



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106935829 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(21)申请号 201710202223.X

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.03.30

B82Y 30/00(2011.01)

(71)申请人 上海动力储能电池系统工程技术有限公司

地址 200241 上海市闵行区紫月路880号3
号楼201室(72)发明人 张熠霄 罗英 吕桃林 晏莉琴
解晶莹 刘辉(74)专利代理机构 上海信好专利代理事务所
(普通合伙) 31249

代理人 周乃鑫

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/58(2010.01)

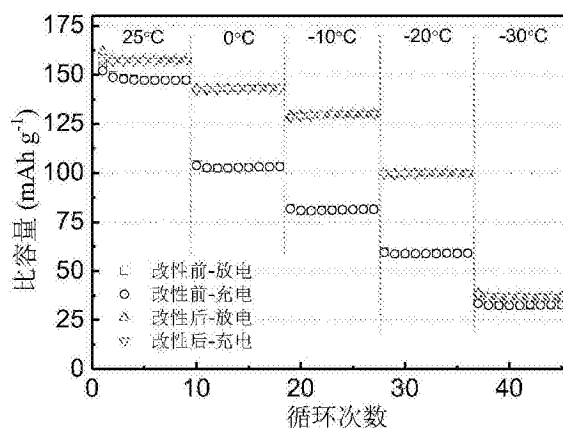
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

一种增强锂离子电池用钛酸锂材料低温特性的方法

(57)摘要

本发明公开了一种增强锂离子电池用钛酸锂材料低温特性的改性方法,该方法包含以下具体步骤:步骤1,按质量比为0.5-5:100称取氟化物和钛酸锂材料,该钛酸锂的结构式为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,该氟化物选择 NH_4F 或 LiF ;步骤2,将氟化物和钛酸锂材料通过研磨混合均匀;步骤3,将步骤2所得混合物在200-600℃下煅烧1-3小时,得到低温特性增强了的锂离子电池用钛酸锂材料。本发明通过控制氟化物的添加量和煅烧条件,实现在不改变钛酸锂本征结构的情况下,在其表面区域形成氟化物包覆层,在增强钛酸锂材料低温特性的同时,可以较大幅度地提高材料的放电比容量和倍率性能。该方法工艺简单,时间短,能耗低,产率高,易于规模化生产。



1. 一种增强锂离子电池用钛酸锂材料低温特性的方法,其特征在于,该方法包含以下具体步骤:

步骤1,按质量比为0.5-5:100称取氟化物和钛酸锂材料,该钛酸锂的结构式为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,该氟化物选择 NH_4F 或 LiF ;

步骤2,将氟化物和钛酸锂材料通过研磨混合均匀;

步骤3,将步骤2所得混合物在200-600℃下煅烧1-3小时,得到低温特性增强了的锂离子电池用钛酸锂材料。

2. 如权利要求1所述的增强锂离子电池用钛酸锂材料低温特性的方法,其特征在于,所述步骤2中的研磨指研钵研磨或者球磨。

3. 如权利要求1所述的增强锂离子电池用钛酸锂材料低温特性的方法,其特征在于,所述步骤2中的研磨时间为30-120min。

一种增强锂离子电池用钛酸锂材料低温特性的方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料领域,涉及一种锂离子电池材料的改性方法,尤其涉及一种增强钛酸锂材料低温特性的材料改性方法。

背景技术

[0002] 锂离子电池凭借其高比能量、长寿命、高开路电压、低自放电率、对环境友好等优点,在数码产品、电动玩具、电动汽车和储能等领域得到了广泛使用。目前,锂离子电池已朝着大功率,高比能量,高循环寿命方向迅速发展,以锂离子电池为动力源的电动汽车将逐步取代部分燃油汽车;大型锂离子电堆作为储能设备更多的进入储能电站、智能电网系统中。

[0003] 尖晶石型钛酸锂材料的理论比容量为 $175 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,脱嵌锂电位约为 1.55V ,且脱嵌锂过程中的体积变化极小($<0.1\%$),被称为“零应变”材料,具有高倍率特性、高安全性、超长循环寿命等特点,被认为是最有希望的负极材料之一。然而同其它锂离子电池用电极材料类似,在低温下,钛酸锂材料的电化学性能相比常温时出现明显劣化。

[0004] 因此,开发一种可增强锂离子电池低温特性的、简便的、利于推广的钛酸锂材料改性方法,将增强钛酸锂锂离子电池的应用范围,极大地促进钛酸锂锂离子电池产业的发展。

