



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104577090 A

(43) 申请公布日 2015. 04. 29

(21) 申请号 201410808197. 1

(22) 申请日 2014. 12. 23

(71) 申请人 山东精工电子科技有限公司

地址 277800 山东省枣庄市高新区泰国工业园复元五路海特电子集团

(72) 发明人 关成善 宗继月 孟博 张淑芳

(74) 专利代理机构 济南泉城专利商标事务所
37218

代理人 张世静

(51) Int. Cl.

H01M 4/485(2010. 01)

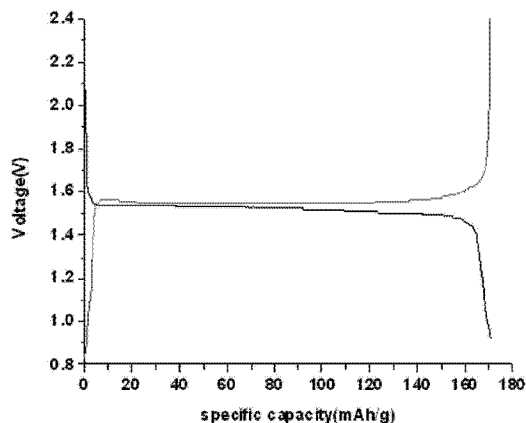
权利要求书3页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法

(57) 摘要

一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法,其特征在于:步骤如下:(1)按照摩尔比为Li:Ti=0.82:1的配比称取锂盐和纳米二氧化钛,加入分散剂,磁力搅拌得到的浆料利用微波化合干燥,将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下,自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料;(2)配制金属盐溶液,加入氨水调节pH值,按照配比称取纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中搅拌、静置,经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料;(3)分别称取碳源和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂以及去离子水于球磨罐中球磨,自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。



1. 一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法,其特征在于:步骤如下:(1)纳米钛酸锂材料的制备:按照摩尔比为 $\text{Li}:\text{Ti}=0.82:1$ 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛,将二者混合,加入分散剂,磁力搅拌2~5小时,得到的浆料利用微波化合干燥10~30分钟,将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升至 $600\sim 700^\circ\text{C}$ 预烧2~5小时,再以相同的速率升至 $750\sim 900^\circ\text{C}$ 保温10~16小时,自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料;

(2)金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备:配制金属盐溶液,加入氨水调节pH值为4.0~6.5,按照配比称取纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中,搅拌反应2小时后,静置14小时,经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料;

(3)碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备:分别称取碳源和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂以及去离子水于球磨罐中球磨2小时,得到的浆料利用微波化合干燥10~30分钟,将干燥好的物料在氮气气氛下以 $1\sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 $600\sim 800^\circ\text{C}$ 烧结5~12小时后,自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。

2. 根据权利要求1所述的一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法,其特征在于:所述的锂盐为醋酸锂、草酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂或氟化锂中的一种,所述的纳米二氧化钛为锐钛矿结构的纳米二氧化钛,所述的分散剂为无水乙醇、去离子水或丙酮中的一种或多种混合。

3. 根据权利要求1或2所述的一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法,其特征在于:所述的金属盐为 $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ 、 MgSO_4 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ 或 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ 中的一种;配制的金属盐溶液的浓度为 $0.05\sim 0.15\text{mol/L}$;称取的纳米钛酸锂材料的质量根据理论上包覆的金属氧化物的质量来计,使金属氧化物相对于钛酸锂的质量分数为 $1.0\sim 4.0\%$ 。

4. 根据权利要求3所述的一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法,其特征在于:所述的称取的碳源的量相对于钛酸锂的质量分数为 $5.0\sim 16.0\%$ 。

5. 根据权利要求4所述的一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法,其特征在于:所述碳源为葡萄糖、蔗糖、淀粉或柠檬酸中的一种。

6. 根据权利要求1所述的一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法,其特征在于:步骤如下:(1)纳米钛酸锂材料的制备:按照摩尔比为 $\text{Li}:\text{Ti}=0.82:1$ 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛,将二者混合,加入去离子水,磁力搅拌2小时,得到的浆料利用微波化合干燥30分钟,将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升至 600°C 预烧4小时,再以相同的速率升至 750°C 保温13小时,自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料;

(2)金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备:配制 0.1mol/L 的金属盐溶液,加入氨水调节pH值为6.0,称取使金属氧化物理论包覆量为 1.0% 的纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中,搅拌反应2小时后,静置14小时,经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料;

