



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106910879 A

(43)申请公布日 2017.06.30

(21)申请号 201710195015.1

H01M 10/0525(2010.01)

(22)申请日 2017.03.29

(71)申请人 天津巴莫科技股份有限公司

地址 300384 天津市滨海新区华苑产业园区(环外)海泰大道8号

(72)发明人 宋英杰 徐宁 伏萍萍 马倩倩
吴孟涛

(74)专利代理机构 天津才智专利商标代理有限公司 12108

代理人 刘美甜

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

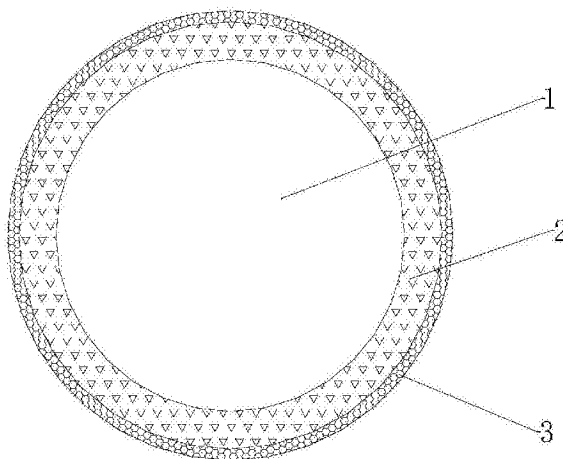
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料及其制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料及其制备方法,该钛酸锂—二氧化钛复合材料,由内到外分为三层,最内层为钛酸锂、中间层为二氧化钛,最外层为碳。其制备方法包括以下步骤:将二氧化钛加入到氢氧化钠水溶液中进行水热反应;而后将产物加入到酸溶液中,进行离子置换,离心后,固体加入氢氧化锂溶液,混合均匀,加入水热反应釜反应;再此离心,将所收集固体进行一次焙烧,得到钛酸锂,加入有机碳源球磨,二次焙烧,得到所述原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料。该钛酸锂—二氧化钛复合材料具有核-壳结构,不仅能抑制产品胀气,还能使产品具有良好的安全性能和结构稳定性。



1. 一种原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料,其特征在于:由内到外分为三层,最内层为钛酸锂、中间层为二氧化钛,最外层为碳。

2. 如权利要求1所述原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料,其特征在于:钛酸锂层厚度为微米级、二氧化钛层厚度为亚微米级,碳层厚度为纳米级。

3. 一种原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 将二氧化钛加入到氢氧化钠水溶液中,在水热反应釜内,180~210℃下保温反应18~48h,得到物料I;

其中二氧化钛和氢氧化钠的摩尔比为1:6~24;

2) 将所述物料I加入到0.4~0.8mol/L [H⁺] 的酸溶液中,其中1g所述物料I对应加入100~200ml所述酸溶液,反应时间为12~48h,得到离子置换溶液I;

3) 将所述离子置换溶液I放入高速离心机中洗涤分离,收集固体,得到物料II;

4) 将物料II加入到1~2mol/l的氢氧化锂溶液,混合均匀后加入水热反应釜,在150~200℃下保温12~24h,得到离子置换溶液II;

5) 将所述离子置换溶液II在高速离心机中洗涤分离,收集固体,得到物料III;

6) 将所述物料III在750~800℃下进行一次焙烧,焙烧时间为8~24h,得到钛酸锂材料;

7) 将所述钛酸锂材料、有机碳源和去离子水加入砂磨机中球磨,得到物料IV;所述有机碳源的质量为钛酸锂材料质量的5~10%;

8) 将所述物料IV喷雾干燥,干燥温度为240~280℃,得到物料V;

9) 将所述物料V在惰性气体保护氛围下进行二次焙烧,焙烧温度为750~850℃,焙烧时间为6~12h,即得到所述原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料。

4. 如权利要求3所述原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料的制备方法,其特征在于:步骤2) 所述酸溶液为盐酸或硫酸。

5. 如权利要求3所述原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料的制备方法,其特征在于:步骤7) 所述有机碳源为酚醛树脂或聚乙烯吡咯烷酮。

6. 如权利要求3所述原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料的制备方法,其特征在于:步骤9) 所述惰性气体为氮气、氦气和氩气。