发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种增强锂离子电池用钛酸锂材料低温特性的改性方法,该方法工艺简单,易于规模化生产,产率高,时间短,能耗低,在增强钛酸锂材料低温特性的同时,可以较大幅度地提高材料的放电比容量和倍率性能。

[0006] 为实现上述目的,本发明提供了一种增强锂离子电池用钛酸锂材料低温特性的改性方法,该方法包含以下具体步骤:

步骤1,按质量比为 $0.5-5:100$ 称取氟化物和钛酸锂材料;

步骤2,将氟化物和钛酸锂材料通过研磨 $30-120\text{min}$ 混合均匀;

步骤3,将步骤2所得混合物在 $200-600^{\circ}\text{C}$ 下煅烧 $1-3$ 小时,得到低温特性增强了的锂离子电池用钛酸锂材料。

[0007] 上述的增强锂离子电池用钛酸锂材料低温特性的方法,其中,所述步骤1中的氟化物为 NH_4F 或 LiF ;钛酸锂的结构式为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

[0008] 上述的增强锂离子电池用钛酸锂材料低温特性的方法,其中,所述步骤2中的研磨指研钵研磨或者球磨。

[0009] 本发明的技术方案具有以下优点:

通过控制氟化物的添加量和煅烧条件(如,温度),实现在不改变钛酸锂本征结构的情况下,在其表面区域形成氟化物包覆层,在增强钛酸锂材料低温特性的同时,可以较大幅度地提高材料的放电比容量和倍率性能。该方法工艺简单,时间短,能耗低,产率高,易于规模化生产。

附图说明

[0010] 图1是本发明的实施例1所制备的改性钛酸锂材料与改性前钛酸锂材料的X射线衍射 (XRD) 图。

[0011] 图2是本发明的实施例1所制备的改性钛酸锂材料与改性前钛酸锂材料的扫描电镜 (SEM) 图。

[0012] 图3是本发明的实施例1所制备的改性钛酸锂材料与改性前钛酸锂材料的透射电镜 (TEM) 图。

[0013] 图4是本发明的实施例1所制备的改性钛酸锂材料与改性前钛酸锂材料的X射线光电子能谱 (XPS) 图。

[0014] 图5是本发明的实施例1所制备的改性钛酸锂材料与改性前钛酸锂材料在常温下的倍率循环性能曲线。

[0015] 图6是本发明的实施例1所制备的改性钛酸锂材料与改性前钛酸锂材料在不同温度条件下的1C循环性能曲线。

具体实施方式

[0016] 以下结合附图和实施例详细说明本发明的具体实施方式。

[0017] 实施例1

步骤1,按质量比为1:100称取 NH_4F 和钛酸锂材料;

步骤2,将 NH_4F 和钛酸锂材料通过研钵研磨30min混合均匀;

步骤3,将步骤2所得混合物在300℃下煅烧2小时,得到低温特性增强了的锂离子电池用钛酸锂材料。

[0018] 通过本实施例得到改性前、后的钛酸锂材料的X射线衍射 (XRD) 图如图1所示,从图中可以看出改性后材料的晶体结构未发生变化,为标准尖晶石型 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

[0019] 通过本实施例得到改性前后的钛酸锂材料的扫描电镜 (SEM) 图如图2所示,从图中可以看出改性后材料的颗粒粒径未发生明显改变。

[0020] 通过本实施例得到改性前后的钛酸锂材料的透射电镜 (TEM) 图如图3所示,从图中可以看出改性后材料的表面比改性前变粗糙,表面出现纳米颗粒状物质。

[0021] 通过本实施例得到改性前后的钛酸锂材料的X射线光电子能谱 (XPS) 图如图4所示,从图中可以看出改性后材料比改性前多出氟元素的峰,说明改性后材料中存在F元素。

[0022] 本发明主要以改性材料性能为主,对电池没有做要求。本发明采用扣式电池进行电性能表征,如以金属锂为对电极,采用基础电解液,其中,电解质为1.2M LiPF_6 ,溶剂为EC/EMC混合溶剂(体积比为3:7)。通过本实施例得到改性前后的钛酸锂材料在常温下的倍率循环性能曲线如图5所示,以不同倍率的电流在常温下进行充放电,从图中可以看出,在同一倍率下,改性后材料的放电比容量比改性前高,如10C时,改性前后钛酸锂材料的放电比容量分别为 $50 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$ 和 $120 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1}$;改性后材料的倍率容量保持率比改性前高,在放电倍率从0.2C增至15C时,改性前钛酸锂材料的容量保持率分别为100%、95.2%、90.7%、80.5%、49.1%、28.6%、17.8%,而改性后材料对应的容量保持率分别为100%、97.3%、95.9%、93.9%、86.9%、71.1%、52.0%。改性后钛酸锂材料的倍率性能和比容量得到明显提升。

