



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115332528 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 11

(21) 申请号 202211237684.8

(22) 申请日 2022.10.11

(71) 申请人 宜宾锂宝新材料有限公司
地址 644000 四川省宜宾市翠屏区兴港路
东段2号

(72) 发明人 范未峰 张萍 侯世林 张彬
李成 郝长旺 王政强

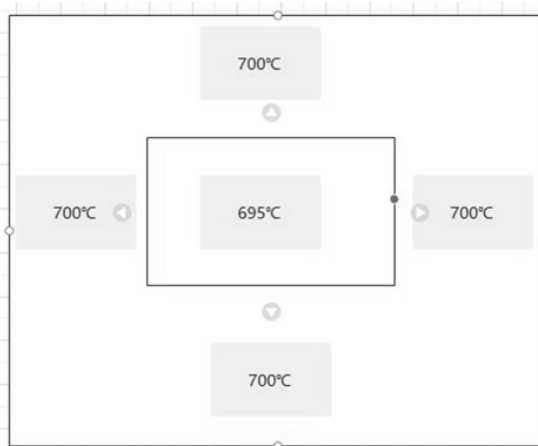
(74) 专利代理机构 北京超凡宏宇专利代理事务
所(特殊普通合伙) 11463
专利代理师 郭莲梅

(51) Int. Cl.
H01M 4/505 (2010.01)
H01M 4/525 (2010.01)
H01M 4/04 (2006.01)
H01M 10/0525 (2010.01)

权利要求书2页 说明书9页 附图2页

(54) 发明名称
掺混型三元正极材料、其制备方法及锂离子电池

(57) 摘要
本发明公开了掺混型三元正极材料、其制备方法及锂离子电池,涉及锂电池技术领域。以温度敏感的前驱体类型为原料,先利用大小颗粒的前驱体与锂源进行预烧结得到第一预烧料和第二预烧料,然后与粘结剂混合、压实、扎孔得到第一待烧结料块和第二待烧结料块,将第一待烧结料块和第二待烧结料块一同装入匣钵中进行一次烧结,采用四周与中心分区的方式或者采用上下层的布料方式,将第一预烧料布于四周或上层,将第二预烧料布于中心或下层。由于烧结过程中中心温度低于四周温度,下层温度低于上层温度,本申请的布料方式能够和温度分布相适应,使大颗粒物料位于高温区而小颗粒的物料位于低温区,提高了一次颗粒的均匀度,能够有效提升材料的电性能。



1. 一种掺混型三元正极材料的制备方法,其特征在于,包括:

将大粒径前驱体与锂源混合进行预烧结得到第一预烧料,将小粒径前驱体与锂源混合进行预烧结得到第二预烧料;

将所述第一预烧料与粘结剂混合后进行压实、扎孔得到第一待烧结料块,将所述第二预烧料与粘结剂混合后进行压实、扎孔得到第二待烧结料块,将所述第一待烧结料块和所述第二待烧结料块一同装入匣钵中进行一次烧结;

所述一次烧结的装料方式选自第一装料方式或第二装料方式;所述第一装料方式中,所述第一待烧结料块为具有中心缺口的料块,在装料时将所述第二待烧结料块置于所述第一待烧结料块的所述中心缺口处,以将所述中心缺口填充;所述第二装料方式中,所述第一待烧结料块和所述第二待烧结料块为截面形状和尺寸相同的料块,将所述第二待烧结料块置于下层,将所述第一待烧结料块置于上层;

其中,所述大粒径前驱体和所述小粒径前驱体的分子式均为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$; $x=0.82\sim 0.84$; $y=0.05\sim 0.07$; $z=0.10\sim 0.12$),所述大粒径前驱体的粒径D50为8-12 μm ,所述小粒径前驱体的粒径D50为2-8 μm 。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述第一待烧结料块和所述第二待烧结料块的质量比为2-3:1;所述第一待烧结料块和所述第二待烧结料块制备时,粘结剂的用量与对应预烧料的质量比为1-3:100。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述第一待烧结料块和所述第二待烧结料块的压实密度均为2.0-3.0g/cm³,孔隙率均为30-40%。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述匣钵包括长方形的底部支撑板,所述底部支撑板上设置有多个通孔,所述底部支撑板的四周未设置围栏;

对于长和宽均为320-340mm、厚度为10mm~20mm的匣钵,所述第一待烧结料块和所述第二待烧结料块总的装钵量为5-10Kg,分别采用所述第一装料方式和所述第二装料方式时的情况如下:

采用所述第一装料方式时,所述第一待烧结料块为具有中心缺口的截面长方形的料块,截面长方形的长和宽均为250-350mm,中心缺口为长方形缺口,中心缺口的长和宽均为90-110mm,所述第二待烧结料块与所述中心缺口的形状和尺寸相匹配;

采用所述第二装料方式时,所述第一待烧结料块和所述第二待烧结料块均为截面是长方形的料块,截面长方形的长和宽均为250-350mm,所述第一待烧结料块和所述第二待烧结料块的厚度均小于20mm。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的制备方法,其特征在于,一次烧结的温度为725-740℃,烧结时间为10-12h。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在制备所述第一预烧料和所述第二预烧料时均加入添加剂,所述添加剂选自ZrO₂、SbO₂、SrCO₃、TiO₂和MgO中的至少一种;

