



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109686971 A

(43)申请公布日 2019.04.26

(21)申请号 201811515764.9

(22)申请日 2018.12.12

(71)申请人 无锡晶石新型能源股份有限公司

地址 214000 江苏省无锡市锡山区东港镇  
港下五星工业园区

(72)发明人 马岩华 杨红艳 钱飞鹏 赵春阳  
李佳军 邓亚烽 陆科炯

(74)专利代理机构 连云港联创专利代理事务所  
(特殊普通合伙) 32330

代理人 刘刚

(51)Int.Cl.

H01M 4/525(2010.01)

F27B 7/02(2006.01)

F27B 7/08(2006.01)

F27B 7/34(2006.01)

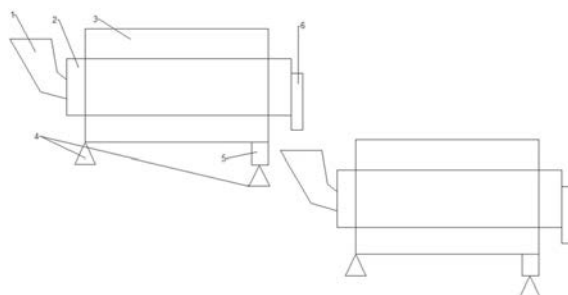
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

### (54)发明名称

一种高镍多元正极材料的生产方法及生产  
用回转窑

### (57)摘要

本发明公开了一种高镍多元正极材料的生产方法,采用两段回转窑烧结的方式联动,完成高镍多元正极材料的烧成工艺,取代传统辊道窑及匣钵承载烧结的方式。所述的回转窑内腔采用高温下耐氧化的高铝陶瓷材料,且两段回转窑均可自由调整倾角;在倾角水平时,待烧物料在回转窑中加热反应;当倾角调至5度以上时,回转窑进行卸料。本发明将烧结时的承载方式由匣钵承载优化为动态方式,解决了物料在烧结过程中与烧结气氛接触不足的问题。同时,通过两段联动式的烧成方法,解决物料在烧结过程中产生水分对过程的影响问题;同时,由于动态的物料与烧结气氛接触面增大,使烧结过用气量减少,能耗降低。



1. 一种高镍多元正极材料的生产方法,其特征在于,采用两段回转窑烧结的方式联动,完成高镍多元正极材料的烧成工艺,取代传统辊道窑及匣钵承载烧结的方式。

2. 根据权利要求1所述的高镍多元正极材料的生产方法,其特征在于,所述的回转窑内腔采用高温下耐氧化的高铝陶瓷材料,且两段回转窑均可自由调整倾角;在倾角水平时,待烧物料在回转窑中加热反应;当倾角调至5度以上时,回转窑进行卸料。

3. 根据权利要求1所述的高镍多元正极材料的生产方法,其特征在于,前段窑加热温度范围为500~600摄氏度,反应过程中从窑尾通入氮气,从窑头强制排风,控制窑内压力为微负压;后段加热温度范围为680度-780度,反应过程中从窑尾通入氧气,从窑头自然排风,窑内压力为微正压。

4. 一种高镍多元正极材料生产用回转窑,其特征在于,包括加热套,所述加热套内设置有回转窑内管,所述回转窑内管的一端设置有进料口,所述回转窑内管的另一端设置有卸料口;所述加热套的底部靠近进料口的一端设置有安装底座,靠近卸料口的一端设置有升降倾角调节器。

## 一种高镍多元正极材料的生产方法及生产用回转窑

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种高镍多元正极材料的生产方法。

### 背景技术

[0002] 锂离子电池(锂二次电池)以其轻量化、长寿命、清洁环保的优点越来越受到电池行业的青睐。锂离子电池的正极材料作为其关键材料一直以来是业内研究和发展的重点。目前,锂离子电池的正极材料主流有钴酸锂、磷酸铁锂、锰酸锂及镍钴锰三元材料,并且有NCA(镍钴铝)系、LOL(富锂锰固熔体)等新兴的材料加入其中,得到了广泛的商业化应用。其中,镍钴锰酸锂三元材料,特别是NCA材料,以其高容量、高能量密度的特点,满足了越来越高的能量密度的要求,受到更多的青睐。行业内一般将镍含量较高的NCA\NCM811等材料称为高镍多元材料。

