



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111446416 B

(45) 授权公告日 2021.05.28

(21) 申请号 202010323922.1

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2020.04.22

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 104941696 A, 2015.09.30

申请公布号 CN 111446416 A

CN 106784774 A, 2017.05.31

(43) 申请公布日 2020.07.24

CN 102683710 A, 2012.09.19

(73) 专利权人 江苏东源电器集团股份有限公司

KR 20190137367 A, 2019.12.11

地址 226341 江苏省南通市通州区十总镇  
东源大道1号

Shang Jiang等. Assembling porous carbon-coated TiO<sub>2</sub> (B)/anatase nanosheets on reduced graphene oxide for high performance lithium-ion batteries. 《Electrochimica Acta》. 2015, 第182卷

(72) 发明人 林伟 徐兵

Lei Dong 等. Hydrothermal synthesis of mixed crystal phases TiO<sub>2</sub>-reduced graphene oxide nanocomposites with small particle size for lithium ion batteries. 《INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY》. 2014, 第39卷 (第28期),

(74) 专利代理机构 北京志霖恒远知识产权代理  
事务所 (普通合伙) 11435

代理人 刘玉涵

审查员 段雅静

(51) Int. Cl.

H01M 4/13 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 4/583 (2010.01)

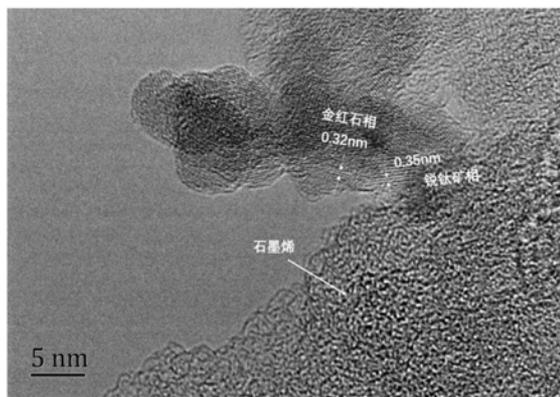
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备及应用

(57) 摘要

本发明公开了多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,包括以下步骤:以钛酸四丁酯为钛源,醇类化合物为一级溶剂,通过溶剂热法制备得到前驱体;前驱体在低于相变温度下,通过两步煅烧法转变成具有锐钛矿相和金红石相的相结TiO<sub>2</sub>;相结TiO<sub>2</sub>与石墨烯混合均匀置于二级溶剂中,恒温,进行超声处理,制得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯材料。一种多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料,是通过上述制备方法制得的。一种电池电极,是由多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料制备得到的。本发明最后制得的材料兼具了纳米TiO<sub>2</sub>赋予电池的高循环寿命,以及石墨烯赋予电极材料的高导电性和大电流放电能力。



1. 多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,其特征在于:所述方法包括以下步骤:

I、以钛酸四丁酯为钛源,丙三醇和乙醇组成的混合溶剂为一级溶剂,通过溶剂热法制备得到三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体;

II、将步骤I制得的三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体在低于相变温度下,通过两步煅烧法转变成具有锐钛矿相和金红石相的相结TiO<sub>2</sub>,相结TiO<sub>2</sub>的形貌为三维多级结构;

第一次煅烧过程空气通入量为1~25ml/min;采用的升温工艺为升温速度为1~5℃/min,煅烧温度为200~400℃,煅烧时间为1~4h;第二次煅烧过程空气通入量为30-100 ml/min;采用的升温工艺为升温速度为6~10℃/min,煅烧温度300~550℃,煅烧时间为1~3h;

III、将步骤II制备的相结TiO<sub>2</sub>与石墨烯混合均匀得到复合材料,将复合材料置于二级溶剂中,恒温温度为40~80℃,进行超声处理,待二级溶剂完全挥发后制得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料。

2. 根据权利要求1所述的多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤I中丙三醇和乙醇的体积比为1:4~1:1。

3. 根据权利要求1所述的多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤I中钛酸四丁酯与一级溶剂的体积比为2%~10%。

4. 根据权利要求1所述的多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,其特征在于:三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体在第一次煅烧过程结束,并且冷却至室温后开始第二次煅烧过程。

