



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 106935843 B

(45) 授权公告日 2020.10.30

(21) 申请号 201710179078.8

C01G 23/047 (2006.01)

(22) 申请日 2017.03.23

B82Y 40/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935843 A

(56) 对比文件

CN 104607212 A, 2015.05.13

(43) 申请公布日 2017.07.07

何茂山. Ti-Cu-Pd非晶态合金的脱合金研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程技术I辑》.2014, (第7期), P32-P44.

(73) 专利权人 复旦大学

地址 200433 上海市杨浦区邯郸路220号

审查员 王美娟

(72) 发明人 李张峰 陈阳 杨津泽 李乔丹

宋春阳 崔晓莉 江志裕 张平

马丽萍

(74) 专利代理机构 上海正旦专利代理有限公司

31200

代理人 陆飞 陆尤

(51) Int. Cl.

H01M 4/48 (2010.01)

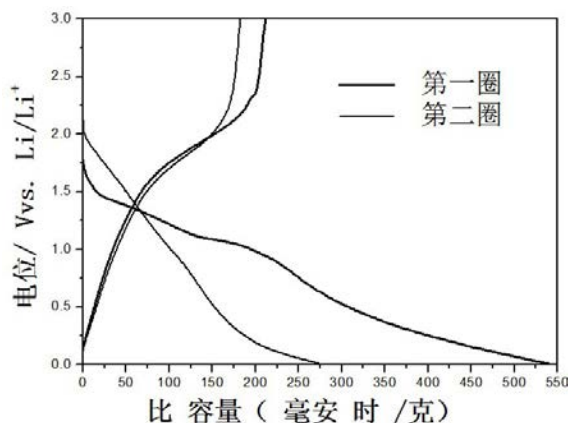
权利要求书1页 说明书3页 附图5页

(54) 发明名称

一种金红石相纳米二氧化钛及其低温制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于新材料技术领域,具体为一种金红石相纳米二氧化钛及其低温制备方法及应用。本发明以铝钛合金为原料,将其分散于盐酸溶液中,置于一定温度下的恒温水浴锅中,进行反应,铝钛合金逐步变为钛的盐溶液,随后一步直接形成金红石相纳米二氧化钛材料。本发明方法简便,无需特殊实验设备,能耗低,可直接得到金红石纳米二氧化钛材料。该材料电流密度为 $0.5C$ ($84 \text{ mA}g^{-1}$) 下测试时,经历100圈循环后,比容量为 $102 \text{ mAh}g^{-1}$,可用作锂离子电池负极材料。



1. 一种低温制备金红石相纳米二氧化钛材料方法, 其特征在于, 以铝钛合金为原料, 将其分散于盐酸溶液中, 置于一定温度下的恒温水浴锅中, 进行反应, 铝钛合金逐步变为钛的盐溶液, 随后一步直接形成金红石相纳米二氧化钛材料; 其中:

控制铝钛合金和盐酸的质量比为1.6~2.1;

控制盐酸溶液的浓度为2~4mol/L;

控制反应温度为30~50℃; 控制反应时间为4~6小时。

2. 由权利要求1所述方法制备的金红石相纳米二氧化钛材料。

3. 如权利要求2所述的金红石相纳米二氧化钛材料作为锂离子电池负极材料的应用。

一种金红石相纳米二氧化钛及其低温制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于新材料技术领域,具体涉及一种金红石相纳米二氧化钛及其低温制备方法和应用。

背景技术

[0002] 二氧化钛(TiO_2)是一种常见的半导体材料,应用于光催化、太阳能电池、锂离子电池等领域。相比于商业化的石墨类锂离子电池负极材料, TiO_2 具有电位平台高、安全性好、循环稳定性高等特点。 TiO_2 具有储锂活性的主要是锐钛矿,金红石和 TiO_2 -B三种晶型。其中,锐钛矿和 TiO_2 -B属于热力学介稳态;金红石相 TiO_2 属于四方晶系,是热力学最稳定态。研究表明,纳米金红石相 TiO_2 具有良好的储锂活性。

