



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107785559 B

(45)授权公告日 2020.06.30

(21)申请号 201711065805.4

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2017.11.02

H01M 10/0525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 107785559 A

(56)对比文件

CN 106784692 A, 2017.05.31,

CN 106784692 A, 2017.05.31,

(43)申请公布日 2018.03.09

CN 107039652 A, 2017.08.11,

(73)专利权人 徐军红

CN 103943825 A, 2014.07.23,

地址 471000 河南省洛阳市瀍河回族区五

CN 106602047 A, 2017.04.26,

股路六街坊19号楼1单元501号

审查员 郑巧

(72)发明人 徐军红 陈和平

(74)专利代理机构 郑州睿信知识产权代理有限

公司 41119

代理人 牛爱周

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

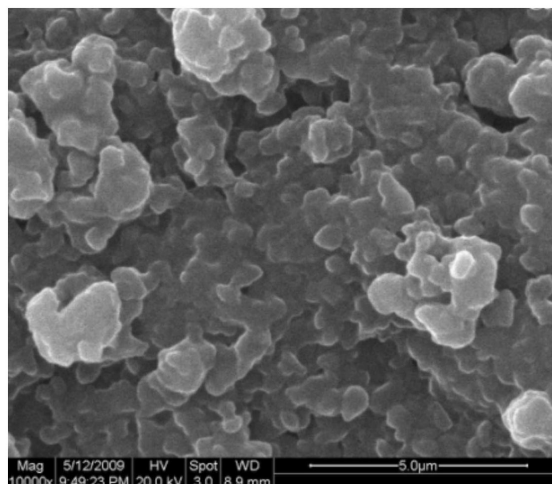
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种石墨烯-钛酸锂复合材料及其制备方法、补锂石墨烯-钛酸锂薄膜、锂电池

(57)摘要

本发明涉及一种石墨烯-钛酸锂复合材料及其制备方法、补锂石墨烯-钛酸锂薄膜、锂电池，属于钛酸锂电池制备技术领域。本发明的石墨烯-钛酸锂复合材料的制备方法，包括以下步骤：1)在石墨烯薄膜表面沉积锂盐，得改性石墨烯薄膜；2)将步骤1)所得改性石墨烯薄膜置于钛源溶液中于60~80℃条件下反应1~6h，得石墨烯-钛酸锂前驱体；3)将步骤2)所得的石墨烯-钛酸锂前驱体于600~900℃煅烧6~12h，即得。本发明的制备方法，原料简单，容易操作，在石墨烯上沉积的锂盐与二氧化钛反应生成钛酸锂，可以使石墨烯与钛酸锂之间的结合力更强，提高锂离子的传输速率及倍率性能。



1. 一种石墨烯-钛酸锂复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 在石墨烯薄膜表面沉积锂盐,得改性石墨烯薄膜;步骤1)中的锂盐为草酸二氟硼酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂中的一种;

2) 将步骤1)所得改性石墨烯薄膜置于钛源溶液中于60~80℃条件下反应1~6h,得石墨烯-钛酸锂前驱体;步骤2)中的钛源溶液为浓度为1~5mol/L的二氧化钛的乙醇溶液;

3) 将步骤2)所得的石墨烯-钛酸锂前驱体于600~900℃煅烧6~12h,即得。

2. 根据权利要求1所述的石墨烯-钛酸锂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中的沉积为电化学沉积;所述电化学沉积为以0.05~0.2mol/L的锂盐为溶质,碳酸二甲酯为溶剂进行沉积。

3. 根据权利要求1所述的石墨烯-钛酸锂复合材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中沉积锂盐后用碳酸二甲酯清洗。

4. 一种石墨烯-钛酸锂复合材料,其特征在于,采用如权利要求1所述的石墨烯-钛酸锂复合材料的制备方法制得。

5. 一种补锂石墨烯-钛酸锂薄膜,其特征在于,由包括以下步骤的制备方法制得:以权利要求4所述的石墨烯-钛酸锂复合材料为工作电极,以金属锂为对电极组装成电池并进行充电,以在石墨烯-钛酸锂复合材料表面沉积锂,得到补锂石墨烯-钛酸锂薄膜。

