



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103964499 A

(43) 申请公布日 2014. 08. 06

(21) 申请号 201410185902. 7

(22) 申请日 2014. 05. 05

(71) 申请人 湖南大学

地址 410082 湖南省长沙市岳麓区麓山南路
1 号

(72) 发明人 陈玉喜 龚立君 刘洪波

(51) Int. Cl.

C01G 23/053 (2006. 01)

C01B 31/02 (2006. 01)

H01M 4/48 (2010. 01)

B82Y 30/00 (2011. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

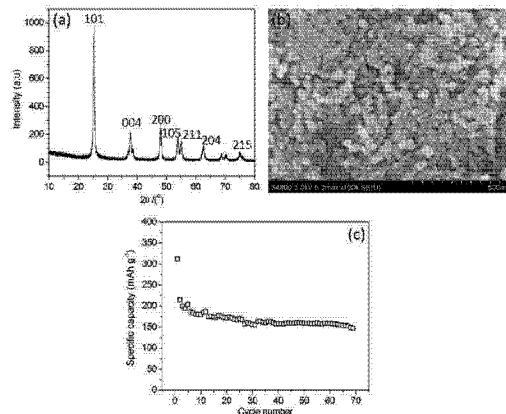
权利要求书1页 说明书3页 附图4页

(54) 发明名称

一种碳包覆二氧化钛纳米电极材料的制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种锂离子电池纳米电极材料碳包覆二氧化钛的制备方法,该方法利用硫酸钛作为钛源,以葡萄糖或蔗糖作为碳源。称取一定质量比的硫酸钛和碳源,并分别溶解在去离子水中,然后将碳源水溶液加入到硫酸钛水溶液中,搅拌均匀后移入水热反应釜,在一定温度下保温一定时间,冷却后将生成物洗涤、过滤并干燥,在氩气氛保护下经高温焙烧,得到碳包覆的二氧化钛纳米电极材料。本发明所选用的原料成本低廉,制备得到的碳包覆二氧化钛纳米电极材料具有优良的充放电循环性能,满足锂离子电池电极材料的要求。本发明制备工艺简单,易于工业化生产。



1. 一种碳包覆二氧化钛纳米电极材料的制备方法,其特征在于制备过程包括以下步骤:(1) 选用硫酸钛作为钛源,葡萄糖或蔗糖作为碳源,按照一定质量比称取硫酸钛和碳源,然后在搅拌条件下将硫酸钛和碳源分别溶解在去离子水中;(2) 将碳源水溶液加入到硫酸钛水溶液中,搅拌均匀后移入水热反应釜,在 140-200℃加热保温 3-6 小时,随后自然冷却到室温;(3) 将水热反应产物用酒精和去离子水反复洗涤、过滤并干燥,然后将干燥后的产物移入高温烧结炉中,在氩气气氛中于 600-800℃烧结 2-4 小时,随后自然冷却到室温。

2. 如权利要求 1 所述的一种碳包覆二氧化钛纳米电极材料的制备方法,其特征在于:所述的硫酸钛和碳源的质量比为 1:0.2-1:1.5。

一种碳包覆二氧化钛纳米电极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种利用水热法制备碳包覆二氧化钛纳米电极材料的方法,属于电化学能源材料领域。

背景技术

[0002] 二氧化钛 TiO_2 作为锂离子电池负极材料具有理论比容量高、循环性能好且价格低廉的优良特性,具有非常广阔的应用前景。但是,二氧化钛属于半导体,电子电导率较低,因此其高的理论比容量难以得到充分发挥,从而限制了二氧化钛的应用。

[0003] 为解决此问题,常用的方法是制备二氧化钛纳米管 (Min Gyu Choi, et al, Journal of Power Sources, 195(2010)8289-8296)、介孔二氧化钛 (Hun-Gi Jung, et al, Electrochemistry Communications, 11(2009)756-759)、纳米线 (Zunxian Yang, et al, Electrochemistry Communications, 13(2011)46-49)、 F^- 掺杂的二氧化钛等 (Journal of Physical Chemistry C, 113(2009)21258-21263) 以及通过溶剂热方法制备碳包覆的二氧化钛 (一种二氧化钛 / 碳复合锂电池电极材料的制备方法, 公布号 :CN102769123A) 等。上述不同形状和结构的二氧化钛均表现出较好的电化学性能,然而,上述制备方法和工艺都比较繁琐且制造成本比较高。