原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子二次电池负极材料领域,尤其涉及一种原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 新型钛酸锂材料— $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 具有较大的锂离子固相扩散常数和亚微米(或纳米)粒径分布,具有优异的快速充电性能(5分钟充电容量 $\geq 80\%$ 满电容量)和快速放电性能(最大可进行50C_A倍率放电);钛酸锂负极在充放电过程中不产生金属锂,同时由于钛酸锂负极具有优异的快速充放电性能,因而可以与新型高粘度的不燃性电解液配合使用,电池组可承受240℃的高温冲击,具有极高的安全性能;钛酸锂材料具有稳定的尖晶石结构,在充放电过程体积变化较小($<0.2\%$),因此具有良好的循环寿命,大倍率充放电1000次循环容量保持率仍可达到90%以上。钛酸锂负极与传统Li-C负极相比,在高功率型锂离子动力电池应用上具有优势,然而钛酸锂的理论容量仅为175mAh/g,一定程度上影响了其在高能量密度锂离子动力电池上的应用;锐钛型二氧化钛的理论比容量可达335mAh/g,且锐钛型二氧化钛的存在可以有效提高钛酸锂的倍率性能。因此,钛酸锂—二氧化钛复合材料是很有前途的一种复合材料。但由于Ti-O键的存在会导致电解液中的碳酸酯溶剂分解,产生胀气,影响了其实际应用。

[0003] 常见钛酸锂—二氧化钛复合材料的制备方法是:在反应过程中加入锂源和钛源,其中锂元素和钛元素的摩尔比小于钛酸锂中的化学计量比,由于过量Ti的存在,生成钛酸锂—二氧化钛复合材料,在组成上钛酸锂和二氧化钛互相混合,该方法的缺陷是钛酸锂的混合均匀性较差,且过量Ti的存在容易生成其他杂质化合物,影响产品性能。

发明内容

[0004] 为了解决上述技术问题,本发明提供了一种原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料及其制备方法,该钛酸锂—二氧化钛复合材料具有核-壳结构,二氧化钛包覆在钛酸锂的外表面,最外层包覆碳层;不仅能抑制产品胀气,还能使产品具有良好的安全性能和结构稳定性。

[0005] 为此,本发明的技术方案如下:

[0006] 一种原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料,由内到外分为三层,最内层为钛酸锂、中间层为二氧化钛,最外层为碳。

[0007] 优选,钛酸锂层厚度为微米级、二氧化钛层厚度为亚微米级,碳层厚度为纳米级。

[0008] 一种原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 1) 将二氧化钛加入到氢氧化钠水溶液中,在水热反应釜内,180~210℃下保温反应18~48h,得到物料I;

[0010] 其中二氧化钛和氢氧化钠的摩尔比为1:(6~24);

[0011] 2) 将所述物料I加入到0.4~0.8mol/L $[\text{H}^+]$ 的酸溶液中,其中1g所述物料I对应加

入100~200ml所述酸溶液,反应时间为12~48h,得到离子置换溶液I;

[0012] 3) 将所述离子置换溶液I放入高速离心机中洗涤分离,收集固体,得到物料II;

[0013] 4) 将物料II加入到1~2mol/l的氢氧化锂溶液,混合均匀后加入水热反应釜,在150~200℃下保温12~24h,得到离子置换溶液II;

[0014] 5) 将所述离子置换溶液II在高速离心机中洗涤分离,收集固体,得到物料III;

[0015] 6) 将所述物料III在750~800℃下进行一次焙烧,焙烧时间为8~24h,得到钛酸锂材料;

[0016] 7) 将所述钛酸锂材料、有机碳源和去离子水加入砂磨机中球磨,得到物料IV;所述有机碳源的质量为钛酸锂材料质量的5~10%;

[0017] 8) 将所述物料IV喷雾干燥,干燥温度为240~280℃,得到物料V;

[0018] 9) 将所述物料V在惰性气体保护氛围下进行二次焙烧,焙烧温度为750~850℃,焙烧时间为6~12h,即得到所述原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料。

[0019] 进一步,步骤2) 所述酸溶液为盐酸或硫酸。

[0020] 进一步,步骤7) 所述有机碳源为酚醛树脂或聚乙烯吡咯烷酮。

[0021] 进一步,步骤9) 所述惰性气体为氮气、氩气和氙气。

[0022] 本发明提供一种原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料及其制备方法,该钛酸锂—二氧化钛复合材料的结构特点是二层包覆的核-壳结构;其中最外层为碳、中间层为二氧化钛、最里层为钛酸锂。碳层保证了复合材料具有良好的导电性,二氧化钛层保证了复合材料具有更高的比容量,钛酸锂层保证了材料具有良好的安全性能和结构稳定性能。该制备方法首先利用二步水热法生成纯相钛酸锂材料,其次加入包覆的碳源与钛酸锂发生高温固相反应;碳源的作用主要有以下三点:①提高复合材料电子导电性,②抑制复合材料胀气,③碳包覆过程中会生成部分氧化锂蒸汽,令钛酸锂表层发生局部分解,生成二氧化钛/钛酸锂的核-壳结构。

