造成浪费这一难题。

[0004] 本发明是采用以下的技术方案实现的：

[0005] 本发明提供了一种利用三元材料微粉制备单晶三元颗粒的方法，具体包括以下步骤：

[0006] 1) 除铁：

[0007] 将颗粒尺寸 $0.5\sim 1.5\mu\text{m}$ 占90%的三元微粉进行水洗，水料质量比为 $1.5\sim 1.4:1$ ，搅拌，将搅拌完的混合浆料通过永磁除铁器进行除铁，再进行压滤、烘干；

[0008] 2) 混合：

[0009] 将步骤1) 所得烘干的三元微粉与含锆元素的添加剂和含有硼元素的助烧剂混合均匀，以重量比计，三元微粉：添加剂：助烧剂 $=100:0.08\sim 0.15:0.03\sim 0.07$ ；

[0010] 3) 煅烧：

[0011] 将步骤2) 所得三元微粉与添加剂和助烧剂的混合料进行煅烧，煅烧温度为 $900^{\circ}\text{C}\sim 950^{\circ}\text{C}$ ，煅烧时间为 $8\sim 12$ 小时。

[0012] 具体的，所述步骤2) 中锆元素来自于氧化锆、氯化锆、碳酸锆、氢氧化锆或硝酸锆中的一种。

[0013] 具体的，所述步骤2) 中硼元素来自于三氧化二硼、碳酸硼或硼酸中的一种。

[0014] 其中，所述步骤1) 中三元微粉为车间生产NCM523多晶三元粉碎分级产生的细小颗粒副产品。

[0015] 进一步地，所述步骤2) 中所述三元微粉：添加剂：助烧剂 $=100:0.1:0.05$ 。

[0016] 进一步地，作为本发明的一个优选方案，所述步骤3) 中煅烧温度为 930°C ，煅烧时间为10小时。

[0017] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

[0018] 通过对三元微粉的水洗处理,可以洗去三元微粉中大部分残碱和杂质,再对混合浆料进行除铁以降低磁性物质;添加一定比例的添加剂和助烧剂,混合后对他们的化合物进行煅烧,可以降低阳离子混排程度、稳定了结构,提高了一次颗粒表面活性,降低了反应温度,促进颗粒长大。三元微粉的粒径可以由一次颗粒 $1\mu\text{m}$ 左右长成 $2\sim 4\mu\text{m}$,扣电在 $3.0\sim 4.4\text{V}$ 电压下充放电1C放电克容量为 165.9mAh/g ,1C循环50周保持97%。本发明的制备工艺将三元微粉制备成高电压单晶被循环利用,从而减少了浪费,大大节约了成本。

附图说明

[0019] 附图用来提供对本发明的进一步理解,并且构成说明书的一部分,与本发明的实施例一起用于解释本发明,并不构成对本发明的限制。

[0020] 在附图中:

[0021] 图1为处理前的三元微粉的SEM照片;

[0022] 图2、3、4分别为本发明实施例1、2、3提供的单晶三元SEM照片;

[0023] 图5、6、7分别为本发明对比例1、2、3提供的单晶三元SEM照片;

[0024] 图8为本发明实施例1、2、3处理前后样品容量循环图;

[0025] 图9为本发明对比例1、2、3处理后样品容量循环图。

具体实施方式

[0026] 为了使本发明目的、技术方案更加清楚明白,下面结合附图,对本发明作进一步详细说明。下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;实施例中未注明具体技术或条件者,按照本领域内的文献所描述的技术或条件或者按照产品说明书进行;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0027] 三元微粉为车间生产NCM523多晶三元粉碎分级产生的细小颗粒副产品,粒度D50为 $2.1\sim 2.7\mu\text{m}$,其一次颗粒大小 $0.5\sim 1.5\mu\text{m}$ 占90%,扫描电子显微镜(SEM)下形貌和尺寸如图1所示。

[0028] 一、制备单晶三元颗粒:

[0029] 实施例1

[0030] 首先将100重量份三元微粉投入装有150重量份纯水的水洗釜中,搅拌1h,将搅拌完的混合浆料通过输送泵管道输送经过2个串联的永磁除铁器进行除铁,除铁后的浆料输入压滤罐中,之后进行压滤、烘干,接着将烘干的100重量份三元微粉与0.13重量份的添加剂氧化锆和0.07重量份的助烧剂三氧化二硼投入高混机中混合均匀,将三元微粉与添加剂和助烧剂的高混料转移至电窑中进行煅烧,煅烧温度为 920°C ,经过10小时的煅烧,即可实现三元微粉晶粒增长,获得单晶三元颗粒。

[0031] 实施例2

[0032] 首先将100重量份三元微粉投入装有150重量份纯水的水洗釜中,搅拌1h,将搅拌完的混合浆料通过输送泵管道输送经过2个串联的永磁除铁器进行除铁,除铁后的浆料输入压滤罐中,之后进行压滤、烘干,接着将烘干的100重量份三元微粉与0.5重量份的添加剂氢氧化锆和0.02重量份的助烧剂碳酸硼投入高混机中混合均匀,将三元微粉与添加剂和助

烧剂的高混料转移至电窑中进行煅烧,煅烧温度为950℃,经过12小时的煅烧,即可实现三元微粉晶粒增长,获得单晶三元颗粒。

[0033] 实施例3

[0034] 首先将100重量份三元微粉投入装有150重量份纯水的水洗釜中,搅拌1h,将搅拌完的混合浆料通过输送泵管道输送经过2个串联的永磁除铁器进行除铁,除铁后的浆料输入压滤罐中,之后进行压滤、烘干,接着将烘干的100重量份三元微粉与0.1重量份的添加剂硝酸锶和0.05重量份的助烧剂硼酸投入高混机中混合均匀,将三元微粉与添加剂和助烧剂的高混料转移至电窑中进行煅烧,煅烧温度为930℃,经过10小时的煅烧,即可实现三元微粉晶粒增长,获得单晶三元颗粒。

[0035] 对比例1

[0036] 首先将100重量份三元微粉投入装有150重量份纯水的水洗釜中,搅拌1h,将搅拌完的混合浆料通过输送泵管道输送经过2个串联的永磁除铁器进行除铁,除铁后的浆料输入压滤罐中,之后进行压滤、烘干,接着将烘干的100重量份三元微粉与0.17重量份的添加剂氢氧化锶和0.09重量份的助烧剂硼酸投入高混机中混合均匀,将三元微粉与添加剂和助烧剂的高混料转移至电窑中进行煅烧,煅烧温度为960℃,经过13小时的煅烧,实现三元微粉晶粒增长,获得单晶三元颗粒。

[0037] 对比例2

[0038] 首先将100重量份三元微粉投入装有150重量份纯水的水洗釜中,搅拌1h,将搅拌完的混合浆料通过输送泵管道输送经过2个串联的永磁除铁器进行除铁,除铁后的浆料输入压滤罐中,之后进行压滤、烘干,接着将烘干的100重量份三元微粉与0.13重量份的添加剂氧化铝和0.05重量份的助烧剂三氧化二硼投入高混机中混合均匀,将三元微粉与添加剂和助烧剂的高混料转移至电窑中进行煅烧,煅烧温度为940℃,经过12小时的煅烧,得到新的物料。

[0039] 对比例3

[0040] 首先将100重量份三元微粉投入装有150重量份纯水的水洗釜中,搅拌1h,将搅拌完的混合浆料通过输送泵管道输送经过2个串联的永磁除铁器进行除铁,除铁后的浆料输入压滤罐中,之后进行压滤、烘干,接着将烘干的100重量份三元微粉与0.12重量份的添加剂氧化锆和0.05重量份的助烧剂硼酸投入高混机中混合均匀,将三元微粉与添加剂和助烧剂的高混料转移至电窑中进行煅烧,煅烧温度为950℃,经过12小时的煅烧,得到新的物料。

