



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106972170 B

(45)授权公告日 2020.02.18

(21)申请号 201710387580.8

审查员 赵晔

(22)申请日 2017.05.27

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106972170 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(73)专利权人 河北省科学院能源研究所

地址 050081 河北省石家庄市友谊南大街
46号5号楼

(72)发明人 魏爱佳 李文 刘振法 张利辉
李晓辉

(74)专利代理机构 石家庄新世纪专利商标事务
所有限公司 13100

代理人 周淑歌

(51)Int.Cl.

H01M 4/485(2010.01)

权利要求书1页 说明书4页

(54)发明名称

一种具有复合孔结构的钛酸锂电极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明属于电极材料技术领域,具体涉及一种具有复合孔结构的钛酸锂电极材料及其制备方法。该方法首先以双模板剂体系的方法制备得到具有复合孔结构的二氧化钛,然后与锂源经过固相合成法制备得到所述材料。本发明方法制备得到的具有复合孔结构的钛酸锂电极材料,首次充放电比容量是173.4mAh/g,是钛酸锂材料理论比容量的99.1%,其振实密度可达1.05-1.15g/cm³。

1. 一种具有复合孔结构的钛酸锂电极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将四乙基氢氧化铵溶液、氨水与水混合均匀,其中四乙基氢氧化铵溶液、氨水与水的体积比为1:4:12;

(2) 然后滴加硫酸氧钛溶液,搅拌5小时,加入聚乙烯醇,继续搅拌6小时,其中,硫酸氧钛溶液与四乙基氢氧化铵的体积比为13:1,聚乙烯醇与四乙基氢氧化铵的体积比为1:1;

(3) 将上述溶液装入反应釜,在110℃的条件下静置7小时后,冷却至室温,过滤,用无水乙醇洗涤沉淀物至无硫酸根为止,烘干,在500℃下煅烧4小时,冷却至室温,得具有复合孔结构的二氧化钛粉体;

(4) 按Li:Ti摩尔比为0.83的比例称取锂盐和二氧化钛于球磨容器中,所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、醋酸锂、草酸锂中的一种或多种混合;加入分散剂进行球磨3小时,所述分散剂为无水乙醇或丙酮,其占二氧化钛和锂盐总质量的15%;然后进行煅烧,在550℃下保温5小时,然后升温至750℃,保温10小时,冷却至室温,即得所述的具有复合孔结构的钛酸锂电极材料;

所述分散剂为无水乙醇或丙酮,其占二氧化钛和锂盐总质量的5-20%。

2. 一种具有复合孔结构的钛酸锂电极材料,其特征在于,经过权利要求1所述方法制备得到。

一种具有复合孔结构的钛酸锂电极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电极材料技术领域,具体涉及一种具有复合孔结构的钛酸锂电极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 与商业化的锂离子电池负极碳材料相比,尖晶石结构的钛酸锂 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有立方结构与“零应变”性能,具有良好的动力学性能与稳定性;同电解液反应的活性较小,不易形成阻抗层;高比表面积,具有快速充电的动力学特性;无SEI膜生成,具有良好的热稳定性与安全特性等优点。但是该材料本身具有较低的电导率(约为 10^{-9}S/cm),在充放电过程中能明显增加电池内阻以及传质阻力,产生较大的极化,增加能量损失,降低高倍率充放电性能。

[0003] 鉴于以上钛酸锂材料存在的问题,研究人员多数从改善该材料的导电性方面来进一步改善材料的倍率性能,如采用细小粒径甚至于纳米级的钛酸锂,以缩短锂离子的迁移路径,提高倍率性能;还有采用包覆碳或者掺杂金属粉末或其氧化物来提高电导率,改善倍率特性等。而本技术解决方案是通过改变钛酸锂材料的结构来进一步改善最终产品钛酸锂的整体性能,目前没有发现与本技术解决方案相近的制备钛酸锂的专利方法。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于解决上述技术问题,提供一种振实密度高、具有复合孔结构分布、材料的电导率及倍率性能提高的钛酸锂材料及其制备方法。

[0005] 为实现上述目的,本发明所采用的技术方案是:

[0006] 一种具有复合孔结构的钛酸锂电极材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] (1) 将四乙基氢氧化铵溶液、氨水与水混合均匀,其中四乙基氢氧化铵溶液、氨水与水的体积比为1:3-5:10-15;

[0008] (2) 然后滴加硫酸氧钛溶液,搅拌3-6小时,加入聚乙烯醇,继续搅拌4-8小时,其中,硫酸氧钛溶液与四乙基氢氧化铵的体积比为12-14:1,聚乙烯醇与四乙基氢氧化铵的体积比为0.8-1.2:1;

[0009] (3) 将上述溶液装入反应釜,在 $100-120^\circ\text{C}$ 的条件下静置6-8小时后,冷却至室温,过滤,用无水乙醇洗涤沉淀物至无硫酸根为止,烘干,在 $420-550^\circ\text{C}$ 下煅烧3-5小时,冷却至室温,得具有复合孔结构的二氧化钛粉体;

