



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109319829 A

(43)申请公布日 2019.02.12

(21)申请号 201811018049.4

(22)申请日 2018.09.03

(71)申请人 中国石油天然气股份有限公司

地址 100007 北京市东城区东直门北大街9号

(72)发明人 李建明 金旭 刘晓丹 王晓琦
焦航 孙亮

(74)专利代理机构 北京三友知识产权代理有限公司 11127

代理人 张德斌 姚亮

(51)Int.Cl.

C01G 23/00(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 10/0525(2010.01)

H01M 10/054(2010.01)

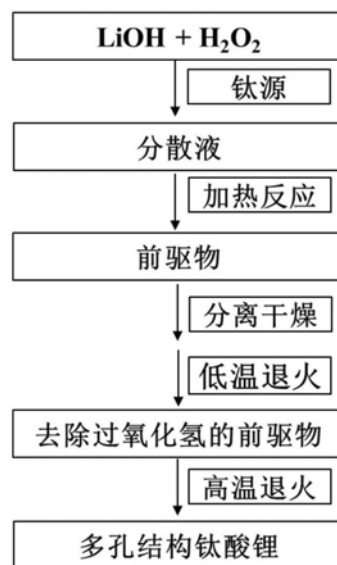
权利要求书2页 说明书8页 附图8页

(54)发明名称

一种多孔结构钛酸锂及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明提供了一种多孔结构钛酸锂及其制备方法和应用。所述的制备方法包括如下步骤：S1、将钛源分散于含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中得到分散液；S2、将步骤S1得到的分散液加热反应得到前驱物；S3、将步骤S2得到的前驱物进行分离并干燥；S4、将干燥后的前驱物进行低温退火处理；S5、将步骤S4经过低温退火处理的前驱物进行高温退火处理得到多孔结构钛酸锂。本发明方法可制备出线状多孔结构、线状和规则状颗粒共存的多孔结构、规则状颗粒多孔结构中的钛酸锂，是其它方法所无法实现的。



1. 一种多孔结构钛酸锂的制备方法,其中,所述方法包括如下步骤:

S1、将钛源分散于含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中得到分散液;

S2、将步骤S1得到的分散液加热反应得到前驱物;

S3、将步骤S2得到的前驱物进行分离并干燥;

S4、将干燥后的前驱物进行低温退火处理;

S5、将步骤S4经过低温退火处理的前驱物进行高温退火处理得到多孔结构钛酸锂。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述多孔结构钛酸锂的多孔结构选自线状多孔结构、规则状颗粒多孔结构、或者线状和规则状颗粒共存的多孔结构;所述线状多孔结构的长径比大于10;所述规则状颗粒多孔结构具有光滑平整的侧面。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其中,当所述多孔结构为线状多孔结构时,步骤S1中所述含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中氢氧化锂的浓度为 0.40mol/L - 0.80mol/L ,所述含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中过氧化氢的体积分数为千分之五至百分之十。

4. 根据权利要求2所述的制备方法,其中,当所述多孔结构为线状和规则状颗粒共存的多孔结构时,步骤S1中所述含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中氢氧化锂的浓度为 0.81mol/L - 1.20mol/L ,所述含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中过氧化氢的体积分数为千分之五至百分之十。

5. 根据权利要求2所述的制备方法,其中,当所述多孔结构为规则状颗粒多孔结构时,步骤S1中所述含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中氢氧化锂的浓度为 1.21mol/L - 3.00mol/L ,所述含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中过氧化氢的体积分数为千分之五至百分之十。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述多孔结构钛酸锂为尖晶石型钛酸锂、单斜晶系钛酸锂或尖晶石型和单斜晶系的复合晶相钛酸锂。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,步骤S2中所述加热反应是将混合溶液加热至 60°C - 100°C 进行反应(优选反应时间为 0.5h - 24h)。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述钛源选自乙醇钛、丙醇钛、钛酸四丁酯、乙二醇钛、丙三醇钛、硫酸钛、硫酸氧钛、四氯化钛、四氟化钛、氟钛酸铵、氮化钛、二氧化钛、偏钛酸、水合钛酸和正钛酸中的一种或者多种的组合。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其中,所述钛源选自水合钛酸(优选所述水合钛酸由含钛化合物(优选所述含钛化合物选自乙醇钛、丙醇钛、钛酸四丁酯、乙二醇钛、丙三醇钛、硫酸钛、硫酸氧钛、四氯化钛、四氟化钛、和氟钛酸铵中的一种或者多种的组合)经过水解反应获得)。

10. 根据权利要求9所述的制备方法,其中,所述水解反应为将所述含钛化合物分散在纯水中直接水解生成水合钛酸;或者,

所述水解反应为将所述含钛化合物分散在含有碱性物质的水溶液中水解生成水合钛酸(优选所述碱性物质选自氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、乙二胺、二乙胺、三乙胺、乙胺、乙醇胺、和二乙醇胺中的一种或多种的组合)。

11. 根据权利要求10所述的制备方法,其中,所述水合钛酸由含钛化合物经过水解反应和提纯处理获得;所述提纯处理包括将含钛化合物经过水解反应后得到的产物进行提纯,得到纯度大于等于97%的水合钛酸。

12. 根据权利要求1所述的制备方法, 其中, 步骤S3中所述分离采用固液分离的方式使分离后的前驱物含水率小于60%; 所述固液分离选自离心分离、过滤分离、抽滤分离、膜分离中的一种或者几种方式的组合。

13. 根据权利要求1所述的制备方法, 其中, 步骤S3中所述干燥选自低温干燥、真空干燥中的一种或者几种方式的组合; 所述干燥的温度为20℃-80℃。

14. 根据权利要求1所述的制备方法, 其中, 步骤S4中所述低温退火处理的温度为150℃-250℃, 时间为1h-24h。

15. 根据权利要求1或9所述的制备方法, 其中, 步骤S4中所述低温退火处理是在空气气氛、惰性气体气氛或还原性气体气氛中进行低温退火处理。

16. 根据权利要求1所述的制备方法, 其中, 步骤S5中所述高温退火处理的温度是350℃-800℃, 时间为1h-24h。

17. 根据权利要求1、15或16所述的制备方法, 其中, 步骤S4在低温退火处理后, 还包括将经过低温退火处理的前驱物洗涤以部分除去氢氧化锂的步骤, 然后再进行高温退火处理。

18. 根据权利要求1~17任意一项所述的制备方法, 所述方法还包括将步骤S5经过高温退火处理得到多孔结构钛酸锂进行表面修饰的步骤(优选所述表面修饰包括负载如下材料中的一种或多种的组合: 碳、碳纳米管、石墨烯、黑磷、和金属)。

19. 权利要求1~18任意一项所述的制备方法制备得到的多孔结构钛酸锂。

20. 一种离子电池电极, 其中, 所述电极由权利要求19所述的多孔结构钛酸锂制备得到(优选所述离子电池为锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、或镁离子电池)。

一种多孔结构钛酸锂及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及能源、环保材料的制备领域,具体的说,本发明涉及一种多孔结构钛酸锂及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 钛酸锂是一种理想的、极具开发前景的锂离子电池负极材料,其充放电循环可达数千次以上。钛酸锂的尺寸和形貌能在很大的程度上影响其在锂离子电池中的应用。例如,多孔结构材料具有大的比表面积、高的孔隙率,使其在应用方面具有许多优异的特性。将钛酸锂制备成多孔结构,具有以下一些优势:(1)多孔结构可增加材料的比表面积,扩大电极与电解液的接触面积,减少电流密度,提高充放电速率;(2)多孔结构有利于电解液的输运,提升导电性能;(3)多孔结构构成的材料在整体上属于大颗粒范畴,有利于增加材料的振实密度,提升电池的体积比容量。

[0003] 因此,为进一步提升钛酸锂材料在锂离子等电池领域的应用性能,急需设计开发具有多孔结构的钛酸锂电极材料。目前,针对多孔结构的钛酸锂材料的合成报道还较少。

发明内容

[0004] 本发明的一个目的在于提供一种多孔结构钛酸锂的制备方法;

