



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109346711 A

(43)申请公布日 2019.02.15

(21)申请号 201811428206.9

(22)申请日 2018.11.27

(71)申请人 东北大学

地址 110169 辽宁省沈阳市浑南区创新路  
195号

(72)发明人 韩庆 张伟业 李斌川 陈建设  
刘奎仁

(74)专利代理机构 北京易捷胜知识产权代理事  
务所(普通合伙) 11613

代理人 韩国胜

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/38(2006.01)

H01M 4/485(2010.01)

H01M 4/62(2006.01)

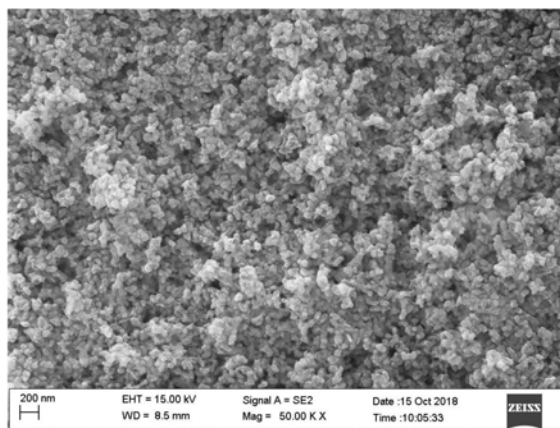
权利要求书1页 说明书7页 附图2页

(54)发明名称

一种稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂、制  
备方法和应用

(57)摘要

本发明涉及一种稀土金属元素掺杂的碳包  
覆钛酸锂、制备方法和应用。稀土金属元素掺杂  
的碳包覆钛酸锂分子的表达式为 $Li_xM_pTi_{y-p}O_z/C$ ,  
式中M为掺杂改性金属离子,其中 $0 < x \leq 8, 0 < p < 5, 0 < y \leq 6, 1 \leq z \leq 12, 1/2 \leq x:y \leq 2$ 。其制备方  
法为采用燃烧法制备的掺杂稀土金属元素的纳  
米二氧化钛和纳米碳酸锂为初始原料,通过高温  
机械力化学法制备。该制备方法制备的钛酸锂粉  
体材料具有粒度均匀、品质高的优点,制备过程  
中能显著降低合成温度,且制备过程能耗少,降  
低了生产成本;获得的复合材料电池容量和电  
子导电性都有明显提高,显著改善了电池性能。



1. 一种稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂,其特征在于,其分子的表达式为 $\text{Li}_x\text{M}_p\text{Ti}_y\text{-pO}_z/\text{C}$ ,式中M为掺杂的稀土金属元素,其中 $0 < x \leq 8$ , $0 < p < 5$ , $0 < y \leq 6$ , $1 \leq z \leq 12$ , $1/2 \leq x:y \leq 2$ ,所述M为铈、钕、钐、镨或钷。

2. 一种稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂的制备方法,其包括如下步骤:

S1、向 $\text{TiOSO}_4$ 溶液中滴加氨水或加尿素,出现白色絮状沉淀,至溶液 $\text{pH} \geq 7$ ,将沉淀反复过滤,至滤液中无 $\text{SO}_4^{2-}$ 为止;

S2、将步骤S1获得的沉淀与稀土金属的硝酸盐混合,用酸加热溶解得到稀土金属离子掺杂的 $\text{TiO}^{2+}$ 溶液;

S3、向溶液中加入柠檬酸、葡萄糖、长链烷烃或苯的含碳有机物,之后,用氨水或者尿素调节溶液 $\text{pH} \geq 5$ ;

S4、将步骤S3获得的溶液进行恒温焙烧,得到稀土金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ ;

S5、将获得的所述稀土金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ 加入纳米碳酸锂和葡萄糖,搅拌混匀,加入球磨罐中;

S6、再加入研磨球,之后抽真空,通入保护气体,启动球磨罐,升温后保温处理;之后获得掺杂稀土元素碳包覆的钛酸锂粉体。

3. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,在步骤S2中,所述稀土金属硝酸盐中的稀土金属元素为铈、钕、钐、镨或钷中的任一种;所述沉淀中的Ti与稀土金属硝酸盐中的用量按照掺杂金属元素与Ti的摩尔比范围是0~0.1:1进行。

4. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,在步骤S3中,所述柠檬酸的加入量与 $\text{TiO}^{2+}$ 的摩尔比1~30:9。

5. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,在步骤S4中,所述恒温焙烧的温度为150~1000℃,时间为2~12h。

6. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,在步骤S5中,所述稀土金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ 与纳米碳酸锂按照锂元素与钛元素摩尔比为0.80~0.90:1进行配料。

7. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,在步骤S5中,所葡萄糖的掺加量按反应物换算为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 分子与葡萄糖中C原子的摩尔比为100:0~20进行添加。

8. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,在步骤S6中,所述球磨罐的温度优选为300~700℃,时间为2~18h。

9. 如权利要求2所述的制备方法,其特征在于,在步骤S6中,所述研磨球的加入量与原料质量比为15~30:1;所述保护气体为惰性气体。

10. 权利要求1所述的稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂材料,或权利要求2-9中任意一项制备方法获得的稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂材料在制备锂电池的负极材料中的应用。

## 一种稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂、制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于新能源材料制备技术领域,具体涉及一种稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 目前商品化的锂离子电池负极材料大多采用各种嵌锂碳材料,碳材料存在一些致命的缺陷,如材料制备方法较复杂;在循环过程中易形成表面钝化膜,导致容量损失;同时,易析出锂枝晶,使电池短路,从而引发安全问题等。同碳负极材料相比,氧化物负极材料具有较高的比容量,但其循环性能相对较差。因此,有必要开发能满足倍率和安全要求的新型负极材料。

[0003] 尖晶石钛酸锂( $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ )因其固有的特性而被认为是用于大功率锂离子电池中最有前途的负极材料之一。一方面,它具有较高的嵌锂电位,可防止锂枝晶的出现和固体电解质界面膜(SEI膜)的形成,从而安全性能得到提高。另一方面, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在锂嵌入/脱嵌过程中体积变化非常小,因此被称为“零应变”材料,这种“零应变”特性使其具有优良的可逆性和较长的寿命。虽然 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在中具有很大的应用潜力,但 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 作为锂离子电池负极材料,其导电性很差,且相对于金属锂的电位较高而容量较低,钛酸锂电池理论容量仅有 $175\text{mAh/g}$ ,而且电子电导率较低;另一方面钛酸锂的生产成本比较高,限制了其在社会中的推广应用。

[0004] 在制备方面,制备 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的主要方法包括三种:固相法,溶胶-凝胶法和水热法。固相法是一种操作简单、适合大规模的工业化生产的合成方法,也是许多材料合成的首选方法,但是传统固相法制备的样品颗粒大小、形貌以及均匀性都较差,大大影响材料的电化学性能;溶胶-凝胶法的热处理时间较长,温度较高( $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ )和水热法成本比较高,工业应用受到限制。

### 发明内容

[0005] (一)要解决的技术问题

[0006] 为了解决现有技术的上述问题,本发明提供一种稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂的制备方法,制备的钛酸锂粉体材料具有粒度均匀、品质高的优点,制备过程中能显著降低合成温度,且制备过程能耗少,降低了生产成本;制备的材料应用于锂离子电池的钛酸锂负极材料,使电池容量和电子导电性都有明显提高。

[0007] (二)技术方案

[0008] 为了达到上述目的,本发明采用的主要技术方案包括:

[0009] 一种稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂,其分子的表达式为 $\text{Li}_x\text{M}_p\text{Ti}_{y-p}\text{O}_z/\text{C}$ ,式中M为掺杂的稀土金属元素,其中 $0 < x \leq 8$ ,  $0 < p < 5$ ,  $0 < y \leq 6$ ,  $1 \leq z \leq 12$ ,  $1/2 \leq x:y \leq 2$ 。

