



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 113072093 A

(43) 申请公布日 2021.07.06

(21) 申请号 202110344515.3

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2021.03.29

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(71) 申请人 锦州阿里钛时代科技有限公司

地址 121221 辽宁省锦州市松山新区黄海大街46-11号201房间

(72) 发明人 阿里·雷扎·卡马里

(74) 专利代理机构 沈阳东大知识产权代理有限公司 21109

代理人 李运萍

(51) Int. Cl.

C01G 23/04 (2006.01)

C01G 23/047 (2006.01)

C01G 49/06 (2006.01)

C01G 49/02 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

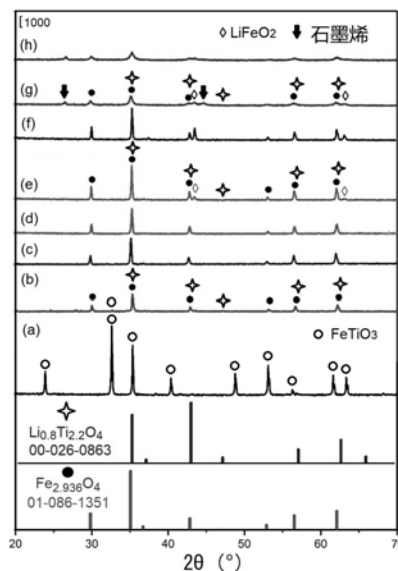
权利要求书1页 说明书10页 附图7页

(54) 发明名称

一种含钛矿物的处理方法

(57) 摘要

本发明涉及含钛矿物加工领域,具体涉及一种含钛矿物的处理方法。本发明的一个方面涉及一种从含钛矿物例如钛铁矿(FeTiO<sub>3</sub>)和Fe<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub>中分离铁和钛成分的方法,该方法不涉及有毒和有环境问题的化学物质(例如酸和氯),在该方法中含钛矿石被转换成两个相,即含铁磁性相和含钛非磁性相,然后,可以通过施加磁场将磁性相与非磁性相分离,非磁性的含钛相可用于制备TiO<sub>2</sub>和钛合金。本发明的另一个方面涉及一种用于对熔融盐中的含钛矿物例如钛铁矿(FeTiO<sub>3</sub>)和Fe<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub>矿石进行改性的方法。该处理导致碱金属氧化物如Li<sub>2</sub>O被结合到材料的结构中,所得粉末在能量存储装置中具有优异的性能,本发明的这个方面还涉及一种制备可用作可再充电电池中的电极材料的方法。



1. 一种处理含钛、铁和氧的矿物的方法,其特征在于,所述矿物在熔融盐环境中在600℃~1200℃的温度下加热10分钟至20小时,其中所述熔融盐中金属离子对应的金属氧化物被纳入矿物结构。

2. 根据权利要求1所述的处理含钛、铁和氧的矿物的方法,其特征在于,所述熔融盐包含LiCl,NaCl,CaCl<sub>2</sub>和MgCl<sub>2</sub>中的一种。

3. 如权利要求1所述的处理含钛、铁和氧的矿物的方法,其特征在于,所述加热在水分含量大于1%的气氛中进行。

4. 根据权利要求1所述的处理含钛、铁和氧的矿物的方法,其特征在于,所述熔融盐是LiCl,所述温度为700℃~1000℃,并且所述加热时间为10分钟至20小时;处理后的产物包含一种或多种含锂材料Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>和/或Li<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>z</sub>。

5. 根据权利要求4所述的处理含钛、铁和氧的矿物的方法,其特征在于,所述含钛、铁和氧的矿物是钛铁矿或Fe<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub>矿物;当所述含钛、铁和氧的矿物是钛铁矿时,处理产物包括Li<sub>0.8</sub>Ti<sub>2.2</sub>O<sub>4</sub>和LiFeO<sub>2</sub>。

6. 根据权利要求1所述的处理含钛、铁和氧的矿物的方法,其特征在于,所述矿物被转换成两个相:包含铁的相和包含钛的相,即含铁相和含钛相。

7. 根据权利要求6所述的处理含钛、铁和氧的矿物的方法,其特征在于,所述含铁相是磁性的,所述含钛相是非磁性的,通过施加磁体来分离所述磁性相和非磁性相。

8. 一种TiO<sub>2</sub>制备方法,其特征在于,将权利要求6或7所述的处理含钛、铁和氧的矿物的方法中获得的含钛相分离出来,在700℃~1500℃的温度下在空气中加热10分钟至20小时,将含钛相转化为TiO<sub>2</sub>。

9. 一种可充电电池电极材料的制备方法,其特征在于,将权利要求1所述的处理含钛、铁和氧的矿物的方法中获得的处理产物与碳薄片进行球磨,获得的球磨后的粉末为所述可充电电池电极材料;所述处理含钛、铁和氧的矿物的方法中,纳入矿物结构的金属氧化物为碱金属氧化物。

10. 一种可充电电池电极材料,其特征在于,按照权利要求9所述的制备方法制备获得。

11. 权利要求1所述的处理含钛、铁和氧的矿物的方法中获得的处理产物在制备可充电电池电极材料中的应用,所述的处理含钛、铁和氧的矿物的方法中纳入矿物结构的金属氧化物为碱金属氧化物。

## 一种含钛矿物的处理方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及含钛矿物加工领域,具体涉及一种含钛、铁和氧的矿物的处理方法。

### 技术背景

[0002] 钛铁矿( $\text{FeTiO}_3$ )的全球年产量和储量分别为7700亿吨和7700亿吨(2019年估计)。它是地壳中含量最丰富的矿物质之一,约占世界钛消费量的90%。实际上,钛铁矿是工业生产大块 $\text{TiO}_2$ 的主要来源,而二氧化钛是白色颜料的主要来源[P.S.Croce,A.Mousavi,Asustainable sulfate process to produce  $\text{TiO}_2$  pigments,Environ.Chem.Lett.11(2013)325-328]以及传统的钛合金和高级钛合金,例如铝化钛[A.R.Kamali,AU Patent 2005100278,2005]。值得一提的是,钛铁矿精矿的价格低廉,约为每吨200美元(2020年),比 $\text{TiO}_2$ 便宜约十倍。这是因为用于从钛铁矿中去除铁的湿法冶金和火法冶金方法通常是复杂且昂贵的。

[0003] 分离钛和铁化合物的商业方法是基于氯化物和硫酸盐路线[C.Perks,G.Mudd,Titanium,zirconium resources and production:A state of the art literature review,Ore Geology Reviews 107(2019)629-646]。简而言之,硫酸盐法是湿法,其中将钛铁矿精矿在浓硫酸中于低于 $200^\circ\text{C}$ 的温度下消化以溶解钛和铁,然后优先将渗滤液中的 $\text{TiO}_2$ 水溶液水解以使其沉淀。这种方法对环境有影响,包括废硫酸和其他废水的排放。[P.F.M.van Gaans,R.D.Schuilting,The waste sulfuric acid lake of the  $\text{TiO}_2$ -plant at Armyansk,Crimea,Ukraine.Part II.Modelling the chemical evolution with PHRQPITZ,Appl.Geochem.12(1997)187-201]。较昂贵的氯化物工艺是气相工艺,其中钛铁矿在约 $1000^\circ\text{C}$ 的高温下用碳和氯进行处理以产生四氯化钛。该方法的除了高成本外,还包括化学药品如 $\text{TiCl}_4$ 和 $\text{Cl}_2$ 对动物和人类有致命毒性的问题([T.Kapias,R.F.Griffiths,Accidental releases of titanium tetrachloride( $\text{TiCl}_4$ ) in the context of major hazards—spill behaviour using REACTPOOL,J.Hazard.Mater.119(2005)41-52]和[F.P.Lees,R.M.J.Withers,The assessment of major hazards:The lethal toxicity of chlorine,J.Hazard.Mater.e 32,Issue 1,September 1992,Pages 113-116])。

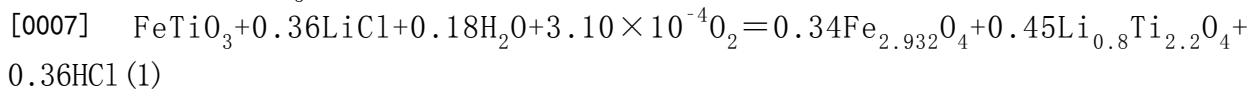
[0004] 由于钛铁矿的低成本和高产量,最近钛铁矿被认为是用于制备用于各种目的的各种材料的可行原料。例如,Le和他的同事通过研磨钛铁矿,然后在 $\text{HF}$ , $\text{KCl}$ 和 $\text{NH}_3$ 中对其进行处理,从而生产了 $\text{TiN}$ 纳米颗粒[Titanium nitride nanodons synthesized from natural ilmenite ore as a novel and efficient thermoplasmonic material,Nanomaterials 11(2021)7]。在这种方法中,过度使用化学药品(例如酸)可能会导致重大的安全隐患和环境问题。另一个例子是于和他的同事的工作。他们使用 $\text{FeCl}_3$ 、1,4-邻苯二甲酸,N,N-二甲基甲酰胺, $\text{NaOH}$ ,钛酸四丁酯, $\text{NH}_3$ ,DMF来处理钛铁矿。他们生产了结合到碳纳米结构中的钛铁矿纳米颗粒[Ilmenite nanotubes for high stability and highRate sodium-ion battery anodes,ACS Nano 11(2017)5120-5129]。该复合材料用作锂离子电池的负极材料。在 $200\text{mA g}^{-1}$ 的电流密度下,该复合物在200个循环后显示出约 $360\text{mAh g}^{-1}$ 的锂

