



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108963197 A

(43)申请公布日 2018.12.07

(21)申请号 201710357028.4

(22)申请日 2017.05.19

(71)申请人 宁德时代新能源科技股份有限公司

地址 352100 福建省宁德市蕉城区漳湾镇  
新港路1号

(72)发明人 倪欢 陈玉君 况新亮 高旭光  
汪龙 柳娜

(74)专利代理机构 北京五洲洋和知识产权代理  
事务所(普通合伙) 11387

代理人 张向琨

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

权利要求书1页 说明书11页 附图3页

(54)发明名称

改性正极活性材料的制备方法

(57)摘要

本申请提供一种改性正极活性材料的制备方法。所述改性正极活性材料的制备方法包括步骤：将正极活性材料基体溶于醇溶剂中制备成正极活性材料基体悬浮液；将醇溶性铝盐溶于醇溶剂中制备成醇溶性铝盐溶液；将醇溶性含磷化合物溶于醇溶剂中制备成醇溶性含磷化合物溶液；将醇溶性铝盐溶液与醇溶性含磷化合物溶液混合，加热使其反应，反应结束后获得含磷酸铝的液相包覆液；将正极活性材料基体悬浮液与含磷酸铝的液相包覆液混合并搅拌，搅拌结束后进行抽滤，取抽滤后的滤饼干燥、焙烧，获得表面包覆磷酸铝层的改性正极活性材料。通过此方法获得的改性正极活性材料能够提高电化学储能装置的高温存储性能和循环稳定性。

1. 一种改性正极活性材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:  
将正极活性材料基体溶于醇溶剂中制备成正极活性材料基体悬浮液;  
将醇溶性铝盐溶于醇溶剂中制备成醇溶性铝盐溶液;  
将醇溶性含磷化合物溶于醇溶剂中制备成醇溶性含磷化合物溶液;  
将醇溶性铝盐溶液与醇溶性含磷化合物溶液混合,加热使其反应,反应结束后获得含磷酸铝的液相包覆液;  
将正极活性材料基体悬浮液与含磷酸铝的液相包覆液混合并搅拌,搅拌结束后进行抽滤,取抽滤后的滤饼干燥、焙烧,即在正极活性材料基体的表面均匀包覆磷酸铝层,完成改性正极活性材料的制备。
2. 根据权利要求1所述的改性正极活性材料的制备方法,其特征在于,在正极活性材料基体悬浮液中,所述醇溶剂的质量为所述正极活性材料基体的质量的30%~70%。
3. 根据权利要求1所述的改性正极活性材料的制备方法,其特征在于,在得到的改性正极活性材料中,所述磷酸铝层的质量为所述正极活性材料基体的质量的0.03%~0.3%。
4. 根据权利要求1所述的改性正极活性材料的制备方法,其特征在于,在得到的改性正极活性材料中,所述磷酸铝层的厚度为5nm~70nm。
5. 根据权利要求1所述的改性正极活性材料的制备方法,其特征在于,所述醇溶剂选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇中的一种或几种,优选地,所述醇溶剂选自乙醇。
6. 根据权利要求1所述的改性正极活性材料的制备方法,其特征在于,在制备含磷酸铝的液相包覆液时加入酸度调节剂调节反应体系的PH值。
7. 根据权利要求6所述的改性正极活性材料的制备方法,其特征在于,所述酸度调节剂为弱酸铵,优选地,所述酸度调节剂选自乙酸铵、酸氢铵、碳酸铵中的一种或几种。
8. 根据权利要求1所述的改性正极活性材料的制备方法,其特征在于,  
所述醇溶性铝盐选自氯化铝、异丙醇铝、乙酰丙酮铝、三甲基铝、硝酸铝中的一种或几种;  
所述醇溶性含磷化合物选自磷酸三乙酯、亚磷酸、五氧化二磷中的一种或几种。
9. 根据权利要求1所述的改性正极活性材料的制备方法,其特征在于,所述正极活性材料基体的通式为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ,其中, $0.9 \leq a \leq 1.2$ , $0.5 \leq x < 1$ ,M选自Co、Mn、Al、Mg、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、W、Bi中的一种或几种。
10. 根据权利要求1所述的改性正极活性材料的制备方法,其特征在于,焙烧温度为300℃~700℃,焙烧时间为1h~10h。

## 改性正极活性材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本申请涉及储能装置领域,尤其涉及一种改性正极活性材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 随着电动汽车的发展和普及,大家对其电池的要求也越来越严格,比如要求电池必须要拥有高能量密度、长循环性能以及高安全稳定性能。锂离子二次电池相对于其它种类的电池来说,其较高能量密度优势使其在市场上占据主流地位。随着国家对电动汽车补贴政策的变化,使用更高能量密度的锂离子二次电池的需求更加迫切,这使得采用高镍正极活性材料成为锂离子二次电池目前和将来发展及应用的最佳选择。

[0003] 为了满足产品对锂离子二次电池高能量密度的需求而提高锂离子二次电池电压或采用高镍正极活性材料时,锂离子二次电池的安全性能就存在疑虑。例如,使用高镍正极活性材料时,由于镍含量的提高,为了维持电荷平衡,稳定态的 $\text{Ni}^{2+}$ 转变成不稳定态的 $\text{Ni}^{3+}$ 的数量将增多,这使得高镍正极活性材料和电解液发生大量的副反应,产生气体,导致锂离子二次电池膨胀。这不仅会导致锂离子二次电池损坏,影响其使用寿命,同时也会导致使用该锂离子二次电池的设备的损坏,严重的时候由于锂离子二次电池膨胀变形导致锂离子二次电池内部发生短路,或是锂离子二次电池外包装胀破导致可燃性的电解液泄露,有引起火灾等安全事故的风险。基于上述同样的原因(稳定态的 $\text{Ni}^{2+}$ 转变成不稳定态的 $\text{Ni}^{3+}$ 的数量增多)会使高镍正极活性材料结构的稳定性变差,材料由层状结构相变形成岩盐相 $\text{NiO}$ ,影响锂离子二次电池的容量和循环性能。因此需要有效的技术提高正极活性材料表面的稳定性、改善锂离子二次电池的产气。