[0003] 现有的工业生产高镍含量的正极材料的方法通常为高温固相法。即采用高镍含量的氢氧化物(即前驱体)和氢氧化锂为原材料,混合后在窑炉中用高温烧结的方法生产,其烧结反应过程主要分为两段,前段是在600℃以下,参与反应的前驱物或原料中的水份、不稳定态物质的挥发和热分解,后段是在600℃以上,反应生成高镍多元材料,该过程一般需要氧气参与反应,属于吸氧反应。采用高温固相法烧成的窑炉一般以鼓风方式促进空气流通,以供给材料烧成所需要的氧气。但空气中氧气的比例有限,而通过大量通风则是会造成窑炉的热损失加大,烧结的温度不能得到保证。而向高温的窑炉中通氧气则会造成设备部件氧化和损耗。通常待烧材料被盛放在耐火匣钵中进行烧结,为使匣钵内材料能与氧所充分接触到,达到反应均匀,必须大量通氧。

[0004] 传统的方法由于待烧材料固定,且采用一定的堆积方法。此种方法只能通过加大通氧量及增长保温时间段来使烧结反应更完全,这就造成了大量的氧气浪费,造成了大量的无功热损失;或者干脆采取两次烧成的办法,这么做更是延长了生产周期,更会导致产品不稳定。不但加大了能源的消耗,也不可避免地使烧成后的材料受到影响,晶粒生长不完全,晶格稳定性差,材料均一性不佳,批次稳定性和电化学性能受到严重影响。

### 发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是克服现有技术的缺陷,提供一种高镍多元正极材料的生产方法。

[0006] 为了解决上述技术问题,本发明提供了如下的技术方案:

[0007] 本发明一个方面提供一种高镍多元正极材料的生产方法,其采用两段回转窑烧结的方式联动,完成高镍多元正极材料的烧成工艺,取代传统辊道窑及匣钵承载烧结的方式。

[0008] 进一步地,所述的回转窑内腔采用高温下耐氧化的高铝陶瓷材料,且两段回转窑均可自由调整倾角;在倾角水平时,待烧物料在回转窑中加热反应;当倾角调至5度以上时,回转窑进行卸料。

[0009] 进一步地,前段窑加热温度范围为500~600摄氏度,反应过程中从窑尾通入氮气,

从窑头强制排风,控制窑内压力为微负压;后段加热温度范围为680度-780度,反应过程中从窑尾通入氧气,从窑头自然排风,窑内压力为微正压。

[0010] 本发明另一个方面提供一种高镍多元正极材料生产用回转窑,其包括加热套,所述加热套内设置有回转窑内管,所述回转窑内管的一端设置有进料口,所述回转窑内管的另一端设置有卸料口;所述加热套的底部靠近进料口的一端设置有安装底座,靠近卸料口的一端设置有升降倾角调节器。

[0011] 本发明所达到的有益效果是:

[0012] 本发明将烧结时的承载方式由匣钵承载优化为动态方式,解决了物料在烧结过程中与烧结气氛接触不足的问题。同时,通过两段联动式的烧成方法,解决物料在烧结过程中产生水分对过程的影响问题;同时,由于动态的物料与烧结气氛接触面增大,使烧结过用气量减少,能耗降低。通过该方法生产的高镍多元正极材料,其循环性能明显改善,热稳定性和批次一致性有较大提高。

## 附图说明

[0013] 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。在附图中:

[0014] 图1是本发明回转窑的结构示意图。

## 具体实施方式

[0015] 以下结合附图对本发明的优选实施例进行说明,应当理解,此处所描述的优选实施例仅用于说明和解释本发明,并不用于限定本发明。

[0016] 实施例1:

[0017] NCM811材料的生产

[0018] A、取镍钴锰NCM811前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}(\text{OH})_2$ 与氢氧化锂原料 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,按Li与M(NiCoMn总合)摩尔比为1.05:1的比例混合均匀。

[0019] B、将混合好的物料加入前段回转窑,通氮气,烧到500摄氏度,保温3小时。

[0020] C、调整倾角,卸料到后段回转窑。后段窑通入纯氧气,加热到750摄氏度,保温5小时。

[0021] D、调整倾角卸料,在干燥环境下冷却、进行分散、筛分、包装。

[0022] 实施例2:

[0023] NCA材料的生产

[0024] D、取镍钴铝NCA前驱体 $\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}(\text{OH})_2$ 与氢氧化锂原料 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ,按Li与M(NiCoAl总合)摩尔比为1.04:1的比例混合均匀。

