



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103779551 A

(43) 申请公布日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201410007679. 7

(22) 申请日 2014. 01. 08

(71) 申请人 北京理工大学

地址 100081 北京市海淀区中关村南大街 5 号

申请人 高平唐一新能源科技有限公司

(72) 发明人 穆道斌 吴伯荣 杨磊 马云凤
代文慧 赵菲菲 侯雄雄 赵章宏
陶丹

(51) Int. Cl.

H01M 4/485 (2010. 01)

C01G 23/00 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法

(57) 摘要

本发明涉及一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法,属于化工电极材料制造工艺技术领域。本发明的一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法,选择一种可溶性金属钛盐和可溶性金属锂盐为原料,在前驱体溶液中直接加入碳源,在形成 LTO 前驱体过程中同时引入碳,经后续热处理,达到改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料倍率性能的目的。本发明制得的作为锂离子电池负极材料表现出优异的电化学性能。同时碳的引入增强了材料的导电性,用作锂离子电池负极材料表现出高的倍率充放电性能。

1. 一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法,其特征在于:具体步骤如下:

步骤一、将可溶性金属钛盐溶于极性非水溶剂中,标记为 A 溶液;将可溶性锂盐溶于水中,标记为 B 溶液;在 B 溶液中溶入可溶性碳源,得到 C 溶液;所述 A 溶液中溶质与溶剂的比为 0.1 ~ 10:10;所述溶液 B 中,溶质锂盐与钛盐的物质的量之比为 1 ~ 5:1 ~ 5;溶液 B 中溶剂水的量与金属钛盐的物质的量比为 1 ~ 10:1 ~ 10;溶液 C 中可溶性碳源中碳元素的质量与金属钛盐中钛的质量比为 0.1 ~ 5:10;

步骤二、将步骤一所得 A 溶液滴加至 C 溶液中,得到白色悬浊液;

步骤三、将步骤二所得悬浊液置于烘箱中直至完全干燥,并研磨成粉;

步骤四、将步骤三得到的粉末在惰性气氛下退火,退火后自然冷却至室温,得到一步制备碳改性的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

2. 如权利要求 1 所述的一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法,其特征在于:步骤一中所述可溶性金属钛盐选自钛的脂类化合物、钛的烷氧基化合物、钛的硫酸盐、钛的硝酸盐、钛的氯化物、钛的氟化物中的一种;优选钛的脂类化合物。

3. 如权利要求 1 所述的一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法,其特征在于:步骤一中所述极性非水溶剂为乙醇、甲酰胺、乙腈、甲醇、丙醇、丙酮、二氧六环、四氢呋喃、甲乙酮中的一种。

4. 如权利要求 1 所述的一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法,其特征在于:步骤一中所述可溶性锂盐选自氢氧化锂、氯化锂、异丙醇锂、乙酸锂、硝酸锂、氟化锂、硫酸锂、磷酸锂中的至少一种。

5. 如权利要求 1 所述的一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法,其特征在于:步骤一中所述可溶性碳源选自可溶性糖类、可溶性脂类、可溶性有机酸中的至少一种。

6. 如权利要求 1 所述的一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法,其特征在于:步骤四中所述退火温度为 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$,优选 800°C ;升温速率为 $1^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C} / \text{min}$,优选 $5^\circ\text{C} / \text{min}$;惰性气体为氩气或氮气。

一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法,属于化工电极材料制造工艺技术领域。

背景技术

[0002] 近年来,为应对石油天然气等传统石化资源急剧消耗等影响,美国、日本、中国等国家都在积极开展清洁能源的开发与利用工作,如风能和太阳能。而风能太阳能在发电时间和发电功率上的不可控性,及在电网负荷中的“峰谷效应”,使得电能存储作为电网“削峰填谷”的必备环节而备受关注。而锂离子电池作为未来储能电站主要的候选电源,具有成本低廉、性能优异的特点,已成为国际动力电池领域的主要研究热点,其中作为提高锂离子电池性能的关键因素之一的性能优良电极材料的开发一直是研究的重点。