存储容量,此时该循环终止。尽管其电化学性能令人满意,但是使用昂贵并有环境问题的化学药品会严重限制该方法的适用性,尤其是在较大规模生产上。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术中的问题,本发明公开了一种用于加工处理含钛、铁、氧的铁钛矿物的绿色且低成本的方法。在本发明的方法中,使用诸如LiCl,NaCl,CaCl<sub>2</sub>和MgCl<sub>2</sub>的盐。这些盐在室温下是绝缘的固体材料,但可以在高温下熔融以产生熔融盐。在水分存在下(优选水分含量大于1%的气氛下)的熔融盐可以为铁钛矿物的加工提供理想的环境。在600℃~1200℃的温度下加热10分钟至20小时,熔融盐中金属离子对应的金属氧化物会被纳入矿物结构。如果所采用的熔融盐为锂盐,比如LiCl,则合适的加热温度为700℃~1000℃,并且所述加热时间为10分钟至20小时,处理后的产品产物中纳入矿物结构的氧化物为Li<sub>2</sub>O,即产物中包含一种或多种含锂材料Li<sub>x</sub>Ti<sub>y</sub>O<sub>z</sub>和/或Li<sub>x</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>z</sub>。

[0006] 例如,FeTiO<sub>3</sub>在800℃的熔融LiCl中可能发生的反应(1)如下:



[0008] 根据该反应,可以将廉价且高适用性的矿物钛铁矿(FeTiO<sub>3</sub>)转化为Fe<sub>2.932</sub>O<sub>4</sub>(或Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)和Li<sub>0.8</sub>Ti<sub>2.2</sub>O<sub>4</sub>。Fe<sub>2.932</sub>O<sub>4</sub>是磁性的,而Li<sub>0.8</sub>Ti<sub>2.2</sub>O<sub>4</sub>是非磁性的。因此,可以使用磁体来分离两相。其他包含钛、铁、氧的矿物,也能发生类似的反应,比如Fe<sub>2</sub>Ti<sub>3</sub>O<sub>9</sub>在熔融LiCl中加热后生成的产物包括Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Li<sub>0.89</sub>O<sub>4</sub>Ti<sub>2</sub>。

[0009] 当FeTiO<sub>3</sub>在熔融盐中反应过程持续很长时间时,产品将是Fe<sub>2.936</sub>O<sub>4</sub>,Li<sub>0.8</sub>Ti<sub>2.2</sub>O<sub>4</sub>和LiFeO<sub>2</sub>的混合物。LiFeO<sub>2</sub>的形成与Fe<sub>2.932</sub>O<sub>4</sub>和熔融盐之间的反应(2)有关:

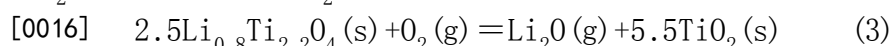


[0012] 通过上述熔融盐法生产的Li<sub>0.8</sub>Ti<sub>2.2</sub>O<sub>4</sub>和LiFeO<sub>2</sub>的混合物是用于锂离子电池的出色材料。

[0013] 因此,本发明具有两个不同方面:

[0014] 第一方面、钛铁矿(FeTiO<sub>3</sub>)或其他含钛、铁、氧的矿物中铁和钛化合物的分离:

[0015] 根据本发明的这个方面,提出了一种从含钛、铁、氧的矿物,例如钛铁矿中分离铁和钛组分而不涉及有毒和对环境有问题的化学物质的方法。根据该方面,以钛铁矿为例,将作为磁性矿物的FeTiO<sub>3</sub>转换成包含铁的磁性相(诸如Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>或Fe<sub>2.936</sub>O<sub>4</sub>)和包含钛的非磁性相(诸如Li<sub>0.8</sub>Ti<sub>2.2</sub>O<sub>4</sub>)。磁性相和非磁性相(即含铁相与含钛相)可以通过施加磁体的磁性分离步骤来分离。另外,可以通过在空气中简单的热处理将非磁性相转化为TiO<sub>2</sub>。例如,通过在700-1500℃的炉中将样品加热10分钟至20小时,可以将分离出的含钛相Li<sub>0.8</sub>Ti<sub>2.2</sub>O<sub>4</sub>转化为TiO<sub>2</sub>。热处理过程中TiO<sub>2</sub>的形成可归因于以下反应(3):



[0017] 第二方面、将钛铁矿等含钛、铁、氧的矿物转化成用于可充电电池(如锂离子电池)的结构中纳入了碱金属氧化物(如氧化锂)的混合物:

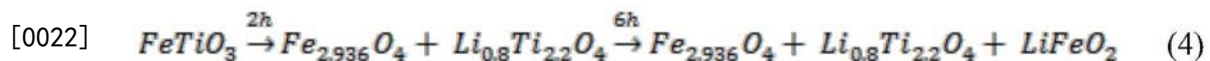
[0018] 本发明的这一方面涉及一种改性铁钛矿物的方法。改性矿物可以被用作制备可充电电池(如锂离子电池)的电极材料。通过将碱金属氧化物纳入其结构中进行这种修饰。

例如,碱金属氧化物可以是 $\text{Li}_2\text{O}$ ,产物可以是诸如 $\text{Li}_x\text{Ti}_y\text{O}_z$ 和 $\text{Li}_x\text{Fe}_y\text{O}_z$ 的化合物。

[0019] 在本发明中,公开了用于上述目的的熔融盐处理。例如,在潮湿的气氛中对熔融 $\text{LiCl}$ 中的钛铁矿( $\text{FeTiO}_3$ )矿物进行热处理会导致氧化锂掺入材料中,从而提高其电化学性能。因此,本发明也公开了一种低成本、环境友好的改性钛铁矿的方法。该方法不使用也不产生有害化学物质,适合用于批量生产。

[0020] 如本发明中所公开的,对熔融盐中的铁钛矿物的处理改变了矿物的结构。该处理的产物可用于两种应用:用作可充电电池(例如锂离子电池)的电极材料(可以将产物与碳薄片进行球磨混合,将碳薄片掺入颗粒之间,以增强导电性能),或者分离出含钛相,制备 $\text{TiO}_2$ 和钛合金。

[0021] 例如,可以按以下所示的顺序实现钛铁矿( $\text{FeTiO}_3$ )在熔融 $\text{LiCl}$ 中的处理过程中的相变:



[0023] 尽管钛铁矿本身的锂储存性能差,但是纳入 $\text{Li}_2\text{O}$ 之后形成的含锂化合物可以表现出优异的电化学性能。这种类型的材料以 $\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4$ , $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 和 $\text{LiFeO}_2$ 的复合材料为例,具有100至500 $\text{mAh g}^{-1}$ 的锂存储容量,在经过500次连续的放电/充电循环后显示出约300 $\text{mAhg}^{-1}$ 的稳定容量,这与目前昂贵的用作锂离子电池负极的电池级石墨性能相当,但成本大大降低。

## 附图说明

[0024] 图1.各种样品的XRD图:(a)初始钛铁矿,(b)钛铁矿在熔融盐中热处理2小时(MS2),(c)4小时(MS4),(d)6小时(MS6),(E)8小时(MS8)和(F)10小时(MS10)。(g)显示了加入石墨烯球磨5小时(记为MS10-G5)后,MS10的XRD图谱。(h)显示了加入石墨烯球磨10小时后的MS10(记为MS10-G10)的XRD图谱。

[0025] 图2.(a)初始钛铁矿和(b)经过2小时处理(MS2)和(c)10小时在熔融盐中处理(MS10)的拉曼光谱。

[0026] 图3.(a,b)初始钛铁矿,(c,d)MS2,(e,f)MS4,(g,h)MS6,(i,j)MS8和(k,l)MS10的SEM图像。

[0027] 图4为实施例4中制备的 $\text{TiO}_2$ 的XRD图谱。

[0028] 图5.(a,b)MS10-G5和(c,d)MS10-G10的SEM显微照片。

[0029] 图6.MS10-G10的SEM-EDX分析。石墨烯(C)的存在以及细磨颗粒中O,Fe和Ti的分布很明显。

[0030] 图7MS10-G5的电化学锂存储性能:

[0031] (a)100 $\text{mA g}^{-1}$ 时的放电电荷曲线;

[0032] (b)前五个周期的CV曲线,相对于0.01V-3.0V( $\text{Li}^+/\text{Li}$ )电压范围,扫描速率为0.1 $\text{mVs}^{-1}$ ;

[0033] (c)将MS10-G5的循环性能与钛铁矿纳米花[T.Tao et al.,Electrochemical reactivity of ilmenite  $\text{FeTiO}_3$ ,its nanostructures and oxide-carbon nanocomposites with lithium.Electrochim.Acta 108(2013)127-134]和钛铁矿/ $\text{TiO}_2$ @

碳[J.Li et al., A 3D heterogeneous FeTiO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>@C fiber membrane as a self-standing anode for power Li-ion battery, Applied Physics A 124 (2018) 332]的循环性能进行比较;

[0034] (d) MS10-G5在0.05、0.10、0.25、0.50、1.0和2.5Ag<sup>-1</sup>的各种电流密度下的倍率性能;

[0035] (e) MS10-G5在250mA g<sup>-1</sup>速率下的长期循环性能。

[0036] 图8. (a) 第三个放电/充电循环后MS10-G5的拉曼光谱和 (b) X射线衍射图。

[0037] 图9. 循环之前和100次放电/充电循环 (c, d) 之后MS10-G电极 (a, b) 的SEM显微照片。图10. 100次放电/充电循环后的MS10-G5显微照片。(a, b) TEM图像; (c) HRTEM (高分辨率透射电镜) 图像; (d) (c) 中以矩形标记的区域的FFT (傅里叶变换) 模式; (e) 晶体的HRTEM图像。

