



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109904435 A

(43)申请公布日 2019.06.18

(21)申请号 201910276965.6

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2019.04.08

H01M 10/0525(2010.01)

(71)申请人 深圳大学

地址 518060 广东省深圳市南山区南海大道3688号

(72)发明人 李永亮 高丹 曾志森 任祥忠  
张培新

(74)专利代理机构 深圳市君胜知识产权代理事务  
所(普通合伙) 44268

代理人 王永文 刘文求

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/583(2010.01)

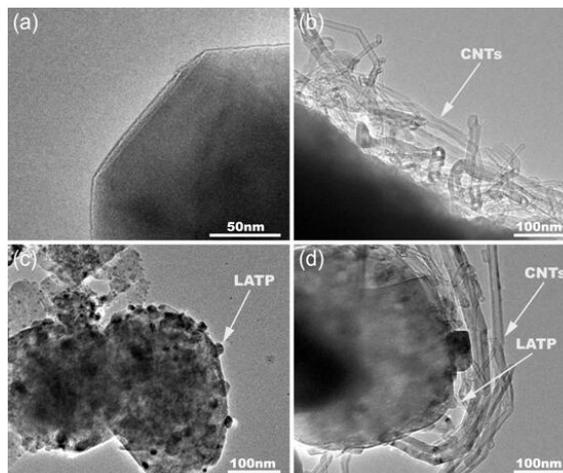
权利要求书1页 说明书7页 附图3页

(54)发明名称

一种复合电极材料的制备方法及其复合电极材料

(57)摘要

本发明公开了一种复合电极材料的制备方法及其复合电极材料。所述复合电极材料的制备方法包括步骤:制备LLOs@LATP复合材料;将CNTs加入到混合酸溶液中并加热处理,然后将CNTs水洗至中性,得到酸处理的CNTs;将所述酸处理的CNTs分散在醇类溶剂中,加入所述LLOs@LATP复合材料,接着进行超声搅拌,将产物用乙醇洗涤,烘干后得到LLOs@LATP@CNTs复合材料。本发明通过在LLOs@LATP复合材料包覆CNTs从而制备得到具有双重包覆结构的复合电极材料,可以同时提高电极材料整体的电子电导率和离子电导率,进而缓解材料容量衰减、电压下降的问题,具有协同提高电极材料的电化学性能的效果。



1. 一种复合电极材料的制备方法,其特征在于,包括步骤:  
制备LLOs@LATP复合材料;  
将CNTs加入到混合酸溶液中并加热处理,然后将CNTs水洗至中性,得到酸处理的CNTs;  
将所述酸处理的CNTs分散在醇类溶剂中,加入所述LLOs@LATP复合材料,接着进行超声搅拌,将产物用乙醇洗涤,烘干后得到LLOs@LATP@CNTs复合材料。
2. 根据权利要求1所述的复合电极材料的制备方法,其特征在于,所述制备LLOs@LATP复合材料包括步骤:  
将硝酸锂、硝酸铝、钛酸四丁酯、磷酸二氢铵加入到柠檬酸水溶液中,搅拌至溶液变澄清,得到磷酸钛铝锂的前驱体溶胶;  
向所述磷酸钛铝锂的前驱体溶胶中加入富锂层状氧化物,蒸发溶剂得到LLOs@LATP前驱体,经高温煅烧得到LLOs@LATP复合材料。
3. 根据权利要求1所述的复合电极材料的制备方法,其特征在于,所述混合酸溶液为硫酸和硝酸的混合液。
4. 根据权利要求1所述的复合电极材料的制备方法,其特征在于,在所述将所述酸处理的CNTs分散在醇类溶剂中之前还包括:在醇类溶剂中添加分散剂。
5. 根据权利要求1或4所述的复合电极材料的制备方法,其特征在于,所述醇类溶剂为乙醇、乙二醇、丁醇中的一种。
6. 根据权利要求4所述的复合电极材料的制备方法,其特征在于,所述分散剂为聚乙烯吡咯烷酮、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基聚氧乙烯醚磷酸钠中的一种。
7. 根据权利要求1所述的复合电极材料的制备方法,其特征在于,所述烘干温度为60~90 °C。
8. 根据权利要求2所述的复合电极材料的制备方法,其特征在于,所述高温煅烧的温度为500~900 °C。
9. 一种复合电极材料,其特征在于,包括:富锂层状氧化物、包覆在所述富锂层状氧化物上的磷酸钛铝锂、包覆在所述磷酸钛铝锂上的碳纳米管。
10. 根据权利要求9所述的复合电极材料,其特征在于,所述复合电极材料中所述碳纳米管的质量百分数为1 %~5 %。

## 一种复合电极材料的制备方法及复合电极材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及电极材料领域,尤其涉及一种复合电极材料的制备方法及复合电极材料。

### 背景技术

[0002] 随着人们对能源需求的日益增长和对社会与经济可持续发展重要性认识的不断深化,以绿色环保和高效高能为特点的锂离子电池越来越受到人们的重视。大中型电动工具、储能电站、电动车、智能电网等应用对锂离子电池的能量密度、安全性、功率密度、循环寿命、价格、环境友好等方面都提出了更高要求。其中,锂离子电池正极材料的性能已成为影响整个电池能量密度的决定性因素。因此,开发容量高、循环寿命长、倍率性能好的锂离子电池正极材料成为目前的研究热点之一。