[0003] 金红石相 TiO_2 常见的制备方法有固相法、溶胶-凝胶法、溶剂热法、模板法等,这些方法往往需要较高的制备温度或较长的反应时间。本发明提出一种低能耗、便捷的低温制备金红石相纳米 TiO_2 的新方法。

发明内容

[0004] 本发明目的是提供一种简单的低温制备金红石相纳米二氧化钛(TiO_2)材料的新方法。

[0005] 本发明的另一个目的是提供制备的金红石相 TiO_2 在作为锂离子电池负极材料的应用。

[0006] 本发明提出的低温制备金红石相纳米二氧化钛材料的方法,以铝钛合金为原料,将其分散于一定浓度的酸溶液中,置于一定温度下的恒温水浴锅中,进行反应,铝钛合金逐步变为钛的盐溶液,随后一步直接形成金红石相纳米二氧化钛材料。

[0007] 优选地,本发明中,酸为盐酸,控制铝钛合金和盐酸的质量比为1.6~2.1。

[0008] 优选地,本发明中控制盐酸溶液的浓度为2~4mol/L。

[0009] 优选地,本发明中控制反应温度为30~50℃。

[0010] 优选地,本发明中控制反应时间为4~6小时。

[0011] 实验表明,本发明所制备的金红石相纳米二氧化钛材料在电流密度为0.5C(84 mA g^{-1})下测试时,经历100圈循环后,比容量为102 mAh g^{-1} ,可用作锂离子电池负极材料。

[0012] 本发明所提供的低温制备金红石相纳米二氧化钛技术,具有以下优点:方法简便,无需特殊实验设备,能耗低,可直接得到金红石相纳米二氧化钛材料。

附图说明

[0013] 图1为本发明实施例1~4的示意图。

[0014] 图2为本发明实施例1制备产物的XRD图。

[0015] 图3为本发明实施例1制备产物的SEM图。

[0016] 图4为本发明实施例1制备产物的TEM图。

[0017] 图5为本发明实施实例1制备的金红石相纳米二氧化钛材料做为锂离子负极电池的首次充放电曲线及第二次充放电曲线。其中,充放电电流密度为 84mA g^{-1} ,电压范围为 $0.01\sim 3.0\text{V}$ 。

[0018] 图6为本发明实施实例1制备的金红石相纳米二氧化钛材料做为锂离子负极电池的循环性能曲线。其中,充放电电流密度为 84mA g^{-1} ,电压范围为 $0.01\sim 3.0\text{V}$ 。

[0019] 图7为本发明实施实例2制备产物的XRD图。

[0020] 图8为本发明实施实例3制备产物的XRD图。

[0021] 图9为本发明实施实例4制备产物的XRD图。

具体实施方式

[0022] 以下通过实施实例更进一步描述本发明,但不限于此。

[0023] 实施例1

[0024] 配置 100mL 3mol/L 的盐酸溶液,称量 5.4g 铝钛合金粉体加入上述溶液中,置于 40°C 的恒温水浴锅中搅拌,保持温度和适当的转速, 4h 后,可见溶液中有白色二氧化钛悬浊液产生,用去离子水将溶液离心至中性,随后放于 3mol/L 的盐酸溶液中 4h ,以去除多余杂质,随后离心至中性,干燥得到金红石相纳米二氧化钛材料。

[0025] 材料的XRD如图2所示,表明材料具有金红石的晶型。从图3的SEM图中可知,所得材料分布均一,粒子尺度约为 300nm ,且表面呈多级结构。图4的TEM图显示,粒子由大量棒状单体组成,且保持了颗粒的形态,棒状物宽度大致为 20nm 左右,长度为 100nm 左右。

