



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 110282964 A

(43)申请公布日 2019.09.27

(21)申请号 201910538109.3

(22)申请日 2019.06.20

(71)申请人 武汉科技大学

地址 430081 湖北省武汉市青山区和平大道947号

申请人 靖州华鑫莫来石有限公司

(72)发明人 赵惠忠 单峙霖 张寒 李述党
陈建威 马九宏 单文春 王相辉

(74)专利代理机构 武汉科皓知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 42222

代理人 张火春

(51)Int.Cl.

C04B 35/185(2006.01)

C04B 35/18(2006.01)

F27D 5/00(2006.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵及其制备方法。其技术方案是：将30~35wt%的莫来石颗粒、20~25wt%的莫来石细粉、30~35wt%的堇青石颗粒、4~7wt%的糊精和5~7wt%广西白泥混合，搅拌，得混合料A；再将30~35wt%的莫来石细粉、30~35wt%的镁铝尖晶石细粉和35~36wt%的红柱石细粉搅拌，烘干，研磨，得混合料B。然后将混合料A置于模具中，在压头表面均匀洒层混合料B，以钵口朝下的方式机压成型，干燥，于1300~1400℃条件下保温5~6小时，制得莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵。本发明成本低廉、工艺简单和成品率高；制备的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵体积密度大、耐压强度高、抗热震性优良和抗侵蚀性能好。

1. 一种莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵的制备方法,其特征在于所述制备方法的具体步骤是:

步骤一、将30~35wt%的莫来石颗粒、20~25wt%的莫来石细粉、30~35wt%的堇青石颗粒、4~7wt%的糊精和5~7wt%的广西白泥置于混料机中,搅拌1~1.2h,得混合料A;

步骤二、将30~35wt%的莫来石细粉、30~35wt%的镁铝尖晶石细粉和35~36wt%的红柱石细粉置于混料机中,搅拌1~1.2h,于100~110℃条件下烘干1~2h,研磨至粒度 $\leq 0.048\text{mm}$,得到混合料B;

步骤三、先将所述混合料A置于模具中,再于压头表面均匀洒一层混合料B,以钵口朝下的方式在120~160MPa的条件下机压成型,然后在100~110℃条件下干燥20~24h,于1300~1400℃条件下保温5~6小时,制得莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵。

2. 根据权利要求1所述的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵的制备方法,其特征在于所述莫来石颗粒的化学成分是: $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 67.3\text{wt}\%$, $\text{SiO}_2 \geq 30.4\text{wt}\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 0.92\text{wt}\%$;所述莫来石颗粒的密度为 $2.82 \sim 2.97\text{g}/\text{cm}^3$,莫来石颗粒的粒度 $\leq 3\text{mm}$ 。

3. 根据权利要求1所述的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵的制备方法,其特征在于所述莫来石细粉的化学成分是: $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 67.3\text{wt}\%$, $\text{SiO}_2 \geq 30.4\text{wt}\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 0.92\text{wt}\%$;所述莫来石细粉的密度为 $2.82 \sim 2.97\text{g}/\text{cm}^3$,莫来石细粉的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

4. 根据权利要求1所述的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵的制备方法,其特征在于所述堇青石颗粒的化学成分是: $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 34.1\text{wt}\%$, $\text{SiO}_2 \geq 42.2\text{wt}\%$, $\text{MgO} \geq 14.3\text{wt}\%$;所述堇青石颗粒的密度为 $2.67 \sim 2.79\text{g}/\text{cm}^3$,堇青石颗粒的粒度 $\leq 3\text{mm}$ 。

5. 根据权利要求1所述的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵的制备方法,其特征在于所述糊精的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

6. 根据权利要求1所述的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵的制备方法,其特征在于所述广西白泥的化学成分是: $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 35.2\text{wt}\%$, SiO_2 含 $\geq 48.1\text{wt}\%$, $\text{K}_2\text{O} \geq 2.1\text{wt}\%$;所述广西白泥的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

7. 根据权利要求1所述的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵的制备方法,其特征在于所述镁铝尖晶石细粉的化学成分: MgO 含量 $\geq 46.3\text{wt}\%$, Al_2O_3 含量 $\geq 46.2\text{wt}\%$;所述镁铝尖晶石细粉的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

8. 根据权利要求1所述的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵的制备方法,其特征在于所述红柱石细粉的化学成分是: $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 61.8\text{wt}\%$, $\text{SiO}_2 \geq 29.7$;所述红柱石细粉的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

9. 一种莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵,其特征在于所述莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵是根据权利要求1~8项中任一项所述的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵的制备方法所制备的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵。

莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属锂电池正极材料烧结用匣钵技术领域。特别涉及一种莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵及其制备方法。

背景技术

[0002] 匣钵作为锂电池正极材料烧结所必须使用的载体,具有抗热震性能好、强度高、抗锂电池正极材料侵蚀性能好等优点,因此,研究锂电池正极材料烧结用匣钵对新能源的发展有着重大的意义,此外,匣钵现阶段难以回收利用,造成了资源的严重浪费,研究可长时间使用匣钵对资源节约具有重要的意义。

[0003] “一种莫来石泡沫陶瓷及其制备方法”(CN104311117A)专利技术,以糖、铝硅质细粉为原料,利用发泡技术在高温下烧制而成,虽然具有较低成本与高附加值,但是由于材料中所形成的物相单一,导致其热震性能较低。

[0004] “一种堇青石蜂窝陶瓷及制备方法”(CN101045629A)专利技术,以 LiO_2 、滑石、煅烧高岭土、氧化铝、氢氧化铝和硅微粉等为原料,通过后混合、练泥、挤出、湿坯切割、干燥、干坯切割、烧成等工艺得到成品,虽有较高的强度,但原料成本过高,难以大规模应用。

[0005] “一种轻质堇青石-莫来石复合陶瓷材料及其制备方法”(CN103922713A)专利技术,水铝石、无定型二氧化硅、滑石粉和黏土为原料,通过搅拌、成型、干燥后再高温下烧成,虽强度与抗热震性能较好,但由于堇青石易与锂电池正极材料反应,因此材料所体现的抗侵蚀性能较弱和使用寿命低。

发明内容

[0006] 本发明旨在克服现有技术缺陷,目的是提供一种成本低廉和工艺简单的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵的制备方法,用该方法制备的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵抗热震性能好、抗侵蚀性能优异和使用寿命长。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案的步骤是:

[0008] 步骤一、将30~35wt%的莫来石颗粒、20~25wt%的莫来石细粉、30~35wt%的堇青石颗粒、4~7wt%的糊精和5~7wt%的广西白泥置于混料机中,搅拌1~1.2h,得混合料A。

[0009] 步骤二、将30~35wt%的莫来石细粉、30~35wt%的镁铝尖晶石细粉和35~36wt%的红柱石细粉置于混料机中,搅拌1~1.2h,于100~110℃条件下烘干1~2h,研磨至粒度 $\leq 0.048\text{mm}$,得到混合料B。

[0010] 步骤三、先将所述混合料A置于模具中,再于压头表面均匀洒一层混合料B,以钵口朝下的方式在120~160MPa的条件下机压成型,然后在100~110℃条件下干燥20~24h,于1300~1400℃条件下保温5~6小时,制得莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵。

[0011] 所述莫来石颗粒的化学成分是: $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 67.3\text{wt}\%$, $\text{SiO}_2 \geq 30.4\text{wt}\%$, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 0.92\text{wt}\%$;所述莫来石颗粒的密度为2.82~2.97g/cm³,莫来石颗粒的粒度 $\leq 3\text{mm}$ 。

[0012] 所述莫来石细粉包括步骤一所述莫来石细粉和步骤二所述莫来石细粉。所述莫来石细粉的化学成分是： $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 67.3\text{wt}\%$ ， $\text{SiO}_2 \geq 30.4\text{wt}\%$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 0.92\text{wt}\%$ ；所述莫来石细粉的密度为 $2.82 \sim 2.97\text{g}/\text{cm}^3$ ，莫来石细粉的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

[0013] 所述堇青石颗粒的化学成分是： $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 34.1\text{wt}\%$ ， $\text{SiO}_2 \geq 42.2\text{wt}\%$ ， $\text{MgO} \geq 14.3\text{wt}\%$ ；所述堇青石颗粒的密度为 $2.67 \sim 2.79\text{g}/\text{cm}^3$ ，堇青石颗粒的粒度 $\leq 3\text{mm}$ 。

[0014] 所述糊精的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

[0015] 所述广西白泥的化学成分是： $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 35.2\text{wt}\%$ ， SiO_2 含 $\geq 48.1\text{wt}\%$ ， $\text{K}_2\text{O} \geq 2.1\text{wt}\%$ ；所述广西白泥的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

[0016] 所述镁铝尖晶石细粉的化学成分： MgO 含量 $\geq 46.3\text{wt}\%$ ， Al_2O_3 含量 $\geq 46.2\text{wt}\%$ ；所述镁铝尖晶石细粉的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

[0017] 所述红柱石细粉的化学成分是： $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 61.8\text{wt}\%$ ， $\text{SiO}_2 \geq 29.7$ ；所述红柱石细粉的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