5. 根据权利要求1所述的多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤III中按复合材料中石墨烯的质量比为1%~10%添加相结TiO<sub>2</sub>。

6. 根据权利要求1所述的多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,其特征在于:所述步骤III中二级溶剂为乙醇、丙酮或水中的一种。

7. 一种多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料,其特征在于:所述负极材料是通过权利要求1~6任一所述的多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法制得的。

8. 一种电池电极,其特征在于:所述电池电极是由权利要求7所述的多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料制备得到的。

## 多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备及应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于电化学储能领域,具体涉及一种锂离子电池负极材料三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯材料的制备及应用。

### 背景技术

[0002] 在过去几十年,锂离子电池因其高能量密度和长循环寿命被广泛应用于便携式电子设备、电动汽车及储能等领域。目前,在锂离子电池的工业生产中,石墨被用作主要负极材料,然而,石墨电极的低放电电压(0.2V vs. Li/Li+)仍会影响锂离子电池的高倍率性能和安全性能(充放电过程会析锂产生锂枝晶)。过渡金属氧化物由于其高放电电压、高放电比容量等特点被认为是一种潜在的高能量密度锂离子电池负极材料。在众多过渡金属氧化物中,TiO<sub>2</sub>的工作电压约为1.6V vs. Li/Li+(高于石墨负极材料),其体积在充放电过程中变化较小(“零体积效应”),其结构稳定且来源丰富引起了广泛关注。多种相态的TiO<sub>2</sub>,如锐钛矿相、金红石相及TiO<sub>2</sub>(B)相,被用作负极材料进行研究。然而,TiO<sub>2</sub>低的电导率直接影响了其实际应用。为解决这一问题,人们提出了多种策略,如构建相结、构筑多级结构、掺杂等价离子及复合其他导电材料等。在众多方法中,与碳材料复合被认为是一种提高电化学性能的有效措施,这是因为通过复合一方面可以建立稳定的界面从而减少活性物质与电解液间的副反应,另一方面也可以促进TiO<sub>2</sub>的电子传导。石墨烯是一种典型的碳材料,其特殊的网状结构可为电子提供快速的传输通道,且其具有较高的克容量和锂离子迁移率。此外,由纳米粒子构成的多级结构可缩短锂离子扩散途径,同时提供更多的储锂位点。因此结合相结、多级结构及材料复合的优势来设计材料可改善负极材料的性能,具有重要的应用价值。

[0003] CN108511696A公开了一种二氧化钛/石墨烯复合材料的制备方法,将该材料用于负极材料,0.1C倍率测试结果表明,首次放电比容量为253.6mAh/g,循环50次后放电比容量为183.6mAh/g,容量保持率为72.40%,这在一定程度上提高了电化学性能,但由于体相TiO<sub>2</sub>自身低的电导率等特性使得材料最终的循环性能不能满足要求。

### 发明内容

[0004] 为了解决上述技术所存在的不足之处,本发明提供了多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备及应用。

[0005] 为了解决以上技术问题,本发明采用的技术方案是:多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,方法包括以下步骤:

[0006] I、以钛酸四丁酯(TBOT)为钛源,醇类化合物为一级溶剂,通过溶剂热法制备得到三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体;

[0007] II、将步骤I制得的三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体在低于相变温度(600℃)下,通过两步煅烧法转变成具有锐钛矿相(A)和金红石相(R)的相结TiO<sub>2</sub>,相结TiO<sub>2</sub>的形貌为三维多级结构;

[0008] III、将步骤II制备的相结TiO<sub>2</sub>与石墨烯混合均匀得到复合材料,将复合材料置于

二级溶剂中,恒温温度为40~80℃,进行超声处理,待二级溶剂完全挥发后制得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料。

[0009] 进一步地,步骤I中一级溶剂为丙三醇和乙醇组成的混合溶剂,且丙三醇和乙醇的体积比为1:4~1:1。

[0010] 进一步地,步骤I中钛酸四丁酯与一级溶剂的体积比为2%~10%。

[0011] 进一步地,两步煅烧法中的第一次煅烧过程和第二次煅烧过程中的空气通入量不同,且采用的升温工艺不同;其中,三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体在第一次煅烧过程结束,并且冷却至室温后开始第二次煅烧过程。