[0005] 本发明的另一目的在于提供所述的制备方法制备得到的多孔结构钛酸锂;

[0006] 本发明的再一目的在于提供一种离子电池电极。

[0007] 为达上述目的,一方面,本发明提供了一种多孔结构钛酸锂的制备方法,其中,所述方法包括如下步骤:

[0008] S1、将钛源分散于含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中得到分散液;

[0009] S2、将步骤S1得到的分散液加热反应得到前驱物;

[0010] S3、将步骤S2得到的前驱物进行分离并干燥;

[0011] S4、将干燥后的前驱物进行低温退火处理;

[0012] S5、将步骤S4经过低温退火处理的前驱物进行高温退火处理得到多孔结构钛酸锂。

[0013] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述多孔结构钛酸锂的多孔结构选自线状多孔结构、规则状颗粒多孔结构、或者线状和规则状颗粒共存的多孔结构;所述线状多孔结构的长径比大于10;所述规则状颗粒多孔结构具有光滑平整的侧面。

[0014] 根据本发明一些具体实施方案,其中,当所述多孔结构为线状多孔结构时,步骤S1中所述含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中氢氧化锂的浓度为0.40mol/L-0.80mol/L,所述含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中过氧化氢的体积分数为千分之五至百分之十。

[0015] 根据本发明一些具体实施方案,其中,当所述多孔结构为线状和规则状颗粒共存的多孔结构时,步骤S1中所述含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中氢氧化锂的浓度为0.81mol/L-1.20mol/L,所述含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中过氧化氢的体积分数为千

分之五至百分之十。

[0016] 根据本发明一些具体实施方案,其中,当所述多孔结构为规则状颗粒多孔结构时,步骤S1中所述含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中氢氧化锂的浓度为 1.21mol/L - 3.00mol/L ,所述含有氢氧化锂的过氧化氢水溶液中过氧化氢的体积分数为千分之五至百分之十。

[0017] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述多孔结构钛酸锂为尖晶石型钛酸锂、单斜晶系钛酸锂或尖晶石型和单斜晶系的复合晶相钛酸锂。

[0018] 根据本发明一些具体实施方案,其中,步骤S2中所述加热反应是将混合溶液加热至 60°C - 100°C 进行反应。

[0019] 根据本发明一些具体实施方案,其中,步骤S2中所述加热反应的反应时间为 0.5h - 24h 。

[0020] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述钛源选自乙醇钛、丙醇钛、钛酸四丁酯、乙二醇钛、丙三醇钛、硫酸钛、硫酸氧钛、四氯化钛、四氟化钛、氟钛酸铵、氮化钛、二氧化钛、偏钛酸、水合钛酸和正钛酸中的一种或者多种的组合。

[0021] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述钛源选自水合钛酸。

[0022] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述水合钛酸由含钛化合物经过水解反应获得。

[0023] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述含钛化合物选自乙醇钛、丙醇钛、钛酸四丁酯、乙二醇钛、丙三醇钛、硫酸钛、硫酸氧钛、四氯化钛、四氟化钛、和氟钛酸铵中的一种或者多种的组合。

[0024] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述水解反应为将所述含钛化合物分散在纯水中直接水解生成水合钛酸;或者,

[0025] 所述水解反应为将所述含钛化合物分散在含有碱性物质的水溶液中水解生成水合钛酸。

[0026] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述水解反应是在常温下进行反应。

[0027] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述碱性物质选自氨水、氢氧化钠、氢氧化钾、四甲基氢氧化铵、四乙基氢氧化铵、四丙基氢氧化铵、四丁基氢氧化铵、乙二胺、二乙胺、三乙胺、乙胺、乙醇胺、和二乙醇胺中的一种或多种的组合。

[0028] 根据本发明一些具体实施方案,其中,含有碱性物质的水溶液中碱性物质的浓度为 0.001 - 1M 。

[0029] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述水合钛酸由含钛化合物经过水解反应和提纯处理获得;所述提纯处理包括将含钛化合物经过水解反应后得到的产物进行提纯,得到纯度大于等于 97% 的水合钛酸。

[0030] 根据本发明一些具体实施方案,其中,步骤S3中所述分离采用固液分离的方式使分离后的前驱物含水率小于 60% ;所述固液分离选自离心分离、过滤分离、抽滤分离、膜分离中的一种或者几种方式的组合。

[0031] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述提纯处理的方式选自水洗-离心分离、水洗-膜分离、水洗-过滤以及渗析中的一种或者多方式的组合。

[0032] 根据本发明一些具体实施方案,其中,步骤S2中所述加热反应是将混合溶液加热至 60°C - 100°C 进行反应。

[0033] 根据本发明一些具体实施方案,其中,步骤S2中所述加热反应的反应时间为0.5h-24h。

[0034] 根据本发明一些具体实施方案,其中,步骤S3中所述分离选自离心、抽滤、膜分离中的一种或者几种方式的组合。

[0035] 根据本发明一些具体实施方案,其中,步骤S3中所述干燥选自低温干燥、真空干燥中的一种或者几种方式的组合;所述干燥的温度为20℃-80℃。

[0036] 根据本发明一些具体实施方案,其中,步骤S4中所述低温退火处理的温度为150℃-250℃,时间为1h-24h。

[0037] 根据本发明一些具体实施方案,其中,步骤S4中所述低温退火处理的时间为4h-24h。

[0038] 根据本发明一些具体实施方案,其中,步骤S4中所述低温退火处理是在空气气氛、惰性气体气氛或还原性气体气氛中进行低温退火处理。

[0039] 根据本发明一些具体实施方案,其中,步骤S4中所述低温退火处理的方式选自常压退火、低压退火、高压退火中的一种。

[0040] 根据本发明一些具体实施方案,其中,步骤S5中所述高温退火处理的温度是350℃-800℃,时间为1h-24h。

[0041] 根据本发明一些具体实施方案,其中,步骤S4在低温退火处理后,还包括将经过低温退火处理的前驱物洗涤以部分除去氢氧化锂的步骤,然后再进行高温退火处理。

[0042] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述洗涤的方式选自水洗-离心分离、水洗-膜分离、水洗-过滤和渗析中的一种或多种的组合。

[0043] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述方法还包括将步骤S5经过高温退火处理得到多孔结构钛酸锂进行表面修饰的步骤。

[0044] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述表面修饰包括负载如下材料中的一种或多种的组合:碳、碳纳米管、石墨烯、黑磷、和金属。

[0045] 另一方面,本发明还提供了所述的制备方法制备得到的多孔结构钛酸锂。

[0046] 再一方面,本发明还提供了一种离子电池电极,其中,所述电极由本发明所述的多孔结构钛酸锂制备得到。

[0047] 根据本发明一些具体实施方案,其中,所述离子电池为锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、或镁离子电池。

[0048] 综上所述,本发明提供了一种多孔结构钛酸锂及其制备方法和应用。本发明的多孔结构钛酸锂具有如下优点:

[0049] (1) 该方法提供一种多孔结构钛酸锂的制备方法,可制备出线状多孔结构、线状和规则状颗粒共存的多孔结构、规则状颗粒多孔结构中的钛酸锂,是其它方法所无法实现的。

[0050] (2) 该方法提供的多孔结构钛酸锂的晶相可调,可获得尖晶石型钛酸锂、复合晶相钛酸锂、单斜晶系钛酸锂;其中,复合晶相钛酸锂中的尖晶石相和单斜晶相的百分含量可调。

[0051] (3) 该方法提供的多孔结构可增加材料的比表面积,宏观线状或者规则状的颗粒结构可增加材料的振实密度,是一种有序的结构组装,可减小多孔结构中颗粒间的晶界,利于电子等载流子在颗粒间的有效迁移,有利于材料在电极领域的应用。

[0052] (4) 该多孔结构有利于锂离子、钠离子或钾离子的快速嵌入与嵌出过程,大的比表面积有利于电解液与电极的接触面积,减少电流密度,具有较好的电池快速充放电性能;同时,整体的结构有力提升材料的振实密度,有力制备大体积比容量的快速充放电电池。

