



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103441258 A

(43) 申请公布日 2013. 12. 11

(21) 申请号 201310412706. 4

(22) 申请日 2013. 09. 12

(71) 申请人 兰州理工大学

地址 730050 甘肃省兰州市兰工坪 287 号

(72) 发明人 朱福良 蒙延双

(74) 专利代理机构 兰州振华专利代理有限责任

公司 62102

代理人 董斌

(51) Int. Cl.

H01M 4/485(2010. 01)

H01M 4/62(2006. 01)

C01G 23/00(2006. 01)

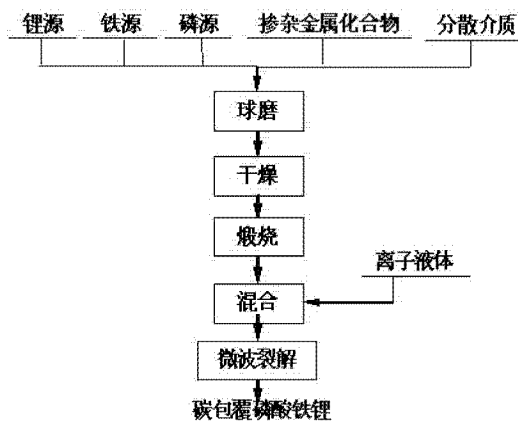
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种碳包覆多孔钛酸锂粉体的制备方法

(57) 摘要

一种碳包覆多孔钛酸锂粉体的制备方法, 首先将钛源配成 Ti⁴⁺ 溶液, 用沉淀剂调节 pH=2. 0-7. 0 至 TiO₂·nH₂O 完全沉淀, 沉淀经洗涤后分散在去离子水等分散介质中并加入分散剂, 调节 pH=3. 0-9. 0 并强力搅拌得到二氧化钛胶体; 然后在二氧化钛胶体中加入锂源、碳源和掺杂离子化合物, 强烈搅拌形成分子级均匀混合的胶态混合浆料; 浆料经喷雾干燥得到球形钛酸锂前驱体; 前驱体在惰性气氛保护的微波炉中升温至 600~1200℃, 保温 10-40min 后自然冷却, 得到碳包覆球形多孔钛酸锂粉体。



1. 一种碳包覆多孔钛酸锂粉体的制备方法,其步骤为:

(1) 二氧化钛胶体制备:将钛源配制成 Ti^{4+} 浓度为 $0.1 \sim 1\text{mol/L}$ 的溶液,采用质量浓度 10% 的氨水或尿素溶液作为沉淀剂,将 Ti^{4+} 溶液与沉淀剂同时加入底液,用硝酸调 $\text{pH}=2.0$, 控制 $\text{pH}=2.0-7.0$ 至 $TiO_2 \cdot nH_2O$ 完全沉淀;沉淀经过滤、洗涤后分散在分散介质中,并按质量比为分散剂: $TiO_2=0-1:10$ 加入分散剂,采用质量浓度 10% 的稀硝酸或质量浓度 20% 氨水调节 $\text{pH}=3.0-9.0$, 再在 $30-100^\circ\text{C}$ 下搅拌,时间持续 $1-10\text{h}$, 得到固含量为 $5-30\%$ 的二氧化钛胶体;

(2) 浆料制备:按照化学计量比 $Li_{4-x}M_xTi_{5-y}M'_yO_{12}$, 其中 M, M' 为掺杂离子, $x=0.01-0.1$, $y=0.01-0.1$, 称取锂源、碳源和掺杂金属化合物,碳源的加入量为 $Li_{4-x}M_xTi_{5-y}M'_yO_{12}$ 质量比 $5-15\%$; 以上述二氧化钛胶体作为分散体系,加入锂源、碳源和掺杂金属化合物,搅拌形成均匀分散的胶态混合浆料;

(3) 前驱体制备:采用喷雾干燥方式对浆料进行干燥,入口温度为 $110-250^\circ\text{C}$, 空气或氮气气氛下干燥得到成分均匀、粒度分布均匀的钛酸锂球形前驱体;

(4) 钛酸锂材料制备:将前驱体放入坩埚中,在惰性气氛保护中升温至 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$, 保温 $10-40\text{min}$ 后自然冷却,得到碳包覆的球形多孔钛酸锂粉体。

2. 根据权利要求 1 所述碳包覆多孔钛酸锂粉体的制备方法,其特征在于所述的钛源具体是硫酸钛 $Ti(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$, 或者是四氯化钛 $TiCl_4$, 或者是四溴化钛 $TiBr_4$, 或者是钛酸四丁酯 $C_{16}H_{36}O_4Ti$, 或者是以上所述钛源物质的组合。

3. 根据权利要求 1 所述碳包覆多孔钛酸锂粉体的制备方法,其特征在于溶解钛源所用的溶剂具体是质量浓度 10% 的稀硫酸,或者是质量浓度 10% 的稀硝酸,或者是质量浓度 10% 的稀盐酸,或者是无水乙醇,或者是以上所述溶剂的组合。

