



(21) 申请号 202211270342.6

(22) 申请日 2022.10.18

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 115571908 A

(43) 申请公布日 2023.01.06

(73) 专利权人 深圳电网智慧能源技术有限公司

地址 518000 广东省深圳市前海深港合作
区前湾一路1号A栋201室

(72) 发明人 张宇童 陈谦 李冰 任磊

刘文峰 邓瑞龙 李强 夏敏丽

成谦 常哲铭

(74) 专利代理机构 成都玖和知识产权代理事务

所(普通合伙) 51238

专利代理师 胡琳梅

(51) Int.Cl.

C01G 23/00 (2006.01)

H01M 4/485 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104779392 A, 2015.07.15

CN 106129394 A, 2016.11.16

WO 2016202162 A1, 2016.12.22

审查员 罗洁

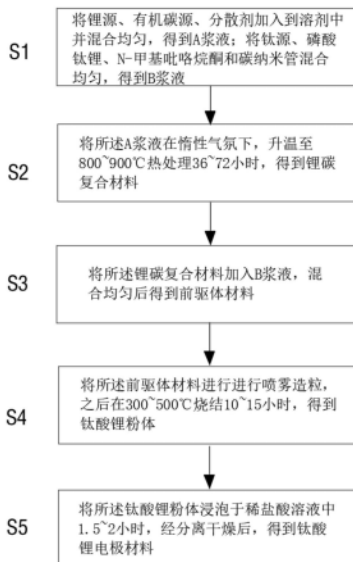
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种钛酸锂电极材料及其在复合电池和备
电电源中的应用

(57) 摘要

本发明属于锂离子电池材料领域,具体涉及一种钛酸锂电极材料及其在复合电池和备电电源中的应用。其制备方法包括以下步骤:S1.将锂源、有机碳源、分散剂加入到溶剂中并混合均匀,得到A浆液;将钛源、磷酸钛锂、N-甲基吡咯烷酮和碳纳米管混合均匀,得到B浆液;S2.将所述A浆液在惰性气氛下热处理得到锂碳复合材料;S3.将所述锂碳复合材料加入B浆液,混合均匀后得到前驱体材料;S4.将所述前驱体材料进行喷雾造粒并烧结,得到钛酸锂粉体;S5.将所述钛酸锂粉体浸泡于稀盐酸溶液中,分离干燥后,得到钛酸锂电极材料。本发明通过对组分及制备方法的优化,使其钛酸锂电极材料有不错的导电性和电解液相容性,同时各项性能满足国家标准。



1. 一种钛酸锂电极材料,其特征在于,所述钛酸锂电极材料的制备方法包括以下步骤:
 - S1. 将锂源、有机碳源、分散剂加入到溶剂中并混合均匀,得到A浆液;
将钛源、磷酸钛锂、N-甲基吡咯烷酮和碳纳米管混合均匀,得到B浆液;
 - S2. 将所述A浆液在惰性气氛下,升温至800~900℃热处理36~72小时,得到锂碳复合材料;
 - S3. 将所述锂碳复合材料加入B浆液,混合均匀后得到前驱体材料;
 - S4. 将所述前驱体材料进行喷雾造粒,之后在300~450℃烧结10~15小时,得到钛酸锂粉体;
 - S5. 将所述钛酸锂粉体浸泡于稀盐酸溶液中1.5~2小时,经分离干燥后,得到钛酸锂电极材料;