[0003] 现阶段主要的商品化的锂离子电池正极材料主要为 $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiFePO}_4$ ,  $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$  ( $0 < x, y < 0.5$ )等。 $\text{LiCoO}_2$ 由于 $\text{Co}^{3+}$ 具有毒性,且钴为稀缺资源,制备成本高,限制了其只能应用于小型电池; $\text{LiFePO}_4$ 由于本征的电子和离子导电性低,且纯相 $\text{LiFePO}_4$ 难以合成以及 $\text{LiFePO}_4$ 的容量和振实密度难以兼顾; $\text{LiMn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}\text{O}_2$ 综合 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMnO}_2$ 和 $\text{LNiO}_2$ 的优点。但锂离子电池应用领域的拓展特别是在纯电动车方面的应用要求高比能量( $300 \text{ Wh kg}^{-1}$ 及以上)的电池,因此迫切需要高比能量材料,尤其是高比容量的锂离子电池正极材料。

[0004] 现阶段,一类基于 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 的高比容量( $200\text{--}300 \text{ mAh g}^{-1}$ )正极材料 $z\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-z)\text{LiMO}_2$  ( $0 < z < 1$ ,  $M = \text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}$ ,  $\text{Mn}_x\text{Ni}_y\text{Co}_{1-x-y}$ ,  $0 < x, y < 0.5$ ) (富锂层状正极材料),成为满足这一要求的最有希望的材料之一,引起了广泛的关注并成为研究热点。但富锂层状正极材料存在几个重大的问题亟待解决,主要是在 $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ 组分的激活过程中,氧不可逆的释放,导致材料的层状结构向尖晶石相转变,进而致使放电电压衰减严重,而且在高电压循环过程中,氧的释放会加快碳酸酯电解液的分解,以及电极与电解液间的副反应等,最终导致电池容量迅速下降,同时该材料较低的电导率导致倍率性能较差,这些均严重阻碍了其商业化应用。

[0005] 近年来,为了解决上述问题,研究者们进行了大量工作,改性方法主要包括:①掺杂,如Al、Cr等;②表面包覆,如 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{AlPO}_4$ 等,阻止金属离子的溶解,抑制副反应的发生,进而提高正极材料的容量保持率;③使用无机酸或有机弱酸对材料进行预处理;④将富锂材料与欠锂载体复合,在首次放电时不可逆脱出的锂离子可以嵌入缺锂载体中,降低不可逆容量;⑤颗粒纳米化,使活性材料与电解液充分接触,缩短锂离子的扩散路径,提高材料的倍率性能。

[0006] Manthiram研究小组借助以往对 $\text{LiCoO}_2$ 正极材料的表面改性方法,使用 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{AlPO}_4$ 、金属单质Al、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--RuO}_2$ 混合包覆材料和石墨等分别对富锂层状正极材料 $\text{Li}[\text{Li}_{0.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}]\text{O}_2$ 进行表面包覆改性。他们发现,表面包覆改性可以将材料的首次放电容量从 $250 \text{ mAh g}^{-1}$ 左右提高到 $280 \text{ mAh g}^{-1}$ 左右,不可逆容量损失减少 $35\text{--}50 \text{ mAh g}^{-1}$ ,

并且材料的循环性能与库伦效率也都得到提高。通过比较 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{AlPO}_4$ 等包覆材料及 $\text{F}^-$ 掺杂对正极材料的性能影响,他们发现经 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 包覆的材料具有更好的循环性能,而经过 $\text{AlPO}_4$ 包覆的正极材料则具有更低的首周不可逆容量损失。

[0007] 近年来也有人通过原子层沉积包覆改善材料的性能。中国科学院物理研究所的冯国星博士利用原子层沉积方法在 $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.17}\text{Mn}_{0.56}\text{Co}_{0.07}\text{O}_2$ 材料表面沉积一层厚度可控的 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 层,将电极材料的可逆容量从 $200 \text{ mAh g}^{-1}$ 提高到 $250 \text{ mAh g}^{-1}$ ,当包覆层厚度小于 $5 \text{ nm}$ 时,表面包覆 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 还能抑制材料的极化。表面改性同时改善了材料的结构稳定性和循环性能。

[0008] 表面包覆是目前提高富锂层状正极材料电化学性能应用最广泛的方法之一。近年来,对富锂层状正极材料的表面包覆改性除了采用普通的金属氧化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 等)、磷酸盐( $\text{AlPO}_4$ 、 $\text{CoPO}_4$ 等)、碳外,通过锂离子导体( $\text{LiAlO}_2$ 等)对其的表面包覆改性正在兴起。通过表面包覆减轻电解液对电极材料表面的腐蚀,增强材料结构稳定性,同时,表面改性也可以提高电子电导率(碳)或离子电导率(锂离子导体),改善电极材料倍率性能。但是,大部分普通的金属氧化物( $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{TiO}_2$ 等)本身的电子电导率和离子电导率低,锂离子导体( $\text{LiAlO}_2$ 等)的电子电导率低,而普通的碳层的离子电导率低,在使用这些单一的材料作为包覆层时并不能同时达到增强电子电导率和离子电导率的效果,反而会抑制材料的电子电导率或离子电导率,从而得不到更佳的电化学性能。