(3)碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备:分别称取葡萄糖和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂,其中葡萄糖的量相对于钛酸锂的质量分数为 6.0% ,再加入去离子水于球磨罐中球磨2小时,得到的浆料利用微波化合干燥30分钟,将干燥好的物料在氮气气氛下以 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 650°C 烧结5小时后,自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛

酸锂材料。

7. 根据权利要求 1 所述的一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法,其特征在 于:步骤如下:

(1) 纳米钛酸锂材料的制备:按照摩尔比为 $\text{Li}:\text{Ti}=0.82:1$ 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛,将二者混合,加入去离子水,磁力搅拌 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升至 600°C 预烧 4 小时,再以相同的速率升至 750°C 保温 13 小时,自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料;

(2) 金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备:配制 0.1mol/L 的金属盐溶液,加入氨水调节 pH 值为 6.0,称取使金属氧化物理论包覆量为 2.0% 的纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中,搅拌反应 2 小时后,静置 14 小时,经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料;

(3) 碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备:分别称取葡萄糖和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂,其中葡萄糖的量相对于钛酸锂的质量分数为 9.0%,再加入去离子水于球磨罐中球磨 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的物料在氮气气氛下以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 650°C 烧结 5 小时后,自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。

8. 根据权利要求 1 所述的一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法,其特征在 于:步骤如下:(1) 纳米钛酸锂材料的制备:按照摩尔比为 $\text{Li}:\text{Ti}=0.82:1$ 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛,将二者混合,加入去离子水,磁力搅拌 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升至 600°C 预烧 4 小时,再以相同的速率升至 750°C 保温 13 小时,自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料;

(2) 金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备:配制 0.1mol/L 的金属盐溶液,加入氨水调节 pH 值为 6.0,称取使金属氧化物理论包覆量为 3.0% 的纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中,搅拌反应 2 小时后,静置 14 小时,经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料;

(3) 碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备:分别称取葡萄糖和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂,其中葡萄糖的量相对于钛酸锂的质量分数 12.0%,再加入去离子水于球磨罐中球磨 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的物料在氮气气氛下以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率升至 650°C 烧结 5 小时后,自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。

9. 根据权利要求 1 所述的一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法,其特征在 于:步骤如下:(1) 纳米钛酸锂材料的制备:按照摩尔比为 $\text{Li}:\text{Ti}=0.82:1$ 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛,将二者混合,加入去离子水,磁力搅拌 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 的升温速率先升至 600°C 预烧 4 小时,再以相同的速率升至 750°C 保温 13 小时,自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料;

(2) 金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备:配制 0.1mol/L 的金属盐溶液,加入氨水调节 pH 值为 6.0,称取使金属氧化物理论包覆量为 4.0% 的纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液

中,搅拌反应 2 小时后,静置 14 小时,经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料;

(3) 碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备:分别称取葡萄糖和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂,其中葡萄糖的量相对于钛酸锂的质量分数为 16.0%,再加入的去离子水于球磨罐中球磨 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的物料在氮气气氛下以 5°C/min 的升温速率升至 650°C 烧结 5 小时后,自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。

一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种电化学材料制备,尤其涉及一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法。

背景技术

[0002] 当今社会,锂离子电池已经成为新型二次化学电池电源领域的研究热点之一,相比于传统电池,其具有平均放电电压高、体积比容量大、循环性能好的优点。锂离子二次电池性能的优劣主要依赖于其正、负极活性材料。

[0003] 尖晶石型钛酸锂作为锂离子电池负极材料相比于其他碳负极材料具有明显的优势:它具有较高的 Ti^{4+}/Ti^{3+} (1.55V vs Li^+/Li) 氧化还原电势,电极在工作过程中不与常用电解质溶液发生反应,具有较高的能量转化效率,比碳负极以及金属锂有更高的安全性;锂离子在其中嵌入和脱出过程中材料结构几乎不发生变化,比碳负极有更优良的循环性能和寿命,其被称为“零应变”电极材料;它具有理想的充放电平台,平台容量可达放电容量的90%以上,充放电结束后有明显的电压突变特征,不需加入防过充装置;它具有较高的化学扩散系数,有利于锂离子的快速脱嵌反应,适合快速充放电。由此可见,钛酸锂材料是锂离子电池具有发展前景的负极材料,有巨大的研究价值及商业价值。