[0026] 将活性材料(制备的金红石相纳米二氧化钛材料)、导电剂(Super P)、粘结剂(聚偏氟乙烯,PVDF)按一定质量比($8:1:1$)加入溶剂(1-甲基-2-吡咯烷酮,NMP)中搅拌混合, 12 小时后将浆料均匀涂于铜箔上,放置在真空干燥箱中 100°C 真空干燥 12 小时,裁成直径为 14mm 的圆片,称重后在充满氩气的手套箱中组装成CR2016型的扣式电池。其中,金属锂作为对电极, 1M LiPF_6 的EC/DMC(体积比为 $1:1$)溶液作为电解液,采用Celgard-2300隔膜。充放电循环测试在LAND测试系统上进行。图5、图6分别是实施例1制备的金红石纳米二氧化钛材料作为锂离子电池负极的电位曲线图、循环性能曲线,电流密度为 84mA g^{-1} ,电压范围为 $0.01\sim 3.0\text{V}$ 。从图5中可知,首次放电、充电比容量分别为 538.6mAh g^{-1} 和 211.9mAh g^{-1} ,首次库伦效率为 39.4% ,第二次的放电比容量为 273.5mAh g^{-1} ,充电比容量为 182.8mAh g^{-1} 。第二圈的库伦效率为 66.8% 。图6可以看出,经过 100 次循环后,放电比容量为 102mAh g^{-1} ,对应库伦效率为 99.8% ,表现出良好的循环稳定性能。从电位曲线和循环曲线中可以看出,首次充放电过程存在较大的不可逆容量,主要是由于电极表面SEI膜的生成和其他不可逆物质的产生,消耗了一定的活性位点和 Li^+ ,最终造成不可逆容量的产生。该发明提供了一种低温下制备的金红石相纳米二氧化钛作为锂离子负极材料的新方法。

[0027] 利用实施例1制备的金红石纳米二氧化钛材料在紫外可见光下降解亚甲基蓝的实验,可以分析得出,该材料具备光催化降解染料的性能。此外,还对实例1所得的材料进行了光催化制氢的测试,以甲醇为牺牲剂,光照 2 个小时后,抽取一定量的气体,通过气相色谱分析,与标样气体比对,观测发现材料具备光催化分解水制氢性能。

[0028] 实施例2

[0029] 配置 100mL 2mol/L 的盐酸溶液,称量 5.4g 铝钛合金粉体加入上述溶液中,置于 50°C

的恒温水浴锅中搅拌,保持温度和适当的转速,4h后,可见溶液中有二氧化钛悬浊液产生,用去离子水将溶液离心至中性,随后放于3mol/L的盐酸溶液中4h,以去除多余杂质,随后离心至中性,干燥得到金红石相纳米二氧化钛材料。XRD图谱从图7可得,材料为金红石结构。

材料的XRD图谱如图7所示,表明材料具有金红石的晶型。

[0030] 实施例3

[0031] 配置100mL4mol/L的盐酸溶液,称量7.2g铝钛合金粉体加入上述溶液中,置于30℃的恒温水浴锅中搅拌,保持温度和适当的转速,4h后,可见溶液中有二氧化钛悬浊液产生,用去离子水将溶液离心至中性,随后放于3mol/L的盐酸溶液中4h,以去除多余杂质,随后离心至中性,干燥得到金红石相纳米二氧化钛材料。材料的XRD图谱如图8所示,表明材料具有金红石的晶型。

[0032] 实施例4

[0033] 配置100mL2.5mol/L的盐酸溶液,称量5.4g铝钛合金粉体加入上述溶液中,置于45℃的恒温水浴锅中搅拌,保持温度和适当的转速,4h后,可见溶液中有二氧化钛悬浊液产生,用去离子水将溶液离心至中性,随后放于3mol/L的盐酸溶液中4h,以去除多余杂质,随后离心至中性,干燥得到金红石相纳米二氧化钛材料。材料的XRD图谱如图9所示,表明材料具有金红石的晶型。