### 具体实施方式

[0038] 通过以下实施例以说明本发明。在这些实施例中, 使用配有能量色散X射线 (EDX) 检测器的场发射扫描电子显微镜 (SEM, Zeiss Ultra Plus) 进行形态学研究。在配有能量色散X射线光谱仪 (EDS) 的X射线衍射仪 (XRD, PANalyco) 上进行相分析。拉曼光谱法和氮吸附/解吸测量分别使用LabRam HR800在633nm和TriStar II 3020Micromeritics进行。表面分析通过X射线光电子能谱法 (XPS, ESCALAB250, Thermo Fisher Scientific) 进行。

[0039] 所选样品的电化学性能通过组装CR2025纽扣电池进行测量。为了制造工作电极, 通过将活性材料 (球磨后的MS10-G5) 与N-甲基吡咯烷酮 (NMP), 导电碳 (Super-P) 和聚合物粘合剂 (聚偏二氟乙烯, PVDF) 混合制备浆液, 质量比为活性材料: Super-P: PVDF = 80: 10: 10。将该浆液涂覆在Cu箔上, 并在80°C的真空烘箱中干燥24小时以除去溶剂。活性物质的典型质量负载被控制在1.5-2.0mg cm<sup>-2</sup>的范围内。对于锂离子半电池, 锂箔用作对电极, 而1.0MLiPF<sub>6</sub>用作碳酸亚乙酯 (EC), 碳酸二亚乙酯 (DEC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 中的电解质。使用CHI-660E工作站执行循环伏安法测量, 相对于Li<sup>+</sup>/Li的电位窗口为0.01至3.0V, 扫描速率为0.1mV s<sup>-1</sup>。充电/放电循环性能在LAND-CT2001电池测试系统上执行。

[0040] 实施例1熔融盐中钛铁矿的处理:

[0041] 在玛瑙研钵中, 将2.0g FeTiO<sub>3</sub> (Alfa Aesar, CAS: 12022-7-1-8, >99.8%) 和50g LiCl (Alfa Aesar, CAS: 7447-41-8, 99%) 充分混合。将该混合物置于高纯度石墨坩埚中, 并转移至立式气密炉中。然后, 在氩气氛下以3°Cmin<sup>-1</sup>的加热速率将炉温升至800°C。在此温度下, 在湿度为2%的潮湿氩气环境中, 以2、4、6、8和10小时的不同持续时间进行了各种实验。通过使Ar气体流过装有去离子水的U形容器来提供水分。如表1所示, 我们将这些样品定义为MS2, MS4, MS6, MS8和MS10。将反应器冷却至室温后, 收集样品并用去离子水洗涤数次, 然后真空过滤并冷冻干燥过夜。

[0042] 表1实施例中制备的各样品

[0043]	持续时间 (小时)	熔融盐中钛铁矿的热处理					球磨生产的 MS10/石墨烯	
		2	4	6	8	10	5	10
	样品代号	MS2	MS4	MS6	MS8	MS10	MS10-G5	MS10-G10

[0044] 在此实施例中,将钛铁矿和LiCl盐的混合物加热至800℃,然后在潮湿的Ar气流下等温处理2至10小时的不同时间。考虑到在施加的加热速率下LiCl的熔点约为608℃,应该在反应性熔融盐处理的背景下讨论钛铁矿的相演化,其中熔融盐起着两种不同的作用。首先,熔融盐提供了增强反应动力学的离子环境。另外,它也直接参与化学反应。

[0045] 通过X射线衍射分析,研究了钛铁矿样品在反应性熔融盐中2-10h内的相变。结果显示在图1中,并总结在表2中。图1a显示了初始的钛铁矿的XRD图谱,其中所有峰都来自具有菱面体晶体结构的 $\text{FeTiO}_3$  (JCPDS:071-1140)。根据图1b,在潮湿的Ar气流下经过2小时的熔融盐处理后,与钛铁矿有关的峰几乎消失了,出现了新的峰。新的峰可归因于具有立方晶体结构的 $\text{Fe}_{2.932}\text{O}_4$  (JCPDS 01-086-1351) 和 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$  (JCPDS 01-086-1351)。基于该观察,可以将发生的相变描述为反应(1)。

[0046] 反应(1)表明,在水和非常少量的氧气存在下,在熔融的LiCl中,钛铁矿可以转化为氧化铁和锂钛氧化物相。反应所需的水由潮湿的Ar供给,通过使Ar气流通过装有去离子水的U形容器来产生水分。反应所需的氧气可能来自系统中存在的残留氧气和/或湿气流引入的水。应该提到的是,室温下氧气在水中的溶解度约为 $2.1 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$  [M.Geng, Z.Dian, Prediction of oxygen solubility in pure water and brines up to high temperatures and pressures, Geochim. Cosmochim. Acta 74 (2010) 5631-5640]。因此,进入熔融盐反应器的潮湿的Ar气流可包含有限量的氧气,从而促进反应(1)。

[0047] 而且,如图1b所示,在MS2中仍然可以观察到一个 $2\theta \approx 32.6^\circ$ 的小峰,这可能与剩余的 $\text{FeTiO}_3$ 的最强(104)反射有关。

[0048] 如图1c和表2所示,在熔融盐处理4小时后,与钛铁矿有关的衍射峰完全消失,因此产物MS4由 $\text{Fe}_{2.932}\text{O}_4 + \text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 组成。根据图1d,对应于表1中的样品MS6,通过进行熔融盐处理6小时,产物的化学组成保持不变( $\text{Fe}_{2.932}\text{O}_4 + \text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ )。但是,在熔融盐处理8小时后,也可以检测到新相( $\text{LiFeO}_2$ ),如图1e所示。如反应(2)所示,该相的形成可能与 $\text{Fe}_{2.932}\text{O}_4$ 与熔融盐在潮湿气流的影响下的反应有关。

[0049] 通过考虑磁铁矿- $\text{Fe}_{2.932}\text{O}_4$ 的热化学性质接近于 $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ,可以计算出与反应(2)相关的吉布斯自由能变化约为-8.3kJ。

[0050] 从图1还可以看出,通过将熔融盐处理时间增加到10h, $\text{LiFeO}_2$ 相的含量增加。

[0051] 表2熔融盐过程中产生的产物样品成分,数据从图1获得。

初始钛铁矿	MS2,	MS4, MS6	MS8, MS10	MS10-G5, MS10-G10
[0052] $\text{FeTiO}_3$	$\text{FeTiO}_3, \text{Fe}_{2.936}\text{O}_4,$ $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$	$\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4,$ $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$	$\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4,$ $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4, \text{LiFeO}_2$	$\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4$ $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4, \text{LiFeO}_2,$ 石墨烯

[0053] 拉曼光谱法是检测矿物的振动模式和局部晶体结构的应用技术。图2显示了初始钛铁矿以及MS2和MS10的拉曼光谱。初始钛铁矿的拉曼光谱(图2a)可以通过在 $150\text{cm}^{-1}$ 和 $675\text{cm}^{-1}$ 处存在Ti-O振动模式来表征。同样,可以在 $216\text{cm}^{-1}$ ( $A_{1g}$ ),  $282\text{cm}^{-1}$ ( $E_g$ )和 $379\text{cm}^{-1}$ ( $E_g$ )处看到Fe-O振动模式。出现在 $675\text{cm}^{-1}$ 处的峰对应于由 $\text{Ti}^{4+}\text{O}_6$ 八面体的对称拉伸振动产生的 $A_g$ 对称性。

[0054] 在样品MS2的拉曼光谱中, $675\text{cm}^{-1}$ 处的峰宽比初始钛铁矿宽,表明Ti-O振动模式和 $\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4$ 的Fe-O键拉伸作用。 $193\text{cm}^{-1}$ 和 $317\text{cm}^{-1}$ 处的拉曼谱带分别归因于 $\text{TiO}_6$ 八面体的 $F2g$ 振动和 $\text{LiO}_6$ 八面体的 $F2g$ 振动。该观察结果表明存在 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 。最后,在 $494\text{cm}^{-1}$ 处MS10拉曼光谱中的新拉曼峰(图2c)可能与O-Fe-O弯曲拉伸模式有关,从而证实了 $\text{LiFeO}_2$ 的形成。

[0055] 图1和表2的XRD分析表明,反应性熔融盐处理4小时后,初始矿物( $\text{FeTiO}_3$ )转变为 $\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4/\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 。经过8小时反应性熔融盐处理后,产物由 $\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4$ 、 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 和 $\text{LiFeO}_2$ 组成。在 $650^\circ\text{C}$ (比 $\text{LiCl}$ 的熔点高 $40^\circ\text{C}$ )左右的较低温度下检查了系统的反应性。观察到在 $650^\circ\text{C}$ 下进行2小时的熔融盐处理不会影响钛铁矿的结构。在更长的6个小时内,可能会形成 $\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4/\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 的第二相,而钛铁矿仍是产品的主要成分。

[0056] 图3中的SEM显微照片突出了钛铁矿在熔融盐处理过程中的形态变化。如图3a和图3b所示,初始钛铁矿由不规则形状的颗粒组成,典型尺寸为 $1-4\mu\text{m}$ 。MS2的形态(图3c和图3d)与初始钛铁矿形态完全不同。MS2显然由八面体晶体组成,其大小与原始钛铁矿大致相同。这些晶体的形成是由于反应(1)的发生。 $\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 均具有立方晶体结构,与图3中观察到的八面体一致。样品MS4,MS6,MS8和MS10(图3e至3l)的形态几乎类似于MS2。唯一的区别是,通过将熔融盐处理时间从2小时增加到10小时,可以观察到八面体晶体逐渐生长。但是,在熔融盐处理10小时后,晶体的尺寸为 $1-10\mu\text{m}$ ,通常保持在 $6\mu\text{m}$ 以下。考虑到产物( $\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ ,  $\text{LiFeO}_2$ )具有立方结构,八面体晶体的形成与图1中的XRD结果一致。