6. 根据权利要求5所述的补锂石墨烯-钛酸锂薄膜,其特征在于,所述充电的电压为1.0V~2.8V,充电倍率为0.1C。

7. 一种锂电池,其特征在于,包括如权利要求5所述的补锂石墨烯-钛酸锂薄膜。

一种石墨烯-钛酸锂复合材料及其制备方法、补锂石墨烯-钛酸锂薄膜、锂电池

技术领域

[0001] 本发明涉及一种石墨烯-钛酸锂复合材料及其制备方法、补锂石墨烯-钛酸锂薄膜、锂电池,属于钛酸锂电池制备技术领域。

背景技术

[0002] 钛酸锂电池因其独特的优点而应用于快充电池、大倍率电池及超低温锂离子电池,上述优点包括:1) 钛酸锂是一种零应变材料,在满充与满放时体积几乎不发生变化,可避免在循环过程中体积变化造成的容量衰减,因此以钛酸锂作为阳极活性物质的锂离子电池,比以石墨、锡硅合金作为阳极活性物质的锂离子电池具有更长的循环寿命;2) 钛酸锂相对于锂的电位约为1.55V,远大于析锂电位,因此不会出现像石墨那样因析锂而造成的安全问题;3) 以钛酸锂作为阳极活性物质的锂离子电池相对于以石墨作为阳极活性物质的锂离子电池具有更好的安全性能和低温性能,且能够进行大倍率的充电和放电。而钛酸锂所用电解液的溶质为六氟磷酸锂,溶剂为乙烯碳酸酯、二甲基碳酸酯和乙基甲基碳酸酯的多元混合物,但是其存在在大倍率充放电过程中锂离子的含量不足的缺陷,造成其锂离子的传输数量偏少,倍率性能偏差,同时其在高温储存时锂离子电池胀气,影响其使用性能。现有技术中有通过补锂技术提高锂离子的数量。

[0003] 申请公布号为CN106159236A的中国发明专利公开了一种快速充电钛酸锂复合负极极片,主要通过钛酸锂极片补锂提高钛酸锂极片中锂离子含量,并提高其钛酸锂快速充电能力,但是由于补锂层在钛酸锂电芯中分布不均匀,造成其大倍率充放电过程热量分布不均匀,造成安全性能隐患,同时补锂化合物导电性偏差,造成锂离子及其电子传输速率偏差,影响其倍率性能的进一步发挥。

[0004] 申请公布号为CN103219168A的中国发明专利公开了一种 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨烯复合电极材料及其制备方法,该 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨烯复合电极材料由以下几种原料通过原位固相法合成:碳包覆的二氧化钛、石墨烯,以及锂源,其中锂与钛的摩尔比为0.8~0.88:1;所述石墨烯占钛酸锂/石墨烯复合电极材料总重量的1.0%~15%。但是该专利公开的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /石墨烯复合电极材料制备的电池的首次放电容量及首次效率仍有待提高。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种石墨烯-钛酸锂复合材料的制备方法,该制备方法得到的石墨烯-钛酸锂复合材料导电性能高、离子传输率快且倍率性能优异。