在制备所述第一预烧料和所述第二预烧料时,均控制前驱体与锂源的摩尔比为1.02-1.06:1,添加剂的用量与前驱体的质量比为0.1-10:100,预烧温度为500-600℃,预烧时间为4-6h。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在所述一次烧结之后,将烧结后的物料粉碎,然后进行后处理和二次烧结;

其中,所述粉碎是将块状物料分开;

所述后处理包括依次进行的水洗、过滤和干燥。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,所述二次烧结是将后处理后的物料和包覆剂混合,在550-650°C的温度条件下烧结8-10h;

所述包覆剂选自 Al_2O_3 、 Co_3O_4 、 H_3BO_3 、 TiO_2 和 MgO 中的至少一种,所述包覆剂的用量与所述后处理后的物料之比为0.2-0.5:100。

9. 一种掺混型三元正极材料,其特征在于,通过权利要求1-8中任一项所述的制备方法制备而得。

10. 一种锂离子电池,其特征在于,通过权利要求9所述的掺混型三元正极材料制备而得。

掺混型三元正极材料、其制备方法及其锂离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域,具体而言,涉及掺混型三元正极材料、其制备方法及其锂离子电池。

背景技术

[0002] 近年来,随着新能源行业的发展,正极材料大小颗粒掺杂技术逐步被应用并推广开来。大小颗粒的掺混可以进一步提升材料的能量密度,提升电池的使用寿命。

[0003] 目前主流的大小颗粒掺混工艺是大、小颗粒的制备需要分开烧结,即大颗粒前驱体与锂源、添加剂混合,烧结、后处理、包覆(掺杂)、二次烧结,获得成品大颗粒;小颗粒前驱体与锂源、添加剂混合,烧结、后处理、包覆(掺杂)、二次烧结,获得成品小颗粒。

[0004] 因此,目前的大小颗粒掺混工艺制备时间长、工艺复杂;产能受限于材料的松装,产能较低,制备成本较高。

[0005] 鉴于此,特提出本发明。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供掺混型三元正极材料、其制备方法及其锂离子电池,旨在提高一次颗粒的均匀性,提升材料的电学性能。

[0007] 本发明是这样实现的:

第一方面,本发明提供一种掺混型三元正极材料的制备方法,包括:

将大粒径前驱体与锂源混合进行预烧结得到第一预烧料,将小粒径前驱体与锂源混合进行预烧结得到第二预烧料;

将第一预烧料与粘结剂混合后进行压实、扎孔得到第一待烧结料块,将第二预烧料与粘结剂混合后进行压实、扎孔得到第二待烧结料块,将第一待烧结料块和第二待烧结料块一同装入匣钵中进行一次烧结;

一次烧结的装料方式选自第一装料方式或第二装料方式;第一装料方式中,第一待烧结料块为具有中心缺口的料块,在装料时将第二待烧结料块置于第一待烧结料块的中心缺口处,以将中心缺口填充;第二装料方式中,第一待烧结料块和第二待烧结料块为截面形状和尺寸相同的料块,将第二待烧结料块置于下层,将第一待烧结料块置于上层;

其中,大粒径前驱体和所述小粒径前驱体的分子式均为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$; $x=0.82\sim 0.84$; $y=0.05\sim 0.07$; $z=0.10\sim 0.12$),所述大粒径前驱体的粒径D50为 $8\sim 12\mu\text{m}$,所述小粒径前驱体的粒径D50为 $2\sim 8\mu\text{m}$ 。

[0008] 在可选的实施方式中,第一待烧结料块和第二待烧结料块的质量比为 $2\sim 3:1$;第一待烧结料块和第二待烧结料块制备时,粘结剂的用量与对应预烧料的质量比为 $1\sim 3:100$ 。

[0009] 在可选的实施方式中,第一待烧结料块和第二待烧结料块的压实密度均为 $2.0\sim 3.0\text{g}/\text{cm}^3$,孔隙率均为 $30\sim 40\%$ 。

[0010] 在可选的实施方式中,匣钵包括长方形的底部支撑板,底部支撑板上设置有多个

通孔,底部支撑板的四周未设置围栏;

对于长和宽均为320-340mm、厚度为10mm~20mm的匣钵,第一待烧结料块和第二待烧结料块总的装钵量为5-10Kg,分别采用第一装料方式和第二装料方式时的情况如下:

采用第一装料方式时,第一待烧结料块为具有中心缺口的截面长方形的料块,截面长方形的长和宽均为250-350mm,中心缺口为长方形缺口,中心缺口的长和宽均为90-110mm,第二待烧结料块与中心缺口的形状和尺寸相匹配;

采用第二装料方式时,第一待烧结料块和第二待烧结料块均为截面是长方形的料块,截面长方形的长和宽均为250-350mm,第一待烧结料块和第二待烧结料块的厚度均小于20mm。

