



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 105246832 A

(43) 申请公布日 2016. 01. 13

(21) 申请号 201480029863. X

(51) Int. Cl.

(22) 申请日 2014. 04. 15

C01G 23/00(2006. 01)

(30) 优先权数据

H01M 4/131(2006. 01)

1306814. 3 2013. 04. 15 GB

H01M 4/485(2006. 01)

(85) PCT国际申请进入国家阶段日

2015. 11. 24

(86) PCT国际申请的申请数据

PCT/GB2014/051171 2014. 04. 15

(87) PCT国际申请的公布数据

W02014/170656 EN 2014. 10. 23

(71) 申请人 庄信万丰股份有限公司

地址 英国伦敦

(72) 发明人 M·P·科普雷

(74) 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专

利商标事务所 11038

代理人 王翊钧

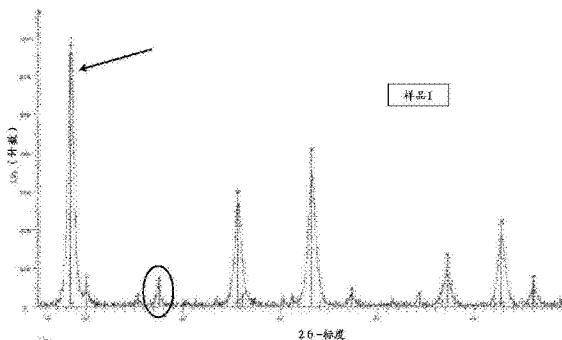
权利要求书1页 说明书9页 附图15页

(54) 发明名称

钛酸锂的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及适用于电化学应用的钛酸锂材料及其制备方法。本发明的材料特别适于作为电极(例如阳极)材料,以及作为锂离子传导膜。因此,本发明的材料尤其可以例如在锂离子和/或锂空气电池中用作电池材料。特别地,本发明提供用于制备钛酸锂的方法,其中对包含溶剂、锂前体和钛前体的前体混合物施以火焰喷雾热解以制备钛酸锂颗粒。本发明人已经发现,通过控制该火焰喷雾热解方法,可以显著减少金红石杂质相的形成。



1. 制备钛酸锂的方法, 其中对包含溶剂、锂前体和钛前体的前体混合物施以火焰喷雾热解以制备钛酸锂颗粒, 其中在该前体混合物中的锂对钛的摩尔比为至少 1:1.3。
2. 如权利要求 1 所述的方法, 其中所述锂前体具有 200°C 或更低的熔点。
3. 制备钛酸锂的方法, 其中对包含溶剂、锂前体和钛前体的前体混合物施以火焰喷雾热解以制备钛酸锂颗粒, 其中所述锂前体具有 200°C 或更低的熔点。
4. 如权利要求 3 所述的方法, 其中在所述前体混合物中的锂对钛的摩尔比为至少 1:1.3(Li:Ti)。
5. 如前述权利要求任一项所述的方法, 其中所述锂前体是锂有机金属化合物。
6. 如权利要求 5 所述的方法, 其中所述锂前体化合物是锂羧酸盐或醇锂, 优选二水合乙酸锂。
7. 如前述权利要求任一项所述的方法, 其中所述钛前体具有高于锂前体化合物的熔点不超过 100°C 的熔点。
8. 如前述权利要求任一项所述的方法, 其中所述钛前体是具有烷氧基和 / 或羧酸根配体的钛配位化合物, 优选 2- 乙基己酸钛。
9. 如前述权利要求任一项所述的方法, 其中所述前体混合物进一步包含掺杂剂前体。
10. 制备掺杂钛酸锂的方法, 其中对包含溶剂、锂前体、钛前体和掺杂剂前体的前体混合物施以火焰喷雾热解以制备钛酸锂颗粒, 其中该掺杂剂前体是 d 区或 f 区过渡金属乙酸盐化合物, 或第 13、14 或 15 族金属乙酸盐化合物。
11. 如权利要求 9 或权利要求 10 所述的方法, 其中所述掺杂剂前体是金属化合物, 如金属乙酸盐。
12. 如权利要求 11 所述的方法, 其中所述金属是 Co 或 Sn。
13. 如前述权利要求任一项所述的方法, 其中所述溶剂包含至少 50% v/v 的醇。
14. 如前述权利要求任一项所述的方法, 其中所述锂前体、钛前体和掺杂剂前体当存在时各自可溶于醇。
15. 如前述权利要求任一项所述的方法, 进一步包括使所述钛酸锂颗粒形成电极或形成锂离子传导膜。
16. 如权利要求 15 所述的方法, 进一步包括组装电池, 所述电池包括了所述电极或所述锂离子传导膜。
17. 具有至少 100m²/g 的表面积掺杂钛酸锂颗粒, 其中掺杂剂是 Co 和 / 或 Sn。
18. 包含如权利要求 17 中所限定的掺杂钛酸锂颗粒的电极或锂离子传导膜。
19. 包含如权利要求 18 中所限定的电极或锂离子传导膜的电池。

钛酸锂的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及适用于电化学应用的钛酸锂材料, 以及其制备方法。本发明的材料特别适于作为电极 (例如阳极) 材料和作为锂离子传导膜。因此, 本发明的材料可能特别适于用作电池材料, 例如在锂离子电池和 / 或锂空气电池中。

[0002] 发明背景

[0003] 锂离子电池是通常用于消费类电子产品中的一类可再充电的电池。它们广受欢迎, 因为它们能提供高的能量和功率密度。因此, 它们还有望作为纯电动汽车的电池的候选。

[0004] 通常, 锂离子电池已经使用石墨作为阳极材料。石墨已经流行, 因为其具有高比电容, 并能够令锂离子在充电和放电过程中容易地嵌入和脱嵌。但是, 最近的开发工作已经集中于提供替代的阳极材料。

[0005] 钛酸锂 ($\text{LTO}; \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 目前被认为是一种有望替代石墨作为锂离子电池的阳极材料的材料。LTO 具有明显比石墨更高的锂插入 / 脱插电位, 这可以带来某些优点, 如避免了枝晶形成、金属锂电镀和电解质分解的问题 (1, 2, 3)。此外, LTO 具有优异的循环稳定性, 因为在锂的插入 / 脱插时具有极小的体积变化 (3)。

[0006] 但是, LTO 通常具有比石墨更高的放电电位, 因此这限制了包括 LTO 作为阳极材料的电池的能量密度。此外, 由于 LTO 具有大约 175mAh g^{-1} 的有限的比电容, 这对于高能应用而言通常并非优选材料。

[0007] 因此, 研究集中于开发 LTO 以令其适于高功率应用, 在所述高功率应用中高充电和放电速率是重要的。提高充电和放电速率的一种方法是通过降低 LTO 粒度 (4, 5, 6)。这能够获得提高的电极 / 电解质接触面积, 以及对电子和锂离子来说的更短的扩散路径 (7, 8)。

[0008] 参考文献 9 描述了通过火焰喷雾热解法合成纳米颗粒状 LTO, 并表明纳米尺寸的 LTO 与微米尺寸的 LTO 相比具有显著提高的比电容。但是, 在该文献中合成的纳米尺寸的 LTO 具有几种相杂质, 包括金红石 TiO_2 。如参考文献 9 中所解释的那样, 金红石 TiO_2 的存在导致对第一循环的高不可逆电容损失, 据信是由于在初始锂化时发生的不可逆的结构变化。因此, 减少金红石相的出现是理想的。

[0009] 参考文献 10 描述了使用火焰喷雾热解法合成银 - 和铜 - 掺杂的 LTO 纳米颗粒。所用的前体是在甲苯和 2- 乙基己酸的溶剂混合物中的乙酰丙酮锂和四异丙醇钛。该过渡金属前体是 2- 乙基己酸银和 2- 乙基己酸铜。参考文献 10 报道了两种过渡金属掺杂剂的表现非常不同; 银形成了单独的金属银颗粒相, 而铜掺杂剂与 LTO 反应从而形成双尖晶石相。

[0010] 电池领域中近期的开发工作还集中于传导锂离子的材料, 例如用作锂离子传导膜, 例如在锂空气电池中。

[0011] 发明概述

[0012] 仍然需要改进的电池材料 (例如锂离子电池材料和锂空气电池材料) 以及其制备的改进方法。特别地, 仍然需要具有改进的相纯度和 / 或表现出改进的性能性质如比电容、

循环稳定性和锂离子传导性的电池材料。

[0013] 纳米颗粒状钛酸锂材料可以有利地通过火焰喷雾热解制备。因此,一般而言,本发明提供用于制备钛酸锂的方法,其中对包含溶剂、锂前体和钛前体的前体混合物施以火焰喷雾热解以制备钛酸锂颗粒。本发明人已经发现通过控制该火焰喷雾热解过程,可以显著减少金红石杂质相的形成。

[0014] 特别地,本发明人已经发现,锂前体的性质可以影响形成金红石杂质相的程度,如实施例中所展示的那样。因此,在第一优选方面,本发明提供用于制备钛酸锂的方法,其中对包含溶剂、锂前体和钛前体的前体混合物施以火焰喷雾热解以制备钛酸锂颗粒,其中该锂前体具有 200℃或更低的熔点。

[0015] 如实施例中所展示的那样,当使用具有更高熔点的锂前体(如氢氧化锂)时,所得钛酸锂颗粒包含更高比例的金红石相。相反,当使用具有 200℃或更低的熔点的锂前体如乙酸锂时,形成了显著更少的金红石相。

[0016] 本发明人还发现,在该前体混合物中提供的锂对钛的摩尔比可以影响制得的钛酸锂材料中相的形成。本发明人已经意识到,过量地提供锂会是不合意的,因为会形成碳酸锂相并会观察到增加的金红石的形成。类似地,如实施例中所展示的那样,本发明人已经令人惊讶地发现,甚至当锂对钛的比为化学计量时,产生与过量地提供钛时相比更多的金红石相。形成钛酸锂($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)的锂对钛的化学计量比为 1:1.25。因此,在第二优选方面中,本发明提供制备钛酸锂的方法,其中对包含溶剂、锂前体和钛前体的前体混合物施以火焰喷雾热解以制备钛酸锂颗粒,其中在该前体混合物中的锂对钛的摩尔比为至少 1:1.3。