[0004] 目前,正极活性材料生产商通过使用纳米化合物,将例如氧化铝、氧化锆、氧化镁、二氧化钛、磷酸铝等纳米化合物与正极活性材料固相混合后二次烧结形成包覆层以稳定正极活性材料的表面,减少正极活性材料表面和电解液的直接接触,一定程度上减少了表面副反应的发生,改善锂离子二次电池的产气并提高循环性能。但是由于此种方法不能将包覆层均匀地包覆在正极活性材料表面,只能在一定程度上起到对正极活性材料的保护作用,因此如何实现均匀包覆一直是业界共同努力的方向。

### 发明内容

[0005] 鉴于背景技术中存在的问题,本申请的一目的在于提供一种改性正极活性材料的制备方法,其可以在正极活性材料基体的表面均匀连续且致密地包覆磷酸铝层,有效隔绝正极活性材料基体与电解液的直接接触,减少正极活性材料基体与电解液之间的副反应,降低电化学储能装置的产气量,提高电化学储能装置的高温存储性能。

[0006] 本申请的另一目的在于提供一种改性正极活性材料的制备方法,通过其获得的改性正极活性材料具有良好的结构稳定性,可以有效地提高电化学储能装置的循环稳定性。

[0007] 为了达到上述目的,本申请提供了一种改性正极活性材料的制备方法,其包括步骤:将正极活性材料基体溶于醇溶剂中制备成正极活性材料基体悬浮液;将醇溶性铝盐溶

于醇溶剂中制备成醇溶性铝盐溶液；将醇溶性含磷化合物溶于醇溶剂中制备成醇溶性含磷化合物溶液；将醇溶性铝盐溶液与醇溶性含磷化合物溶液混合，加热使其反应，反应结束后获得含磷酸铝的液相包覆液；将正极活性材料基体悬浮液与含磷酸铝的液相包覆液混合并搅拌，搅拌结束后进行抽滤，取抽滤后的滤饼干燥、焙烧，即在正极活性材料基体的表面均匀包覆磷酸铝层，完成改性正极活性材料的制备。

[0008] 相对于现有技术，本申请的有益效果为：

[0009] 本申请的改性正极活性材料的制备方法可以在正极活性材料基体的表面均匀连续且致密地包覆磷酸铝层，可有效隔绝正极活性材料基体与电解液的直接接触，减少正极活性材料基体与电解液之间的副反应，降低电化学储能装置的产气量，提高电化学储能装置的高温存储性能；同时获得的改性正极活性材料具有良好的结构稳定性，可以有效地提高电化学储能装置的循环稳定性。

### 附图说明

[0010] 图1为对比例1的未经过包覆改性处理的正极活性材料的SEM图。

[0011] 图2为对比例4采用固相混和包覆得到的改性正极活性材料的SEM图。

[0012] 图3为实施例1采用液相包覆的方法得到的改性正极活性材料的SEM图。

[0013] 图4为实施例1、对比例1、对比例4的循环性能曲线。

[0014] 图5为实施例1、对比例1、对比例4的体积膨胀率曲线。

### 具体实施方式

[0015] 下面详细说明根据本申请的改性正极活性材料的制备方法。

[0016] 首先说明根据本申请第一方面的改性正极活性材料的制备方法。

[0017] 根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法，包括步骤：将正极活性材料基体溶于醇溶剂中制备成正极活性材料基体悬浮液；将醇溶性铝盐溶于醇溶剂中制备成醇溶性铝盐溶液；将醇溶性含磷化合物溶于醇溶剂中制备成醇溶性含磷化合物溶液；将醇溶性铝盐溶液与醇溶性含磷化合物溶液混合，加热使其反应，反应结束后获得含磷酸铝的液相包覆液；将正极活性材料基体悬浮液与含磷酸铝的液相包覆液混合并搅拌，搅拌结束后进行抽滤，取抽滤后的滤饼干燥、焙烧，即在正极活性材料基体的表面均匀包覆磷酸铝层，完成改性正极活性材料的制备。

[0018] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中，在醇溶性含磷化合物溶液中，醇溶性含磷化合物溶于醇溶剂中后会与醇溶剂发生酯化反应生成链状的磷酸酯，当醇溶性铝盐加入后，醇溶性铝盐与链状的磷酸酯发生反应，形成含磷酸铝的液相包覆液，所述含磷酸铝的液相包覆液均一旦稳定，当加入正极活性材料基体后，经搅拌液相包覆液中的磷酸铝可充分地对正极活性基体中的二次颗粒进行包覆，然后经过抽滤、干燥、焙烧，可得到在表面均匀连续且致密地包覆磷酸铝层的改性正极活性材料。采用本申请的改性正极活性材料的制备方法得到的改性正极活性材料可以在正极活性材料基体的二次颗粒表面形成均匀包覆的磷酸铝层，这种均匀连续且致密的磷酸铝层，能有效隔绝正极活性材料基体与电解液的直接接触，减少正极活性材料基体与电解液之间的副反应，可以降低电化学储能装置的产气量，有效地提高电化学储能装置的高温存储性能。同时通过本方法

获得的改性正极活性材料具有良好的结构稳定性,能够抑制正极活性材料基体的相变,从而提高电化学储能装置的循环性能,减少电化学储能装置的容量损失。此外,形成改性正极活性材料的焙烧过程可以使包覆层中的物质和正极活性材料基体中的游离金属(例如游离锂等)反应,降低游离金属的含量从而降低电化学储能装置的产气量,改善正极活性材料基体在制浆中的加工性能;适量磷酸铝包覆层还可以降低正极活性材料基体的极化,从而降低电化学储能装置的内阻,减少使用过程中电化学储能装置的能量损耗,从而进一步提高电化学储能装置的循环性能。