[0009] 因此,现有技术还有待于改进和发展。

## 发明内容

[0010] 鉴于上述现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种复合电极材料的制备方法及其复合电极材料,旨在解决现有表面包覆技术中存在不能同时增强电极材料的电子电导率和离子电导率,从而导致电化学性能不高的问题。

[0011] 一种复合电极材料的制备方法,其中,包括步骤:

制备 $\text{LLOs@LATP}$ 复合材料;

将 $\text{CNTs}$ 加入到混合酸溶液中并加热处理,然后将 $\text{CNTs}$ 水洗至中性,得到酸处理的 $\text{CNTs}$ ;

将所述酸处理的 $\text{CNTs}$ 分散在醇类溶剂中,加入所述 $\text{LLOs@LATP}$ 复合材料,接着进行超声搅拌,将产物用乙醇洗涤,烘干后得到 $\text{LLOs@LATP@CNTs}$ 复合材料。

[0012] 所述的复合电极材料的制备方法,其中,所述制备 $\text{LLOs@LATP}$ 复合材料包括步骤:

将硝酸锂、硝酸铝、钛酸四丁酯、磷酸二氢铵加入到柠檬酸水溶液中,搅拌至溶液变澄清,得到磷酸钛铝锂的前驱体溶胶;

向所述磷酸钛铝锂的前驱体溶胶中加入富锂层状氧化物,蒸发溶剂得到 $\text{LLOs@LATP}$ 前驱体,经高温煅烧得到 $\text{LLOs@LATP}$ 复合材料。

[0013] 所述的复合电极材料的制备方法,其中,所述混合酸溶液为硫酸和硝酸的混合液。

[0014] 所述的复合电极材料的制备方法,其中,在所述将所述酸处理的 $\text{CNTs}$ 分散在醇类溶剂中之前还包括:在醇类溶剂中添加分散剂。

[0015] 所述的复合电极材料的制备方法,其中,所述醇类溶剂为乙醇、乙二醇、丁醇中的一种。

[0016] 所述的复合电极材料的制备方法,其中,所述分散剂为聚乙烯吡咯烷酮、十二烷基

苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基聚氧乙烯醚磷酸钠中的一种。

[0017] 所述的复合电极材料的制备方法,其中,所述烘干温度为60~90 °C。

[0018] 所述的复合电极材料的制备方法,其中,所述高温煅烧的温度为500~900 °C。

[0019] 一种复合电极材料,其中,包括:富锂层状氧化物、包覆在所述富锂层状氧化物上的磷酸钛铝锂、包覆在所述磷酸钛铝锂上的碳纳米管。

[0020] 所述的复合电极材料,其中,所述复合电极材料中所述碳纳米管的质量百分数为1%~5%。

[0021] 有益效果:

本发明采用高离子电导率的快离子导体LATP和高电子电导率的电子导体CNTs对富锂层状正极材料进行双层包覆,在抑制材料的结构转变以及与电解液之间的副反应、减缓电解液的氧化分解的同时,可以提高材料整体的电导率(电子电导率和离子电导率均提高),进而缓解材料容量衰减、电压下降的问题,协同提高材料的电化学性能。

## 附图说明

[0022] 图1为本发明实例1中四种电极材料的SEM图。

[0023] 图2为本发明实例1中四种电极材料的TEM图。

[0024] 图3为本发明实例1中四种电极材料的倍率性能图。

[0025] 图4为本发明实例1中四种电极材料的在0.2 C电流密度下的循环性能图。

## 具体实施方式

[0026] 本发明提供一种复合电极材料的制备方法及复合电极材料,为使本发明的目的、技术方案及效果更加清楚、明确,以下对本发明进一步详细说明。应当理解,此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明,并不用于限定本发明。

[0027] 本发明中专用名词的含义、英文缩略词的含义:

英文缩略词	英文全称	中文意义	中文常用叫法
LLOs	Li-rich layered oxides	富锂层状氧化物	富锂层状正极材料
LATP	$\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$	磷酸钛铝锂	磷酸钛铝锂
CNTs	Carbon nanotubes	碳纳米管	碳纳米管

本发明中LLOs@LATP复合材料代表在富锂层状氧化物的表面包覆有磷酸钛铝锂。LLOs@LATP@CNTs复合材料代表在LLOs@LATP复合材料表面包覆有碳纳米管。

[0028] 相比于普通金属氧化物的离子绝缘性,锂离子导体具有较高的离子电导率,在提高富锂层状正极材料的结构稳定性与热稳定性、抑制正极材料与电解液之间的副反应的同时,可以避免在包覆后影响锂离子的传输,甚至会提高锂离子的扩散速率,进而改善正极材料的电化学性能。然而,电子电导率低的锂离子导体会抑制电子转移。固态电解质(快离子导体)作为一种特殊的锂离子导体,具有更高的离子电导率,其中,玻璃陶瓷 $[\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3]$  (LATP,  $x = 0.3-0.5$ )为NASICON型结构,室温下离子电导率为 $10^{-4} \text{ S cm}^{-1}$ ,是一种很好的快离子导体;CNTs具有特殊的一维结构,于是在本身拥有较高的电子电导率的同时,