[0010] 进一步地,所述稀土金属元素M为铈(Ce)、钕(Nd)、钐(Sm)、镝(Dy)或钪(Sc)中的一种。

- [0011] 一种稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂的制备方法,其包括如下步骤:
- [0012] S1、向TiOSO<sub>4</sub>溶液中滴加氨水或加尿素,出现白色絮状沉淀,至溶液pH≥7,将沉淀用水反复洗涤并过滤,至滤液中无SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>为止;
- [0013] S2、将步骤S1获得的沉淀与稀土金属的硝酸盐混合,用酸加热溶解得到稀土金属离子掺杂的TiO<sup>2+</sup>溶液;
- [0014] S3、向溶液中加入柠檬酸、葡萄糖、长链烷烃、或苯等含碳有机物溶液,之后,用氨水或尿素调节溶液pH≥5;
- [0015] S4、将步骤S3获得的溶液进行恒温焙烧,得到稀土金属元素掺杂的TiO<sub>2</sub>;
- [0016] S5、将获得的所述稀土金属元素掺杂的TiO<sub>2</sub>加入纳米碳酸锂和葡萄糖,搅拌混匀,加入球磨罐中;
- [0017] S6、再加入研磨球,之后抽真空,通入保护气体,启动球磨罐,升温后保温处理;之后获得掺杂稀土元素掺杂碳包覆的钛酸锂粉体。
- [0018] 如上所述的制备方法,优选地,在步骤S2中,所述稀土金属硝酸盐中的稀土金属元素为铈(Ce)、钕(Nd)、钐(Sm)、镝(Dy)或钪(Sc)等中的任一种。
- [0019] 如上所述的制备方法,优选地,在步骤S2中,所述沉淀中的Ti与稀土金属硝酸盐中的用量按照掺杂金属元素与Ti的摩尔比范围是0~0.1:1进行。
- [0020] 优选地,掺杂金属元素与Ti的摩尔比范围是0.05~0.1:1。
- [0021] 进一步地,在步骤S2中,酸可用硫酸或硝酸,当用硝酸时,得到的是稀土金属离子掺杂的硝酸氧钛(TiO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)。
- [0022] 如上所述的制备方法,优选地,在步骤S3中,所述柠檬酸的加入量与TiO<sup>2+</sup>的摩尔比1~30:9。
- [0023] 如上所述的制备方法,优选地,在步骤S4中,所述恒温焙烧的温度为150~1000℃,时间为2~12h。
- [0024] 如上所述的制备方法,优选地,在步骤S5中,所述稀土金属元素掺杂的TiO<sub>2</sub>与纳米碳酸锂按照锂元素与钛元素摩尔比为0.80~0.90:1进行配料。
- [0025] 进一步地,所葡萄糖的掺加量按反应物换算为Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>分子与葡萄糖中C原子的摩尔比为100:0~20进行添加。
- [0026] 优选地,Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>分子与葡萄糖中C原子的摩尔比为100:2~20。
- [0027] 也就是说本发明中所用的原料实际是按掺杂金属元素M与Ti和Li的摩尔比范围是0~0.1:1:0.8~0.9进行添加的。
- [0028] 如上所述的制备方法,优选地,在步骤S6中,所述球磨罐的温度优选为300~700℃,时间为2~18h。
- [0029] 本发明中采用了两步煅烧,第一步煅烧是在普通马弗炉中煅烧,形成具有掺杂的二氧化钛,温度范围150~1000℃,时间2~12h;第二步煅烧,是将掺杂好的二氧化钛与碳酸锂在高温球磨机中边球磨边煅烧,优选温度300~700℃,保温2~18h。
- [0030] 其中,第二步煅烧是钛酸锂形成过程,在现有普通技术制备钛酸锂的温度是在1000℃以上的,而本发明中使用的是高温能量球磨机,通过球磨使反应温度降低到800℃以下,最优选为400~700℃为最佳的反应区间。
- [0031] 如上所述的制备方法,优选地,在步骤S6中,所述研磨球的加入量与原料质量比为

15~30:1;所述保护气体为惰性气体,惰性气体包括氩气。

[0032] 如上所述的制备方法,制备获得的稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂材料的分子式为 $\text{Li}_x\text{M}_p\text{Ti}_{y-p}\text{O}_z/\text{C}$ ,式中M为掺杂改性的稀土金属元素,其中 $0 < x \leq 8, 0 < p < 5, 0 < y \leq 6, 1 \leq z \leq 12, 1/2 \leq x:y \leq 2$ 。

[0033] 对于纯的钛酸锂分子式是 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ,它是面心立方体结构,它的一系列优异的电化学性能都是源于此,本发明中通过掺杂过渡金属来改善它电化学性能,同时也并没有破坏它的这种结构,这样就使材料的性能进一步提升。

[0034] 如上所述的稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂材料或制备方法获得的稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂材料在制备锂电池的负极材料中的应用。

[0035] (三)有益效果

[0036] 本发明的有益效果是:

[0037] 本发明提供的稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂材料的制备方法,由这种方法制备出应用于锂离子电池的钛酸锂复合材料,电池容量和电子导电性都有明显提高。而且该制备方法制备的钛酸锂粉体材料具有粒度均匀、品质高的优点,制备过程中能显著降低合成温度,且制备过程能耗少,降低了生产成本低。

[0038] 本发明采用燃烧法制备的掺加稀土金属元素的纳米二氧化钛与纳米碳酸锂为初始原料,通过高温机械力化学法,制备得金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂,该钛酸锂复合材料显著改善了电池性能。