[0011] 在可选的实施方式中,一次烧结的温度为725-740℃,烧结时间为10-12h。

[0012] 在可选的实施方式中,在制备第一预烧料和第二预烧料时均加入添加剂,添加剂选自 ZrO_2 、 SbO_2 、 $SrCO_3$ 、 TiO_2 和 MgO 中的至少一种;

在制备第一预烧料和第二预烧料时,均控制前驱体与锂源的摩尔比为1.02-1.06:1,添加剂的用量与前驱体的质量比为0.1-10:100,预烧温度为500-600℃,预烧时间为4-6h。

[0013] 在可选的实施方式中,在一次烧结之后,将烧结后的物料粉碎,然后进行后处理和二次烧结;

其中,粉碎是将块状物料分开;

后处理包括依次进行的水洗、过滤和干燥。

[0014] 在可选的实施方式中,二次烧结是将后处理后的物料和包覆剂混合,在550-650℃的温度条件下烧结8-10h;

所述包覆剂选自 Al_2O_3 、 Co_3O_4 、 H_3BO_3 、 TiO_2 和 MgO 中的至少一种,包覆剂的用量与后处理后的物料之比为0.2-0.5:100。

[0015] 第二方面,本发明提供一种掺混型三元正极材料,通过前述实施方式中任一项的制备方法制备而得。

[0016] 第三方面,本发明提供一种锂离子电池,通过前述实施方式的掺混型三元正极材料制备而得。

[0017] 本发明具有以下有益效果:以温度敏感的前驱体类型的材料为原料,先利用大小颗粒的前驱体与锂源进行预烧结得到第一预烧料和第二预烧料,然后与粘结剂混合、压实、扎孔得到第一待烧结料块和第二待烧结料块,将第一待烧结料块和第二待烧结料块一同装入匣钵中进行一次烧结,采用四周与中心分区域的方式或者采用上下层的布料方式,将第一预烧料布于四周或上层,将第二预烧料布于中心或下层。由于烧结过程中中心温度低于四周温度,下层温度低于上层温度,本申请的布料方式能够和温度分布相适应,使大颗粒物料位于高温区而小颗粒的物料位于低温区,提高了一次颗粒的均匀度,能够有效提升材料的电性能。

[0018] 与现有技术相比,本发明在混料时采用分层或分区域烧结的技术,实现大小颗粒同时在一个匣钵内烧结,充分利用窑炉自身温场的差异,弥补窑炉缺陷的同时,制备获得烧结效果良好的大、小颗粒的烧结料,并随着后续工序的进行,将二者更加均匀的混合在一起。

附图说明

[0019] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

- [0020] 图1为匣钵内圈与外圈温差示意图;
图2为匣钵上层温差示意图;
图3为匣钵的第一视角下的结构示意图;
图4为匣钵的第二视角下的结构示意图。

具体实施方式

[0021] 为使本发明实施例的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0022] 物料在烧结过程中,由于烧结设备自身的缺陷,同一钵物料中匣钵的中心与四周,内侧匣钵与外侧匣钵均存在明显的温差(如图1和图2所示),三元材料表面温差约20K,烧结后的物料自身一次颗粒不均匀,性能存在差异,使掺混后的物料性能下降。

[0023] 本发明实施例提供一种掺混型三元正极材料的制备方法,针对大小颗粒烧结温度敏感类型的前驱体,采用特殊的一次烧结方式,发明人创造性地利用大小颗粒同时烧结的工艺,恰好弥补了烧结过程所存在温度场差异,提高了一次颗粒的均匀性,提高了产品的电学性能。具体而言包括如下步骤:

S1、预烧

将大粒径前驱体与锂源混合进行预烧结得到第一预烧料,将小粒径前驱体与锂源混合进行预烧结得到第二预烧料,预烧的过程大粒径前驱体和小粒径前驱体是分开进行的,该工艺参数不做限定。

[0024] 本发明实施例中提供的烧结工艺是针对温度敏感的高镍材料,大粒径前驱体和小粒径前驱体的分子式均为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$; $x=0.82\sim 0.84$; $y=0.05\sim 0.07$; $z=0.10\sim 0.12$),大粒径前驱体的粒径D50为8-12 μm ,span=0.9-1.3(span表示材料粒径分布的宽度);小粒径前驱体的粒径D50为2-8 μm ,span=0.9-1.3。

[0025] 不同系列前驱体大小颗粒一烧温度差别如表1,发明人选择上述高镍材料,也称为“83镍”,温度较为敏感,大小颗粒的烧结温差能够和温度场温差相适应,可以利用窑炉的温差进行同时烧结。

[0026] 表1 不同系列前驱体大小颗粒一烧温度差别

前驱体类型	大颗粒一烧温度	小颗粒一烧温度	温差	备注
NCM (83 镍)	730℃	722℃	8℃	温度敏感
NCM (85 镍)	750℃	720℃	30℃	温度不敏感
NCM (88 镍)	780℃	750℃	30℃	温度不敏感

在一些实施例中,为提高最终产品的性能在预烧结时引入添加剂:在制备第一预烧料和第二预烧料时均加入添加剂,添加剂选自 ZrO_2 、 SbO_2 、 SrCO_3 、 TiO_2 和 MgO 中的至少一

