



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110165166 B

(45) 授权公告日 2021.03.16

(21) 申请号 201910393781.8

H01M 4/505 (2010.01)

(22) 申请日 2019.05.13

H01M 4/52 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

H01M 4/525 (2010.01)

申请公布号 CN 110165166 A

H01M 10/0525 (2010.01)

(43) 申请公布日 2019.08.23

审查员 焦玉娜

(73) 专利权人 北京石油化工学院

地址 102600 北京市大兴区黄村清源北路
19号

(72) 发明人 李建刚 亢玉琼 姚琼 张华

(74) 专利代理机构 北京凯特来知识产权代理有
限公司 11260

代理人 郑立明 李闯

(51) Int.Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法,包括将乳化剂、油相、水相混合在一起,制得油包水微乳液;将被包覆基体材料加入到所述油包水微乳液中,并进行搅拌,使水相在所述基体材料的表面浸润形成均匀水膜;在搅拌条件下将含有第一反应试剂的油液加入到所述油包水微乳液中,使所述第一反应试剂在所述基体材料的表面原位反应形成包覆层;使反应液静止,并进行过滤,然后对所得滤饼进行热处理,从而得到包覆改性的锂离子电池正极材料。本发明不仅包覆层均匀、无污水排出、不会产生二次污染,而且工艺简单、能耗低、生产效率高、适合规模化生产。

1. 一种微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1、将表面活性剂、助表面活性剂、油相、水相混合在一起,制得油包水微乳液;其中,所述的油相为环己烷、正己烷、正庚烷中的至少一种;

步骤2、将被包覆基体材料加入到所述油包水微乳液中,并进行搅拌,使水相在所述基体材料的表面浸润形成均匀水膜;

步骤3、在搅拌条件下将含有第一反应试剂的油液加入到所述油包水微乳液中,使所述第一反应试剂在所述基体材料的表面原位反应形成包覆层;其中,所述含有第一反应试剂的油液是以步骤1所用油相作为溶剂配置而成,并且所述第一反应试剂为铝、钛、锆、铁、钴、镍中至少一种的醇盐;

步骤4、使反应液静止,并进行过滤,然后对所得滤饼进行热处理,从而得到包覆改性的锂离子电池正极材料。

2. 根据权利要求1所述的微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法,其特征在于,所述被包覆基体材料为尖晶石结构正极材料、具有层状结构正极材料、富锂锰基正极材料中的至少一种。

3. 根据权利要求1或2所述的微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法,其特征在于,所述表面活性剂为不含金属离子的表面活性剂。

4. 根据权利要求3所述的微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法,其特征在于,所述表面活性剂为CTAB、Triton、Tween或Span。

5. 根据权利要求1或2所述的微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法,其特征在于,所述助表面活性剂为乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、正庚醇或正辛醇。

6. 根据权利要求1或2所述的微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法,其特征在于,所述油包水微乳液的水相中含有氨水、 NH_4F 、 H_3PO_4 中的至少一种。

一种微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池正极材料技术领域,尤其涉及一种微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法。

背景技术

[0002] 随着科学技术的发展,锂离子电池越来越多地被应用到便携式电子设备、电动汽车等诸多领域中,这对锂离子电池的能量密度提出了很高的需求,因此锂离子电池正极材料成为当前的研究热点。5V尖晶石 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ 、高镍三元材料 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、高镍三元材料 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 、富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ ($\text{M}=\text{Ni}, \text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}$ 等)等锂离子电池正极材料普遍存在着电解液侵蚀、材料表面电解液催化氧化分解等问题,这导致了锂离子电池的充放电性能难以满足使用需求。

[0003] 针对上述这些锂离子电池正极材料所存在的问题,目前主要采用离子掺杂、表面包覆、核壳或梯度材料制备等手段进行改性。其中,表面包覆可以避免电极材料与电解液直接接触,较好地抑制电解液侵蚀以及材料表面电解液催化氧化分解,从而能够显著改善锂离子电池正极材料的充放电性能。在现有技术中,表面包覆的主要方法有沉淀法(如Journal of Power Sources, 2014, 114 (10): 4710-4718)、原子层沉积法(如Journal of Power Sources, 2011, 196 (6): 3317-3324)、浸渍法(如Journal of Physical Chemistry C, 2007, 111 (10): 4061-4067)、溶胶凝胶法(如Ceramics International, 2015, 41 (5A): 6141-6692)等;沉淀法方便规模化实施,但难以均匀包覆,且会产生大量废液导致二次污染;原子层沉积法虽可实现超薄均匀包覆,但难以规模化应用;而浸渍法和溶胶凝胶法需要蒸发溶剂,耗能较大、生产效率较低。