[0019] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,在正极活性材料基体悬浮液中,所述醇溶剂的质量可为所述正极活性材料基体的质量的30%~70%。若醇溶剂的加入量小于30%,会造成正极活性材料基体分散不均匀,影响后续磷酸铝层包覆的均匀性、连续性以及致密性,而醇溶剂的加入量大于70%,则会导致形成的正极活性材料基体悬浮液过稀,磷酸铝不容易附着在正极活性基基材的表面形成磷酸铝层。

[0020] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,在得到的改性正极活性材料中,所述磷酸铝层的质量可为所述正极活性材料基体的质量的0.03%~0.3%。若磷酸铝层的质量低于所述正极活性材料基体的质量的0.03%时,则由于其含量过少,所形成的磷酸铝层不能够完全包覆正极活性材料基体的表面,若磷酸铝层的质量高于所述正极活性材料基体的质量的0.3%时,则会在正极活性材料基体的表面形成过厚的磷酸铝层,使得金属离子(例如锂离子)从正极活性材料基体表面的脱出和嵌入困难,造成电化学储能装置内部的极化增大,增大电化学储能装置的内阻,从而恶化电化学储能装置的电化学性能。

[0021] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,在得到的改性正极活性材料中,所述磷酸铝层的厚度可为5nm~70nm。

[0022] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,所述醇溶剂的种类没有具体的限制,可根据实际需求进行选择,优选地,所述醇溶剂可选自甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇中的一种或几种,进一步优选地,所述醇溶剂可选自乙醇。

[0023] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,在制备含磷酸铝的液相包覆液时可加入酸度调节剂调节反应体系的PH值。优选地,所述酸度调节剂可为弱酸铵。进一步优选地,所述酸度调节剂可选自乙酸铵、碳酸氢铵、碳酸铵中的一种或几种。

[0024] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,所述酸度调节剂的质量可为所述醇溶性铝盐的质量的3%~60%。

[0025] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,所述醇溶性铝盐的种类不受限制,可根据实际需求进行选择。优选地,所述醇溶性铝盐可选自氯化铝、异丙醇铝、乙酰丙酮铝、三甲基铝、硝酸铝中的一种或几种。

[0026] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,所述醇溶性含磷化合物的种类不受限制,可根据实际需求进行选择。优选地,所述醇溶性含磷化合物可选自磷酸三乙酯、亚磷酸、五氧化二磷中的一种或几种。

[0027] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,所述醇溶性铝盐溶液与所述醇溶性含磷化合物溶液中Al与P的原子个数比可为1:1。

[0028] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,醇溶性铝盐溶液

与醇溶性含磷化合物溶液混合后可采用水浴加热的方法使其反应,但本申请不限于此,也可采用其它加热方式。其中,水浴加热的温度可为60~80℃,水浴加热的时间没有具体的限制,可根据实际需求及环境因素进行设定,考虑到制备过程中醇溶剂的用量,水浴加热的时间优选为1h~3h。

[0029] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,在含磷酸铝的液相包覆液中,所述磷酸铝的含量没有具体的限制,在本申请的实施例中为了方便计算醇溶性铝盐和醇溶性含磷化合物的用量,将所述磷酸铝的质量设定为所述液相包覆液的总质量的10%,但本申请不限于此。在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,所述正极活性材料基体的种类不受限制,本申请的改性正极活性材料的制备方法适用于在各种正极活性材料基体的表面均匀连续且致密地包覆磷酸铝层。以锂离子二次电池为例,所述正极活性材料基体的通式可为 $\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ ,其中, $0.9 \leq a \leq 1.2$ , $0.5 \leq x < 1$ ,M选自Co、Mn、Al、Mg、Fe、Cr、V、Ti、Cu、B、Ca、Zn、Zr、Nb、Mo、Sr、Sb、W、Bi中的一种或几种。优选地,所述正极活性材料基体可选自 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 、 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 中的一种或几种。

[0030] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,所述正极活性材料基体悬浮液与含磷酸铝的液相包覆液混合搅拌的时间可为30min~60min。

[0031] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,焙烧过程可在马弗炉中进行,焙烧温度可为300℃~700℃,焙烧时间可为1h~10h。

[0032] 在根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法中,焙烧过程可在空气气氛或氧气气氛中进行。

[0033] 其次说明根据本申请第二方面所述的电化学储能装置。

[0034] 根据本申请第二方面所述的电化学储能装置包括由根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法制备得到的改性正极活性材料。

[0035] 在根据本申请第二方面所述的电化学储能装置中,所述电化学储能装置包括正极片、负极片、隔离膜以及电解液等。正极片包括正极集流体和设置于正极集流体上的正极膜片,正极膜片包括由根据本申请第一方面所述的改性正极活性材料的制备方法制备得到的改性正极活性材料。

[0036] 在根据本申请第二方面所述的电化学储能装置中,所述电化学储能装置可为超级电容器、锂离子二次电池或钠离子二次电池。根据电化学储能装置种类的不同,可选择不同类型的正极活性材料基体。在本申请的实施例中,仅示出电化学储能装置为锂离子二次电池的实施例,但本申请不限于此。

[0037] 在锂离子二次电池中,所述正极集流体为铝箔。正极导电剂选自乙炔黑、导电炭黑、碳纤维(VGCF)、碳纳米管(CNT)、科琴黑中的一种或几种。

[0038] 在锂离子二次电池中,所述负极片包括负极集流体和位于负极集流体上的负极膜片。所述负极集流体为铜箔。负极活性材料选自人造石墨或者天然石墨。所述负极导电剂选自乙炔黑、导电炭黑(Super P、Super S、350G)、碳纤维(VGCF)、碳纳米管(CNT)、科琴黑中的一种或几种。

[0039] 在锂离子二次电池中,所述电解质可为液体电解质,所述电解质可包括锂盐以及有机溶剂。

[0040] 在锂离子二次电池中,所述锂盐的具体种类不受限制。具体地,所述锂盐可选自 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_2\text{F})_2$ (简称为LiFSI)、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (简称为LiTFSI)、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$ (简称为LiBOB)、 $\text{LiBF}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (简称为LiDFOB)中的一种或几种。