[0053] (5) 制备工艺简单,工艺参数易控制,易于大规模工业化生产。

[0054] (6) 原料易得,生产成本较低。

附图说明

[0055] 图1为本发明方法流程图;

[0056] 图2为本发明实施例1获得的具有多孔结构的线状钛酸锂的SEM图;

[0057] 图3为本发明实施例1获得的具有多孔结构的线状钛酸锂的XRD图;

[0058] 图4为本发明实施例2获得的具有多孔结构的线状钛酸锂的XRD图;

[0059] 图5为本发明实施例3获得的具有多孔结构的线状钛酸锂的SEM图;

[0060] 图6为本发明实施例3获得的具有多孔结构的线状钛酸锂的XRD图;

[0061] 图7为本发明实施例3获得的具有多孔结构的线状钛酸锂的BET吸脱附曲线及孔径分布(插图)图;

[0062] 图8为本发明实施例3获得的具有多孔结构的线状钛酸锂作为锂离子电池电极材料在不同充放电速率下的放电容量图;

[0063] 图9为本发明实施例9获得的具有多孔结构的规则状钛酸锂颗粒的SEM图;

[0064] 图10为本发明实施例9获得的具有多孔结构的规则状钛酸锂颗粒的XRD图;

[0065] 图11为本发明实施例10获得的具有多孔结构的规则状钛酸锂颗粒的XRD图;

[0066] 图12为本发明实施例11获得的具有多孔结构的规则状钛酸锂颗粒的SEM图;

[0067] 图13为本发明实施例11获得的具有多孔结构的规则状钛酸锂颗粒的XRD图;

[0068] 图14为本发明实施例11获得的具有多孔结构的规则状钛酸锂颗粒的BET吸脱附曲线及孔径分布(插图)图;

[0069] 图15为本发明实施例11获得的具有多孔结构的规则状钛酸锂颗粒作为锂离子电池电极材料在不同充放电速率下的放电容量图。

具体实施方式

[0070] 以下通过具体实施例详细说明本发明的实施过程和产生的有益效果,旨在帮助读者更好地理解本发明的实质和特点,不作为对本案可实施范围的限定。

[0071] 实施例1

[0072] 按照图1流程,首先,将过氧化氢和氢氧化锂溶解于水形成氢氧化锂浓度为0.6摩尔每升,过氧化氢体积分数为2%的水溶液。在搅拌条件下,往上述100毫升的水溶液中缓慢加入2克钛酸四丁脂,搅拌形成黄色透明溶液。随后,将上述黄色透明溶液加热至70摄氏度后恒温搅拌6小时,停止反应获得白色固体。随后,采用离心的方式将上述白色固体分离,分离后的固体含水率约为58%,后放入烘箱中,于60摄氏度下抽真空进行干燥。随后,将上述干燥样放入200摄氏度的烘箱中恒温处理20小时,完全去除白色固体中吸附及含有的过氧化氢。随后,将去除过氧化氢的白色固体放入马弗炉中,于650摄氏度下退火4小时,得到具有多孔结构的线状钛酸锂,其SEM图如图2所示;XRD图如图3所示,证实钛酸锂为单斜晶系。

以本实施例的线状钛酸锂为电极制备的电池,经测试其电容量性能与实施例3测试结果接近。

[0073] 实施例2

[0074] 首先,将过氧化氢和氢氧化锂溶解于水形成氢氧化锂浓度为0.45摩尔每升,过氧化氢体积分数为1%的水溶液。在搅拌条件下,往上述100毫升的水溶液中缓慢加入0.2克硫酸钛,搅拌形成黄色透明溶液。随后,将上述黄色透明溶液加热至60摄氏度后恒温搅拌24小时,停止反应获得白色固体。随后,采用过滤的方式将上述白色固体分离,分离后的固体含水率约为55%,后放入烘箱中,于50摄氏度下抽真空进行干燥。随后,将上述干燥后的白色固体放入150摄氏度的烘箱中恒温退火处理24小时,完全去除白色固体中吸附及含有的过氧化氢。随后,将去除过氧化氢的白色固体用50毫升的水洗涤1次,干燥后放入马弗炉中,于800摄氏度下退火1小时,得到具有多孔结构的线状钛酸锂,其XRD图如图4所示,证实为单斜晶系与尖晶石晶相复合的钛酸锂晶相。以本实施例的线状钛酸锂为电极制备的电池,经测试其电容量性能与实施例3测试结果接近。

[0075] 实施例3

[0076] 首先,将过氧化氢和氢氧化锂溶解于水形成氢氧化锂浓度为0.8摩尔每升,过氧化氢体积分数为5%的水溶液。在搅拌条件下,往上述100毫升的水溶液中缓慢加入5克异丙醇钛,搅拌形成黄色透明溶液。随后,将上述黄色透明溶液加热至98摄氏度后恒温搅拌2小时,停止反应获得白色固体。随后,采用抽滤的方式将上述白色固体分离,分离后的固体含水率约为50%,后放入烘箱中,于70摄氏度下抽真空进行干燥。随后,将上述干燥后的白色固体放入250摄氏度的烘箱中恒温退火处理2小时,完全去除白色固体中吸附及含有的过氧化氢。随后,将去除过氧化氢的白色固体用50毫升的水洗涤3次,干燥后放入马弗炉中,于450摄氏度下退火6小时,得到具有多孔结构的线状钛酸锂,其SEM图如图5所示,可以看出,线状结构的长径比大于10;XRD图如图6所示,可以看出,与标准的尖晶石型钛酸锂(PDF卡片编号为49-0207)的标准峰完全重合,证实为尖晶石型钛酸锂;BET吸脱附曲线及孔径分布(插图)如图7所示,可以看出,该结构为多孔结构,具有较大的比表面积,为 $88.5\text{m}^2/\text{g}$;主要孔径分布为2纳米至20纳米。

[0077] 本实施例获得的多孔结构线状钛酸锂作为锂离子电池电极材料,在不同充放电速率下的放电容量测试结果如图8所示。锂离子电池电极的制备采用刮涂方法,首先按照钛酸锂产物:super P:聚偏氟乙烯(PVDF)=7:2:1的质量比,以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂混成浆料,再用刮涂机把浆料均匀的涂覆在铜箔上,后在手套箱中以金属锂做对电极,1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}-\text{EMC}$ (1:1:1)作为电解液,Glass Fiber作为隔膜,组装成型号为CR2032的纽扣电池进行电化学测试。图8可以看出,由于材料为线状、多孔结构,其中,线状长轴特性有利于电子的长轴有效迁移,多孔结构有利于锂离子的快速嵌入与嵌出,多孔结构还可增加钛酸锂的比表面积,有利于电解液与电极的接触面积,减少电流密度,因此,该结构材料具有优异锂离子电池快速充放电性能,在1C、2C、5C、10C、15C、20C、50C的不同充放电速率下,电池容量分别保持在178、173、170、168、167、168、160mAhg⁻¹,远高于目前所有报道的线状结构钛酸锂电极材料。

[0078] 实施例4

[0079] 首先,将过氧化氢和氢氧化锂溶解于水形成氢氧化锂浓度为0.65摩尔每升,过氧

化氢体积分数为3%的水溶液。其次,在100毫升的水溶液中,添加2克四氯化钛,搅拌形成透明溶液,后加入氨水使四氯化钛溶液水解至中性,获得水合钛酸沉淀,并将水合钛酸沉淀用水洗涤多次,得到去除离子的水合钛酸沉淀。随后,将上述去除离子的水合钛酸沉淀加入到上述100毫升含有氢氧化锂浓度为0.65摩尔每升,过氧化氢体积分数为3%的水溶液中,搅拌形成黄色透明溶液。随后,将上述黄色透明溶液加热至95摄氏度后恒温搅拌3小时,停止反应获得白色固体。随后,采用抽滤的方式将上述白色固体分离,分离后的固体含水率约为45%,后放入烘箱中,于80摄氏度下干燥。随后,将上述干燥后的白色固体放入220摄氏度的烘箱中恒温退火处理10小时,完全去除白色固体中吸附及含有的过氧化氢。随后,将去除过氧化氢的白色固体用50毫升的水洗涤3次,干燥后放入马弗炉中,于550摄氏度下退火4小时,得到具有多孔结构的线状钛酸锂。以本实施例的线状钛酸锂为电极制备的电池,经测试其电容量性能与实施例3测试结果接近。