[0004] 常用的纯相钛酸锂材料电导率偏低,高倍率放电容量衰减较快,材料的振实密度密度较低,这些都限制了钛酸锂负极材料的广泛使用,因此需要对纯相钛酸锂进行改性研究,从而实现其高倍率性能,目前主要从两个方面着手:一是制备粒径均匀分布的纳米钛酸锂材料;二是提高该材料的电子及离子导电性能。

[0005] 专利 CN 102376947A 公开了一种氧化铝包覆纳米钛酸锂复合材料的制备方法。他们首先制备出纯相纳米钛酸锂材料,然后将纳米钛酸锂材料进行分散处理制备出钛酸锂的悬浮液,最后向钛酸锂悬浮液中加入铝盐溶液,调节 pH 值搅拌反应静置后过滤、洗涤、干燥,最后烧结得到氧化铝包覆纳米钛酸锂复合材料。专利 CN 102001701A 公开了一种碳包覆纳米钛酸锂材料的制备方法。他们首先利用化学气相沉积法在 TiO_2 前驱体表面均匀的包覆导电碳层,然后再将碳包覆纳米 TiO_2 与锂盐按照一定计量比混合,在惰性气氛下烧结而得到碳包覆纳米钛酸锂材料,1C 下 10 次循环后比容量为 165mAh/g 左右,5C 下 10 次循环后比容量为 155mAh/g 左右。

发明内容

[0006] 本发明的目的是提供一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法,针对纯相钛酸锂材料的电子导电率差带来的材料倍率性能差的问题,对钛酸锂材料进行碳及金属氧化物包覆改性,从而改善钛酸锂的导电率,实现材料的高倍率性能和循环性能的提高。

[0007] 为实现上述目的,本发明采用的技术方案为:

一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法,其特征在于:步骤如下:(1) 纳米钛酸锂材料的制备:按照摩尔比为 $Li:Ti=0.82:1$ 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛,将二者混

合,加入分散剂,磁力搅拌 2~5 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 10~30 分钟,将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 1~10℃/min 的升温速率先升至 600~700℃预烧 2~5 小时,再以相同的速率升至 750~900℃保温 10~16 小时,自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料;

(2) 金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备:配制金属盐溶液,加入氨水调节 pH 值为 4.0~6.5,按照配比称取纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中,搅拌反应 2 小时后,静置 14 小时,经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料;

(3) 碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备:分别称取碳源和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂以及去离子水于球磨罐中球磨 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 10~30 分钟,将干燥好的物料在氮气气氛下以 1~10℃/min 的升温速率升至 600~800℃烧结 5~12 小时后,自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。

[0008] 此方法中,所述的锂盐为醋酸锂、草酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂或氟化锂中的一种,所述的纳米二氧化钛为锐钛矿结构的纳米二氧化钛,所述的分散剂为无水乙醇、去离子水或丙酮中的一种或多种混合。

[0009] 此方法中,所述的金属盐为 $Al(NO_3)_3$ 、 $MgSO_4$ 、 $Ni(NO_3)_2$ 或 $Co(NO_3)_2$ 中的一种;配制的金属盐溶液的浓度为 0.05~0.15mol/L;称取的纳米钛酸锂材料的质量根据理论上包覆的金属氧化物的质量来计,使金属氧化物相对于钛酸锂的质量分数为 1.0~4.0%。

[0010] 此方法中,所述的称取的碳源的量相对于钛酸锂的质量分数为 5.0~16.0%。

[0011] 此方法中,所述碳源为葡萄糖、蔗糖、淀粉或柠檬酸中的一种。

[0012] 此方法中,步骤如下:(1)纳米钛酸锂材料的制备:按照摩尔比为 Li:Ti=0.82:1 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛,将二者混合,加入去离子水,磁力搅拌 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 5℃/min 的升温速率先升至 600℃预烧 4 小时,再以相同的速率升至 750℃保温 13 小时,自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料;

(2) 金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备:配制 0.1 mol/L 的金属盐溶液,加入氨水调节 pH 值为 6.0,称取使金属氧化物理论包覆量为 1.0% 的纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中,搅拌反应 2 小时后,静置 14 小时,经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料;

(3) 碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备:分别称取葡萄糖和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂,其中葡萄糖的量相对于钛酸锂的质量分数为 6.0%,再加入去离子水于球磨罐中球磨 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的物料在氮气气氛下以 5℃/min 的升温速率升至 650℃烧结 5 小时后,自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。