种,引入以上几种添加剂均有利于提高最终产品的电学性能。

[0027] 进一步地,在制备第一预烧料和第二预烧料时,均控制前驱体与锂源的摩尔比为1.02-1.06:1,添加剂的用量与前驱体的质量比为0.1-10:100,预烧温度为500-600℃,预烧时间为4-6h。在制备第一预烧料和第二预烧料时,控制在上述范围内为宜,以保证最终产品的性能。

[0028] S2、一次烧结

将第一预烧料与粘结剂混合后进行压实、扎孔得到第一待烧结料块,将第二预烧料与粘结剂混合后进行压实、扎孔得到第二待烧结料块,将第一待烧结料块和第二待烧结料块一同装入匣钵中进行一次烧结。采用压实烧结的方式能够进一步提升烧结效果、速率,提升产能,扎孔是使物料保持一定的孔隙率,在烧结时可以快速将气体排出,如粘结剂产生的二氧化碳等。

[0029] 具体地,粘结剂可以为一般的粘结剂,如PVA、PEC、PVP等。

[0030] 一次烧结的装料方式选自第一装料方式或第二装料方式,第一装料方式是四周与中心分区域布料的方式,第二装料方式是上下分层的方式。两种装料方式很好地和匣钵内的温度场分布相匹配,将大颗粒物料置于四周或者上层,将小颗粒物料置于中心或者下层。

[0031] 具体地,第一装料方式中,第一待烧结料块为具有中心缺口的料块,在装料时将第二待烧结料块置于第一待烧结料块的中心缺口处,以将中心缺口填充。第二待烧结料块的大小可以刚好与中心缺口匹配,也可以略小于中心缺口。

[0032] 具体地,第二装料方式中,第一待烧结料块和第二待烧结料块为截面形状和尺寸相同的料块,将第二待烧结料块置于下层,将第一待烧结料块置于上层。第二待烧结料块置于下层,与匣钵接触,处于温度较低的区域;第一待烧结料块置于上层,处于温度较高的区域。分层的烧结进一步的充分利用窑炉烧结的空间,提升装钵量。

[0033] 发明人对一次烧结的参数进行了优化,第一待烧结料块和第二待烧结料块的质量比为2-3:1;第一待烧结料块和第二待烧结料块制备时,粘结剂的用量与对应预烧料的质量比为1-3:100;第一待烧结料块和第二待烧结料块的压实密度均为2.0-3.0g/cm³,孔隙率均为30-40%;一次烧结的温度为725-740℃,烧结时间为10-12h。通过进一步控制一次烧结的参数,能够提升烧结的均匀性,得到颗粒更加均匀的烧结物料。

[0034] 具体地,第一待烧结料块和第二待烧结料块的质量比可以为2:1、2.5:1、3:1等,在此范围内能够使振实提高、循环较好。压实密度可以为2.0 g/cm³、2.5 g/cm³、3.0 g/cm³等,孔隙率可以为30%、35%、40%等。

[0035] 在一些实施例中,匣钵包括长方形的底部支撑板,底部支撑板上设置有多个通孔,底部支撑板的四周未设置围栏;采用无围栏匣钵与压实烧结连用,同时采用分区域烧结,进一步降低材料制备成本,提升产品性能(循环寿命)。无围栏匣钵即为板状结构,其板状结构上开设多个通孔,如图3和图4所示,孔的形状可以为条形孔,也可以为矩阵分布的方形孔。

[0036] 为达到精细化控制,发明人对一定尺寸的匣钵的装料情况进行了优化,若为其他尺寸则等比例调整即可。对于长和宽均为320-340mm(如330mm)、厚度为10mm~20mm的匣钵,第一待烧结料块和第二待烧结料块总的装钵量为5-10Kg,分别采用所述第一装料方式和所述第二装料方式时的情况如下:(1)采用第一装料方式时,第一待烧结料块为具有中心缺口的截面长方形的料块,截面长方形的长和宽均为250-350mm(如长和宽均为250mm、300mm、

350mm等,长和宽可以相同也可以不同),中心缺口为长方形缺口,中心缺口的长和宽均为90-110mm(如90mm、100mm、110mm等),第二待烧结料块与中心缺口的形状和尺寸相匹配;两种料块厚度可根据窑炉自身称重量自由叠加;(2)采用第二装料方式时,第一待烧结料块和第二待烧结料块均为截面是长方形的料块,截面长方形的长和宽均为250-350mm(如长和宽均为250mm、300mm、350mm等,长和宽可以相同也可以不同),第一待烧结料块和第二待烧结料块的厚度均小于20mm,厚度根据窑炉自身承重和所需物料的比例自由调整。

[0037] S3、二次烧结

在可选的实施方式中,在一次烧结之后,将烧结后的物料粉碎,然后进行后处理和二次烧结,二次烧结之后得到正极材料成品。

[0038] 具体地,粉碎是将块状物料分开,而不影响颗粒本身的粒径,辊粉碎机粗碎,然后使用机械磨或者其他设备细碎,但是由于前驱体整体颗粒的粒径较小,该粉碎步骤不会影响颗粒本申请的粒径。