[0057] 另外,尽管这里只示出了加热处理2小时后的产物(MS2),但从图1b中可以看出MS2中钛铁矿几乎完全消失,说明钛铁矿的转化反应已经进行比较完全。实验表明,在潮湿环境下, $\text{FeTiO}_3$ 在熔融 $\text{LiCl}$ 中加热处理10分钟以上,即可以转化为 $\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 。

[0058] 实施例2. 熔融盐中 $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ 的处理:

[0059] 重复实施例1,不同的是在熔融的 $\text{LiCl}$ 中在 $750^\circ\text{C}$ 的温度下处理 $\text{Fe}_2\text{Ti}_3\text{O}_9$ 矿物。该处理在湿度为1.0%的潮湿气氛中进行1.5小时。产物由 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Li}_{0.89}\text{O}_4\text{Ti}_2$ 组成。

[0060] 实施例3. 锂钛氧化物的生产:

[0061] 将实施例1中制备的样品MS4用于制备锂钛氧化物。样品MS4由 $\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4$ 和 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 晶体组成。 $\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4$ 是磁性的,而 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 是非磁性的。因此,可以通过施加磁体来分离 $\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4$ 晶体。获得的 $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 样品包含0.06重量%的Fe。

[0062] 实施例4.  $\text{TiO}_2$ 的生产:

[0063] 将实施例2中制备的锂钛氧化物( $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ )用于制备 $\text{TiO}_2$ 。为此,将2g  $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$ 放入氧化铝坩埚中,并将坩埚转移到炉中。在空气气氛中以 $5^\circ\text{Cmin}^{-1}$ 的加热速率将温度升高至 $1000^\circ\text{C}$ ,并将样品在该温度下加热2小时。将炉冷却至室温后,通过XRD分析获得的样品。XRD光谱中的所有衍射峰都可以标记为具有金红石晶体结构的 $\text{TiO}_2$ ,如图4所示。

[0064] 实施例5.  $\text{TiO}_2$ 的生产:

[0065] 重复实施例4中提到的过程。唯一的区别是加热处理温度为 $1300^\circ\text{C}$ ,在最高温度



(1300 °C) 下的热处理时间为20分钟。产物的XRD图谱中的所有衍射峰都可以标记为具有金红石晶体结构的TiO<sub>2</sub>。

[0066] 实施例6. 石墨烯和锂铁钛氧化物复合物的制备

[0067] 将实施例1中制备的样品MS10 (Fe<sub>2.936</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>0.8</sub>Ti<sub>2.2</sub>O<sub>4</sub>, LiFeO<sub>2</sub>) 用于制备石墨烯复合材料。因此, 在正己烷 (AR, CAS: 110-54-3) 的存在下, 通过球磨将MS10和石墨烯纳米片混合 (MS10的质量占80%, 石墨烯纳米片质量占20%)。颗粒在研磨过程中以正的速度曲线附聚。以300rpm的速度进行球磨5小时和10小时, 以形成称为MS10-G5和MS10-G10的样品 (表2)。

[0068] 根据图1中的XRD结果, MS10样品包含大量掺杂的氧化锂, 它们有助于材料的理想电化学性能。因此, 我们评估了由Fe<sub>2.936</sub>O<sub>4</sub>, Li<sub>0.8</sub>Ti<sub>2.2</sub>O<sub>4</sub>和LiFeO<sub>2</sub>晶体组成的样品MS10的电化学性能 (图3k和3l)。样品中混入石墨烯, 进行球磨工艺以减小晶体尺寸, 并将石墨烯纳米片掺入粉末中。图1g显示了用石墨烯研磨5小时的MS10 (称为MS10-G5) 的XRD分析。可以看出, 与MS10相比, 球磨样品的衍射峰变宽, 强度降低。该观察表明, 通过高能球磨工艺减小了晶体尺寸。此外, 在图1g中, 当2θ值分别为26.49°和44.62°时, 可以观察到两个低强度峰和宽峰。这些峰分别与石墨烯中(002)和(101)平面的衍射有关。如图1h所示, 球磨 (MS10-G10) 10h后可获得大致相同的X射线图像。

[0069] MS10-G5的SEM形态 (图5a和5b) 表明, 晶体的尺寸已大大减小至低于200nm。同样, 可以清楚地描绘出在细磨的颗粒之间掺入的石墨烯薄片的存在。但是, 持续10个小时的长期球磨过程将导致纳米晶体聚集在约400nm的较大颗粒中, 如图5c和5d所示。基于这些观察, 选择研磨5小时的样品进行进一步表征。

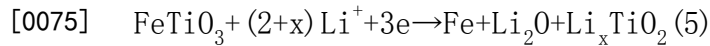
[0070] 在MS10-G5上进行的SEM-EDX分析如图6所示, 石墨烯 (C) 的存在以及细磨颗粒中O, Fe和Ti的分布很明显, 证实了石墨烯 (片状颗粒) 的存在, 可以将其用作纳米级混合氧化物相的导电基质。此外, 考虑到不能通过EDX分析检测到Li, 因此样品仅包含O, Fe, Ti和C, 这与XRD结果一致 (图1g)。还可以检测到非常少量的Cl, 这可能与残留在样品孔中的残留LiCl盐有关, 即使在洗涤过程之后也无法去除。

[0071] 实施例7. 在锂离子电池中的应用

[0072] 最先进的锂离子电池 (LIB) 使用石墨作为负极材料, 提供的理论和实际锂存储容量分别约为370和300mAh g<sup>-1</sup>。然而, 由于供应链有限, 生产方法复杂和环境问题, 电池级石墨非常昂贵, 约为9,000美元/吨。为了开发低成本的LIB, 使用金属氧化物作为负极材料是一种可行的方法, 因为金属氧化物通常被认为是丰富, 廉价且无毒的, 具有潜在的高Li存储特性。在天然矿物中, 钛铁矿的成本约为200美元/公吨 (仅为石墨的3%)。从经济角度来看, 钛铁矿可能是石墨的极佳替代品。然而, 钛铁矿的低电导率和在锂电池充电/放电循环期间的不稳定性限制了其电化学性能。后者主要归因于在电池循环期间发生的锂化和脱锂过程中涉及的巨大体积变化, 这导致负极材料的压碎和结块, 从而导致电极故障。

[0073] 为了评估钛铁矿的锂储存性能, Tao及其同事 [T. Tao et al., Electrochemical reactivity of ilmenite FeTiO<sub>3</sub>, its nanostructures and oxide-carbon nanocomposites with lithium, Electrochim. Acta 108 (2013) 127-134] 使用粒径为100-300μm的钛铁矿作为起始材料。他们使用电磁球磨设备对钛铁矿进行150个小时的球磨, 以将钛铁矿颗粒的尺寸减小到小于1μm。球磨钛铁矿的首次放电容量约为530mAh g<sup>-1</sup>, 接近其理论容量。但是, 这种材料的锂存储能力非常差, 仅需5个循环即可降至100mAh g<sup>-1</sup>以下。

[0074] 值得一提的是,  $\text{FeTiO}_3$  的储锂性能可以根据反应 (5) 来解释, 反应涉及巨大的体积变化, 这可能导致电极破裂并降低系统的电化学性能。



[0076] 电极的不稳定性和钛铁矿的低电导率大大降低了其电性能。文献很少使用改变钛铁矿的锂储存性能的方法。例如, Tao 和他的同事 (如上所述) 生产了钛铁矿纳米花配方。为此, 将钛铁矿在氩气中球磨 150 小时。然后将球磨过的钛铁矿在  $120^\circ\text{C}$  下用 NaOH 溶液处理。钛铁矿纳米花的锂储存能力中等。经过 50 个循环后, 当电流密度为  $50\text{mA g}^{-1}$  时, 锂离子电池的锂存储容量为  $200\text{mAh g}^{-1}$ 。

[0077] 另一个例子是 Li 及其同事 [J. Li et al., A 3D heterogeneous  $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2@\text{C}$  fiber membrane as a self-standing anode for power Li-ion battery, Applied Physics A 124 (2018) 332] 的工作, 他们合成了  $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2@\text{C}$  纤维作为 LIB 负极材料。该方法涉及使用钛酸四丁酯,  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ , 聚丙烯腈, N,N-二甲基甲酰胺和  $\text{HNO}_3$ 。100 个循环后, 样品在电流密度  $300\text{mA g}^{-1}$  下的容量为  $205\text{mAh g}^{-1}$ 。

[0078] 上述方法应该被认为是昂贵、费时的并且涉及使用有环保问题的试剂。与这些方法相比, 本实施例的熔融盐方法不涉及使用有毒/昂贵的材料, 为能源应用提供了一种对环境更友好的钛铁矿改性方法。

[0079]  $\text{FeTiO}_3$  的熔融盐处理后可形成  $\text{Fe}_{2.936}\text{O}_4$ ,  $\text{Li}_{0.8}\text{Ti}_{2.2}\text{O}_4$  和  $\text{LiFeO}_2$  八面体晶体, 然后将处理产物与石墨烯纳米片等碳薄片混合。在这种情况下, 材料中氧化锂的存在可以有效地减少锂化-脱锂过程中涉及的总体积变化。石墨烯纳米片等碳薄片的存在可以促进材料的导电性。这些因素将增强材料的电化学性能。

[0080] 图 7a 显示了 MS10-G5 在其第一, 第二, 第三, 第 20 和第 50 个循环期间的放电电荷曲线。实验的电压范围为  $0.01\text{V}-3\text{V} (\text{Li}^+/\text{Li})$ , 电流密度为  $100\text{mA g}^{-1}$ 。可以看出, 第一次放电和充电过程分别提供了  $413.6$  和  $232.8\text{mAh g}^{-1}$  的容量, 库仑效率为  $56.29\%$ 。复合材料的库仑效率低主要是由于不可逆的副反应和 SEI 层的形成。但是, 第二个循环的库仑比效率提高到  $89.01\%$ 。从此后的第三循环开始, 放电和充电期间的电压-容量线重叠, 这表明该材料具有优异的循环稳定性。