[0039] 本发明的制备方法在制备过程中降低了合成钛酸锂的温度,传统固相法温度为 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ 合成,该方法在 $300 \sim 700^\circ\text{C}$ 就可能合成,有效节省了能耗,降低成本;制备过程中,将煅烧与球磨在同一高温炉中同时进行,减少了操作步骤,节省了生产时间,便于工业化的应用;本发明的方法合成的稀土金属掺杂碳包覆的钛酸锂材料颗粒均匀,稳定性好,品质高。

## 附图说明

[0040] 图1为实施例1中获得钛酸锂复合材料的X射线衍射谱(XRD图);

[0041] 图2为本发明实施例制备(曲线2)的电池与纯钛酸锂(曲线1)电池的充放电性能的对比如;

[0042] 图3为本发明实施例1中获得钛酸锂复合材料的扫描电镜图。

## 具体实施方式

[0043] 本发明方法的原理:本发明以 $\text{TiOSO}_4$ 为原料,有机物为燃烧剂,有机物包括柠檬酸、葡萄糖、长链烷烃或苯等,并掺杂了稀土金属,合成了稀土金属掺杂的纳米 $\text{TiO}_2$ 。在此过程中,作为氧化剂的硝酸盐和作为还原剂的有机物发生强烈的氧化还原反应,燃烧产生大量的气体,可获得颗粒细小、高比表面积粉体。在反应中,如果加入过多的有机物加入会使燃烧时温度过高,造成纳米二氧化钛的晶形发生改变,由比较活泼的锐钛矿型转变为晶红石型不利于后期的钛酸锂的合成制备;如果加入过低的有机物加入会使燃烧不够充分,纳米二氧化钛的结晶度不好,燃烧空隙不够发达,并且可能会有硝酸根等酸根的残留。故有机物如柠檬酸的加入量与 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比优选为1~30:9。进一步地,当有机物为葡萄糖

时,其加入量与 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比优选为1~15:9。

[0044] 高温机械力化学法的反应过程中,反应压力不变,球磨的机械力使粉末进一步细化并且分散得更加均匀,反应物不断得到细化,同时由于不间断的球磨使得未反应的反应物表面及时暴露出来,稀土金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ 与纳米碳酸锂更容易接触进行反应,这样使反应比较充分,性能比较稳定,电化学性能比较好。另外,适当的球磨细化了晶粒、增大了比表面积,从而改善了动力学条件,使本来在高温下才会进行得更完全的反应,在较低的温度下也能够实现,由于球磨的存在,减少了团聚现象的发生,使得到的反应物颗粒均匀性较好。球磨温度过高会导致晶体形状发生改变,过低反应会不充分,故球磨温度优选为300~700℃,保温时间:2~18h。

[0045] 为了更好的解释本发明,以便于理解,下面通过具体实施方式,对本发明作详细描述。

[0046] 一种稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂的制备方法,包括如下步骤:

[0047] (1) 称取一定量 $\text{TiOSO}_4$ 固体,加水加热溶解,向溶液中滴加浓氨水或尿素,溶液中出现白色絮状沉淀,调节溶液 $\text{pH} \geq 7$ ,此时溶液呈糊状,将沉淀用去离子水反复洗涤过滤,直至滤液中无 $\text{SO}_4^{2-}$ 为止。

[0048] (2) 沉淀置于洁净的烧杯,向烧杯中加入一定量的稀土金属M的硝酸盐,掺杂稀土金属元素M与Ti的摩尔比范围是0~0.1:1,用稀 $\text{HNO}_3$ 加热溶解得到稀土元素掺杂的 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。

[0049] (3) 向溶液中加入一定量含碳有机物,如柠檬酸、葡萄糖、长链烷烃或苯等,优选柠檬酸,其加入量与 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比1~30:9,用氨水调节溶液 $\text{pH} \geq 5$ 。

[0050] 进一步地,当加入葡萄糖时,其加入量与 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比1~15:9,

[0051] (4) 将以上溶液倒入坩埚中并放入竖炉,在150~1000℃下恒温焙烧2~12h,得到稀土金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ ;

[0052] (5) 将得到稀土金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ 与纳米碳酸锂为原料,按照锂元素与钛元素摩尔比为0.80~0.90:1进行配料,加入一定质量的葡萄糖或纳米石墨粉,反应物的质量与葡萄糖的质量比为100:0~20;进行事先的搅拌预处理,使物料混合均匀,然后,装入球磨罐中;

[0053] (6) 按照球料比15~30:1加入研磨球,盖上盖子,密封球磨罐;

[0054] (7) 将球磨罐放入高温能量球磨机炉膛中,先进行抽真空处理,再通入氩气保护气,反复2~5次;

[0055] (8) 启动球磨机,持续转动,同时将炉膛升温至300~700℃,保温2~18h;