步骤S1中,所述锂源为包括钛酸锂、碳酸锂、偏铝酸锂和氢氧化锂的混合物;
所述有机碳源包括葡萄糖、蔗糖、柠檬酸中的一种或多种;
所述分散剂包括聚乙二醇、聚乙烯醇和十二烷基苯磺酸钠中的一种或多种;
所述溶剂包括甲基丙烯酸树脂;
所述锂源、有机碳源、分散剂和溶剂的质量比为:45~55:8~12:2~5:120~150;
步骤S4中,所述喷雾造粒时,入风温度为200~300℃,进料速率为15~25ml/min,空气流量为100~150L/h,出风温度为50~80℃。
2. 根据权利要求1所述的一种钛酸锂电极材料,其特征在于,所述混合物中钛酸锂、碳酸锂、偏铝酸锂和氢氧化锂的质量比为2:1:1:1。
3. 根据权利要求1所述的一种钛酸锂电极材料,其特征在于,所述制备方法的步骤S1中,所述钛源包括二氧化钛。
4. 根据权利要求1所述的一种钛酸锂电极材料,其特征在于,所述制备方法的步骤S1中,所述锂源、钛源、磷酸钛锂、N-甲基吡咯烷酮和碳纳米管的质量比为:45~55:35~45:5:60~70:6~10。
5. 根据权利要求1所述的一种钛酸锂电极材料,其特征在于,所述制备方法的步骤S5中,所述稀盐酸溶液的浓度为0.1mol/L,所述稀盐酸中还加入了聚苯胺,所述聚苯胺的加入量为10g/L。
6. 根据权利要求1-5任一项所述的一种钛酸锂电极材料在复合电池和备电电源中的应用。

一种钛酸锂电极材料及其在复合电池和备电电源中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池材料领域,具体涉及一种钛酸锂电极材料及其在复合电池和备电电源中的应用。

背景技术

[0002] 目前,钛酸锂负极材料逐渐成为储能系统的选择之一,钛酸锂电池因其独特的优点而在要求长循环寿命、低温、大倍率、高安全要求的场合具有潜在的应用,这些优点包括:第一,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任何变化,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;第二,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;第三,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。

[0003] 但是目前的钛酸锂负极材料也普遍存在导电性能差、电解液相容性差等问题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种钛酸锂电极材料,通过对其组分及制备方法的优化,使其具有不错的导电性和电解液相容性,同时各项性能满足国家标准。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的:

[0006] 一种钛酸锂电极材料,所述钛酸锂电极材料的制备方法包括以下步骤:

[0007] S1.将锂源、有机碳源、分散剂加入到溶剂中并混合均匀,得到A浆液;

[0008] 将钛源、磷酸钛锂、N-甲基吡咯烷酮和碳纳米管混合均匀,得到B浆液;

[0009] S2.将所述A浆液在惰性气氛下,升温至800~900℃热处理36~72小时,得到锂碳复合材料,优选的,热处理时间为48小时;

[0010] S3.将所述锂碳复合材料加入B浆液,混合均匀后得到前驱体材料;

[0011] S4.将所述前驱体材料进行喷雾造粒,之后在300~500℃烧结10~15小时,得到钛酸锂粉体;

[0012] S5.将所述钛酸锂粉体浸泡于稀盐酸溶液中1.5~2小时,经分离干燥后,得到钛酸锂电极材料。

[0013] 进一步的,所述制备方法的步骤S1中,所述锂源为包括钛酸锂、碳酸锂、偏铝酸锂和氢氧化锂的混合物。

[0014] 进一步的,所述混合物中钛酸锂、碳酸锂、偏铝酸锂和氢氧化锂的质量比为2:1:1:1。

[0015] 进一步的,所述制备方法的步骤S1中,所述有机碳源包括葡萄糖、蔗糖、柠檬酸中的一种或多种;

[0016] 和/或,所述制备方法的步骤S1中,所述分散剂包括聚乙二醇、聚乙烯醇和十二烷

基苯磺酸钠中的一种或多种;

[0017] 和/或,所述制备方法的步骤S1中,所述溶剂包括甲基丙烯酸树脂。

[0018] 进一步的,所述制备方法的步骤S1中,所述钛源包括二氧化钛。

[0019] 进一步的,所述制备方法的步骤S1中,所述锂源、有机碳源、分散剂和溶剂的质量比为:45~55:8~12:2~5:120~150。

[0020] 进一步的,所述制备方法的步骤S1中,所述锂源、钛源、磷酸钛锂、N-甲基吡咯烷酮和碳纳米管的质量比为:45~55:35~45:5:60~70:6~10。

[0021] 进一步的,所述制备方法的步骤S4中,所述喷雾造粒时,入风温度为200~300℃,进料速率为15~25ml/min,空气流量为100~150L/h,出风温度为50~80℃。

[0022] 进一步的,其特征在于,所述制备方法的步骤S5中,所述稀盐酸溶液的浓度为0.1mol/L,所述稀盐酸中还加入了聚苯胺,所述聚苯胺的加入量为10g/L。

