



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106477623 A

(43)申请公布日 2017.03.08

(21)申请号 201610817349.3

(22)申请日 2016.09.12

(71)申请人 苏州大学

地址 215123 江苏省苏州市工业园区仁爱路199号

(72)发明人 伍凌 钟胜奎 张晓萍 刘洁群
喻桢璐 金圣日 吕旺 左昌坚

(74)专利代理机构 南京利丰知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 32256

代理人 王锋

(51)Int.Cl.

C01G 23/00(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

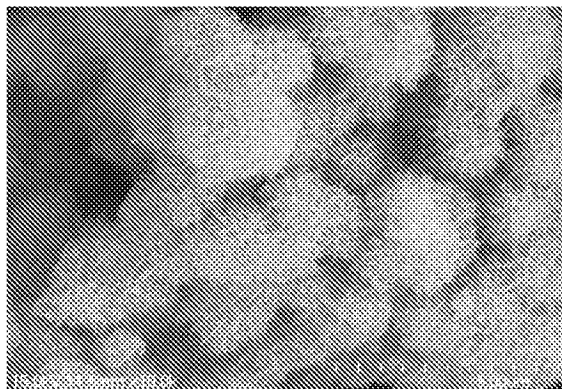
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种制备绒球状钛酸锂的方法

(57)摘要

本发明公开了一种可以显著提高倍率性能和循环性能的绒球状钛酸锂的制备方法,先通过冷冻结晶得到含Li、Ti的绒球状前驱体,再将前驱体煅烧得到绒球状钛酸锂,绒球状钛酸锂由纳米级晶须团聚而成;本发明的制备方法将钛酸锂制备成由纳米晶须组成的绒球状颗粒,有利于电极材料与电解液的接触,有利于锂离子的脱嵌,材料的离子电导率高,从而可显著提高钛酸锂的倍率性能和循环性能。



1. 一种制备绒球状钛酸锂的方法,其特征在于,包括下述步骤:

(1) 将锂源、钛源和含柠檬酸根的化合物溶解到络合剂溶液当中,以摩尔比计,Li:Ti:柠檬酸根:络合剂=(0.75~0.85):1:(2~6):(1~4);

(2) 以频率20~128kHz超声振荡步骤(1)所得的混合溶液10分钟~2小时;

(3) 将步骤(2)所得的混合溶液静置,-10~2℃冷冻结晶0.5~24小时,得到绒球状沉淀;

(4) 将步骤(3)所得的绒球状沉淀过滤、洗涤、干燥得前驱体后,于空气中500~850℃煅烧1~24小时,冷却即得绒球状钛酸锂。

2. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:步骤(1)中还加入金属盐类掺杂源,所述的金属盐为镁盐、铝盐、铁盐、钴盐、镍盐、锰盐、锌盐、稀土盐中的一种或几种。

3. 根据权利要求2所述的方法,其特征在于:所述的掺杂源加入量以摩尔比计,掺杂金属与钛的摩尔比为(0.001~0.1):1。

4. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的络合剂溶液的浓度为0.4~6mol/L。

5. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的锂源为氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、乳酸锂、硝酸锂、草酸锂、氧化锂中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的钛源为硫酸钛、硫酸氧钛、四氯化钛、氯化氧钛、三氯化钛、硝酸钛、钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯中的一种或几种。

7. 根据权利要求1所述的方法,其特征在于:所述的含柠檬酸根的化合物为柠檬酸、柠檬酸钠、柠檬酸钾和柠檬酸铵中的一种或几种。

8. 根据权利要求1或4所述的方法,其特征在于:所述的络合剂为过氧化氢、过氧化钠、过氧化钾、氨水、乙二胺四乙酸、二乙烯三胺五乙酸、羟乙二胺四乙酸、酒石酸、葡萄糖酸中的一种或几种。

一种制备绒球状钛酸锂的方法

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料技术领域,涉及一种制备锂离子电池负极材料的方法,具体涉及一种制备绒球状钛酸锂的方法。

背景技术

[0002] 目前使用最广泛的锂离子电池负极材料主要是碳材料,然而碳材料存在许多缺点:电位与金属锂接近,当电池过充时金属锂容易在碳电极表面析出锂枝晶,从而导致电池短路;首次充放电效率低,循环性能相对较差;存在明显的电压滞后等。钛酸锂是一种新型的负极材料,与碳负极相比,它具有如下优点:1)其嵌锂电位较高(1.55V vs Li/Li⁺),金属锂不易析出,抗过充性能好,安全性能好;2)在充放电过程中晶格常数几乎不发生变化(即“零应变”特性),具有优异的循环稳定性;3)不易与电解液反应,热稳定性好;4)具有很平的充放电平台,工作电压稳定。上述优点使得钛酸锂可能在大型动力电池和储能电池等领域得到广泛应用。