[0041] 二、性能检测

[0042] 对实施例1、2、3和对比例1、2、3中制得的物料进行SEM检测,结果如图2~7所示。从图2、3、4中可以看出,实施例1、2、3中按一定合理比例掺锶和硼烧结后单晶尺寸明显变大至2~4.8μm,表面圆润光滑;从图5可以看出对比例1中因掺杂锶和硼比例过多、烧结温度更高时间更长,造成单晶颗粒过大,圆润度变差;从图6可以看出对比例2掺铝对改善颗粒形貌作用有限,依然呈不规则颗粒,高温和硼促使颗粒小幅长大;从图7可以看出对比例3掺锆颗粒长大有一定效果,但颗粒圆润度不够。

[0043] 对微粉原料和实施例1、2、3及对比例1、2、3中制备的样品进行CR2032型钮扣式电池常温充放电循环检测,结果如图8、图9所示。

[0044] 从图8容量循环图中可以看出,实施例1生产的产品的扣电在3.0~4.4V电压下充

放电1C放电克容量为161.7mAh/g,1C循环50周保持97.1%循环很好;实施例2生产的样品的扣电在3.0~4.4V电压下充放电1C放电克容量为160.7mAh/g,1C循环50周保持96.3%,容量和循环都有不错提高;实施例3生产的样品的扣电在3.0~4.4V电压下充放电1C放电克容量为165.9mAh/g,1C循环50周保持97%,容量和循环都很好。

[0045] 从图9容量循环图中可以看出,对比例1生产的样品的扣电在3.0~4.4V电压下充放电1C放电克容量为158.1mAh/g,1C循环50周保持95%,因掺杂比例过多和温度过高等造成单晶颗粒过大,影响容量挥发和循环保持;对比例2生产的样品的扣电在3.0~4.4V电压下充放电1C放电克容量为153.2mAh/g,1C循环50周保持96.6%,掺铝对容量提升基本无效果,但循环改善很大;对比例3生产的样品的扣电在3.0~4.4V电压下充放电1C放电克容量为156.5mAh/g,1C循环50周保持95.4%,掺锆元素对颗粒长大和容量提升和循环改善都有一定效果。

[0046] 当然,以上仅为本发明的优选部分实施例和对比例而已,并不用于限制本发明,尽管参照前述实施例对本发明进行了详细的说明,对于本领域的技术人员来说,其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分技术特征进行等同替换。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