[0013] 此方法中,步骤如下:

(1) 纳米钛酸锂材料的制备:按照摩尔比为 Li:Ti=0.82:1 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛,将二者混合,加入去离子水,磁力搅拌 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 5℃/min 的升温速率先升至 600℃预烧 4 小时,再以相同的速率升至 750℃保温 13 小时,自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料;

(2) 金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备:配制 0.1mol/L 的金属盐溶液,加入氨水调

节 pH 值为 6.0, 称取使金属氧化物理论包覆量为 2.0% 的纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中, 搅拌反应 2 小时后, 静置 14 小时, 经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料;

(3) 碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备: 分别称取葡萄糖和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂, 其中葡萄糖的量相对于钛酸锂的质量分数为 9.0%, 再加入去离子水于球磨罐中球磨 2 小时, 得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟, 将干燥好的物料在氮气气氛下以 5°C/min 的升温速率升至 650°C 烧结 5 小时后, 自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。

[0014] 此方法中, 步骤如下: (1) 纳米钛酸锂材料的制备: 按照摩尔比为 Li:Ti=0.82:1 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛, 将二者混合, 加入去离子水, 磁力搅拌 2 小时, 得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟, 将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 5°C/min 的升温速率先升至 600°C 预烧 4 小时, 再以相同的速率升至 750°C 保温 13 小时, 自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料。

[0015] (2) 金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备: 配制 0.1 mol/L 的金属盐溶液, 加入氨水调节 pH 值为 6.0, 称取使金属氧化物理论包覆量为 3.0% 的纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中, 搅拌反应 2 小时后, 静置 14 小时, 经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料。

[0016] (3) 碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备: 分别称取葡萄糖和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂, 其中葡萄糖的量相对于钛酸锂的质量分数 12.0%, 再加入去离子水于球磨罐中球磨 2 小时, 得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟, 将干燥好的物料在氮气气氛下以 5°C/min 的升温速率升至 650°C 烧结 5 小时后, 自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。

[0017] 此方法中, 步骤如下: (1) 纳米钛酸锂材料的制备: 按照摩尔比为 Li:Ti=0.82:1 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛, 将二者混合, 加入去离子水, 磁力搅拌 2 小时, 得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟, 将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 5°C/min 的升温速率先升至 600°C 预烧 4 小时, 再以相同的速率升至 750°C 保温 13 小时, 自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料。

[0018] (2) 金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备: 配制 0.1 mol/L 的金属盐溶液, 加入氨水调节 pH 值为 6.0, 称取使金属氧化物理论包覆量为 4.0% 的纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中, 搅拌反应 2 小时后, 静置 14 小时, 经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料;

(3) 碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备: 分别称取葡萄糖和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂, 其中葡萄糖的量相对于钛酸锂的质量分数为 16.0%, 再加入的去离子水于球磨罐中球磨 2 小时, 得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟, 将干燥好的物料在氮气气氛下以 5°C/min 的升温速率升至 650°C 烧结 5 小时后, 自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。

[0019] 本发明的优点效果在于: 由于使用本发明的这种方法, 该制备方法工艺流程简单, 易于实现工业化生产, 制备的钛酸锂复合材料具有优异的电化学性能, 本发明制备的钛酸锂复合材料克服了纯相钛酸锂材料电子导电率差的问题, 循环性能及倍率性能得到了有效

提高。

附图说明

[0020] 图 1 是钛酸锂复合材料的首次(0.2C)充放电曲线,电压范围为 0.8~2.0V;

图 2 是钛酸锂复合材料在 1C 倍率下的循环性能测试图。

具体实施方式

[0021] 下面结合附图和具体实施例对本发明作进一步说明:

本发明如图 1、2 所示,一种碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备方法,其特征在于:步骤如下:(1) 纳米钛酸锂材料的制备:按照摩尔比为 Li:Ti=0.82:1 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛,将二者混合,加入分散剂,磁力搅拌 2~5 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 10~30 分钟,将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 1~10°C/min 的升温速率先升至 600~700°C 预烧 2~5 小时,再以相同的速率升至 750~900°C 保温 10~16 小时,自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料;(2) 金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备:配制金属盐溶液,加入氨水调节 pH 值为 4.0~6.5,按照配比称取纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中,搅拌反应 2 小时后,静置 14 小时,经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料;(3) 碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备:分别称取碳源和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂以及去离子水于球磨罐中球磨 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 10~30 分钟,将干燥好的物料在氮气气氛下以 1~10°C/min 的升温速率升至 600~800°C 烧结 5~12 小时后,自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。