[0012] 进一步地,第一次煅烧过程空气通入量为1~25ml/min;采用的升温工艺为升温速度为1~5℃/min,煅烧温度为200~400℃,煅烧时间为1~4h。

[0013] 进一步地,第二次煅烧过程空气通入量为30-100ml/min;采用的升温工艺为升温速度为2~10℃/min,煅烧温度优选300~550℃,煅烧时间为1~3h。

[0014] 进一步地,按复合材料中石墨烯的质量比为1%~10%添加相结TiO<sub>2</sub>。

[0015] 进一步地,步骤III中二级溶剂为乙醇、丙酮或水中的一种。

[0016] 一种多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料,是通过多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法制得的。

[0017] 一种电池电极,是由多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料制备得到的。

[0018] 本发明具有的有益效果为:本发明提供了一种多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法;该复合材料中TiO<sub>2</sub>具有相结(A/R)和三维多级结构,这种特殊结构可缩短锂离子扩散途径;另外,石墨烯的存在能较好的提高TiO<sub>2</sub>的电化学动力学;最后制得的三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料兼具了纳米TiO<sub>2</sub>赋予电池的高循环寿命,以及石墨烯赋予电极材料的高导电性和大电流放电能力。

## 附图说明

[0019] 图1为三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体(图a1,a2)和三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>(图 b1,b2)的SEM图。

[0020] 图2为三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>(a,b:一次煅烧,二次煅烧)的XRD图。

[0021] 图3为三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯的TEM图。

[0022] 图4为三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯材料的循环特性图。

## 具体实施方式

[0023] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0024] 实施例一、

[0025] 三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,方法包括以下步骤:

[0026] I、将丙三醇和乙醇按体积比为1:4混合均匀制得一级溶剂,按钛酸四丁酯(TBOT)与一级溶剂的体积比为10%,向一级溶剂中加入钛酸四丁酯。搅拌均匀后装入反应釜,于180℃,溶剂热反应50h,得到三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体。由图1中的a1和a2 SEM图可清晰的看出,三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体为由类似“带”结构组装而成的三维多级花型结构。

[0027] II、将步骤I制得的三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体置于炉中,空气通入量为 25ml/min,

先以1°C/min的升温速度升温至200°C,保持该温度煅烧4h,待第一次煅烧结束,样品冷却至室温后进行二次煅烧。此时,空气通入量改为 30ml/min,以10°C/min的升温速度升温至300°C,保持该温度煅烧3h,即可获得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>。

[0028] 由图1知,经过煅烧后获得的TiO<sub>2</sub>晶体仍保持着三维多级花型形貌(图b1,b2)。对比图a2和b2,不同地是,经过煅烧处理后,表面光滑的带状结构变为由许多纳米粒子堆积而成的棒结构,此种由纳米粒子构成的多级结构可缩短锂离子扩散途径。另外,图2的XRD图表明了前驱体经过煅烧处理后形成了含有锐钛矿和金红石的相结TiO<sub>2</sub>。

[0029] III、按复合材料中石墨烯的质量比为1%添加三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>,混合均匀后加入到乙醇溶剂中,温度设为40°C,进行超声处理,待溶剂完全挥发制得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯材料。由图3的TEM图可知,相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯材料被成功制备。

[0030] 实施例二、

[0031] 三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,方法包括以下步骤:

[0032] I、将丙三醇和乙醇按体积比为1:1混合均匀制得一级溶剂,按钛酸四丁酯(TBOT)与一级溶剂的体积比为2%,向一级溶剂中加入钛酸四丁酯。搅拌均匀后装入反应釜,于180°C,溶剂热反应12h,得到三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体。

[0033] II、将步骤I制得的三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体置于炉中,空气通入量为 1ml/min,先以5°C/min的升温速度升温至400°C,保持该温度煅烧1h,待第一次煅烧结束,样品冷却至室温后进行二次煅烧。此时,空气通入量改为 100ml/min,以2°C/min的升温速度升温至550°C,保持该温度煅烧1h,即可获得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>。