4. 根据权利要求 1 所述碳包覆多孔钛酸锂粉体的制备方法,其特征在于所述的锂源具体是氢氧化锂 $LiOH$, 或者是醋酸锂 $C_2H_3LiO_2$, 或者是硝酸锂 $LiNO_3$, 或者是以上锂源物质的组合。

5. 根据权利要求 1 所述碳包覆多孔钛酸锂粉体的制备方法,其特征在于所述的碳源具体是 1- 乙基 -3- 甲基咪唑硝酸盐 $[EMIm]NO_3$, 或者是 1- 丁基 -3- 甲基咪唑硝酸盐 $[BMIm]NO_3$, 或者是 1- 甲基咪唑四氟硼酸盐 $[MIm]BF_4$, 或者是 1- 乙基咪唑四氟硼酸盐 $[EMIm]BF_4$, 或者是 1- 甲基咪唑磷酸二氢盐 $[MIm]H_2PO_4$, 或者是 1- 丁基咪唑磷酸二氢盐 $[BIm]H_2PO_4$, 或者是 1- 乙基 -3- 甲基咪唑二腈胺 $[EMIm]N(CN)_2$, 或者是 1- 丁基 -3- 甲基咪唑二腈胺 $[BMIm]N(CN)_2$, 或者是以上碳源物质的组合。

6. 根据权利要求 1 所述碳包覆多孔钛酸锂粉体的制备方法,其特征在于所述的掺杂金属化合物具体是 Mg^{2+} 的硝酸盐、或者是 Cr^{3+} 的硝酸盐,或者是 Fe^{3+} 的硝酸盐,或者是 Ni^{3+} 的硝酸盐,或者是 Al^{3+} 的硝酸盐,或者是 Mn^{4+} 的硝酸盐,或者是 Zr^{4+} 的硝酸盐,或者是 Ta^{5+} 的硝酸盐,或者是 Sb^{3+} 的硝酸盐,或者是以上所述掺杂金属化合物的组合。

7. 根据权利要求 1 所述碳包覆多孔钛酸锂粉体的制备方法,其特征在于所述的分散介质具体是去离子水,或者是乙醇,或者是丙酮,或者是异丙醇,或者是以上所述分散介质的组合。

8. 根据权利要求 1 所述碳包覆多孔钛酸锂粉体的制备方法,其特征在于所述的分散剂具体是聚乙二醇,或者是聚乙烯醇,或者是丙烯酸,或者是柠檬酸,或者是酒石酸,或者是抗

坏血酸,或者是水杨酸,或者是聚甲基丙烯酸铵,或者是油酸铵,或者是海藻酸铵,或者是水杨酸铵,或者是分散剂以上所述分散剂的组合。

一种碳包覆多孔钛酸锂粉体的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及锂离子电池负极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 近年来,尖晶石型钛酸锂 ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) 作为新型储能电池的负极材料日益受到重视。这是因为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 在锂离子嵌入-脱嵌前后都为尖晶石结构,且晶格常数变化很小,体积变化很小 (<1%),所以 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 被称为“零应变”负极材料。与商品化的碳负极材料相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 通常具有更好的电化学性能和安全性;与合金类负极材料相比, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 更容易制备,成本更低。但是, $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 的固有电导率低,只能在低电流下工作才能发挥出材料的性能优势,这成为 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料商品化的主要障碍之一。

[0003] 国内外对 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 材料进行了大量的改性研究来提高其导电性能,主要包括制备纳米粒径 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、制备多孔 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 、碳包覆、金属离子掺杂等方式。碳包覆所采用的碳源主要包括天然石墨、复合碳、乙炔黑、葡萄糖、聚乙烯醇等。这些传统碳源碳化过程中往往需要破坏聚合物链并分解产生 H_2O 、 CO_2 等气体和小分子有机化合物,导致碳膜内部形成裂缝、气孔等缺陷。而离子液体具有极低的蒸汽压,大多数离子液体在较宽的温度范围内 (400-1000 $^\circ\text{C}$) 不发生气化,而是在温度达到一定程度时直接碳化。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种碳包覆多孔钛酸锂粉体的制备方法。

[0005] 本发明是一种碳包覆多孔钛酸锂粉体的制备方法,其步骤为:

(1) 二氧化钛胶体制备:将钛源配制成 Ti^{4+} 浓度为 0.1 ~ 1mol/L 的溶液,采用质量浓度 10% 的氨水或尿素溶液作为沉淀剂,将 Ti^{4+} 溶液与沉淀剂同时加入底液,用硝酸调 pH=2.0,控制 pH=2.0-7.0 至 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 完全沉淀;沉淀经过滤、洗涤后分散在分散介质中,并按质量比为分散剂: $\text{TiO}_2=0-1:10$ 加入分散剂,采用质量浓度 10% 的稀硝酸或质量浓度 20% 氨水调节 pH=3.0-9.0,再在 30-100 $^\circ\text{C}$ 下搅拌,时间持续 1-10h,得到固含量为 5-30% 的二氧化钛胶体;

