



# (12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105304938 B

(45)授权公告日 2017. 10. 17

(21)申请号 201510630965.3

(51)Int.Cl.

(22)申请日 2015.09.29

H01M 10/0562(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105304938 A

审查员 邵囡

(43)申请公布日 2016.02.03

(73)专利权人 山东玉皇新能源科技有限公司

地址 274000 山东省菏泽市开发区南京路  
199号

专利权人 山东玉皇化工有限公司

(72)发明人 陈建伟 赵成龙 王龙 王瑛

张庆朋 李丽 于文倩 王超武

(74)专利代理机构 济南泉城专利商标事务所

37218

代理人 张贵宾

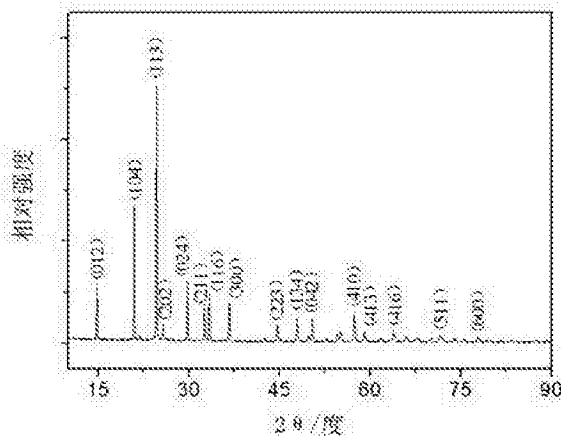
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

## (54)发明名称

固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法

## (57)摘要

本发明涉及锂离子电池技术领域,特别公开了一种固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法。该电化学制备方法,首先根据铝钛比例制备氧化铝和二氧化钛的混合物,然后通过电化学方法使二氧化钛嵌入锂离子,再根据锂铝钛磷比例加入磷盐形成均匀的混合物,退火得到LATP固体电解质。本发明原料便宜、工艺简单,通过电化学和高温处理两个步骤即可得到高纯度的磷酸钛铝锂,可以精确控制锂铝钛磷比例,解决了通常固相法中锂盐在高温下的挥发致使产物纯度较低的问题。



1. 一种固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法,以二氧化钛和氧化铝、粘结剂和导电剂为原料,其特征为,包括如下步骤:(1)将上述原料混合均匀,压制成片;(2)将步骤(1)中压制的片为正极,锂片为负极组装成电池,根据二氧化钛的质量和锂钛的比例计算嵌锂需要的电量,在放电仪器上放电;(3)放电完毕后,取出嵌锂的正极,加入磷盐混合均匀,高温退火处理得到磷酸钛铝锂。

2. 根据权利要求1所述的固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法,其特征在于:所述二氧化钛为大小为25nm的纳米颗粒。

3. 根据权利要求1所述的固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法,其特征在于:步骤(1)中,所述原料的混合方法为研磨法;粘结剂为聚偏氟乙烯或聚四氟乙烯,占原料总质量的5-20%,导电剂为乙炔黑和Super P中的一种或两者的混合物,占原料总质量的5-20%。

4. 根据权利要求1所述的固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法,其特征在于:步骤(2)中,所述电池为纽扣电池,放电仪器为电池测试仪或电化学工作站。

5. 根据权利要求1所述的固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法,其特征在于:步骤(2)中,放电容量为根据二氧化钛的质量和锂钛的比例计算的嵌锂需要的电量,磷酸钛铝锂 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中锂钛摩尔比为 $(1+x):(2-x)$ ;电量的计算公式为,理论电量 $= m \times \frac{1+x}{2-x} \times \frac{96485}{F \times 3.8}$  mAh,其中m为二氧化钛的克数,M为二氧化钛的分子量,放电到此时二氧化钛的嵌锂量恰好满足磷酸钛铝锂的摩尔比。

6. 根据权利要求1所述的固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法,其特征在于:步骤(3)中,磷盐和二氧化钛中钛、磷的摩尔比为 $(2-x):3$ ,其中, $0 < x \leq 1$ ;磷盐为红磷、白磷、黑磷、五氧化二磷、三氧化二磷、磷酸二氢铵和磷酸氢二铵中的一种或多种。

7. 根据权利要求1所述的固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法,其特征在于:步骤(3)中,所述高温退火分为预烧和烧结两个阶段,预烧的温度为500-850℃,烧结的温度为700-1100℃。

8. 根据权利要求4所述的固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法,其特征在于:步骤(2)中,放电仪器为电池测试仪,放电电流控制在0.1C以下。

9. 根据权利要求6所述的固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法,其特征在于:步骤(3)中,磷盐为磷酸二氢铵。

10. 根据权利要求7所述的固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法,其特征在于:步骤(3)中,所述预烧的温度为700℃,烧结的温度为900℃。

## 固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法

[0001] (一)技术领域

[0002] 本发明涉及锂离子电池技术领域,特别涉及一种固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法。