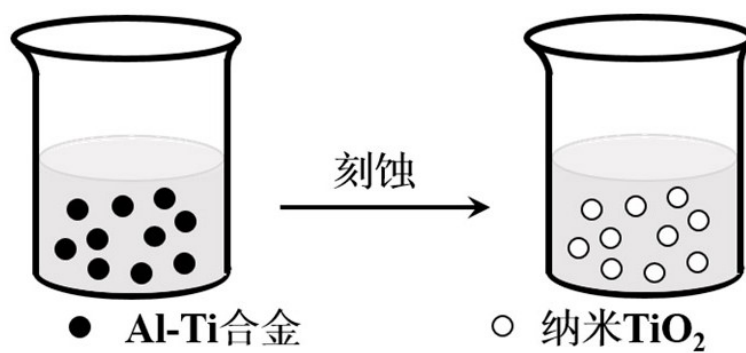


图1

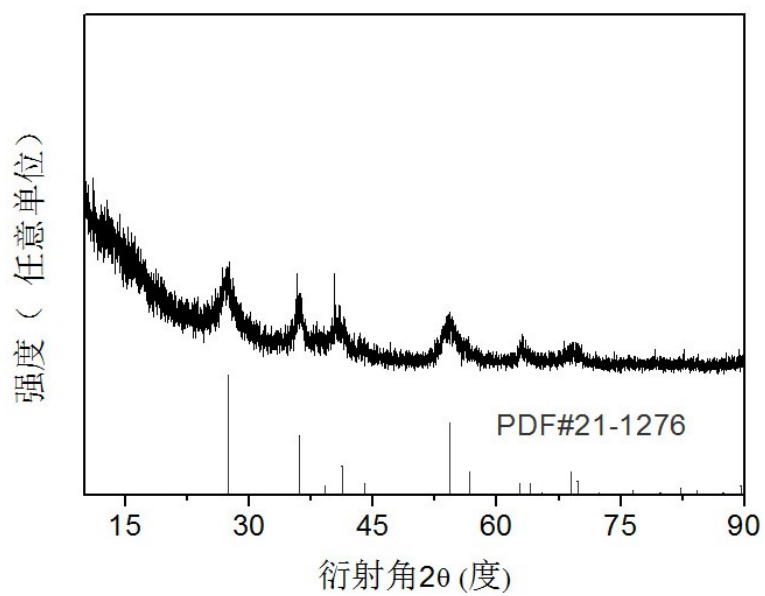


图2

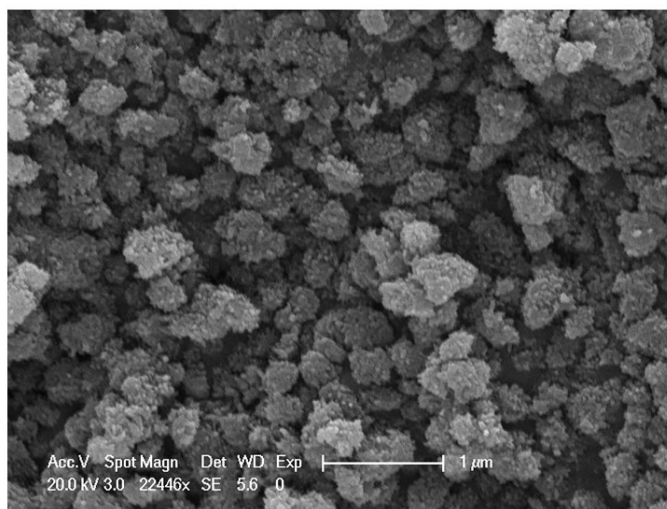


图3

