



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104241628 B

(45)授权公告日 2017.12.26

(21)申请号 201410496005.8

H01M 4/131(2010.01)

(22)申请日 2014.09.24

(56)对比文件

(65)同一申请的已公布的文献号

CN 101465419 A, 2009.06.24,

申请公布号 CN 104241628 A

CN 104037398 A, 2014.09.10,

(43)申请公布日 2014.12.24

CN 102824884 A, 2012.12.19,

(73)专利权人 南京大学

审查员 王敏

地址 210093 江苏省南京市鼓楼区汉口路  
22号

(72)发明人 彭路明 吴迪 纪文旭 沈睿

杨蓉 丁维平

(74)专利代理机构 南京知识律师事务所 32207

代理人 黄嘉栋

(51)Int. Cl.

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/1391(2010.01)

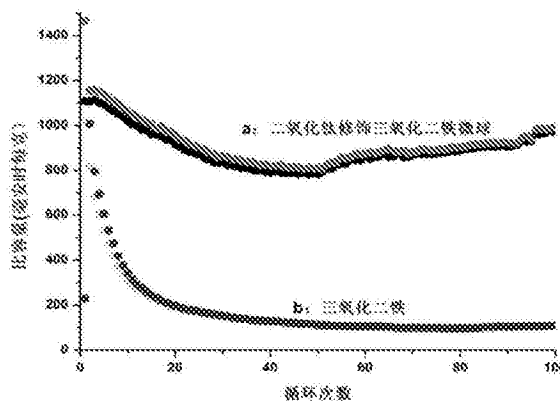
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种二氧化钛修饰的三氧化二铁微球的制法及其制得的产品和用途

(57)摘要

一种二氧化钛修饰的三氧化二铁微球的制备方法,它是将蔗糖或者葡萄糖水溶液放入水热反应釜于180-220℃温度下水热反应后,用去离子水和乙醇抽滤洗涤,烘干,获得粒径分布均一的碳球,然后将碳球超声分散于硝酸铁乙醇溶液和钛酸四丁酯的混合溶液中,室温下搅拌,待混合均匀后于60-80℃搅拌,反应结束后用无水乙醇和去离子水抽滤洗涤,于100℃烘干制得中间产物;中间产物置于管式炉内在400-600℃温度下,空气气氛下焙烧2-4小时,制得二氧化钛修饰的三氧化二铁微球。本发明方法操作简便,条件易控,重复性好,且制得的产品作为锂离子电池的负极材料,制作锂离子电池具有优良的充放电循环性能,储能量高。



1. 一种应用于锂离子电池负极材料的二氧化钛修饰的三氧化二铁微球的制备方法,其特征是:它包括以下步骤:

步骤1、将浓度为1.5-3mol/L的蔗糖水溶液放入水热反应釜于180-220℃温度下水热反应1-4小时后,用去离子水和乙醇抽滤洗涤,于80℃下烘干,获得粒径分布均一的碳球;

步骤2、将制得的碳球超声分散于九水合硝酸铁浓度为1.5-5mol/L的80ml乙醇溶液和1-5ml钛酸四丁酯的混合溶液中,室温下磁力搅拌0.5-2小时,待混合均匀后于60-80℃磁力搅拌4-12小时,反应结束后用无水乙醇和去离子水抽滤洗涤,于100℃烘干制得中间产物;

步骤3、将步骤2制得的中间产物置于管式炉内在400-600℃温度下,空气气氛下焙烧2-4小时,制得二氧化钛修饰的三氧化二铁微球。

## 一种二氧化钛修饰的三氧化二铁微球的制法及其制得的产品和用途

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种二氧化钛修饰的三氧化二铁微球,它可以作为锂离子电池负极材料。