[0023] 本发明的有益效果是:本发明通过掺杂磷酸钛锂,有效的提高了电极材料的导电率,且本发明电极材料的制备工艺简单,能耗低,绿色经济。

[0024] 说明书附图

[0025] 为了使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将结合附图对本发明作进一步的详细描述,其中:

[0026] 图1为本发明的钛酸锂电极材料制备方法流程示意图。

具体实施方式

[0027] 下面进一步详细描述本发明的技术方案,但本发明的保护范围不局限于以下所述。

[0028] 实施例1

[0029] 一种钛酸锂电极材料,其制备方法包括以下步骤:

[0030] S1.称取钛酸锂1000g,碳酸锂500g,偏铝酸500g,氢氧化锂500g;称取葡萄糖和蔗糖的混合物500g(其中葡萄糖200g,蔗糖300g),称取十二烷基苯磺酸钠250g,称取甲基丙烯酸树脂6500g。

[0031] 将上述称取的锂源、有机碳源、十二烷基苯磺酸钠加入到甲基丙烯酸树脂中并搅拌均匀,得到A浆液。

[0032] 称取二氧化钛1000g,磷酸钛锂130g,N-甲基吡咯烷酮1500g,碳纳米管250g。

[0033] 将上述称取的钛源、磷酸钛锂、N-甲基吡咯烷酮和碳纳米管混合均匀,得到B浆液。

[0034] S2.将所述A浆液在惰性气氛下,升温至850~900℃热处理48小时,得到锂碳复合材料;

[0035] S3.将所述锂碳复合材料加入B浆液,混合均匀后得到前驱体材料;

[0036] S4.将所述前驱体材料进行喷雾造粒,之后在500℃烧结15小时,得到钛酸锂粉体;喷雾造粒时,入风温度为250℃,进料速率为25ml/min,空气流量为150L/h,出风温度为80℃。

[0037] S5.将所述钛酸锂粉体浸泡于加入了聚苯胺的浓度为0.1mol/L盐酸溶液中1.5小时,经常规的分离干燥后,得到钛酸锂电极材料。其中,聚苯胺的加入量为10g/L。

[0038] 使用上述制备的钛酸锂电极材料按照发明专利CN106252623A实施例1中的方法制

备钛酸锂扣式电池。

[0039] 即取9g上述制备的钛酸锂电极材料、0.5g导电剂SP、0.5g聚偏氟乙烯(粘结剂)与220mL N-甲基吡咯烷酮混合均匀,涂膜于铜箔上制成膜片,以锂片为负极,celegard 2400为隔膜,1mol/L LiPF_6 /EC+DMC(体积比1:1)为电解液(EC即碳酸乙烯酯,DMC即碳酸二乙酯),在氧气和水含量均低于0.1ppm的手套箱中组装扣式电池。

[0040] 使用上述制备的钛酸锂电极材料按照发明专利CN106129394 A实施例1中的方法制备钛酸锂软包电池。

[0041] 即以上述制备的钛酸锂电极材料为负极,以三元材料 $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ 为正极。隔膜采用celegard2400。电解液由 LiPF_6 和非水有机溶剂组成, LiPF_6 的浓度为1.3mol/L,非水有机溶剂由体积比为1:1的EC、DEC组成;按现有技术组装成7Ah软包电池。

[0042] 实施例2

[0043] 一种钛酸锂电极材料,其制备方法包括以下步骤:

[0044] S1.称取钛酸锂1000g,碳酸锂500g,偏铝酸,500g,氢氧化锂500g;称取葡萄糖、柠檬酸和蔗糖的混合物600g(其中葡萄糖、柠檬酸和蔗糖各200g),称取十二烷基苯磺酸钠180g,称取甲基丙烯酸树脂6000g。

[0045] 将上述称取的锂源、有机碳源、十二烷基苯磺酸钠加入到甲基丙烯酸树脂中并搅拌均匀,得到A浆液。

[0046] 称取二氧化钛900g,磷酸钛锂110g,N-甲基吡咯烷酮1400g,碳纳米管100g。

[0047] 将上述称取的钛源、磷酸钛锂、N-甲基吡咯烷酮和碳纳米管混合均匀,得到B浆液。

[0048] S2.将所述A浆液在惰性气氛下,升温至850~900℃热处理72小时,得到锂碳复合材料;