[0022] 在本实施例中,所述的锂盐为醋酸锂、草酸锂、碳酸锂、氢氧化锂、硝酸锂或氟化锂中的一种,所述的纳米二氧化钛为锐钛矿结构的纳米二氧化钛,所述的分散剂为无水乙醇、去离子水或丙酮中的一种或多种混合。

[0023] 在本实施例中,所述的金属盐为 $Al(NO_3)_3$ 、 $MgSO_4$ 、 $Ni(NO_3)_2$ 或 $Co(NO_3)_2$ 中的一种;配制的金属盐溶液的浓度为 0.05~0.15mol/L;称取的纳米钛酸锂材料的质量根据理论上包覆的金属氧化物的质量来计,使金属氧化物相对于钛酸锂的质量分数为 1.0~4.0%。

[0024] 在本实施例中,所述的称取的碳源的量相对于钛酸锂的质量分数为 5.0~16.0%。

[0025] 在本实施例中,所述碳源为葡萄糖、蔗糖、淀粉或柠檬酸中的一种。

[0026] 实施例 1

(1) 纳米钛酸锂材料的制备:按照摩尔比为 Li:Ti=0.82:1 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛,将二者混合,加入去离子水,磁力搅拌 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 5°C/min 的升温速率先升至 600°C 预烧 4 小时,再以相同的速率升至 750°C 保温 13 小时,自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料。

[0027] (2) 金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备:配制 0.1 mol/L 的金属盐溶液,加入适量氨水调节 pH 值为 6.0,称取使金属氧化物理论包覆量为 1.0% 的纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中,搅拌反应 2 小时后,静置 14 小时,经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料。

[0028] (3) 碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备:分别称取葡萄糖和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂,其中葡萄糖的量相对于钛酸锂的质量分数为 6.0%,再加入适量的去离子

水于球磨罐中球磨 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的物料在氮气气氛下以 5°C /min 的升温速率升至 650°C 烧结 5 小时后,自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。

[0029] 实施例 2

(1) 纳米钛酸锂材料的制备:按照摩尔比为 Li:Ti=0.82:1 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛,将二者混合,加入去离子水,磁力搅拌 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 5°C /min 的升温速率先升至 600°C 预烧 4 小时,再以相同的速率升至 750°C 保温 13 小时,自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料。

[0030] (2) 金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备:配制 0.1 mol/L 的金属盐溶液,加入适量氨水调节 pH 值为 6.0,称取使金属氧化物理论包覆量为 2.0% 的纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中,搅拌反应 2 小时后,静置 14 小时,经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料。

[0031] (3) 碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备:分别称取葡萄糖和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂,其中葡萄糖的量相对于钛酸锂的质量分数为 9.0%,再加入适量的去离子水于球磨罐中球磨 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的物料在氮气气氛下以 5°C /min 的升温速率升至 650°C 烧结 5 小时后,自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。

[0032] 实施例 3

(1) 纳米钛酸锂材料的制备:按照摩尔比为 Li:Ti=0.82:1 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛,将二者混合,加入去离子水,磁力搅拌 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 5°C /min 的升温速率先升至 600°C 预烧 4 小时,再以相同的速率升至 750°C 保温 13 小时,自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料。

[0033] (2) 金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备:配制 0.1 mol/L 的金属盐溶液,加入适量氨水调节 pH 值为 6.0,称取使金属氧化物理论包覆量为 3.0% 的纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中,搅拌反应 2 小时后,静置 14 小时,经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂材料。

[0034] (3) 碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备:分别称取葡萄糖和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂,其中葡萄糖的量相对于钛酸锂的质量分数为 12.0%,再加入适量的去离子水于球磨罐中球磨 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的物料在氮气气氛下以 5°C /min 的升温速率升至 650°C 烧结 5 小时后,自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。

[0035] 实施例 4

(1) 纳米钛酸锂材料的制备:按照摩尔比为 Li:Ti=0.82:1 的配比称取锂盐和纳米二氧化钛,将二者混合,加入去离子水,磁力搅拌 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的前驱体置于马弗炉中空气气氛下以 5°C /min 的升温速率先升至 600°C 预烧 4 小时,再以相同的速率升至 750°C 保温 13 小时,自然冷却到室温即得到纳米钛酸锂材料。