(2) 浆料制备:按照化学计量比 $\text{Li}_{4-x}\text{M}_x\text{Ti}_{5-y}\text{M}'_y\text{O}_{12}$, 其中 M、M' 为掺杂离子, $x=0.01-0.1$, $y=0.01-0.1$, 称取锂源、碳源和掺杂金属化合物,碳源的加入量为 $\text{Li}_{4-x}\text{M}_x\text{Ti}_{5-y}\text{M}'_y\text{O}_{12}$ 质量比 5-15%;以上述二氧化钛胶体作为分散体系,加入锂源、碳源和掺杂金属化合物,搅拌形成均匀分散的胶态混合浆料;

(3) 前驱体制备:采用喷雾干燥方式对浆料进行干燥,入口温度为 110-250 $^\circ\text{C}$,空气或氮气气氛下干燥得到成分均匀、粒度分布均匀的钛酸锂球形前驱体;

(4) 钛酸锂材料制备:将前驱体放入坩埚中,在惰性气氛保护中升温至 600 ~ 1200 $^\circ\text{C}$,保温 10-40 min 后自然冷却,得到碳包覆的球形多孔钛酸锂粉体。

[0006] 本发明的有益之处是:以二氧化钛胶体作为分散体系、离子液体作为碳源,利用离子液体的吸波特性和裂解特性对钛酸锂前驱体进行加热,同时离子液体裂解产物在钛酸锂表面形成碳

包覆,得到具有良好的电化学性能的碳包覆多孔球形钛酸锂粉体。

[0007] 附图说明

图1为本发明制备碳包覆多孔钛酸锂粉体的工艺流程图,图2为本发明实施例3制备的碳包覆多孔钛酸锂的扫描电镜图,图3为本发明实施例3制备的碳包覆多孔钛酸锂的放电比容量曲线图。

具体实施方式

[0008] 如图1所示,本发明是一种碳包覆多孔钛酸锂粉体的制备方法,其步骤为:

(1)二氧化钛胶体制备:将钛源配制成 Ti^{4+} 浓度为 $0.1 \sim 1\text{mol/L}$ 的溶液,采用质量浓度10%的氨水或尿素溶液作为沉淀剂,将 Ti^{4+} 溶液与沉淀剂同时加入底液,用硝酸调 $\text{pH}=2.0$,控制 $\text{pH}=2.0-7.0$ 至 $TiO_2 \cdot nH_2O$ 完全沉淀;沉淀经过滤、洗涤后分散在分散介质中,并按质量比为分散剂: $TiO_2=0-1:10$ 加入分散剂,采用质量浓度10%的稀硝酸或质量浓度20%氨水调节 $\text{pH}=3.0-9.0$,再在 $30-100^\circ\text{C}$ 下搅拌,时间持续 $1-10\text{h}$,得到固含量为 $5-30\%$ 的二氧化钛胶体;

(2)浆料制备:按照化学计量比 $Li_{4-x}M_xTi_{5-y}M'_yO_{12}$,其中 $M、M'$ 为掺杂离子, $x=0.01-0.1$, $y=0.01-0.1$,称取锂源、碳源和掺杂金属化合物,碳源的加入量为 $Li_{4-x}M_xTi_{5-y}M'_yO_{12}$ 质量比 $5-15\%$;以上述二氧化钛胶体作为分散体系,加入锂源、碳源和掺杂金属化合物,搅拌形成均匀分散的胶态混合浆料;

(3)前驱体制备:采用喷雾干燥方式对浆料进行干燥,入口温度为 $110-250^\circ\text{C}$,空气或氮气气氛下干燥得到成分均匀、粒度分布均匀的钛酸锂球形前驱体;

(4)钛酸锂材料制备:将前驱体放入坩埚中,在惰性气氛保护中升温至 $600 \sim 1200^\circ\text{C}$,保温 $10-40\text{min}$ 后自然冷却,得到碳包覆的球形多孔钛酸锂粉体。

[0009] 根据以上所述的制备方法,所述的钛源具体是硫酸钛 $Ti(SO_4)_2 \cdot 9H_2O$,或者是四氯化钛 $TiCl_4$,或者是四溴化钛 $TiBr_4$,或者是钛酸四丁酯 $C_{16}H_{36}O_4Ti$,或者是以上所述钛源物质的组合。

[0010] 根据以上所述的制备方法,溶解钛源所用的溶剂具体是质量浓度10%的稀硫酸,或者是质量浓度10%的稀硝酸,或者是质量浓度10%的稀盐酸,或者是无水乙醇,或者是以上所述溶剂的组合。

[0011] 根据以上所述的制备方法,所述的锂源具体是氢氧化锂 $LiOH$,或者是醋酸锂 $C_2H_3LiO_2$,或者是硝酸锂 $LiNO_3$,或者是以上锂源物质的组合。

[0012] 根据以上所述的制备方法,所述的碳源具体是1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐 $[EMIm]NO_3$,或者是1-丁基-3-甲基咪唑硝酸盐 $[BMIm]NO_3$,或者是1-甲基咪唑四氟硼酸盐 $[MIm]BF_4$,或者是1-乙基咪唑四氟硼酸盐 $[EIm]BF_4$,或者是1-甲基咪唑磷酸二氢盐 $[MIm]H_2PO_4$,或者是1-丁基咪唑磷酸二氢盐 $[BIm]H_2PO_4$,或者是1-乙基-3-甲基咪唑二腈胺 $[EMIm]N(CN)_2$,或者是1-丁基-3-甲基咪唑二腈胺 $[BMIm]N(CN)_2$,或者是以上碳源物质的组合。

