



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935818 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710140162.9

(22)申请日 2017.03.10

(71)申请人 辽宁大学

地址 110000 辽宁省沈阳市沈北新区道义
南大街58号

(72)发明人 葛昊 王登虎 聂胜楠 崔璐霞
宋溪明

(74)专利代理机构 沈阳杰克知识产权代理有限公司 21207

代理人 胡洋

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 10/42(2006.01)

H01M 10/0525(2010.01)

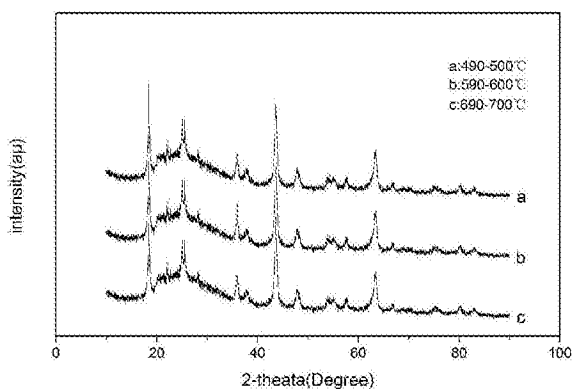
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种堆叠片状形貌锂离子电池负极材料的
制备方法

(57)摘要

本发明公开一种堆叠片状形貌锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /rutile- TiO_2 的制备方法,步骤:1)将 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、十二烷基硫酸钠置于乙醇中,搅拌混合,加入硫酸氧钛,干燥条件下反应,得反应液;2)向所述反应液中加入去离子水,搅拌,得乳白色溶液,将乳白色溶液移至反应釜中,170-180℃反应36-40h,离心分离,收集沉淀,乙醇洗涤,真空干燥,得产物前驱体;3)将产物前驱体置于空气氛围中,490-700℃煅烧6-7h,自然冷却至室温,研磨,得目标产物。不仅解决了嵌锂碳材料的安全隐患问题,其堆叠状结构增大了离子导电性,提高了材料的电化学性能,推动锂离子电池负极材料新时代。



1. 一种堆叠片状形貌锂离子电池负极材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 室温下,将 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、十二烷基硫酸钠置于乙醇中,充分搅拌混合后,加入硫酸氧钛,干燥条件下,反应10-12h,得反应液;

2) 向所述反应液中加入去离子水,搅拌1-2min,得乳白色溶液,将所述乳白色溶液移至反应釜中,170-180℃反应36-40h,离心分离,收集沉淀,乙醇洗涤,70-80℃真空干燥6-8h,得产物前驱体;

3) 将所述产物前驱体置于空气氛围中,490-700℃煅烧6-7h,自然冷却至室温,研磨,得目标产物-堆叠片状形貌锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{rutile-TiO}_2$ 。

2. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤1) 中 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和硫酸氧钛按照Li/Ti摩尔比为4:5~5.5的比例进行配料。

3. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤1) 中硫酸氧钛的加入方式为逐滴加入。

4. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤1) 中的搅拌为磁力搅拌。

5. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤1) 中 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与乙醇的质液g/ml比为0.169-0.175:25-28。

6. 按照权利要求1所述的制备方法,其特征在于:步骤3) 中煅烧的温度为590-600℃。

一种堆叠片状形貌锂离子电池负极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池技术领域,特别涉及一种堆叠片状形貌的锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /rutile- TiO_2 及其制备方法。

背景技术

[0002] 目前,商品化的锂离子电池负极材料大多是嵌锂碳材料,但是当电池过充或温度过高时,其存在相当大的安全隐患,因此寻找一种既具有优良电化学性能又能解决安全问题的电极新材料迫在眉睫。尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) 由于其“零应变”结构及较高的嵌锂电位 (1.55V, VS Li/Li^+), 使其不仅具有良好的循环性能,而且具有很好的安全性能,因此成为研究热点。然而,此材料的低电导率 ($<10^{-13}\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$) 限制了它的应用。