[0006] 本发明的第二个目的在于提供一种石墨烯-钛酸锂复合材料。

[0007] 本发明的第三个目的在于提供一种补锂石墨烯-钛酸锂薄膜,为锂离子电池充放电过程中提供充足的锂离子,从而提高其循环性能。

[0008] 本发明的第四个目的在于提供一种锂电池,该锂电池倍率性能优异且循环性能好。

- [0009] 为实现上述目的,本发明的技术方案是:
- [0010] 一种石墨烯-钛酸锂复合材料的制备方法,包括以下步骤:
- [0011] 1) 在石墨烯薄膜表面沉积锂盐,得改性石墨烯薄膜;
- [0012] 2) 将步骤1) 所得改性石墨烯薄膜置于钛源溶液中于60~80℃条件下反应 1~6h,得石墨烯-钛酸锂前驱体;
- [0013] 3) 将步骤2) 所得的石墨烯-钛酸锂前驱体于600~900℃煅烧6~12h,即得。
- [0014] 步骤1) 中的锂盐为草酸二氟硼酸锂、四氟硼酸锂、双草酸硼酸锂中的一种。
- [0015] 步骤1) 中的石墨烯薄膜面积为4cm×4cm。所述石墨烯薄膜为市售商品。可购自于南京先丰纳米科技有限公司。
- [0016] 步骤1) 中的沉积为电化学沉积;所述电化学沉积为以0.05~0.2mol/L的锂盐为溶质,碳酸二甲酯为溶剂进行沉积。
- [0017] 所述电化学沉积为恒定电压沉积、恒定电流沉积、脉冲电压沉积、循环伏安法沉积中的任意一种。
- [0018] 上述电化学沉积为以石墨烯薄膜为工作电极,以铂电极为对电极进行沉积。
- [0019] 本发明石墨烯-钛酸锂复合材料的制备方法,利用电沉积法在导电率高、稳定性好的石墨烯薄膜表面沉积锂盐,并与钛源进行混合、高温反应,得到的石墨烯-钛酸锂复合材料具有稳定性强、膨胀率低、循环性能佳。
- [0020] 步骤1) 中沉积锂盐后用碳酸二甲酯清洗。由于锂盐过量会造成安全隐患将对材料的结构稳定性造成不利影响,采用碳酸二甲酯将表面多余的锂盐清洗掉。
- [0021] 步骤2) 中的钛源溶液为浓度为1~5mol/L的二氧化钛的乙醇溶液。
- [0022] 步骤3) 中的煅烧在空气气氛中进行即可。
- [0023] 一种石墨烯-钛酸锂复合材料,采用上述石墨烯-钛酸锂复合材料的制备方法制得。石墨烯是一种导电能力强、力学强度高、比表面积大的碳材料,与钛酸锂之间互相掺杂可以提高材料的导电率和散热性能。
- [0024] 本发明的石墨烯-钛酸锂复合材料中石墨烯薄膜与钛酸锂的质量比为1~5: 100。
- [0025] 一种补锂石墨烯-钛酸锂薄膜,由包括以下步骤的制备方法制得:
- [0026] 以上述石墨烯-钛酸锂复合材料为工作电极,以金属锂为对电极组装成电池并进行充电,以在石墨烯-钛酸锂复合材料表面沉积锂,得到补锂石墨烯-钛酸锂薄膜。通过对石墨烯-钛酸锂复合材料进行补锂,可以进一步提高锂离子的传输速率、倍率性能及能量密度。
- [0027] 所述充电的电压为1.0V~2.8V,充电倍率为0.1C。
- [0028] 所述充电时间为6~48h。
- [0029] 一种锂电池,包括上述补锂石墨烯-钛酸锂薄膜。
- [0030] 本发明的石墨烯-钛酸锂复合材料的制备方法,原料简单,容易操作,利用石墨烯导电率高、力学强度大、比表面积高的特性提高电子的传输速率,同时,在石墨烯上沉积的锂盐与二氧化钛反应生成钛酸锂,可以使石墨烯与钛酸锂之间的结合力更强,提高锂离子的传输速率及倍率性能。
- [0031] 本发明的补锂石墨烯-钛酸锂薄膜,对上述所得石墨烯-钛酸锂复合材料进行二次补锂而得,进一步提高了材料的首次充放电效率及能量密度。

[0032] 本发明的锂电池,包括上述补锂石墨烯-钛酸锂薄膜,该锂电池首次放电容量高,循环性能及倍率性能优异。

附图说明

[0033] 图1为实施例1中的补锂石墨烯-钛酸锂薄膜的SEM图。

具体实施方式

[0034] 下述实施例及对比例中用到的产品:

[0035] 石墨烯薄膜型号7440-44-0,面积4cm×4cm,厚度几十微米到几百微米,南京先丰纳米科技有限公司;