[0003] (二)背景技术

[0004] 新能源汽车的普及可以减少环境污染,其中动力电池是关键因素,动力电池通常选用液体电解质,在滥用情况下可能引起起火或爆炸,存在安全隐患。使用固体电解质的全固体电池不使用易燃烧的液体电解液,安全性大幅提高,同时全固体电池的蓄电量更多、输出功率也更大,但固体电解质低的离子电导率阻碍了全固体电池的实用。

[0005] 固体电解质中,磷酸钛铝锂 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ (LATP)室温离子电导率高达 $10^{-3}\text{S}/\text{cm}$ ,接近商业电解液水平而尤为令人关注。目前常见的合成磷酸钛铝锂的方法主要包括固相法和溶胶凝胶法,固相法工艺简单,但长时间高温煅烧导致能耗较高,且由于锂盐在高温下挥发致使产物纯度较低,溶胶凝胶法使用昂贵的醇盐,成本很高,只适合实验室研究。

[0006] (三)发明内容

[0007] 本发明为了弥补现有技术的不足,提供了一种比例控制精确、产品纯度高、可大规模生产的固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法。

[0008] 本发明是通过如下技术方案实现的:

[0009] 一种固体电解质磷酸钛铝锂的电化学制备方法,以二氧化钛和氧化铝、粘结剂和导电剂为原料,包括如下步骤:

[0010] (1)将上述原料混合均匀,压制成片;

[0011] (2)将步骤(1)中压制的片为正极,锂片为负极组装成电池,根据二氧化钛的质量和锂钛的比例计算嵌锂需要的电量,在放电仪器上放电;

[0012] (3)放电完毕后,取出嵌锂的正极,加入磷盐混合均匀,高温退火处理得到磷酸钛铝锂。

[0013] 本发明的更优技术方案为:

[0014] 所述二氧化钛为大小为25nm的纳米颗粒;大颗粒增加了锂离子嵌入的难度,可能造成嵌锂不均匀,降低纯度,小颗粒的成本较高,操作困难,25nm的二氧化钛颗粒是目前成熟的商业材料,是综合性能最优的尺寸。

[0015] 步骤(1)中,所述粘结剂为聚偏氟乙烯或聚四氟乙烯,导电剂为乙炔黑和Super P中的一种或两者的混合物;粘结剂保证了压片的强度,但太多会影响压片的导电性并增加成本,太少起不到粘结作用,质量分数为5-20%是最佳比例,其中优选10%。导电剂保证了压片在放电过程中的导电性,但太多会影响制片的难度并增加成本,太少作用不明显,质量分数为5-20%是最佳比例,其中优选10%。

[0016] 步骤(1)中,所述原料的混合方法为球磨法或研磨法。

[0017] 步骤(2)中,所述电池为纽扣电池,放电仪器为电池测试仪或电化学工作站;在满足量程的条件下尽量选择低量程的电池测试仪,放电电流控制在0.1C以下,保证锂离子可以均匀地嵌入到二氧化钛中。

[0018] 步骤(2)中,所述放电容量为根据二氧化钛的质量和锂钛的比例计算的嵌锂需要的电量,磷酸钛铝锂 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 中锂钛摩尔比为 $(1+x):(2-x)$ ,则一定质量二氧化钛嵌入对应量锂所需要的电量的计算公式为, 
$$\text{理论电量} = m \times \frac{1+x}{2-x} \times \frac{96485}{F \times 3.6} \text{ mAh}$$
,其中m

为二氧化钛的克数,M为二氧化钛的分子量,放电到此时二氧化钛的嵌锂量恰好满足磷酸钛铝锂的摩尔比。

[0019] 步骤(3)中,磷盐和二氧化钛中钛、磷的摩尔比为 $(2-x):3$ ,其中, $0 < x \leq 1$ ,磷酸钛铝锂 $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$ 有多种不同比例的化合物,锂、铝、钛、磷的摩尔比是根据最终产物的比例确定;磷盐为红磷、白磷、黑磷、五氧化二磷、三氧化二磷、磷酸二氢铵和磷酸氢二铵中的一种或多种;其中有些原料价格较贵,有些原料容易吸潮,优选的是价格便宜性能稳定的磷酸二氢铵。

[0020] 步骤(3)中,所述高温退火分为预烧和烧结两个阶段,预烧的温度为 $500-850^\circ\text{C}$ ,优选 $700^\circ\text{C}$ ,烧结的温度为 $700-1100^\circ\text{C}$ ,优选烧结的温度为 $900^\circ\text{C}$ ;预烧可以保证去除材料中的粘结剂、导电剂及其他杂质和分解生成的气体。更高温度的烧结可以保证充分反应,生成晶粒可控的磷酸钛铝锂。

[0021] 本发明原料便宜、工艺简单,通过电化学和高温处理两个步骤即可得到高纯度的磷酸钛铝锂,可以精确控制锂铝钛磷比例,解决了通常固相法中锂盐在高温下的挥发致使产物纯度较低的问题。