发明内容

[0004] 针对现有技术中的上述不足之处,本发明提供了一种微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法,不仅包覆层均匀、无污水排出、不会产生二次污染,而且工艺简单、能耗低、生产效率高、适合规模化生产。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的:

[0006] 一种微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤1、将表面活性剂、助表面活性剂、油相、水相混合在一起,制得油包水微乳液;其中,所述的油相为环己烷、正己烷、正庚烷中的至少一种;

[0008] 步骤2、将被包覆基体材料加入到所述油包水微乳液中,并进行搅拌,使水相在所述基体材料的表面浸润形成均匀水膜;

[0009] 步骤3、在搅拌条件下将含有第一反应试剂的油液加入到所述油包水微乳液中,使所述第一反应试剂在所述基体材料的表面原位反应形成包覆层;其中,所述含有第一反应试剂的油液是以步骤1所用油相作为溶剂配置而成,并且所述第一反应试剂为铝、钛、锆、铁、钴、镍中至少一种的醇盐;

[0010] 步骤4、使反应液静止,并进行过滤,然后对所得滤饼进行热处理,从而得到包覆改性的锂离子电池正极材料。

[0011] 优选地,所述被包覆基体材料为尖晶石结构正极材料 LiM_2O_4 、具有层状结构正极材料 LiMO_2 、富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 中的至少一种。

[0012] 优选地,所述表面活性剂为不含金属离子的表面活性剂。

[0013] 优选地,所述表面活性剂为CTAB、Triton、Tween或Span。

[0014] 优选地,所述助表面活性剂为乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、正庚醇或正辛醇。

[0015] 优选地,所述油包水微乳液的水相中含有氨水、 NH_4F 、 H_3PO_4 中的至少一种。

[0016] 由上述本发明提供的技术方案可以看出,本发明所提供的微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法中,先通过油包水微乳液在被包覆基体材料的表面浸润形成均匀水膜,然后又使所述第一反应试剂与水膜或第二反应试剂在所述基体材料的表面原位反应形成包覆层,再通过对固液分离得到的滤饼进行低温热处理,从而即可制得包覆改性好的锂离子电池正极材料;这不仅包覆层均匀、无污水排出、不会产生二次污染,而且工艺简单、能耗低、生产效率高、适合规模化生产。

附图说明

[0017] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,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,对于本领域的普通技术人员来讲,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附图。

[0018] 图1为本发明实例1所制得 Al_2O_3 包覆 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的透射电镜照片。

[0019] 图2为本发明实例1所制得 Al_2O_3 包覆 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ 的充放电循环性能示意图。

具体实施方式

[0020] 下面结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明的保护范围。

[0021] 下面对本发明所提供的微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法进行详细描述。本发明实施例中未作详细描述的内容属于本领域专业技术人员公知的现有技术。

[0022] 一种微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法,包括如下步骤:

[0023] 步骤1、将表面活性剂、助表面活性剂、油相、水相混合在一起,制得油包水微乳液;该油包水微乳液的水相中可以含有第二反应试剂;第二反应试剂为氨水、 NH_4F 、 H_3PO_4 中的至少一种。

[0024] 步骤2、将被包覆基体材料加入到所述油包水微乳液中,并进行搅拌,使水相在所述基体材料的表面浸润形成均匀水膜。

[0025] 步骤3、在搅拌条件下将含有第一反应试剂的油液加入到所述油包水微乳液中,使所述第一反应试剂与水膜或第二反应试剂在所述基体材料的表面原位反应形成包覆层。

[0026] 步骤4、使反应液静止,并进行过滤,然后对所得滤饼进行400~600℃的热处理,从而得到包覆改性的锂离子电池正极材料。

[0027] 具体地,该微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法的各步骤可以包括:

[0028] (1) 在步骤1中,所述表面活性剂为不含金属离子的表面活性剂,例如可以采用现有技术中的CTAB、Triton、Tween或Span等药剂;所述助表面活性剂可以采用现有技术中的乙醇、正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇、正戊醇、异戊醇、正己醇、正庚醇、正辛醇等药剂。所述油相为环己烷、正己烷、正庚烷中的至少一种。所述油包水微乳液的水相中可以含有氨水、 NH_4F 、 H_3PO_4 中的至少一种。

[0029] (2) 在步骤2中,所述被包覆基体材料为尖晶石结构正极材料 LiM_2O_4 、具有层状结构正极材料 LiMO_2 、富锂锰基正极材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 中的至少一种。

[0030] (3) 在步骤3中,所述含有第一反应试剂的油液是以步骤1所用油相作为溶剂,将第一反应试剂溶于溶剂中制备而成;所述第一反应试剂为铝、钛、锆、铁、钴、镍中至少一种的醇盐。

[0031] 进一步地,本发明所提供的微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法中,先通过油包水微乳液在被包覆基体材料的表面浸润形成均匀水膜,然后又使所述第一反应试剂与水膜或第二反应试剂在所述基体材料的表面原位反应形成包覆层,再通过对固液分离得到的滤饼进行400~600℃的热处理,从而即可制得包覆改性好的锂离子电池正极材料;这不仅包覆层均匀、无污水排出、不会产生二次污染,而且工艺简单、能耗低、生产效率高、适合规模化生产。

[0032] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:

[0033] (1) 本发明所提供的微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法工艺简单、能耗低、生产效率高,非常适合于工业的大量、连续化生产。

[0034] (2) 本发明所提供的微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法没有废液产生,包覆后的滤液主要为油相,补充添加适量表面活性剂和水相就可以多次循环利用,环境友好。

[0035] (3) 本发明所提供的微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法,包覆层均匀,所制包覆改性材料电性能改善明显,可广泛应用于高比能二次电池领域。

[0036] 综上所述,本发明实施例不仅包覆层均匀、无污水排出、不会产生二次污染,而且工艺简单、能耗低、生产效率高、适合规模化生产。

[0037] 为了更加清晰地展现出本发明所提供的技术方案及所产生的技术效果,下面以具体实施例对本发明提供的微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法进行详细描述。

[0038] 实施例1

[0039] 一种微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法,包括如下步骤:

[0040] 步骤1a、按照Triton X-100:正己醇:环己烷:水=12:8:100:1的质量比,将Triton X-100、正己醇、环己烷、水混合在一起,制得透明的油包水微乳液。

[0041] 步骤2a、以球形富锂锰基材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.2}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_2$ ($0.5\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot 0.5\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$) 作为被包覆基体材料,并按照固液质量比1:25的比例,将被包覆基体材料悬浮于步骤1a所述油包水微乳液中,进行高速搅拌30min,使水相在所述基体材料的表面浸润形成均匀水膜。

[0042] 步骤3a、在高速搅拌条件下,将微量溶有三乙醇铝的环己烷液缓慢加入到所述油

包水微乳液中,并控制包覆层材料与所述基体材料的摩尔比为1%,搅拌3h,使三乙醇铝与所述水膜在所述基体材料的表面原位反应形成包覆层。

[0043] 步骤4a、使反应液静止,并进行过滤,然后将所得滤饼放入马弗炉中以500℃焙烧5h,从而得到如图1a和图1b所示的1%Al₂O₃包覆Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂材料。

[0044] 具体地,室温下2.0~4.8V区间0.05C充放电,未包覆基体材料与本发明实施例1所制得1%Al₂O₃包覆Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂材料的放电比容量分别为312mAh·g⁻¹和337.5mAh·g⁻¹。对本发明实施例1所制得1%Al₂O₃包覆Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂的充放电循环性能检测,从而得到如图2所示的充放电循环性能示意图。由图2可以看出:以1.0C循环,未包覆基体材料循环到120圈后,容量大幅度下降,而本发明实施例1所制得1%Al₂O₃包覆Li_{1.2}Ni_{0.2}Mn_{0.6}O₂经过200圈循环后容量保持率高达84.9%,这说明本发明实施例1中的Al₂O₃包覆明显提高了富锂锰基材料的循环稳定性。