[0080] 实施例5

[0081] 首先,将过氧化氢和氢氧化锂溶解于水形成氢氧化锂浓度为0.7摩尔每升,过氧化氢体积分数为2%的水溶液。其次,在100毫升的水溶液中,缓慢添加2克钛酸四丁脂后直接水解获得水合钛酸沉淀,并将水合钛酸沉淀用水洗涤多次。随后,将上述去除离子的水合钛酸沉淀加入到上述100毫升含有氢氧化锂浓度为0.7摩尔每升,过氧化氢体积分数为2%的水溶液中,搅拌形成黄色透明溶液。随后,将上述黄色透明溶液加热至80摄氏度后恒温搅拌4小时,停止反应获得白色固体。随后,采用抽滤的方式将上述白色固体分离,分离后的固体含水率约为48%,后放入烘箱中,于30摄氏度下抽真空干燥。随后,将上述干燥后的白色固体放入180摄氏度的烘箱中恒温退火处理20小时,完全去除白色固体中吸附及含有的过氧化氢。随后,将去除过氧化氢的白色固体放入马弗炉中,于550摄氏度下退火6小时,得到具有多孔结构的线状钛酸锂。以本实施例的线状钛酸锂为电极制备的电池,经测试其电容量性能与实施例3测试结果接近。

[0082] 实施例6

[0083] 首先,将过氧化氢和氢氧化锂溶解于水形成氢氧化锂浓度为1.0摩尔每升,过氧化氢体积分数为2%的水溶液。在搅拌条件下,往上述100毫升的水溶液中缓慢加入1.0克异丙醇钛,搅拌形成透明溶液。随后,将上述透明溶液加热至65摄氏度后恒温搅拌10小时,停止反应获得白色固体。随后,采用过滤的方式将上述白色固体分离,分离后的固体含水率约为58%,后放入烘箱中,于50摄氏度下抽真空干燥。随后,将上述白色固体干燥后放入160摄氏度的烘箱中恒温退火处理24小时,完全去除白色固体中吸附及含有的过氧化氢。随后,将去除过氧化氢的白色固体放入马弗炉中,于350摄氏度下退火20小时,得到具有线状和规则状颗粒共存的多孔结构钛酸锂材料。以本实施例的线状钛酸锂为电极制备的电池,经测试其电容量性能与实施例3测试结果接近。

[0084] 实施例7

[0085] 首先,将过氧化氢和氢氧化锂溶解于水形成氢氧化锂浓度为0.85摩尔每升,过氧化氢体积分数为3%的水溶液。在搅拌条件下,往上述100毫升的水溶液中缓慢加入1.0克钛酸四丁脂,搅拌形成透明溶液。随后,将上述透明溶液加热至85摄氏度后恒温搅拌6小时,停止反应获得白色固体。随后,采用离心的方式将上述白色固体分离,分离后的固体含水率约为60%,后放入烘箱中,于60摄氏度下干燥。随后,将上述白色固体干燥后放入220摄氏度的

烘箱中恒温退火处理12小时,完全去除白色固体中吸附及含有的过氧化氢。随后,将去除过氧化氢的白色固体放入马弗炉中,于550摄氏度下退火4小时,得到具有线状和规则状颗粒共存的多孔结构钛酸锂材料。以本实施例的线状钛酸锂为电极制备的电池,经测试其电容量性能与实施例3测试结果接近。

[0086] 实施例8

[0087] 首先,将过氧化氢和氢氧化锂溶解于水形成氢氧化锂浓度为1.2摩尔每升,过氧化氢体积分数为5%的水溶液。其次,在100毫升的水溶液中,添加5克硫酸钛,搅拌形成透明溶液,后加入氢氧化钠使硫酸钛溶液水解至中性,获得水合钛酸沉淀,并将水合钛酸沉淀用水洗涤多次,得到去除离子的水合钛酸沉淀。随后,将上述去除离子的水合钛酸沉淀加入到上述100毫升含有氢氧化锂浓度为1.2摩尔每升,过氧化氢体积分数为5%的水溶液中,搅拌形成透明溶液。随后,将上述透明溶液加热至98摄氏度后恒温搅拌3小时,停止反应获得白色固体。随后,采用抽滤的方式将上述白色固体分离,分离后的固体含水率约为50%,后放入烘箱中,于80摄氏度下干燥。随后,将上述白色固体干燥后放入240摄氏度的烘箱中恒温退火处理8小时,完全去除白色固体中吸附及含有的过氧化氢。随后,将去除过氧化氢的白色固体用50毫升的水洗涤2次,干燥后放入马弗炉中,于750摄氏度下退火2小时,得到具有线状和规则状颗粒共存的多孔结构钛酸锂材料。以本实施例的线状钛酸锂为电极制备的电池,经测试其电容量性能与实施例3测试结果接近。

[0088] 实施例9

[0089] 首先,将过氧化氢和氢氧化锂溶解于水形成氢氧化锂浓度为1.5摩尔每升,过氧化氢体积分数为4%的水溶液。在搅拌条件下,往上述100毫升的水溶液中缓慢加入1克硫酸氧钛,搅拌形成悬浊液。随后,将上述悬浊液加热至80摄氏度后恒温搅拌9小时,停止反应获得白色固体。随后,采用抽滤的方式将上述白色固体分离,分离后的固体含水率约为40%,后放入烘箱中,于60摄氏度下抽真空干燥。随后,将上述白色固体干燥后放入200摄氏度的烘箱中恒温退火处理18小时,完全去除白色固体中吸附及含有的过氧化氢。随后,将去除过氧化氢的白色固体放入马弗炉中,于650摄氏度下退火4小时,得到具有多孔结构的规则状钛酸锂颗粒,其SEM图如图9所示;XRD图如图10所示,证实钛酸锂为单斜晶系。以本实施例的线状钛酸锂为电极制备的电池,经测试其电容量性能与实施例3测试结果接近。

[0090] 实施例10

[0091] 首先,将过氧化氢和氢氧化锂溶解于水形成氢氧化锂浓度为1.25摩尔每升,过氧化氢体积分数为3%的水溶液。在搅拌条件下,往上述100毫升的水溶液中缓慢加入2克钛酸四丁脂,搅拌形成悬浊液。随后,将上述悬浊液加热至65摄氏度后恒温搅拌10小时,停止反应获得白色固体。随后,采用过滤的方式将上述白色固体分离,分离后的固体含水率约为45%,后放入烘箱中,于50摄氏度下干燥。随后,将上述白色固体干燥后放入170摄氏度的烘箱中恒温退火处理22小时,完全去除白色固体中吸附及含有的过氧化氢。随后,将去除过氧化氢的白色固体用50毫升的水洗涤1次,干燥后放入马弗炉中,于750摄氏度下退火3小时,得到具有多孔结构的规则状钛酸锂颗粒,其XRD图如图11所示,证实钛酸锂颗粒为单斜晶系与尖晶石晶相复合的钛酸锂晶相。以本实施例的线状钛酸锂为电极制备的电池,经测试其电容量性能与实施例3测试结果接近。