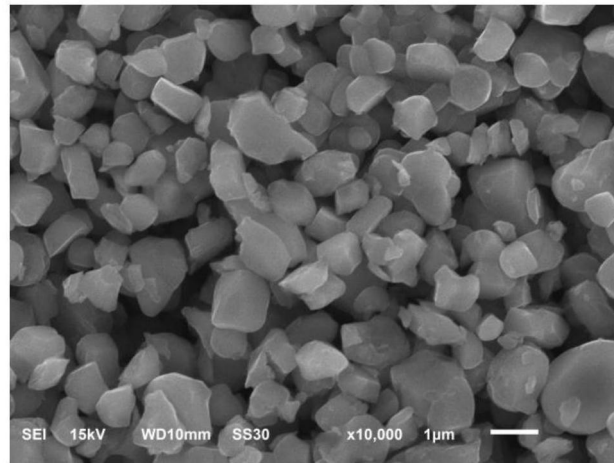


图1

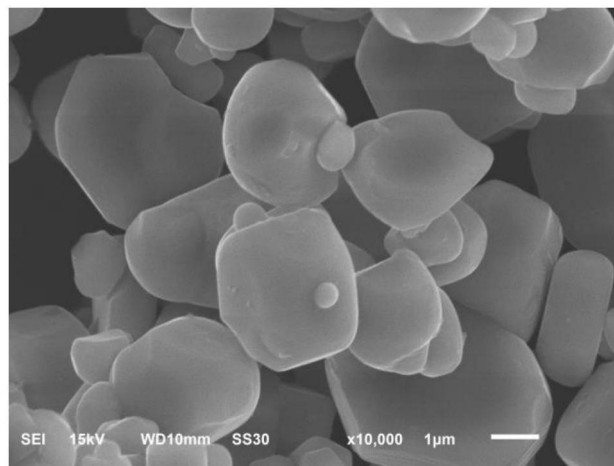


图2

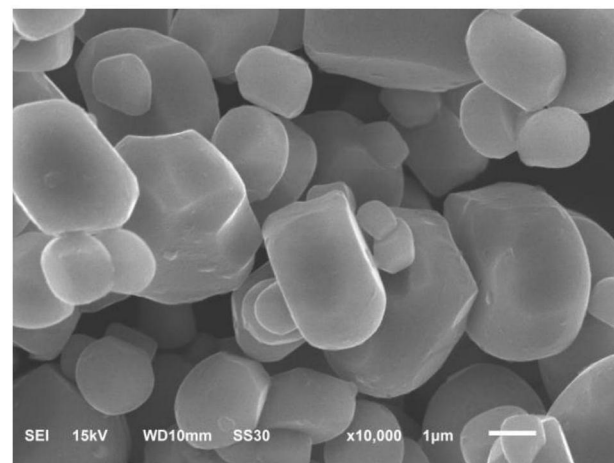


图3

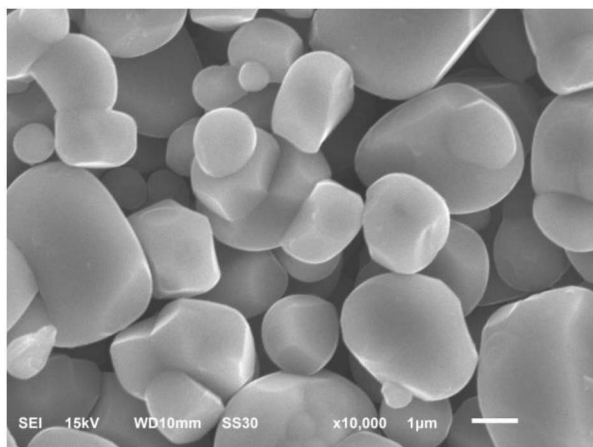


图4

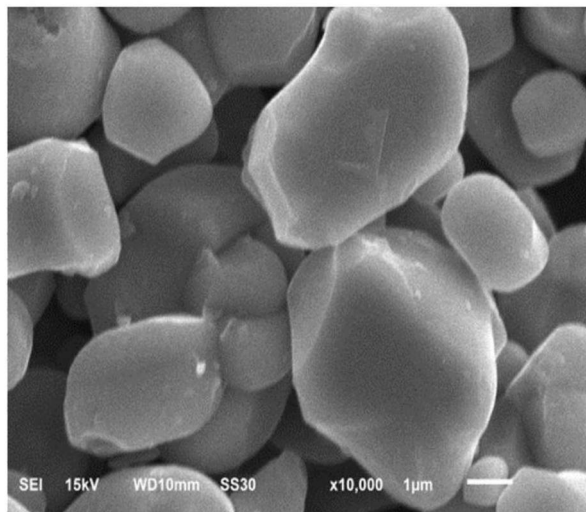