[0010] (4) 按 $\text{Li}:\text{Ti}$ 摩尔比为0.8-0.86的比例称取锂盐和二氧化钛于球磨容器中,加入分散剂进行球磨,然后进行煅烧,在 $500-600^\circ\text{C}$ 下保温4-6小时,然后升温至 $700-800^\circ\text{C}$,保温8-12小时,冷却至室温,即得所述的具有复合孔结构的钛酸锂电极材料。

[0011] 进一步地,所述分散剂为无水乙醇或丙酮,其占二氧化钛和锂盐总质量的5-20%。

[0012] 进一步地,所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、醋酸锂、草酸锂中的一种或多种混合。

[0013] 进一步地,所述球磨时间为2-4小时。

[0014] 一种具有复合孔结构的钛酸锂电极材料,经过上述方法制备得到。

[0015] 本发明具有的优点和积极效果是:

[0016] (1) 本发明方法制备得到的具有复合孔结构的钛酸锂电极材料,首次充放电比容量是173.4mAh/g,是钛酸锂材料理论比容量的99.1%。这是由于钛酸锂材料的复合孔结构,有利于活性材料与电解液的充分接触,更由于锂离子在活性材料与电解液间的传输,在大电流放电时不容易产生电化学极化和浓差极化而导致的极化电阻提高,使得具有复合孔结构的钛酸锂电极材料充放电时比容量能够更好的发挥出来。

[0017] (2) 本发明的制备方法通过以四乙基氢氧化铵和聚乙烯醇为模板剂,导向合成具有复合孔结构的二氧化钛,使本发明材料具有丰富的孔结构,大大提高了材料的比表面积,降低锂离子在钛酸锂中的扩散距离。

[0018] (3) 由于二氧化钛本身复合的孔结构,避免了在煅烧过程中由于溶剂的蒸发而在钛酸锂材料本体中形成大的孔洞,提高了烧结后材料的振实密度,其振实密度可达1.05-1.15g/cm³。

具体实施方式

[0019] 下面通过实施例对本发明进行具体描述和说明:

[0020] 实施例1

[0021] 一种具有复合孔结构的钛酸锂电极材料,其制备方法包括以下步骤:

[0022] (1) 将四乙基氢氧化铵溶液、氨水与水混合均匀,其中四乙基氢氧化铵溶液、氨水与水的体积比为1:5:10;

[0023] (2) 然后滴加硫酸氧钛溶液,搅拌6小时,加入聚乙烯醇,继续搅拌4小时,其中,硫酸氧钛溶液与四乙基氢氧化铵的体积比为14:1,聚乙烯醇与四乙基氢氧化铵的体积比为0.8:1;

[0024] (3) 将上述溶液装入反应釜,在120℃的条件下静置6小时后,冷却至室温,过滤,用无水乙醇洗涤沉淀物至无硫酸根为止,烘干,在550℃下煅烧3小时,冷却至室温,得具有复合孔结构的二氧化钛粉体;

[0025] (4) 按Li:Ti摩尔比为0.86的比例称取锂盐和二氧化钛于球磨容器中,所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、醋酸锂、草酸锂中的一种或多种混合,加入分散剂进行球磨2小时,分散剂为无水乙醇或丙酮,其占二氧化钛和锂盐总质量的20%,然后进行煅烧,在500℃下保温6小时,然后升温至700℃,保温12小时,冷却至室温,即得所述的具有复合孔结构的钛酸锂电极材料。其振实密度为1.15g/cm³。

[0026] 以本实施例制得的钛酸锂材料为活性材料制备锂离子电池。以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,将本实施例制得的钛酸锂材料与导电剂乙炔黑以及粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1搅拌混合均匀后制备浆料,然后涂布在Al箔上,烘干后冷压并冲成14mm直径的小圆片。以制得的小圆片为负电极,金属锂片为对电极,Celgard 2400微孔聚丙烯膜为隔膜,1M的LiPF₆/(EC+DEC) (1:1,体积比)溶液为电解液装配成2032扣式半电池。

[0027] 随后进行循环伏安测试和恒流充放电测试,结果首次放电比容量达到170mAh/g,1C倍率下循环500次后材料的电化学性能基本无衰减,稳定性较好。

[0028] 实施例2

[0029] 一种具有复合孔结构的钛酸锂电极材料,其制备方法包括以下步骤:

[0030] (1) 将四乙基氢氧化铵溶液、氨水与水混合均匀,其中四乙基氢氧化铵溶液、氨水与水的体积比为1:3:15;

[0031] (2) 然后滴加硫酸氧钛溶液,搅拌3小时,加入聚乙烯醇,继续搅拌8小时,其中,硫酸氧钛溶液与四乙基氢氧化铵的体积比为12:1,聚乙烯醇与四乙基氢氧化铵的体积比为1.2:1;

[0032] (3) 将上述溶液装入反应釜,在100℃的条件下静置8小时后,冷却至室温,过滤,用无水乙醇洗涤沉淀物至无硫酸根为止,烘干,在420℃下煅烧5小时,冷却至室温,得具有复合孔结构的二氧化钛粉体;