附图说明

[0023] 图1为本发明提供的原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料的结构示意图;

[0024] 图2是实施例1制得的原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料的物相(XRD)图。

具体实施方式

[0025] 以下结合附图对本发明的技术方案进行详细描述。

[0026] 实施例1

[0027] 一种原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0028] 1) 将二氧化钛加入到10mol/l的氢氧化钠溶液,在水热反应釜中,180℃下保温48h,得到物料I;

[0029] 其中二氧化钛和氢氧化钠的摩尔比为1:6;

[0030] 2) 将物料I加入到0.4mol/L [H⁺] 的盐酸溶液中,其中物料I/酸溶液=1g/200ml,反应时间为48h,得到离子置换溶液I;

[0031] 3) 将离子置换溶液I放入高速离心机中洗涤分离,收集固体,得到物料II;

[0032] 4) 将物料II加入到1mol/l的氢氧化锂溶液,混合均匀后加入水热反应釜,在150℃

下保温24h,得到离子置换溶液II;

[0033] 5) 将离子置换溶液II在高速离心机中洗涤分离,收集固体,得到物料III;

[0034] 6) 将物料III在750℃下进行一次焙烧,焙烧时间为24h,得到钛酸锂材料;

[0035] 7) 将钛酸锂材料、酚醛树脂和去离子水加入砂磨机中球磨,酚醛树脂的质量为钛酸锂材料质量的5%;得到物料IV;

[0036] 8) 将物料IV喷雾干燥,干燥温度为280℃,得到物料V;

[0037] 9) 将物料V在氮气氛围下进行二次焙烧,焙烧温度为750℃,焙烧时间为12h,即得到最终的产品。

[0038] 该产品最内层为钛酸锂,最外层为碳,在钛酸锂和碳层之间有因为二次焙烧所形成的二氧化钛层。

[0039] 实施例2

[0040] 一种原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0041] 1) 将二氧化钛加入到10mol/L的氢氧化钠溶液,在水热反应釜中,210℃下保温18h,得到物料I;

[0042] 其中二氧化钛和氢氧化钠的摩尔比为1:12;

[0043] 2) 将物料I加入到0.8mol/L $[H^+]$ 的盐酸溶液中,其中物料I/酸溶液=1g/100ml,反应时间为12h,得到离子置换溶液I;

[0044] 3) 将离子置换溶液I放入高速离心机中洗涤分离,收集固体,得到物料II;

[0045] 4) 将物料II加入到2mol/L的氢氧化锂溶液,混合均匀后加入水热反应釜,在200℃下保温12h,得到离子置换溶液II;

[0046] 5) 将离子置换溶液II在高速离心机中洗涤分离,收集固体,得到物料III;

[0047] 6) 将物料III在800℃下进行一次焙烧,焙烧时间为8h,得到钛酸锂材料;

[0048] 7) 将钛酸锂材料、聚乙烯吡咯烷酮和去离子水加入砂磨机中球磨,聚乙烯吡咯烷酮的质量为钛酸锂材料质量的7%,得到物料IV;

[0049] 8) 将物料IV喷雾干燥,干燥温度为280℃,得到物料V;

[0050] 9) 将物料V在氮气氛围下进行二次焙烧,焙烧温度为800℃,焙烧时间为10h,即得到最终的产品。

[0051] 该产品最内层为钛酸锂,最外层为碳,在钛酸锂和碳层之间有因为二次焙烧所形成的二氧化钛层。

[0052] 实施例3

[0053] 1) 将二氧化钛加入到10mol/L的氢氧化钠溶液,在水热反应釜中,200℃下保温36h,得到物料I;

[0054] 其中二氧化钛和氢氧化钠的摩尔比为1:18;

[0055] 2) 将物料I加入到0.8mol/L $[H^+]$ 的硫酸溶液中,其中物料I/酸溶液=1g/150ml,反应时间为36h,得到离子置换溶液I;

[0056] 3) 将离子置换溶液I放入高速离心机中洗涤分离,收集固体,得到物料II;

[0057] 4) 将物料II加入到2mol/L的氢氧化锂溶液,混合均匀后加入水热反应釜,在180℃下保温18h,得到离子置换溶液II;