[0018] 由于采用上述技术方案，本发明与现有技术相比具有以下优点：

[0019] 1、本发明将所制备的混合料A置于模具中，于压头表面洒有一层制备的混合料B，钵口朝下的方式机压成型，经干燥和烧成，制得莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵（以下简称“匣钵”），故工艺简单；在烧成过程中在匣钵的内表面形成致密保护层，增加了匣钵的抗侵蚀性能，提高了匣钵的使用寿命。

[0020] 2、本发明以堇青石颗粒为骨料，由于堇青石颗粒的晶体结构使其抗热震性好，因此，所制备的匣钵具有优异的抗热震性能。

[0021] 3本发明的原料来源丰富且成本低廉，在制备匣钵的过程中无特殊设备要求，制备与烧成时间短，故成本低和易于工业化生产。

[0022] 本发明所制备的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵经检测：成品率为 $99.6 \sim 99.9\%$ ；显气孔率为 $8.4 \sim 10.4\text{g} \cdot \text{cm}^3$ ；体积密度为 $2.86 \sim 3.26\text{g} \cdot \text{cm}^3$ ；抗折强度为 $10.2 \sim 13.2\text{MPa}$ ；耐压强度为 $42.42 \sim 48.47\text{MPa}$ ； 900°C 静态坍塌法抗渣实验侵蚀指数为 $2.2 \sim 3.7\%$ 。

[0023] 因此，本发明具有成本低廉、工艺简单和成品率高的特点；所制备的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵体积密度大、耐压强度高、抗热震性优良和抗侵蚀性能好。

具体实施方式

[0024] 下面结合具体实施方式对本发明作进一步的描述，并非对其保护范围的限制。

[0025] 为避免重复，先将本具体实施方式所涉及的物料统一描述如下，实施例中不再赘述：

[0026] 所述莫来石颗粒的化学成分是： $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 67.3\text{wt}\%$ ， $\text{SiO}_2 \geq 30.4\text{wt}\%$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 0.92\text{wt}\%$ ；所述莫来石颗粒的密度为 $2.82 \sim 2.97\text{g}/\text{cm}^3$ ，莫来石颗粒的粒度 $\leq 3\text{mm}$ 。

[0027] 所述莫来石细粉包括步骤一所述莫来石细粉和步骤二所述莫来石细粉。所述莫来石细粉的化学成分是： $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 67.3\text{wt}\%$ ， $\text{SiO}_2 \geq 30.4\text{wt}\%$ ， $\text{Fe}_2\text{O}_3 \geq 0.92\text{wt}\%$ ；所述莫来石细粉的密度为 $2.82 \sim 2.97\text{g}/\text{cm}^3$ ，莫来石细粉的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

[0028] 所述堇青石颗粒的化学成分是： $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 34.1\text{wt}\%$ ， $\text{SiO}_2 \geq 42.2\text{wt}\%$ ， $\text{MgO} \geq 14.3\text{wt}\%$ ；所述堇青石颗粒的密度为 $2.67 \sim 2.79\text{g}/\text{cm}^3$ ，堇青石颗粒的粒度 $\leq 3\text{mm}$ 。

[0029] 所述糊精的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

[0030] 所述广西白泥的化学成分是： $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 35.2\text{wt}\%$ ， SiO_2 含 $\geq 48.1\text{wt}\%$ ， $\text{K}_2\text{O} \geq 2.1\text{wt}\%$ ；所述广西白泥的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

[0031] 所述镁铝尖晶石细粉的化学成分： MgO 含量 $\geq 46.3\text{wt}\%$ ， Al_2O_3 含量 $\geq 46.2\text{wt}\%$ ；所述镁铝尖晶石细粉的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

[0032] 所述红柱石细粉的化学成分是： $\text{Al}_2\text{O}_3 \geq 61.8\text{wt}\%$ ， $\text{SiO}_2 \geq 29.7$ ；所述红柱石细粉的粒度 $\leq 0.088\text{mm}$ 。

[0033] 实施1

[0034] 一种莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵及其制备方法。本实施例所述制备方法是：

[0035] 步骤一、将30~32wt%的莫来石颗粒、20~22wt%的莫来石细粉、33~35wt%的堇青石颗粒、4~7wt%的糊精和5~7wt%的广西白泥置于混料机中，搅拌1~1.2h，得混合料A。

[0036] 步骤二、将30~32wt%的莫来石细粉、33~35wt%的镁铝尖晶石细粉和35~36wt%的红柱石细粉置于混料机中，搅拌1~1.2h，于100~110℃条件下烘干1~2h，研磨至粒度 $\leq 0.048\text{mm}$ ，得到混合料B。