[0036] (2) 金属氢氧化物包覆钛酸锂材料的制备:配制 0.1 mol/L 的金属盐溶液,加入适量氨水调节 pH 值为 6.0,称取使金属氧化物理论包覆量为 4.0% 的纳米钛酸锂材料加入金属盐溶液中,搅拌反应 2 小时后,静置 14 小时,经过滤、洗涤、干燥处理后得到金属氢氧化物包

覆的纳米钛酸锂材料。

[0037] (3) 碳及氧化物复合改性钛酸锂材料的制备:分别称取葡萄糖和金属氢氧化物包覆的纳米钛酸锂,其中葡萄糖的量相对于钛酸锂的质量分数为 16.0%,再加入适量的去离子水于球磨罐中球磨 2 小时,得到的浆料利用微波化合干燥 30 分钟,将干燥好的物料在氮气气氛下以 5°C/min 的升温速率升至 650°C 烧结 5 小时后,自然冷却到室温即得碳及氧化物复合改性钛酸锂材料。

[0038] 实施例结果表明,当金属氧化物的包覆量为 3.0%,碳源的包覆量为 9.0% 时制备的钛酸锂复合材料的电化学性能最好,是锂离子电池良好的负极材料。上述实施例中碳源只列举了葡萄糖的情况,选用其他碳源如蔗糖、淀粉、柠檬酸与葡萄糖所产生的实验结果相似。

[0039] 将上述实施例中所得的钛酸锂复合材料组装成模具电池,模具电池中材料比例为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}:\text{SP}:\text{PVDF}=90:5:5$,采用 Clgard2300 型隔膜,负极为锂片,分别以 0.2C、0.5C、1.0C 倍率进行充放电性能测试,充放电电压为 0.8 ~2.0V。图 1 给出了所制备的钛酸锂复合材料在 0.2C 倍率下的首次充放电曲线,其在 1C 倍率下的循环性能测试如图 2 所示。由图可以看出,该方法制备的钛酸锂复合材料倍率性能和循环性能都较好。

[0040] 上面所述的实施例仅仅是对本发明的优选实施方式进行了描述,并非对本发明的构思和保护范围进行限定,在不脱离本发明设计构思的前提下,本领域中普通工程技术人员对本发明的技术方案作出的各种变型和改进,均应落入本发明的保护范围。