[0034] III、按复合材料中石墨烯的质量比为10%添加三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>,混合均匀后加入到水溶剂中,温度设为80°C,进行超声处理,待溶剂完全挥发制得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料。

[0035] 实施例三、

[0036] 三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,方法包括以下步骤:

[0037] I、将丙三醇和乙醇按体积比为1:2混合均匀制得一级溶剂,按钛酸四丁酯(TBOT)与一级溶剂的体积比为5%,向一级溶剂中加入钛酸四丁酯。搅拌均匀后装入反应釜,于180°C,溶剂热反应20h,得到三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体。

[0038] II、将步骤I制得的三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体置于炉中,空气通入量为 20ml/min,先以2°C/min的升温速度升温至300°C,保持该温度煅烧3h,待第一次煅烧结束,样品冷却至室温后进行二次煅烧。此时,空气通入量改为 80ml/min,以4°C/min的升温速度升温至450°C,保持该温度煅烧2h,即可获得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>。

[0039] III、按复合材料中石墨烯的质量比为5%添加三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>,混合均匀后加入到丙酮溶剂中,温度设为60°C,进行超声处理,待溶剂完全挥发制得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料。

[0040] 实施例四、

[0041] 三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,方法包括以下步骤:

[0042] I、将丙三醇和乙醇按体积比为1:3混合均匀制得一级溶剂,按钛酸四丁酯(TBOT)与一级溶剂的体积比为7%,向一级溶剂中加入钛酸四丁酯。搅拌均匀后装入反应釜,于180°C,溶剂热反应30h,得到三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体。

[0043] II、将步骤I制得的三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体置于炉中,空气通入量为 15ml/min,先以3°C/min的升温速度升温至300°C,保持该温度煅烧2h,待第一次煅烧结束,样品冷却至室温后进行二次煅烧。此时,空气通入量改为 50ml/min,以6°C/min的升温速度升温至350°C,保持该温度煅烧2.5h,即可获得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>。

[0044] III、按复合材料中石墨烯的质量比为7%添加三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>,混合均匀后加入到水溶剂中,温度设为70°C,进行超声处理,待溶剂完全挥发制得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料。

[0045] 实施例五、

[0046] 三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,方法包括以下步骤:

[0047] I、将丙三醇和乙醇按体积比为1:1混合均匀制得一级溶剂,按钛酸四丁酯(TBOT)与一级溶剂的体积比为10%,向一级溶剂中加入钛酸四丁酯。搅拌均匀后装入反应釜,于180°C,溶剂热反应40h,得到三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体。

[0048] II、将步骤I制得的三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体置于炉中,空气通入量为 10ml/min,先以4°C/min的升温速度升温至400°C,保持该温度煅烧1.5h,待第一次煅烧结束,样品冷却至室温后进行二次煅烧。此时,空气通入量改为 70ml/min,以5°C/min的升温速度升温至500°C,保持该温度煅烧2h,即可获得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>。

[0049] III、按复合材料中石墨烯的质量比为3%添加三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>,混合均匀后加入到丙酮溶剂中,温度设为50°C,进行超声处理,待溶剂完全挥发制得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料。

[0050] 实施例六、

[0051] 三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,方法包括以下步骤:

[0052] I、将丙三醇和乙醇按体积比为1:1混合均匀制得一级溶剂,按钛酸四丁酯(TBOT)与一级溶剂的体积比为2%,向一级溶剂中加入钛酸四丁酯。搅拌均匀后装入反应釜,于180°C,溶剂热反应12h,得到三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体。

[0053] II、将步骤I制得的三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体置于炉中,空气通入量为 5ml/min,先以5°C/min的升温速度升温至400°C,保持该温度煅烧1h,待第一次煅烧结束,样品冷却至室温后进行二次煅烧。此时,空气通入量改为 90ml/min,以3°C/min的升温速度升温至550°C,保持该温度煅烧1h,即可获得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>。

[0054] III、按复合材料中石墨烯的质量比为9%添加三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>,混合均匀后加入到水溶剂中,温度设为80°C,进行超声处理,待溶剂完全挥发制得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料。