可以在一定程度上加快锂离子传输,因此,采用LATP锂离子导体与CNTs电子导体双重包覆富锂层状氧化物材料,协同提高材料的电化学性能。

[0029] 本发明提供一种复合电极材料的制备方法,包括步骤:

制备LLOs@LATP复合材料;

将CNTs加入到混合酸溶液中并加热处理,然后将CNTs水洗至中性,得到酸处理的CNTs;

将所述酸处理的CNTs分散在醇类溶剂中,加入所述LLOs@LATP复合材料,接着进行超声搅拌,将产物用乙醇洗涤,烘干后得到LLOs@LATP@CNTs复合材料,也即是复合电极材料。

[0030] 本发明通过在LLOs@LATP复合材料包覆一层CNTs从而制备得到具有双重包覆结构的复合电极材料。本发明中锂离子导体LATP和电子导体CNTs两者的双重包覆抑制了富锂层状正极材料LLOs的从层状向尖晶石相的转变,提高了材料的结构稳定性,减缓了放电电压的衰减。

[0031] 同时,利用包覆材料对电解液中酸性物质的抗腐蚀作用,通过表面包覆减小电极材料与电解质之间的接触面积,减轻电解液对电极材料表面的腐蚀,抑制充放电过程中电极材料表面的副反应。

[0032] 而且,本发明中CNTs对氧气具有一定程度的吸附作用,从而缓解高电压下碳酸酯电解液的加快分解,提高材料的循环稳定性能。

[0033] 锂离子导体LATP和电子导体CNTs两者的表面改性分别提高了锂离子和电子的扩散速率,在LLOs@LATP@CNTs复合材料中同时增强了离子电导率和电子电导率,提高了材料整体的电导率,改善了电极材料的倍率性能。LATP和CNTs这两者的协同作用使得LLOs@LATP@CNTs复合材料具有最高容量、最稳定循环性能和最佳的倍率性能。

[0034] 优选地,本发明还提供一种LLOs制备方法,包括步骤:

将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (草酸)加入到乙醇的水溶液中,150-200 °C下加热15-24 h,再将得到的产物用水和乙醇洗涤,接着在70-100 °C下烘干,制备得到 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ (简称LLOs)的前驱体粉末;

将所述 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 的前驱体粉末经500-900 °C高温煅烧得到LLOs。

[0035] 优选地,所述 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 物质的量之比为1.2:0.54:0.13:0.13,也即是按照化学计量比将上述原料加入到乙醇的水溶液中。

[0036] 所述LLOs的制备方法也是一种液相制备方法,其中溶剂为乙醇的水溶液。优选地,所述乙醇的水溶液中乙醇与水的物质的量之比为1:1。

[0037] 优选地,所述制备LLOs@LATP复合材料包括步骤:

将硝酸锂( $\text{LiNO}_3$ )、硝酸铝( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ )、钛酸四丁酯( $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ )、磷酸二氢铵( $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ )加入到柠檬酸( $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ )水溶液中,50~100 °C下搅拌0.5~3 h至溶液变澄清,得到LATP的前驱体溶胶;

向所述LATP的前驱体溶胶中加入富锂层状氧化物,蒸发溶剂得到LLOs@LATP前驱体,经高温煅烧得到LLOs@LATP复合材料。

[0038] 优选地,通过搅拌、球磨、超声等方式蒸发溶剂,并控制蒸发溶剂的温度70~110 °C。进一步地,所述搅拌混合的时间为3~8 h。本发明在蒸发溶剂过程中通过采用球磨,搅拌,超声等方法实现LATP对LLOs的包覆。

[0039] 优选地,所述蒸发溶剂后还包括进行烘干处理,除去残留的溶剂。其中,所述烘干处理的温度为80~150 °C,所述烘干处理时间为5~14 h。

[0040] 优选地,所述高温煅烧的温度为500~900 °C,所述高温煅烧的时间为3~7 h。本发明通过高温煅烧使LLOs@LATP前驱体反应得到LLOs@LATP复合材料。

[0041] 优选地,所述混合酸溶液为硫酸和硝酸的混合液。更优选地,所述混合酸溶液中硫酸和硝酸的体积比为1:3。由于未经酸处理的CNTs的长度较长,直接用来进行包覆,效果不太好。因此,本发明将所述CNTs进行酸处理,将其切短,同时在CNTs上产生较多含氧基团,而产生的含氧基团在一定程度上可以吸附氧气,提高复合电极材料的电化学性能。

[0042] 优选地,在所述将所述酸处理的CNTs分散在醇类溶剂中之前还包括:在醇类溶剂中添加分散剂。其中,所述醇类溶剂为乙醇、乙二醇、丁醇中的一种;所述分散剂为聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、十二烷基苯磺酸钠、十二烷基硫酸钠、十六烷基聚氧乙烯醚磷酸钠中的一种。更优选地,所述分散剂为聚乙烯吡咯烷酮,所述醇类溶剂为乙醇。本发明所述分散剂的加入是为了CNTs能更好的分散在醇类溶剂中,进而实现对基底更均匀的包覆。