[0081] 图 7b 显示了 MS10-G5 在  $0.01\text{V}-3.0\text{V}$  电压范围内的扫描伏安图 (CV), 扫描速率为  $0.1\text{mV s}^{-1}$ 。可以观察到, 在第一次阴极扫描中有三个阴极峰。在  $0.7\text{V}$  和  $1.3\text{V}$  处有两个强峰, 在约  $2.0\text{V}$  处有一个弱峰。这些峰可能主要与  $\text{Li}^+$  和 MS10-G5 组分在阴极极化下的相互作用有关。另外, 在第一次扫描中, 在  $0.7\text{V}$  处的还原峰也可能与 SEI 层在电极表面上的形成有关, 这主要发生在第一次循环中, 如图 7a 所示。与第一次阴极扫描不同, 在后几次阴极扫描中, 上述阴极峰分别移至  $0.4\text{V}$ ,  $0.7\text{V}$  和  $1.5\text{V}$ , 这归因于第一循环后材料特性的变化。在第一次阳极扫描期间, 可以在  $0-0.25$ 、 $1.4-1.5$  和  $1.9-2.0\text{V}$  处观察到三个氧化峰, 这可以归因于从电极材料中提取  $\text{Li}^+$ 。

[0082] 图 7c 示出了与基于钛铁矿的现有技术的 LIB 负极材料相比, 初始钛铁矿和 MS10-5G 在  $250\text{mA g}^{-1}$  的电流密度下的循环性能。可以看出, 初始钛铁矿的循环性能稳定但相当差, 经过 100 次循环后的放电容量为  $47\text{mAh g}^{-1}$ 。相比之下, MS10-G5 在 100 个循环后展现出  $300\text{mAh g}^{-1}$  的出色放电容量, 也比通过球磨和 NaOH 处理组合制备的钛铁矿纳米花更好, 后者在  $50\text{mA g}^{-1}$  的电流密度下仅 50 次循环后显示出  $200\text{mAh g}^{-1}$  的放电容量 (图 7c)。如图 7c 所示, MS10-G5

的性能也优于静电纺丝技术生产的 $\text{FeTiO}_3/\text{TiO}_2/\text{C}$ 。可以看出,该材料在 $300\text{mA g}^{-1}$ 的电流密度下经过100次循环后展现出约 $205\text{mAh g}^{-1}$ 的容量。

[0083] MS10-G5在 $0.05$ 、 $0.10$ 、 $0.25$ 、 $0.50$ 、 $1.0$ 和 $2.5\text{Ag}^{-1}$ 的各种电流密度下的倍率性能如图7d所示。该材料在 $50\text{mA g}^{-1}$ 时表现出约 $260\text{mAh g}^{-1}$ 的容量,随着电流密度逐渐增加至 $2500\text{mA g}^{-1}$ 的高值而减小。当电流密度恢复到 $50\text{mA g}^{-1}$ 时,可以达到约 $300\text{mAh g}^{-1}$ 的高容量,超过了初始容量。获得的结果显示了MS10-G5的出色的倍率性能。

[0084] 此外,如图7e所示,评估了MS10-G5在 $250\text{mA g}^{-1}$ 的电流密度下的长期循环性能。如图所示,在第一个循环中,初始放电和充电容量分别为 $432.9\text{mAh g}^{-1}$ 和 $250.7\text{mAh g}^{-1}$ ,提供的初始库仑效率为 $57.9\%$ ,逐渐提高到大约前几个周期为 $100\%$ 。然后,电极的锂存储容量降低,直到循环次数为16,此时获得 $224.8\text{mAh g}^{-1}$ 的放电容量。然后,电极的锂存储容量增加,在第267个循环提供 $348\text{mAh g}^{-1}$ 的放电容量。最后,在第500个循环中提供的容量约为 $300\text{mAh g}^{-1}$ 。图7c将MS10-G5的电化学性能与从文献中提取的其他材料的电化学性能进行了比较。该图证明了MS10-G5的理想性能。MS10-G5的增强性能可能与在延长的熔融盐加工过程中掺入其结构中的氧化锂含量更高有关。

[0085] 循环后,MS10-G5用各种方法进一步表征。图8a显示了在 $0.01$ - $3.0\text{V}$ 的电位窗口下三个连续的放电-充电循环后MS10-G5的拉曼光谱。该光谱的特征是在 $1418$ 和 $1577\text{cm}^{-1}$ 处存在两个突出的峰,可以归因于碳材料拉曼光谱中经常出现的D带和G带。G带与二维六方晶格中 $\text{sp}^2$ 结合的碳原子的 $\text{E}_{2g}$ 振动模式有关,表明石墨化的程度。另一方面,D带与结构缺陷和部分无序的 $\text{sp}^2$ 结构域相关。D和G波段的强度比( $I_D/I_G$ )可以视为缺陷的指标。反过来也可以认为是石墨碳的结晶度。可以计算出,图8a中的 $I_D/I_G$ 比约为 $1.15$ ,这大于初始石墨烯纳米片的 $I_D/I_G$ 比(约为 $0.17$ )。循环MS10-G5中较高的 $I_D/I_G$ 值可以归因于由球磨过程和电池循环过程导致的结构缺陷。此外,在拉曼光谱的低能部分,在 $373$ 、 $509$ 和 $638\text{cm}^{-1}$ 处可以看到几个低强度峰。与MS10的拉曼光谱相比(图2c),这些低能带表现出的位移,表明结构在循环过程中发生了变化。循环后材料的相变可以从图8b所示的循环后的MS10-G5的XRD图谱看出。XRD图谱表明存在石墨碳和立方 $\text{Li}_{1.334}\text{O}_4\text{Ti}_{1.666}$ (JCPDS 01-088-0673)和立方 $\text{Li}_{9.28}\text{Fe}_{21.34}\text{O}_{32}$ (JCPDS 01-080-0056)。在图中观察到的尖锐衍射峰与铜基板有关。显然,尽管MS10-G5的化学成分随循环而变化,但该材料仍然是含锂的立方氧化物的混合物。因此,体积变化很小。这减少了电极的破裂,从而防止了活性材料与铜集电器分离。

[0086] 用电子显微镜研究了循环后MS10-G5电极的形貌,结果如图9和10所示。图9比较了循环之前(图9a和9b)和100次循环后(图9c和9d)的SEM显微照片。

[0087] 可以看出,在电极中未观察到明显的裂纹或崩解,这为循环期间电极的结构稳定性提供了额外的证据。这些结果与材料在放电/充电周期中的稳定性能一致。如图10所示,可以通过TEM观察进一步了解MS10-G5电极的稳定性。图10a和9b的TEM显微照片显示了100个循环后MS10-G5电极的形态,表明存在小于 $50\text{nm}$ 的颗粒与石墨烯片混合,后者有助于电极的导电性。从图10a可以看出,即使经过100次循环,石墨烯纳米片也可以成功整合单个颗粒。根据图8的XRD图谱,如图8b所示,这些纳米粒子包括诸如立方 $\text{Li}_{1.334}\text{O}_4\text{Ti}_{1.666}$ 和立方 $\text{Li}_{9.28}\text{Fe}_{21.34}\text{O}_{32}$ 的成分。图10c显示了样品的HRTEM显微照片,其中可以更详细地观察到粒径约为 $50\text{nm}$ 的颗粒。这种纳米粒子由石墨碳层和几纳米大小的纳米晶体组成。图10d记录了图10c的矩形上的快速傅立叶变换(FFT)图案案,在该图案中,表示晶面间距为 $0.36\text{nm}$ 的环代

表在石墨碳中存在(002)晶面。类似地,晶面间距为0.21的环可归因于 $\text{Li}_{9.28}\text{Fe}_{21.34}\text{O}_{32}$ 的(400)晶面和/或 $\text{Li}_{1.334}\text{O}_4\text{Ti}_{1.666}$ 的(400)晶面,这两者为纳米晶体形式,由于存在石墨碳层而被整合。图10e示出了纳米晶体的HRTEM图像。

[0088] 结论是,熔融盐处理的钛铁矿中氧化锂的存在可使MS10-5G用作LIB负极而不会长时间使用后崩解。因此,本发明公开了一种在熔融盐环境中改性钛铁矿并用产物制备可充电电池电极的有效方法。