### 背景技术

[0002] 由于存在化石能源即将耗尽以及在其使用过程中会产生大量温室气体等问题,大量的新能源走进了人们的视野,如风能、潮汐能、太阳能、核能、生物质能等。这些能源大多需要转化为电能才能被利用。另一方面,需要将产生的不稳定电能储存起来之后才能被利用。所以,可移动电源得到了迅猛发展。其中的锂离子二次电池凭借其较高的比容量和能量密度以及循环寿命长、工作电压高、无记忆效应等特点已经广泛应用于手机、手提/平板电脑等小型便携式电子装置中,并且在电动汽车等动力电源,以及电站等大型储能电源中也已展现了其良好的潜力,有望取代传统的镍镉、铅酸电池而成为绿色化学电源的主导。市场上商用的锂离子电池正极材料主要为:钴酸锂、锰酸锂、磷酸铁锂以及镍钴锰酸锂三元材料;商业化使用的负极材料主要为石墨材料。世界范围内的科研工作者都在对于可以应用于锂离子电池电极的新材料进行深入的研发。

[0003] 在商用锂离子电池中,生产成本主要来源于电极材料。所以如何制备价格低廉、环境友好且电化学性能优异的电极材料成为锂离子电池发展的重中之重。单单就负极材料来说,商用化使用的石墨就以其低廉的价格和稳定的循环性能占据了极大多数的市场份额。但是由于其比容量较低(理论比容量 $372\text{mAh/g}$ ,实际比容量不高于 $350\text{mAh/g}$ ),并且嵌锂电位接近金属锂的电位,导致在长期循环过程中容易形成锂枝晶,导致电池短路,甚至会造成起火爆炸等严重后果。基于此,新型负极材料的研发具有良好的前景。

[0004] 工作机制为“转化型”反应的金属氧化物,铁、锰、钨等氧化物凭借其较高的理论比容量、低廉的价格、环境友好以及储量丰富等特点进入了广大科研工作者的视野。以三氧化二铁为例,其理论比容量为 $1005\text{mAh/g}$ ,几乎是石墨的三倍,且铁元素作为地壳中含量第二位的金属元素广泛存在于自然界,极易获得。然而由于其“转化型”的工作机制,在锂循环过程中,体积变化较大,容易使得材料结构粉化并且其较差的离子、电子导通性能也使得电池的循环性能较差,最终阻碍了它的实际应用。针对上述问题,科研工作者通过对材料进行了精巧的结构设计,如David Lou等人通过微乳液水热法制得了三氧化二铁空心球(J. Am. Chem. Soc. 2011, 133, 17146-17148),经过测试,这种材料的电池充放电的循环性能得到了很好的提升。

[0005] 二氧化钛作为一种“插嵌型”工作机制的金属氧化物,具有非常好的锂循环性能,但是其理论比容量相对较低。在三氧化二铁空心球的球壳上面嵌入二氧化钛,通过二氧化钛与三氧化二铁的介观协同增强作用抑制其结构粉化是一种创新的复合氧化物结构设计。

## 发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种二氧化钛修饰的三氧化二铁微球的制备方法及其所制得的产品和作为锂离子电池负极材料的用途。

[0007] 本发明的技术方案如下：

[0008] 一种二氧化钛修饰的三氧化二铁微球的制备方法，它包括以下步骤：

[0009] 步骤1、将浓度为1.5-3mol/L的蔗糖或者葡萄糖水溶液放入水热反应釜于180-220℃温度下水热反应1-4小时后，用去离子水和乙醇抽滤洗涤，于80℃下烘干，获得粒径分布均一的碳球；

[0010] 步骤2、将制得的碳球超声分散于硝酸铁浓度为1.5-5mol/L的80ml乙醇溶液和1-5ml钛酸四丁酯的混合溶液中，室温下磁力搅拌0.5-2小时，待混合均匀后于60-80℃磁力搅拌4-12小时，反应结束后用无水乙醇和去离子水抽滤洗涤，于100℃烘干制得中间产物；

[0011] 步骤3、将步骤2制得的中间产物置于管式炉内在400-600℃温度下，空气气氛下焙烧2-4小时，制得二氧化钛修饰的三氧化二铁微球。

[0012] 一种上述制备方法制得的二氧化钛修饰的三氧化二铁微球。

[0013] 上述的二氧化钛修饰的三氧化二铁微球作为锂离子电池负极材料在制备锂离子电池中的应用。

[0014] 本发明使用碳自牺牲模板法制备出中间产物，然后将中间产物在空气气氛下进行焙烧，生成二氧化钛修饰的三氧化二铁微球。方法简便、重复性好，且制备过程无毒无害。制成的产品具有高储锂容量以及良好的循环性能。