[0043] 优选地,所述烘干后得到LLOs@LATP@CNTs复合材料中,所述烘干温度为60~90 °C,使残留在产物上的乙醇快速挥发。

[0044] 本发明还提供一种复合电极材料,包括:富锂层状氧化物、包覆在所述富锂层状氧化物上的磷酸钛铝锂、包覆在所述磷酸钛铝锂上的碳纳米管。

[0045] 本发明所述复合电极材料可以通过上述的制备方法制备得到。同时,本发明所述LLOs@LATP@CNTs复合材料具有多孔球状核壳结构,能够极大提升电极材料的比表面积,进而有利于提高复合电极材料的电导率、循环稳定性、比容量等性能。

[0046] 优选地,所述正极复合材料中所述碳纳米管的质量百分数为1%~5%,此时复合电极材料具有良好的电化学性能。

[0047] 如图1(a)所示,LLOs为多孔球状结构,这种多孔球状结构是由大量LLOs纳米颗粒堆积而成,本发明在多孔球状LLOs外包覆LATP后再包覆CNTs形成一核两壳结构。LATP作为锂离子导体和CNTs作为电子导体协同提高复合材料的电导率。而且这种多孔球状结构形成三维立体结构,且LLOs为纳米颗粒,从而具有较高的比表面积,因此,可便于锂离子的嵌入和脱嵌。

[0048] 具体地,三维立体结构中形成相通的孔道,这些孔道填充电解液,有利于电解液的渗入,电解液与材料可以充分接触。颗粒纳米化的LLOs可缩短锂离子扩散路径,在此基础上,LATP可进一步提高锂离子的传输,从而提高材料的倍率性能。CNTs位于壳核结构的表面,可利于相邻两个壳核结构之间、相邻两个三维立体结构之间的电子传输,提高整体材料的电子传输性能。

[0049] 采用一核两壳结构,即LLOs依次被包覆LATP和CNTs,有利于抑制锂离子嵌入和脱嵌过程中造成的晶相转变,从而提高了材料的稳定性、循环性能和库伦效率。在此基础上,这种三维立体结构便于热量的传导,尤其是位于表面的CNTs可利于热量传导,因而不会形成“热点”,材料不会因为过热而导致失效,从而进一步提高了材料的稳定性和循环性能。

[0050] 实施例1

#### 1. 制备LLOs材料

将 $\text{LiOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 为原料,

加入到乙醇的水溶液中(乙醇与水的摩尔比为1:1),在175 °C下加热20 h,再将得到的产物以去离子水和乙醇洗涤,85 °C下烘干,制备 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ 的前驱体粉末,最后经750 °C高温煅烧得到产物LLOs材料。

#### [0051] 2. 制备LLOs@LATP复合材料

将 $\text{LiNO}_3$ 、 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ 、 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$ 加入 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 水溶液中,70 °C下搅拌5 h至溶液变澄清,得到 $\text{Li}_{1.4}\text{Al}_{0.4}\text{Ti}_{1.6}(\text{PO}_4)_3$ (简称LATP)的前驱体溶胶,再加入富锂层状正极材料 $\text{Li}_{1.2}\text{Mn}_{0.54}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ (简称LLOs),90 °C搅拌5 h蒸发溶剂,再于100 °C下10 h烘干,得到LLOs@LATP前驱体,最后经700 °C高温煅烧5 h得到LLOs@LATP复合材料。

#### [0052] 3. 制备LLOs@CNTs复合材料

以混合酸(混合酸中硫酸与硝酸体积比1:3)加热处理CNTs,然后水洗至中性,得到酸处理的CNTs。再以PVP为分散剂,乙醇为溶剂,搅拌超声分别40 min分散酸处理的CNTs,加入富锂层状正极材料LLOs,继续超声搅拌分别40 min,最后用乙醇洗涤,70 °C烘干,得到LLOs@CNTs复合材料。

#### [0053] 4. 制备LLOs@LATP@CNTs复合材料

以混合酸(混合酸中硫酸与硝酸体积比1:3)加热处理CNTs,然后水洗至中性,得到酸处理的CNTs。再以PVP为分散剂,乙醇为溶剂,搅拌超声30 min分散酸处理的CNTs,加入步骤二制备的LLOs@LATP,继续超声搅拌分别30 min,最后用乙醇洗涤,70 °C烘干,得到LLOs@LATP@CNTs复合材料。

[0054] 对制备得到的得到LLOs@LATP、LLOs@CNTs、LLOs@LATP@CNTs复合材料以及LLOs材料进行了表征。

[0055] 图1、2分别为本实例中四种电极材料的SEM图及TEM图。图1及图2中,图(a)为LLOs,图(b)为LLOs@CNTs,图(c)为LLOs@LATP,图(d)为LLOs@LATP@CNTs。图3为本实例中四种电极材料的倍率性能图。图4为本实例中四种电极材料在0.2 C电流密度下的循环性能图。