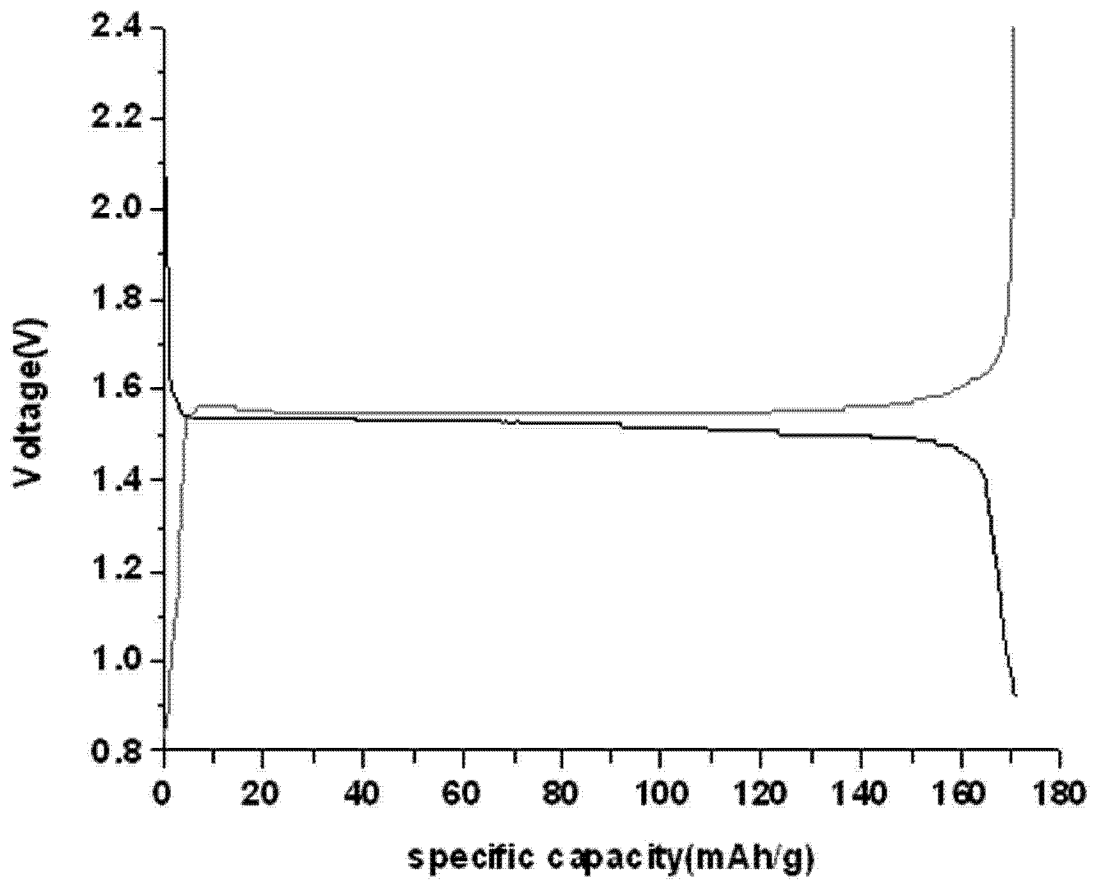


图 1

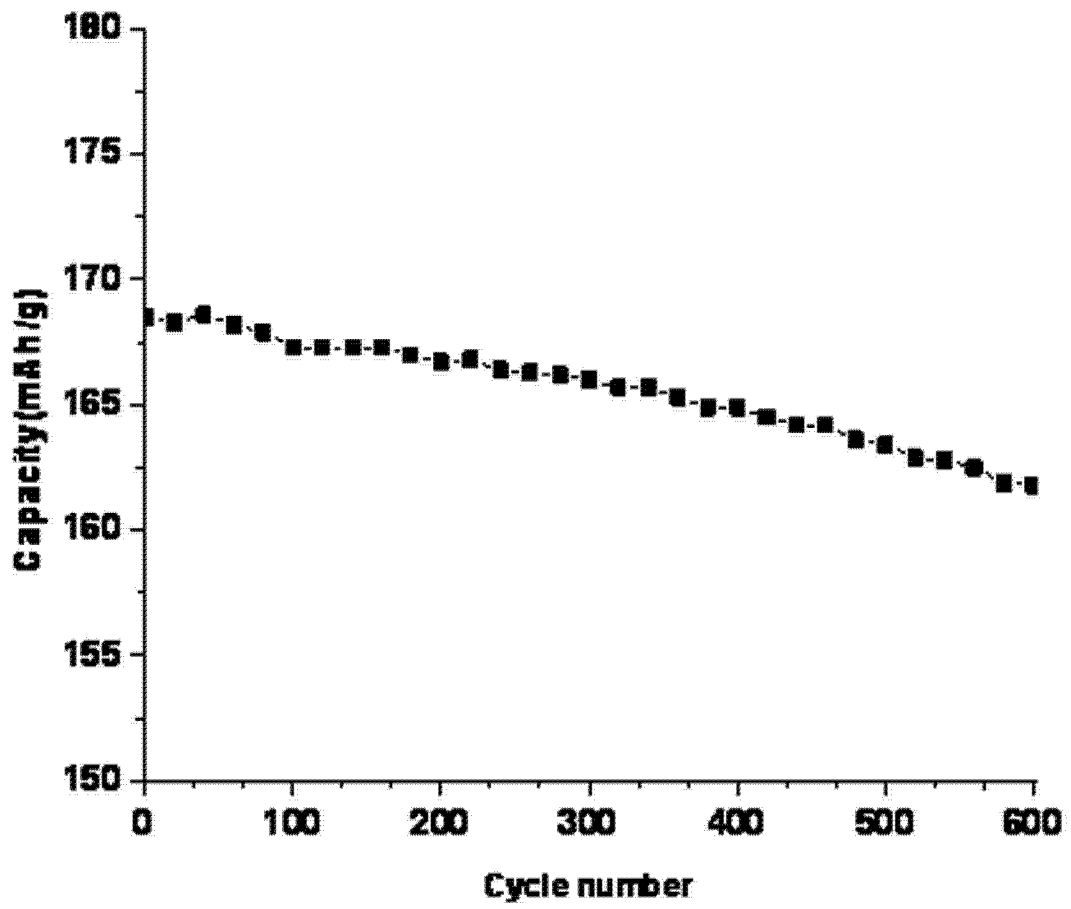


图 2