[0015] 本发明制备出的碳微球形貌统一，粒径分布均匀，其表面具有大量官能团和微孔可以使得后期混合溶液浸入。溶液扩散的温度、时间、浓度差直接与浸入碳球壳的深度也即产品中空心球壳的厚度密切相关，同时球壳的厚度又决定了材料的电化学性能。

[0016] 所述混合溶液中钛酸四丁酯与乙醇溶液投料体积比为1.25~6.25:100，该投料比决定了最终产品中二氧化钛和三氧化铁的比例，适量的二氧化钛的加入会提升材料的电化学性质，但是如果二氧化钛加入量过多，其比容量会有明显的下降。

[0017] 所述中间产物的焙烧气氛为空气，焙烧温度为400-600℃，保温时间2-4小时。上述条件是从完全除去产品中碳模板，得到较高结晶度和比表面积金属氧化物产品。本发明制得微球粒径约为20纳米。

[0018] 以本发明的二氧化钛修饰的三氧化二铁微球作为负极材料制备的锂离子电池储能量高，充放电循环性能好。

## 附图说明

[0019] 图1为产品的SEM与TEM图像，从中可以看出产品的形貌为直径约2μm的空心微球，壳厚约500nm。其形貌均一，结构稳定。图1左上为产品的单体SEM图像，可以看出其为空心微球。右上为聚合在一起的产品SEM图像，可以看出其形貌均一。左下为产品大量聚集的宏观SEM图像，可以看出整体上的产品聚集在一起，尺寸分布均匀。右下为产品的单体TEM图像，从图中可知其微球的外表面为绒球状。

[0020] 图2为产品的EDX-mapping图像，从中可以看出微球由Ti/Fe/O元素组成，且元素分

布均匀。

[0021] 图3中a为将产品制成半电池在电压为0.005-3V范围内,200mA/g的速率下电化学循环性能曲线,b为普通三氧化二铁对比曲线,据图3可知,该材料较普通三氧化二铁相比循环性能和容量得到了较大的提高,在100次循环还有近1000毫安时每克的比容量。

[0022] 图4为产品的XRD图谱,通过图谱可以看出其三氧化二铁的结晶度很好,由谢乐公式可知其晶粒尺寸约为20纳米,由于修饰所用的二氧化钛量很少,且其颗粒可能较小,所以在XRD图谱中无法看出二氧化钛的晶体信息。

[0023] 图5为产品的比表面积结果。经计算,产品在550℃下焙烧4小时仍有50m<sup>2</sup>/g的比表面积,并且存在平均孔径14nm的介孔。

## 具体实施方式

[0024] 本着清楚解释本发明之目的、技术方案和产品特性的目标,以下结合实施例对本发明作进一步描述

[0025] 实施例1

[0026] 1) 自牺牲碳球模板的合成:在150ml水热釜中,放入100ml去离子水,后称取蔗糖52g,溶于去离子水中,封好反应釜置于200℃的烘箱内,加热2小时后取出,抽滤后醇洗5次,放入80℃烘箱内过夜。

[0027] 2) 中间产物的合成:在烧杯内加入80ml无水乙醇,称取60.2g九水合硝酸铁溶解于其中,经过适当加热和磁力搅拌使得其充分溶解后加入2ml钛酸四丁酯,磁力搅拌30分钟。另取0.8g碳球放入混合溶液中,于80℃下加热4小时后,经过抽滤和水洗醇洗,放入100℃烘箱烘干后得到中间产物。