[0056] 图1-2中的SEM图和TEM图充分表明了LLOs@CNTs, LLOs@LATP, LLOs@LATP@CNTs三种复合材料中的包覆材料均匀分布在基体LLOs表面。图3-4的四种电极材料倍率性能图和0.2 C电流密度下的循环性能图分别表现出LLOs@LATP@CNTs复合材料具有最佳的倍率性能和最高的容量、最稳定的循环性能,相比未修饰的LLOs材料的电化学性能有了很大提高。

[0057] 表1为本实施例所制备得到的四种材料的比表面积数据。从表1可以看出:与其它三种材料相比,LLOs@LATP@CNTs的比表面积最大。结合图1及图2,本发明所制备的LLOs@LATP@CNTs复合材料具有多孔球状结构,同时多孔球状结构结合该复合材料具有的双层包覆的核壳结构,能够极大提升所制备的复合材料的比表面积,有利于提高复合电极材料的传质、传热等性能,从而使复合材料表现出电导率高、循环稳定性好、比容量高的特点。

[0058] 表1,实施例1所制备得到的四种材料的比表面积数据

样品	$S_{比}(m^2/g)$
LLOs	1.8176
LLOs@CNTs	2.9170
LLOs@LATP	2.2746
LLOs@LATP@CNTs	3.7418

## 实施例2

### 1. 制备LLOs@LATP复合材料

将 $LiNO_3$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 加入 $C_6H_8O_7$ 水溶液中,  $50^\circ C$ 下搅拌3 h至溶液变澄清, 得到 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ (简称LATP)的前驱体溶胶, 再加入富锂层状正极材料 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ (由实施例1制备得到),  $70^\circ C$ 搅拌8 h蒸发溶剂, 再于 $80^\circ C$ 下14 h烘干, 得到LLOs@LATP前驱体, 最后经 $600^\circ C$ 高温煅烧6 h得到LLOs@LATP复合材料。

### [0059] 2. 制备LLOs@LATP@CNTs复合材料

以混合酸(混合酸中硫酸与硝酸体积比1:3)加热处理CNTs, 然后水洗至中性, 得到酸处理的CNTs。再以PVP为分散剂, 乙醇为溶剂, 搅拌超声10 min分散酸处理的CNTs, 加入步骤一制备得到的产物LLOs@LATP, 继续超声搅拌分别50 min, 最后用乙醇洗涤,  $65^\circ C$ 烘干, 得到LLOs@LATP@CNTs复合材料。

## [0060] 实施例3

### 1. 制备LLOs@LATP复合材料

将 $LiNO_3$ 、 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 、 $Ti(OC_4H_9)_4$ 、 $NH_4H_2PO_4$ 加入 $C_6H_8O_7$ 水溶液中,  $90^\circ C$ 下搅拌1 h至溶液变澄清, 得到 $Li_{1.4}Al_{0.4}Ti_{1.6}(PO_4)_3$ (简称LATP)的前驱体溶胶, 再加入富锂层状正极材料 $Li_{1.2}Mn_{0.54}Ni_{0.13}Co_{0.13}O_2$ (由实例1制备得到),  $95^\circ C$ 搅拌4 h蒸发溶剂, 再于 $140^\circ C$ 下6 h烘干, 得到LLOs@LATP前驱体, 最后经 $850^\circ C$ 高温煅烧4 h得到LLOs@LATP复合材料。

### [0061] 2. 制备LLOs@LATP@CNTs复合材料

以混合酸(混合酸中硫酸与硝酸体积比1:3)加热处理CNTs, 然后水洗至中性, 得到酸处理的CNTs。再以PVP为分散剂, 乙醇为溶剂, 搅拌超声45 min分散酸处理的CNTs, 加入步骤一制备的LLOs@LATP, 继续超声搅拌分别45 min, 最后用乙醇洗涤,  $80^\circ C$ 烘干, 得到LLOs@LATP@CNTs复合材料。

[0062] 本发明基于高比容量的锂离子电池正极材料-富锂层状正极材料在充放电过程中与电解液发生副反应、晶相转变、氧损失等导致容量衰减、电压下降的问题, 采用高离子电导率的快离子导体-固态电解质LATP和高电子电导率的电子导体CNTs对该正极材料进行双层包覆, 在抑制材料的结构转变、与电解液之间的副反应、减缓电解液的氧化分解的同时, 可以提高材料整体的电导率(电子电导率和离子电导率均提高), 进而缓解材料容量衰减、电压下降的问题, 提升材料的电化学性能。

[0063] 应当理解的是, 本发明的应用不限于上述的举例, 对本领域普通技术人员来说, 可以根据上述说明加以改进或变换, 所有这些改进和变换都应属于本发明所附权利要求的保护范围。