[0055] 实施例七、

[0056] 三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料的制备方法,方法包括以下步骤:

[0057] I、将丙三醇和乙醇按体积比为1:4混合均匀制得一级溶剂,按钛酸四丁酯(TBOT)与一级溶剂的体积比为9%,向一级溶剂中加入钛酸四丁酯。搅拌均匀后装入反应釜,于180°C,溶剂热反应50h,得到三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体。

[0058] II、将步骤I制得的三维多级结构TiO<sub>2</sub>前驱体置于炉中,空气通入量为 25ml/min,先以1°C/min的升温速度升温至200°C,保持该温度煅烧4h,待第一次煅烧结束,样品冷却至室温后进行二次煅烧。此时,空气通入量改为60ml/min,以4°C/min的升温速度升温至350

℃,保持该温度煅烧3h,即可获得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>。

[0059] III、按复合材料中石墨烯的质量比为2%添加三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>,混合均匀后加入到乙醇溶剂中,温度设为50℃,进行超声处理,待溶剂完全挥发制得三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯负极材料。

[0060] 实验结果与检测:

[0061] 将实施例一制备得到的三维多级结构相结TiO<sub>2</sub>复合石墨烯材料用作负极活性物质制作成电池的负极极片。

[0062] 极片制作中,导电剂选用导电炭黑(SP),粘结剂为羧甲基纤维素(CMC)和丁苯橡胶(SBR),且活性物质、SP、CMC和SBR按质量比80:10:5:5,再加入适量水混合调制成浆料,涂覆于铜箔集流体上,80℃真空干燥24 h后得到极片。

[0063] 采用金属锂片为对电极,电解液为1.0M LiPF<sub>6</sub>的乙基碳酸酯(EC)和二甲基碳酸酯(DMC)(体积比1:1)的溶液,隔膜选用celgard2400膜,在充满氩气的手套箱内组装成2032型扣式电池,电池静置12h,进行电化学性能测试。

[0064] 测试结果:在0.1C倍率,充放电区间为0.01~3V的条件下,由实施例一的复合材料所制备极片的首次放电比容量达到434.8mAh/g,经400次循环后放电比容量为387mAh/g(如图4),容量保持率为89%。当在5C大倍率下,其首次放电比容量具有279mAh/g。

[0065] 上述实施方式并非是对本发明的限制,本发明也并不仅限于上述举例,本技术领域的技术人员在本发明的技术方案范围内所做出的变化、改型、添加或替换,也均属于本发明的保护范围。

