



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 106920958 A

(43) 申请公布日 2017. 07. 04

(21) 申请号 201510993021. 2

(22) 申请日 2015. 12. 27

(71) 申请人 深圳市沃特玛电池有限公司

地址 518000 广东省深圳市坪山新区坪山竹
坑社区工业区 9 栋 1-3 层

(72) 发明人 汤帅 邓昌源 钱龙

(51) Int. Cl.

H01M 4/485(2010. 01)

H01M 10/0525(2010. 01)

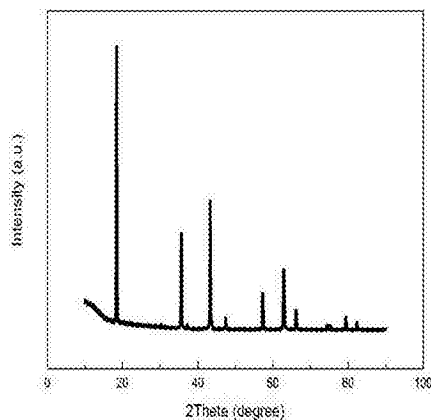
权利要求书1页 说明书3页 附图2页

(54) 发明名称

一种钛酸锂制备方法

(57) 摘要

本发明为一种钛酸锂制备方法,包括以下步骤:步骤1:分别称取一定质量的钛酸四丁脂及碳酸锂;步骤2:将钛酸四丁脂溶于乙二醇为搅拌溶液A,将碳酸锂溶于超纯水中为溶液B;步骤3:将A溶液与B溶液混合以第一预设温度及第一预设时间内进行回流反应,然后过滤,将粉体于第二预设温度进行真空干燥,得到钛酸锂前驱体;步骤4:将钛酸锂前驱体于管式炉中以第三预设温度烧焙第二预设时间得到目标产物纳米片状的钛酸锂。本发明在锂源选择上选碳酸锂(Li_2CO_3)为锂源保证晶粒小且均匀分布、并且优化Li/Ti摩尔质量比等,合成出了高可逆容量、高纯度纳米片钛酸锂,合成出的纳米片钛酸锂具有高可逆容量、长循环寿命等特点。



1. 一种钛酸锂制备方法,包括以下步骤:

步骤1:分别称取一定质量的钛酸四丁脂及碳酸锂;

步骤2:将钛酸四丁脂溶于乙二醇为搅拌溶液A,将碳酸锂溶于超纯水中为溶液B;

步骤3:将A溶液与B溶液混合以第一预设温度及第一预设时间内进行回流反应,然后过滤,将粉体于第二预设温度进行真空干燥,得到钛酸锂前驱体;

步骤4:将钛酸锂前驱体于管式炉中以第三预设温度烧焙第二预设时间得到目标产物纳米片状的钛酸锂。

2. 如权利要求1所述的钛酸锂制备方法,其特征在于:步骤1中称取的钛酸四丁脂与碳酸锂摩尔质量比为 $\text{Li/Ti}=0.82$ 。

3. 如权利要求1所述的钛酸锂制备方法,其特征在于:步骤3中第一预设温度为 200°C ,第一预设时间为15小时,所述粉体为 Li_2TiO_3 、 3TiO_2 混合物,所述第二预设温度为 105°C 。

4. 如权利要求1所述的电池组,其特征在于:步骤4中第三预设温度为 800°C ,第二预设时间为24小时。

一种钛酸锂制备方法

【技术领域】

[0001] 本发明涉及锂电池技术领域,尤其涉及一种钛酸锂制备方法。

【背景技术】

[0002] 目前,电动汽车正在逐渐推广并在未来将具有广阔的前景,锂电池作为电动汽车最关键的技术之一,其性能好坏对整车影响重大。传统的锂离子电池使用石墨等碳材料作为负极,往往存在循环寿命短和安全性差等重大缺陷。而尖晶石 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (钛酸锂)负极在嵌锂过程中生成的 $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 亦为尖晶石结构,晶胞参数 a 变化很小,单位晶胞体积仅变化0.3%是一种“零体积应变”材料;锂离子脱嵌过程中,材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的骨架结构基本上是稳定的,因此 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 能够避免充放电循环中,由于电极材料的来回伸缩而导致结构的破坏,从而提高电极的循环性能和使用寿命。尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (钛酸锂)因具有优良的循环性、安全性、零体积变化及低廉的成本成为目前研究的热点,目前制备的钛酸锂容量一般在 160mAh/g — 175mAh/g (按 $C_{\text{理论}}=26.8\text{nm/M}$ 计算)之间,但可逆容量只有 130mAh/g — 150mAh/g ,导致钛酸锂电池能量密度低,加上纳米粒钛酸锂粒度不易控制,导致粒度分布不均,影响其电性能。常用方法合成的尖晶石钛酸锂可逆容量低、含杂质相、粒度分布不均等导致钛酸锂类电池在动力电池应用受限。因此,合成方法、锂源的选择、 Li/Ti 摩尔质量比、烧焙时间控制、粒度分布等影响着钛酸锂的物化性能。目前合成钛酸锂所用的锂源为氧化锂,导致产物粒度大,倍率性能差;二氧化钛为钛源其影响杂质相的形成降低钛酸锂纯度严重影响其大倍率循环性能;不合理的 Li/Ti 摩尔质量比影响可逆容量发挥;没严格控制晶体成核时间与温度,致使粒度分布不均等。