[0003] 目前制备钛酸锂的方法有很多,如高温固相法、溶胶凝胶法、喷雾干燥法、水热法等。高温固相法虽然流程简单,但反应物需长时间混合且难以混合均匀,由于煅烧温度高,使得产物粒径较大且分布不均,产品性能较差。溶胶凝胶法虽然能制备出性能较好的纳米级钛酸锂,但该方法通常以有机钛源为原料,且流程复杂,生产成本低,难以实现工业生产。喷雾干燥法制备的钛酸锂多为微米级颗粒(几微米-十几微米),性能相对较差,而且设备成本较高,产量小,难以实际应用。水热法可制备出管、线形状的纳米级钛酸锂,但反应需在高温高压下进行,对设备的要求高,且产量小,产物中易引进杂质,导致性能不理想。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的在于提供一种可以显著提高倍率性能和循环性能的绒球状钛酸锂的制备方法,先通过冷冻结晶得到含Li、Ti的绒球状前驱体,再将前驱体煅烧得到绒球状钛酸锂,绒球状钛酸锂由纳米级晶须团聚而成。

[0005] 具体的,本发明提供如下技术方案:

[0006] 本发明的制备绒球状钛酸锂的方法,包括下述步骤:

[0007] (1)将锂源、钛源和含柠檬酸根的化合物溶解到络合剂溶液当中,以摩尔比计,Li:Ti:柠檬酸根:络合剂=(0.75~0.85):1:(2~6):(1~4);

[0008] 优选的,所述的络合剂溶液的浓度为0.4~6mol/L。

[0009] 优选的,所述的锂源为氢氧化锂、碳酸锂、醋酸锂、乳酸锂、硝酸锂、草酸锂、氧化锂中的一种或几种。

[0010] 优选的,所述的钛源为硫酸钛、硫酸氧钛、四氯化钛、氯化氧钛、三氯化钛、硝酸钛、钛酸四丁酯、钛酸四异丙酯中的一种或几种。

[0011] 优选的,所述的含柠檬酸根的化合物为柠檬酸、柠檬酸钠、柠檬酸钾和柠檬酸铵中的一种或几种。

[0012] 优选的,所述的络合剂为过氧化氢、过氧化钠、过氧化钾、氨水、乙二胺四乙酸、二乙烯三胺五乙酸、羟乙二胺四乙酸、酒石酸、葡萄糖酸中的一种或几种。

[0013] (2) 以频率20~128kHz超声振荡步骤(1)所得的混合溶液10分钟~2小时;

[0014] (3) 将步骤(2)所得的混合溶液静置,-10~2℃冷冻结晶0.5~24小时,得到绒球状沉淀;

[0015] (4) 将步骤(3)所得的绒球状沉淀过滤、洗涤、干燥得前驱体后,于空气中500~850℃煅烧1~24小时,冷却即得绒球状钛酸锂。

[0016] 上述技术方案中,步骤(1)中还可以加入金属盐类掺杂源,所述的金属盐为镁盐、铝盐、铁盐、钴盐、镍盐、锰盐、锌盐、稀土盐中的一种或几种。

[0017] 优选的,所述的掺杂源加入量以摩尔比计,掺杂金属与钛的摩尔比为(0.001~0.1):1。

[0018] 本发明的制备方法将钛酸锂制备成由纳米晶须组成的绒球状颗粒,有利于电极材料与电解液的接触,有利于锂离子的脱嵌,材料的离子电导率高,从而可显著提高钛酸锂的倍率性能和循环性能。

[0019] 具体的,与现有技术相比,本发明的制备绒球状钛酸锂的方法具有下述优点:

[0020] (1) 由于Li、Ti在冷冻结晶过程中均匀析出,因此获得的前驱体成分均匀,又因最终产物钛酸锂是由前驱体直接煅烧获得,因此本方法可充分保证钛酸锂成分的均一性。成分的高度均一性有利于提高材料的结构稳定性,从而提高材料的充放电容量、倍率性能和循环性能。