[0045] 实施例2

[0046] 一种微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法,包括如下步骤:

[0047] 步骤1b、按照CTAB:正戊醇:正己烷:水=15:6:100:1的质量比,将CTAB、正戊醇、正己烷、水混合在一起,制得透明的油包水微乳液。

[0048] 步骤2b、以球形三元材料LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂作为被包覆基体材料,并按照固液质量比1:25的比例,将被包覆基体材料悬浮于步骤1b所述油包水微乳液中,进行高速搅拌30min,使水相在所述基体材料的表面浸润形成均匀水膜。

[0049] 步骤3b、在高速搅拌条件下,将微量溶有乙醇锆的正己烷液缓慢加入到所述油包水微乳液中,并控制包覆层材料与所述基体材料的摩尔比为0.5%,搅拌3h,使乙醇锆与所述水膜在所述基体材料的表面原位反应形成包覆层。

[0050] 步骤4b、使反应液静止,并进行过滤,然后将所得滤饼放入马弗炉中以500℃焙烧5h,从而得到0.5%ZrO₂包覆LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂材料。

[0051] 具体地,室温下2.5~4.3V区间0.5C充放电循环,未包覆基体材料与本发明实施例2所制得0.5%ZrO₂包覆LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂材料的初始比容量分别为153.6mAh·g⁻¹和152.9mAh·g⁻¹,循环30周后容量保持率分别为94.7%和99.5%。当充电截至电压提高至4.6V时,未包覆基体材料与本发明实施例2所制得0.5%ZrO₂包覆LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂材料循环40周后容量保持率分别为76.2%和89%。这说明本发明实施例2中的ZrO₂包覆明显提高了LiNi_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}O₂材料的循环稳定性。

[0052] 实施例3

[0053] 一种微乳液辅助原位包覆锂离子电池正极材料的方法,包括如下步骤:

[0054] 步骤1c、按照Span-80:正辛醇:正庚烷:水=15:10:100:1的质量比,将Span-80、正辛醇、正庚烷、水混合在一起,制得透明的油包水微乳液;其中,油包水微乳液的水相中含有NH₄F。

[0055] 步骤2c、以球形三元材料LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂作为被包覆基体材料,并按照固液质量比1:25的比例,将被包覆基体材料悬浮于步骤1c所述油包水微乳液中,进行高速搅拌30min,使水相在所述基体材料的表面浸润形成均匀水膜。

[0056] 步骤3c、在高速搅拌条件下,将微量溶有三乙醇铝的正庚烷液缓慢加入到所述油包水微乳液中,控制所述油包水微乳液中NH₄F与三乙醇铝的摩尔比为3:1,并控制包覆层材

料与所述基体材料的摩尔比为0.5%，搅拌3h，使三乙醇铝与所述水膜在所述基体材料的表面原位反应形成包覆层。

[0057] 步骤4c、使反应液静止，并进行过滤，然后将所得滤饼放入马弗炉中，氮气氛下以400℃焙烧5h，从而得到0.5%AlF₃包覆LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂材料。

[0058] 具体地，室温下2.5~4.6V区间0.5C充放电循环，未包覆基体材料与本发明实施例3所制得0.5%AlF₃包覆LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂材料的初始比容量分别为184mAh·g⁻¹和182.9mAh·g⁻¹，循环30周后容量保持率分别为82.9%和91.8%。这说明本发明实施例3中的AlF₃包覆明显提高了LiNi_{0.4}Co_{0.2}Mn_{0.4}O₂材料的循环稳定性。

[0059] 综上所述，本发明实施例不仅包覆层均匀、无污水排出、不会产生二次污染，而且工艺简单、能耗低、生产效率高、适合规模化生产。

[0060] 以上所述，仅为本发明较佳的具体实施方式，但本发明的保护范围并不局限于此，任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明披露的技术范围内，可轻易想到的变化或替换，都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此，本发明的保护范围应该以权利要求书的保护范围为准。