[0039] 具体地,后处理包括依次进行的水洗、过滤和干燥,通过水洗和过滤可以去除表面的杂质,得到洁净的正极材料半成品用于二次烧结。

[0040] 进一步地,二次烧结是将后处理后的物料和包覆剂混合,在550-650°C的温度条件下烧结8-10h;包覆剂选自 Al_2O_3 、 Co_3O_4 、 H_3BO_3 、 TiO_2 和 MgO 中的至少一种,包覆剂的用量与后处理后的物料之比为0.2-0.5:100。通过包覆剂的引入能够进一步提升正极材料的性能,包覆剂的种类和用量控制在上述范围内为宜。

[0041] 本发明实施例提供一种掺混型三元正极材料,通过上述制备方法制备而得,正极材料中含有大小颗粒,由于烧结工艺的改进能够使正极材料产品的颗粒均匀度高,赋予了材料更优异的电学性能,可以将该正极材料进一步制备得到锂离子电池。

[0042] 以下结合实施例对本发明的特征和性能作进一步的详细描述。

[0043] 实施例1

本实施例提供一种掺混型三元正极材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 前驱体选择

前驱体的分子式为 $LiNi_{83}Mn_{06}Co_{11}O_2$;

大颗粒前驱体的粒径 $D_{50}=10\mu m$, $span=1.0$;

小颗粒前驱体的粒径为 $D_{50}=5\mu m$, $span=1.0$ 。

[0044] (2) 预烧结

将大粒径前驱体与氢氧化锂和 ZrO_2 、 TiO_2 (添加剂, ZrO_2 和 TiO_2 质量比为1:1)混合进行预烧结得到第一预烧料,控制大粒径前驱体与锂源的摩尔比为1.03:1,添加剂的用量与大粒径前驱体的质量比为0.4:100,预烧温度为550°C,预烧时间为5h。

[0045] 将小粒径前驱体与氢氧化锂和 ZrO_2 、 TiO_2 (添加剂, ZrO_2 和 TiO_2 质量比为1:1)混合进行预烧结得到第二预烧料,控制小粒径前驱体与锂源的摩尔比为1.03:1,添加剂的用量与小粒径前驱体的质量比为0.4:100,预烧温度为550°C,预烧时间为5h。

[0046] (3) 一次烧结

将第一预烧料与粘结剂PVA混合后进行压实、扎孔得到第一待烧结料块,粘结剂的用量与预烧料的质量比为2:100,压实密度均为 $2.5 g/cm^3$,孔隙率均为35%。

[0047] 将第二预烧料与粘结剂PVA混合后进行压实、扎孔得到第二待烧结料块,粘结剂的

用量与预烧料的质量比为2:100,压实密度均为 2.5 g/cm^3 ,孔隙率均为35%。

[0048] 将第一待烧结料块和第二待烧结料块一同装入匣钵中进行一次烧结,第一待烧结料块和第二待烧结料块的质量比为2.5:1;一次烧结的温度为 732°C ,烧结时间为11h。

[0049] 装料方式:对于长和宽均为330mm、厚度为10mm的匣钵,第一待烧结料块和第二待烧结料块总的装钵量为6Kg,采用第一装料方式进行装料,第一待烧结料块为具有中心缺口的截面长方形的料块,截面长方形的长和宽均为300mm,中心缺口为长方形缺口,中心缺口的长和宽均为100mm,第二待烧结料块与中心缺口的形状和尺寸相匹配,长和宽均为100mm。

[0050] (4) 二次烧结

一次烧结之后,将烧结后的物料粉碎,然后进行后处理和二次烧结,二次烧结之后得到正极材料成品。后处理是依次进行的水洗、过滤和干燥,二次烧结是将后处理后的物料和包覆剂 Al_2O_3 混合,在 620°C 的温度条件下烧结8h;包覆剂的用量与后处理后的物料之比为0.3:100。

[0051] 实施例2

本实施例提供一种掺混型三元正极材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 前驱体选择

前驱体的分子式为 $\text{LiNi}_{83}\text{Mn}_{06}\text{Co}_{11}\text{O}_2$;

大颗粒前驱体的粒径 $D_{50}=8\mu\text{m}$,span=0.9;

小颗粒前驱体的粒径为 $D_{50}=2\mu\text{m}$,span=0.9。

[0052] (2) 预烧结

将大粒径前驱体与氢氧化锂和 ZrO_2 、 TiO_2 (添加剂, ZrO_2 和 TiO_2 质量比为1:1)混合进行预烧结得到第一预烧料,控制大粒径前驱体与锂源的摩尔比为1.02,添加剂的用量与大粒径前驱体的质量比为0.1:100,预烧温度为 500°C ,预烧时间为6h。

[0053] 将小粒径前驱体与氢氧化锂和 ZrO_2 、 TiO_2 (添加剂, ZrO_2 和 TiO_2 质量比为1:1)混合进行预烧结得到第二预烧料,控制小粒径前驱体与锂源的摩尔比为1.02,添加剂的用量与小粒径前驱体的质量比为0.1:100,预烧温度为 500°C ,预烧时间为6h。