[0021] (2) 通过控制冷冻结晶的条件可控制前驱体的形貌,由于本方法将前驱体直接煅烧得到钛酸锂,无需额外的混料过程,因此产物钛酸锂可很好地继承前驱体的形貌。因此,相对于其它合成钛酸锂的方法(如固相法、溶胶凝胶法等),本方法制备的钛酸锂形貌可控。

[0022] (3) 绒球状钛酸锂由纳米级晶须团聚而成,颗粒细小且具有较大的比表面积,有利于电极材料与电解液的接触,材料的离子电导率高,具有优异的倍率性能和循环性能。

附图说明

[0023] 为了更清楚地说明本发明实施例中的技术方案,下面将对实施例描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的有关本发明的附图仅仅是本发明的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0024] 图1是本发明实施例1制备的钛酸锂的X射线衍射(XRD)图谱;

[0025] 图2是本发明实施例1制备的钛酸锂的扫描电镜(SEM)图;

[0026] 图3是本发明实施例2制备的钛酸锂的扫描电镜图;

[0027] 图4是对比例1制备的钛酸锂的扫描电镜图;

[0028] 图5是对比例2制备的钛酸锂的扫描电镜图;

[0029] 图6是本发明实施例1制备的钛酸锂在不同倍率下的首次充放电曲线图。

具体实施方式

[0030] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行详细的描

述。

[0031] 实施例1

[0032] 首先配制浓度为2mol/L的过氧化氢溶液,然后按摩尔比Li:Ti:柠檬酸根:过氧化氢=0.8:1:3:2向该双氧水溶液中加入氢氧化锂、四氯化钛和柠檬酸,搅拌溶解,再将溶液超声振荡1小时(超声波频率100kHz),然后将溶液静置,在0℃下冷冻结晶5小时,然后将析出的绒球状晶体过滤,将晶体用去离子水洗涤、干燥后得前驱体,将前驱体在650℃下于空气中煅烧12小时,随炉冷却即得绒球状钛酸锂。

[0033] 实施例2

[0034] 首先配制浓度为0.4mol/L的酒石酸溶液,然后按摩尔比Li:Ti:柠檬酸根:酒石酸=0.81:1:2:4向该酒石酸溶液中加入醋酸锂、硫酸氧钛和柠檬酸铵,搅拌溶解,再将溶液超声振荡2小时(超声波频率70kHz),然后将溶液静置,在-10℃下冷冻结晶0.5小时,然后将析出的绒球状晶体过滤,将晶体用去离子水洗涤、干燥后得前驱体,将前驱体在550℃下于空气中煅烧24小时,随炉冷却即得绒球状钛酸锂。

[0035] 实施例3

[0036] 首先配制浓度为6mol/L的过氢化钠溶液,然后按摩尔比Li:Ti:柠檬酸根:过氧化钠=0.85:1:6:3向该过氢化钠溶液中加入硝酸锂、硝酸钛和柠檬酸钠,搅拌溶解,再将溶液超声振荡0.5小时(超声波频率20kHz),然后将溶液静置,在2℃下冷冻结晶24小时,然后将析出的绒球状晶体过滤,将晶体先用0.5wt%的硝酸溶液洗涤,再用去离子水洗涤、烘干后得前驱体,将前驱体在850℃下于空气中煅烧6小时,随炉冷却即得绒球状钛酸锂。

[0037] 实施例4

[0038] 首先配制浓度为3mol/L的乙二胺四乙酸溶液,然后按摩尔比Li:Ti:柠檬酸根:乙二胺四乙酸=0.75:1:4:1向该乙二胺四乙酸溶液中加入硝酸锂、钛酸四丁酯和柠檬酸,再按摩尔比Fe:Ti=0.02:1向上述溶液中加入硝酸铁,搅拌溶解,再将溶液在超声振荡10分钟(超声波频率128kHz),然后将溶液静置,在-1℃下冷冻结晶8h,然后将析出的绒球状晶体过滤,将晶体用去离子水洗涤、烘干后得前驱体,将前驱体在750℃下于空气中煅烧1小时,随炉冷却即得掺杂铁的绒球状钛酸锂。