[0003] 鉴于此,实有必要提供一种新的钛酸锂制备方法以克服现有技术的不足。

【发明内容】

[0004] 本发明的目的是提供一种具有高可逆容量的钛酸锂制备方法。

[0005] 为了实现上述目的,本发明提供一种钛酸锂制备方法,包括以下步骤:

[0006] 步骤1:分别称取一定质量的钛酸四丁脂及碳酸锂;

[0007] 步骤2:将钛酸四丁脂溶于乙二醇为搅拌溶液A,将碳酸锂溶于超纯水中为溶液B;

[0008] 步骤3:将A溶液与B溶液混合以第一预设温度及第一预设时间内进行回流反应,然后过滤,将粉体于第二预设温度进行真空干燥,得到钛酸锂前驱体;

[0009] 步骤4:将钛酸锂前驱体于管式炉中以第三预设温度烧焙第二预设时间得到目标产物纳米片状的钛酸锂。

[0010] 本发明在锂源选择上选碳酸锂(Li_2CO_3)为锂源保证晶粒小且均匀分布、并且优化 Li/Ti 摩尔质量比等,合成出了高可逆容量、高纯度纳米片钛酸锂,合成出的纳米片钛酸锂具有高可逆容量、长循环寿命等特点。

【附图说明】

[0011] 图1为本发明优选实施方式钛酸锂制备方法所制成的钛酸锂的X射线单晶衍射图。

[0012] 图2为本发明优选实施方式钛酸锂制备方法所制成的钛酸锂的电子扫描电镜图。

[0013] 图3为本发明优选实施方式钛酸锂制备方法所制成的钛酸锂进一步制成的扣式电池的倍率曲线。

[0014] 图4为本发明优选实施方式钛酸锂制备方法所制成的钛酸锂进一步制成的扣式电池的循环曲线。

【具体实施方式】

[0015] 为了使本发明的目的、技术方案和有益技术效果更加清晰明白,以下结合附图和具体实施方式,对本发明进行进一步详细说明。应当理解的是,本说明书中描述的具体实施方式仅仅是为了解释本发明,并不是为了限定本发明。

[0016] 本发明为制备高可逆容量、高纯度的钛酸锂,选择碳酸锂(Li_2CO_3)为锂源、钛酸四丁脂($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)为钛源、乙二醇为溶剂,过程反应方程式:

[0017] $\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{TiO}_2 + 4\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$ (1)

[0018] $\text{Li}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Li}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$ (2)

[0019] $\text{Li}_2\text{O} + \text{TiO}_2 \rightarrow \text{Li}_2\text{TiO}_3$ (3)

[0020] $2\text{Li}_2\text{TiO}_3 + 3\text{TiO}_2 \rightarrow 3\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (4)

[0021] 本发明钛酸锂制备方法具体包括以下步骤:

[0022] 步骤1:分别称取一定质量的钛酸四丁脂($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)及碳酸锂(Li_2CO_3);本步骤中,称取的钛酸四丁脂($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)与碳酸锂(Li_2CO_3)摩尔质量比为 $\text{Li}/\text{Ti}=0.82$ 。

[0023] 步骤2:将钛酸四丁脂($\text{Ti}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$)溶于乙二醇为搅拌溶液A,将碳酸锂(Li_2CO_3)溶于超纯水中为溶液B;

[0024] 步骤3:将A溶液与B溶液混合以第一预设温度及第一预设时间内进行回流反应,然后过滤,将粉体于第二预设温度进行真空干燥,得到钛酸锂前驱体;本步骤中,第一预设温度为 200°C ,第一预设时间为15h(小时),所述粉体为 Li_2TiO_3 、 3TiO_2 混合物,所述第二预设温度为 105°C 。回流反应是在有机溶剂中制备无机产物的常用方法,反应温度加至溶剂沸点左右,可以保证溶剂的最大活性和对反应物的溶解性。