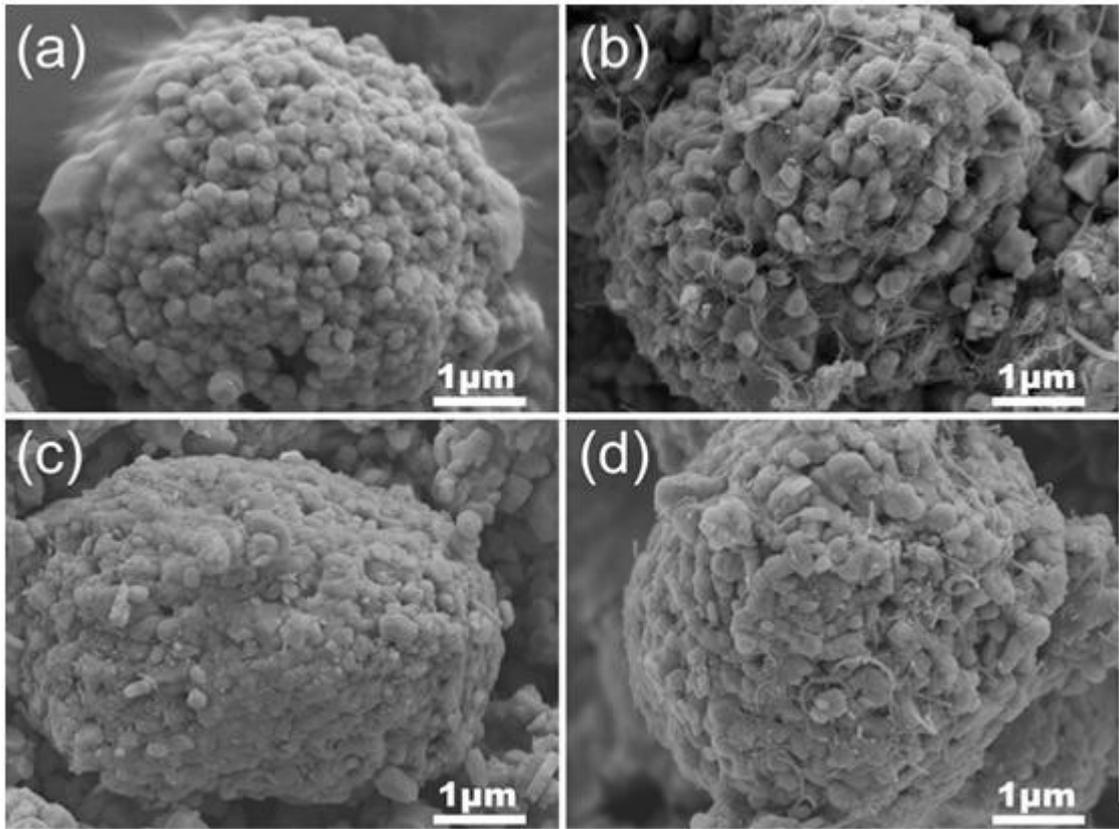


图1

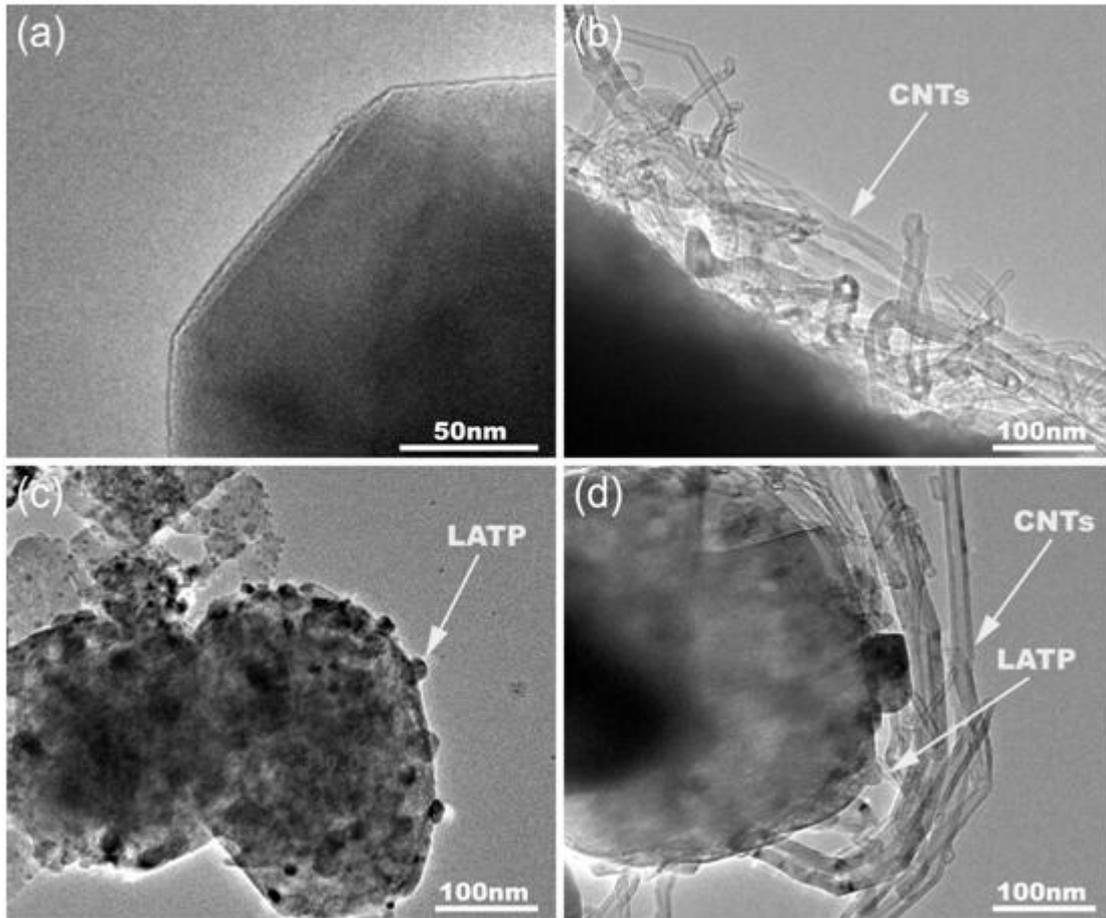


图2