发明内容

[0004] 本发明旨在提供一种利用水热法和高温烧结制备碳包覆二氧化钛纳米电极材料的方法,具有成本低廉、工艺简便且易于工业化转化生产的特点。

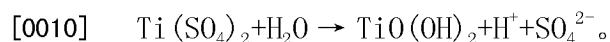
[0005] 一种制备上述碳包覆二氧化钛纳米电极材料的方法,包括以下工艺步骤:

[0006] (1) 按照一定质量比分别称取硫酸钛和碳源,硫酸钛和碳源的质量比为 1:0.2-1:1.5。将硫酸钛和碳源分别溶解在一定量的去离子水中,充分搅拌后将碳源溶液加入到硫酸钛水溶液中,并搅拌混合均匀。

[0007] (2) 将上述混合溶液移入水热反应釜中,在 140-200℃ 加热保温 3-6 小时,随后自然冷却到室温。

[0008] (3) 将上述反应产物用酒精和去离子水反复洗涤、过滤并干燥,然后将干燥后的产物移入高温烧结炉中,于惰性气氛中在 600-800℃ 焙烧 2-4 小时,自然冷却到室温。

[0009] 上述反应中碳源采用葡萄糖或蔗糖。反应原理为硫酸钛水解生成偏钛酸胶体:



[0011] 140-200℃ 的水热过程中,偏钛酸脱水生成纳米二氧化钛 TiO_2 颗粒,同时,葡萄糖或蔗糖脱水缩合并包覆在二氧化钛颗粒表面。在惰性气体保护下的高温焙烧过程中,二氧化钛表面的包覆层碳化,形成碳包覆的二氧化钛纳米电极材料。

[0012] 与现有技术相比,本发明具备以下优点:

[0013] 1. 本发明所选用的原料丰富、价格低廉。制备出的碳包覆二氧化钛纳米电极材料尺寸均匀且具有优良的充放电循环性能。

[0014] 2. 本发明的制备方法条件适中,工艺流程简单,易于工业化生产。

附图说明

[0015] 图 1(a) 和 (b) 分别为 600°C 碳化 4 小时碳包覆二氧化钛的 X 射线衍射图 (XRD) 和扫描电镜照片。(c) 是 0.2C 条件下碳包覆二氧化钛的充放电循环性能曲线。

[0016] 图 2(a) 和 (b) 分别为 650°C 碳化 4 小时碳包覆二氧化钛的 XRD 图谱和扫描电镜照片。(c) 是 0.2C 条件下碳包覆二氧化钛的充放电循环性能曲线。

[0017] 图 3(a) 和 (b) 分别为 700°C 碳化 4 小时碳包覆二氧化钛的 XRD 图谱和扫描电镜照片。(c) 是 0.2C 条件下碳包覆二氧化钛的充放电循环性能曲线。

[0018] 图 4(a) 和 (b) 分别为 800°C 碳化 2 小时碳包覆二氧化钛的 XRD 图谱和扫描电镜照片。(c) 是 0.2C 条件下碳包覆二氧化钛的充放电循环性能曲线。

具体实施方式

[0019] 实施例 1

[0020] 按照硫酸钛和葡萄糖的质量比为 1:0.2 分别称取硫酸钛和葡萄糖,分别溶解在去离子水中,搅拌混合均匀后将葡萄糖水溶液加入到硫酸钛水溶液中,移入水热反应釜,在 140°C 保温 6 小时。自然冷却到室温后将产物用去离子水和酒精反复洗涤、过滤并干燥。将干燥后的产物移入加热炉中,在氩气保护气氛下 600°C 保温碳化 4 小时,自然冷却到室温。

[0021] 将 140°C 水热 6 小时得到的产物在干燥之后,在空气中于 600°C 煅烧 4 小时,使得二氧化钛表面的包覆物完全氧化挥发,通过测量煅烧前后的质量损失可知,二氧化钛表面的包覆物占总质量的比例为 10.8%。图 1(a) 和 (b) 分别是 600°C 碳化 4 小时产物的 X 射线衍射图 (XRD) 和扫描电镜照片。XRD 图表明产物为锐钛矿型二氧化钛。由于碳呈非晶态,所以 XRD 图上没有非晶碳的衍射峰。扫描电镜照片表明,这些碳包覆的二氧化钛为纳米级,且颗粒尺寸非常均匀。将碳包覆二氧化钛组装到锂离子实验电池中,以锂片作为对电极,其电化学性能如图 1(c) 所示。在 0.2C 条件下首次循环的放电比容量达到 311.5mAh g⁻¹,并且循环性能相对比较稳定。