[0003] 目前为止,已报道多种提高LTO倍率性能的方法,如:体相掺杂、纳米结构、高导电性包覆、增大比表面积等。其中在LTO纳米材料表面包覆导电层是最为有效的一种方法,研究最广泛的是LTO与碳材料的复合,但是由于碳材料的安全问题,致力于发展LTO的一种既具有优良电化学性能,又安全稳定的无碳复合材料成为新的热点。

[0004] 近几年来,相关领域技术人员一直致力于研究制备一种具有高倍率性能及优异循环性能的无碳LTO复合电极材料,且已取得一定的成绩。据了解,rutile- TiO_2 同样具有锂离子嵌入-脱嵌速率快、容量大的优点,循环稳定性好,且在180℃高温下也能稳定存在。很多研究都希望将LTO与rutile- TiO_2 材料进行复合,据报道LTO/rutile- TiO_2 复合材料表现出了优异的电化学性能,具有大容量、高倍率性能、高容量保持率、循环稳定等一系列优点。但是目前合成的LTO/rutile- TiO_2 复合材料的形貌多为杂乱无章的碎片或颗粒状。杂乱无章的碎片形貌影响了LTO/rutile- TiO_2 复合材料的离子导电性进而使得LTO/rutile- TiO_2 这种复合材料的电化学性能没有达到预期的理想。因此很多研究都致力于一种特殊形貌LTO/rutile- TiO_2 复合材料的制备。

发明内容

[0005] 鉴于形貌对LTO/rutile- TiO_2 复合材料电化学性能有着重要影响,本发明目的在于提供一种堆叠片状形貌的锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /rutile- TiO_2 的制备,通过本发明方法制备出的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /rutile- TiO_2 薄片主要有面积大、厚度薄、表面光滑、堆叠层数较多等特点。经过测试该堆叠片状形貌LTO/rutile- TiO_2 复合材料表现出了优异的电化学性能,具有大容量、高倍率性能、高容量保持率、循环稳定等一系列优点。

[0006] 本发明采用的技术方案为:

[0007] 一种堆叠片状形貌锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /rutile- TiO_2 的制备方法,包括如下步骤:

[0008] 1) 室温下,将 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、十二烷基硫酸钠置于乙醇中,充分搅拌混合后,加入硫酸氧钛,干燥条件下,反应10-12h,得反应液;

[0009] 2) 向所述反应液中加入去离子水,搅拌1-2min,得乳白色溶液,将所述乳白色溶液

移至反应釜中,170-180℃反应36-40h,离心分离,收集沉淀,乙醇洗涤,70-80℃真空干燥6-8h,得产物前驱体;

[0010] 3) 将所述产物前驱体置于空气氛围中,490-700℃煅烧6-7h,自然冷却至室温,研磨,得目标产物。

[0011] 所述的制备方法,步骤1)中 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和硫酸氧钛按照Li/Ti摩尔比为4:5~5.5的比例进行配料。

[0012] 所述的制备方法,步骤1)中硫酸氧钛的加入方式为逐滴加入。

[0013] 所述的制备方法,步骤1)中的搅拌为磁力搅拌。

[0014] 所述的制备方法,步骤1)中 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与乙醇的质液g/ml比为0.169-0.175:25-28。

[0015] 所述的制备方法,步骤3)中煅烧的温度为590-600℃。

[0016] 本发明具有以下有益效果:

[0017] 本发明提供的锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{rutile-TiO}_2$ 及其制备方法,其采用水热合成法,以 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、十二烷基硫酸钠、硫酸氧钛为原料,以乙醇为溶剂,于室温条件下,反应制得前驱体;将前驱体于空气氛围中,高温烧结得目标产物,通过该方法制备而成的锂离子电池负极材料为堆叠状尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{rutile-TiO}_2$ 复合材料,在保持LTO优良特性的前提下,不仅实现解决了嵌锂碳材料的安全隐患问题,而且尤为重要,其堆叠状结构进一步缩短了材料的锂离子通道,增大了离子导电性,进而提高了材料的电化学性能,且其采用极其简单的水热法一步合成,特别有利于实现LTO电极材料的商品化,推动锂离子电池负极材料新时代。