[0056] (9) 关闭球磨机待炉膛冷却至室温,取出球磨罐,可得到稀土金属掺杂的碳包覆钛酸锂复合材料,根据掺杂的比例,获得的分子式具体为 $\text{Li}_x\text{M}_p\text{Ti}_{y-p}\text{O}_z/\text{C}$ ,式中M为掺杂改性金属离子,其中 $0 < x \leq 8, 0 < p < 5, 0 < y \leq 6, 1 \leq z \leq 12, 1/2 \leq x:y \leq 2$ 。

[0057] 实施例1

[0058] 一种铈金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂的制备方法,包括如下步骤:

[0059] (1) 称取一定量 $\text{TiOSO}_4$ 固体,加水加热溶解,向溶液中滴加浓氨水,溶液中出现白色絮状沉淀,调节溶液 $\text{pH} \geq 7$ ,此时溶液呈糊状,将沉淀用去离子水反复洗涤过滤,直至滤液中无 $\text{SO}_4^{2-}$ 为止。

[0060] (2) 沉淀置于洁净的烧杯,向烧杯中加入一定量的硝酸铈,掺杂铈元素/Ti的摩尔比范围是0.05:1,用稀 $\text{HNO}_3$ 加热溶解得到铈元素掺杂的 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。

[0061] (3) 向溶液中加入一定量柠檬酸,使柠檬酸的加入量与 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比20:9,用氨水调节溶液 $\text{pH} \geq 5$ 。

[0062] (4) 将以上溶液倒入坩埚中并放入马弗炉中,在400摄氏度下恒温焙烧3h,得到铈元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ 。

[0063] (5) 将得到铈金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ 与纳米碳酸锂为原料,按照锂元素与钛元素摩尔比为0.85:1进行配料,加入一定质量的葡萄糖,反应物的质量与葡萄糖的质量比为100:16;进行事先的搅拌预处理,使物料混合均匀,然后,装入球磨罐中;

[0064] (6) 按照球料比15:1加入研磨球,盖上盖子,密封球磨罐;

[0065] (7) 将球磨罐放入高温能量球磨机炉膛中,先进行抽真空处理,再通入氩气保护气,反复3次;

[0066] (8) 启动球磨机,持续转动,同时将炉膛升温至700℃,保温10h;

[0067] (9) 关闭球磨机待炉膛冷却至室温,取出球磨罐,可得到铈掺杂的碳包覆钛酸锂复合材料。对该实施例中获得样品的进行X射线测定,获得X射线衍射谱如图1所示,其分子式为 $\text{Li}_4\text{Ce}_{0.25}\text{Ti}_{4.75}\text{O}_{12}$ 。

[0068] 实施例2

[0069] 一种钽金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂的制备方法,包括如下步骤:

[0070] (1) 称取一定量 $\text{TiOSO}_4$ 固体,加水加热溶解,向溶液中滴加浓氨水,溶液中出现白色絮状沉淀,调节溶液 $\text{pH} \geq 7$ ,此时溶液呈糊状,将沉淀用去离子水反复洗涤过滤,直至滤液中无 $\text{SO}_4^{2-}$ 为止。

[0071] (2) 沉淀置于洁净的烧杯,向烧杯中加入一定量的硝酸钽,掺杂钽元素与Ti摩尔比范围是0.09:1,用稀 $\text{HNO}_3$ 加热溶解得到铝元素掺杂的 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。

[0072] (3) 向溶液中加入一定量葡萄糖溶液,葡萄糖的加入量与 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比10:9,用尿素溶液调节溶液 $\text{pH} \geq 5$ 。

[0073] (4) 将以上溶液倒入坩埚中并放入马弗炉中,在600摄氏度下恒温焙烧4h,得到钽金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ 。

[0074] (5) 将得到钽金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ 与纳米碳酸锂为原料,按照锂元素与钛元素摩尔比为0.89:1进行配料,加入一定质量的葡萄糖,反应物的质量与葡萄糖的质量比为100:20;进行事先的搅拌预处理,使物料混合均匀,然后,装入球磨罐中;

[0075] (6) 按照球料比25:1加入研磨球,盖上盖子,密封球磨罐;

[0076] (7) 将球磨罐放入高温能量球磨机炉膛中,先进行抽真空处理,再通入氩气保护气,反复2次;

[0077] (8) 启动球磨机,持续转动,同时将炉膛升温至600℃,保温18h;