[0025] 步骤4:将钛酸锂前驱体于管式炉中以第三预设温度烧焙第二预设时间得到目标产物纳米片状的钛酸锂。本步骤中,第三预设温度为 800°C ,第二预设时间为24h。

[0026] 数据说明:

[0027] 1、从图1的X射线单晶衍射图可知,与标准卡片对比,只有钛酸锂晶体衍射峰,无杂质峰的存在,表明合成出的产物为纯钛酸锂;

[0028] 2、从图2的电子扫描电镜图分析可知,产物钛酸锂为纳米片状,厚度只有20-50nm,很大呈度提高材料的比表面、增加材料的离子与电子导电率,有利于容量的发挥;

[0029] 3、将制备的纳米片状的钛酸锂制备成扣式电池,如正极用钛酸锂样品、导电剂乙炔黑和聚偏二氟乙烯(PVDF 5130)粘接剂按8:1:1的质量比混合均匀制片,负极为金属锂圆片,从图3的倍率曲线分析可知,纳米片钛酸锂倍率性能优良,在30C倍率下能保持着优良的可逆性与大倍率循环性;

[0030] 4、从图4的循环曲线分析可知,1C循环110周后可逆容量还能保持近177mAh/g,且

锂离子嵌入脱出基本一致,说明合成出的纳米片钛酸锂具有高可逆容量、长循环寿命等特点。

[0031] 本发明并不仅仅限于说明书和实施方式中所描述,因此对于熟悉领域的人员而言可容易地实现另外的优点和修改,故在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念的精神和范围的情况下,本发明并不限于特定的细节、代表性的设备和这里示出与描述的图示示例。