[0028] 3) 最终产品的获得:将中间产物放入管式炉,在空气气氛下升温至500℃,保温3小时,之后随炉冷却,即可得到最终产品二氧化钛修饰的三氧化二铁微球。

[0029] 4) 取产品160mg,与导电剂乙炔黑20mg研磨混合10min倒入之前已经混合均匀的20mg粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)与1ml N-甲基-吡咯烷酮(NMP)溶液中,以获得浆料。将该浆料均匀地在铜集流体上进行涂覆,并于80℃下烘干。之后进行冲片,将冲制好的负极极片在120℃条件下真空干燥,后放入手套箱内。:将制得的锂离子电池负极极片、隔膜、锂片依次叠层好,并与含有1摩尔/升的六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)的碳酸亚乙酯:甲基乙基碳酸酯:碳酸二乙酯(EC/EMC/DEC)按体积比为1:1:1配成的电解液充分混合之后密封,制得2032型锂离子扣式电池,

[0030] 实施例2

[0031] 1) 自牺牲碳球模板的合成:在150ml水热釜中,放入100ml去离子水,后称取葡萄糖60g,溶于去离子水中,封好反应釜置于200℃的烘箱内,加热3小时后取出,抽滤后醇洗5次,放入80℃烘箱内过夜。

[0032] 2) 中间产物的合成:在烧杯内加入50ml无水乙醇,称取60.2g九水合硝酸铁溶解于其中,经过适当加热和磁力搅拌使得其充分溶解后加入1ml钛酸四丁酯,磁力搅拌30分钟。另取0.6g碳球放入混合溶液中,于80℃下加热4小时后,经过抽滤和水洗醇洗,放入100℃烘箱烘干后得到中间产物。

[0033] 3) 最终产品的获得:将中间产物放入管式炉,在空气气氛下升温至550℃,保温2小

时,之后随炉冷却,即可得到最终产品二氧化钛修饰的三氧化二铁微球。取产品160mg,与导电剂乙炔黑20mg研磨混合10min倒入之前已经混合均匀的20mg粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)与1ml N-甲基-吡咯烷酮(NMP)溶液中,以获得浆料。将该浆料均匀地在铜集流体上进行涂覆,并于80℃下烘干。之后进行冲片,将冲制好的负极极片在120℃条件下真空干燥,后放入手套箱内。:将制得的锂离子电池负极极片、隔膜、锂片依次叠层好,并与含有1摩尔/升的六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)的碳酸亚乙酯:甲基乙基碳酸酯:碳酸二乙酯(EC/EMC/DEC)按体积比为1:1:1配成的电解液充分混合之后密封,制得2032型锂离子扣式电池,

#### [0034] 实施例3

[0035] 1) 自牺牲碳球模板的合成:在150ml水热釜中,放入100ml去离子水,后称取蔗糖62g,溶于去离子水中,封好反应釜置于190℃的烘箱内,加热4小时后取出,抽滤后醇洗5次,放入80℃烘箱内过夜。

[0036] 2) 中间产物的合成:在烧杯内加入100ml无水乙醇,称取60.2g九水合硝酸铁溶解于其中,经过适当加热和磁力搅拌使得其充分溶解后加入3ml钛酸四丁酯,磁力搅拌30分钟。另取1g碳球放入混合溶液中,于70℃下加热8小时后,经过抽滤和水洗醇洗,放入100℃烘箱烘干后得到中间产物。

[0037] 3) 最终产品的获得:将中间产物放入管式炉,在空气气氛下升温至400℃,保温4小时,之后随炉冷却,即可得到最终产品二氧化钛修饰的三氧化二铁微球。

[0038] 4) 取产品160mg,与导电剂乙炔黑20mg研磨混合10min倒入之前已经混合均匀的20mg粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)与1ml N-甲基-吡咯烷酮(NMP)溶液中,以获得浆料。将该浆料均匀地在铜集流体上进行涂覆,并于80℃下烘干。之后进行冲片,将冲制好的负极极片在120℃条件下真空干燥,后放入手套箱内。:将制得的锂离子电池负极极片、隔膜、锂片依次叠层好,并与含有1摩尔/升的六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)的碳酸亚乙酯:甲基乙基碳酸酯:碳酸二乙酯(EC/EMC/DEC)按体积比为1:1:1配成的电解液充分混合之后密封,制得2032型锂离子扣式电池,