[0003] 锂离子电池作为未来储能电站主要的候选电源对其安全性能有较高的要求。目前,在锂离子电池中应用的主要负极材料是传统的石墨类碳材料,碳材料由于电位接近金属锂,可能导致金属锂的析出,从而造成电池短路,引发安全事故。近些年,一些非碳负极材料由于良好的循环性能和较高的脱嵌锂电位及由此带来的更为优异的安全性能和更长的寿命,已成为锂离子电池负极材料研究的热点之一。 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料即是这样一种长寿命负极材料,其晶格参数在脱嵌锂的过程中几乎保持不变,且在材料表面不会生成 SEI 膜,该材料主要元素钛在自然界的含量丰富,原料价格低廉,作为新型锂离子电池负极材料具有很好的前景和潜力。但由于 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料本身电子导电率很低($<10^{-13}\text{S/cm}$),导致其较差的倍率性能,在高倍率下容量衰减很快。近年来研究人员对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料进行了一系列的改性研究以期提高材料的倍率性能,包括 1. 采用纳米化制备方法制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料,如水热法、溶胶凝胶法等,增大材料的比表面积,从而提高锂离子在电解液与电极之间的扩散速率。2. 引入高导电相,在固相条件下用碳、银、氮化钛等高导电相掺杂或包覆 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$,利用高导电相形成导电网络,提高复合材料的倍率性能。3. 金属阳离子掺杂,通过在尖晶石结构中引入金属阳离子在晶体结构中增加电子空穴对,从而提高材料的导电性。但通常这些方法工艺流程复杂,成本也相对较高。本工作通过一种简单易行的工艺方法研制了 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料并对其脱嵌锂性能进行了研究。

发明内容

[0004] 本发明的目的是为了解决现有改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料工艺复杂、成本较高的问题,提供了一种一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法。

[0005] 本发明的目的是通过以下技术方案实现的。

[0006] 一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法,具体步骤如下:

[0007] 步骤一、将可溶性金属钛盐溶于极性非水溶剂中,标记为 A 溶液;将可溶性锂盐溶于水,标记为 B 溶液;在 B 溶液中溶入可溶性碳源,得到 C 溶液;所述 A 溶液中溶质与溶剂的比为 0.1 ~ 10:10;所述溶液 B 中,溶质锂盐与钛盐的物质的量之比为 1 ~ 5:1 ~ 5;溶液

B 中溶剂水的量与金属钛盐的物质的量比为 1 ~ 10:1 ~ 10 ;溶液 C 中可溶性碳源中碳元素的质量与金属钛盐中钛的质量比为 0.1 ~ 5:10 ;

[0008] 步骤二、将步骤一所得 A 溶液滴加至 C 溶液中,得到白色悬浊液 ;

[0009] 步骤三、将步骤二所得悬浊液置于烘箱中直至完全干燥,并研磨成粉 ;

[0010] 步骤四、将步骤三得到的粉末在惰性气氛下退火,退火后自然冷却至室温,得到一步制备碳改性的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 。

[0011] 步骤一中所述可溶性金属钛盐选自钛的脂类化合物、钛的烷氧基化合物、钛的硫酸盐、钛的硝酸盐、钛的氯化物、钛的氟化物中的一种 ;优选钛的脂类化合物 ;

[0012] 步骤一中所述极性非水溶剂为乙醇、甲酰胺、乙腈、甲醇、丙醇、丙酮、二氧六环、四氢呋喃、甲乙酮中的一种 ;

[0013] 步骤一中所述可溶性锂盐选自氢氧化锂、氯化锂、异丙醇锂、乙酸锂、硝酸锂、氟化锂、硫酸锂、磷酸锂中的至少一种 ;

[0014] 步骤一中所述可溶性碳源选自可溶性糖类、可溶性脂类、可溶性有机酸中的至少一种 ;

[0015] 上述步骤四中退火温度为 $600^\circ\text{C} \sim 900^\circ\text{C}$, 优选 800°C ;升温速率为 $1^\circ\text{C} \sim 10^\circ\text{C} / \text{min}$, 优选 $5^\circ\text{C} / \text{min}$;惰性气体为氩气或氮气。

[0016] 有益效果

[0017] 1、本发明的一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的方法,选择一种可溶性金属钛盐和可溶性金属锂盐为原料,在前驱体溶液中直接加入碳源,在形成 LTO 前驱体过程中同时引入碳,经后续热处理,达到改性 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料倍率性能的目的。

[0018] 2、本发明提供的锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 的制备方法,属于软化学方法,是通过控制金属盐和碳源在同一液相一步完成的,本发明方法中所使用的可溶性金属盐的浓度可高可低,因而具有可控性强、简单经济、能耗低、操作方便和便于实现规模化生产的优点。

[0019] 3、本发明方法所制备锂离子电池负极材料 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$, 作为锂离子电池负极材料表现出优异的电化学性能。同时碳的引入增强了材料的导电性,用作锂离子电池负极材料表现出高的倍率充放电性能。

附图说明

[0020] 图 1 为实施例制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 负极材料的 XRD 图 ;

[0021] 图 2 为实施例制备的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 材料的多倍率循环图。

具体实施方式

[0022] 下面结合附图与实施例对本发明作进一步说明。

[0023] 实施例 1

[0024] 一步制备碳改性锂离子电池 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 负极材料的工艺方法,具体步骤为 :