[0013] 根据以上所述的制备方法,所述的掺杂金属化合物具体是 Mg^{2+} 的硝酸盐、或者是 Cr^{3+} 的硝酸盐,或者是 Fe^{3+} 的硝酸盐,或者是 Ni^{3+} 的硝酸盐,或者是 Al^{3+} 的硝酸盐,或者是 Mn^{4+} 的硝酸盐,或者是 Zr^{4+} 的硝酸盐,或者是 Ta^{5+} 的硝酸盐,或者是 Sb^{3+} 的硝酸盐,或者是以上所述掺杂金属化合物的组合。

[0014] 根据以上所述的制备方法,所述的分散介质具体是去离子水,或者是乙醇,或者是丙酮,或者是异丙醇,或者是以上所述分散介质物质的组合。

[0015] 根据以上所述的制备方法,所述的分散剂具体是聚乙二醇,或者是聚乙烯醇,或者是丙烯酸,或者是柠檬酸,或者是酒石酸,或者是抗坏血酸,或者是水杨酸,或者是聚甲基丙烯酸铵,或者是油酸铵,或者是海藻酸铵,或者是水杨酸铵,或者是分散剂以上所述分散剂的组合。

[0016] 下面结合附图和具体实施例对本发明做进一步的说明。

[0017] 实施例 1:

按照化学计量比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 首先称取 40.21g 硫酸钛 $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$,溶于质量浓度 10% 的稀硫酸中得到 1mol/L 的 Ti^{4+} 溶液,采用质量浓度 10% 的氨水作为沉淀剂,在室温下搅拌过程中同时将 Ti^{4+} 溶液和沉淀剂加入到底液(硝酸调 $\text{pH}=2.0$)中,控制 $\text{pH}=3.0$ 至 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 完全沉淀,并过滤、洗涤。称取 0.45g 聚甲基丙烯酸铵和 0.45g 聚乙二醇作为分散剂。将所制取的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀和分散剂加入 100ml 去离子水中,在 40°C 下 600rpm 强力搅拌 5h,并用质量浓度 20% 的氨水调节 $\text{pH}=8.0$,得到固含量为 10% 的二氧化钛胶体。称取 1.50g 1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐、1.92g 氢氧化锂。将这些物料加入二氧化钛胶体中,继续以 600rpm 搅拌 2h 得到均匀的胶状混合浆料。浆料经喷雾干燥(入口温度 130°C)形成球形钛酸锂前驱体,前驱体放入坩埚在惰性气氛保护的微波炉中升温至 800°C ,保温 20 min 后自然冷却,得到碳包覆的球形多孔钛酸锂粉体。

[0018] 所得钛酸锂负极材料的电化学性能测试均采用 CR2025 扣式电池,在充满惰性气氛的手套箱中进行组装。以金属锂片为对电极,celgard2400 为隔膜,1mol/L 的 $\text{LiPF}_6/\text{EC}:\text{DMC}(1:1)$ 为电解液,其中 EC 为碳酸乙烯酯,DMC 为碳酸二甲酯。负极片制备工艺如下:将制备好的负极材料与导电剂乙炔黑、粘结剂 PVDF(聚偏二氟乙烯)按 85:8:7 混合均匀,加入适量 NMP(N-甲基吡咯烷酮)在玛瑙研钵中研磨均匀,形成粘稠的胶状混合物,然后均匀涂布在 0.02mm 厚的铜箔上,置于 120°C 真空干燥 20h,组装好的电池用蓝电电池测试系统进行充放电性能及循环性能测试。充放电倍率为 1C 条件下,材料初始放电比容量为 156mAh/g,经 50 次循环容量保持率为 92%。

[0019] 实施例 2:

按照化学计量比 $\text{Li}_{3.99}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 首先称取 40.21g 硫酸钛 $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$,溶于质量浓度 10% 的稀硫酸中得到 1mol/L 的 Ti^{4+} 溶液,采用质量浓度 10% 的氨水作为沉淀剂,在室温下搅拌过程中同时将 Ti^{4+} 溶液和沉淀剂加入到底液(硝酸调 $\text{pH}=2.0$)中,控制 $\text{pH}=3.0$ 至 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 完全沉淀,并过滤、洗涤。称取 0.45g 聚甲基丙烯酸铵和 0.45g 聚乙二醇作为分散剂。将所制取的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀和分散剂加入 100ml 去离子水中,在 40°C 下 600rpm 强力搅拌 5h,并用质量浓度 20% 的氨水调节 $\text{pH}=8.0$,得到固含量为 10% 的二氧化钛胶体。称取 1.50g 1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐、1.91g 氢氧化锂、0.052g 硝酸镁 $[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ 。将这些物料加入二氧化钛胶体中,继续以 600rpm 搅拌 2h 得到均匀的胶状混合浆料。浆料经喷雾干燥(入口温度 130°C)形成球形钛酸锂前驱体,前驱体放入坩埚在惰性气氛保护的微波炉中升温至 800°C ,保温 20 min 后自然冷却,得到碳包覆的球形多孔钛酸锂粉体。