[0049] S3.将所述锂碳复合材料加入B浆液,混合均匀后得到前驱体材料;

[0050] S4.将所述前驱体材料进行喷雾造粒,之后在450℃烧结15小时,得到钛酸锂粉体;喷雾造粒时,入风温度为300℃,进料速率为15ml/min,空气流量为150L/h,出风温度为50℃。

[0051] S5.将所述钛酸锂粉体浸泡于加入了聚苯胺稀浓度为0.1mol/L盐酸溶液中2小时,经分离干燥后,得到钛酸锂复合电极材料其中,聚苯胺的加入量为10g/L。

[0052] 按照实施例1中的方法以上述制备的钛酸锂电极材料分别制备扣式电池和软包电池。

[0053] 对比例1

[0054] 一种钛酸锂电极材料,其制备方法包括以下步骤:

[0055] S1.称取钛酸锂1000g,碳酸锂500g,偏铝酸,500g,氢氧化锂500g,葡萄糖和蔗糖的混合物500g,十二烷基苯磺酸钠250g,甲基丙烯酸树脂6500g,二氧化钛1000g,磷酸钛锂130g,N-甲基吡咯烷酮1500g,碳纳米管250g,将上述称取好的原料混合均匀,制备为前驱体材料;

[0056] S2.将上述前驱体材料转移至管式炉中,氮气气氛下升温至850~900℃,保温48h后,再以5℃/min的降温速率降至室温,得到钛酸锂电极材料。

[0057] 按照实施例1中的方法以上述制备的钛酸锂电极材料分别制备扣式电池和软包电池。

[0058] 扣式电池性能测试:

[0059] 将实施例1和实施例2及对比例1制备的扣式电池连接到蓝电测试仪上,分别以0.1C的倍率充放电,电压范围1.0~2.8V,循环3周后停止,得到的克容量与效率的测试结果如表1所示。

[0060]	组别	克容量	充放电效率
	实施例1	162.3	97.0
	实施例2	160.9	96.3
	对比例1	144.5	93.2

[0061] 由表1可知,实施例1和实施例2制备的电极材料具有不错的导电率,其克容量和充放电效率都明显优于对比例1。

[0062] 软包电池性能测试

[0063] 将实施例1和实施例2及对比例1中制备的7Ah软包电池,在充放电电压为1.5~2.8V,温度为 $25\pm 3.0^{\circ}\text{C}$,充放电倍率为1.0C/1.0C的倍率下进行循环性能测试,结果如表2所示。

[0064] 表2各实施例和对比例的钛酸锂7Ah软包电池的循环性能测试结果

	组别	初始容量保持率 (%)	500 次后容量保持率 (%)	1000 次后容量保持率 (%)	2000 次后容量保持率 (%)
[0065]	实施例 1	100	98.7	96.3	93.1
	实施例 2	100	98.2	95.9	94.7
	对比例 1	100	95.5	91.8	87.2

[0066] 由表2的可知,本发明实施例1和2制备的钛酸锂软包电池具有不错的循环性能,在循环的各个阶段其容量保持率都优于对比例1。

[0067] 将实施例1和实施例2及对比例1中制备的7Ah软包电池进行安全性能测试,其中,直流内阻测试参照《FreedomCAR电池测试手册》规定的方法进行,针刺短路试验参照UL2054安全标准测试标准规定的方法,结果如表3所示。

[0068] 表3各实施例和对比例的7Ah软包电池直流内阻和安全性系数比较

[0069]	组别	直流内阻 ($\text{m}\Omega$)	安全性系数
	实施例1	4.48	7/10
	实施例2	4.67	8/10
	对比例1	7.01	4/10

[0070] 由表3的试验结果可知,实施例1和2制备的软包电池的安全性系数明显优于对比例,具有不错的安全性能,满足生产标准。

[0071] 将实施例1和实施例2及对比例中制备的7Ah软包电池进行倍率性能测试,测试方法为:在充放电电压1.65~2.8V、温度 $25\pm 3^{\circ}\text{C}$ 的条件下,以1.0C倍率充电,再分别以1.0C、2.0C、3.0C、5.0C、10.0C、15.0C、20.0C倍率放电,容量保持率见下表4。