[0025] E、将混合好的物料加入前段回转窑,通氮气,烧到500摄氏度,保温3小时。

[0026] F、调整倾角,卸料到后段回转窑。后段窑通入纯氧气,加热到750摄氏度,保温5小时。

[0027] D、调整倾角卸料,在干燥环境下冷却、进行分散、筛分、包装。

[0028] 实施例3

[0029] 图1所示,高镍多元正极材料生产用回转窑,其包括加热套3,所述加热套3内设置

有回转窑内管2,所述回转窑内管2的一端设置有进料口1,所述回转窑内管2的另一端设置有卸料口6;所述加热套3的底部靠近进料口1的一端设置有安装底座4,靠近卸料口6的一端设置有升降倾角调节器5。

[0030] 混合好的原材料从进料口1投入前段回转窑,调节倾角为水平,加热到500摄氏度,从窑尾通入氮气保护。加热3小时后,降下升降倾角调节器5,使回转窑中物料由卸料口6自然卸入后段回转窑的进料口。

[0031] 后段回转窑加热温度为680-780摄氏度,通入氧气。通氧加热5小时后,停止加热,继续通氧降温,降温至500摄氏度以下时停止通氧。调整倾角,进行卸料,得到烧成品。

[0032] 因为高镍三元材料多以氢氧化锂作为锂源材料,在工艺过程中,容易吸水造成粘连,使混合效果降低,故采用两段烧法,先在第一段使混合后的材料均转化为氧化物状态。排除其它气氛的影响和水分反应;然后在第二段通入反应需要的氧气。

[0033] 本发明的工艺方法使能耗大幅降低、用气量大幅减少。由于不采用承烧匣钵承载,且物料是随时翻动,与窑内气氛充分接触,所以反应速度加快,用气量大幅减少,能耗也相应降低。

[0034] 本发明的方法生产的高镍多元正极材料结构稳定性增加,循环寿命增加。由于物料与氧气氛接触充分,材料结构中氧空位得到有效修复和补偿,材料结构更加完整,在电化学过程中的表现为循环寿命增加。

[0035] 本发明的方法可延长设备使用寿命。由于分段烧,免除了水分在工艺过程中的影响,因此减少了腐蚀性气体的产生,使设备使用寿命增加。

[0036] 最后应说明的是:以上所述仅为本发明的优选实施例而已,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。

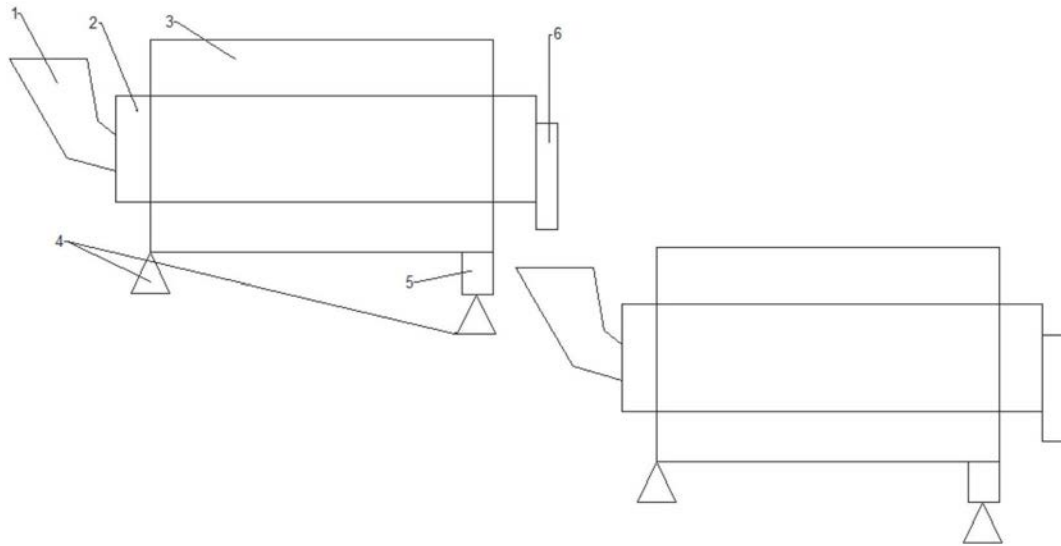


图1