[0020] 按照实施例 1 的方法组装电池,进行测试,充放电倍率为 1C 条件下,钛酸锂材料初始放电容量 160.0mAh/g,经 50 次循环容量保持率为 96.4%。

[0021] 实施例 3：

按照化学计量比 $\text{Li}_{3.99}\text{Zr}_{0.01}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 首先称取 40.21g 硫酸钛 $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ，溶于质量浓度 10% 的稀硫酸中得到 1mol/L 的 Ti^{4+} 溶液，采用质量浓度 10% 的氨水作为沉淀剂，在室温下搅拌过程中同时将 Ti^{4+} 溶液和沉淀剂加入到底液（硝酸调 pH=2.0）中，控制 pH=3.0 至 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 完全沉淀，并过滤、洗涤。称取 0.45g 聚甲基丙烯酸铵和 0.45g 聚乙二醇作为分散剂。将所制取的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀和分散剂加入 100ml 去离子水中，在 40℃ 下 600rpm 强力搅拌 5h，并用质量浓度 20% 的氨水调节 pH=8.0，得到固含量为 10% 的二氧化钛胶体。称取 1.50g 1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐、1.91g 氢氧化锂、0.068g 硝酸锆 $[\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}]$ 。将这些物料加入二氧化钛胶体中，继续以 600rpm 搅拌 2h 得到均匀的胶状混合浆料。浆料经喷雾干燥（入口温度 130℃）形成球形钛酸锂前驱体，前驱体放入坩埚在惰性气氛保护的微波炉中升温至 800℃，保温 20 min 后自然冷却，得到碳包覆的球形多孔钛酸锂粉体，如图 2 所示。

[0022] 如图 3 所示，按照实施例 1 的方法组装电池，进行测试，充放电倍率为 1C 条件下，钛酸锂材料初始放电容量 164.7mAh/g，经 50 次循环容量保持率为 95.2%。

[0023] 实施例 4：

按照化学计量比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 首先称取 40.21g 硫酸钛 $[\text{Ti}(\text{SO}_4)_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ ，溶于质量浓度 10% 的稀硫酸中得到 1mol/L 的 Ti^{4+} 溶液，采用质量浓度 10% 的氨水作为沉淀剂，在室温下搅拌过程中同时将 Ti^{4+} 溶液和沉淀剂加入到底液（硝酸调 pH=2.0）中，控制 pH=3.0 至 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 完全沉淀，并过滤、洗涤。称取 0.45g 聚甲基丙烯酸铵和 0.45g 聚乙二醇作为分散剂。将所制取的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀和分散剂加入 100ml 去离子水中，在 40℃ 下 600rpm 强力搅拌 5h，并用质量浓度 20% 的氨水调节 pH=8.0，得到固含量为 10% 的二氧化钛胶体。称取 1.50g 1-乙基咪唑四氟硼酸盐、1.92g 氢氧化锂。将这些物料加入二氧化钛胶体中，继续以 600rpm 搅拌 2h 得到均匀的胶状混合浆料。浆料经喷雾干燥（入口温度 130℃）形成球形钛酸锂前驱体，前驱体放入坩埚在惰性气氛保护的微波炉中升温至 800℃，保温 20 min 后自然冷却，得到碳包覆的球形多孔钛酸锂粉体。

[0024] 按照实施例 1 的方法组装电池，进行测试，充放电倍率为 1C 条件下，钛酸锂材料初始放电容量 158.2mAh/g，经 50 次循环容量保持率为 97.9%。

[0025] 实施例 5：

按照化学计量比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 首先称取 34.03g 钛酸四丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$)，溶于无水乙醇得到 1mol/L 的 Ti^{4+} 溶液，采用质量浓度 10% 的氨水作为沉淀剂，在室温下搅拌过程中同时将 Ti^{4+} 溶液和沉淀剂加入到底液（硝酸调 pH=2.0）中，控制 pH=3.0 至 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 完全沉淀，并过滤、洗涤。称取 0.45g 聚甲基丙烯酸铵和 0.45g 聚乙烯醇作为分散剂。将所制取的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀和分散剂加入 100ml 的无水乙醇与去离子水（体积比 1:1）的混合溶液中，在 40℃ 下 600rpm 强力搅拌 5h，并用质量浓度 20% 的氨水调节 pH=8.0，得到固含量为 10% 的二氧化钛胶体。称取 1.50g 1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐、1.92g 氢氧化锂。将这些物料加入二氧化钛胶体中，继续以 600rpm 搅拌 2h 得到均匀的胶状混合浆料。浆料经喷雾干燥（入口温度 130℃，氮气保护气氛）形成球形钛酸锂前驱体，前驱体放入坩埚在惰性气氛保护的微波炉中升温至 800℃，保温 20 min 后自然冷却，得到碳包覆的球形多孔钛酸锂粉体。

[0026] 按照实施例 1 的方法组装电池进行测试，充放电倍率为 1C 条件下，钛酸锂材料初

始放电容量 160.3mAh/g, 经 50 次循环容量保持率为 96.5%。

[0027] 实施例 6 :