#### [0039] 实施例4

[0040] 1) 自牺牲碳球模板的合成:在150ml水热釜中,放入100ml去离子水,后称取葡萄糖90g,溶于去离子水中,封好反应釜置于220℃的烘箱内,加热1小时后取出,抽滤后醇洗5次,放入80℃烘箱内过夜。

[0041] 2) 中间产物的合成:在烧杯内加入100ml无水乙醇,称取60.2g九水合硝酸铁溶解于其中,经过适当加热和磁力搅拌使得其充分溶解后加入4ml钛酸四丁酯,磁力搅拌30分钟。另取1.2g碳球放入混合溶液中,于60℃下加热12小时后,经过抽滤和水洗醇洗,放入100℃烘箱烘干后得到中间产物。

[0042] 3) 最终产品的获得:将中间产物放入管式炉,在空气气氛下升温至400℃,保温4小时,之后随炉冷却,即可得到最终产品二氧化钛修饰的三氧化二铁微球。4) 取产品160mg,与导电剂乙炔黑20mg研磨混合10min倒入之前已经混合均匀的20mg粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)与1ml N-甲基-吡咯烷酮(NMP)溶液中,以获得浆料。将该浆料均匀地在铜集流体上进行涂覆,并于80℃下烘干。之后进行冲片,将冲制好的负极极片在120℃条件下真空干燥,后放入手套箱内。:将制得的锂离子电池负极极片、隔膜、锂片依次叠层好,并与含有1摩尔/升的六氟磷酸锂(LiPF<sub>6</sub>)的碳酸亚乙酯:甲基乙基碳酸酯:碳酸二乙酯(EC/EMC/DEC)按体积比为1:

1:1配成的电解液充分混合之后密封,制得2032型锂离子扣式电池。

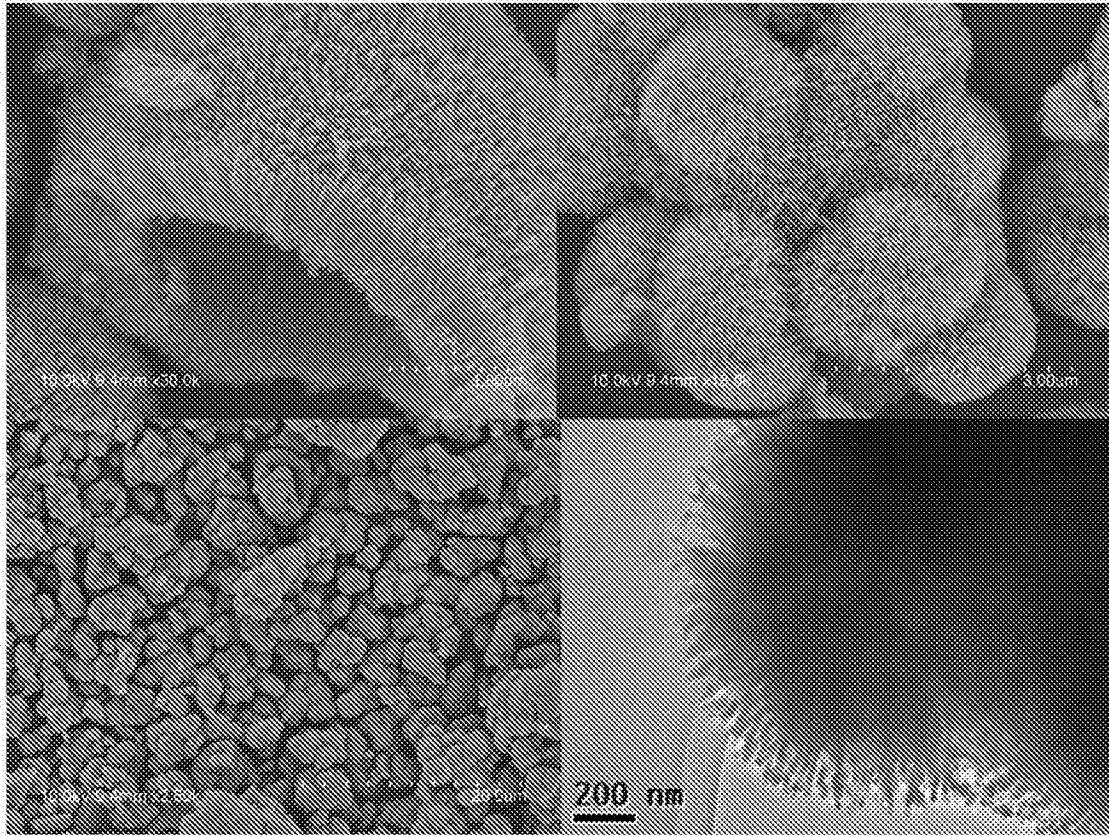


图1



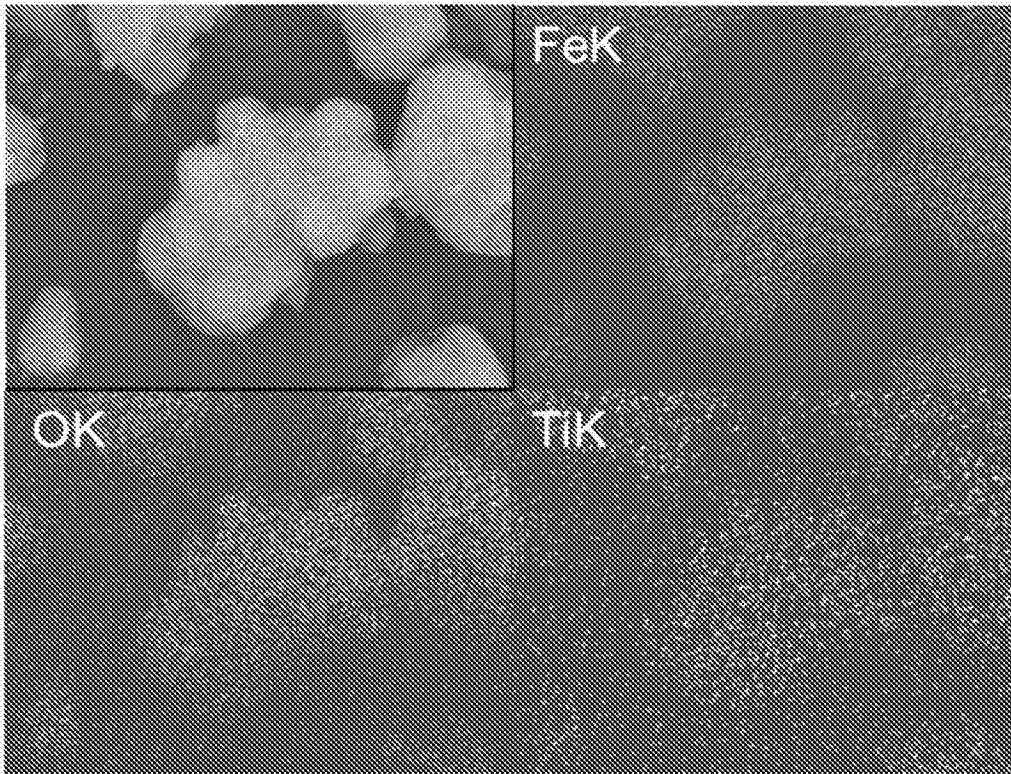


图2