[0022] (四)附图说明

[0023] 下面结合附图对本发明作进一步的说明。

[0024] 图1为本发明实施例1制备的 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 的XRD图。

[0025] (五)具体实施方式

[0026] 下面通过具体实施方案对本发明作进一步详细描述,但这些实施实例仅在于举例说明,并不对本发明的范围进行限定。

[0027] 实施例1:

[0028] 称取 $0.719\text{g}$ 二氧化钛、 $0.081\text{g}$ 氧化铝、 $0.1\text{g}$  PVDF和 $0.1\text{g}$ 乙炔黑,研钵中研磨半小时充分混合均匀,取 $0.2\text{g}$ 混合物放入模具, $20\text{MPa}$ 压强下压制1分钟成片。将压片做正极,选用CR2032纽扣电池壳,按照负极壳、弹簧片、垫片、锂片、隔膜、正极、正极壳的顺序组装电池,滴加5滴锂离子电池电解液,用封口机封口制备纽扣电池。将制备的纽扣电池放到电池测试仪上, $0.05\text{C}$ 恒流放电至 $36.84\text{mAh}$ 的容量。取出嵌锂后的压片,烘干后与 $0.365\text{g}$ 磷酸二氢铵研磨混合,马弗炉中 $700^\circ\text{C}$ 预烧10小时,研磨后 $900^\circ\text{C}$ 再次烧结4小时得到 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 。

[0029] 实施例2:

[0030] 称取 $8.09\text{g}$ 二氧化钛、 $0.91\text{g}$ 氧化铝、 $0.5\text{g}$  PVDF和 $0.5\text{g}$  Super P,放入 $100\text{ml}$ 球磨罐,球料比为 $3:1$ ,研磨2小时充分混合均匀,取 $0.2\text{g}$ 混合物放入模具, $20\text{MPa}$ 压强下压制1分钟成片。将压片做正极,选用CR2032纽扣电池壳,按照负极壳、弹簧片、垫片、锂片、隔膜、正极、正极壳的顺序组装电池,滴加5滴锂离子电池电解液,用封口机封口制备纽扣电池。将制备的纽扣电池放到电池测试仪上, $0.05\text{C}$ 恒流放电至 $41.45\text{mAh}$ 的容量。取出嵌锂后的压片,烘干后与 $0.41\text{g}$ 磷酸二氢铵研磨混合,马弗炉中 $550^\circ\text{C}$ 预烧10小时,研磨后 $1100^\circ\text{C}$ 再次烧结4

---

小时得到 $\text{Li}_{1.3}\text{Al}_{0.3}\text{Ti}_{1.7}(\text{PO}_4)_3$ 。

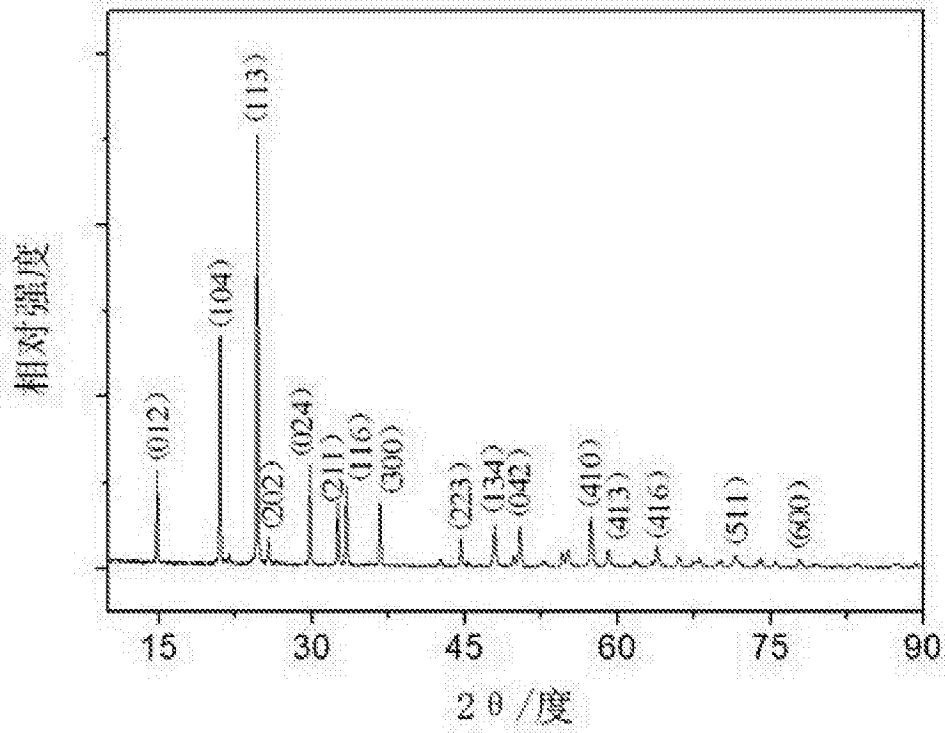


图1