[0017] 本发明人已经进一步发现,包括掺杂剂可以提供具有改进性质的钛酸锂。因此,可以提供一种或多种掺杂剂前体(例如添加至前体混合物中)以制备掺杂钛酸锂颗粒。因此,在第三优选方面中,本发明提供制备钛酸锂的方法,其中对包含溶剂、锂前体和钛前体的前体混合物施以火焰喷雾热解以制备钛酸锂颗粒,其中该前体混合物包含一种或多种掺杂剂前体。优选地,该掺杂剂是金属掺杂剂,如 d 区或 f 区过渡金属,或第 13、14 或 15 族金属。因此,该掺杂剂前体可以是有机金属化合物。优选地,该掺杂剂是选自 Co、Sn、Cu、Al、V、Ag、Ta 和 Zn 的一种或多种,最优选是 Co 或 Sn。或者,要理解的是,该钛酸锂材料可以在不添加掺杂剂或掺杂剂前体的情况下制备。包括掺杂剂前体可以附加地提供电化学益处。不希望被理论束缚,本发明人认为,该掺杂剂前体可以改善该电池的比电容,特别是当掺杂剂在与 LTO 相同或相当的电化学窗口操作时。此外,LTO 和简单氧化物材料在电池中在相对小数量的充电/放电循环后表现出失效。不希望被理论束缚,据信这是由于颗粒聚集。本发明人认为,掺杂 LTO 晶格将降低或避免迁移和聚集,由于“掺杂剂”对 LTO 晶格的“冻结”效应降低了迁移度。因此,对掺杂 LTO 材料预期了改善的循环稳定性。

[0018] 本发明人认为,本文中公开的方法能够首次获得用 Co 和 / 或 Sn 掺杂的高表面积钛酸锂纳米颗粒。因此,在进一步优选的方面,本发明提供具有至少 $90\text{m}^2/\text{g}$ 的表面积的掺杂钛酸锂颗粒,其中掺杂剂是 Co 和 / 或 Sn。如本领域技术人员容易地理解的那样,该表面积可以通过 BET 技术测定。在再进一步优选的方面中,本发明提供具有小于 100 纳米、更优选小于 80 纳米的 D50 粒度的掺杂钛酸锂颗粒,其中依数目计来确定尺寸分布。

[0019] 附图概述

[0020] 图 1 至 7 显示了对下面的实施例 1 中制备的样品进行的 X 射线衍射研究的结果。

[0021] 图 9 至 15 显示了对下面的实施例 2 中制备的样品进行的 X 射线衍射研究的结果。

[0022] 发明详述

[0023] 现在将列举本发明的进一步优选和 / 或任选的特征。本发明的任何方面可以与本发明的任何其它方面结合, 除非上下文另有要求。任何方面的任何优选或任选的特征可以单独或组合地与本发明的任意方面结合, 除非上下文另有要求。

[0024] 在本发明的方法中, 该锂前体优选具有 200°C 或更低的熔点。更优选地, 该锂前体具有 180°C 或更低、160°C 或更低、150°C 或更低、140°C 或更低、130°C 或更低、120°C 或更低、110°C 或更低、100°C 或更低、90°C 或更低、80°C 或更低、70°C 或更低或最优选 60°C 或更低的熔点。该锂前体可以具有例如至少 10°C 的熔点。

[0025] 一种特别合适的锂前体是二水合乙酸锂, 其具有大约 50°C 的熔点。

[0026] 本领域技术人员容易地能够确定用于本发明的方法的合适的锂前体。但是, 该锂前体通常将是锂有机金属化合物, 如锂羧酸盐或醇锂。例如, 乙酸锂通常是合适的, 如水合乙酸锂 (例如二水合乙酸锂)。本领域技术人员还将容易地理解, 合适的锂前体的熔点可以因其结晶形式和 / 或水合程度而改变。

[0027] 该锂前体优选可溶于醇, 如可溶于甲醇和 / 或乙醇。

[0028] 该钛前体的性质在本发明中没有特别的限制。但是, 可能优选的是其具有高于锂前体的熔点不超过 100°C 的熔点。例如, 其可以是高于锂前体的熔点不超过 50°C 的熔点, 或者其可以具有大约等于或小于锂前体熔点的熔点。一些合适的钛前体可能在室温和室压下为液体。

[0029] 不希望被理论束缚, 本发明人相信, 优选的是该锂和钛前体具有大致相同的熔点, 因为这可能导致钛和锂变得可用于在火焰喷雾热解法中在类似温度下反应, 由此减少杂质相的形成。如实施例中所展示的那样, 这还能有助于制备高表面积材料。

[0030] 该钛前体可以是钛配位化合物, 例如具有羧酸根和 / 或烷氧基配体。例如, C₁ 至 C₁₅, 或更优选 C₆ 至 C₁₀ 羧酸根配体可以是特别合适的。特别合适的钛前体是 2-乙基己酸钛, 其在室温和室压下为液体。该钛前体的钛例如可以呈氧化态 4。

[0031] 该钛前体优选可溶于醇, 如可溶于甲醇和 / 或乙醇。

[0032] 本发明的方法允许制备掺杂钛酸锂材料。因此, 在本发明的方法中, 可以提供一种或多种掺杂剂前体以制备掺杂钛酸锂颗粒。例如, 可以将一种或多种掺杂剂前体添加到该前体混合物中。该掺杂剂优选是金属掺杂剂。该掺杂剂前体可以是有机金属化合物, 如掺杂剂配位化合物, 例如具有一个或多个烷氧基和 / 或羧酸根配体, 优选羧酸根。特别合适的是金属乙酸盐化合物。

[0033] 该掺杂剂前体优选可溶于醇, 如可溶于甲醇和 / 或乙醇。

[0034] 优选地, 该掺杂剂是选自 Co、Sn、Cu、Al、V、Ag、Ta 和 Zn 的一种或多种, 最优选是 Co 或 Sn。

[0035] 提供的掺杂剂的量没有特别的限制。可以优选基于氧化物提供至少 0.1 重量%, 如至少 0.5 重量%、至少 1 重量%、至少 2 重量%、至少 3 重量%、至少 4 重量%或至少 5 重量%。掺杂剂的量可以基于氧化物为 25 重量%或更低、更优选 20 重量%或更低、17 重量%或更低、15 重量%或更低、14 重量%或更低、13 重量%或更低、12 重量%或更低、11 重量%或更低或 10 重量%或更低。掺杂剂的重量百分比可以方便地基于提供的掺杂剂前体的量

来计算,假定 100%收率。

[0036] 本发明人已经发现,在本发明的方法中使用的前体可以非常方便地在简单的溶剂体系中提供。相反,此前通常需要更复杂的溶剂共混物。优选地,该溶剂包含醇,并且优选该溶剂的至少 50% v/v 是醇。更优选地,该溶剂的至少 60% v/v、至少 70% v/v、至少 80% v/v、至少 90% v/v 或至少 95% v/v 是醇。该溶剂可以基本由醇组成。

[0037] 合适的醇包括 C₁至 C₁₀醇或其混合物,更优选为 C₁至 C₅或 C₁至 C₃醇或其混合物。特别优选的是甲醇、乙醇及其混合物。如上所述,该锂、钛和 / 或掺杂剂前体优选可溶于醇。

[0038] 如在下文的实施例部分中解释的那样,并且不希望被理论束缚,本发明人认为,在该火焰喷雾热解中使用的溶剂或溶剂混合物的燃烧焓可以影响制得的颗粒的粒度和表面积。因此,该溶剂优选具有小于 3000 千焦 / 摩尔、小于 2500 千焦 / 摩尔、小于 2000 千焦 / 摩尔、小于 1900 千焦 / 摩尔、小于 1800 千焦 / 摩尔、小于 1700 千焦 / 摩尔、小于 1600 千焦 / 摩尔、小于 1500 千焦 / 摩尔或更优选小于 1400 千焦 / 摩尔的燃烧焓。在一些实施方案中,可能优选的是该溶剂具有小于 1300 千焦 / 摩尔、小于 1200 千焦 / 摩尔、小于 1100 千焦 / 摩尔或小于 1000 千焦 / 摩尔的燃烧焓。

[0039] 如下所示,在该前体混合物中提供的锂对钛的摩尔比能够影响制得的钛酸锂材料中的相的形成。用于形成钛酸锂 (Li₄Ti₅O₁₂) 的锂对钛的化学计量比为 1:1.25。

[0040] 本发明人已经意识到,不合意的是过量提供锂,可能形成碳酸锂相并会观察到增加的金红石形成。类似地,本发明人已经令人惊讶地发现,甚至当锂对钛的比为化学计量时,产生与过量提供钛时相比更多的金红石相。

[0041] 因此,在该前体混合物中的锂对钛的摩尔比优选为化学计量比或钛过量。例如,在该前体混合物中的锂对钛的摩尔比可以为至少 1:1.25,更优选至少 1:1.3、1:1.35、1:1.4、1:1.45 或 1:1.5。该前体溶液中的锂对钛的摩尔比可以为例如 1:2 或更低、1:1.9 或更低、1:1.8 或更低、1:1.75 或更低、1:1.7 或更低、1:1.65 或更低、1:1.6 或更低或 1:1.55 或更低。

[0042] 如在下面的实施例中所展示的那样,当添加掺杂剂时,可以抑制金红石相的形成。因此,本发明人认为,当提供掺杂剂时,不那么需要过量提供二氧化钛。当添加掺杂剂时,上面给出的优选的比同样适用。但是,当提供掺杂剂时(即当提供掺杂剂前体时),该锂对钛的摩尔比可以为至少 1:1.15 或 1:1.2。

[0043] 要理解的是,通过本发明的方法形成的钛酸锂颗粒通常是纳米颗粒。通常地,该钛酸锂颗粒具有至少 90m²/g、更优选至少 100m²/g、至少 105m²/g、至少 110m²/g、至少 115m²/g 或至少 120m²/g 的 BET 表面积。该 BET 表面积可以使用 N₂物理吸附法来测定,在测量前在 150°C 下脱气。

[0044] 通过本发明形成的钛酸锂颗粒优选具有小于 100 纳米、更优选小于 90 纳米、小于 85 纳米、小于 80 纳米、小于 75 纳米或小于 70 纳米、小于 90 纳米的 D50 粒度,其中该尺寸分布任选依数目计来确定。例如,该 D50 粒度可以使用动态光散射,例如使用 Zetasizer Nano ZS 仪器来测定。

[0045] 优选地,该钛酸锂颗粒含有小于 9 重量%的金红石相,更优选小于 8 重量%、小于 7 重量%、或小于 6 重量%的金红石相。优选地,该钛酸锂颗粒包含至少 75 重量%的钛酸锂,更优选至少 80 重量%、至少 82 重量%、至少 84 重量%、至少 85 重量%或至少 86 重量%的

钛酸锂。如本领域技术人员将容易地认识到的那样,该重量%可以例如通过对 XRD 数据进行 Rietveld 精修来测定。可以采用在下面的实施例中给出的条件。本领域技术人员将明白,该技术提供相对于该样品的结晶部分的重量%。但是,通过本发明的方法制得的样品的透射电子显微镜图像揭示了高结晶度。

[0046] 本发明的方法可以进一步包括使通过本发明的方法制得的钛酸锂颗粒形成包含钛酸锂的电极。用于形成钛酸锂电极的合适的方法描述在参考文献 9 中,其经此引用全文并入本文,特别是对于描述包含钛酸锂的电极的形成。