[0039] 对比例1

[0040] 首先配制浓度为2mol/L的过氧化氢溶液,然后按摩尔比Ti:柠檬酸根:过氧化氢=1:3:2向该双氧水溶液中加入四氯化钛和柠檬酸,搅拌溶解,再将溶液超声振荡1小时(超声波频率100kHz),然后将溶液静置,在0℃下冷冻结晶5小时,然后将析出的晶体过滤,将晶体用去离子水洗涤、干燥得含Ti前驱体。将氢氧化锂与前驱体按摩尔比Li:Ti=0.8混合,球磨2小时,然后将所得混末在650℃下于空气中煅烧12小时,随炉冷却得到普通形貌的钛酸锂。

[0041] 对比例2

[0042] 按摩尔比Li:Ti=0.8称取二氧化钛和碳酸锂,将混合物球磨2小时,然后将所得混末在650℃下于空气中煅烧12小时,随炉冷却得到普通形貌的钛酸锂。

[0043] 表1各实施列中制备样品的电化学性能对比

[0044]

样品	首次放电比容量 ($\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$)					1C 循环 300 次后 的容量保持率
	0.1C	1C	2C	5C	10C	
实施例 1	173.2	170.1	166.4	158.5	146.2	97.3%
实施例 2	172.5	169.2	165.2	158.7	145.4	96.3%
实施例 3	168.5	165.7	161.9	153.7	141.9	95.7%
实施例 4	170.2	169.4	166.1	159.2	147.1	98.1%
对比例 1	167.3	162.1	157.2	146.2	128.4	93.1%
对比例 2	165.4	158.6	150.4	127.5	90.2	87.2%

[0045] 备注:测试时以金属Li为对电极,充放电电压范围1-2.5V,25℃恒温。

[0046] 对于本领域技术人员而言,显然本发明不限于上述示范性实施例的细节,而且在不背离本发明的精神或基本特征的情况下,能够以其他的具体形式实现本发明。因此,无论从哪一点来看,均应将实施例看作是示范性的,而且是非限制性的,本发明的范围由所附权利要求而不是上述说明限定,因此旨在将落在权利要求的等同要件的含义和范围内的所有变化囊括在本发明内。

[0047] 此外,应当理解,虽然本说明书按照实施方式加以描述,但并非每个实施方式仅包含一个独立的技术方案,说明书的这种叙述方式仅仅是为清楚起见,本领域技术人员应当将说明书作为一个整体,各实施例中的技术方案也可以经适当组合,形成本领域技术人员可以理解的其他实施方式。

