

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102336435 A

(43) 申请公布日 2012. 02. 01

(21) 申请号 201110268492. 9

(22) 申请日 2011. 09. 13

(71) 申请人 福州大学

地址 350001 福建省福州市鼓楼区工业路
523 号

(72) 发明人 魏明灯 洪振生

(74) 专利代理机构 福州元创专利商标代理有限
公司 35100

代理人 蔡学俊

(51) Int. Cl.

C01G 23/047(2006. 01)

B82Y 40/00(2011. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

多孔金红石 TiO_2 介晶及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明公开了多孔金红石 TiO_2 介晶及其制备方法和应用, 该多孔金红石 TiO_2 介晶是八面体状或纳米棒状中的一种或两种的混合物; 八面体状介晶的粒径为 100-300nm; 纳米棒状介晶的长度为 250-400nm, 直径为 60-100nm。本发明首次将纳米多孔金红石 TiO_2 介晶作为锂离子阳极材料应用于锂离子电池中, 表现出较高的比容量和良好的循环稳定性。电流密度为 1C 的情况下, 首次放电比容量高达 312mAhg^{-1} , 经过 100 次循环后, 其比容量仍可达 155mAhg^{-1} 。该方法操作简便、成本低、纯度高, 可以大量合成。

1. 一种多孔金红石 TiO_2 介晶,其特征在於:所述的多孔金红石 TiO_2 介晶是八面体状或纳米棒状中的一种或两种的混合物;八面体状介晶的粒径为 100-300nm;纳米棒状介晶的长度为 250-400nm, 直径为 60-100nm。

2. 一种如权利要求 1 所述的多孔金红石 TiO_2 介晶的制备方法,其特征在於:所述制备方法的具体步骤如下:

(1)将 0.5-1.5 克二氧化钛粉末和 40-50 毫升氢氧化钾溶液混合,在 160 °C -200 °C 反应 48-96h;

(2) 过滤、滤渣用稀硝酸洗涤、60°C 干燥 12h 得预处理产物;

(3) 取 0.1-0.5 克干燥后的预处理产物和 0.5-2.0g 表面活性剂十六烷基苯磺酸钠一同分散于 40-100 mL 稀硝酸中磁力搅拌 5-15 天,再经离心干燥即得所述的多孔金红石 TiO_2 介晶。

3. 根据权利要求 2 所述的多孔金红石 TiO_2 介晶的制备方法,其特征在於:步骤(1)中所述的氢氧化钾溶液的浓度为 10-20mol/L,二氧化钛粉末的粒径是 15-25 nm;步骤(2)中所述的稀硝酸的浓度为 0.1 mol/L;步骤(3)中所述的稀硝酸的浓度为 1-3 mol/L。

4. 根据权利要求 2 所述的多孔金红石 TiO_2 介晶的制备方法,其特征在於:当表面活性剂十六烷基苯磺酸钠用量 X 在 $0.5 \leq X < 0.8\text{g}$ 时得到纳米棒状的 TiO_2 介晶,当表面活性剂十六烷基苯磺酸钠用量 X 在 $1.0 < X \leq 2.0\text{g}$ 时得到八面体状 TiO_2 介晶,当表面活性剂十六烷基苯磺酸钠用量 X 在 $0.8 \leq X \leq 1.0\text{g}$ 时得到八面体状 TiO_2 介晶和纳米棒状的 TiO_2 介晶的混合物。

5. 一种如权利要求 1 所述的多孔金红石 TiO_2 介晶或如权利要求 2 所述的制备方法制备的多孔金红石 TiO_2 介晶,其特征在於:所述的应用是将多孔金红石 TiO_2 介晶应用在锂电池中。

6. 根据权利要求 5 所述的多孔金红石 TiO_2 介晶的应用,其特征在於:所述多孔金红石 TiO_2 介晶应用在锂电池中,是按多孔金红石 TiO_2 介晶:聚偏氟乙烯:乙炔黑的质量比=70-75:5-10:15-20 混合研磨后均匀地涂在 0.25 cm^2 的铜片上做正极,负极为金属锂,电解质是 1M LiClO_4 的 EC+DEC+EMC (EC/DEC/EMC=1/1/1v/v/v) 溶液。