按照化学计量比 $\text{Li}_{3.99}\text{Mg}_{0.01}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 首先称取 34.03g 钛酸四丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$), 溶于无水乙醇得到 1mol/L 的 Ti^{4+} 溶液, 采用质量浓度 10% 的氨水作为沉淀剂, 在室温下搅拌过程中同时将 Ti^{4+} 溶液和沉淀剂加入到底液(硝酸调 pH=2.0)中, 控制 pH=3.0 至 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 完全沉淀, 并过滤、洗涤。称取 0.45g 聚甲基丙烯酸铵和 0.45g 聚乙烯醇作为分散剂。将所制取的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀和分散剂加入 100ml 的无水乙醇与去离子水(体积比 1:1)的混合溶液中, 在 40°C 下 600rpm 强力搅拌 5h, 并用质量浓度 20% 的氨水调节 pH=8.0, 得到固含量为 10% 的二氧化钛胶体。称取 1.50g 1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐、1.91g 氢氧化锂、0.052g 硝酸镁 [$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$]。将这些物料加入二氧化钛胶体中, 继续以 600rpm 搅拌 2h 得到均匀的胶状混合浆料。浆料经喷雾干燥(入口温度 130°C, 氮气保护气氛)形成球形钛酸锂前驱体, 前驱体放入坩埚在惰性气氛保护的微波炉中升温至 800°C, 保温 20 min 后自然冷却, 得到碳包覆的球形多孔钛酸锂粉体。

[0028] 按照实施例 1 的方法组装电池进行测试, 充放电倍率为 1C 条件下, 钛酸锂材料初始放电容量 159.1mAh/g, 经 50 次循环容量保持率为 95.4%。

[0029] 实施例 7 :

按照化学计量比 $\text{Li}_{3.99}\text{Zr}_{0.01}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 首先称取 34.03g 钛酸四丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$), 溶于无水乙醇得到 1mol/L 的 Ti^{4+} 溶液, 采用质量浓度 10% 的氨水作为沉淀剂, 在室温下搅拌过程中同时将 Ti^{4+} 溶液和沉淀剂加入到底液(硝酸调 pH=2.0)中, 控制 pH=3.0 至 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 完全沉淀, 并过滤、洗涤。称取 0.45g 聚甲基丙烯酸铵和 0.45g 聚乙烯醇作为分散剂。将所制取的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀和分散剂加入 100ml 的无水乙醇与去离子水(体积比 1:1)的混合溶液中, 在 40°C 下 600rpm 强力搅拌 5h, 并用质量浓度 20% 的氨水调节 pH=8.0, 得到固含量为 10% 的二氧化钛胶体。称取 1.50g 1-乙基-3-甲基咪唑硝酸盐、1.91g 氢氧化锂、0.068g 硝酸锆 [$\text{Zr}(\text{NO}_3)_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$]。将这些物料加入二氧化钛胶体中, 继续以 600rpm 搅拌 2h 得到均匀的胶状混合浆料。浆料经喷雾干燥(入口温度 130°C, 氮气保护气氛)形成球形钛酸锂前驱体, 前驱体放入坩埚在惰性气氛保护的微波炉中升温至 800°C, 保温 20 min 后自然冷却, 得到碳包覆的球形多孔钛酸锂粉体。

[0030] 按照实施例 1 的方法组装电池进行测试, 充放电倍率为 1C 条件下, 钛酸锂材料初始放电容量 162.1mAh/g, 经 50 次循环容量保持率为 96.4%。

[0031] 实施例 8 :

按照化学计量比 $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ 首先称取 34.03g 钛酸四丁酯 ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$), 溶于无水乙醇得到 1mol/L 的 Ti^{4+} 溶液, 采用质量浓度 10% 的氨水作为沉淀剂, 在室温下搅拌过程中同时将 Ti^{4+} 溶液和沉淀剂加入到底液(硝酸调 pH=2.0)中, 控制 pH=3.0 至 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 完全沉淀, 并过滤、洗涤。称取 0.45g 聚甲基丙烯酸铵和 0.45g 聚乙烯醇作为分散剂。将所制取的 $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 沉淀和分散剂加入 100ml 的无水乙醇与去离子水(体积比 1:1)的混合溶液中, 在 40°C 下 600rpm 强力搅拌 5h, 并用质量浓度 20% 的氨水调节 pH=8.0, 得到固含量为 10% 的二氧化钛胶体。称取 1.50g 1-乙基咪唑四氟硼酸盐、1.92g 氢氧化锂。将这些物料加入二氧化钛胶体中, 继续以 600rpm 搅拌 2h 得到均匀的胶状混合浆料。浆料经喷雾干燥(入口温度 130°C, 氮气保护气氛)形成球形钛酸锂前驱体, 前驱体放入坩埚在惰性气氛保护的微波炉中升温

至 800℃,保温 20 min 后自然冷却,得到碳包覆的球形多孔钛酸锂粉体。

[0032] 按照实施例 1 的方法组装电池进行测试,充放电倍率为 1C 条件下,钛酸锂材料初始放电容量 156.4mAh/g,经 50 次循环容量保持率为 96.5%。