[0036] 钛酸锂型号:LT0-2,深圳贝特瑞新能源科技有限公司。

[0037] 实施例1

[0038] 本实施例的石墨烯-钛酸锂复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0039] 1) 以石墨烯薄膜为工作电极,铂电极为对电极,以0.1mol/L的草酸二氟硼酸锂为溶质,碳酸二甲酯为溶剂,并采用电循环伏安法进行电沉积,扫描速度为0.5mV/s,电压范围-2V~2V,扫描三周,沉积完成后,采用碳酸二甲酯清洗,得改性石墨烯薄膜;

[0040] 2) 将二氧化钛加入到100mL无水乙醇中,配成浓度为3mol/L的二氧化钛溶液,然后置于放入70℃的恒温水槽中;将步骤1)制得的改性石墨烯薄膜放入二氧化钛溶液中于70℃水浴条件下反应3h,得到石墨烯-钛酸锂前驱体;

[0041] 3) 将步骤2)所得的石墨烯-钛酸锂前驱体复合材料于空气气氛中在800℃煅烧8h即得。

[0042] 本实施例的石墨烯-钛酸锂复合材料,采用上述方法制得。其中石墨烯薄膜与钛酸锂的质量比为3:100。

[0043] 本实施例的补锂石墨烯-钛酸锂薄膜,由包括以下步骤的制备方法制得:

[0044] 以上述得到的石墨烯-钛酸锂复合材料为工作电极,以锂片为对电极组装成完整的电池并进行充电,电压范围1.0V~2.8V,充电倍率为0.1C,充电时间为24h,在石墨烯-钛酸锂复合材料表面沉积锂,得补锂石墨烯-钛酸锂薄膜。

[0045] 本实施例的锂电池,包括正极和负极,正极为补锂石墨烯-钛酸锂薄膜,负极为锂片。

[0046] 实施例2

[0047] 本实施例的石墨烯-钛酸锂复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0048] 1) 以石墨烯薄膜为工作电极,铂电极为对电极,以0.05mol/L的四氟硼酸锂为溶质,碳酸二甲酯为溶剂,并采用恒压法(电压:2V,时间5min)进行电沉积,沉积完成后,采用碳酸二甲酯清洗得到改性石墨烯薄膜;

[0049] 2) 将二氧化钛加入到100mL无水乙醇中,配成浓度为1mol/L的二氧化钛溶液,然后放入60℃的恒温水槽中;将步骤1)制得的改性石墨烯薄膜放入二氧化钛溶液中,在60℃水浴条件下反应6h,得到石墨烯-钛酸锂前驱体;

[0050] 3) 将步骤2)得到的石墨烯-钛酸锂前驱体置于空气气氛中,并在600℃煅烧12h即得。

[0051] 本实施例的石墨烯-钛酸锂复合材料,采用上述方法制得。本实施例的石墨烯-钛酸锂复合材料中石墨烯薄膜与钛酸锂的质量比为1:100。

[0052] 本实施例的补锂石墨烯-钛酸锂薄膜,由包括以下步骤的制备方法制得:

[0053] 以上述得到的石墨烯-钛酸锂复合材料为工作电极,以锂片为对电极组装成完整的电池并进行充电,电压范围1.0V~2.8V,充电倍率为0.1C,充电时间为6h,使石墨烯-钛酸锂复合材料二次补锂,最后得到补锂石墨烯-钛酸锂薄膜。

[0054] 本实施例的锂电池,包括正极和负极,正极为三元材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,负极为补锂石墨烯-钛酸锂薄膜。

[0055] 实施例3

[0056] 本实施例的石墨烯-钛酸锂复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0057] 1) 以石墨烯薄膜为工作电极,铂电极为对电极,以0.2mol/L的草酸二氟硼酸锂为溶质,碳酸二甲酯为溶剂,并采用恒流法(电流密度 $5\text{mA}/\text{cm}^2$)进行电沉积,沉积完成后,采用碳酸二甲酯清洗,得改性石墨烯-钛酸锂复合材料;