多孔金红石 TiO_2 介晶及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于电池材料学领域,更具体涉及一种多孔金红石 TiO_2 介晶及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 锂离子电池具有高电压、高容量、循环寿命长等显著优势,当前已广泛应用于移动电子设备、国防工业、电动汽车等领域。由于能源和环境保护的需要,电动汽车已成为当前新能源领域中最受关注的行业。因而,开发高性能的锂离子动力电池已成为近年来最热门的研究领域之一。当前,尖晶石锰酸锂、磷酸铁锂等动力电池正极材料已被广泛的研究并取得了较大的进展。然而,目前商业化的负极材料主要是石墨,石墨在充放电过程中表面可能引起金属锂的沉积,存在一定的安全隐患。因而开发具有快速充放电能力、循环性良好、比容量高的非碳负极材料具有十分重要的意义。钛基氧化物以其原料丰富、无毒无害、循环稳定性好和安全性好等优点,成为近年来人们较为广泛的关注的负极材料。

[0003] 目前还未有可控合成不同形貌多孔金红石 TiO_2 介晶及其在锂电池中的应用的的相关专利报道。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种多孔金红石 TiO_2 介晶及其制备方法和应用,这是首次将纳米多孔金红石 TiO_2 介晶作为锂离子阳极材料应用于锂离子电池中,而且多孔金红石 TiO_2 介晶的制备方法操作简便、成本低、纯度高,可以大量合成。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

本发明的多孔金红石 TiO_2 介晶是八面体状或纳米棒状中的一种或两种的混合物;八面体状介晶的粒径为 100-300nm;纳米棒状介晶的长度为 250-400nm,直径为 60-100nm。

[0006] 多孔金红石 TiO_2 介晶的制备方法的具体步骤如下:

(1)将 0.5-1.5 克二氧化钛粉末和 40-50 毫升氢氧化钾溶液混合,在 160 °C -200 °C 反应 48-96h;

(2) 过滤、滤渣用稀硝酸洗涤、60°C 干燥 12h 得预处理产物;

(3) 取 0.1-0.5 克干燥后的预处理产物和 0.5-2.0g 表面活性剂十六烷基苯磺酸钠一同分散于 40-100 mL 稀硝酸中磁力搅拌 5-15 天,再经离心干燥即得所述的多孔金红石 TiO_2 介晶。

[0007] 步骤(1)中所述的氢氧化钾溶液的浓度为 10-20mol/L,二氧化钛粉末的粒径是 15-25 nm;步骤(2)中所述的稀硝酸的浓度为 0.1 mol/L;步骤(3)中所述的稀硝酸的浓度为 1-3 mol/L。

[0008] 当表面活性剂十六烷基苯磺酸钠用量 X 在 $0.5 \leq X < 0.8\text{g}$ 时得到纳米棒状的 TiO_2 介晶,当表面活性剂十六烷基苯磺酸钠用量 X 在 $1.0 < X \leq 2.0\text{g}$ 时得到八面体状 TiO_2 介晶,当表面活性剂十六烷基苯磺酸钠用量 X 在 $0.8 \leq X \leq 1.0\text{g}$ 时得到八面体状 TiO_2 介晶和纳

米棒状的 TiO_2 介晶的混合物。

[0009] 多孔金红石 TiO_2 介晶的应用 : 将多孔金红石 TiO_2 介晶应用在锂电池中, 按多孔金红石 TiO_2 介晶 : 聚偏氟乙烯 : 乙炔黑的质量比 = 70-75 : 5-10 : 15-20 混合研磨后均匀地涂在 0.25 cm^2 的铜片上做正极, 负极为金属锂, 电解质是 1M LiClO_4 的 EC+DEC+EMC (EC/DEC/EMC=1/1/1v/v/v) 溶液。用此纳米多孔金红石 TiO_2 介晶作为锂电池阳极材料, 结果表明其具有较高的比容量、良好的循环稳定性。电流密度为 1C 的情况下, 首次放电比容量高达 312 mAhg^{-1} , 经过 100 次循环后, 其比容量仍可达 155 mAhg^{-1} 。

[0010] 本发明的显著优点在于 :

(1) 本发明首次提供了可控合成出不同形貌多孔金红石 TiO_2 介晶的制备方法, 其操作简便、成本低、纯度高、性能优异, 可以大量合成。

[0011] (2) 本发明首次将纳米多孔金红石 TiO_2 介晶作为锂离子阳极材料应用于锂离子电池中, 表现出较高的比容量和良好的循环稳定性。电流密度为 1C 的情况下, 首次放电比容量高达 312 mAhg^{-1} , 经过 100 次循环后, 其比容量仍可达 155 mAhg^{-1} 。

[0012]

附图说明

[0013] 图 1 (a) 纳米棒状金红石 TiO_2 介晶透射电镜图 ; (b) 八面体金红石 TiO_2 介晶透射电镜图 ;

图 2 金红石 TiO_2 介晶的充放电测试。

[0014]