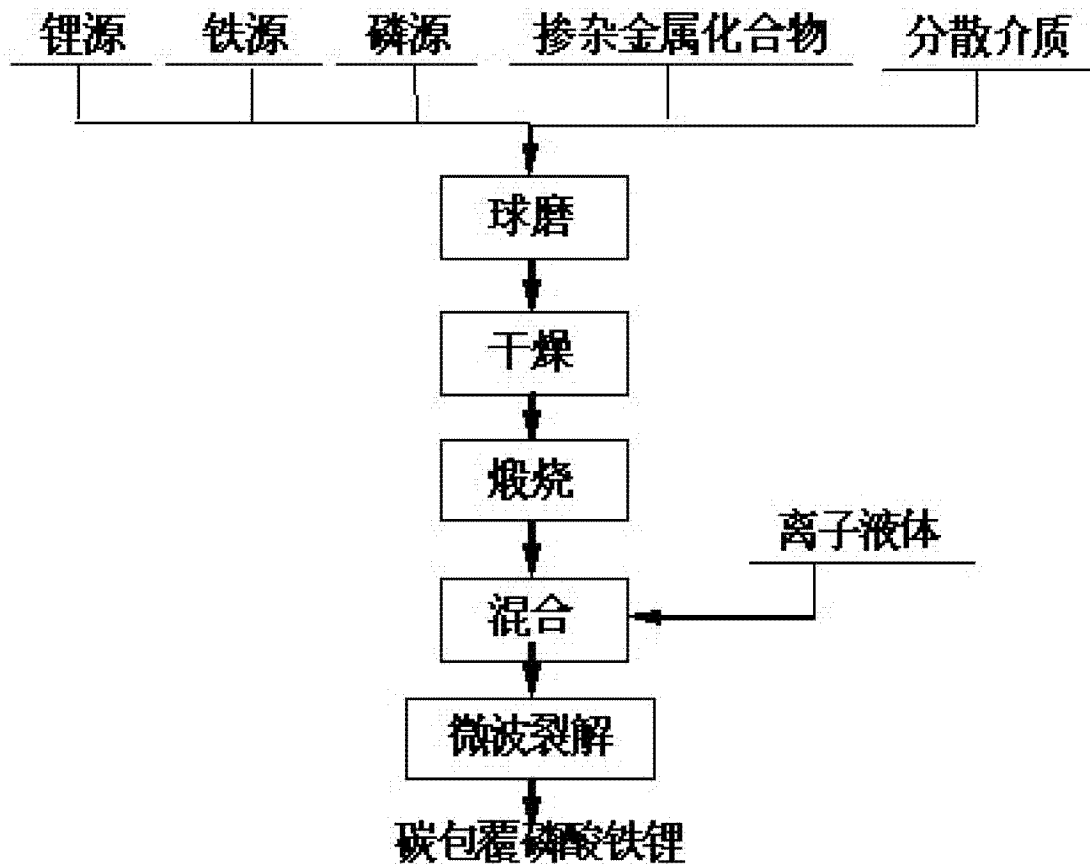


图 1

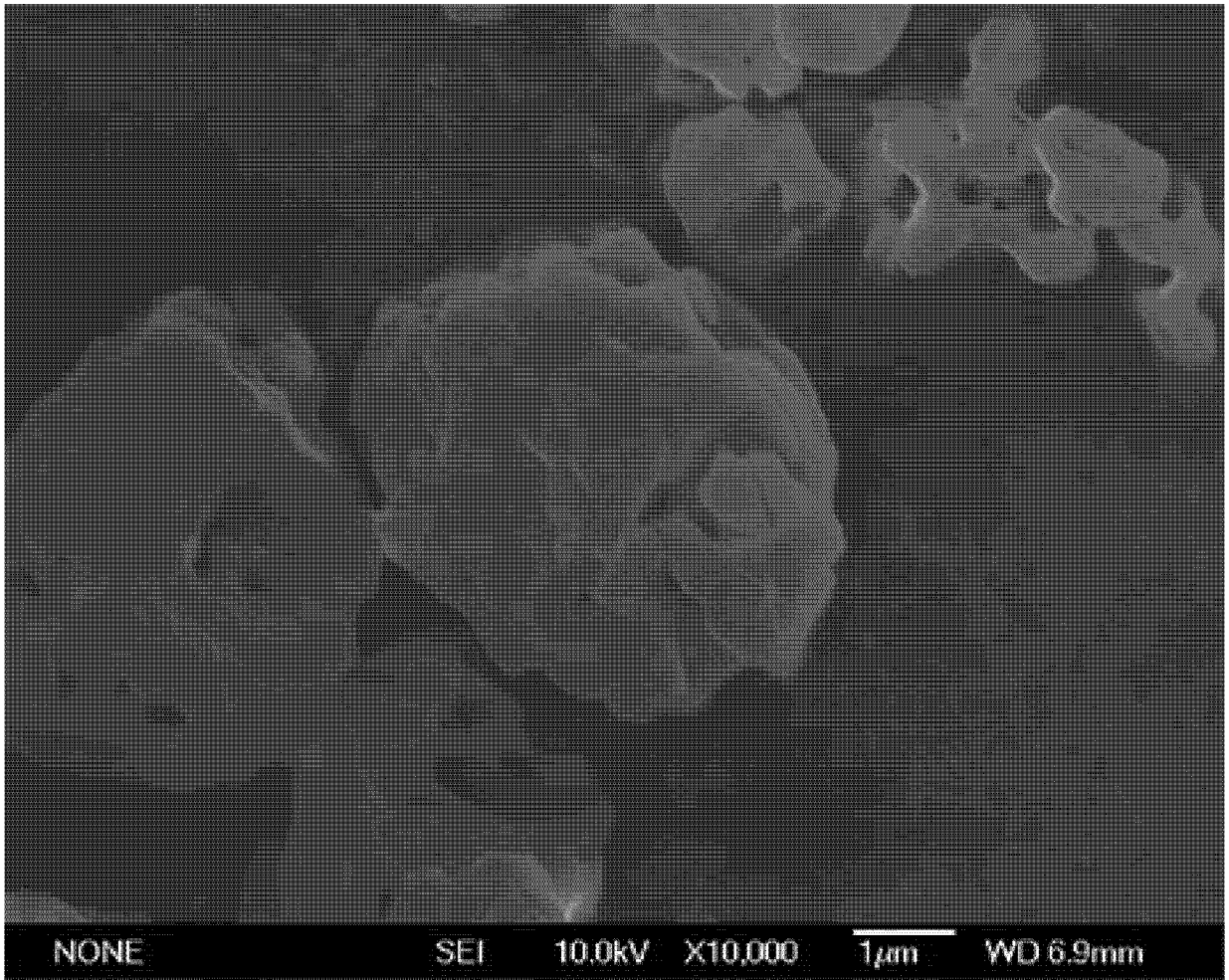