[0058] 5) 将离子置换溶液II在高速离心机中洗涤分离,收集固体,得到物料III;

[0059] 6) 将物料III在800℃下进行一次焙烧,焙烧时间为12h,得到钛酸锂材料;

[0060] 7) 将钛酸锂材料、聚乙烯吡咯烷酮和去离子水加入砂磨机中球磨,聚乙烯吡咯烷酮的质量为钛酸锂材料质量的10%,得到物料IV;

[0061] 8) 将物料IV喷雾干燥,干燥温度为260℃,得到物料V;

[0062] 9) 将物料V在氩气氛围下进行二次焙烧,焙烧温度为800℃,焙烧时间为10h,即得到最终的产品。

[0063] 该产品最内层为钛酸锂,最外层为碳,在钛酸锂和碳层之间有因为二次焙烧所形成的二氧化钛层。

[0064] 实施例4

[0065] 一种原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0066] 1) 将二氧化钛加入到10mol/l的氢氧化钠溶液,在水热反应釜中,200℃下保温48h,得到物料I;

[0067] 其中二氧化钛和氢氧化钠的摩尔比为1:24;

[0068] 2) 将物料I加入到0.8mol/L [H⁺] 的盐酸溶液中,其中物料I/酸溶液=1g/200ml,反应时间为24h,得到离子置换溶液I;

[0069] 3) 将离子置换溶液I放入高速离心机中洗涤分离,收集固体,得到物料II;

[0070] 4) 将物料II加入到2mol/l的氢氧化锂溶液,混合均匀后加入水热反应釜,在180℃下保温24h,得到离子置换溶液II;

[0071] 5) 将离子置换溶液II在高速离心机中洗涤分离,收集固体,得到物料III;

[0072] 6) 将物料III在750℃下进行一次焙烧,焙烧时间为24h,得到钛酸锂材料;

[0073] 7) 将钛酸锂材料、酚醛树脂和去离子水加入砂磨机中球磨,酚醛树脂的质量为钛酸锂材料质量的9%,得到物料IV;

[0074] 8) 将物料IV喷雾干燥,干燥温度为260℃,得到物料V;

[0075] 9) 将物料V在氮气氛围下进行二次焙烧,焙烧温度为800℃,焙烧时间为12h,即得到最终的产品。

[0076] 该产品最内层为钛酸锂,最外层为碳,在钛酸锂和碳层之间有因为二次焙烧所形成的二氧化钛层。

[0077] 实验情况:

[0078] 图1为本发明制得的原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料的结构示意图;由图可见,最外层1为包覆碳材料,中间层2为原位形成的锐钛型二氧化钛,最里层3为尖晶石钛酸锂。该结构可以保证本发明产品同纯相钛酸锂相比具有较高的比容量,且可以有效抑制鼓胀。

[0079] 表1列出了利用上述实施例制得的锂离子二次电池负极材料制成扣式电池的首次循环充放电容量和实效电池循环性能。扣式电池的测试条件为LR 2032,0.1C,1.0~3.0V,vs.Li⁺/Li;实效电池的测试条件为,ICP053048,5C,2.0~2.9V,使用的充放电设备为兰电充放电仪。

[0080] 表2循环性能测试表

[0081]

样品	扣式电池首次充放电		实效电池 1000 次循环后	
	充电容量 mA h/g	放电容量 mA h/g	容量保持率%	是否 鼓胀
实例 1	182.3	191.5	104.6	否
实例 2	183.0	193.1	101.2	否
实例 3	182.7	191.1	102.7	否
实例 4	181.7	192.9	103.1	否

[0082] 由表中数据可以看出,本发明制备的钛酸锂负极材料循环性能很好,1000周后的容量保持率仍在100%以上,且由于碳包覆的作用,没有发生鼓胀现象。

[0083] 图2是实例2制得的原位生成钛酸锂—二氧化钛复合材料的物相(XRD)图,由图可以看出制备得到的复合材料以钛酸锂为主,有少量的锐钛型二氧化钛存在,由于碳为非晶态且含量较低,因此没有碳峰存在。