[0058] 2) 将二氧化钛加入到100mL无水乙醇中,配成浓度为5mol/L的二氧化钛溶液,然后放入80℃的恒温水槽中;将步骤1)制得的石墨烯-钛酸锂复合材料放入二氧化钛溶液中,在80℃水浴条件下反应1h,得到石墨烯-钛酸锂前驱体;

[0059] 3) 将步骤2)所得的石墨烯-钛酸锂前驱体置于空气气氛中,并在900℃煅烧6h即得。

[0060] 本实施例的石墨烯-钛酸锂复合材料,采用上述方法制得。本实施例的石墨烯-钛酸锂复合材料中石墨烯薄膜与钛酸锂的质量比为5:100。

[0061] 本实施例的补锂石墨烯-钛酸锂薄膜,由包括以下步骤的制备方法制得:

[0062] 以上述得到的石墨烯-钛酸锂复合材料为工作电极,以锂片为对电极组装成完整的电池并进行充电,电压范围1.0V~2.8V,充电倍率为0.1C,充电时间为48h,使石墨烯-钛酸锂复合材料二次补锂,最后得到补锂石墨烯-钛酸锂薄膜。

[0063] 本实施例的锂电池,包括正极和负极,正极为三元材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$,负极为补锂石墨烯-钛酸锂薄膜。

[0064] 对比例

[0065] 将10g石墨烯添加到90g的钛酸锂材料中,通过三维混料机混合均匀,得到石墨烯/钛酸锂复合材料。

[0066] 实验例1

[0067] 对实施例1中的补锂石墨烯-钛酸锂薄膜进行SEM测试,结果如图1所示。由图1可知,材料表面颗粒分布均匀、致密。

[0068] 实验例2

[0069] 扣式电池的制作与性能测试:

[0070] 分别以实施例1-3的补锂石墨烯-钛酸锂薄膜和对比例的石墨烯/钛酸锂复合材料作为正极,以锂片为负极,celgard2400为隔膜,电解液溶质为1mol/L的 LiPF_6 ,溶剂为碳酸乙烯酯(EC)和碳酸二乙酯(DMC)的混合溶液(二者体积比为1:1),在氧气和水含量均低于0.1ppm的手套箱中组装成为扣式电池,之后将扣式电池装到蓝电测试仪上,以0.1C的倍率充放电,电压范围为1.0V~2.8V,循环3周后停止,得到的充放电数据如表1所示。

[0071] 表1采用实施例1-3及对比例材料制得的扣式电池性能比较

实施例	首次放电容量 (mAh/g)	首次效率 (%)
实施例1	172.5	99.8
实施例2	171.6	99.5
实施例3	170.8	99.4
对比例	160.4	94.7

[0073] 由表1可以看出,实施例1-3制备出的补锂石墨烯-钛酸锂薄膜在克容量和首次放电效率方面明显由于对比例,其原因为,补锂石墨烯-钛酸锂薄膜具有致密度高、锂含量大、电子和离子导电率强的特点,有利于提高电池的克容量发挥和首次放电效率。同时补锂石墨烯-钛酸锂薄膜中含有充足的锂离子,为充放电过程中提供充足的锂离子,提高其活性物质的发挥效率,从而进一步提高放电容量和首次效率。

[0074] 实验例3

[0075] 软包电池的制作与测试:

[0076] 以实施例1~3的补锂石墨烯-钛酸锂薄膜和对比例制备出的石墨烯/钛酸锂复合材料作为负极材料,以三元材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 为正极,以 LiPF_6 (溶剂为EC+DEC,体积比1:1,浓度1.3mol/L)为电解液,以celegard2400为隔膜制备出7Ah软包电池C1、C2、C3和D。之后在以0.1C倍率进行充电,恒流充电至3.2V,排出充电过程中产生的气体,然后以0.1C的倍率放电至1.0V,充放电循环2次后将电池充放电过程中产生的气体排出,得钛酸锂电池。