附图说明

[0018] 图1为实施例1-3不同温度煅烧所得电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{rutile-TiO}_2$ 的XRD图;其中,a、490-500℃;b、590-600℃;c、690-700℃。

[0019] 图2为实施例1-3不同温度煅烧所得电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{rutile-TiO}_2$ 的SEM图;其中,(a)、490-500℃;(b)、590-600℃;(c)、690-700℃。

具体实施方式

[0020] 下面结合具体的实施方案对本发明进行进一步解释,但是并不用于限制本发明的保护范围。为了解决以往锂离子电池负极材料的形貌对其电化学性质的影响,本实施方案提供一种堆叠片状形貌的锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{rutile-TiO}_2$ 的制备方法,包括如下步骤:

[0021] 1) 室温下,将 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、十二烷基硫酸钠置于乙醇中,充分搅拌混合后,加入硫酸氧钛,干燥条件下,反应10-12h,得反应液;

[0022] 2) 向所述反应液中加入去离子水,搅拌1-2min,得乳白色溶液,将所述乳白色溶液移至反应釜中,170-180℃反应36-40h,离心分离,收集沉淀,乙醇洗涤,70-80℃真空干燥6-8h,得产物前驱体;

[0023] 3) 将所述产物前驱体置于空气氛围中,490-700℃煅烧6-7h,自然冷却至室温,研磨,得目标产物。

[0024] 其中,为了确使制备而成的负极材料能够呈现堆叠状,在步骤1)中选用作为Li源和Ti源的两种原料,其必须为液态,因而需要使用乙醇溶解 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,为了使乙醇能够充分溶解 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,通常0.169-0.175g的 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 需要25-28ml乙醇;步骤2)中加入去离子水,搅拌,是为了使硫酸氧钛进一步充分水解。随后将所得乳白色溶液移入反应釜,170-180℃反应36-40h,目的是水热反应形成前驱体;步骤3)在空气氛围中进行煅烧的目的在于将前驱体在高温条件下转化为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{rutile-TiO}_2$ 负极材料,从而获得理想的负极材料。

[0025] 为了确保所制得的负极材料能够为堆叠片状形貌的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{rutile-TiO}_2$ 复合材料,从而增大材料的离子导电性,提高材料的电化学性能。优选,将分别作为Li源和Ti源的原料 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和硫酸氧钛按照 $\text{Li}/\text{Ti}=4:5\sim 5.5$ 进行配料,上述 Li/Ti 是指摩尔比,以确保形成的为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{rutile-TiO}_2$ 负极材料。为了确使原料 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、十二烷基硫酸钠和硫酸氧钛能够充分反应,作为技术方案的改进,将硫酸氧钛以逐滴加入的方式进行加入。其中,步骤1)中将 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、十二烷基硫酸钠置于乙醇中的搅拌,优选为磁力搅拌,以控制搅拌速度,提高均匀程度。步骤3)中煅烧的温度优选为590-600℃。

[0026] 下面结合具体实施例进一步说明本发明的有益效果。

[0027] 实施例1 一种堆叠片状形貌锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{rutile-TiO}_2$

[0028] 按照以下步骤进行制备:

[0029] 1) 室温下,将0.170g $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、0.390g十二烷基硫酸钠置于26ml乙醇中,磁力搅拌充分混合后,逐滴加入硫酸氧钛,干燥条件下,反应10-12h,得反应液,且 $\text{CH}_3\text{COOLi} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和硫酸氧钛按照摩尔比为 $\text{Li}/\text{Ti}=4:5\sim 5.5$ 的比例进行配料;

[0030] 2) 向反应液中加入25-30ml去离子水,强力搅拌1-2min,得乳白色溶液,将乳白色溶液移至反应釜中,170-180℃反应36-40h,离心分离,收集反应釜底部粉末沉淀,乙醇洗涤4-6次,70-80℃真空干燥6-8h,得产物前驱体;

[0031] 3) 将产物前驱体置于空气氛围中,马弗炉高温490-500℃煅烧6-7h,自然冷却至室温,研磨,得目标产物。

[0032] 实施例2 一种堆叠片状形貌锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{rutile-TiO}_2$