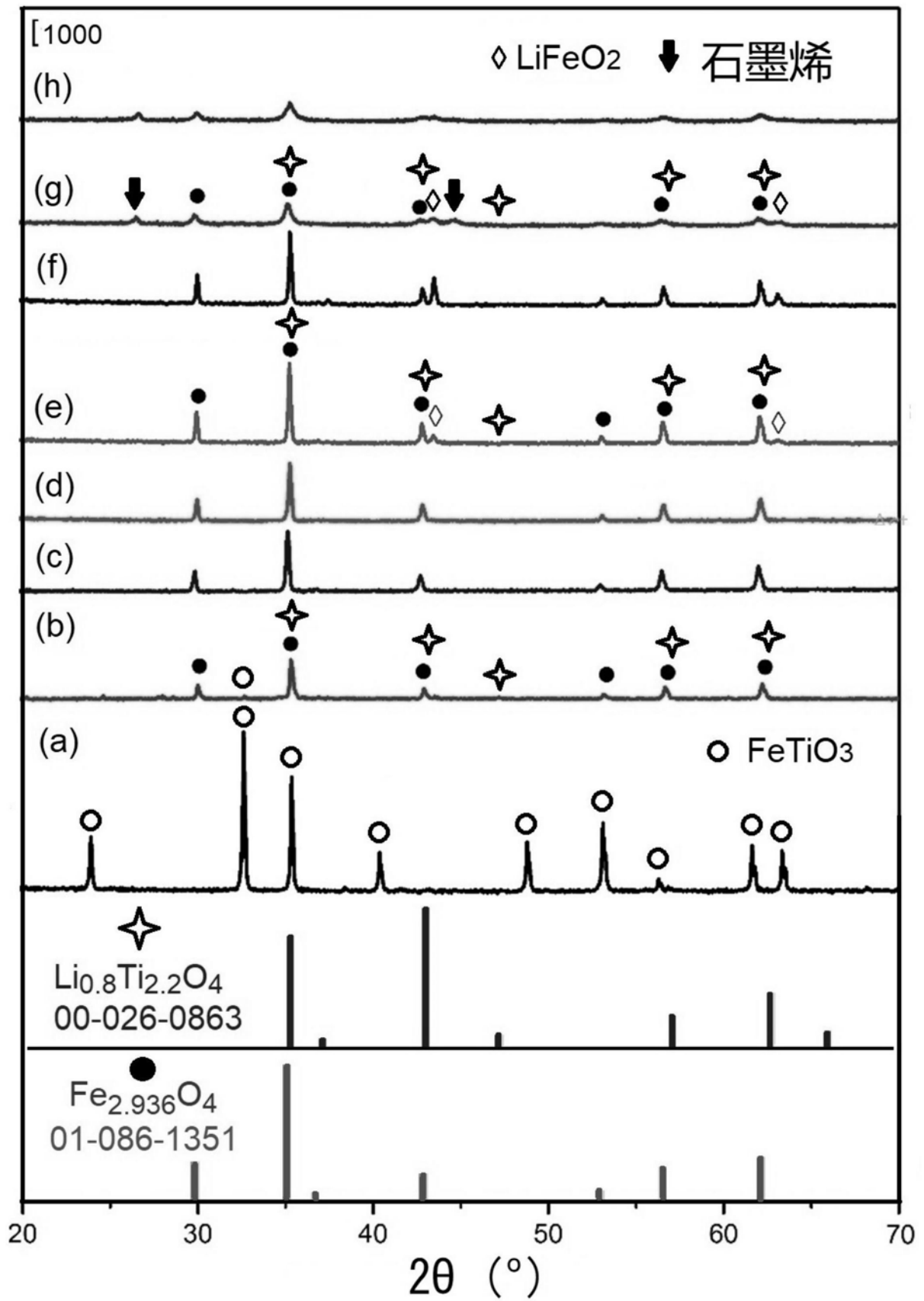


图1

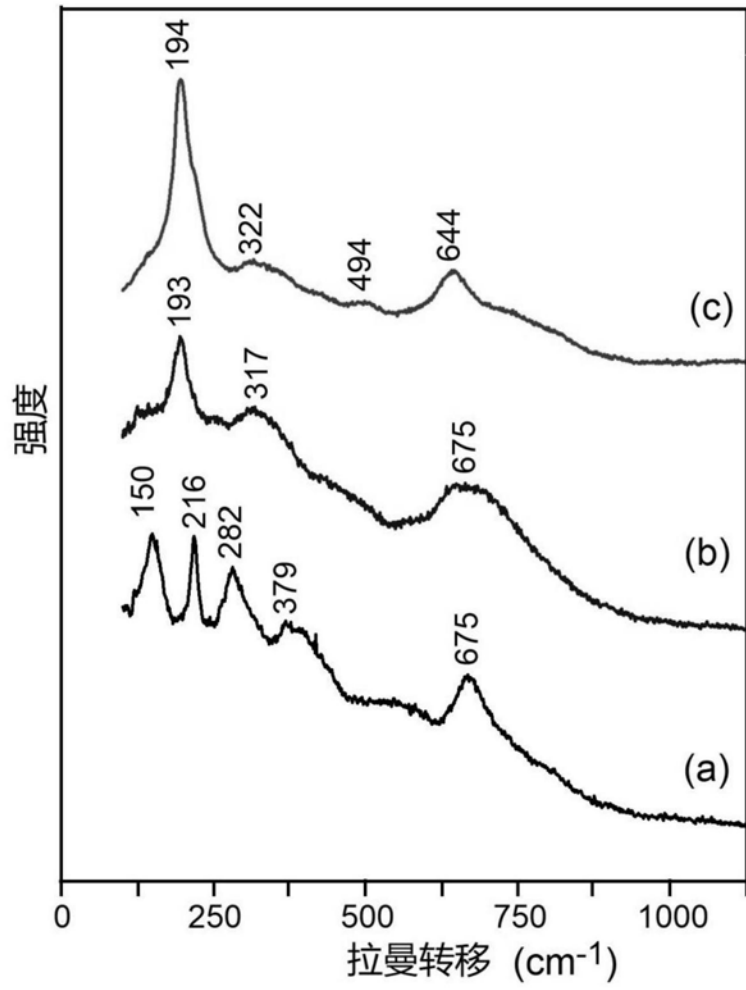


图2

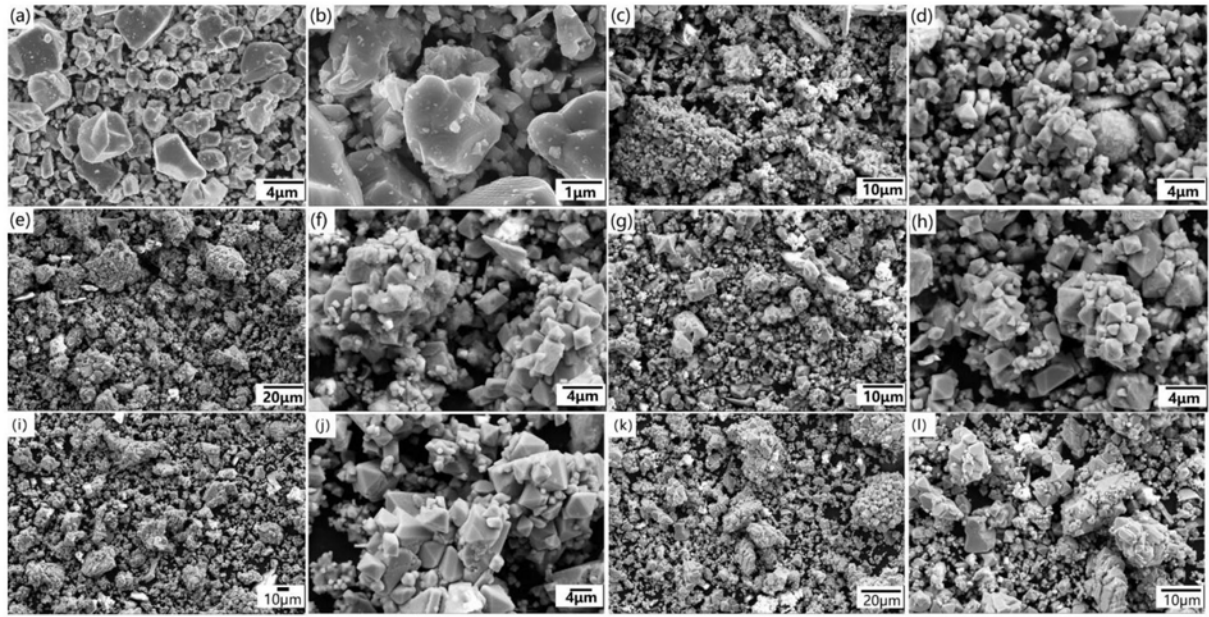


图3