[0078] (9) 关闭球磨机待炉膛冷却至室温,取出球磨罐,可得到钽掺杂的碳包覆钛酸锂复合材料,其分子式为 $\text{Li}_4\text{Nd}_{0.45}\text{Ti}_{4.55}\text{O}_{12}/\text{C}$ 。

[0079] 实施例3

[0080] 一种钯金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂的制备方法,包括如下步骤:

[0081] (1) 称取一定量 $\text{TiOSO}_4$ 固体,加水加热溶解,向溶液中滴加浓氨水,溶液中出现白

色絮状沉淀,调节溶液 $\text{pH} \geq 7$ ,此时溶液呈糊状,将沉淀用去离子水反复洗涤过滤,直至滤液中无 $\text{SO}_4^{2-}$ 为止。

[0082] (2) 沉淀置于洁净的烧杯,向烧杯中加入一定量的硝酸钪,掺杂钪元素/Ti的摩尔比范围是0.1:1,用稀 $\text{HNO}_3$ 加热溶解得到钪元素掺杂的 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。

[0083] (3) 向溶液中加入一定量柠檬酸溶液,柠檬酸的加入量与 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比15:9,用尿素溶液调节溶液 $\text{pH} \geq 5$ 。

[0084] (4) 将以上溶液倒入坩埚中并放入马弗炉中,在500摄氏度下恒温焙烧6h,得到钪金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ 。

[0085] (5) 将得到钪金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ 与纳米碳酸锂为原料,按照锂元素与钪元素摩尔比为0.90:1进行配料,加入一定质量的葡萄糖,反应物的质量与葡萄糖的质量比为100:25;进行事先的搅拌预处理,使物料混合均匀,然后,装入球磨罐中;

[0086] (6) 按照球料比30:1加入研磨球,盖上盖子,密封球磨罐;

[0087] (7) 将球磨罐放入高温能量球磨机炉膛中,先进行抽真空处理,再通入氩气保护气,反复4次;

[0088] (8) 启动球磨机,持续转动,同时将炉膛升温至 $500^\circ\text{C}$ ,保温18h;

[0089] (9) 关闭球磨机待炉膛冷却至室温,取出球磨罐,可得到钪掺杂的碳包覆钛酸锂复合材料,其分子式为 $\text{Li}_4\text{Sm}_{0.5}\text{Ti}_{4.5}\text{O}_{12}/\text{C}$ 。

[0090] 实施例4

[0091] 一种镱金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂的制备方法,包括如下步骤:

[0092] (1) 称取一定量 $\text{TiOSO}_4$ 固体,加水加热溶解,向溶液中滴加浓氨水,溶液中出现白色絮状沉淀,调节溶液 $\text{pH} \geq 7$ ,此时溶液呈糊状,将沉淀用去离子水反复洗涤过滤,直至滤液中无 $\text{SO}_4^{2-}$ 为止。

[0093] (2) 沉淀置于洁净的烧杯,向烧杯中加入一定量的硝酸镱,掺杂镱元素/Ti的摩尔比范围是0.04:1,用稀 $\text{HNO}_3$ 加热溶解得到镱元素掺杂的 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。

[0094] (3) 向溶液中加入一定量柠檬酸溶液,柠檬酸的加入量与 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比10:9,用尿素溶液调节溶液 $\text{pH} \geq 5$ 。

[0095] (4) 将以上溶液倒入坩埚中并放入马弗炉中,在400摄氏度下恒温焙烧12h,得到镱金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ 。

[0096] (5) 将得到镱金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ 与纳米碳酸锂为原料,按照锂元素与钪元素摩尔比为0.82:1进行配料,加入一定质量的葡萄糖,反应物的质量与葡萄糖的质量比为100:10;进行事先的搅拌预处理,使物料混合均匀,然后,装入球磨罐中;

[0097] (6) 按照球料比30:1加入研磨球,盖上盖子,密封球磨罐;

[0098] (7) 将球磨罐放入高温能量球磨机炉膛中,先进行抽真空处理,再通入氩气保护气,反复3次;

[0099] (8) 启动球磨机,持续转动,同时将炉膛升温至 $650^\circ\text{C}$ ,保温15h;

[0100] (9) 关闭球磨机待炉膛冷却至室温,取出球磨罐,可得到银掺杂碳包覆的钛酸锂复合材料,其分子式为 $\text{Li}_4\text{Dy}_{0.2}\text{Ti}_{4.8}\text{O}_{12}/\text{C}$ 。

[0101] 实施例5

[0102] 一种铈金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂的制备方法,包括如下步骤:



[0103] (1) 称取一定量 $\text{TiOSO}_4$ 固体,加水加热溶解,向溶液中加入尿素,溶液中出现白色絮状沉淀,调节溶液 $\text{pH} \geq 7$ ,此时溶液呈糊状,将沉淀用去离子水反复洗涤过滤,直至滤液中无 $\text{SO}_4^{2-}$ 为止。

[0104] (2) 沉淀置于洁净的烧杯,向烧杯中加入一定量的硝酸铪,掺杂铪元素/Ti/Li的摩尔比范围是0.06:1,用稀 $\text{HNO}_3$ 加热溶解得到铪元素掺杂的 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 溶液。

[0105] (3) 向溶液中加入一定量柠檬酸溶液,柠檬酸的加入量与 $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$ 的摩尔比20:9,用尿素溶液调节溶液 $\text{pH} \geq 5$ 。

[0106] (4) 将以上溶液倒入坩埚中并放入马弗炉中,在700摄氏度下恒温焙烧3h,得到铪金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ 。

[0107] (5) 将得到铪金属元素掺杂的 $\text{TiO}_2$ 与纳米碳酸锂为原料,按照锂元素与铪元素摩尔比为0.86:1进行配料,加入一定质量的葡萄糖,反应物的质量与葡萄糖的质量比为100:15;进行事先的搅拌预处理,使物料混合均匀,然后,装入球磨罐中;

[0108] (6) 按照球料比20:1加入研磨球,盖上盖子,密封球磨罐;

[0109] (7) 将球磨罐放入高温能量球磨机炉膛中,先进行抽真空处理,再通入氩气保护气,反复3次;

[0110] (8) 启动球磨机,持续转动,同时将炉膛升温至700℃,保温8h;

[0111] (9) 关闭球磨机待炉膛冷却至室温,取出球磨罐,可得到铪掺杂的碳包覆钛酸锂复合材料,其分子式为 $\text{Li}_4\text{Sc}_{0.3}\text{Ti}_{4.7}\text{O}_{12}/\text{C}$ 。

[0112] 采用上述实施例方法制备的稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂复合材料用于制备电池负极时,大大提高了电池的电化学性能,在同等条件下,采用本发明制备的稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂复合材料比单独采用纯地钛酸锂制备电池的比容量提高有10%以上。比如用采用实施例1制备的 $\text{Li}_4\text{Ce}_{0.25}\text{Ti}_{4.75}\text{O}_{12}/\text{C}$ ,作为负极,制备的电池,经测定,其比容量达到201mAh/g(如图2所示,对应图2中的2号曲线),而采用纯相的钛酸锂电池比容量只能达到175mAh/g(对应图2中的1号曲线)。

[0113] 本发明提供的制备方法制备的稀土金属元素掺杂的碳包覆钛酸锂复合材料的颗粒非常均匀、粒度很小,符合做锂离子电池负极材料的要求,例举实施例1制备的材料的扫描电镜图如图3所示为例来说明颗粒均匀、粒度小。

[0114] 以上所述,仅是本发明的较佳实施例而已,并非是对本发明做其它形式的限制,任何本领域技术人员可以利用上述公开的技术内容加以变更或改型为等同变化的等效实施例。但是凡是未脱离本发明技术方案内容,依据本发明的技术实质对以上实施例所作的任何简单修改、等同变化与改型,仍属于本发明技术方案的保护范围。