[0054] (3) 一次烧结

将第一预烧料与粘结剂PVA混合后进行压实、冲孔得到第一待烧结料块,粘结剂的用量与预烧料的质量比为1:100,压实密度均为 2.0 g/cm^3 ,孔隙率均为35%。

[0055] 将第二预烧料与粘结剂PVA混合后进行压实、冲孔得到第二待烧结料块,粘结剂的用量与预烧料的质量比为1:100,压实密度均为 2.0 g/cm^3 ,孔隙率均为40%。

[0056] 将第一待烧结料块和第二待烧结料块一同装入匣钵中进行一次烧结,第一待烧结料块和第二待烧结料块的质量比为2:1;一次烧结的温度为 725°C ,烧结时间为12h。

[0057] 装料方式:对于长和宽均为330mm、厚度为10mm的匣钵,第一待烧结料块和第二待烧结料块总的装钵量为5Kg,采用第一装料方式进行装料,第一待烧结料块为具有中心缺口的截面长方形的料块,截面长方形的长和宽均为250mm,中心缺口为长方形缺口,中心缺口的长和宽均为90mm,第二待烧结料块与中心缺口的形状和尺寸相匹配,长和宽均为90mm。

[0058] (4) 二次烧结

一次烧结之后,将烧结后的物料粉碎,然后进行后处理和二次烧结,二次烧结之后得到正极材料成品。后处理是依次进行的水洗、过滤和干燥,二次烧结是将后处理后的物料

和包覆剂 Al_2O_3 混合,在 550°C 的温度条件下烧结10h;包覆剂的用量与后处理后的物料之比为0.2:100。

[0059] 实施例3

本实施例提供一种掺混型三元正极材料的制备方法,包括如下步骤:

(1) 前驱体选择

前驱体的分子式为 $\text{LiNi}_{0.83}\text{Mn}_{0.06}\text{Co}_{0.11}\text{O}_2$;

大颗粒前驱体的粒径 $D_{50}=12\mu\text{m}$, $\text{span}=1.3$;

小颗粒前驱体的粒径为 $D_{50}=8\mu\text{m}$, $\text{span}=1.3$ 。

[0060] (2) 预烧结

将大粒径前驱体与氢氧化锂和 ZrO_2 、 TiO_2 (添加剂, ZrO_2 和 TiO_2 质量比为1:1)混合进行预烧结得到第一预烧料,控制大粒径前驱体与锂源的摩尔比为1.06,添加剂的用量与大粒径前驱体的质量比为1.0:100,预烧温度为 600°C ,预烧时间为4h。

[0061] 将小粒径前驱体与氢氧化锂和 ZrO_2 、 TiO_2 (添加剂, ZrO_2 和 TiO_2 质量比为1:1)混合进行预烧结得到第二预烧料,控制小粒径前驱体与锂源的摩尔比为1.06,添加剂的用量与小粒径前驱体的质量比为1.0:100,预烧温度为 600°C ,预烧时间为4h。

[0062] (3) 一次烧结

将第一预烧料与粘结剂PVA混合后进行压实、扎孔得到第一待烧结料块,粘结剂的用量与预烧料的质量比为3:100,压实密度均为 3.0 g/cm^3 ,孔隙率均为35%。

[0063] 将第二预烧料与粘结剂PVA混合后进行压实、扎孔得到第二待烧结料块,粘结剂的用量与预烧料的质量比为3:100,压实密度均为 3.0 g/cm^3 ,孔隙率均为30%。

[0064] 将第一待烧结料块和第二待烧结料块一同装入匣钵中进行一次烧结,第一待烧结料块和第二待烧结料块的质量比为3:1;一次烧结的温度为 740°C ,烧结时间为10h。

[0065] 装料方式:对于长和宽均为330mm、厚度为10mm的匣钵,第一待烧结料块和第二待烧结料块总的装钵量为10Kg,采用第一装料方式进行装料,第一待烧结料块为具有中心缺口的截面长方形的料块,截面长方形的长和宽均为350mm,中心缺口为长方形缺口,中心缺口的长和宽均为110mm,第二待烧结料块与中心缺口的形状和尺寸相匹配,长和宽均为110mm。

[0066] (4) 二次烧结

一次烧结之后,将烧结后的物料粉碎,然后进行后处理和二次烧结,二次烧结之后得到正极材料成品。后处理是依次进行的水洗、过滤和干燥,二次烧结是将后处理后的物料和包覆剂 Al_2O_3 混合,在 650°C 的温度条件下烧结8h;包覆剂的用量与后处理后的物料之比为0.5:100。

[0067] 实施例4

本实施例提供一种掺混型三元正极材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于:步骤(3)中采用第二装料方式,第一待烧结料块和第二待烧结料块均为截面是长方形的料块,截面长方形的长和宽均为300mm,第一待烧结料块和第二待烧结料块的参数和用量不变。