[0022] 实施例 2

[0023] 按照硫酸钛和葡萄糖的质量比为 1:0.5 分别称取硫酸钛和葡萄糖,分别溶解在去离子水中,搅拌混合均匀后将葡萄糖水溶液加入到硫酸钛水溶液中,移入水热反应釜,在 160°C 保温 5 小时。自然冷却到室温后将产物用去离子水和酒精反复洗涤、过滤并干燥。将干燥后的产物移入加热炉中,在氩气保护气氛下 650°C 保温碳化 4 小时,自然冷却到室温。

[0024] 将 160°C 水热 5 小时得到的产物在干燥之后,在空气中于 600°C 煅烧 4 小时,使得二氧化钛表面的包覆物完全氧化挥发,通过测量煅烧前后的质量损失可知,二氧化钛表面的包覆物占总质量的比例为 17.0%。图 2(a) 和 (b) 分别是 650°C 碳化 4 小时产物的 X 射线衍射图 (XRD) 和扫描电镜照片。XRD 图表明产物为锐钛矿型二氧化钛。碳呈非晶态,所以 XRD 图上没有非晶碳的衍射峰。扫描电镜照片表明,这些碳包覆的二氧化钛达到纳米级,且颗粒尺寸非常均匀。将碳包覆二氧化钛组装到锂离子实验电池中,以锂片作为对电极,其电化学性能如图 2(c) 所示。在 0.2C 条件下首次循环的放电比容量达到 397.4mAh g⁻¹,并且循环性能相对比较稳定。

[0025] 实施例 3

[0026] 按照硫酸钛和葡萄糖的质量比为 1:1.2 分别称取硫酸钛和葡萄糖,分别溶解在去离子水中,搅拌混合均匀后将葡萄糖水溶液加入到硫酸钛水溶液中,移入水热反应釜,在 180℃保温 4 小时。自然冷却到室温后将产物用去离子水和酒精反复洗涤、过滤并干燥。将干燥后的产物移入加热炉中,在氩气保护气氛下 700℃保温碳化 4 小时,自然冷却到室温。

[0027] 将 180℃水热 4 小时得到的产物在干燥之后,在空气中于 600℃煅烧 4 小时,使得二氧化钛表面的包覆物完全氧化挥发,通过测量煅烧前后的质量损失可知,二氧化钛表面的包覆物占总质量的比例为 21.4%。图 3(a) 和 (b) 分别是 700℃碳化 4 小时产物的 X 射线衍射图 (XRD) 和扫描电镜照片。XRD 图表明产物为锐钛矿型二氧化钛。扫描电镜照片表明,这些碳包覆的二氧化钛达到纳米级,且颗粒尺寸非常均匀。将碳包覆二氧化钛组装到锂离子实验电池中,以锂片作为对电极,其电化学性能如图 3(c) 所示。在 0.2C 条件下首次循环的放电比容量达到 572.1mAh g⁻¹,并且循环性能相对比较稳定。

[0028] 实施例 4

[0029] 按照硫酸钛和葡萄糖的质量比为 1:1.5 分别称取硫酸钛和葡萄糖,分别溶解在去离子水中,搅拌混合均匀后将葡萄糖水溶液加入到硫酸钛水溶液中,移入水热反应釜,在 200℃保温 2 小时。自然冷却到室温后将产物用去离子水和酒精反复洗涤、过滤并干燥。将干燥后的产物移入加热炉中,在氩气保护气氛下 800℃保温碳化 2 小时,自然冷却到室温。