[0025] 1) 称取 13g 的钛酸四丁酯(TBT),在持续搅拌的状态下溶于 20ml 的无水酒精中,待完全溶解后,室温下继续搅拌 30 分钟,记为溶液 A ;另称取 1.3g 的氢氧化锂和 1.5g 的蔗糖,在持续搅拌的状态下溶于 13ml 的去离子水中,完全溶解后,室温下继续搅拌 30 分钟,记

为溶液 B；

[0026] 2) 在持续搅拌的状态下用蠕动泵将 A 溶液逐滴加入 B 溶液中,直至 A 溶液全部滴加完成,继续搅拌 2h 使反应充分进行；

[0027] 3) 将所得的白色悬浊液移至 105℃的烘箱中烘干 24h 并将得到固体研磨成粉；

[0028] 4) 将所得白色粉末在通有高纯氩气的管式炉中高温煅烧 5h, 得到最终产物；

[0029] 将得到的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 复合负极材料应用于锂离子电池负极材料后进行充放电比容量和倍率性能测试： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 负极材料与导电剂、粘结剂混合制成电极片作为工作电极,金属锂为对电极,1mol/L 的 $\text{LiF}_6/\text{EC-DMC}$ (体积比 1 : 1) 为电解液,在氩气气氛手套箱中装配成模拟电池。对模拟电池进行充放电测试,电压范围为 1 ~ 3V(vs. Li^+/Li),1C 对应电流密度为 175mA/g。

[0030] 测试结果： $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 负极材料在 0.1C、1C、2C、5C、10C、20C 大倍率下如图 2 所示分别具有 173.6mAh/g、160.3mAh/g、155.4mAh/g、151.2mAh/g、147.5mAh/g、143.3mAh/g 的比容量。表明通过这种方法合成的 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{C}$ 负极材料具有优异的倍率性能。

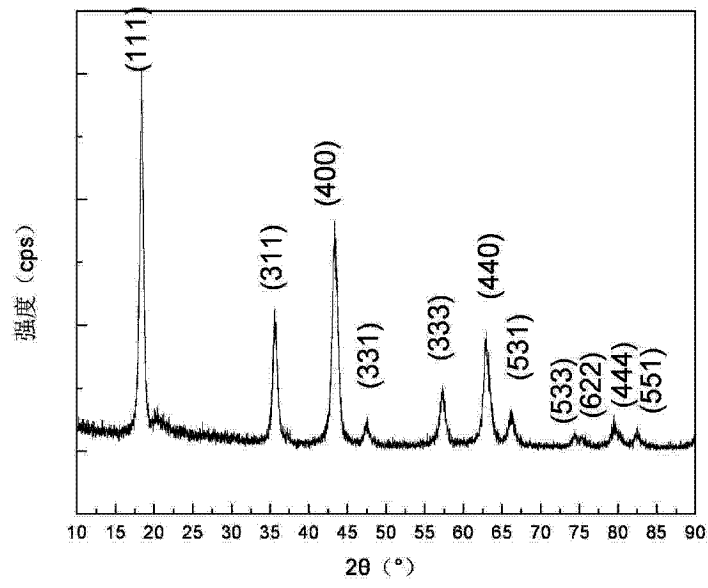


图 1

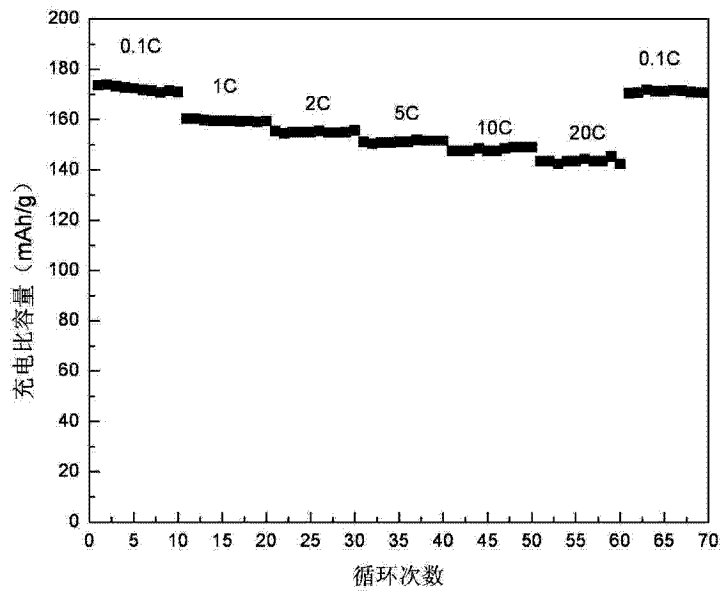


图 2