[0047] 该电极可以结合到电池中,如锂离子电池。因此,本发明的方法可以进一步包括组装电池,所述电池包括了该电极。

[0048] 类似地,本发明的方法可以进一步包括使该钛酸锂颗粒形成膜,如锂离子传导膜。该膜可以并入到电池中,如锂空气电池。因此,本发明的方法可以进一步包括组装电池,所述电池包括该膜。

[0049] 要理解的是,本发明在进一步优选的方面中提供制备电极的方法,包括使钛酸锂颗粒形成电极。类似地,在进一步优选的方面中,本发明提供制备膜的方法,包括使钛酸锂颗粒形成膜,如锂离子传导膜。该钛酸锂颗粒可以按照本发明的方法制备,和/或可以是本发明的掺杂钛酸锂颗粒。

[0050] 本发明在再进一步的方面中提供制备电池的方法,包括组装电池,包括制备如上文所述和定义的电极和/或膜,并组装包括该电极和/或膜的电池。

[0051] (要理解的是,当在本文中提提到钛酸锂时,视上下文允许,意在包括掺杂钛酸锂)

[0052] 现在将参照以下实施例进一步描述本发明,仅为说明而提供该实施例,并且并非意在限制本发明的范围。

实施例

[0053] 实施例 1 - 制备钛酸锂材料

[0054] 通过火焰喷雾热解法制备钛酸锂样品。对于各样品,该钛前体是 2- 乙基己酸钛。在各种情况下,通过将预先溶解的锂前体溶液 (0.18M 锂浓度) 添加到钛前体溶液中来制备该前体原料。所有前体溶液在室温下在搅拌下制备。

[0055] 用于各样品的火焰喷雾热解条件列举在下表 1 中。

[0056] 表 1

[0057]

火焰 CH ₄	1.5 升 / 分钟
火焰 O ₂	3.2 升 / 分钟
护层 O ₂	5 升 / 分钟
分散 O ₂	5 升 / 分钟
压降	1.5 巴

进料速率	7.5 毫升 / 分钟
------	-------------

[0058] 在制备该样品时,如下表 2 中所述那样改变锂前体、溶剂混合物和锂对钛的摩尔比。

[0059] 表 2

[0060]

样品号	锂前体	Li:Ti 比	溶剂
1	二水合乙酸锂	1:1.5	MeOH
2	二水合乙酸锂	1:1.5	EtOH
3	二水合乙酸锂	1:1.25	MeOH
4	二水合乙酸锂	1:1.25	EtOH
5	二水合乙酸锂	1:1	MeOH
6	氢氧化锂	1:1.25	二甲苯、乙腈、乙酸、EtOH
7	氢氧化锂	1:1.5	二甲苯、乙腈、乙酸、EtOH

[0061] 对制得的样品进行 X 射线衍射以探测它们的组成。结果显示在图 1 至 7 中。对样品 1 和 6 测定金红石和钛酸锂的重量%。对于样品 1,该金红石含量为 5.55 重量%,该钛酸锂含量为 86.33 重量%。对于样品 6,该金红石含量为 9.65 重量%,该钛酸锂含量为 83.35 重量%。

[0062] 使用 Rietveld 精修来测定该重量%,使用相 (i) 金红石 TiO_2 和 (ii) Fd-3m 中, $a \approx 8.4 \text{ \AA}$ 的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的完全结构模型匹配各样品观察到的散射。所用数据库是 ICDD PDF Files:PDF-4, Release 2012 和 COD (REV307382011.11.2)。

[0063] 当测量时,在下表 3 中给出了各样品的表面积。使用 BET 法(采用 N_2 物理吸附法)测定表面积。该样品在测量前在 150°C 下脱气。

[0064] 表 3

[0065]

样品号	表面积 / m^2/g
1	131.1
2	112.8
3	133.4
5	130.1

6	85.1
7	88.2

[0066] 在图 1 至 7 各自中,与钛酸锂相关的峰之一用重箭头 (heavy arrow) 表示,与金红石相相关的峰之一被圈选。在图 3、4 和 5 中,对应于碳酸锂相的峰用 X 轴下方的轻箭头 (light arrow) 表示。

[0067] 从图中的峰高度可以清楚地看出,当使用乙酸锂而非氢氧化锂作为前体时,形成了明显更少的金红石。类似地,对使用乙酸锂制备的样品观察到形成的锐钛矿百分比的降低。

[0068] 不希望被理论束缚,本发明人认为,由于与氢氧化锂相比乙酸锂的明显更低的熔点,可能出现:大约 50°C 相比于大约 500°C。本发明人认为,使用较低熔点的锂前体使得锂更快速地可用于该反应,由此限制了可用于形成氧化钛相如金红石和锐钛矿的时间。特别地,提供具有与钛前体熔点大致相同的熔点的锂前体可以是特别有利的。在本实施例中使用的 2-乙基己酸钛在室温下为液体。

[0069] 还可以看出,当前体进料中的 Li:Ti 比为钛酸锂形成的化学计量时(样品 3 和 4),或当过量提供锂时(样品 5),还形成了碳酸锂相,当锂过量时形成了更多碳酸盐。但是,对于其中过量提供钛的样品 1 和 2,没有观察到碳酸锂。因此,有利的是提供其中 Li:Ti 比为化学计量或更优选具有过量的钛的前体进料。

[0070] 上表 3 中给出的结果还表明,当使用乙酸锂而不是氢氧化锂时获得了明显更高的表面积。当这些材料用作电池材料,例如在锂离子电池中时,这是有利的,因为它提供了更多用于锂嵌入的表面,改善了电化学性能。

[0071] 不希望被理论束缚,本发明人认为,观察到的提高的表面积可能是由于使用甲醇或乙醇作为溶剂。这些溶剂具有与用于样品 6 和 7 的溶剂共混物相比更低的燃烧焓,这导致更低的产物收集温度。据信这提供了更高表面积的粉末。

[0072] 使用乙酸锂提供了进一步的优点,因为其可溶于醇,因此可以使用简单的溶剂体系。相反,要求四种不同溶剂的共混物以便一起溶解氢氧化锂和 2-乙基己酸钛。

[0073] 实施例 2 - 制备掺杂钛酸锂材料

[0074] 通过火焰喷雾热解法制备掺杂钛酸锂样品。对于各样品,该钛前体是 2-乙基己酸钛。在各种情况下,通过将预先溶解的锂前体溶液(0.18M 锂浓度)添加到钛前体溶液中来制备该前体原料。该掺杂剂前体以固体形式添加到混合的锂和钛前体溶液中,并且该混合物在室温下搅拌。锂和钛酸盐前体溶液各自在室温下在搅拌下制备。

[0075] 在各样品中,锂对钛的比为 1:1.25(即化学计量比)。该掺杂剂重量%是基于氧化物的最终产品中的重量%,假定来自前体的 100%的收率。

[0076] 用于各样品的火焰喷雾热解条件列举在下表 4 中。

[0077] 表 4

[0078]

火焰 CH ₄	1.5 升 / 分钟
--------------------	------------

火焰 O ₂	3.2 升 / 分钟
护层 O ₂	5 升 / 分钟
分散 O ₂	5 升 / 分钟
压降	1.5 巴
进料速率	7.5 毫升 / 分钟

[0079] 在制备该样品时,如下表 5 中所示那样改变锂前体、溶剂混合物、掺杂剂前体和掺杂剂重量%。对其在用于该锂和钛前体的溶剂体系中的溶解度来选择该 Co 和 Sn 掺杂剂前体。

[0080] 表 5

[0081]

样品	锂前体	掺杂剂前体	掺杂剂重量%	溶剂
A	二水合乙酸锂	四水合乙酸钴	5	MeOH
B	氢氧化锂	Co(acac) ₂	5	二甲苯、乙腈、乙酸、EtOH
C	二水合乙酸锂	四水合乙酸钴	10	MeOH
D	氢氧化锂	Co(acac) ₂	10	二甲苯、乙腈、乙酸、EtOH
E	二水合乙酸锂	乙酸锡	5	MeOH
F	氢氧化锂	2-乙基己酸锡	5	二甲苯、乙腈、乙酸、EtOH
G	二水合乙酸锂	乙酸锡	10	MeOH
H	氢氧化锂	2-乙基己酸锡	10	二甲苯、乙腈、乙酸、EtOH

[0082] 对制得的样品进行 X 射线衍射以探测它们的组成。结果显示在图 8 至 15 中。比较例如样品 A 和 B,可以看出在低熔点锂前体(乙酸锂)体系中,形成了明显更少的金红石相。事实上,结果表明,包括掺杂剂可以提高金红石相的出现——参见例如样品 F 和 H,其使用了高熔点锂前体(氢氧化锂)。但是,当使用低熔点前体时(乙酸锂),即使在掺杂体系中也抑制了金红石的形成。

[0083] 在下表 6 中给出了各样品的表面积。使用 BET 法(采用 N₂ 物理吸附法)测定表面积。该样品在测量前在 150°C 下脱气。

[0084] 表 6

[0085]

样品	表面积 /m ² /g

A	129.9
B	69.95
C	125.7
D	63.07
E	123.4
F	70.98
G	115.4
H	65.10

[0086] 如下表 6 中所示,当使用低熔点前体时观察到明显更高的表面积。

[0087] ***

[0088] 导向本发明的工作以资助协议号 229036 接受了来自 European Union Seventh Framework Programme 的资金。

[0089] 参考文献

[0090] 1. E. Ferg, R. J. Gummow, A. de Kock, M. M. Thackeray, Journal of the Electrochemical Society 141(1994)L147-L150

[0091] 2. K. M. Colbow, J. R. Dahn, R. R. Haering, Journal of Power Sources 26(1989)397-402

[0092] 3. T. Ohzuko, A. Ueda, N. Yamamoto, Journal of the Electrochemical Society 142(1995)1431-1435

[0093] 4. N. Zhang, Z. Liu, T. Yang, C. Liao, Z. Wang, K. Sun, Electrochemistry Communications 12(2011)654-656

[0094] 5. A. S. Prakash, P. Manikandan, K. Ramesha, M. Sathiya, J. -M. Tarascon, A. K. Shukla, Chemistry of Materials 22(2010)2857-2863

[0095] 6. L. Kavan, J. Prochazka, T. M. Spitler, M. Kalbac, M. Zukalova, T. Drezen, M. Gratzel, Journal of the Electrochemical Society 150(2003)A1000-A1007

[0096] 7. A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrossati, J. M. Tarascon, W. van Schalkwijk, Nature Materials 4(2005)366-377

[0097] 8. M. Armand, J. -M. Tarascon, Nature 451(2008)652-657

[0098] 9. D. Bresser, E. Paillard, M. Copley, P. Bishop, M. Winter, S. Passerini, Journal of Power Sources 219(1012)217-222