[0023] 通过本实施例得到改性前后的钛酸锂材料在不同温度条件下循环性能曲线如图6所示,以1C的电流进行充放电,从图中可以看出,在温度从25℃降至-30℃的过程中,在同一温度条件下,改性后材料的放电比容量比改性前高,改性后钛酸锂材料的低温性能得到明显提升。

[0024] 实施例2

步骤1,按质量比为0.5:100称取 NH_4F 和钛酸锂材料;

步骤2,将 NH_4F 和钛酸锂材料通过球磨30min混合均匀;

步骤3,将步骤2所得混合物在600℃下煅烧1小时,得到低温特性增强了的锂离子电池用钛酸锂材料,其检测方法同实施例1。

[0025] 实施例3

步骤1,按质量比为5:100称取 LiF 和钛酸锂材料;

步骤2,将 LiF 和钛酸锂材料通过球磨120min混合均匀;

步骤3,将步骤2所得混合物在200℃下煅烧3小时,得到低温特性增强了的锂离子电池用钛酸锂材料,其检测方法同实施例1。

[0026] 实施例4

步骤1,按质量比为2:100称取 NH_4F 和钛酸锂材料;

步骤2,将 NH_4F 和钛酸锂材料通过研钵研磨60min混合均匀;

步骤3,将步骤2所得混合物在500℃下煅烧2小时,得到低温特性增强了的锂离子电池用钛酸锂材料,其检测方法同实施例1。

[0027] 综上所述,本发明通过控制选择特定的氟化物及控制氟化物的添加量和煅烧条件(如,温度),实现在不改变钛酸锂本征结构的情况下,在其表面区域形成氟化物包覆层,在增强钛酸锂材料低温特性的同时,较大幅度地提高了材料的放电比容量和倍率性能。

[0028] 尽管本发明的内容已经通过上述优选实施例作了详细介绍,但应当认识到上述的描述不应被认为是对本发明的限制。在本领域技术人员阅读了上述内容后,对于本发明的多种修改和替代都将是显而易见的。因此,本发明的保护范围应由所附的权利要求来限定。