[0092] 实施例11

[0093] 首先,将过氧化氢和氢氧化锂溶解于水形成氢氧化锂浓度为1.7摩尔每升,过氧化氢体积分数为2%的水溶液。其次,在100毫升的水溶液中,添加2克硫酸氧钛,搅拌形成透明溶液,后加入氢氧化钾使硫酸氧钛溶液水解至中性,获得水合钛酸沉淀,并将水合钛酸沉淀用水洗涤多次,得到去除离子的水合钛酸沉淀。随后,将上述去除离子的水合钛酸沉淀加入到上述100毫升含有氢氧化锂浓度为1.7摩尔每升,过氧化氢体积分数为2%的水溶液中,搅拌形成悬浊液。随后,将上述悬浊液加热至90摄氏度后恒温搅拌4小时,停止反应获得白色固体。随后,采用抽滤的方式将上述白色固体分离,分离后的固体含水率约为40%,后放入烘箱中,于80摄氏度下抽真空干燥。随后,将上述白色固体干燥后放入220摄氏度的烘箱中恒温退火处理12小时,完全去除白色固体中吸附及含有的过氧化氢。随后,将去除过氧化氢的白色固体用50毫升的水洗涤4次,干燥后放入马弗炉中,于450摄氏度下退火6小时,得到具有多孔结构的规则状钛酸锂颗粒,其SEM图如图12所示,可以看出,规则状钛酸锂颗粒具有光滑平整的侧面;XRD图如图13所示,可以看出,与标准的尖晶石型钛酸锂(PDF卡片编号为49-0207)的标准峰完全重合,证实规则状钛酸锂颗粒为尖晶石型钛酸锂;BET吸脱附曲线及孔径分布(插图)如图14所示,可以看出,该结构为多孔结构,具有较大的比表面积,为 $73.3\text{m}^2/\text{g}$;主要孔径分布为2纳米至30纳米。

[0094] 本实施例获得的规则状钛酸锂颗粒作为锂离子电池电极材料,在不同充放电速率下的放电容量测试结果如图15所示。锂离子电池电极的制备采用刮涂方法,首先按照钛酸锂产物:super P:聚偏氟乙烯(PVDF)=7:2:1的质量比,以N-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂混成浆料,再用刮涂机把浆料均匀的涂覆在铜箔上,后在手套箱中以金属锂做对电极,1mol/L $\text{LiPF}_6/\text{EC}-\text{DMC}-\text{EMC}$ (1:1:1)作为电解液,Glass Fiber作为隔膜,组装成型号为CR2032的纽扣电池进行电化学测试。图15可以看出,由于材料为多孔结构,有利于锂离子的快速嵌入与嵌出,多孔结构还可增加钛酸锂的比表面积,有利于电解液与电极的接触面积,减少电流密度,因此,该结构材料具有优异锂离子电池快速充放电性能,在1C、2C、5C、10C、15C、20C、50C的不同充放电速率下,电池容量分别保持在210、198、194、188、183、180、172mAhg⁻¹,远高于目前所有报道的颗粒状钛酸锂电极材料。

[0095] 实施例12

[0096] 首先,将过氧化氢和氢氧化锂溶解于水形成氢氧化锂浓度为2.0摩尔每升,过氧化氢体积分数为3%的水溶液。其次,在100毫升的水溶液中,添加2克异丙醇钛直接水解获得水合钛酸沉淀,并将水合钛酸沉淀用水洗涤多次。随后,将上述水合钛酸沉淀加入到上述100毫升含有氢氧化锂浓度为2.0摩尔每升,过氧化氢体积分数为3%的水溶液中,搅拌形成悬浊液。随后,将上述悬浊液加热至100摄氏度后恒温搅拌2小时,停止反应获得白色固体。随后,采用离心的方式将上述白色固体分离,分离后的固体含水率约为45%,后放入烘箱中,于60摄氏度下干燥。随后,将上述白色固体干燥后放入250摄氏度的烘箱中恒温退火处理2小时,完全去除白色固体中吸附及含有的过氧化氢。随后,将去除过氧化氢的白色固体放入马弗炉中,于350摄氏度下退火20小时,得到具有多孔结构的规则状尖晶石钛酸锂颗粒。以本实施例的线状钛酸锂为电极制备的电池,经测试其电容量性能与实施例11测试结果接近。