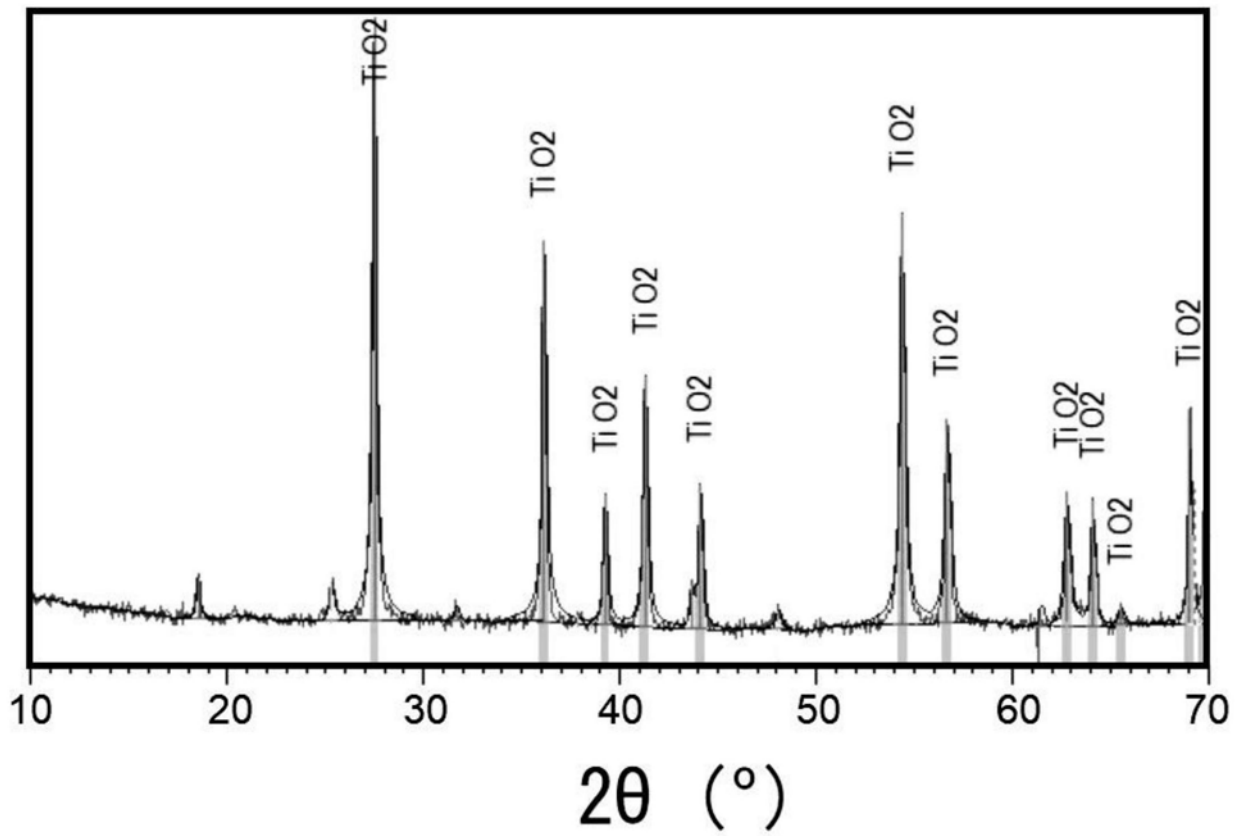


图4

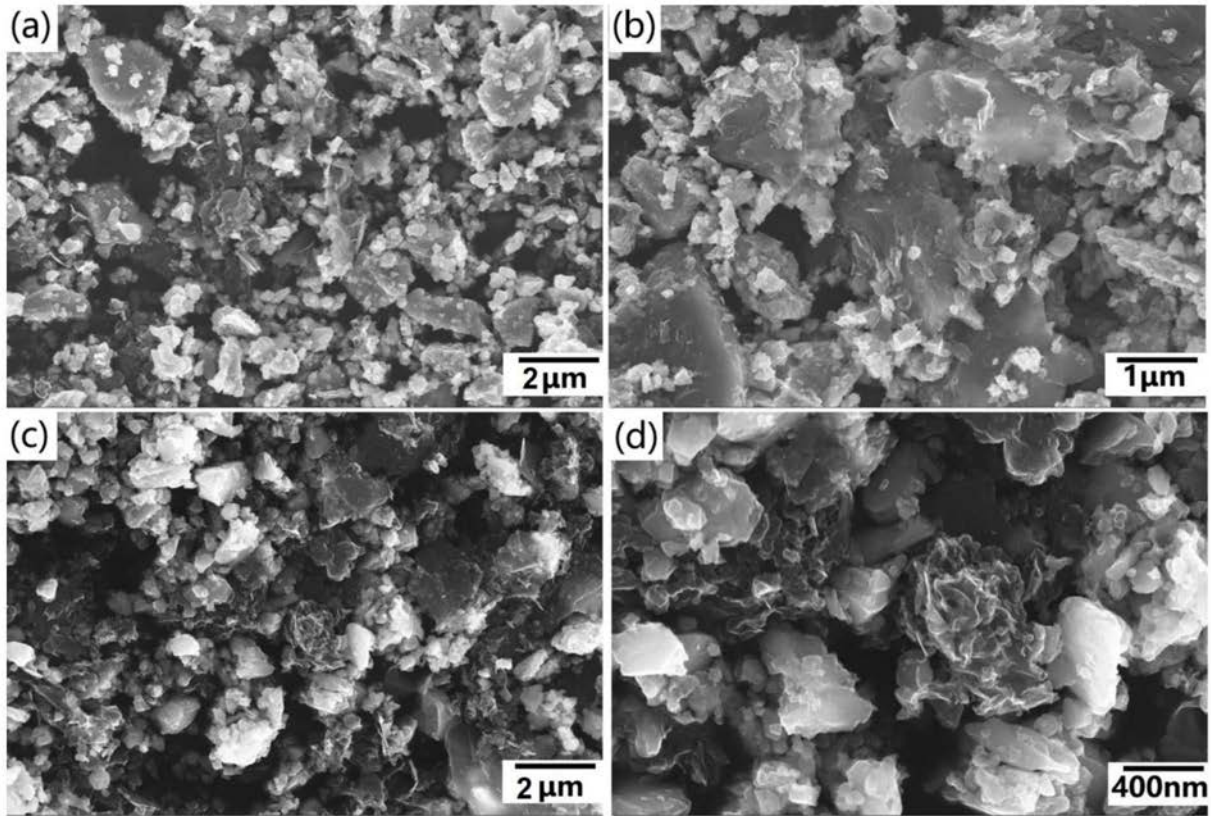


图5

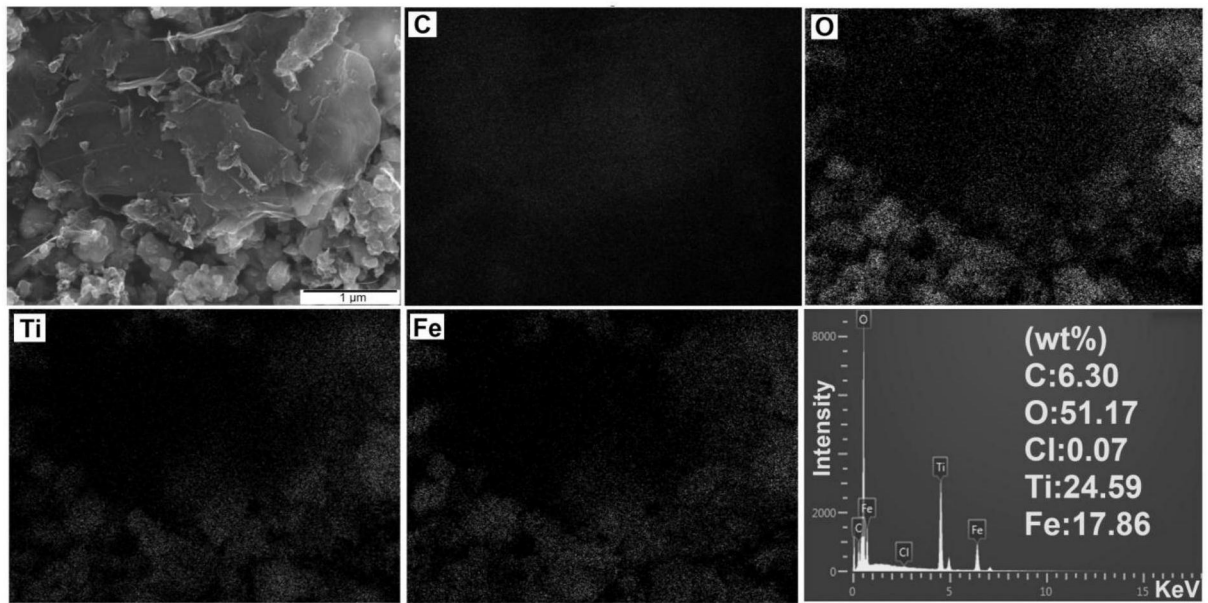


图6



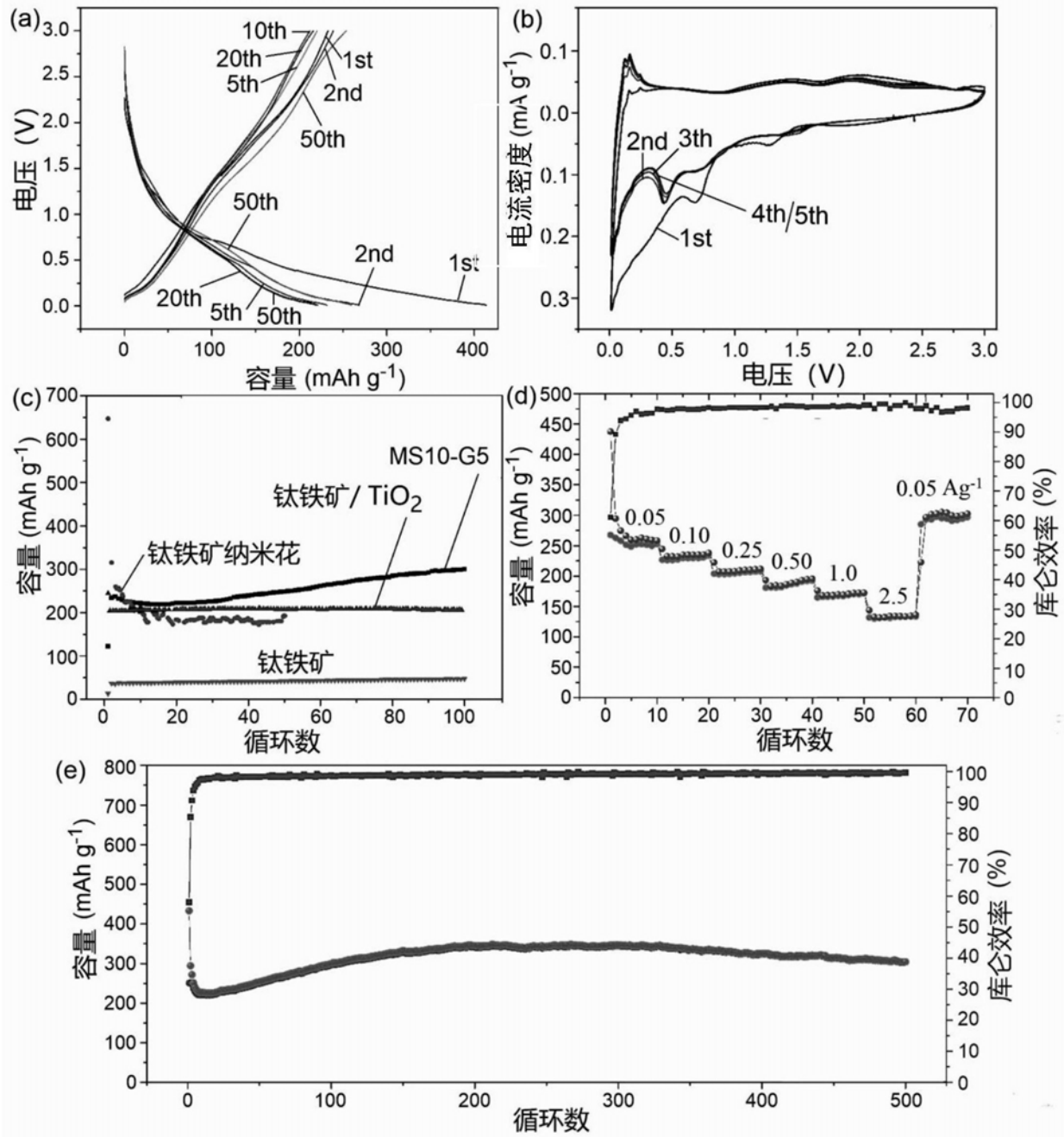