[0030] 将 200℃水热 2 小时得到的产物在干燥之后,在空气中于 600℃煅烧 4 小时,使得二氧化钛表面的包覆物完全氧化挥发,通过测量煅烧前后的质量损失可知,二氧化钛表面的包覆物占总质量的比例为 33.1%。图 4(a) 和 (b) 分别是 800℃碳化 2 小时产物的 X 射线衍射图 (XRD) 和扫描电镜照片。XRD 图表明产物为锐钛矿型二氧化钛。扫描电镜照片表明,这些碳包覆的二氧化钛达到纳米级,且颗粒尺寸非常均匀。将碳包覆二氧化钛组装到锂离子实验电池中,以锂片作为对电极,其电化学性能如图 4(c) 所示。在 0.2C 条件下首次循环的放电比容量达到 475.5mAh g⁻¹,并且循环性能相对比较稳定。

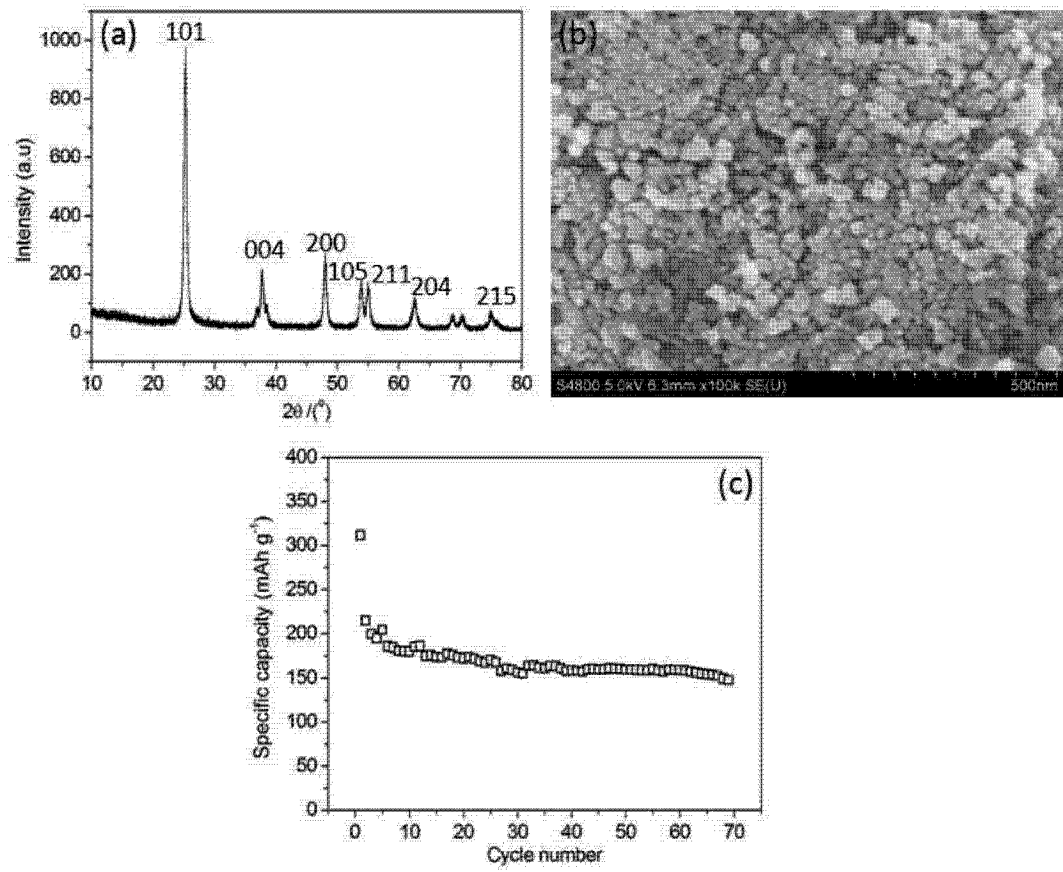