[0041] 在锂离子二次电池中,所述有机溶剂的具体种类并没有特别的限制,可根据实际需求进行选择。优选地,使用非水有机溶剂。所述非水有机溶剂可包括任意种类的碳酸酯、羧酸酯。碳酸酯可包括环状碳酸酯或者链状碳酸酯。所述非水有机溶剂还可包括碳酸酯的卤代化合物。具体地,所述有机溶剂选自碳酸乙烯酯(EC)、碳酸丙烯酯、碳酸亚丁酯、碳酸亚戊酯、氟代碳酸亚乙酯、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸二乙酯、碳酸二丙酯、碳酸甲乙酯(EMC)、 $\gamma$ -丁内酯、甲酸甲酯、甲酸乙酯、丙酸乙酯、丙酸丙酯、四氢呋喃中的一种或几种。

[0042] 在锂离子二次电池中,所述隔离膜的种类没有具体的限制,可根据实际需求选择。

[0043] 下面结合实施例,进一步阐述本申请。应理解,这些实施例仅用于说明本申请而并不用于限制本申请的范围。在实施例中仅示出电化学储能装置为锂离子二次电池的情况,但本申请不限于此。

[0044] 在下述实施例中,所使用到的试剂、材料以及仪器如没有特殊的说明,均可商购获得。

[0045] 实施例1

[0046] (1) 改性正极活性材料的制备

[0047] 称取52.6g异丙醇铝溶解于160g乙醇中,制备成醇溶性铝盐溶液;然后,再称取18.3g  $\text{P}_2\text{O}_5$ 溶解于160g乙醇中,制备成醇溶性含磷化合物溶液,将上述醇溶性铝盐溶液和醇溶性含磷化合物溶液混合置于一个烧杯中,至于80℃水浴锅中进行水浴加热1h,在水浴加热其间逐量加入30.7g酸度调节剂 $\text{NH}_4\text{HCO}_3$ ;最后,向反应结束后的混合溶液中加入乙醇至混合溶液总质量为314g,即得含 $\text{AlPO}_4$ 的液相包覆液,其中,液相包覆液中 $\text{AlPO}_4$ 的含量为所述液相包覆液的总质量的10%。

[0048] 称取4.00Kg未经包覆的正极活性材料基体 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ,搅拌分散于1.20Kg乙醇中,得到均匀分散的正极活性材料基体悬浮液;然后,将120g上述液相包覆液加入正极活性材料基体悬浮液中并搅拌30min,接着抽滤,去除乙醇,并把得到的滤饼放入真空烘箱80℃干燥10h,最后将干粉放置于匣钵内后置于马弗炉中并通入空气,在300℃下焙烧5h,焙烧结束后经自然冷却得到改性正极活性材料,即表面均匀包覆 $\text{AlPO}_4$ 层的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ ,其中 $\text{AlPO}_4$ 层的平均厚度为50nm。

[0049] (2) 正极片的制备

[0050] 将上述改性正极活性材料、正极导电剂乙炔黑以及粘结剂聚偏二氟乙烯(PVDF)按质量比95:3:2与溶剂N-甲基吡咯烷酮(NMP)混匀制成正极浆料,其中正极浆料的固含量为40%,之后将正极浆料均匀涂布在厚度为12 $\mu\text{m}$ 的正极集流体铝箔上,并在85℃下烘干5h后进行8MPa冷压,然后进行切边、分条、裁片,再在85℃的真空条件下烘干4h,焊接极耳,完成正极片的制备。

[0051] (3) 负极片的制备

[0052] 将负极活性材料石墨、负极导电剂乙炔黑、粘结剂SBR以及增稠剂CMC按质量比95:2:1:1与溶剂去离子水混匀制成负极浆料,其中负极浆料的固含量为45%,之后将负极浆料均匀涂布在集流体铜箔上并在85℃下烘干5h后进行8MPa冷压,然后进行切边、分条、裁片,

再在110℃真空条件下烘干4h,焊接极耳,完成负极片的制备。

[0053] (4) 电解液的制备

[0054] 在含水量<10ppm的氩气气氛手套箱中,将碳酸乙烯酯(EC)、碳酸甲乙酯(EMC)、碳酸二甲酯(DMC)按照体积比为EC:EMC:DMC=1:1:1进行混合,接着将充分干燥的锂盐LiPF<sub>6</sub>溶解于混合有机溶剂中,混合均匀后获得电解液,其中LiPF<sub>6</sub>的浓度为1M。

[0055] (5) 隔离膜的制备

[0056] 以聚乙烯(PE)薄膜作为隔离膜。

[0057] (6) 锂离子二次电池的制备

[0058] 将制得的正极片、隔离膜、负极片按顺序叠好,使隔离膜处于正负极片中间,卷绕得到裸电芯;将裸电芯置于铝塑膜外包装中,之后注入电解液并封装,经过静置、化成、整形、容量测试等工序,完成锂离子二次电池的制备。

[0059] 实施例2

[0060] 锂离子二次电池的制备过程同实施例1,区别在于,

[0061] (1) 改性正极活性材料的制备

[0062] 称取96.6g水合硝酸铝( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )溶解于160g乙醇中,制备成醇溶性铝盐溶液;然后,再称21.1g亚磷酸溶解于160g乙醇中,制备成醇溶性含磷化合物溶液,将上述醇溶性铝盐溶液和醇溶性含磷化合物溶液混合置于一个烧杯中,至于80℃水浴锅中进行水浴加热1h,在水浴加热其间逐量加入3.50g酸度调节剂乙酸铵;最后,向反应结束后的混合溶液中加入乙醇至混合溶液总质量为314g,即得含AlPO<sub>4</sub>的液相包覆液,其中,液相包覆液中AlPO<sub>4</sub>的含量为所述液相包覆液的总质量的10%。