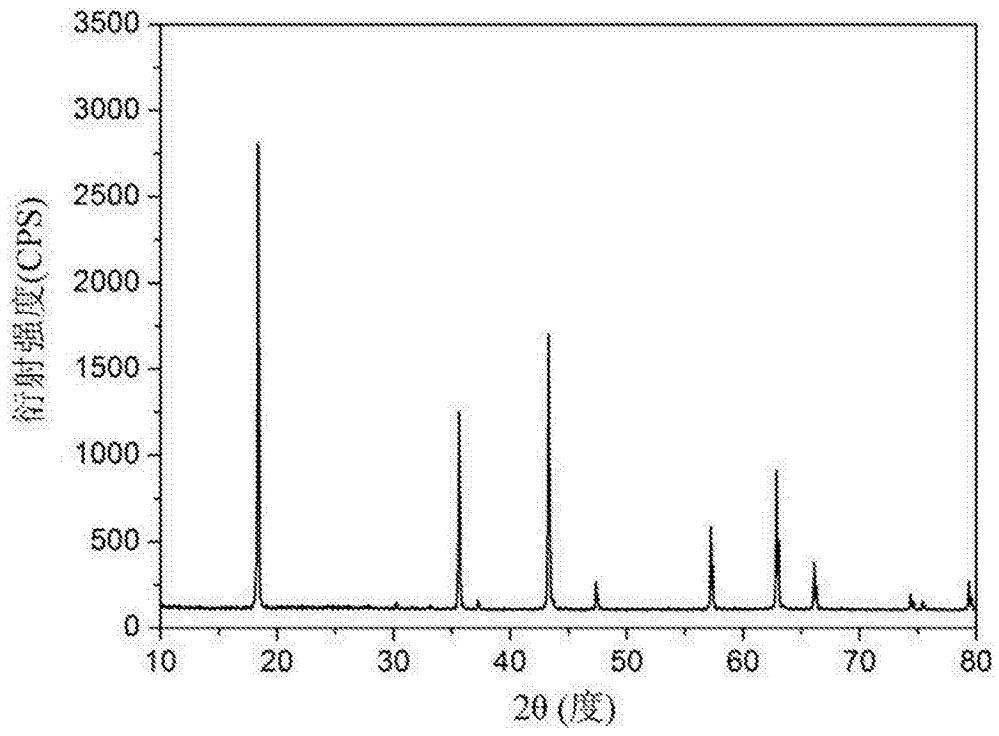


图1

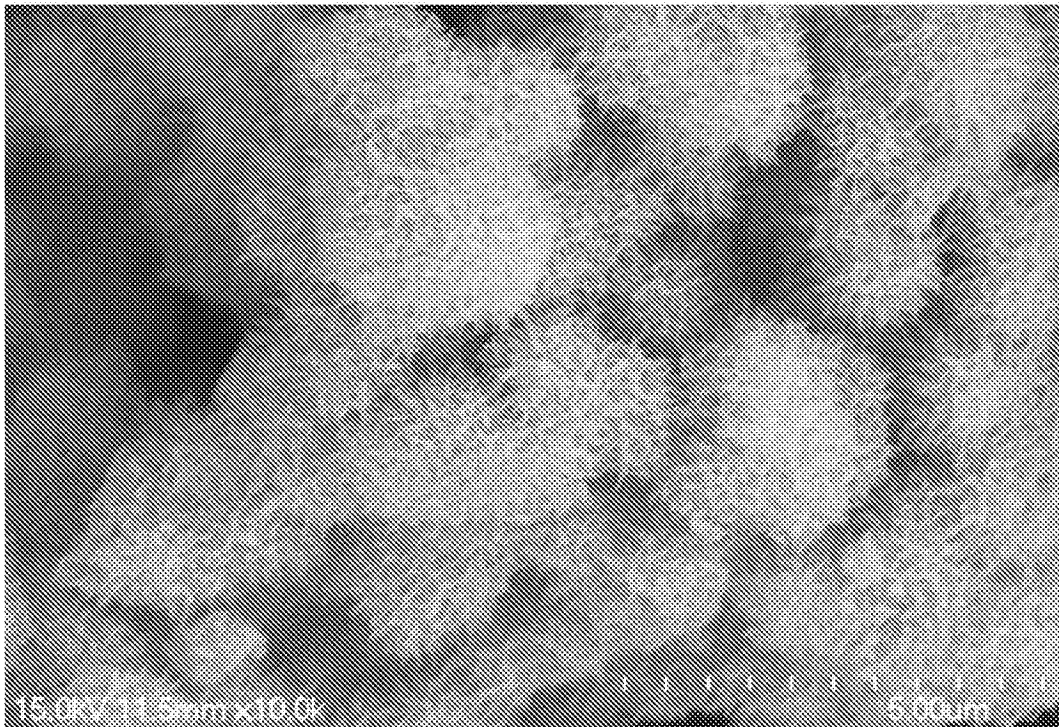


图2