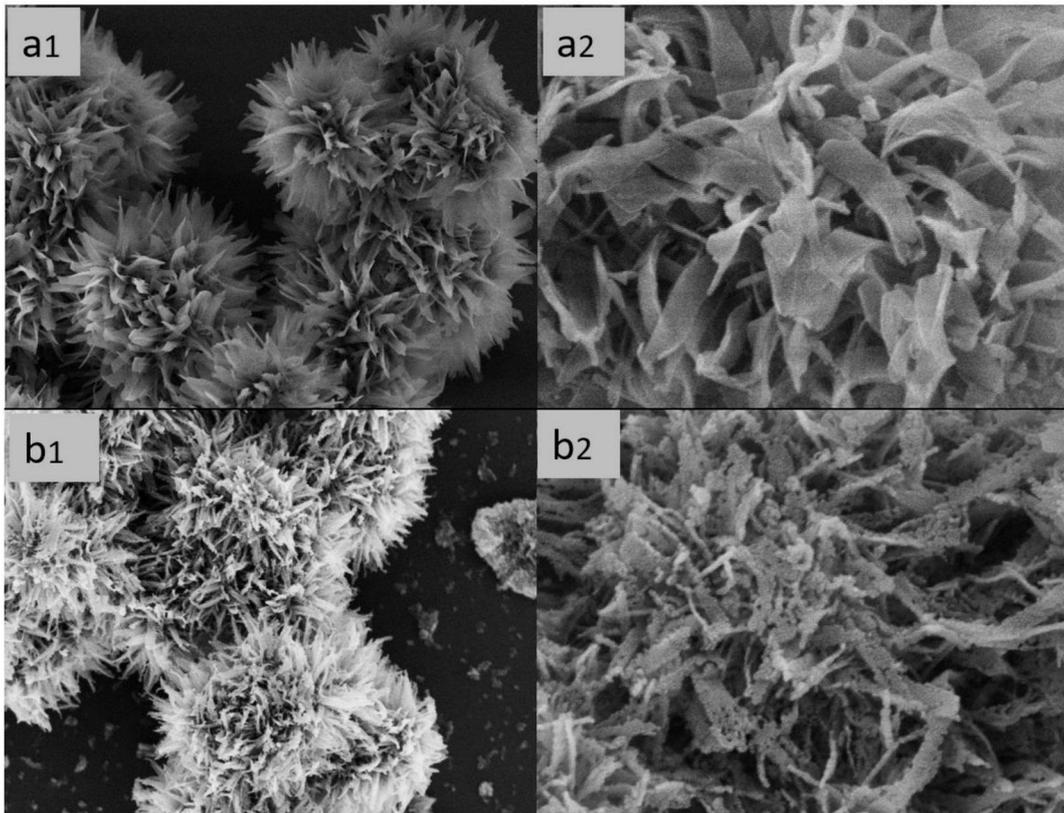


图1

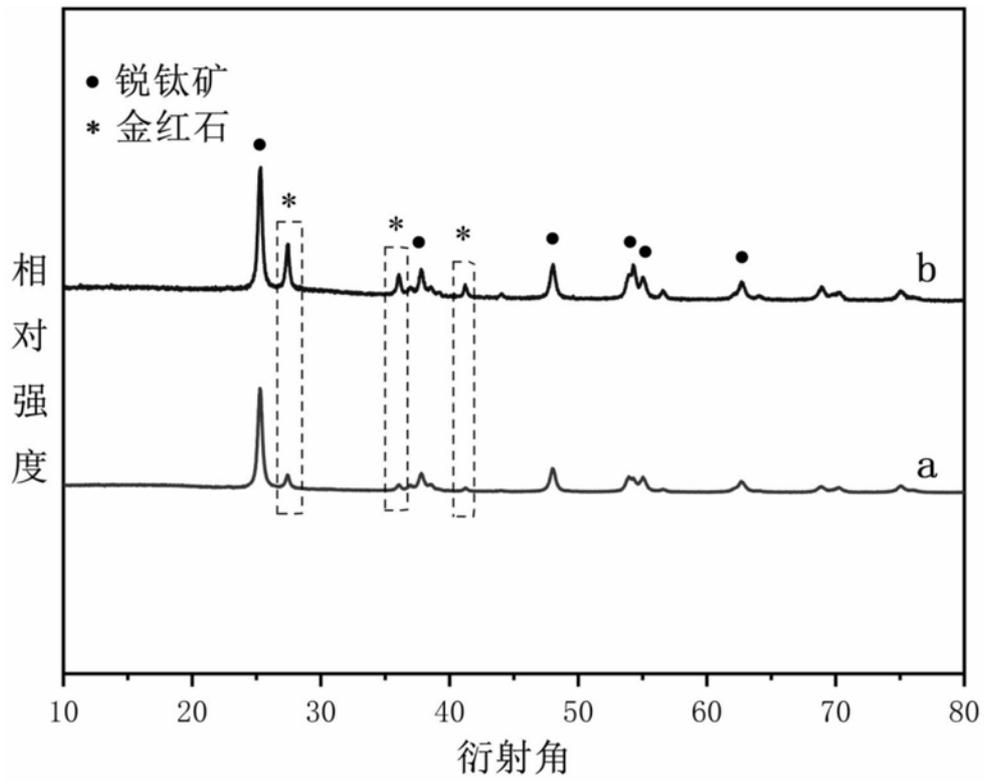


图2