[0099] 10. T. Karhunen, A. Lahde, J. Leskinen, R. Buchel, O. Waser, U. Tapper, J. Jokiniemi ISRN Nanotechnology, Volume 2011, Article ID 180821

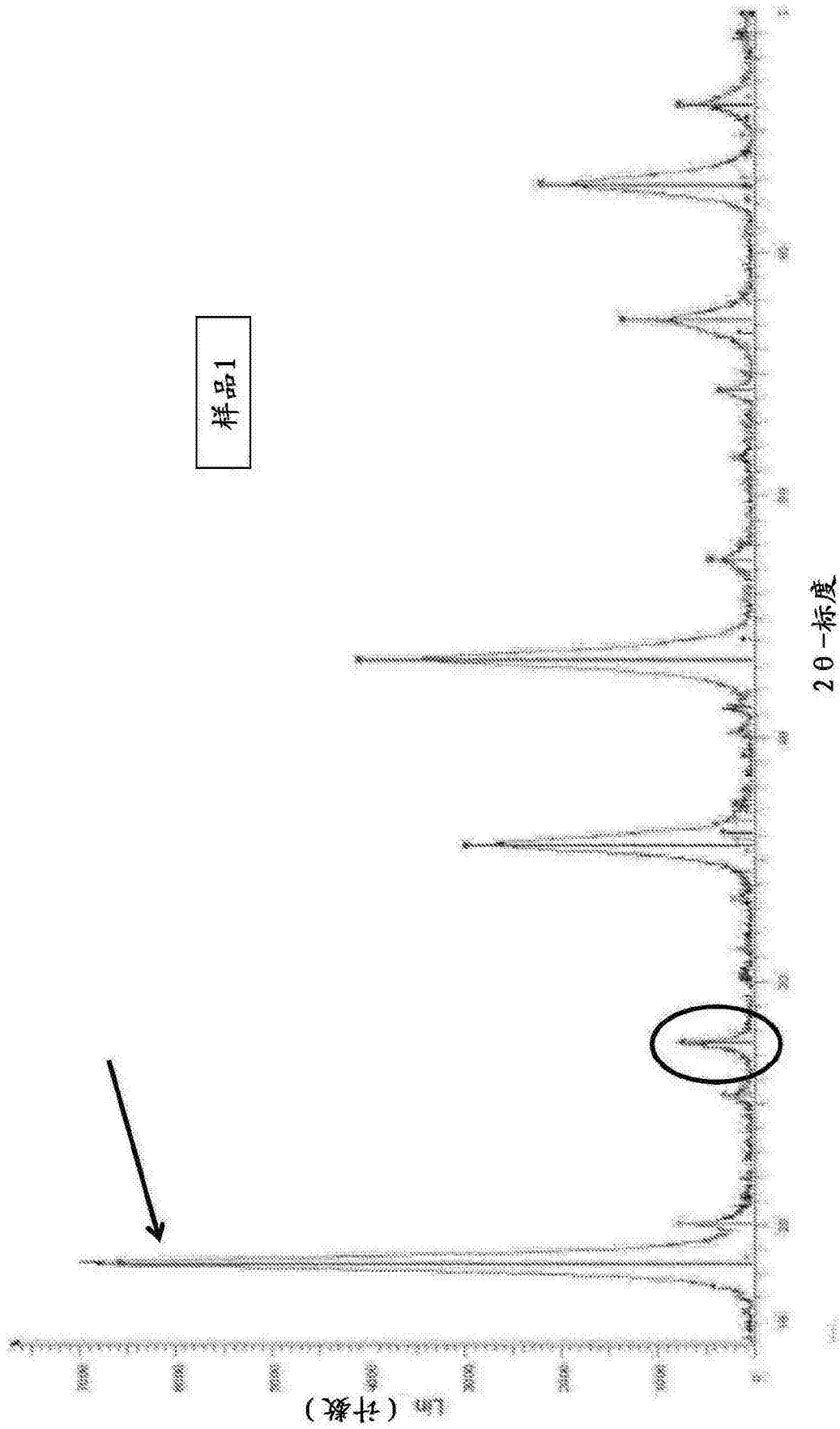


图 1

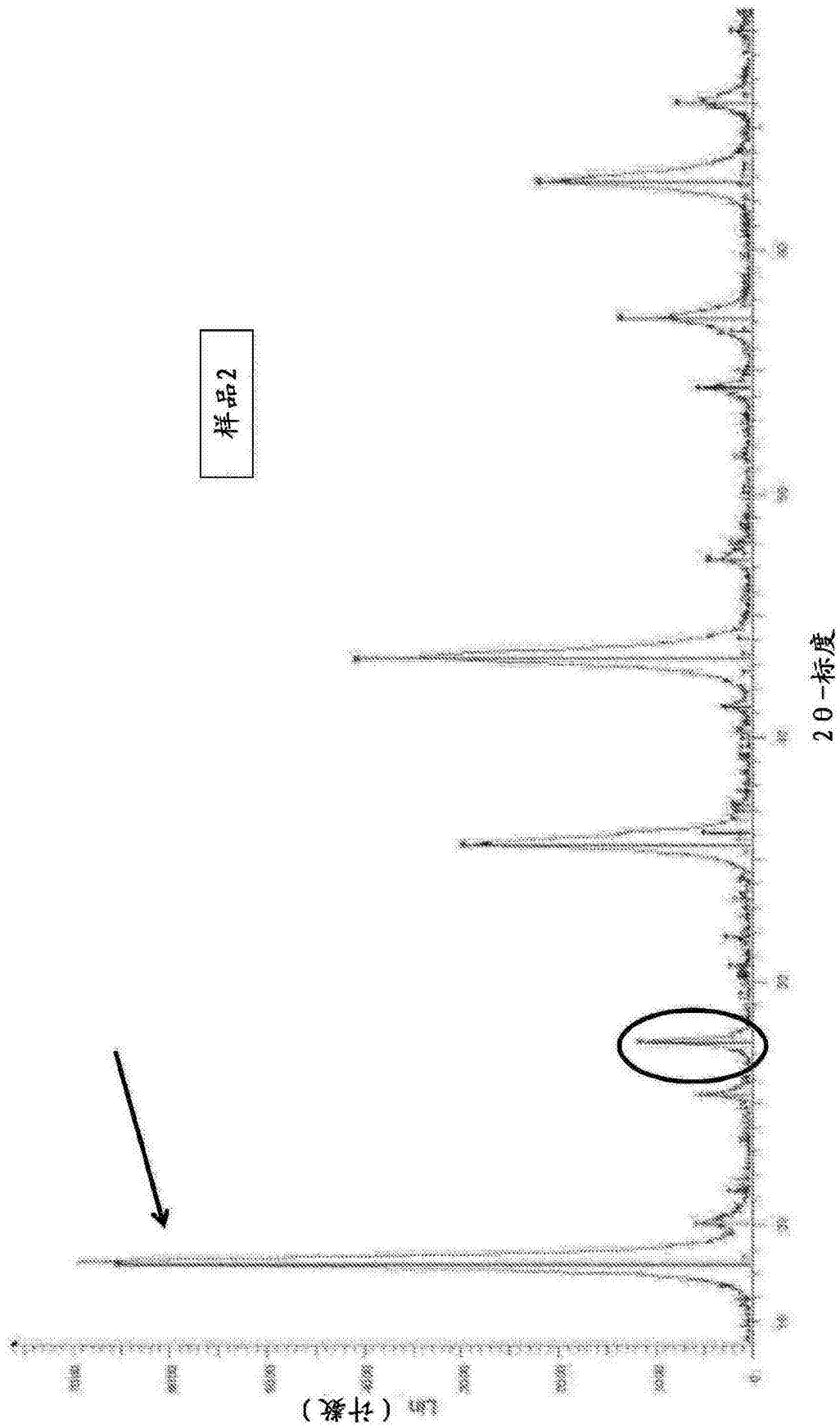


图 2

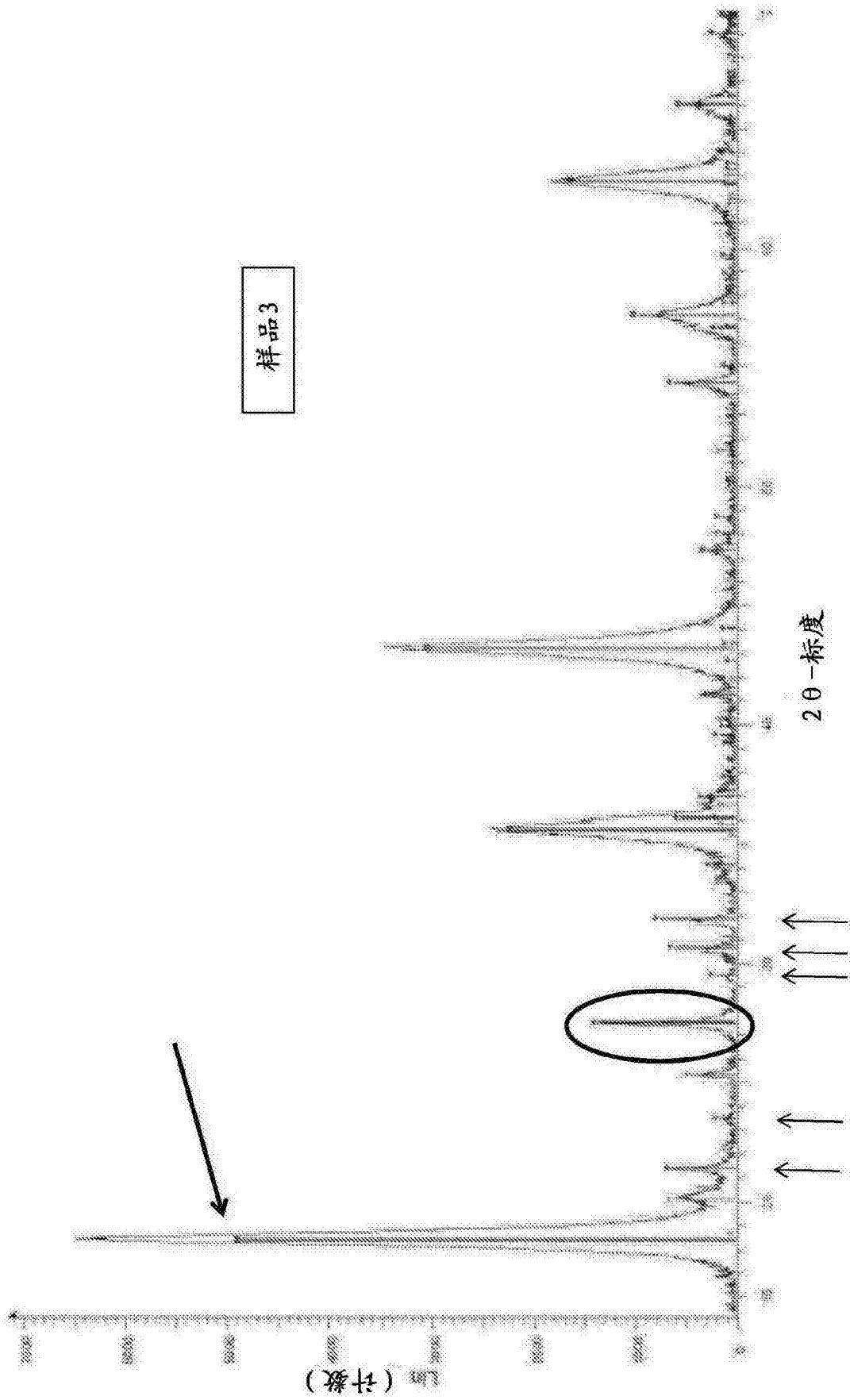


图 3

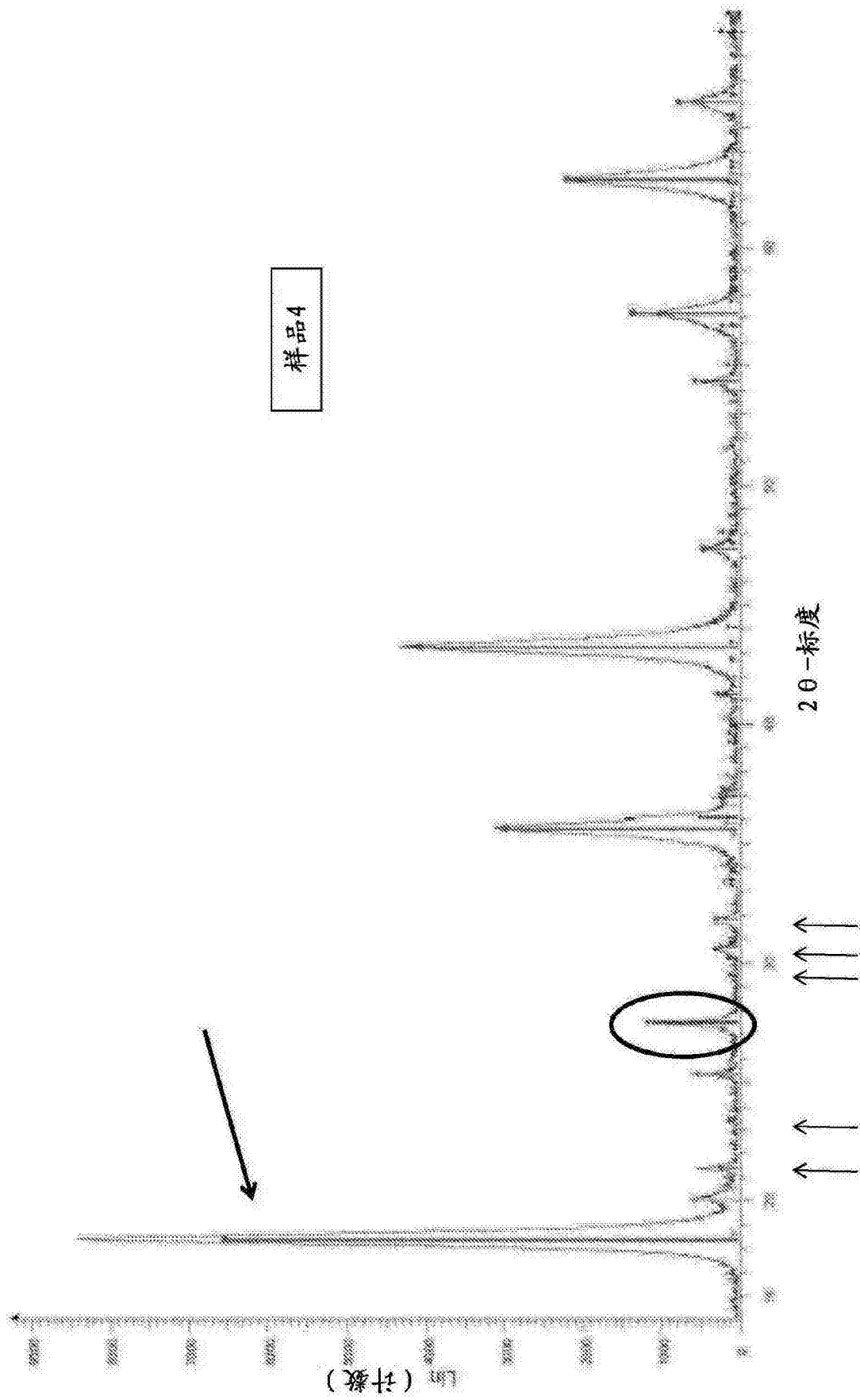