具体实施方式

[0015] 本发明的多孔金红石 TiO_2 介晶是八面体状或纳米棒状中的一种或两种的混合物 ; 八面体状介晶的粒径为 $100-300\text{nm}$; 纳米棒状介晶的长度为 $250-400\text{nm}$, 直径为 $60-100\text{nm}$ 。

[0016] 多孔金红石 TiO_2 介晶的制备方法的具体步骤如下 :

(1) 将 $0.5-1.5$ 克二氧化钛粉末和 $40-50$ 毫升氢氧化钾溶液混合, 在 $160 \text{ }^\circ\text{C}-200 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 $48-96\text{h}$;

(2) 过滤、滤渣用稀硝酸洗涤、 60°C 干燥 12h 得预处理产物 ;

(3) 取 $0.1-0.5$ 克干燥后的预处理产物和 $0.5-2.0\text{g}$ 表面活性剂十六烷基苯磺酸钠一同分散于 $40-100 \text{ mL}$ 稀硝酸中磁力搅拌 $5-15$ 天, 再经离心干燥即得所述的多孔金红石 TiO_2 介晶。

[0017] 步骤 (1) 中所述的氢氧化钾溶液的浓度为 $10-20\text{mol/L}$, 二氧化钛粉末的粒径是 $15-25 \text{ nm}$; 步骤 (2) 中所述的稀硝酸的浓度为 0.1 mol/L ; 步骤 (3) 中所述的稀硝酸的浓度为 $1-3 \text{ mol/L}$ 。

[0018] 当表面活性剂十六烷基苯磺酸钠用量 X 在 $0.5 \leq X < 0.8\text{g}$ 时得到纳米棒状的 TiO_2 介晶, 当表面活性剂十六烷基苯磺酸钠用量 X 在 $1.0 < X \leq 2.0\text{g}$ 时得到八面体状 TiO_2 介晶, 当表面活性剂十六烷基苯磺酸钠用量 X 在 $0.8 \leq X \leq 1.0\text{g}$ 时得到八面体状 TiO_2 介晶和纳米棒状的 TiO_2 介晶的混合物。

[0019] 多孔金红石 TiO_2 介晶的应用 : 将多孔金红石 TiO_2 介晶应用在锂电池中, 按多孔金

红石 TiO_2 介晶 : 聚偏氟乙烯 : 乙炔黑的质量比 = 70-75 : 5-10 : 15-20 混合研磨后均匀地涂在 0.25 cm^2 的铜片上做正极, 负极为金属锂, 电解质是 1M LiClO_4 的 EC+DEC+EMC (EC/DEC/EMC=1/1/1v/v/v) 溶液。用此纳米多孔金红石 TiO_2 介晶作为锂电池阳极材料, 结果表明其具有较高的比容量、良好的循环稳定性。电流密度为 1C 的情况下, 首次放电比容量高达 312 mAhg^{-1} , 经过 100 次循环后, 其比容量仍可达 155 mAhg^{-1} 。

[0020] 实施例 1

多孔金红石 TiO_2 介晶的制备方法的具体步骤如下 :

(1) 将 0.5 克二氧化钛粉末 (粒径 15nm) 和 40 毫升 10mol/L 氢氧化钾溶液混合, 在 160°C 反应 48h ;

(2) 过滤、滤渣用 0.1 mol/L 稀硝酸洗涤、 60°C 干燥 12h 得预处理产物 ;

(3) 取 0.1 克干燥后的预处理产物和 0.5g 表面活性剂十六烷基苯磺酸钠一同分散于 40mL 1mol/L 稀硝酸中磁力搅拌 5 天, 再经离心干燥即得纳米棒状的多孔金红石 TiO_2 介晶。

[0021]

实施例 2

多孔金红石 TiO_2 介晶的制备方法的具体步骤如下 :

(1) 将 1.0 克二氧化钛粉末 (粒径 20 nm) 和 45 毫升 15mol/L 氢氧化钾溶液混合, 在 180°C 反应 72h ;

(2) 过滤、滤渣用 0.1 mol/L 稀硝酸洗涤、 60°C 干燥 12h 得预处理产物 ;

(3) 取 0.3 克干燥后的预处理产物和 0.9g 表面活性剂十六烷基苯磺酸钠一同分散于 70 mL 2mol/L 稀硝酸中磁力搅拌 10 天, 再经离心干燥即得八面体状 TiO_2 介晶和纳米棒状的 TiO_2 介晶的混合物。

[0022]

实施例 3

多孔金红石 TiO_2 介晶的制备方法的具体步骤如下 :