图5

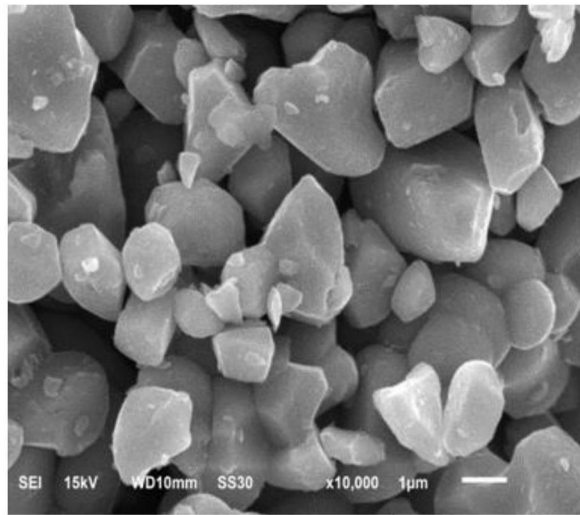


图6

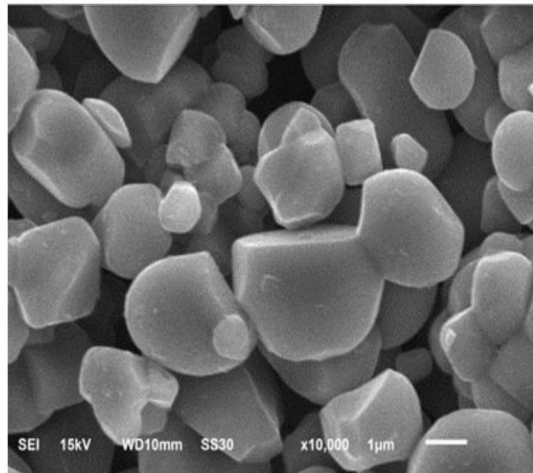


图7

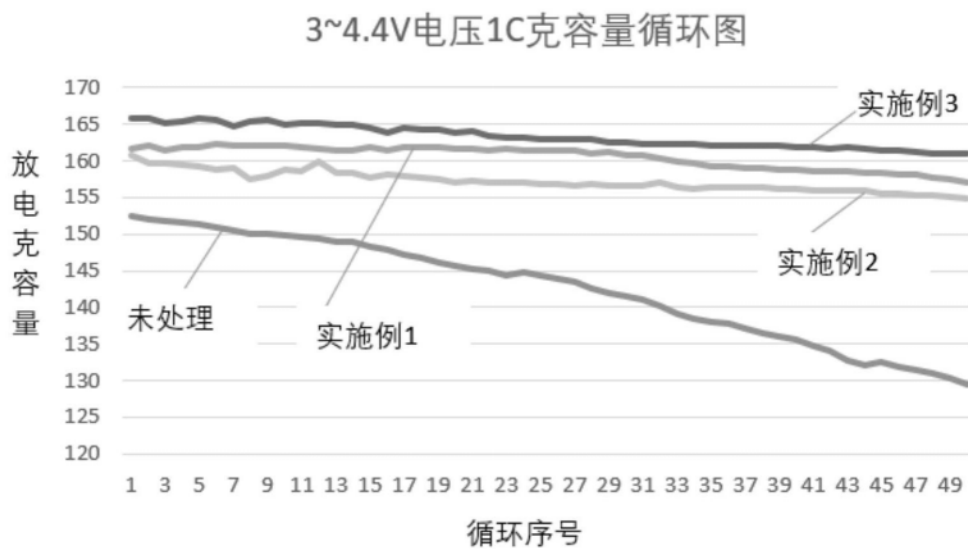


图8

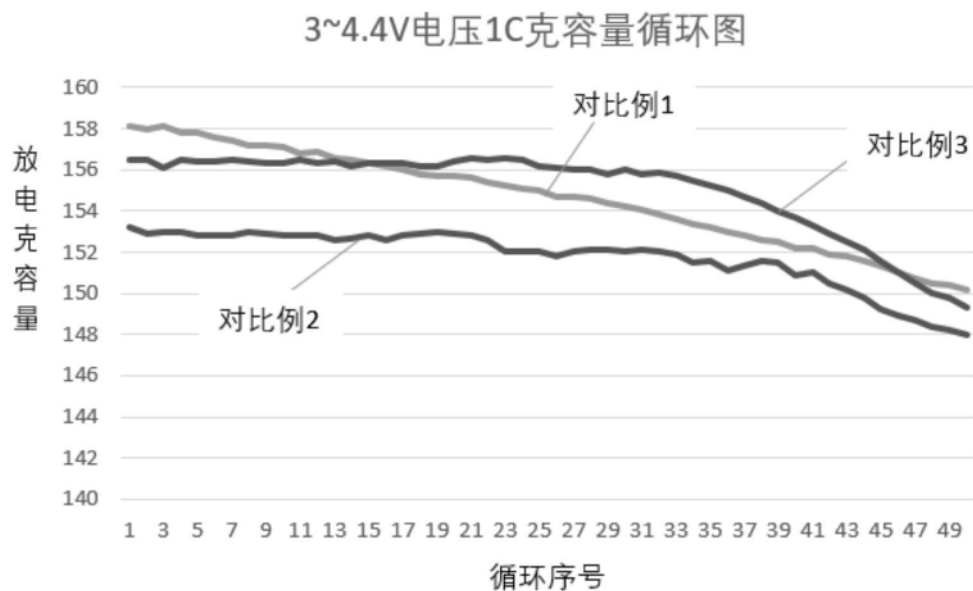


图9