[0068] 实施例5-8

本实施例提供一种掺混型三元正极材料的制备方法,实施例5-8与实施例4的区别仅在于:步骤(3)第一待烧结料块和第二待烧结料块的质量比为1:1、2:1、3:1、4:1。

[0069] 注:实施例4-8中大颗粒料块厚度由于用量的不同略有区别,但都在15-20mm;实施例4-8中小颗粒料块厚度由于用量的不同略有区别,但都在20-25mm。

[0070] 对比例1

本对比例提供一种掺混型三元正极材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于:步骤(3)将第一待烧结料块和第二待烧结料块在相同厚度的装

钵下分别进行烧结,即将6kg 第一待烧结料块和5kg 第二待烧结料块分别

置于匣钵中烧结,烧结温度(第一待烧结料块在732℃,第二烧结料块在727℃下烧结),时间与实施例1一致;在烧结之后再将烧结后的物料混合均匀。

[0071] 对比例2

本对比例提供一种掺混型三元正极材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于:采用NCM85镍前驱体,分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$; $x=0.85$; $y=0.05\sim 0.07$; $z=0.08\sim 0.10$)。

[0072] 对比例3

本对比例提供一种掺混型三元正极材料的制备方法,与实施例1的区别仅在于:采用NCM88镍前驱体,分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$; $x=0.88$; $y=0.05\sim 0.07$; $z=0.1\sim 0.12$)。

[0073] 对比例4

本对比例提供一种掺混型三元正极材料的制备方法,与对比例1的区别仅在于:采用NCM85镍前驱体,分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$; $x=0.85$; $y=0.05\sim 0.07$; $z=0.08\sim 0.10$);一烧温度采用(第一待烧结料块在750℃,第二烧结料块在720℃下烧结)。

[0074] 对比例5

本对比例提供一种掺混型三元正极材料的制备方法,与对比例1的区别仅在于:采用NCM88 镍前驱体,分子式为 $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ ($x+y+z=1$; $x=0.88$; $y=0.05\sim 0.07$; $z=0.1\sim 0.12$);一烧温度采用(第一待烧结料块在740℃,第二烧结料块在710℃下烧结)。

[0075] 试验例1

测试方法:

(1)扣式电池制作:将镍三元正极材料与 Super P 和 PVDF 粘结剂按质量比为90:5:5的比例在NMP溶剂中均匀混合制成钴含量为45%的浆料,将此浆料均匀涂布在铝箔上,60℃鼓风干燥3h,将极片转移至120℃真空烘箱中干燥12h,将干燥后的极片冲孔形成直径为12毫米的圆形极片,以此极片为正极,以Celgard 2400 为隔膜、金属锂片为负极,电解液为1M LiPF_6 为电解质溶解在比例为EMC:DC:DMC=1:1:1的混合电解液中,制成扣式半电池。

[0076] (2)首次充放电测试:将实施例1-8、对比例1-5的高镍三元正极材料制作好的扣式电池进行首次充放电实验,测试方法为:在2.8-4.3V 0.1C(理论容量设计为200mAh/g)倍率下进行,先进行0.1C充电后再0.1C放电得到充放电曲线,得到首次充放电容量,结果如下表3所示。

[0077] (3)高温循环性能测试:将实施例1-8、对比例1-5的高镍三元正极材料制作好的扣式电池进行高温(45℃)循环性能实验,测试方法:在2.8-4.3V 0.1C(标称容量为200mAh/g)首次充放电后,用1C 倍率进行充放电测试,持续50次循环,得到50次高温循环后容量保持率,结果如下表3所示。

[0078] 测试实施例5-8中制备得到的正极材料的性能,结果如表2所示。

[0079] 表2 正极材料性能测试结果

组别	大颗粒 装钵量	小颗粒 装钵量	掺混比	TD g/cm ³	0.2C mAh/g	循环 次数 / 圈
实施例 5	3Kg	3Kg	1:1	2.5	193.6	600
实施例 6	4 Kg	2 Kg	2:1	2.8	199.6	1000
实施例 7	4.5 Kg	1.5 Kg	3:1	2.8	198.2	1000
实施例 8	4.8 Kg	1.2 Kg	4:1	2.6	194.6	800

以上试验是以6kg装钵量为装钵条件,理论上讲,若窑炉支持更高的装钵量,即可进一步提升装钵量,但掺混比应控制为大颗粒:小颗粒=2:1、3:1。

[0080] 测试实施例和对比例中得到正极材料的电学性能,结果如表3所示。

[0081] 表3 实施例和对比例测试结果

	0.1CC	0.1CD	eff	HT-Cap	HT-50cy
实施例 1	226.7	208.0	91.8	205.2	93.2
实施例 2	228.0	210.5	92.4	206.9	93.4
实施例 3	224.4	208.7	93.0	206.4	92.8
实施例 4	229.1	207.8	90.7	205.2	93.1
实施例 5	228.5	211.4	92.5	209.1	89.1
实施例 6	226.6	206.8	91.3	204.2	92.6
实施例 7	227.3	207.2	91.2	204.6	92.2
实施例 8	226.4	206.9	91.4	206.3	93.1
对比例 1	226.7	205.5	90.7	205.6	91.3
对比例 2	234.8	207.2	88.2	206.6	91.3
对比例 3	233.7	214.7	91.9	211.4	88.7
对比例 4	234.7	211.6	90.2	206.8	93.1
对比例 5	235.7	211.1	89.6	208.0	92.0