图 4

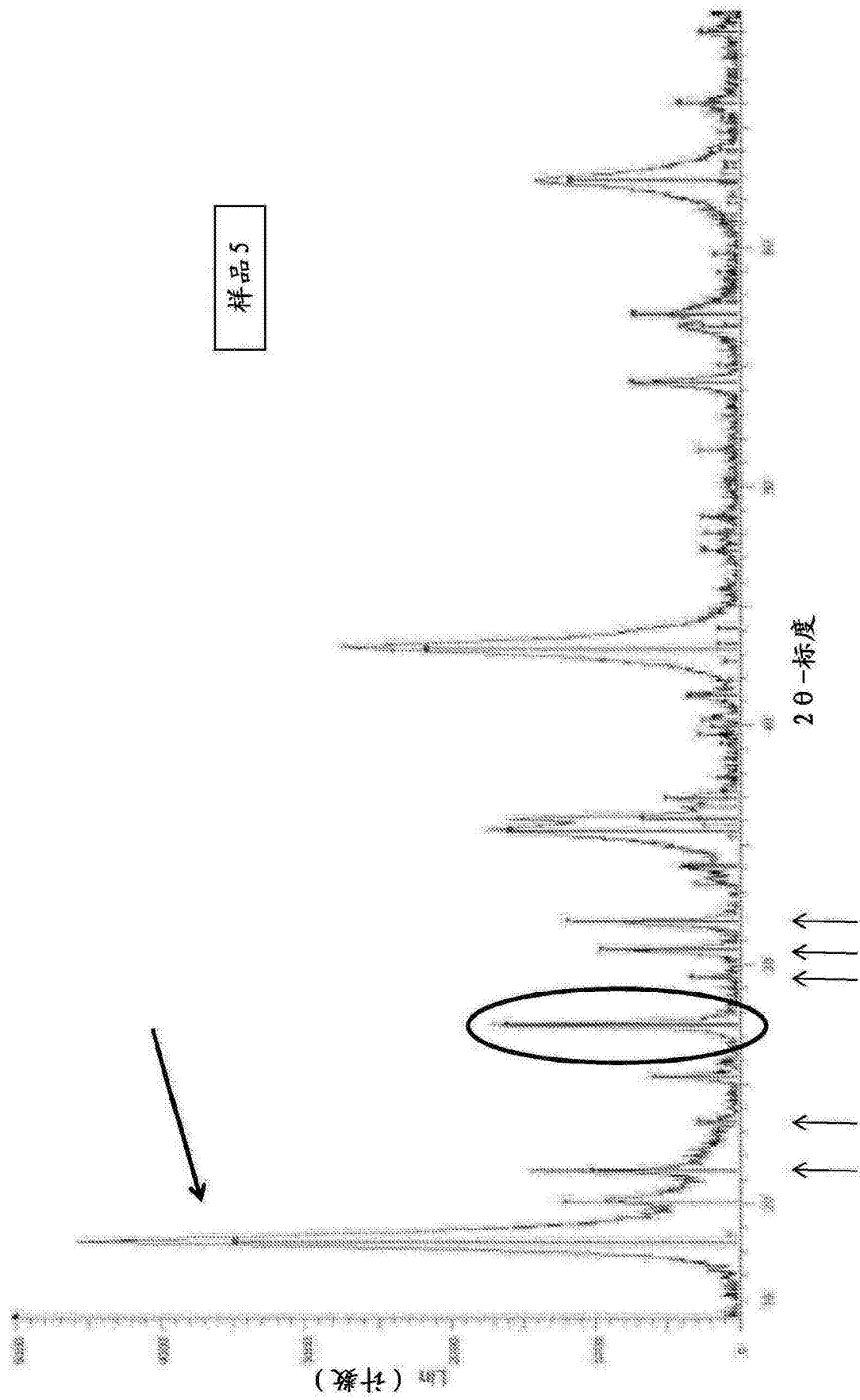


图 5

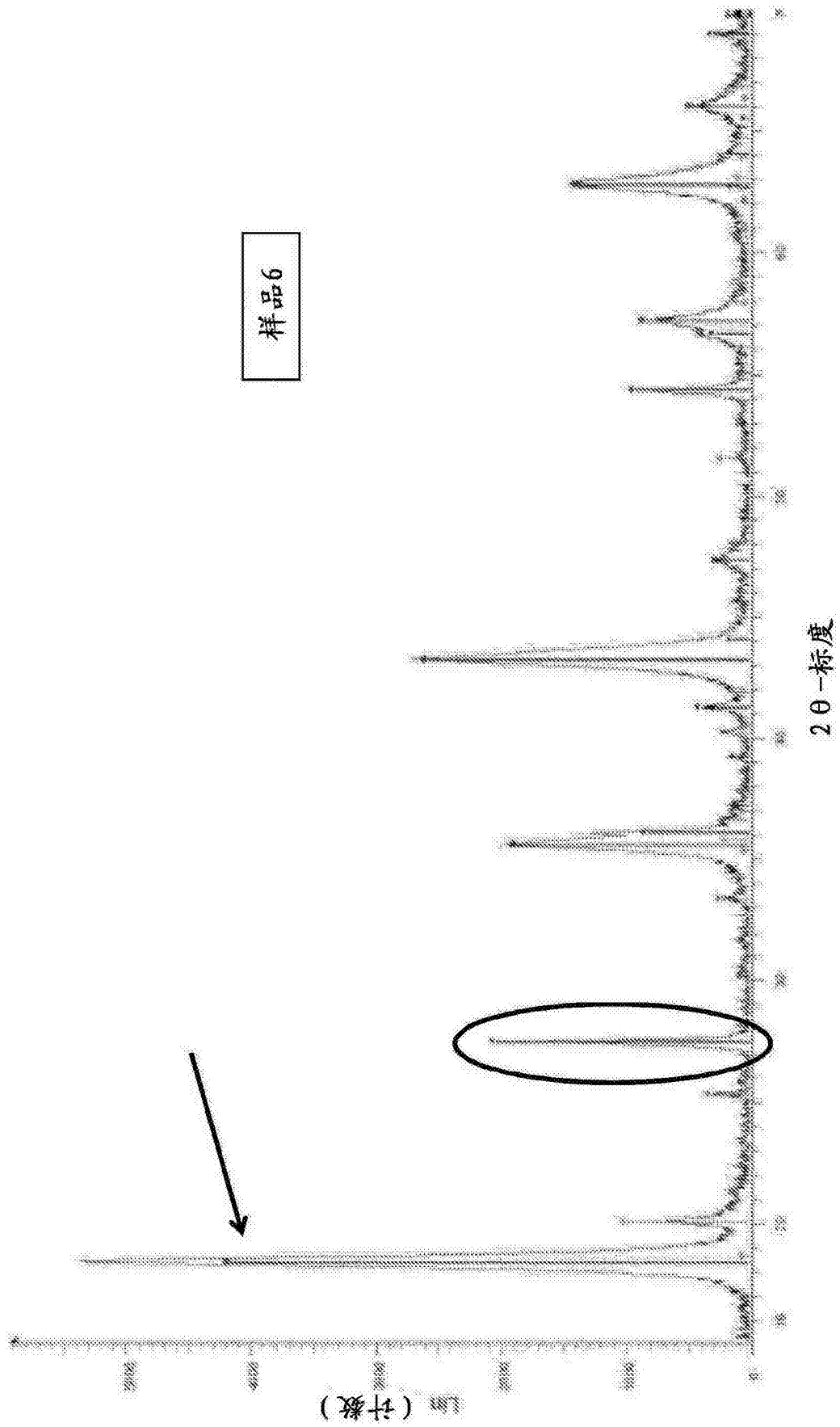


图 6

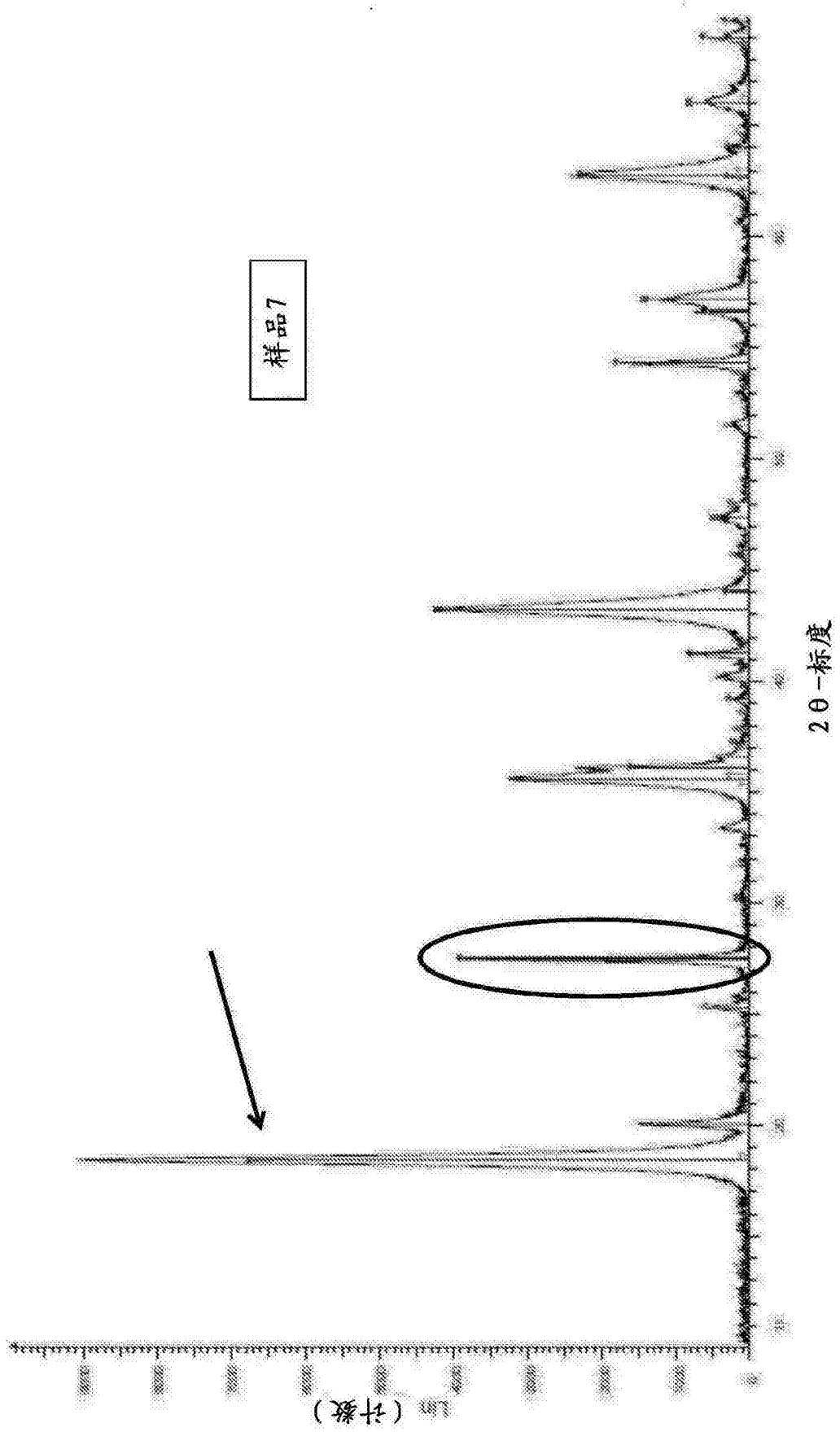


图 7