[0037] 步骤三、先将所述混合料A置于模具中，再于压头表面均匀洒一层混合料B，以钵口朝下的方式在120~130MPa的条件下机压成型，然后在100~110℃条件下干燥20~24h，于1300~1325℃条件下保温5~6小时，制得莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵。

[0038] 实施2

[0039] 一种莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵及其制备方法。本实施例所述制备方法是：

[0040] 步骤一、将31~33wt%的莫来石颗粒、21~23wt%的莫来石细粉、32~34wt%的堇青石颗粒、4~7wt%的糊精和5~7wt%的广西白泥置于混料机中，搅拌1~1.2h，得混合料A。

[0041] 步骤二、将31~33wt%的莫来石细粉、32~34wt%的镁铝尖晶石细粉和35~36wt%的红柱石细粉置于混料机中，搅拌1~1.2h，于100~110℃条件下烘干1~2h，研磨至粒度 $\leq 0.048\text{mm}$ ，得到混合料B。

[0042] 步骤三、先将所述混合料A置于模具中，再于压头表面均匀洒一层混合料B，以钵口朝下的方式在130~140MPa的条件下机压成型，然后在100~110℃条件下干燥20~24h，于1325~1350℃条件下保温5~6小时，制得莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵。

[0043] 实施3

[0044] 一种莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵及其制备方法。本实施例所述制备方法是：

[0045] 步骤一、将32~34wt%的莫来石颗粒、22~24wt%的莫来石细粉、31~33wt%的堇青石颗粒、4~7wt%的糊精和5~7wt%的广西白泥置于混料机中，搅拌1~1.2h，得混合料A。

[0046] 步骤二、将32~34wt%的莫来石细粉、31~33wt%的镁铝尖晶石细粉和35~36wt%的红柱石细粉置于混料机中，搅拌1~1.2h，于100~110℃条件下烘干1~2h，研磨至

粒度 $\leq 0.048\text{mm}$,得到混合料B。

[0047] 步骤三、先将所述混合料A置于模具中,再于压头表面均匀洒一层混合料B,以钵口朝下的方式在140~150MPa的条件下机压成型,然后在100~110℃条件下干燥20~24h,于1350~1375℃条件下保温5~6小时,制得莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵。

[0048] 实施4

[0049] 一种莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵及其制备方法。本实施例所述制备方法是:

[0050] 步骤一、将33~35wt%的莫来石颗粒、23~25wt%的莫来石细粉、30~32wt%的堇青石颗粒、4~7wt%的糊精和5~7wt%的广西白泥置于混料机中,搅拌1~1.2h,得混合料A。

[0051] 步骤二、将33~35wt%的莫来石细粉、30~32wt%的镁铝尖晶石细粉和35~36wt%的红柱石细粉置于混料机中,搅拌1~1.2h,于100~110℃条件下烘干1~2h,研磨至粒度 $\leq 0.048\text{mm}$,得到混合料B。

[0052] 步骤三、先将所述混合料A置于模具中,再于压头表面均匀洒一层混合料B,以钵口朝下的方式在150~160MPa的条件下机压成型,然后在100~110℃条件下干燥20~24h,于1375~1400℃条件下保温5~6小时,制得莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵。

[0053] 本具体实施方式与现有技术相比具有以下优点:

[0054] 1、本具体实施方式将所制备的混合料A置于模具中,于压头表面洒有一层制备的混合料B,钵口朝下的方式机压成型,经干燥和烧成,制得莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵(以下简称“匣钵”),故工艺简单;在烧成过程中在匣钵的内表面形成致密保护层,增加了匣钵的抗侵蚀性能,提高了匣钵的使用寿命。

[0055] 2、本具体实施方式以堇青石颗粒为骨料,由于堇青石颗粒的晶体结构使其抗热震性好,因此,所制备的匣钵具有优异的抗热震性能。

[0056] 3本具体实施方式的原料来源丰富且成本低廉,在制备匣钵的过程中无特殊设备要求,制备与烧成时间短,故成本低和易于工业化生产。

[0057] 本具体实施方式所制备的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵经检测:成品率为99.6~99.9%;显气孔率为8.4~10.4g·cm³;体积密度为2.86~3.26g·cm³;抗折强度为10.2~13.2MPa;耐压强度为42.42~48.47MPa;900℃静态坩埚法抗渣实验侵蚀指数为2.2~3.7%。

[0058] 因此,本具体实施方式具有成本低廉、工艺简单和成品率高的特点;所制备的莫来石-堇青石质锂电池正极材料烧结用匣钵体积密度大、耐压强度高、抗热震性优良和抗侵蚀性能好。