其中,0.1CC是指0.1C 的倍率下充电的容量;

0.1CD是指0.1C的倍率下放电的容量;

eff是指0.1C 倍率下首次放电容量与充电容量的比值;

HT-Cap是指45℃±5℃温度下,以1C倍率充放电的容量;

HT-50cy是指45℃±5℃温度下,以1C 倍率充放电50 周以后容量的保持率。

[0082] 以上仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。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。

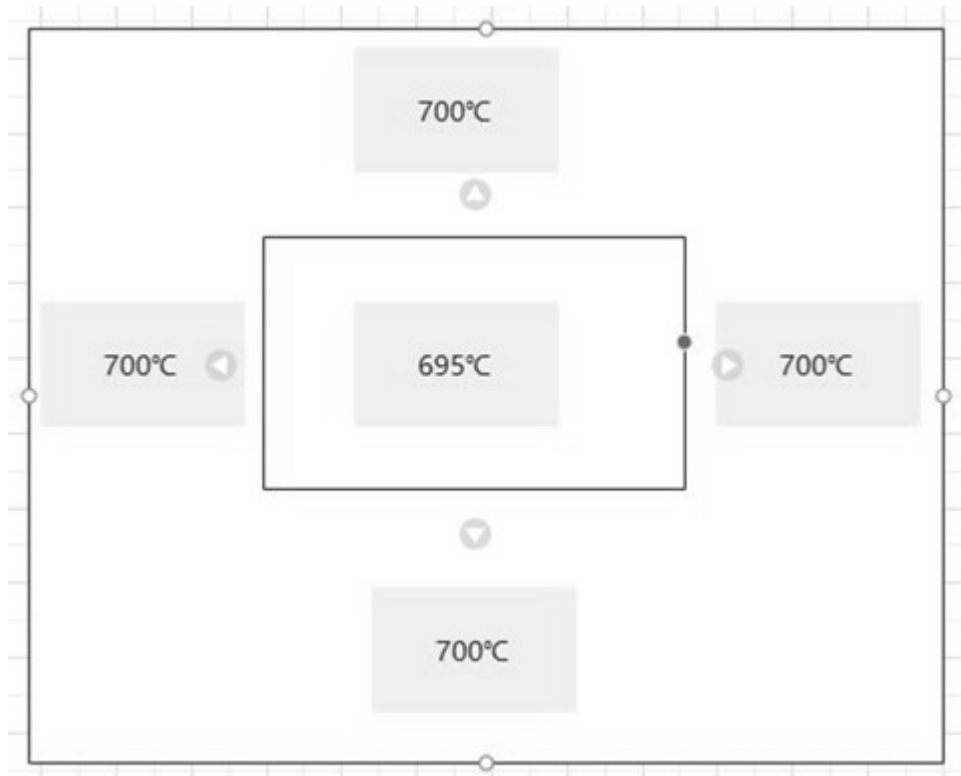


图1

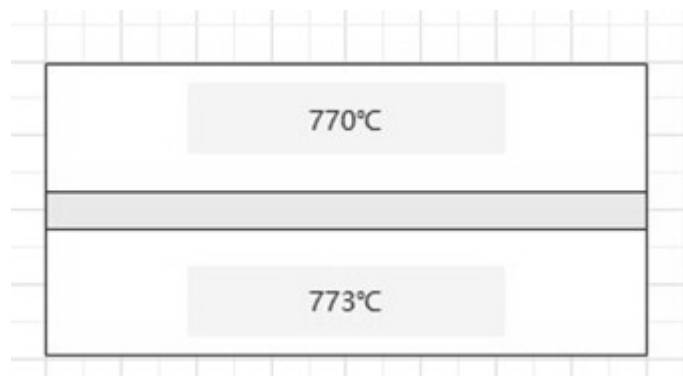


图2



图3

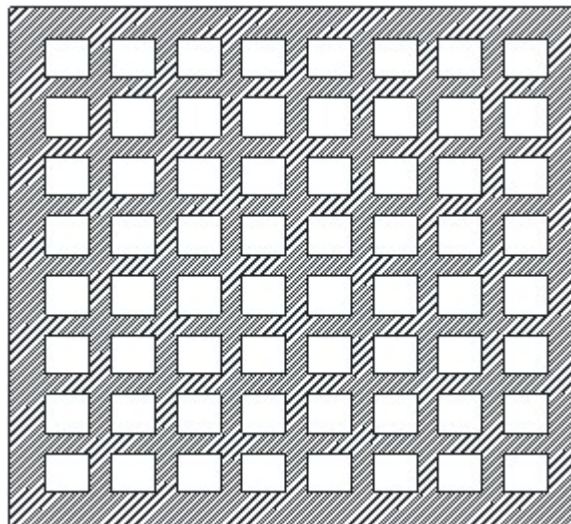


图4