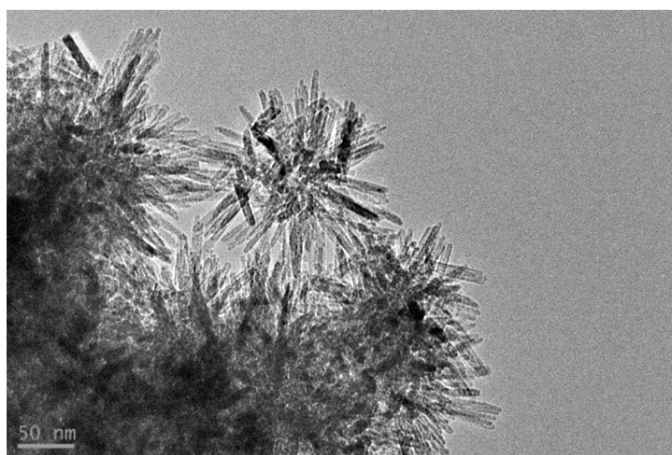


图4

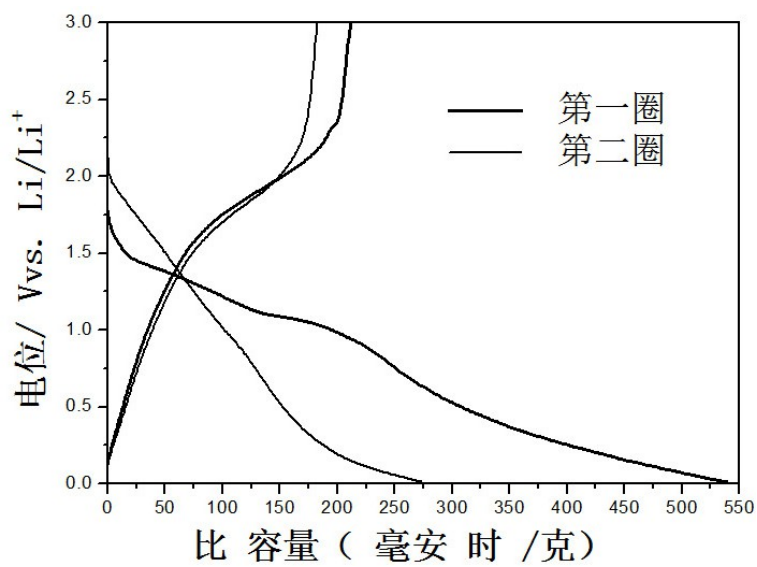


图5

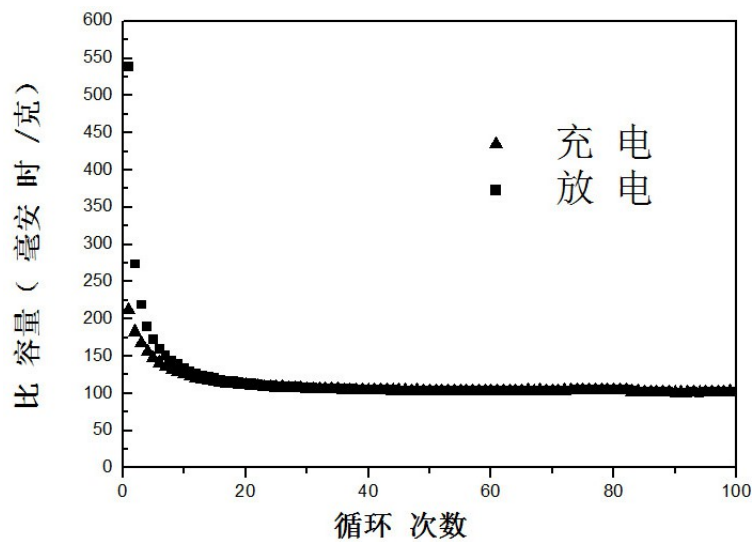


图6