[0033] 按照以下步骤进行制备:

[0034] 1) 同实施例1。

[0035] 2) 同实施例1。

[0036] 3) 将产物前驱体置于空气氛围中,马弗炉高温590-600℃煅烧6-7h,自然冷却至室温,研磨,得目标产物。

[0037] 实施例3 一种堆叠片状形貌锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{rutile-TiO}_2$

[0038] 按照以下步骤进行制备:

[0039] 1) 同实施例1。

[0040] 2) 同实施例1。

[0041] 3) 将前驱体于空气氛围中,马弗炉高温690-700℃煅烧6-7h,自然冷却至室温,研磨,得目标产物。

[0042] 实施例4

[0043] 将实施例1、2和3获得的锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{rutile-TiO}_2$ 进行XRD和SEM

检测,结果如图1、图2所示。由图1可见,实施例1-3获得的目标产物,均为尖晶石型LT0与rutile-TiO₂的复合材料,并无其他杂质出现,且随着煅烧温度提高,材料结晶度增强。由图2可见,实施例1-3获得的目标产物,均为堆叠状片状结构,且随着煅烧温度提高,其片面积增大。综合图1、图2可得,实施例1-3所得材料均为堆叠片状尖晶石型Li₄Ti₅O₁₂/rutile-TiO₂复合材料,并无其他杂质材料掺杂出现,且随着煅烧温度的提高,其结晶度、尺寸都增加。

[0044] 实施例5

[0045] 针对实施例1-3所得材料及普通市面所买LT0材料,将其分别作为电池负极材料,锂片作为对电极,装配成纽扣电池,对其进行电化学性能测试,结果见表1。

[0046] 表1不同负极材料电化学性能比较(充放电倍率1C)

[0047]

负极材料	首次充电容量 (mAh/g)	首次放电容量 (mAh/g)	首次效率 (%)	100 次容量保持率 (%)
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	156	137	88	87
实施例 1	172	155	90	90
实施例 2	182	169	93	97
实施例 3	176	160	91	95

[0048] 通过以上研究表明,相比于普通的LT0负极材料,本发明的方法合成的堆叠状尖晶石型Li₄Ti₅O₁₂/rutile-TiO₂复合材料的电化学性能得到明显提高,并且随着煅烧温度的增加,本发明方法所合成的负极材料Li₄Ti₅O₁₂/rutile-TiO₂性能先提高后减弱,并且可看出590~600℃温度下煅烧所得到的材料,其电化学性能明显远远高于具有很好的电化学性能490~500℃和690~700℃条件下煅烧所得到的材料,这就在保持LT0优良特性的前提下,不仅实现解决了嵌锂碳材料的安全隐患问题,而且由于其堆叠薄片状结构,增大了电池离子导电性,进而提高了材料的电化学性能,且其采用极其简单的水热法一步合成,特别有利于实现LT0电极材料的商品化,推动锂离子电池负极材料新时代。