[0063] 称取4.00Kg未经包覆的正极活性材料基体LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>,搅拌分散于1.60Kg乙醇中,得到均匀分散的正极活性材料基体悬浮液;然后,将60.0g上述液相包覆液加入正极活性材料基体悬浮液中并搅拌30min,接着抽滤,去除乙醇,并把得到的滤饼放入真空烘箱80℃干燥10h,最后将干粉放置于匣钵内后置于马弗炉中并通入空气,在600℃焙烧8h,焙烧结束后经自然冷却得到改性正极活性材料,即表面均匀包覆AlPO<sub>4</sub>层的LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>,其中AlPO<sub>4</sub>层的平均厚度为26nm。

[0064] 实施例3

[0065] 锂离子二次电池的制备过程同实施例1,区别在于,

[0066] (1) 改性正极活性材料的制备

[0067] 称取96.6g水合硝酸铝( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ )溶解于160g乙醇中,制备成醇溶性铝盐溶液;然后,再称46.9g磷酸三乙酯溶解于160g乙醇中,制备成醇溶性含磷化合物溶液,将上述醇溶性铝盐溶液和醇溶性含磷化合物溶液混合置于一个烧杯中,至于80℃水浴锅中进行水浴加热1h,在水浴加热其间逐量加入38.7g酸度调节剂乙酸铵;最后,向反应结束后的混合溶液中加入乙醇至混合溶液总质量为314g,即得含AlPO<sub>4</sub>的液相包覆液,其中,液相包覆液中AlPO<sub>4</sub>的含量为所述液相包覆液的总质量的10%。

[0068] 称取4.00Kg未经包覆的正极活性材料基体LiNi<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>,搅拌分散于2.00Kg乙醇中,得到均匀分散的正极活性材料基体悬浮液;然后,将32.0g上述液相包覆液加入上述正极活性材料基体悬浮液中并搅拌45min,接着抽滤,去除乙醇,并把得到的滤饼放入真空烘箱80℃干燥10h,最后将干粉放置于匣钵内后置于马弗炉中并通入空气,在500℃焙烧



1h, 焙烧结束后经自然冷却得到改性正极活性材料, 即表面均匀包覆 $\text{AlPO}_4$ 层的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ , 其中 $\text{AlPO}_4$ 层的平均厚度为15nm。

[0069] 实施例4

[0070] 锂离子二次电池的制备过程同实施例1, 区别在于,

[0071] (1) 改性正极活性材料的制备

[0072] 称取18.6g三甲基铝溶解于160g乙醇中, 制备成醇溶性铝盐溶液; 然后, 再称18.3g五氧化二磷溶解于160g乙醇中, 制备成醇溶性含磷化合物溶液, 将上述醇溶性铝盐溶液和醇溶性含磷化合物溶液混合置于一个烧杯中, 至于 $80^\circ\text{C}$ 水浴锅中进行水浴加热1h, 在水浴加热其间逐量加入3.97g酸度调节剂碳酸铵; 最后, 向反应结束后的混合溶液中加入乙醇至混合溶液总质量为314g, 即得含 $\text{AlPO}_4$ 的液相包覆液, 其中, 液相包覆液中 $\text{AlPO}_4$ 的含量为所述液相包覆液的总质量的10%。

[0073] 称取4.00Kg未经包覆的正极活性材料基体 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ , 搅拌分散于2.40Kg乙醇中, 得到均匀分散的正极活性材料基体悬浮液; 然后, 将20.0g上述液相包覆液加入上述正极活性材料基体悬浮液中并搅拌30min, 接着抽滤, 去除乙醇, 并把得到的滤饼放入真空烘箱 $80^\circ\text{C}$ 干燥10h, 最后将干粉放置于匣钵内后置于马弗炉中并通入空气, 在 $700^\circ\text{C}$ 焙烧3h, 焙烧结束后经自然冷却得到改性正极活性材料, 即表面均匀包覆 $\text{AlPO}_4$ 层的 $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.3}\text{O}_2$ , 其中 $\text{AlPO}_4$ 层的平均厚度为10nm。

[0074] 实施例5

[0075] 锂离子二次电池的制备过程同实施例1, 区别在于,

[0076] (1) 改性正极活性材料的制备

[0077] 称取84.3g乙酰丙酮铝溶解于160g乙醇中, 制备成醇溶性铝盐溶液; 然后, 再称21.1g亚磷酸溶解于160g乙醇中, 制备成醇溶性含磷化合物溶液, 将上述醇溶性铝盐溶液和醇溶性含磷化合物溶液混合置于一个烧杯中, 至于 $80^\circ\text{C}$ 水浴锅中进行水浴加热1h, 在水浴加热其间逐量加入5.65g酸度调节剂乙酸铵; 最后, 向反应结束后的混合溶液中加入乙醇至混合溶液总质量为314g, 即得含 $\text{AlPO}_4$ 的液相包覆液, 其中, 液相包覆液中 $\text{AlPO}_4$ 的含量为所述液相包覆液的总质量的10%。

[0078] 称取4.00Kg未经包覆的正极活性材料基体 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , 搅拌分散于2.40Kg乙醇中, 得到均匀分散的正极活性材料基体悬浮液; 然后, 将12.0g上述液相包覆液加入上述正极活性材料基体悬浮液中并搅拌60min, 接着抽滤, 去除乙醇, 并把得到的滤饼放入真空烘箱 $80^\circ\text{C}$ 干燥10h, 最后将干粉放置于匣钵内后置于马弗炉中并通入氧气, 在 $400^\circ\text{C}$ 焙烧7h, 焙烧结束后经自然冷却得到改性正极活性材料, 即表面均匀包覆 $\text{AlPO}_4$ 层的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ , 其中 $\text{AlPO}_4$ 层的平均厚度为5nm。

[0079] 实施例6

[0080] 锂离子二次电池的制备过程同实施例1, 区别在于,

[0081] (1) 改性正极活性材料的制备

[0082] 称取34.3g氯化铝溶解于160g乙醇中, 制备成醇溶性铝盐溶液; 然后, 再称46.9g磷酸三乙酯溶解于160g乙醇中, 制备成醇溶性含磷化合物溶液, 将上述醇溶性铝盐溶液和醇溶性含磷化合物溶液混合置于一个烧杯中, 至于 $80^\circ\text{C}$ 水浴锅中进行水浴加热1h, 在水浴加热其间逐量加入2.68g酸度调节剂碳酸铵; 最后, 向反应结束后的混合溶液中加入乙醇至混