图7

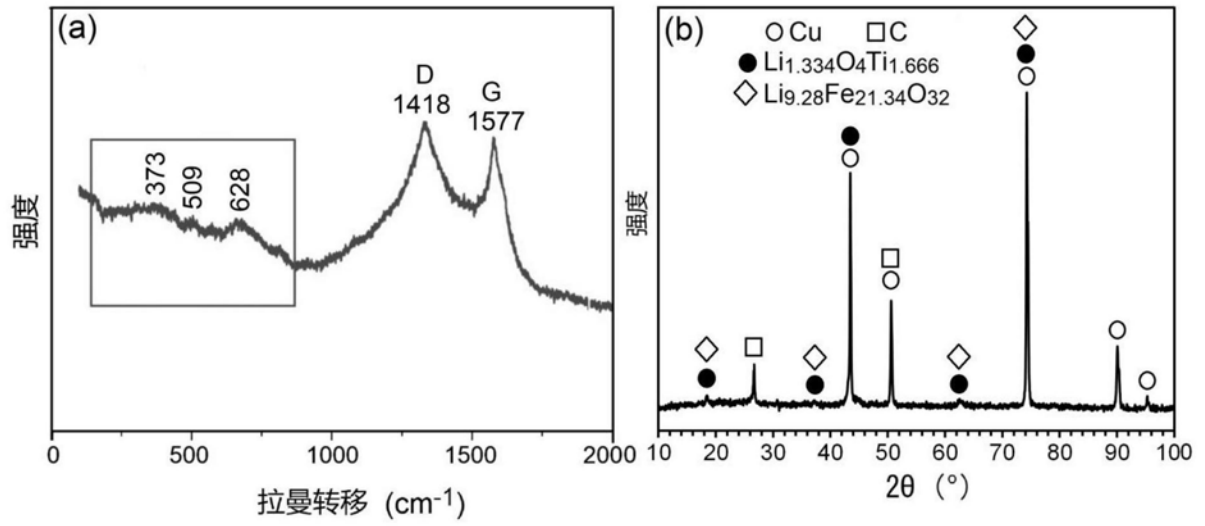


图8

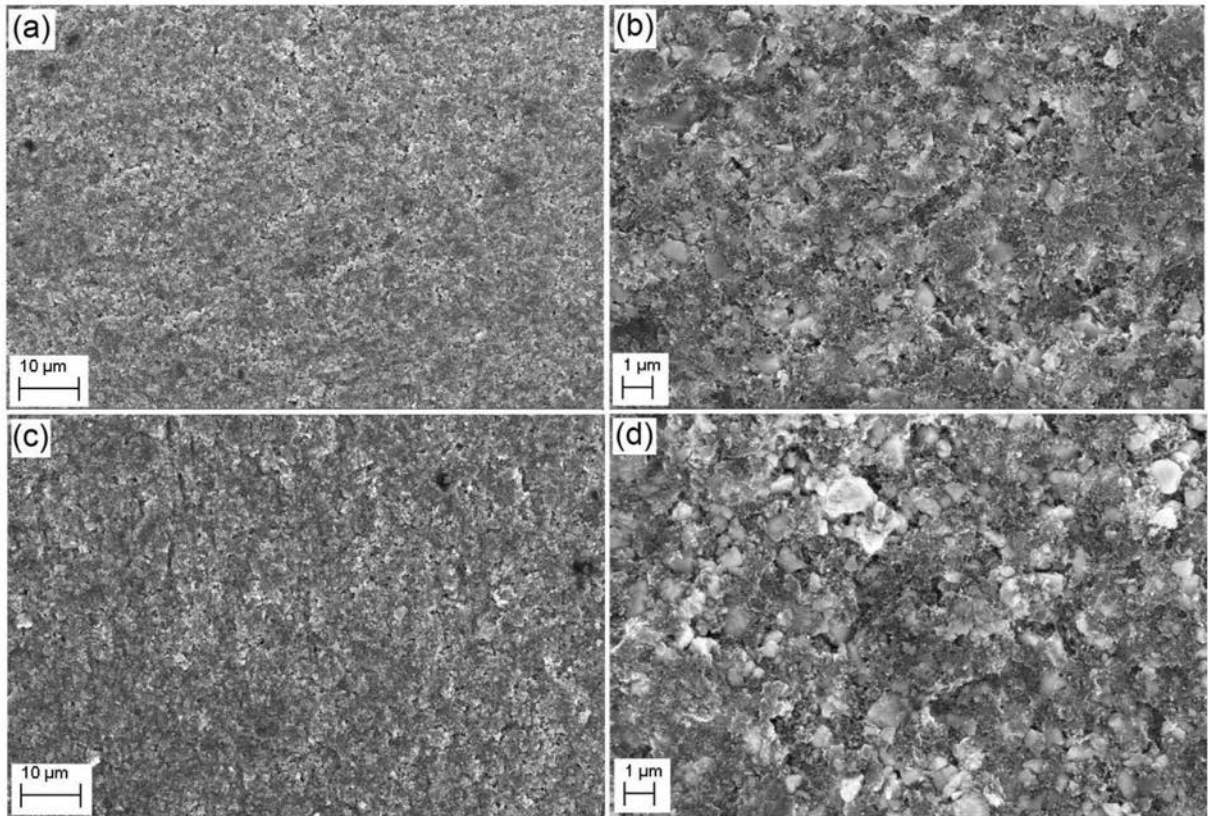


图9

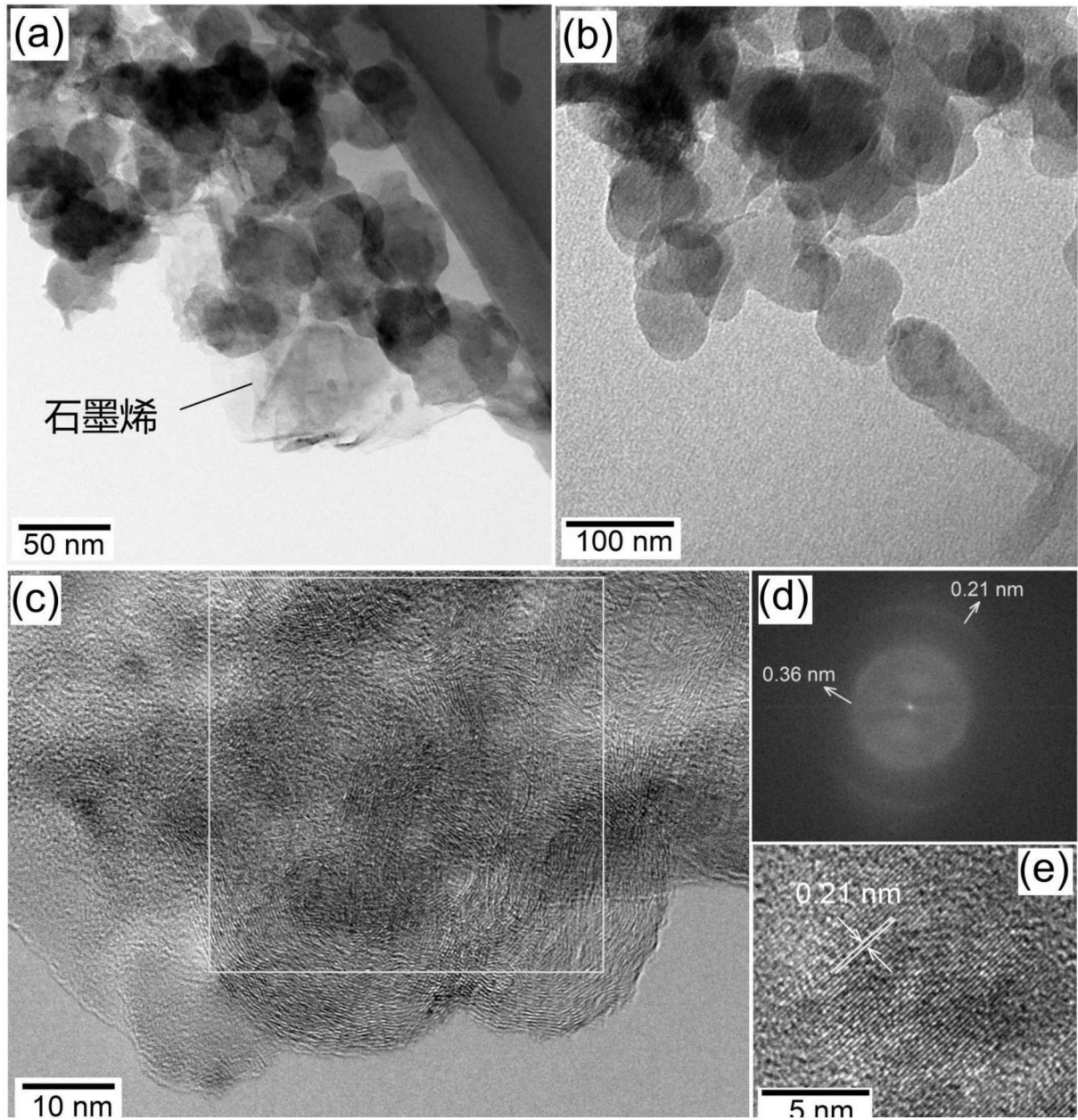


图10