[0049] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

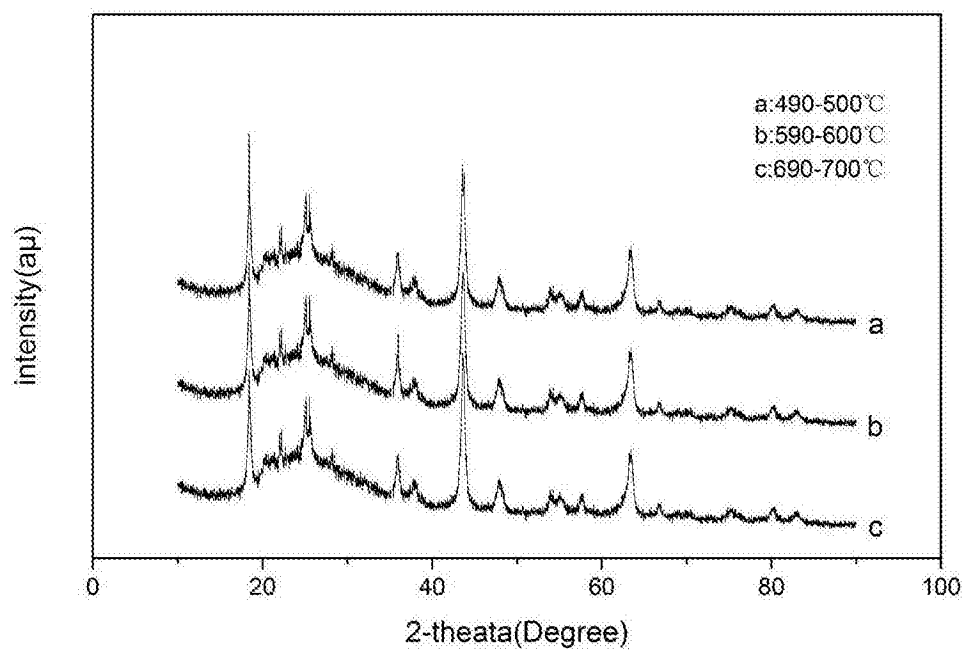


图1

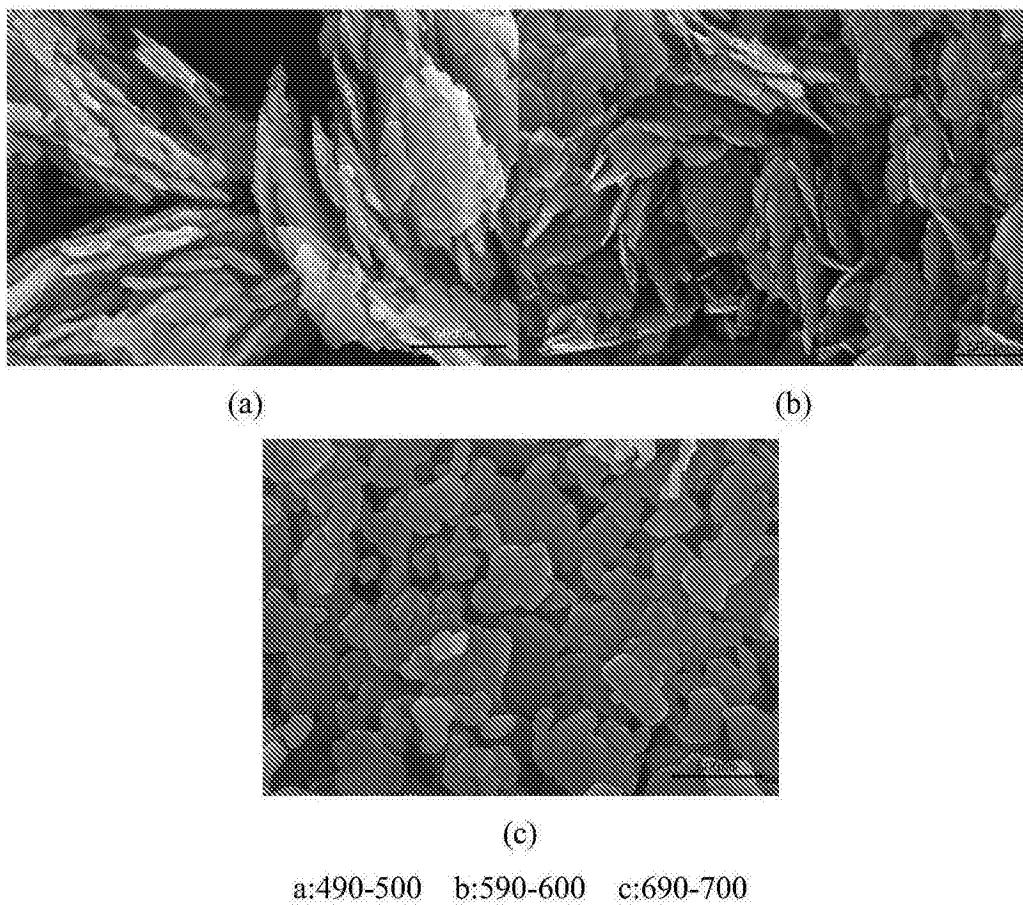


图2