合溶液总质量为314g,即得含 $\text{AlPO}_4$ 的液相包覆液,其中,液相包覆液中 $\text{AlPO}_4$ 的含量为所述液相包覆液的总质量的10%。

[0083] 称取4.00Kg未经包覆的正极活性材料基体 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,搅拌分散于2.80Kg乙醇中,得到均匀分散的正极活性材料基体悬浮液;然后,将80.0g上述液相包覆液加入上述正极活性材料基体悬浮液中并搅拌30min,接着抽滤,去除乙醇,并把得到的滤饼放入真空烘箱80℃干燥10h,最后将干粉放置于匣钵内后置于马弗炉中并通入氧气,在300℃焙烧10h,焙烧结束后经自然冷却得到改性正极活性材料,即表面均匀包覆 $\text{AlPO}_4$ 层的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ,其中 $\text{AlPO}_4$ 层的平均厚度为35nm。

[0084] 对比例1

[0085] 锂离子二次电池的制备过程同实施例1,区别在于,

[0086] (1) 改性正极活性材料的制备

[0087] 直接采用商业用 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 粉末做正极活性材料,不进行包覆改性处理。

[0088] 对比例2

[0089] 锂离子二次电池的制备过程同实施例1,区别在于,

[0090] (1) 改性正极活性材料的制备

[0091] 直接采用商业用 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 粉末做正极活性材料,不进行包覆改性处理。

[0092] 对比例3

[0093] 锂离子二次电池的制备过程同实施例1,区别在于,

[0094] (1) 改性正极活性材料的制备

[0095] 直接采用商业用 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 粉末做正极活性材料,不进行包覆改性处理。

[0096] 对比例4

[0097] 锂离子二次电池的制备过程同实施例1,区别在于,

[0098] (1) 改性正极活性材料的制备

[0099] 将12.0g纳米磷酸铝与4.00Kg未经包覆的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 放置于混料机固相混合5h,然后取出固相混后的粉末,放置于匣钵内后置于马弗炉中,通入空气,在600℃焙烧5h,自然冷却后得到包覆磷酸铝的 $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$ 。

[0100] 对比例5

[0101] 锂离子二次电池的制备过程同实施例1,区别在于,

[0102] (1) 改性正极活性材料的制备

[0103] 将12.0g纳米磷酸铝与4.00Kg未经包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 放置于混料机固相混合5h,然后取出固相混后的粉末,放置于匣钵内置于马弗炉中,通入空气,在600℃焙烧5h,自然冷却后得到包覆磷酸铝的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ 。

[0104] 对比例6

[0105] 锂离子二次电池的制备过程同实施例1,区别在于,

[0106] (1) 改性正极活性材料的制备

[0107] 将12.0g纳米磷酸铝与4.00Kg未经包覆的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 放置于混料机固相混合5h,然后取出固相混后的粉末,放置于匣钵内后置于马弗炉中,通入空气,在600℃焙烧5h,自然冷却后得到包覆磷酸铝的 $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ 。

[0108] 表1实施例1-6的原料加入量参数

[0109]

	液相包覆液						正极活性材料基体	
	醇溶性铝盐		醇溶性含磷化合物		酸度调节剂			
	种类	质量/g	种类	质量/g	种类	与醇溶性铝盐的质量比	种类	质量/Kg
实施例 1	异丙醇铝	52.6	五氧化二磷	18.3	碳酸氢铵	58.4%	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	4.00
实施例 2	硝酸铝	96.6	亚磷酸	21.1	乙酸铵	3.60%	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	4.00
实施例 3	硝酸铝	96.6	磷酸三乙酯	46.9	乙酸铵	40.1%	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	4.00
实施例 4	三甲基铝	18.6	五氧化二磷	18.3	碳酸铵	21.4%	$\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_2$	4.00
实施例 5	乙酰丙酮铝	84.3	亚磷酸	21.1	乙酸铵	6.70%	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$	4.00
实施例 6	氯化铝	34.3	磷酸三乙酯	46.9	碳酸铵	7.80%	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	4.00

[0110] 表2实施例1-6和对比例1-6的制备工艺参数

[0111]

	搅拌时间/min	焙烧气氛	焙烧温度/°C	焙烧时间/h	包覆层平均厚度/nm
实施例 1	30	空气	300	5	50
实施例 2	30	空气	600	8	26
实施例 3	45	空气	500	1	15
实施例 4	30	空气	700	3	10
实施例 5	60	氧气	400	7	5
实施例 6	30	氧气	300	10	35
对比例 1	/	/	/	/	/
对比例 2	/	/	/	/	/
对比例 3	/	/	/	/	/
对比例 4	/	空气	600	5	不均匀、不连续包覆
对比例 5	/	空气	600	5	不均匀、不连续包覆
对比例 6	/	空气	600	5	不均匀、不连续包覆

[0112] 接下来说明锂离子二次电池的测试过程。

[0113] (1) 锂离子二次电池的循环性能测试

[0114] 在25°C的环境中,将锂离子二次电池以1C(即1h内完全放掉理论容量的电流值)恒流充电至上限电压为4.3V,然后以4.3V恒压充电至电流为0.05C,然后再以1C恒流放电直到最终电压为2.8V,记录锂离子二次电池首次循环的放电容量,而后进行500次上述的充电和放电循环,记录第500次循环后锂离子二次电池的放电容量。

[0115] 锂离子二次电池循环500次后的容量保持率(%) = (第500次循环的放电容量/首

次循环的放电容量) × 100%。

[0116] (2) 锂离子二次电池高温存储性能测试

[0117] 在25℃下,将锂离子二次电池以0.33C恒流充电至4.3V,进一步在4.3V恒定电压充电至电流低于0.05C,使锂离子二次电池处于4.3V满充状态,用排水法测试此时锂离子二次电池的体积,记为V0,再将满充状态的锂离子二次电池置于85℃烘箱中,每24小时测试一次体积变化,连续测试4天后,将锂离子二次电池取出冷却至室温,用排水法测试存储4天后的锂离子二次电池的体积,记为V1。