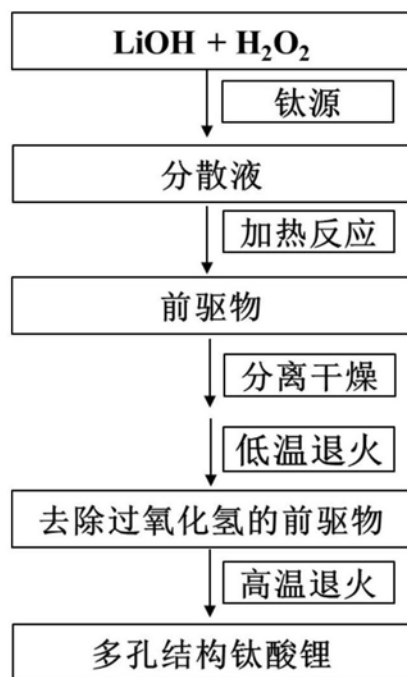


图1

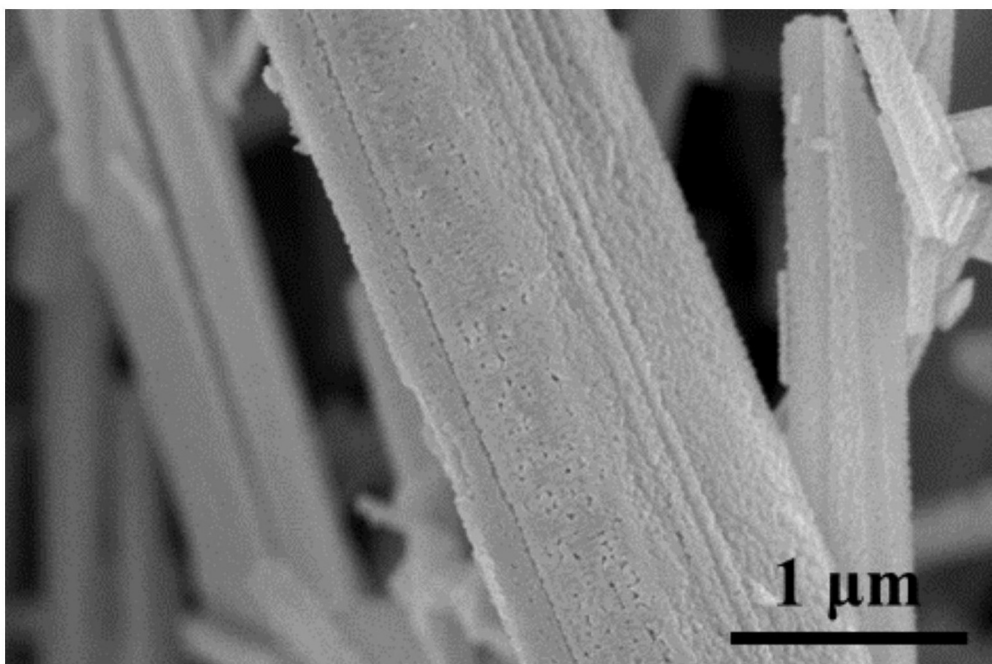


图2

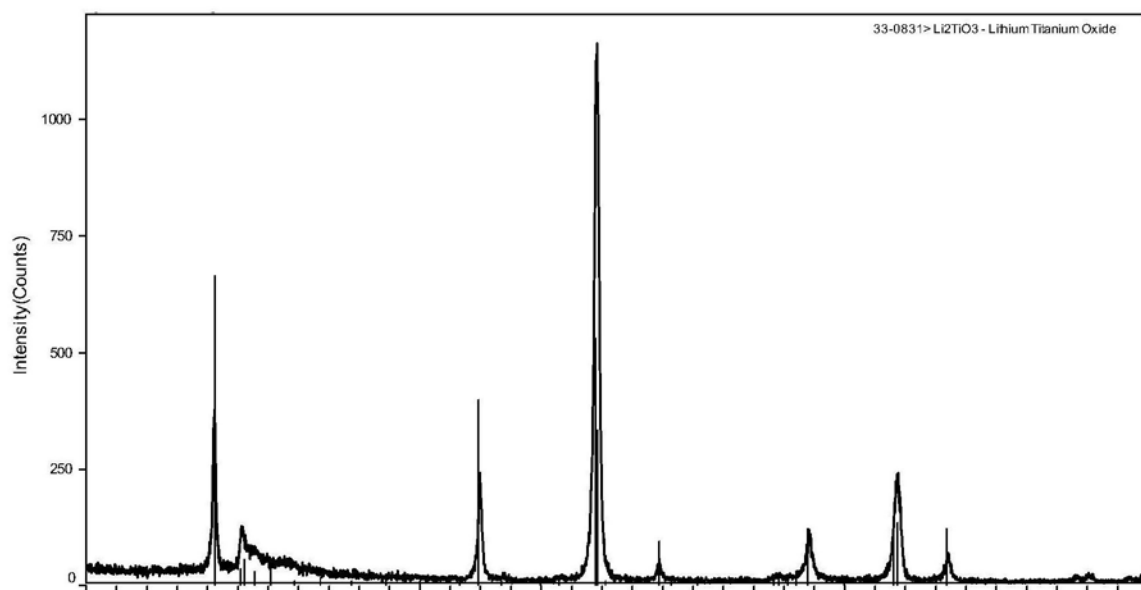


图3

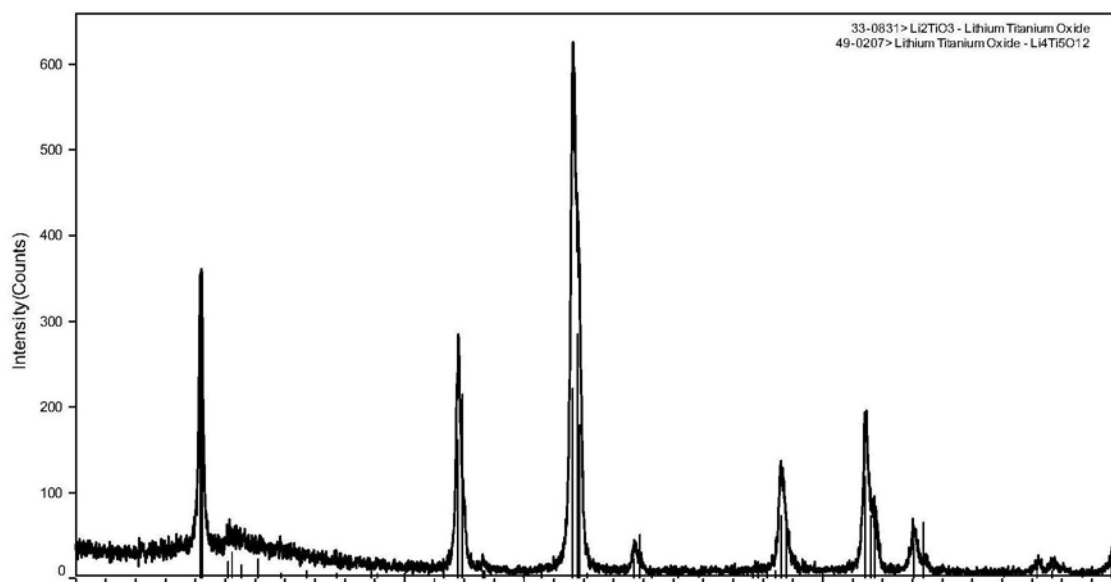


图4

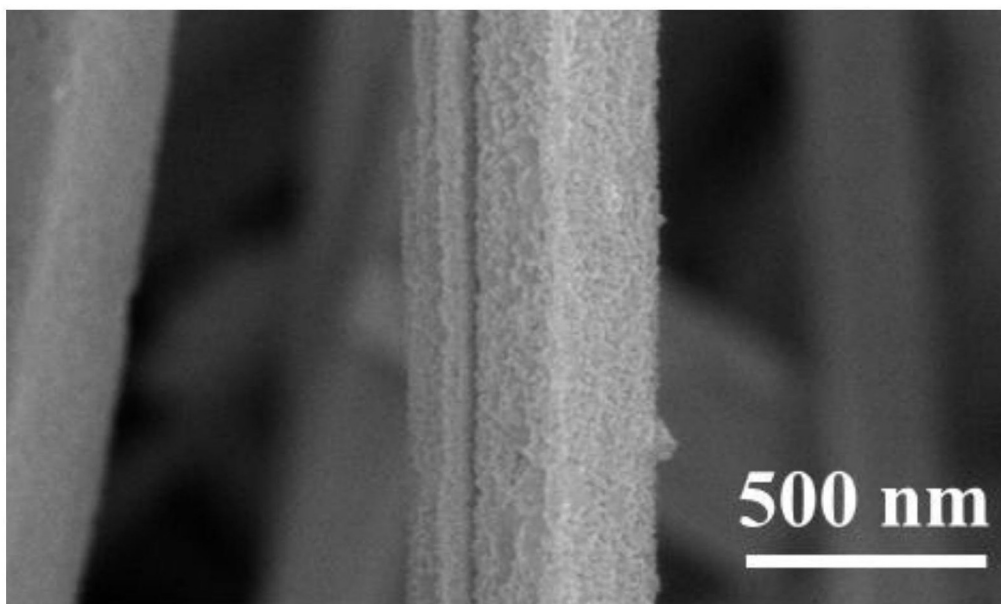


图5