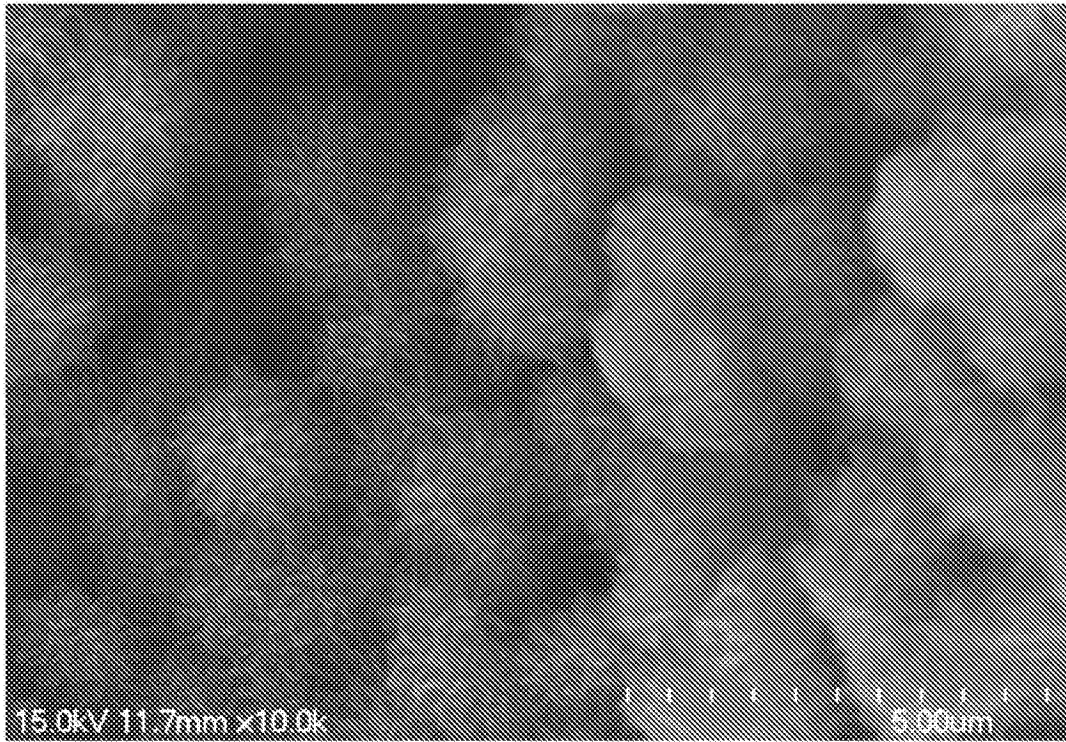


图3

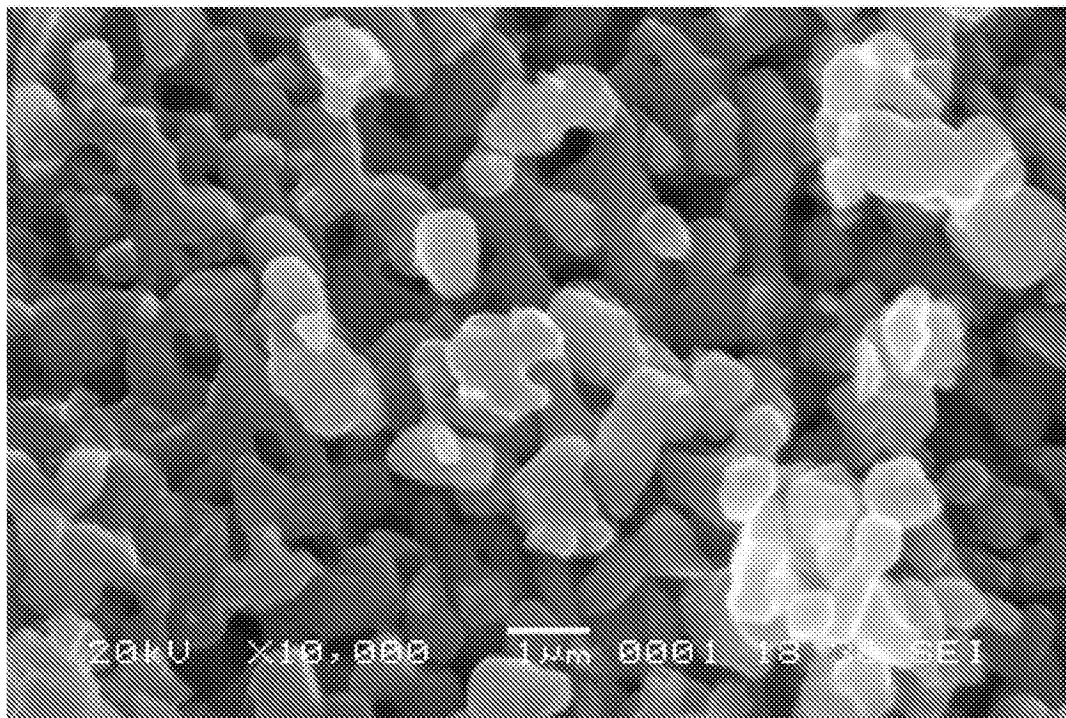


图4