[0072] 表4实施例及对比例中的7Ah软包电池的倍率性能比较

[0073]

组别	保持率 (%)						
	1C/1C	2C/1C	3C/1C	5C/1C	10C/1C	15C/1C	20C/1C
实施 例 1	100	99.6	99.2	98.1	96.9	95.0	92.9
实施 例 2	100	99.5	99.2	97.9	97.0	95.1	92.1
对比 例 1	100	99.1	98.7	97.5	96.2	95.2	90.2

[0074] 由表4可知,实施例1和2钛酸锂软包电池的倍率性能优于对比例1,具有不错的倍率性能。

[0075] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当理解本发明并非局限于本文所披露的形式,不应看作是对其他实施例的排除,而可用于各种其他组合、修改和环境,并能够在本文所述构想范围内,通过上述教导或相关领域的技术或知识进行改动。而本领域人员所进行的改动和变化不脱离本发明的精神和范围,则都应在本发明所附权利要求的保护范围内。

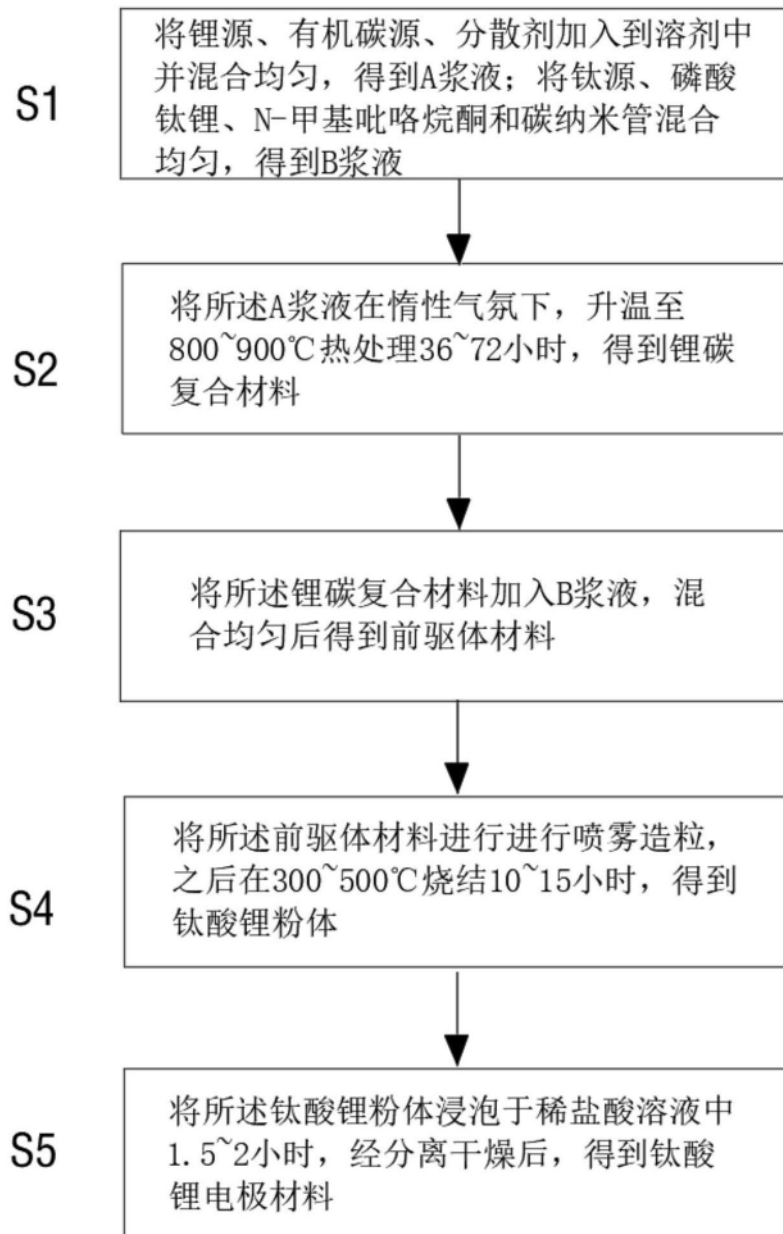


图1