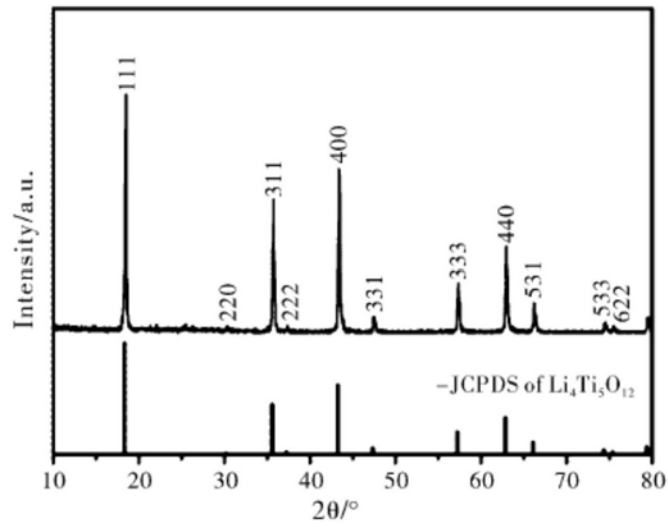


图1

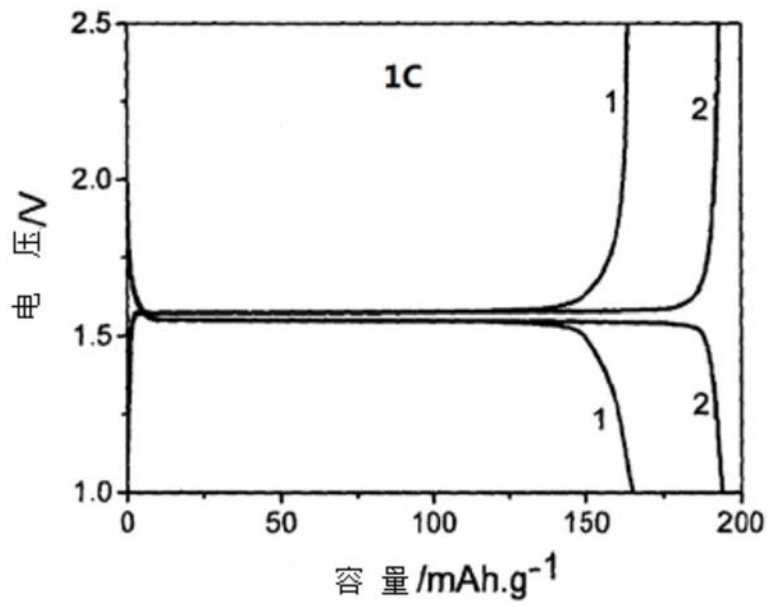


图2

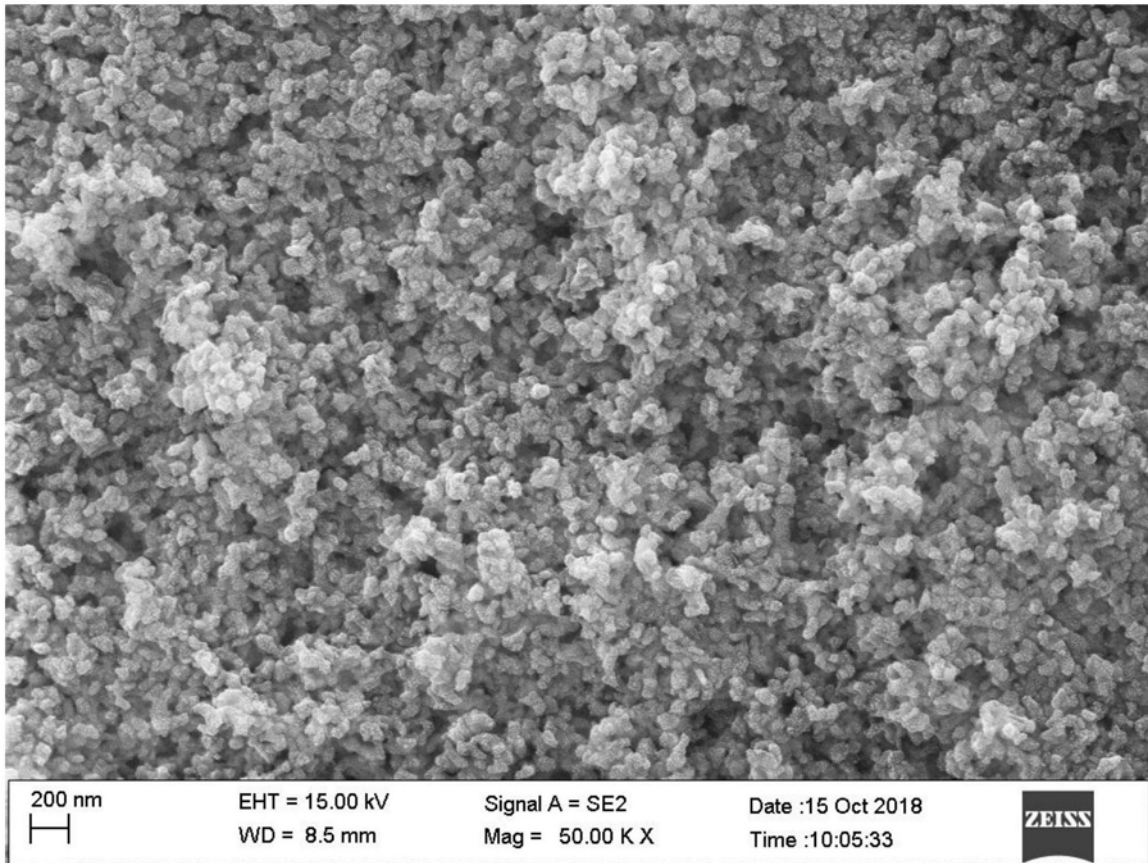


图3