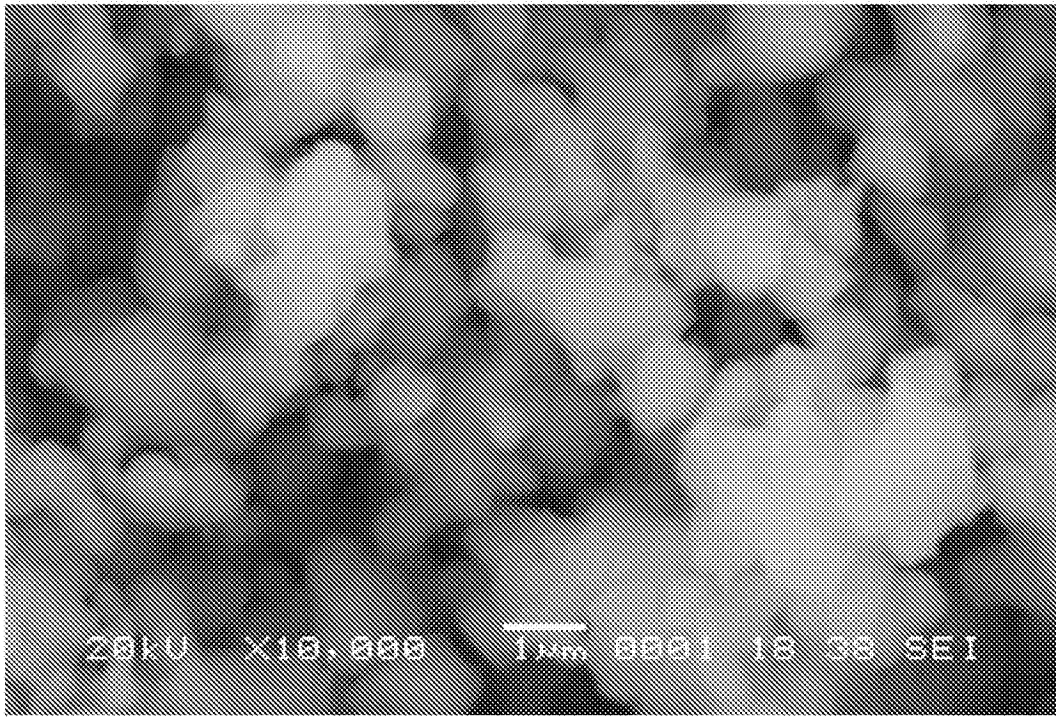


图5

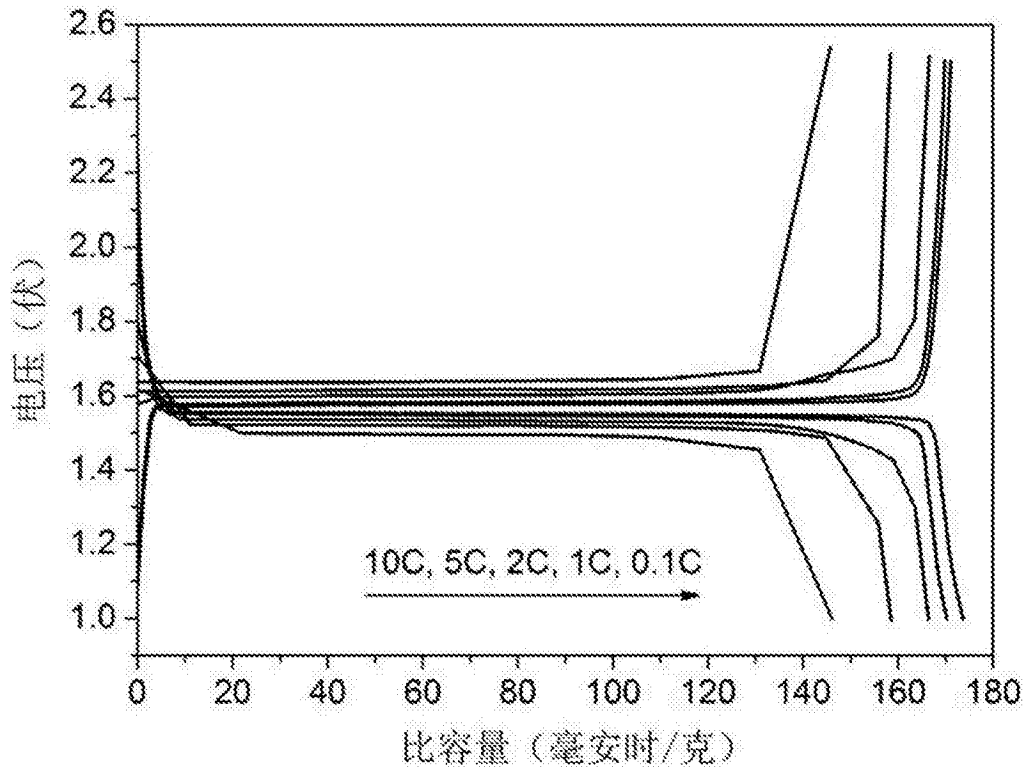


图6