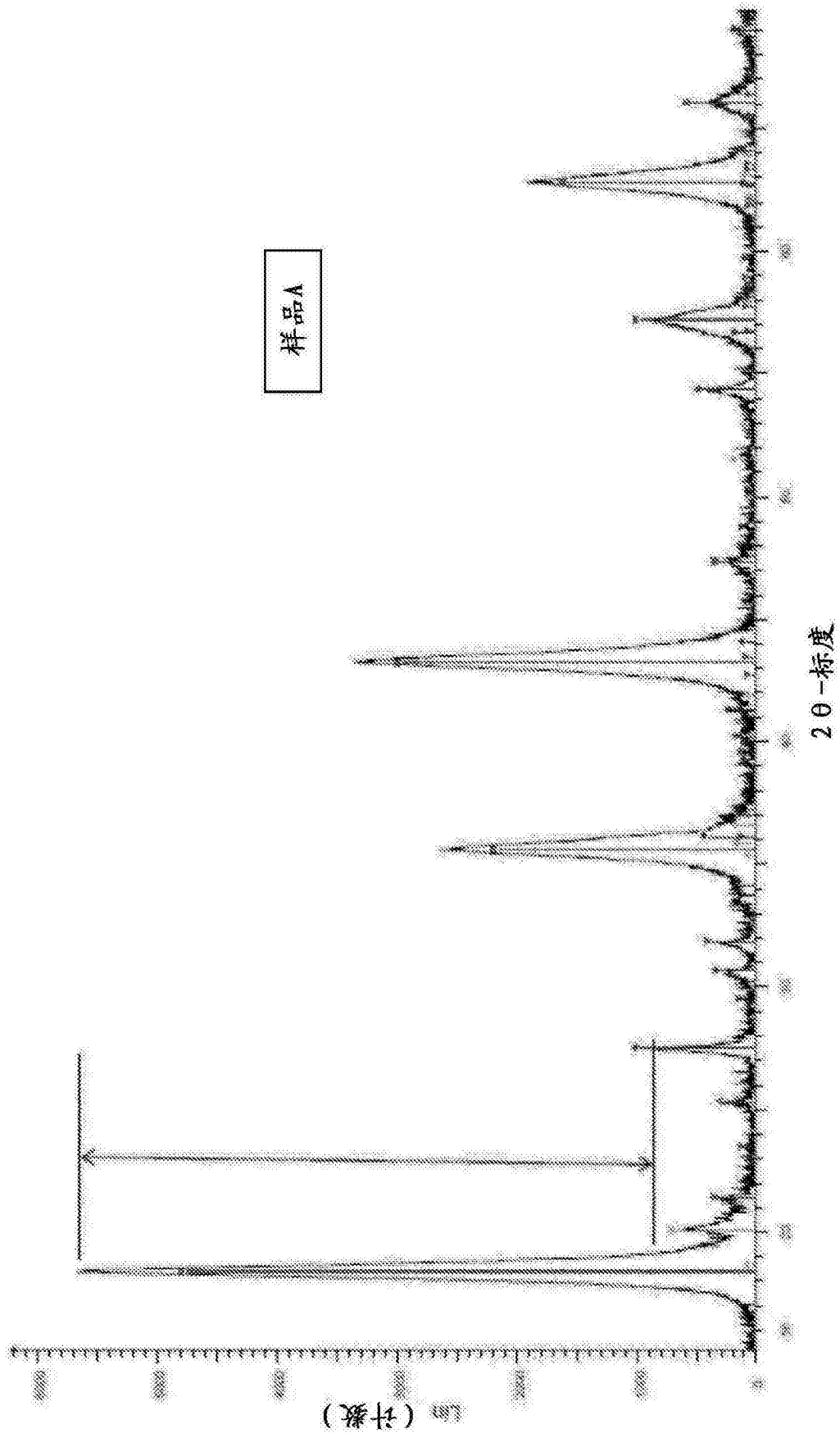


图 8

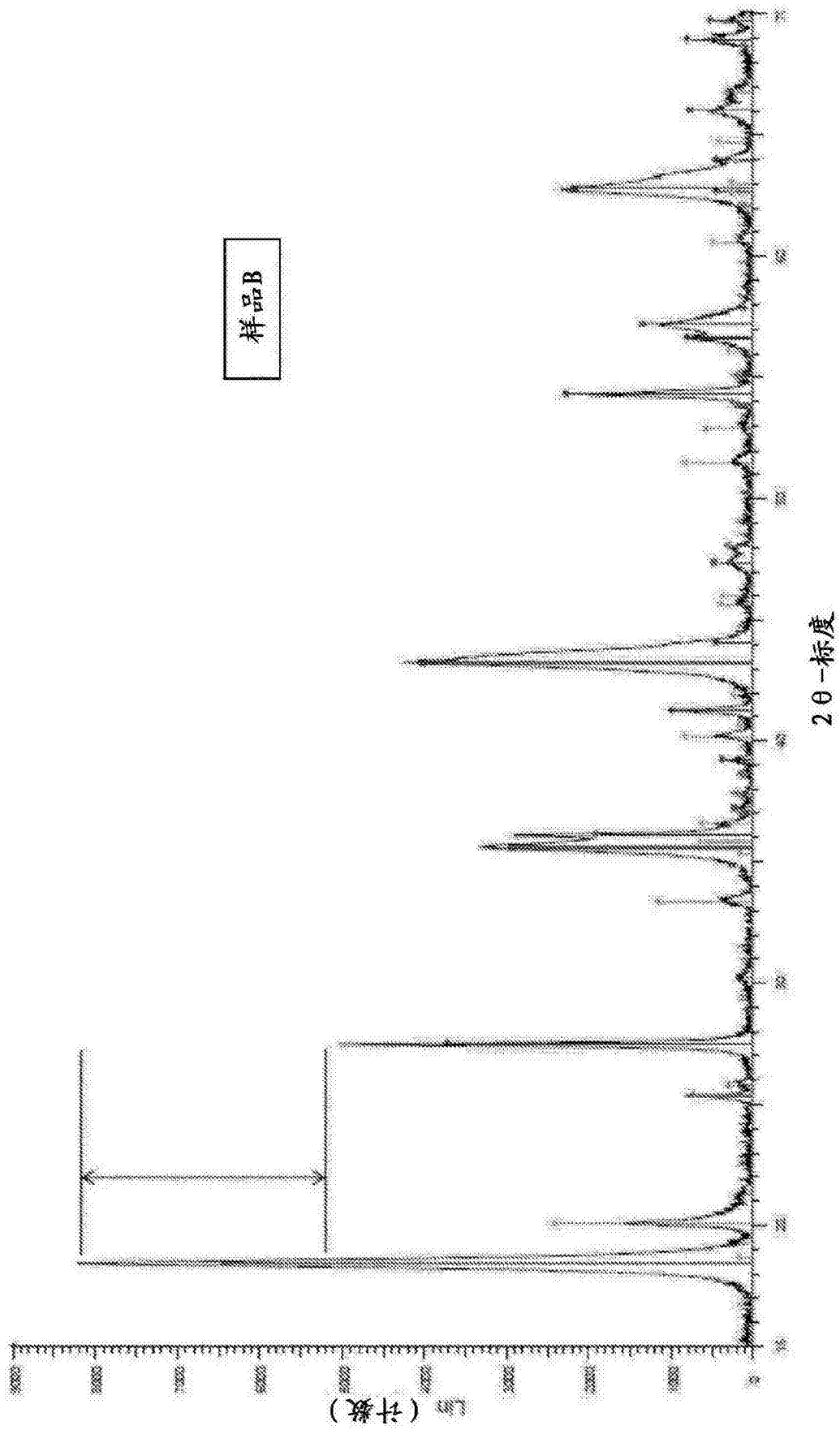


图 9

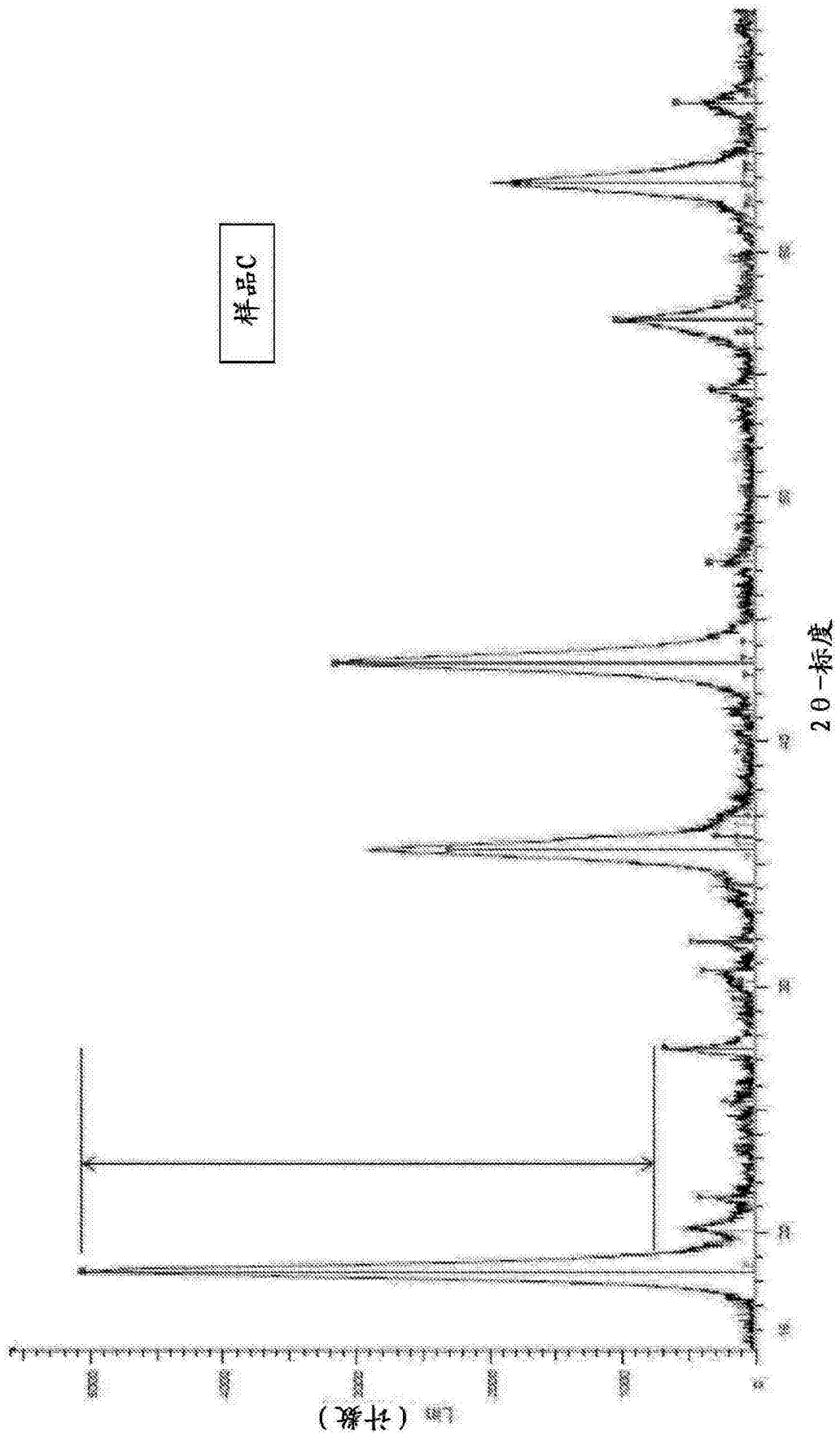


图 10

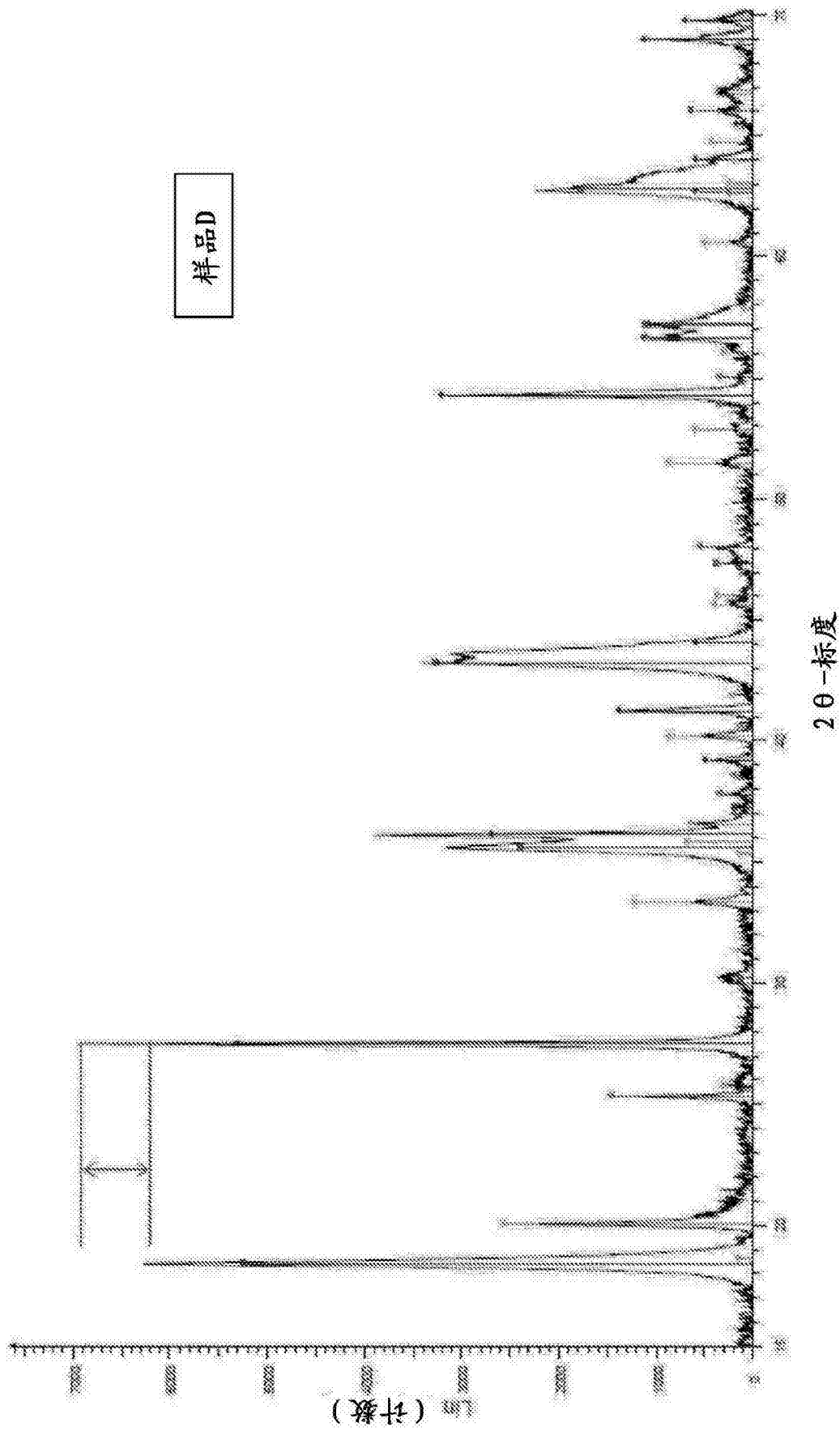