(1) 将 1.5 克二氧化钛粉末 (粒径 25nm) 和 50 毫升 20mol/L 氢氧化钾溶液混合, 在 200°C 反应 96h ;

(2) 过滤、滤渣用 0.1 mol/L 稀硝酸洗涤、 60°C 干燥 12h 得预处理产物 ;

(3) 取 0.5 克干燥后的预处理产物和 2.0g 表面活性剂十六烷基苯磺酸钠一同分散于 100 mL 3 mol/L 稀硝酸中磁力搅拌 15 天, 再经离心干燥即得八面体状的多孔金红石 TiO_2 介晶。

[0023] 以上所述仅为本发明的较佳实施例, 凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰, 皆应属本发明的涵盖范围。

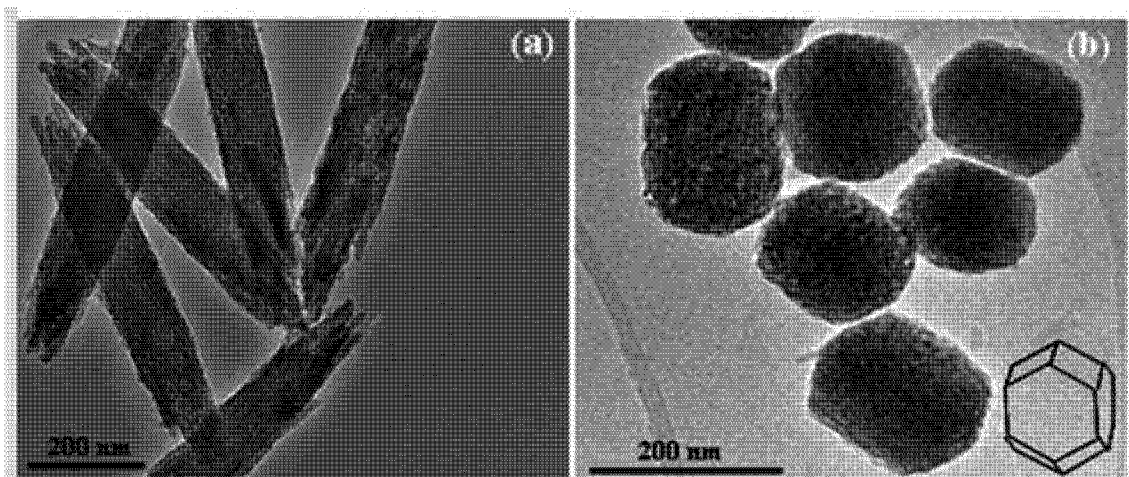


图 1

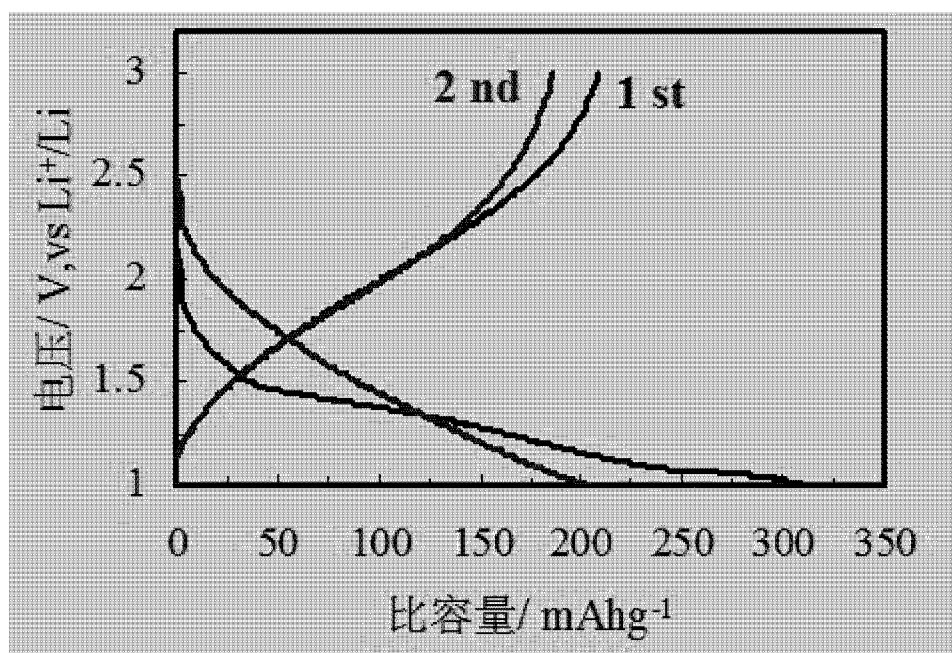


图 2