[0118] 锂离子二次电池85℃存储4天后的体积膨胀率(%) =  $(V1 - V0) / V0 \times 100\%$

[0119] 表3实施例1-6和对比例1-6的性能测试结果

[0120]

	85℃存储4天后的体积膨胀率 (%)	25℃循环500次后的容量保持率 /%
实施例1	38.0%	90.1%
实施例2	39.0%	89.6%
实施例3	39.2%	88.8%
实施例4	39.8%	88.1%
实施例5	47.2%	82.9%
实施例6	45.8%	84.0%
对比例1	65.6%	85.8%
对比例2	71.0%	78.6%
对比例3	68.9%	80.9%
对比例4	44.0%	87.5%
对比例5	51.3%	80.2%
对比例6	49.7%	81.4%

[0121] 从表1、表2、表3的相关数据分析可知,采用本申请的制备方法获得的改性正极活性材料可以使锂离子二次电池具有较好的循环性能和高温存储性能。图1、图2和图3分别是未经过包覆改性处理的正极活性材料的SEM图(对比例1)、采用固相混和包覆得到的改性正极活性材料的SEM图(对比例4)和采用本申请的液相包覆的方法得到的改性正极活性材料的SEM图(实施例1)。与图1相比较,图2中采用固相混和包覆得到的改性正极活性材料表面形成不连续的点状或块状包覆层,其中,部分区域并没有包覆层,包覆层表现出了不均匀性和不连续性,尤其是处于内层的正极活性材料基体的一次颗粒表面基本没有包覆层,而采用本申请的液相包覆的方法得到改性正极活性材料,参照图3,正极活性材料基体表面包覆有均匀连续且致密的包覆层,尤其是内层的一次颗粒表面也有均匀的包覆层。

[0122] 图4和图5分别是实施例1、对比例1和对比例4的循环性能曲线和体积膨胀率曲线。在对比例1中,由于没有磷酸铝层的保护,正极活性材料和电解液直接接触,导致了两者之间的副反应的增加,使锂离子二次电池在高温存储后的体积膨胀率很大。而实施例1采用本申请的制备方法得到的改性正极活性材料由于其表面均匀连续且致密地包覆有磷酸铝层,

极大程度上地隔绝了解液与正极活性材料基体的直接接触,减少正极活性材料基体与电解液之间的副反应,因此使锂离子二次电池在高温存储后的体积膨胀率得到了明显降低,同时对循环性能也起到了明显的改善作用。在对比例4中,采用固相混和包覆得到的改性正极活性材料,其正极活性材料基体的表面没有形成均匀且连续的包覆层,因此无法有效减少正极活性材料基体与电解液直接接触,正极活性材料基体与电解液之间仍存在大量的副反应,导致对锂离子二次电池的循环性能和高温存储性能的改善不明显。

[0123] 因此,本申请的改性正极活性材料的制备方法可以在正极活性材料基体表面均匀连续且致密地包覆磷酸铝层,可有效隔绝正极活性材料基体与电解液直接接触,减少正极活性材料基体与电解液之间的副反应,降低电化学储能装置的产气量,提高电化学储能装置的高温存储性能;同时通过本方法获得的改性正极活性材料具有良好的结构稳定性,可以有效地提高电化学储能装置的循环稳定性。