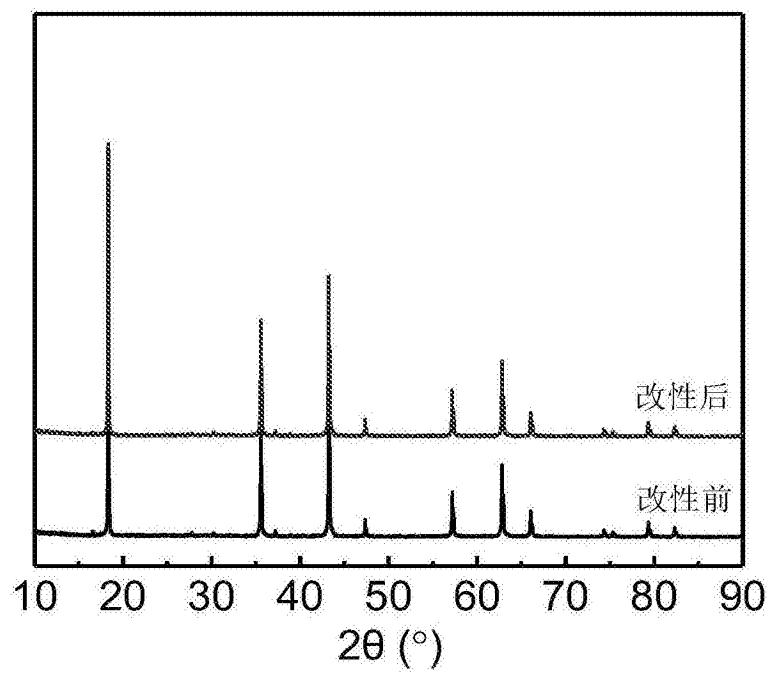


图1

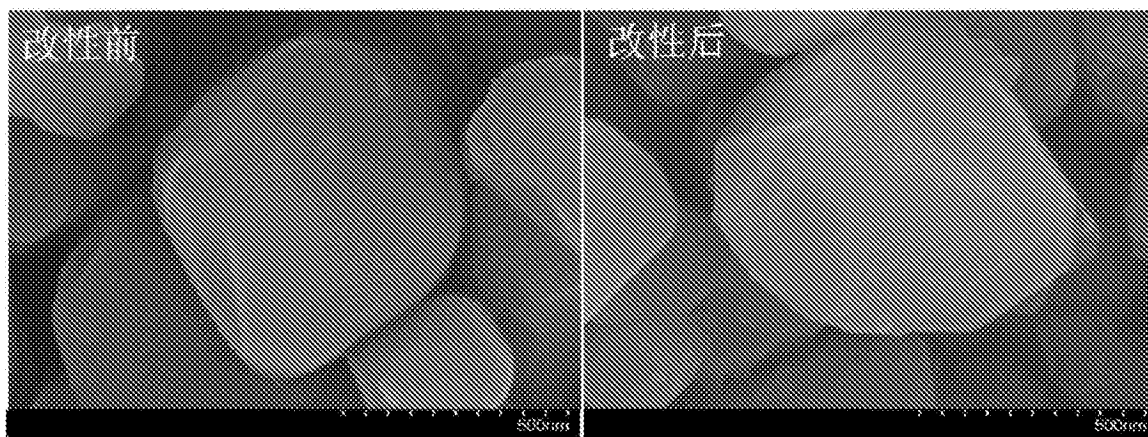


图2

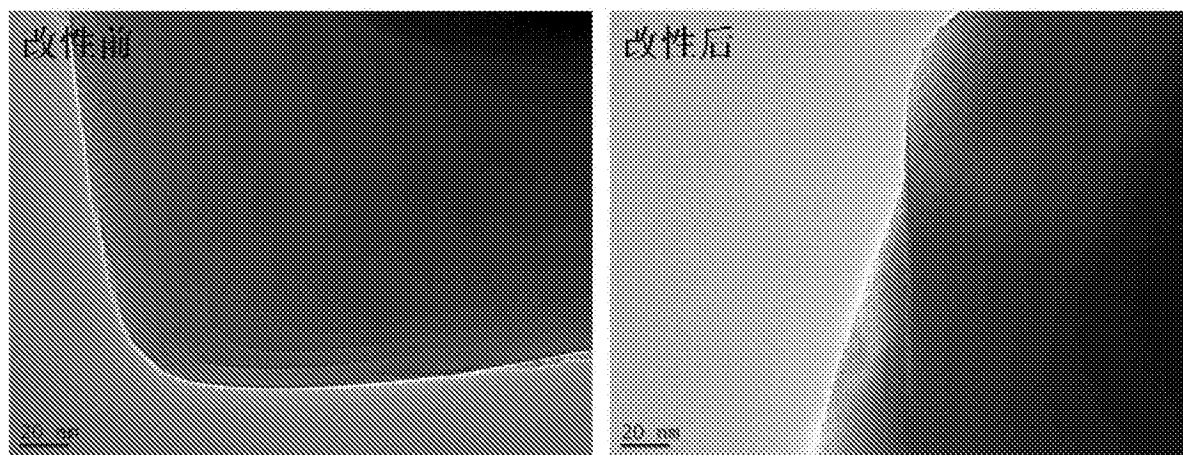


图3