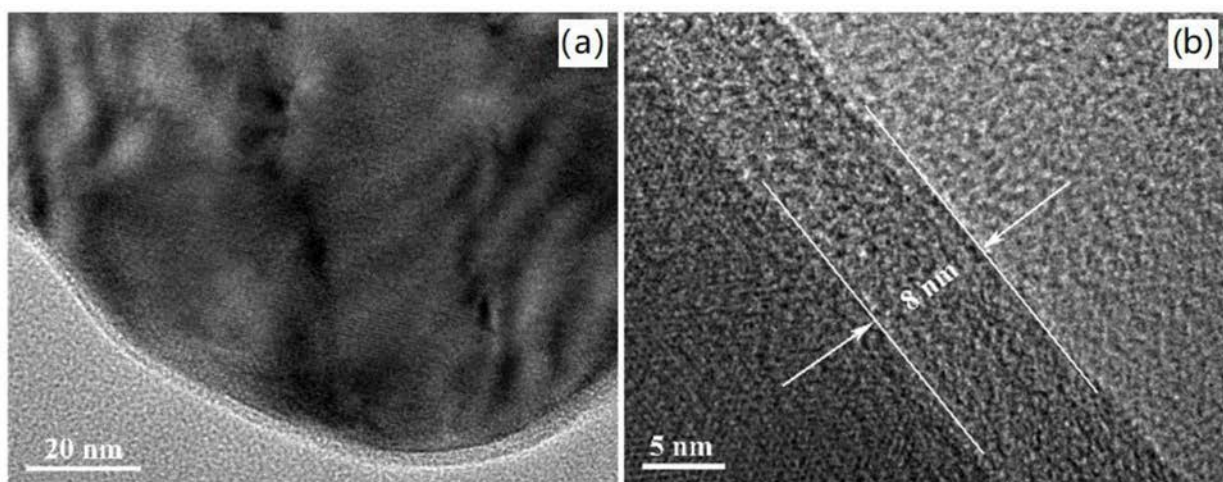


图1

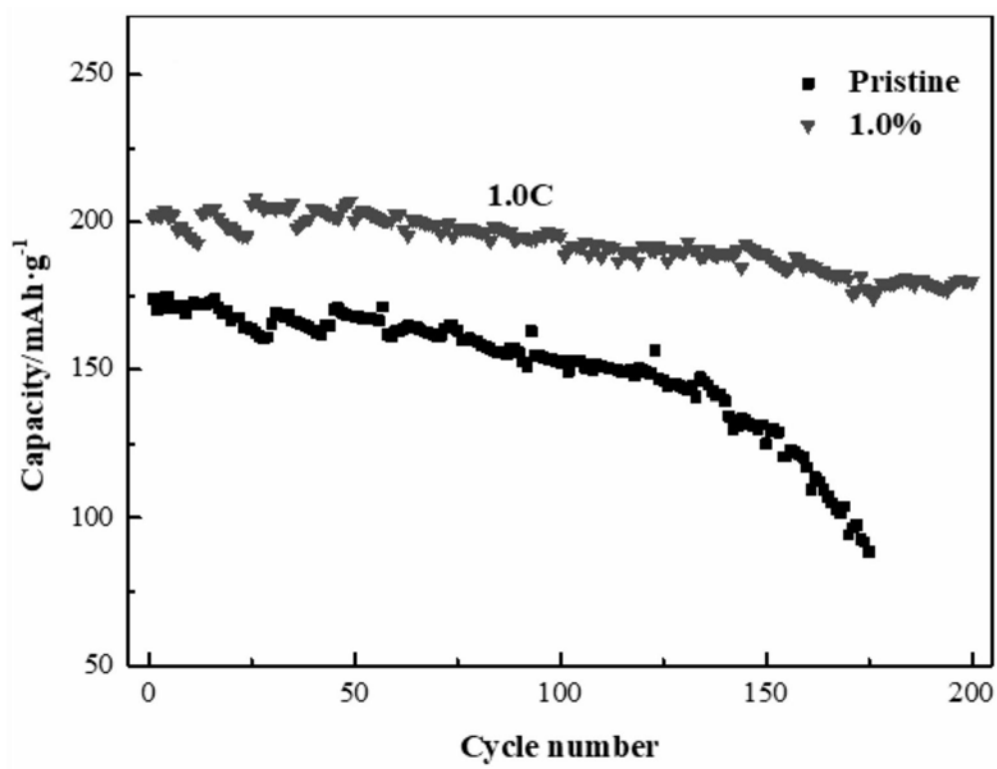


图2