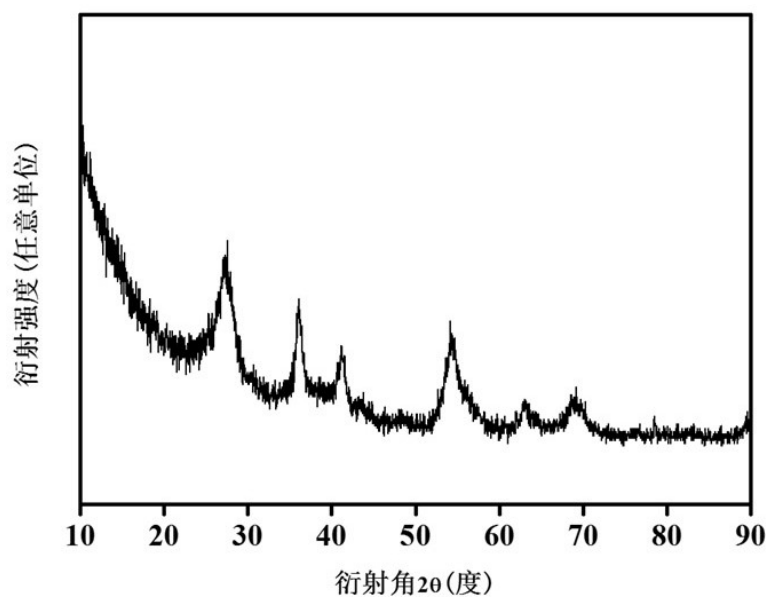


图7

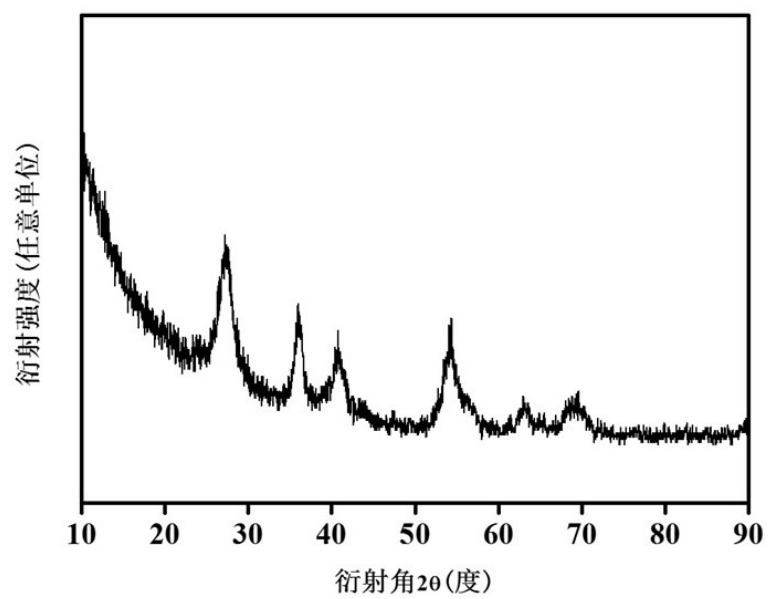


图8

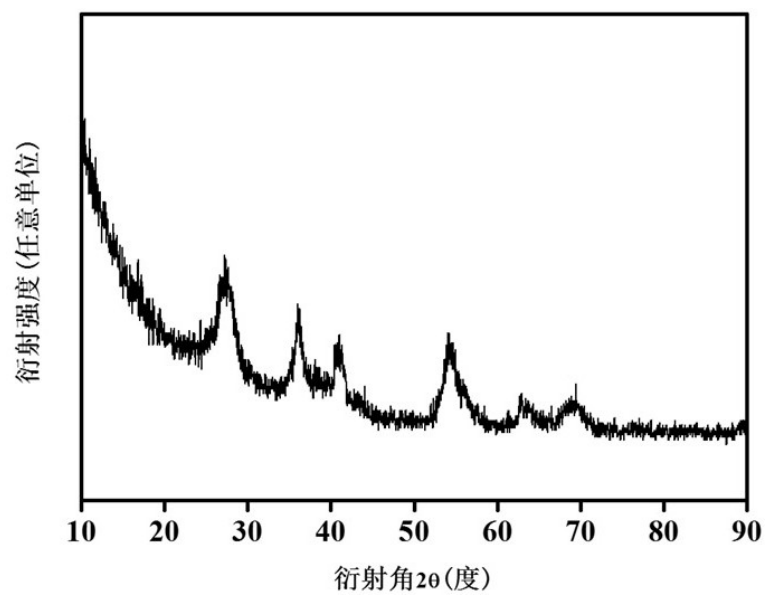


图9