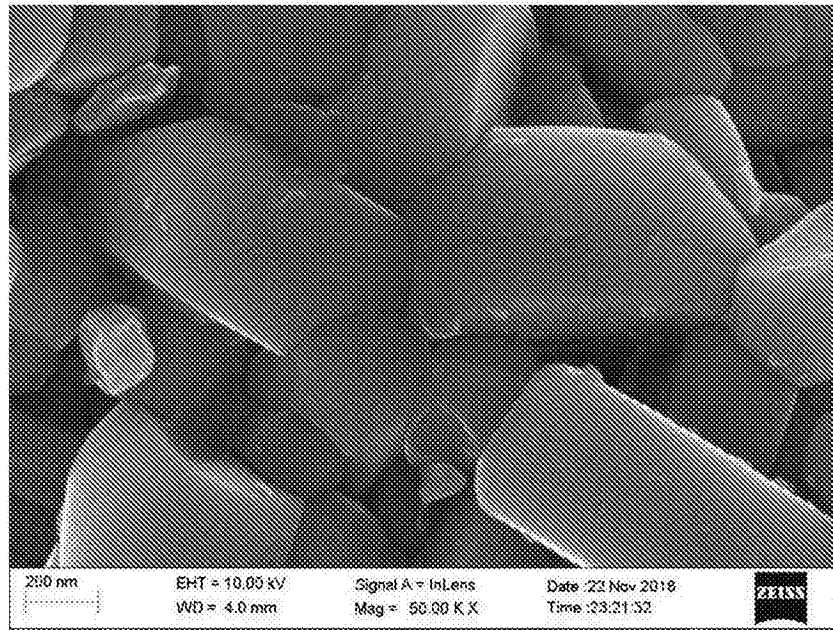


图1

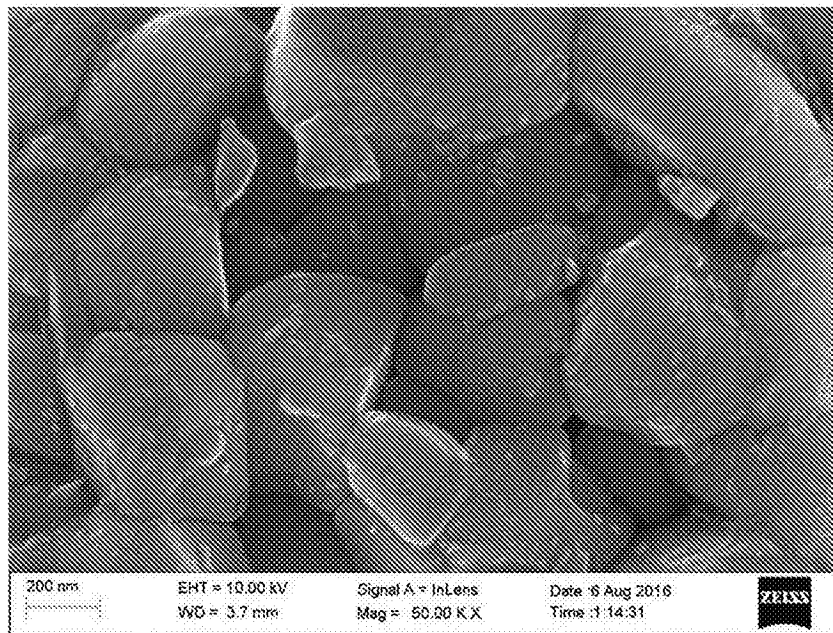


图2

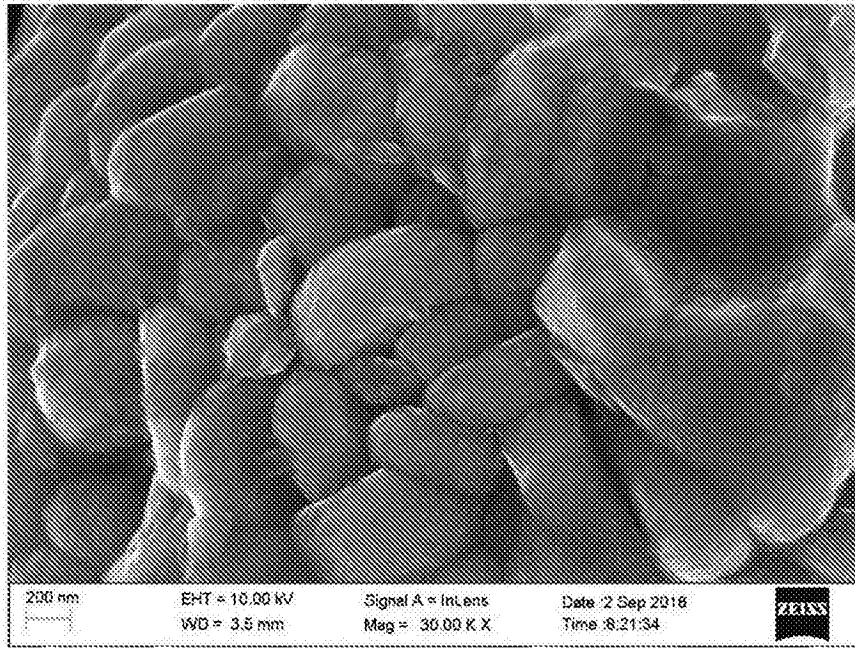


图3

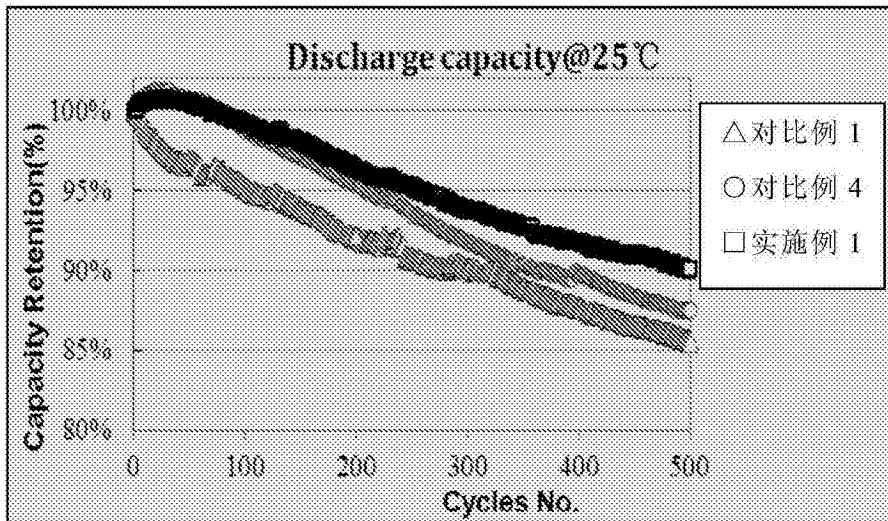


图4

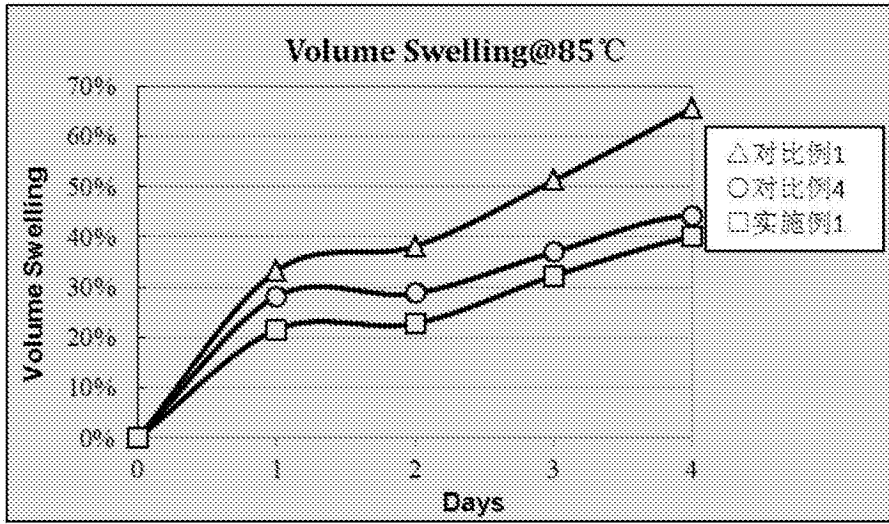


图5