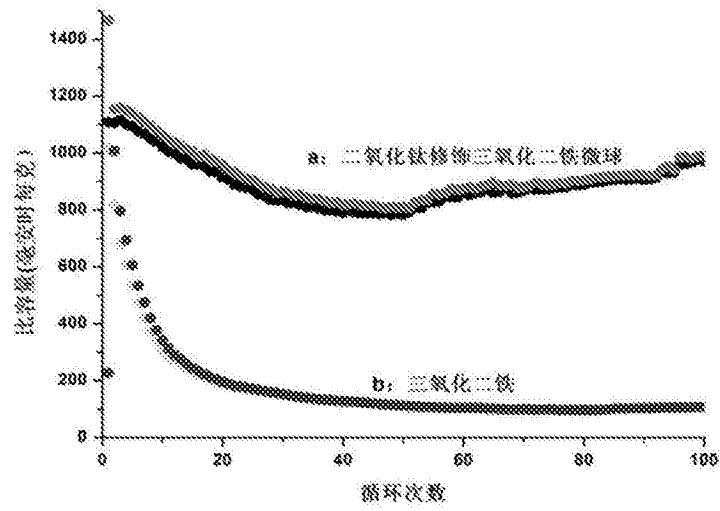


图3

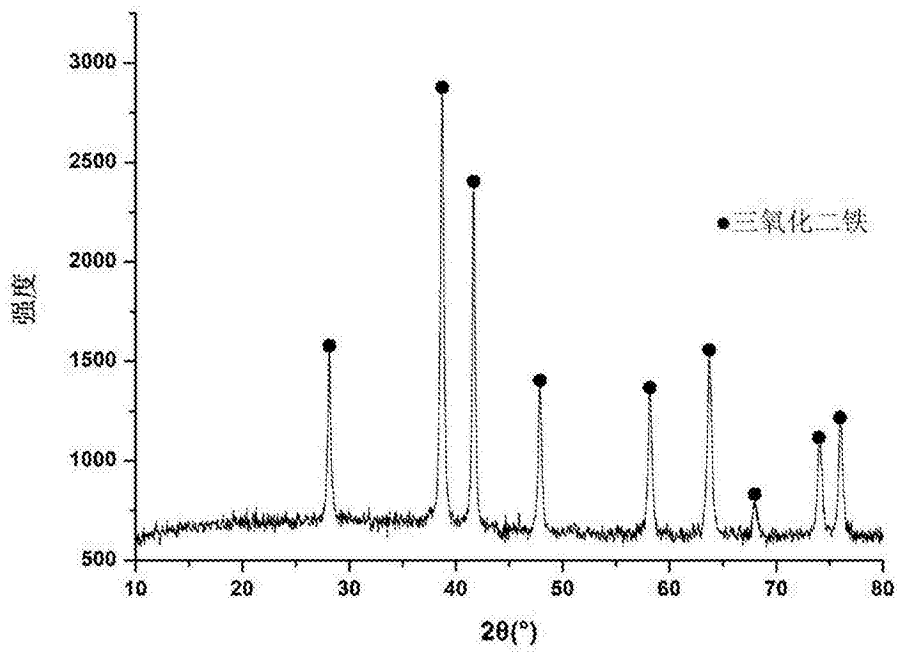


图4

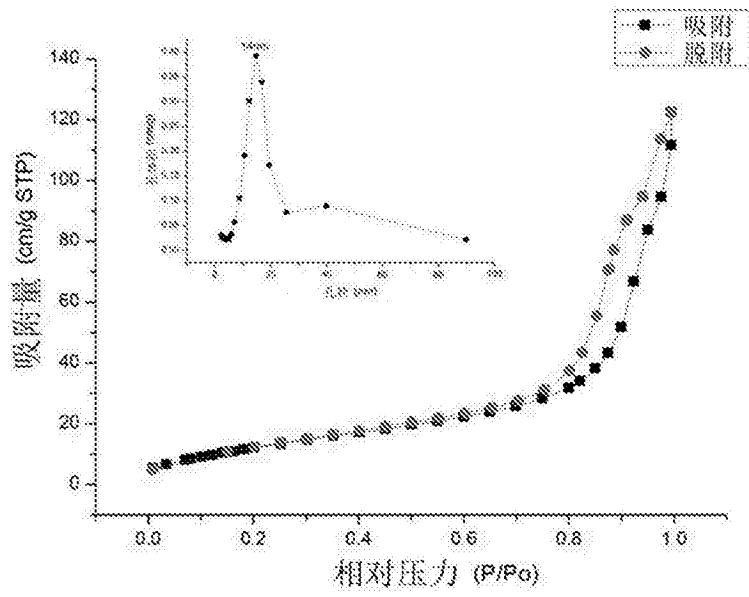


图5