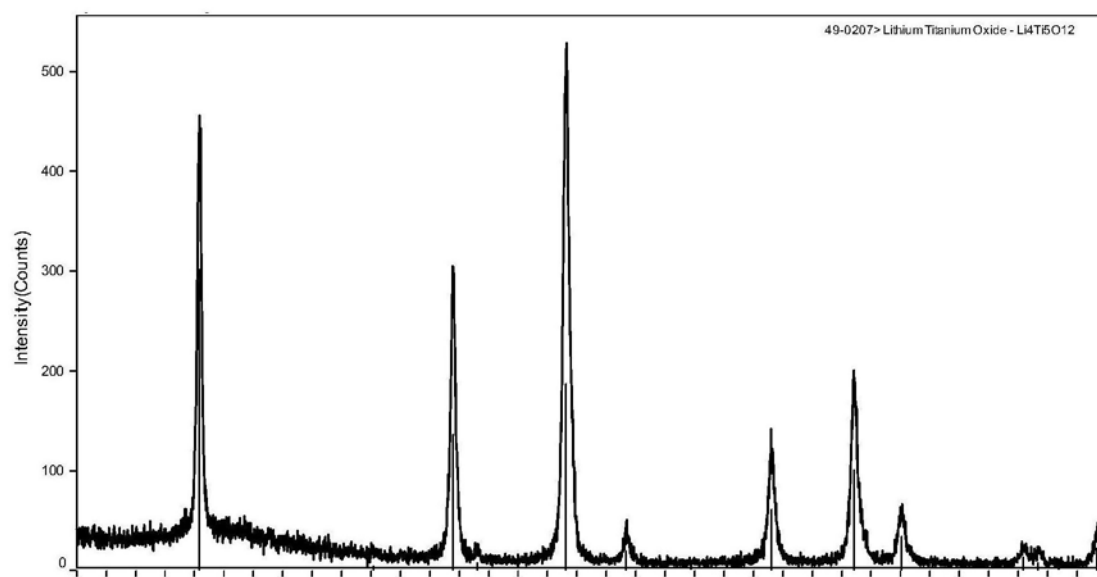


图6

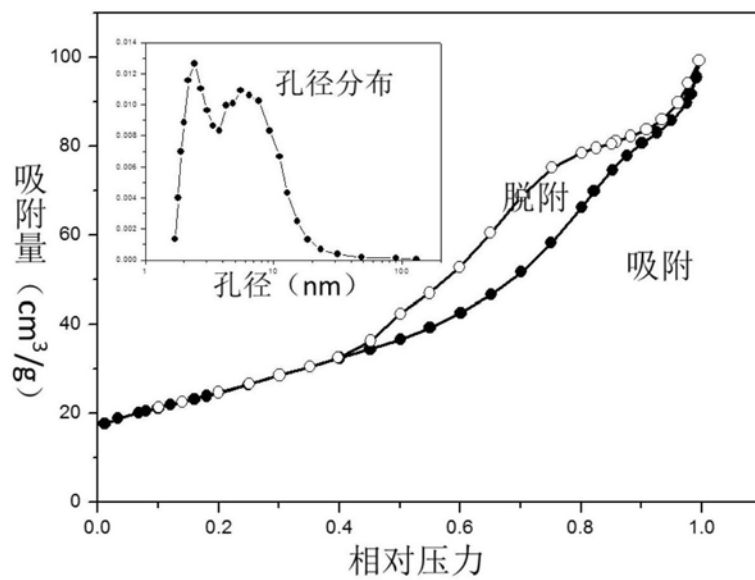


图7

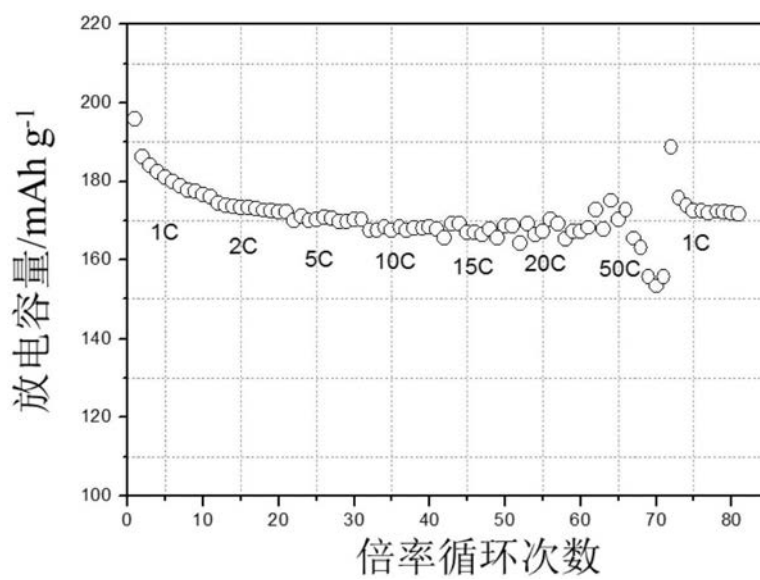


图8

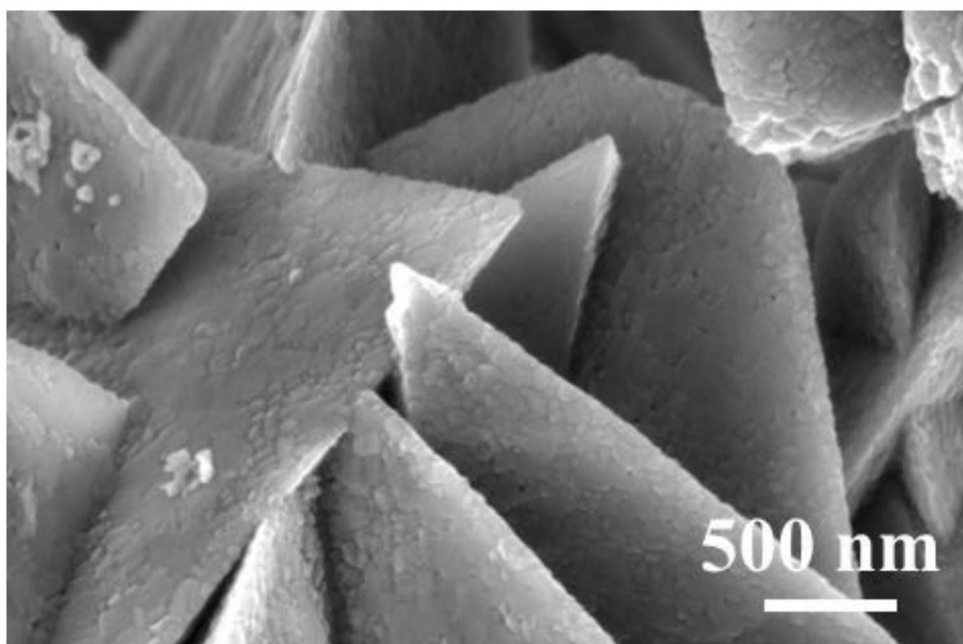


图9

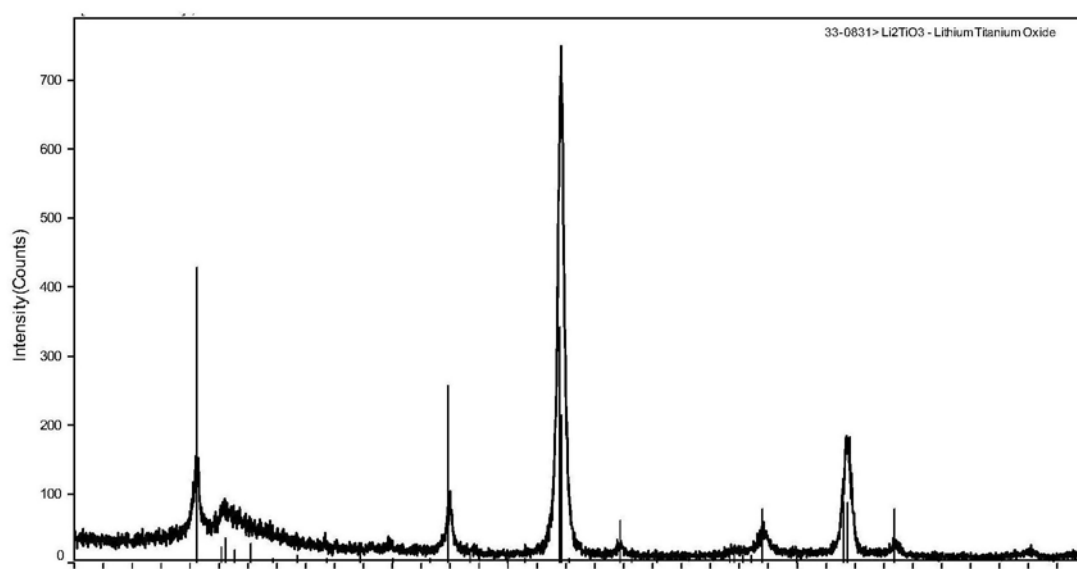


图10