图 2

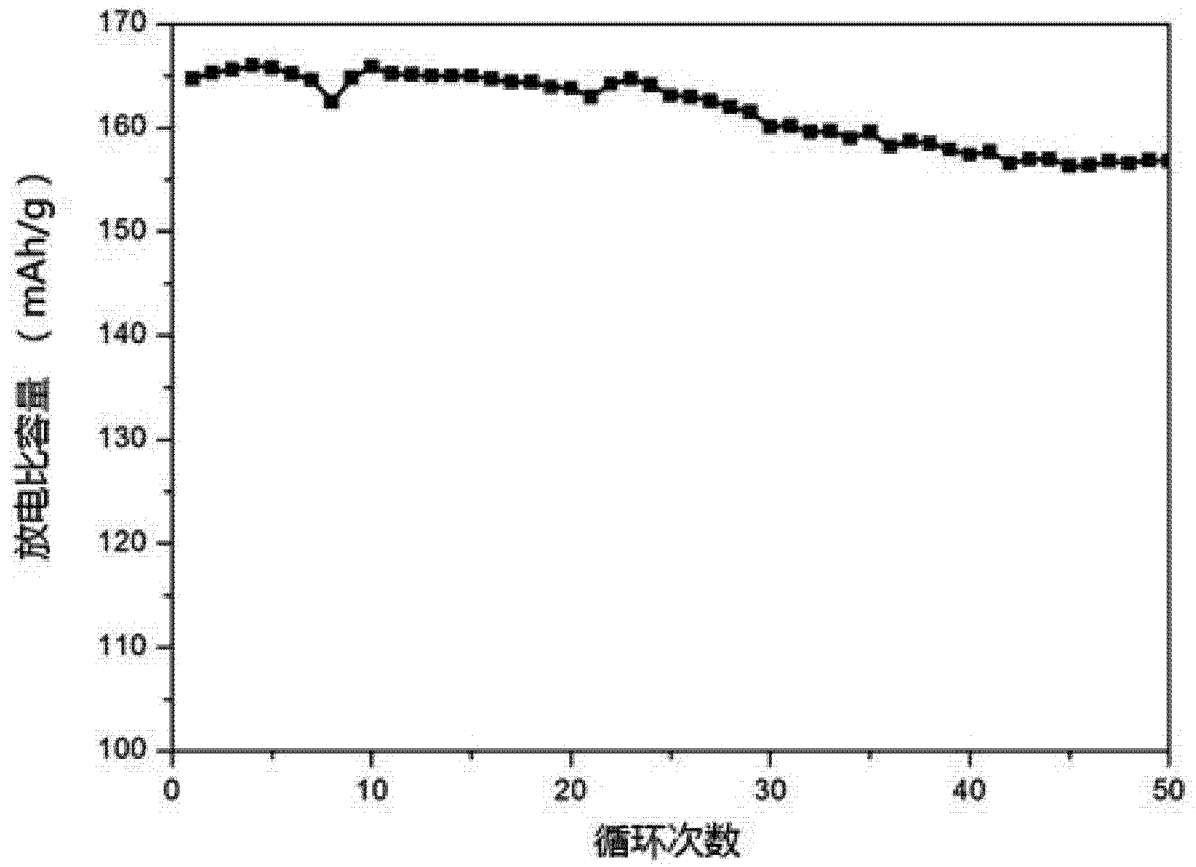


图 3