[0033] (4) 按Li:Ti摩尔比为0.8的比例称取锂盐和二氧化钛于球磨容器中,所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、醋酸锂、草酸锂中的一种或多种混合,加入分散剂进行球磨4小时,分散剂为无水乙醇或丙酮,其占二氧化钛和锂盐总质量的5%,然后进行煅烧,在600℃下保温4小时,然后升温至800℃,保温8小时,冷却至室温,即得所述的具有复合孔结构的钛酸锂电极材料。其振实密度为1.07g/cm³。

[0034] 以本实施例制得的钛酸锂材料为活性材料制备锂离子电池。以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,将本实施例制得的钛酸锂材料与导电剂乙炔黑以及粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按质量比8:1:1搅拌混合均匀后制备浆料,然后涂布在Al箔上,烘干后冷压并冲成14mm直径的小圆片。以制得的小圆片为负电极,金属锂片为对电极,Celgard 2400微孔聚丙烯膜为隔膜,1M的LiPF₆/(EC+DEC) (1:1,体积比)溶液为电解液装配成2032扣式半电池。

[0035] 随后进行循环伏安测试和恒流充放电测试,结果首次放电比容量达到171mAh/g,1C倍率下循环500次后材料的电化学性能基本无衰减,稳定性较好。

[0036] 实施例3

[0037] 一种具有复合孔结构的钛酸锂电极材料,其制备方法包括以下步骤:

[0038] (1) 将四乙基氢氧化铵溶液、氨水与水混合均匀,其中四乙基氢氧化铵溶液、氨水与水的体积比为1:4:12;

[0039] (2) 然后滴加硫酸氧钛溶液,搅拌5小时,加入聚乙烯醇,继续搅拌6小时,其中,硫酸氧钛溶液与四乙基氢氧化铵的体积比为13:1,聚乙烯醇与四乙基氢氧化铵的体积比为1:1;

[0040] (3) 将上述溶液装入反应釜,在110℃的条件下静置7小时后,冷却至室温,过滤,用无水乙醇洗涤沉淀物至无硫酸根为止,烘干,在500℃下煅烧4小时,冷却至室温,得具有复合孔结构的二氧化钛粉体;

[0041] (4) 按Li:Ti摩尔比为0.83的比例称取锂盐和二氧化钛于球磨容器中,所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、醋酸锂、草酸锂中的一种或多种混合,加入分散剂进行球磨3小时,分散剂为无水乙醇或丙酮,其占二氧化钛和锂盐总质量的15%,然后进行煅烧,在550℃下保温5小时,然后升温至750℃,保温10小时,冷却至室温,即得所述的具有复合孔结构的钛酸锂电极材料。其振实密度为1.12g/cm³。

[0042] 以本实施例制得的钛酸锂材料为活性材料制备锂离子电池。以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,将本实施例制得的钛酸锂材料与导电剂乙炔黑以及粘结剂聚偏氟乙烯

(PVDF)按质量比8:1:1搅拌混合均匀后制备浆料,然后涂布在Al箔上,烘干后冷压并冲成14mm直径的小圆片。以制得的小圆片为负电极,金属锂片为对电极,Celgard 2400微孔聚丙烯膜为隔膜,1M的LiPF₆/(EC+DEC) (1:1,体积比)溶液为电解液装配成2032扣式半电池。

[0043] 随后进行循环伏安测试和恒流充放电测试,结果首次放电比容量达到171mAh/g,1C倍率下循环500次后材料的电化学性能基本无衰减,稳定性较好。

[0044] 对比例1

[0045] 按Li:Ti摩尔比为0.83的比例称取锂盐和二氧化钛于球磨容器中,所述锂盐为碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂、醋酸锂、草酸锂中的一种或多种混合,加入分散剂进行球磨3小时,分散剂为无水乙醇或丙酮,其占二氧化钛和锂盐总质量的15%,然后进行煅烧,在550℃下保温5小时,然后升温至750℃,保温10小时,冷却至室温,即得普通钛酸锂电极材料。其振实密度为0.87g/cm³。

[0046] 以本对比例制得的钛酸锂材料为活性材料制备锂离子电池。制备方法同实施例1。

[0047] 随后进行循环伏安测试和恒流充放电测试,结果首次放电比容量达到150mAh/g,1C倍率下循环500次后材料的容量保持率为75%。

[0048] 下面是本发明所得产品的BET表征结果:

[0049] 表1本发明实施例和对比例的BET表征结果

[0050]	样品	S _{BET} (m ² /g)	孔容(cm ³ /g)	介孔比表面积/(m ² /g)	微孔比表面积/(m ² /g)
	实施例 1	170.125	0.01825	100.466	69.659
	实施例 2	171.569	0.01873	101.589	69.980
	实施例 3	171.411	0.01911	100.867	70.544
	对比例 4	6.138	0.00913	3.145	2.993

[0051] 从表1中的数据可以看出,本发明方法制备得到的材料的比表面积和孔容明显高于对比例的样品,从介孔比表面积和微孔比表面积分布来看,证明在本发明的钛酸锂材料具有复合的介孔-微孔结构。