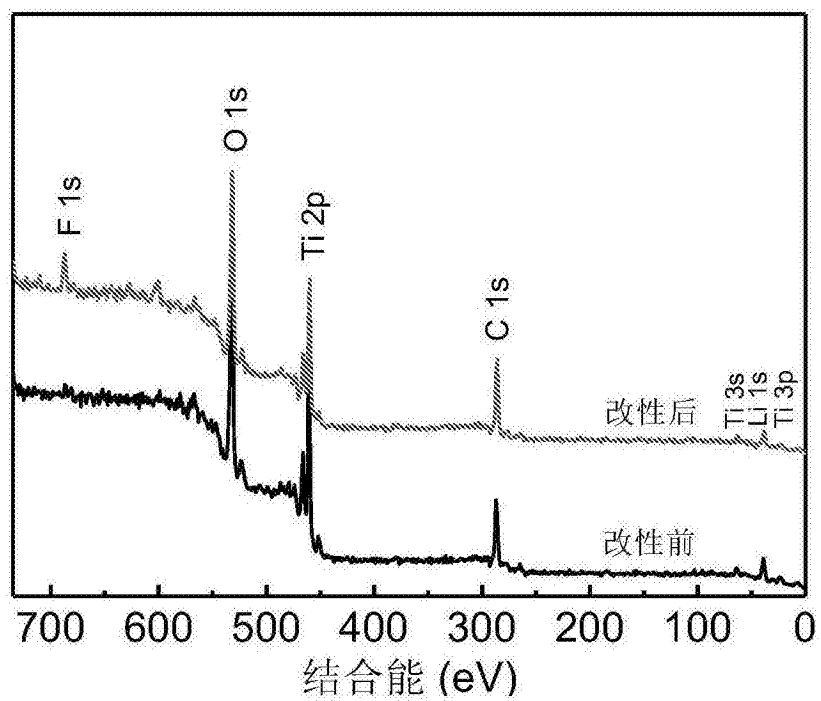


图4

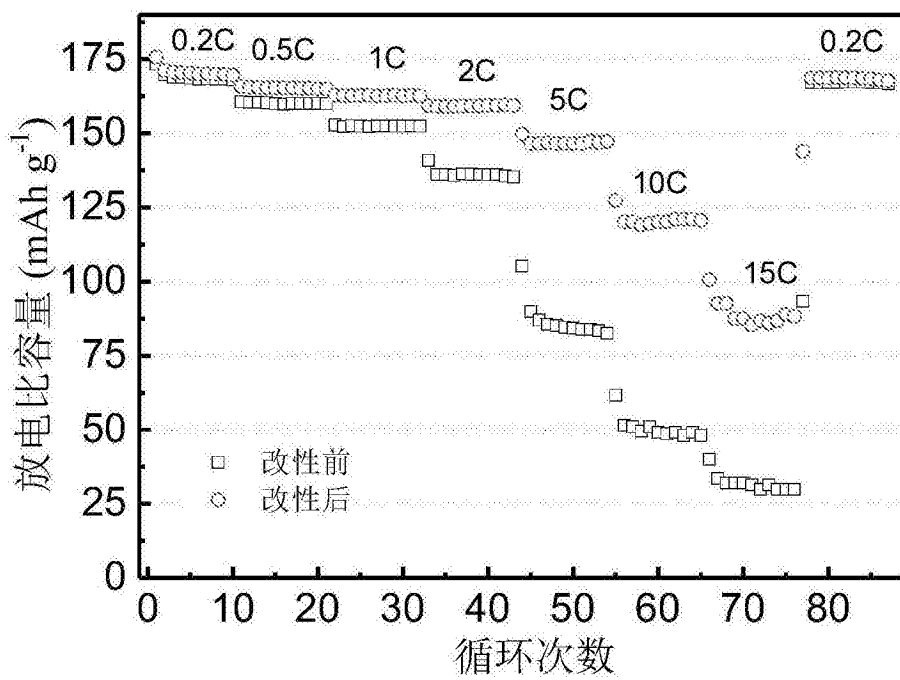


图5

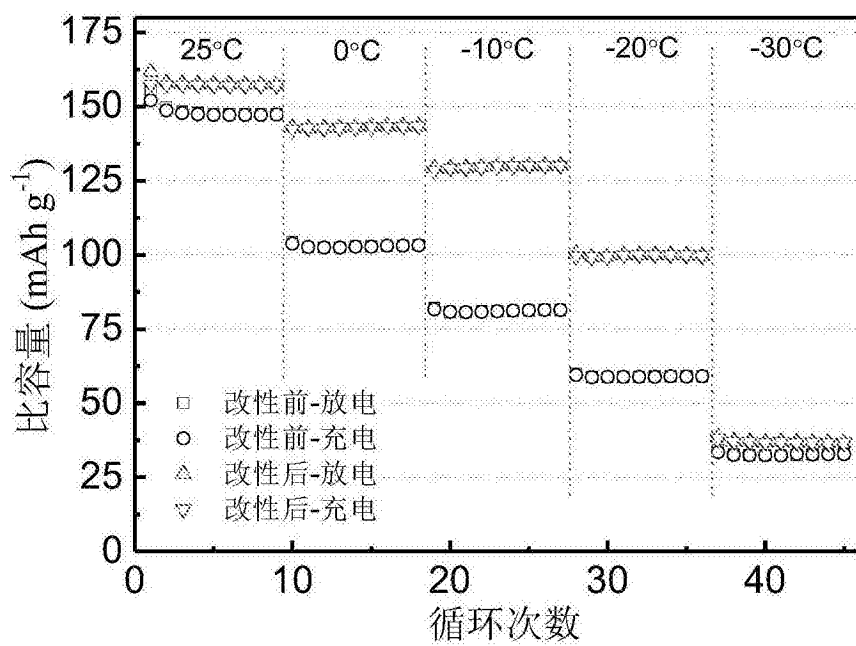


图6