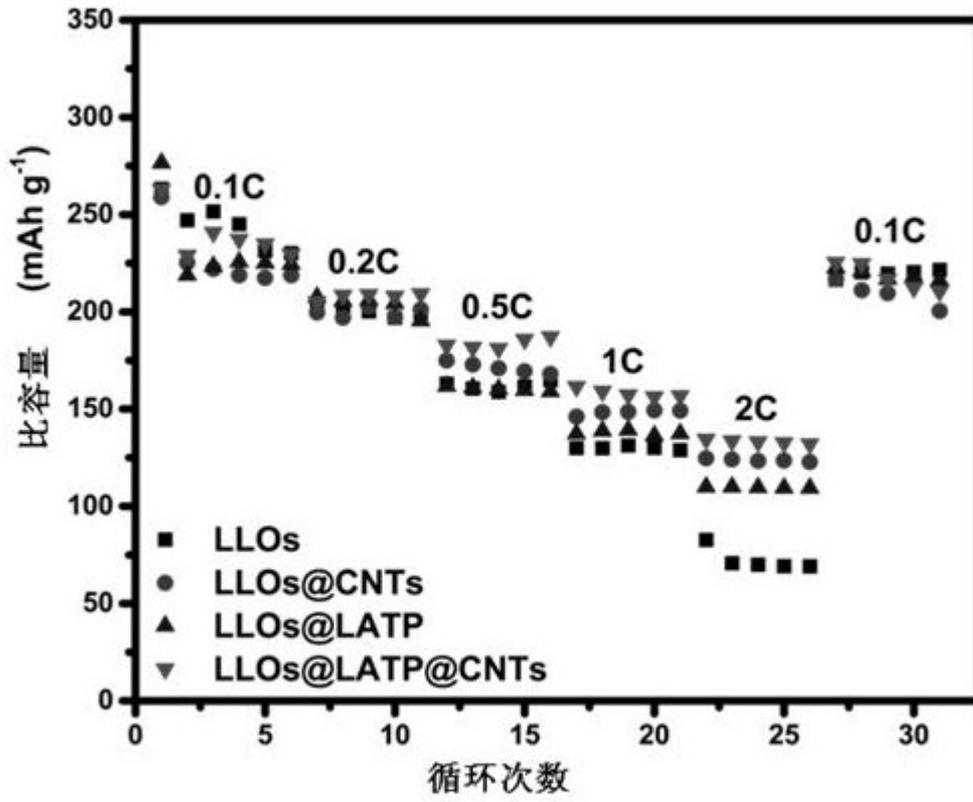


图3

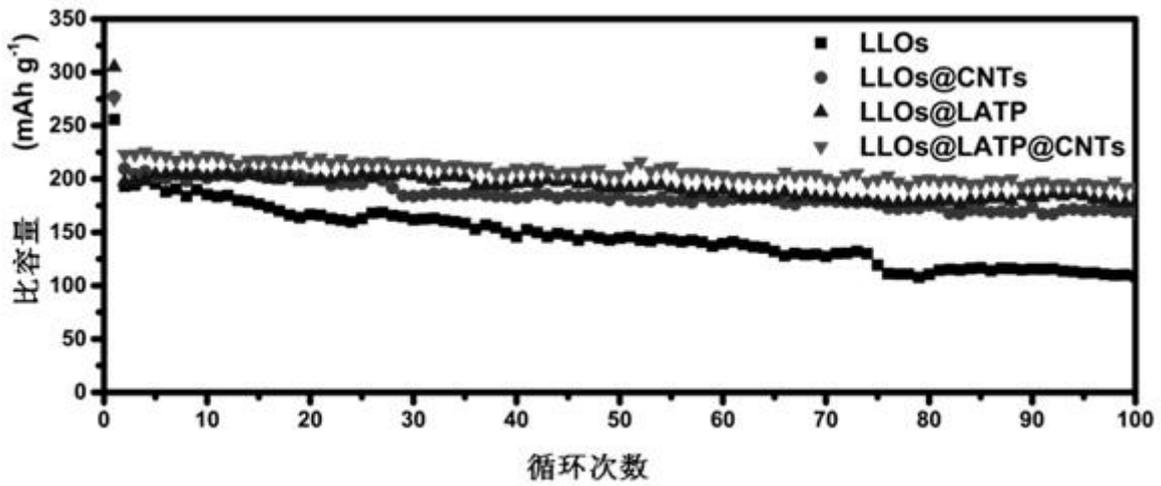


图4