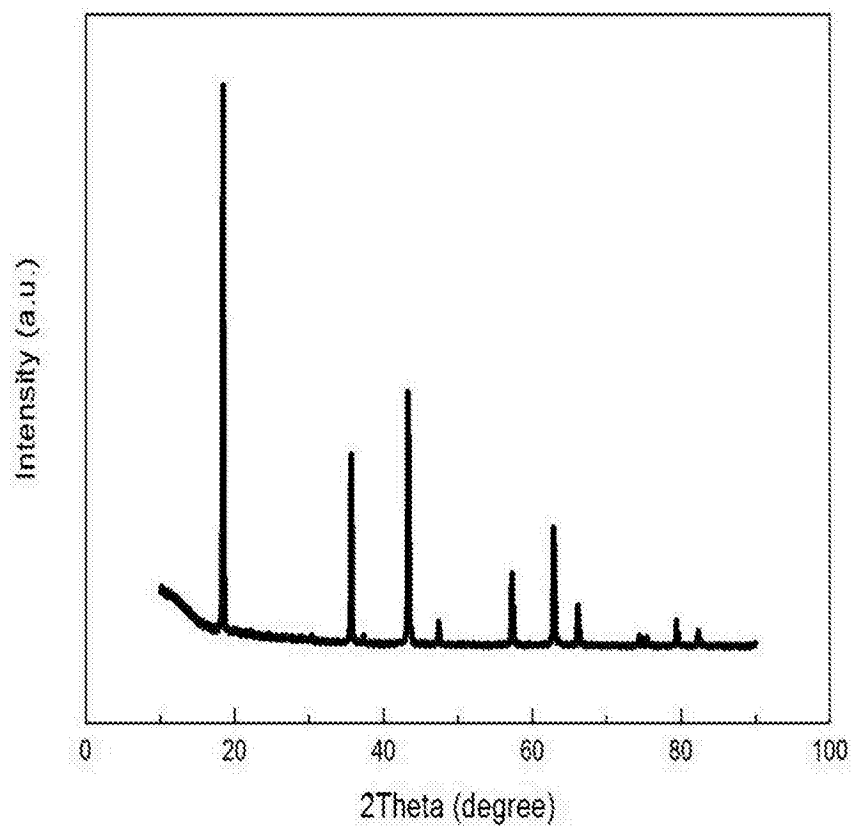


图1

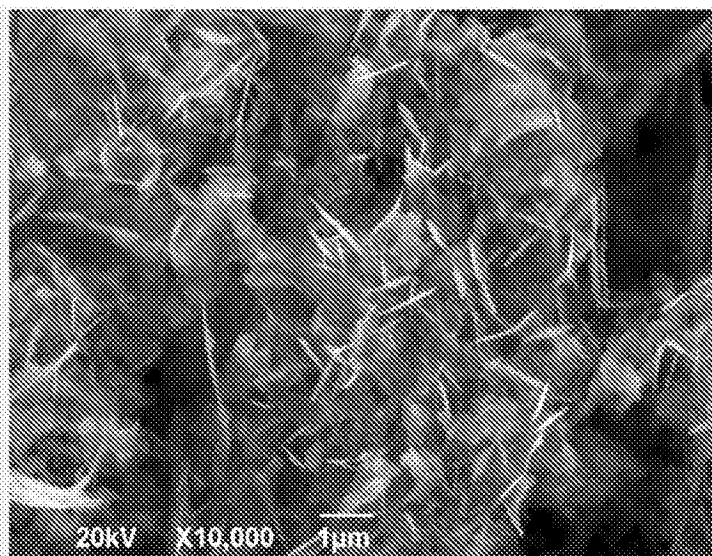


图2

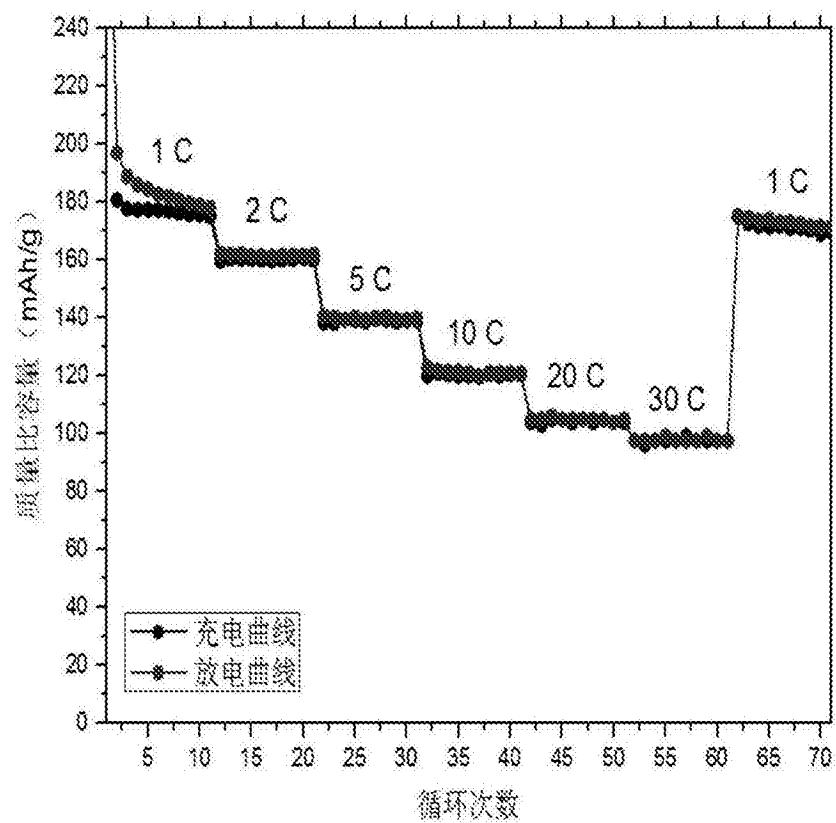


图3

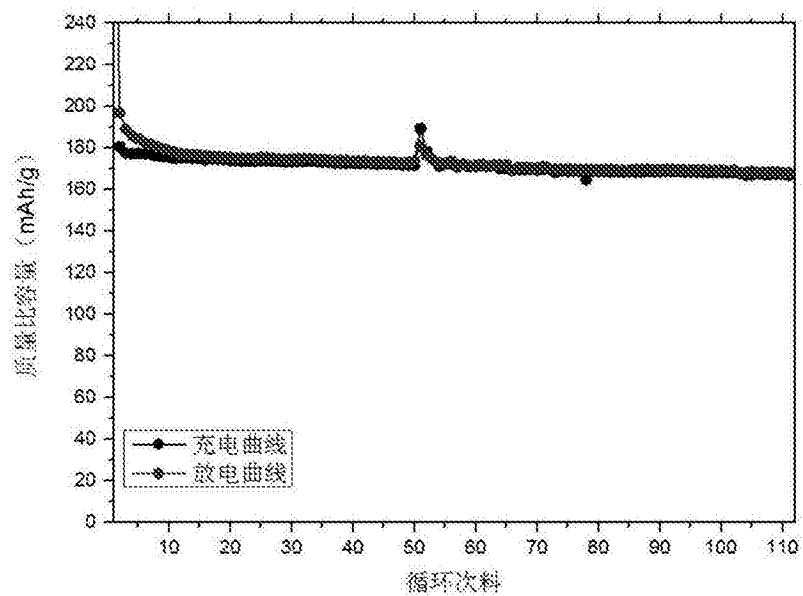


图4