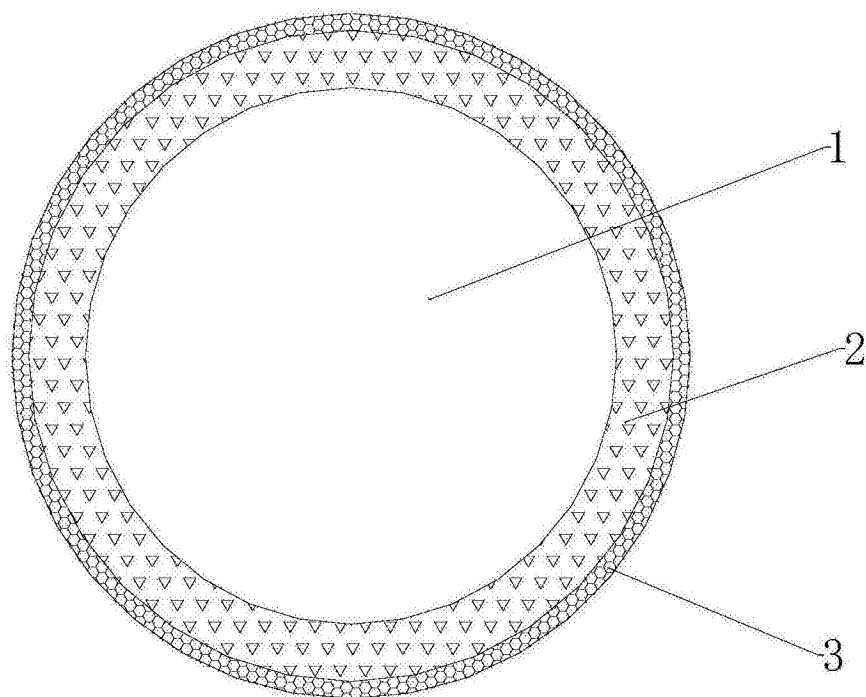


图1

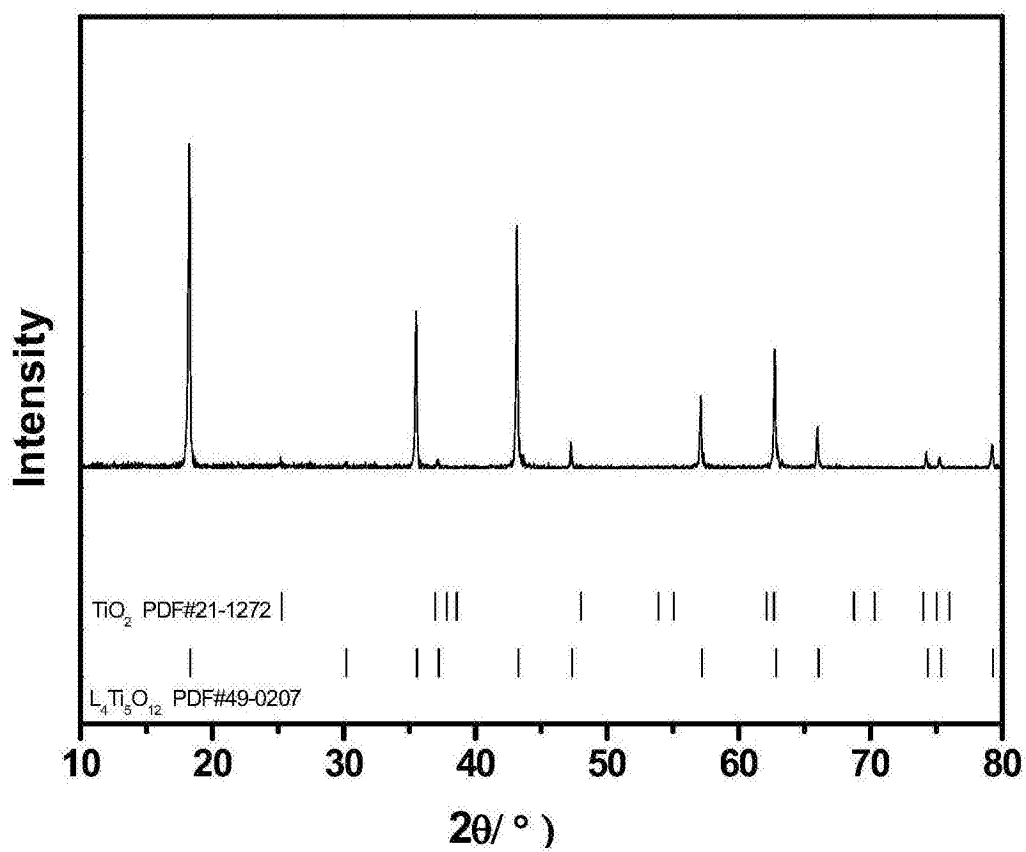


图2