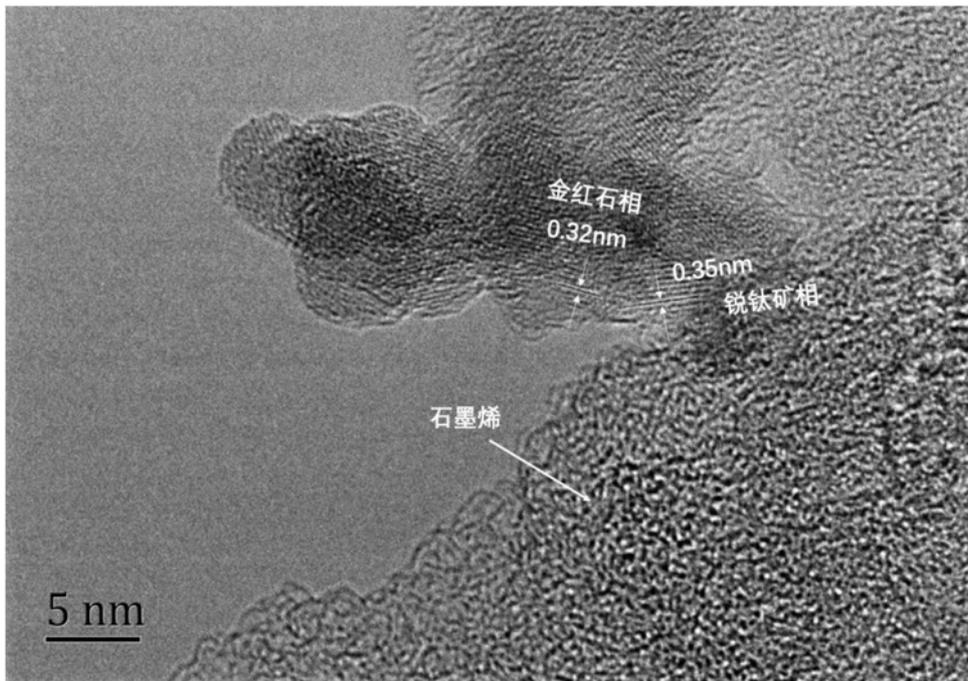


图3

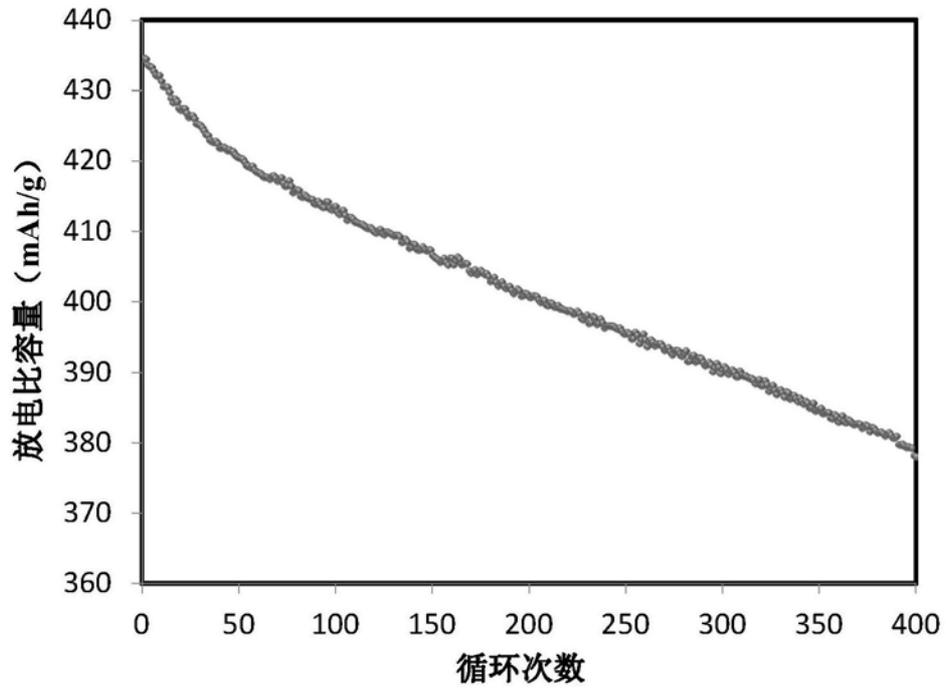


图4