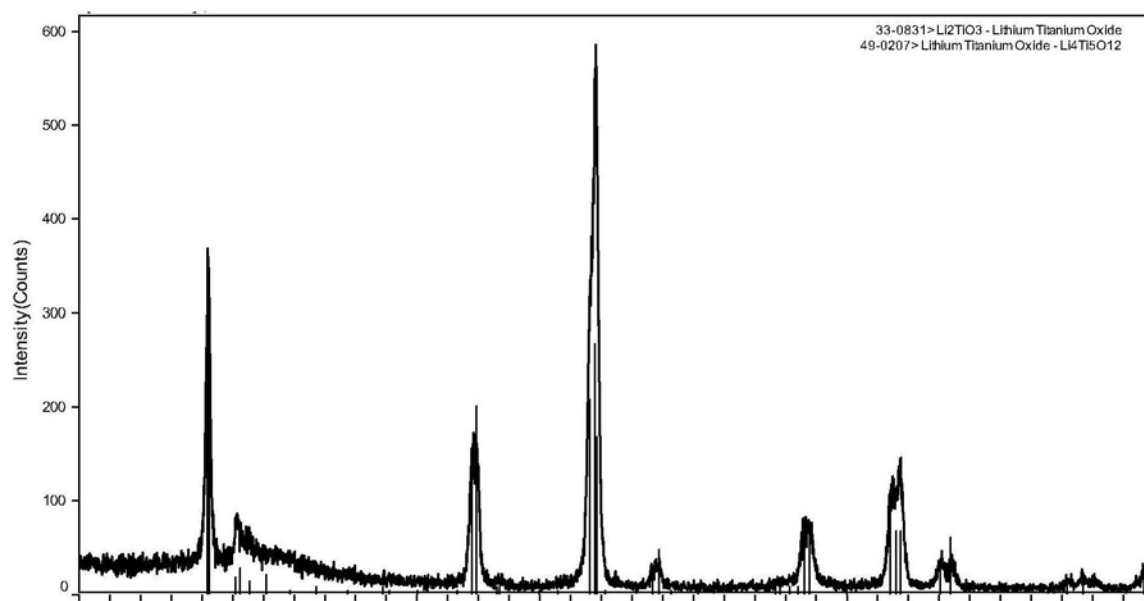


图11

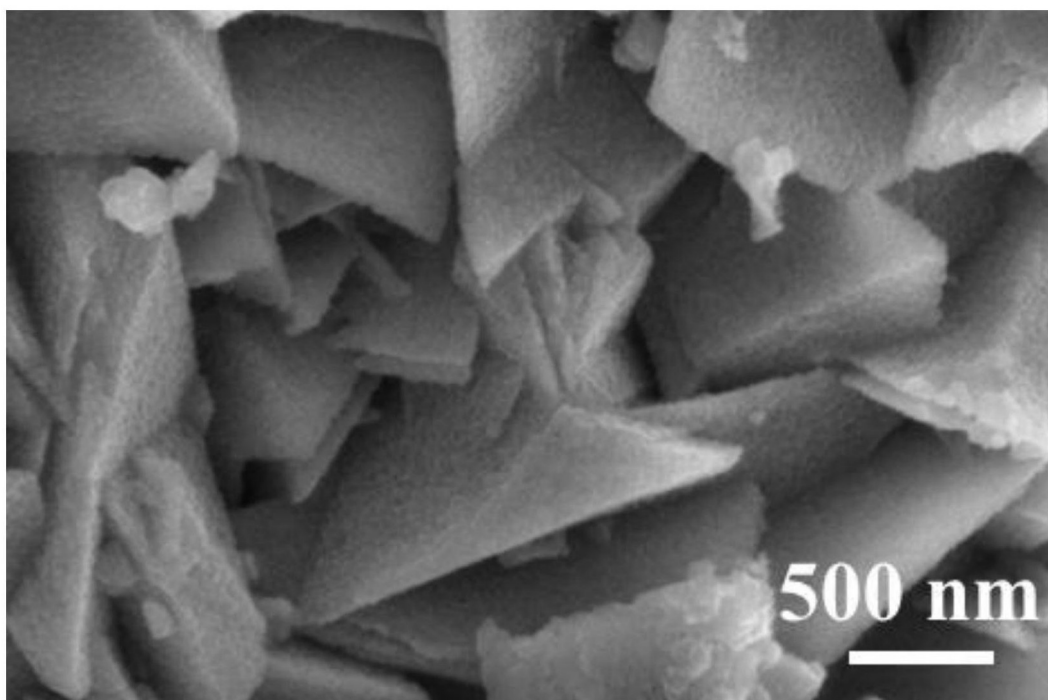


图12

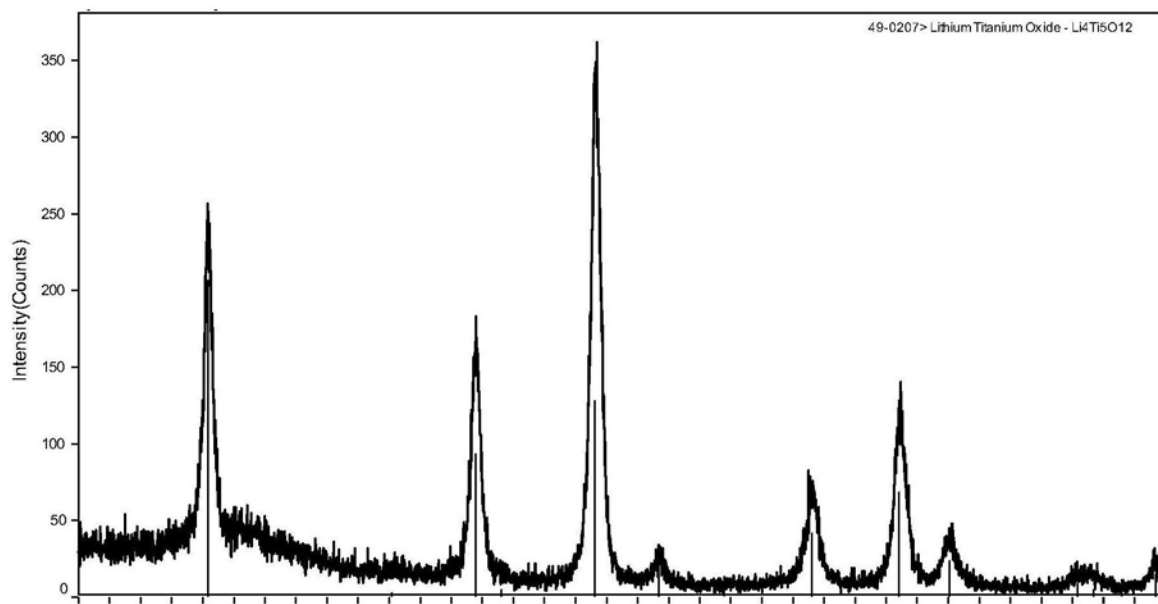


图13

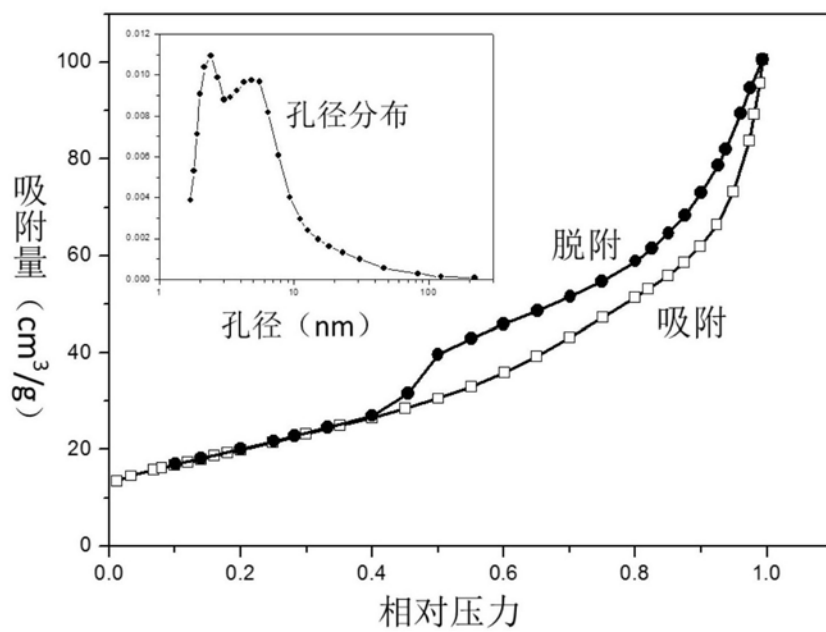


图14

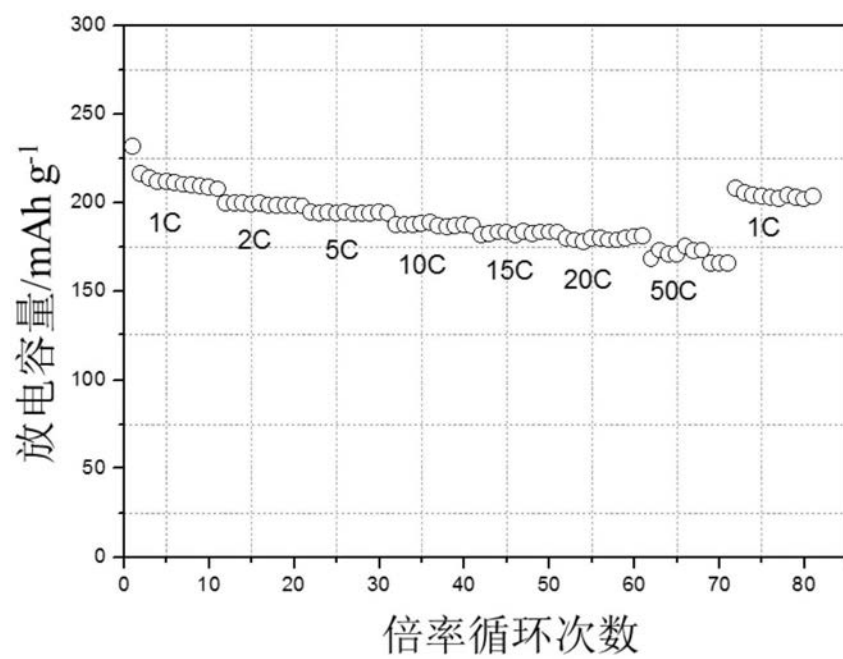


图15