图 1

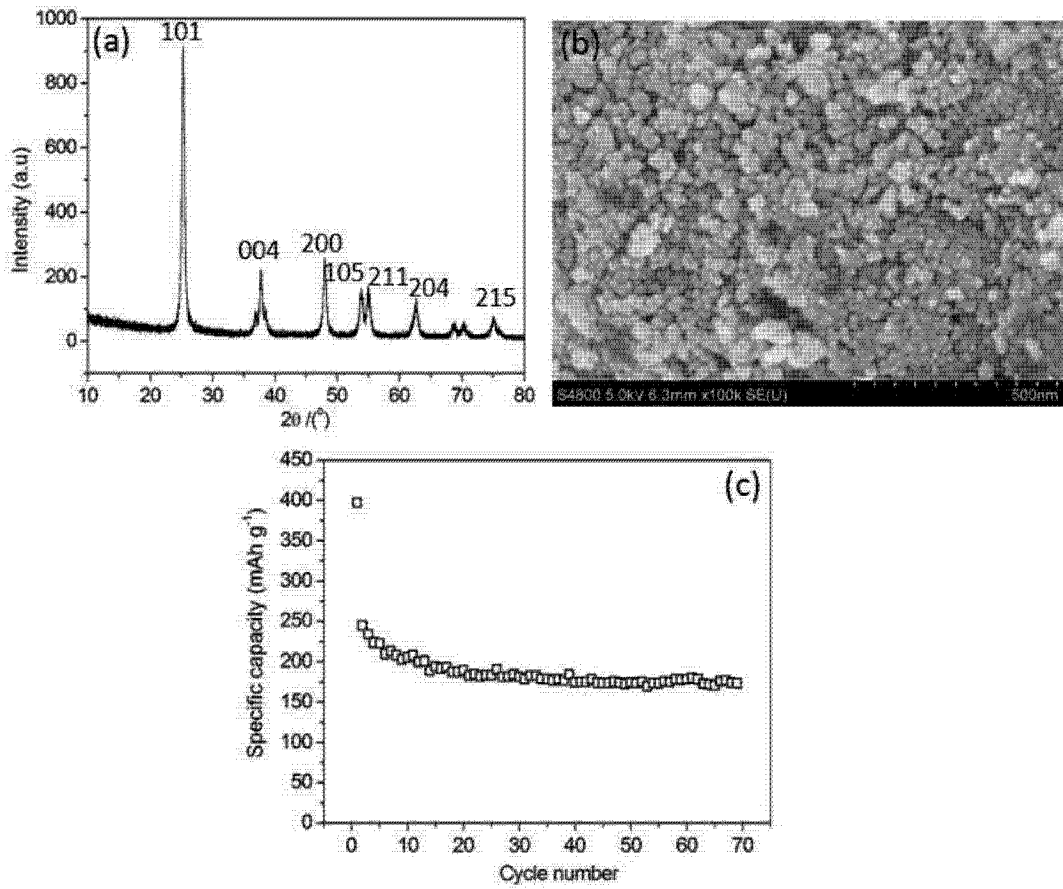


图 2

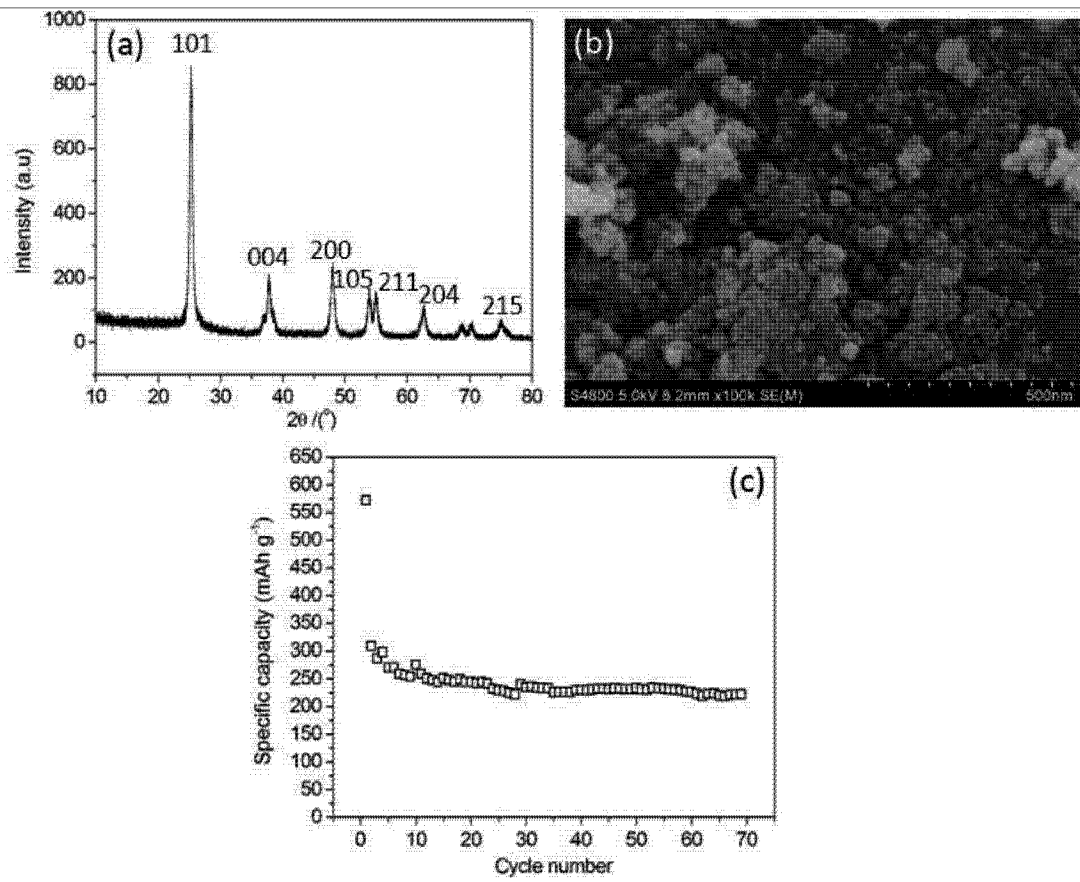


图 3

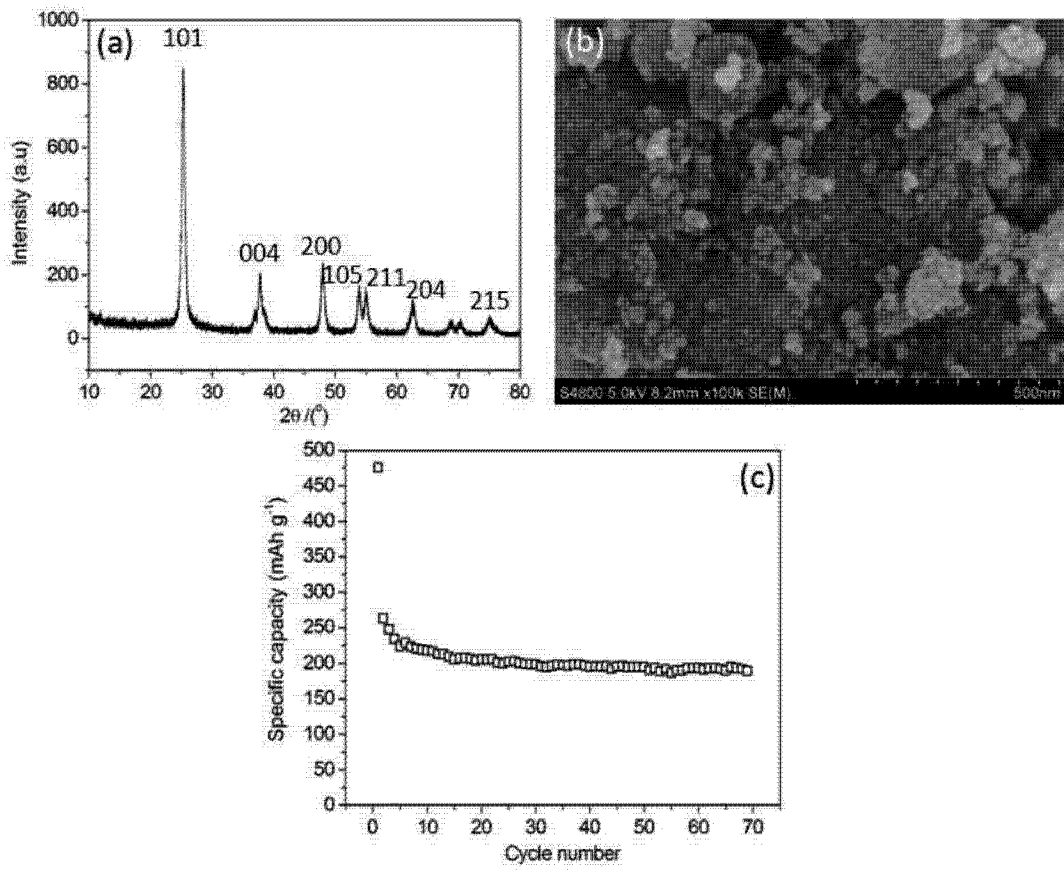


图 4