[0077] 1) 循环性能测试

[0078] 之后以充放电倍率为2.0C/2.0C的倍率进行1000次循环性能测试(测试电压范围:1.5V-2.8V)。

[0079] 表2采用实施例1-3及对比例所得材料制得的软包电池的循环性能

实施例	循环 (4.0C/4.0C)			
	初始容量 (Ah)	500 次容量 (Ah)	初始保持率 (%)	500 次容量保持率 (%)
[0080] 实施例 1	5.38	5.12	100	95.2
实施例 2	5.31	5.04	100	94.9
实施例 3	5.18	4.89	100	94.4
对比例	5.23	4.76	100	91.1

[0081] 由表2可以看出,采用实施例1-3补锂石墨烯-钛酸锂薄膜制备出的电池的循环性能明显优于对比例,其原因为,补锂石墨烯-钛酸锂薄膜含有补锂石墨烯材料,为锂离子电池充放电过程中提供充足的锂离子,从而提高其循环性能,同时电沉积在其表面的钛酸锂具有致密度高的特性提高其材料的结构稳定性。

[0082] 2) 倍率性能

[0083] 测试钛酸锂软包电池的倍率性能,充放电电压范围1.5~2.8V,温度 $25 \pm 3.0^\circ\text{C}$,以0.5C、1.0C、5.0C、10.0C、20.C进行充电,以0.5C进行放电,测试其电池充电过程中的恒流

比(恒流容量/(恒流容量+恒压容量))。

[0084] 表3采用实施例1-3及对比例所得材料制得的软包电池的倍率性能

项目	恒流/(恒流+恒压)				
	0.5C	2.0C	5.0C	10.0C	20.0C
[0085] 实施例 1	99.7	99.5	99.0	97.5	92.5
实施例 2	99.6	99.2	98.9	96.5	91.8
实施例 3	99.3	99.1	98.3	96.1	90.6
对比例	97.2	95.3	92.3	88.2	81.2

[0086] 由表3可知,由实施例1~3所得的补锂石墨烯-钛酸锂薄膜制得的软包电池的倍率充电性能明显优于对比例,即充电时间较短,分析原因在于:实施例补锂石墨烯-钛酸锂薄膜中含有充足的锂离子,为充放电过程中锂离子的传输提供充足的锂离子,从而提高其材料的快充性能;同时极片中含有导电率高的石墨烯,提高其电子传输速率,降低其极片的散热性能及温升,防止电池中电解液的高温下分解,提高其电池的结构稳定性,从而进一步提高其倍率性能。

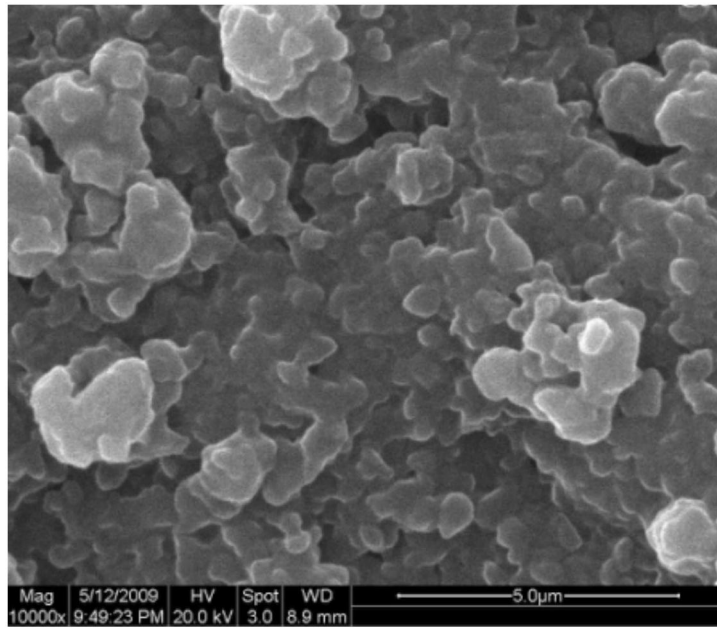


图1