图 11

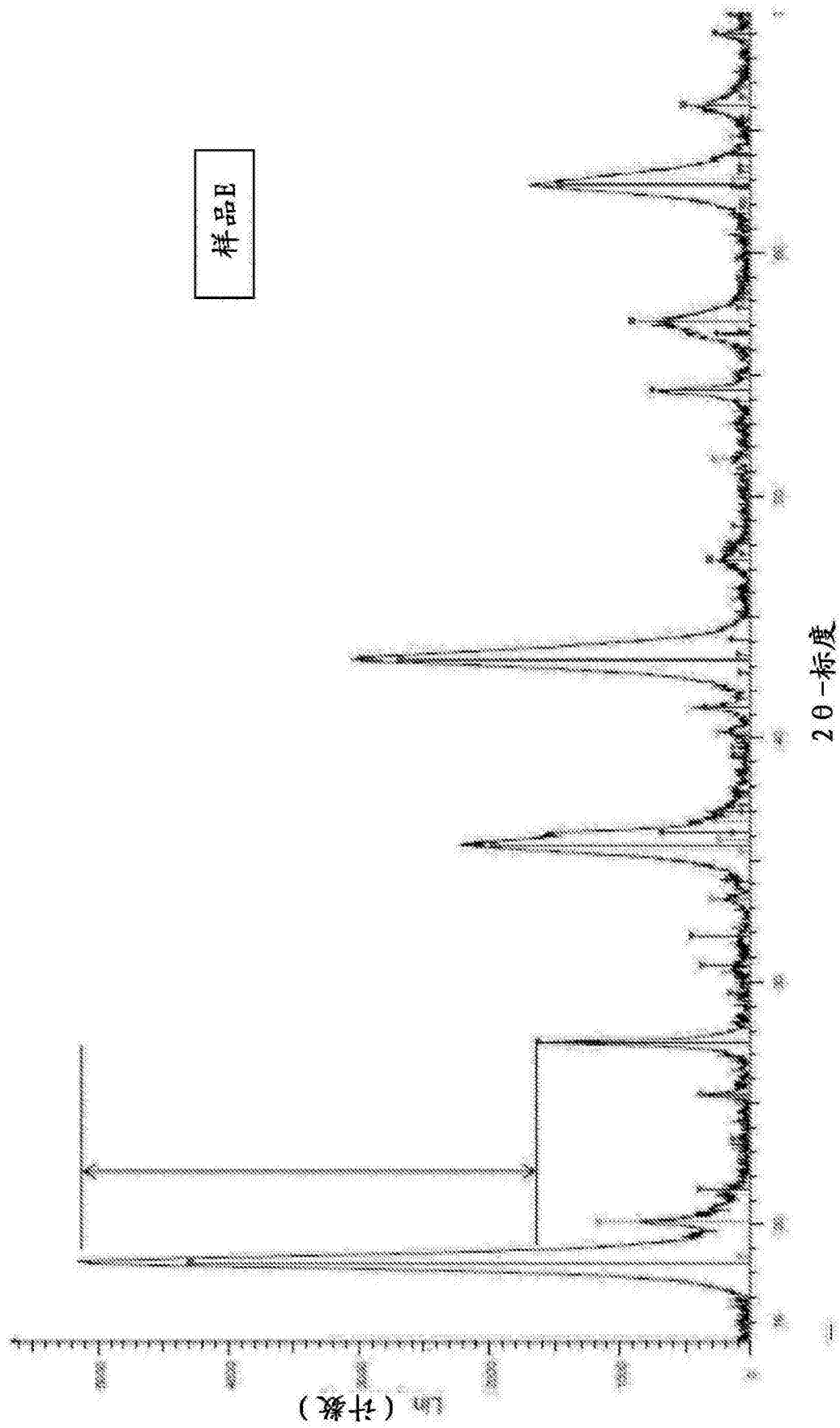


图 12

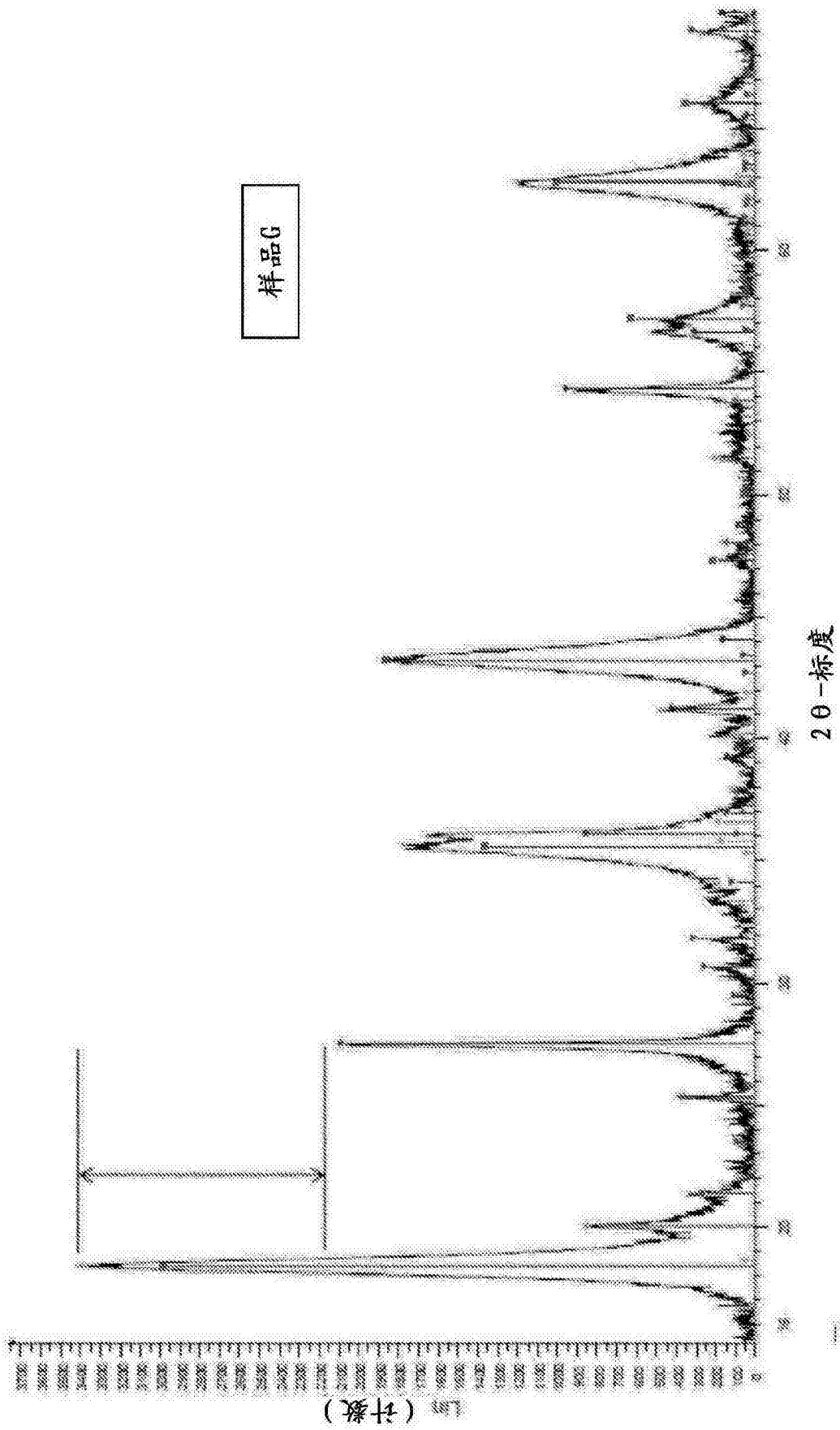


图 14

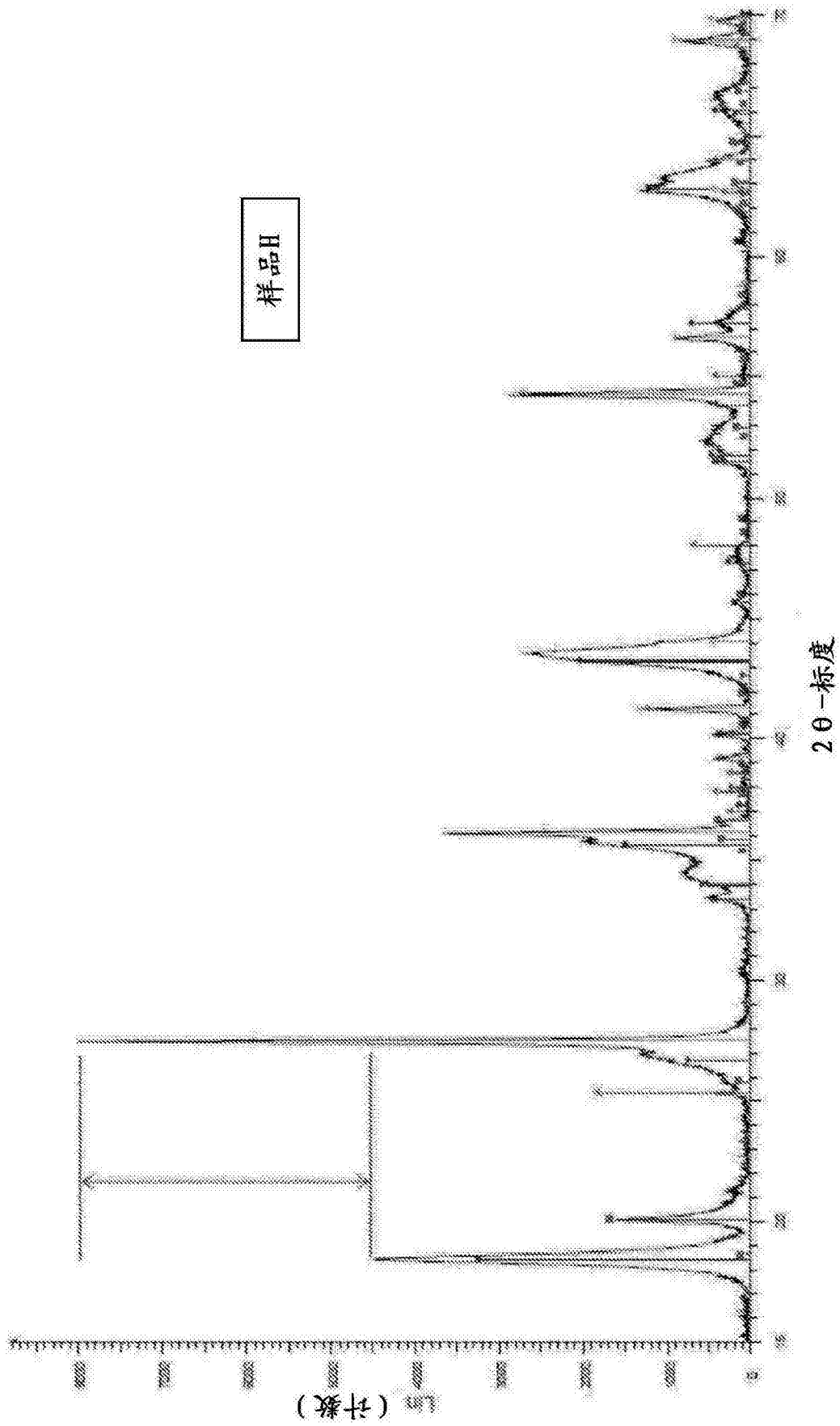


图 15