



(12)发明专利申请



(10)申请公布号 CN 106920922 A

(43)申请公布日 2017. 07. 04

(21)申请号 201710231793.1

(22)申请日 2017.04.11

(71)申请人 西南大学

地址 400715 重庆市北碚区天生路2号

(72)发明人 徐茂文 骆雨珊

(51)Int.Cl.

H01M 4/139(2010.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/054(2010.01)

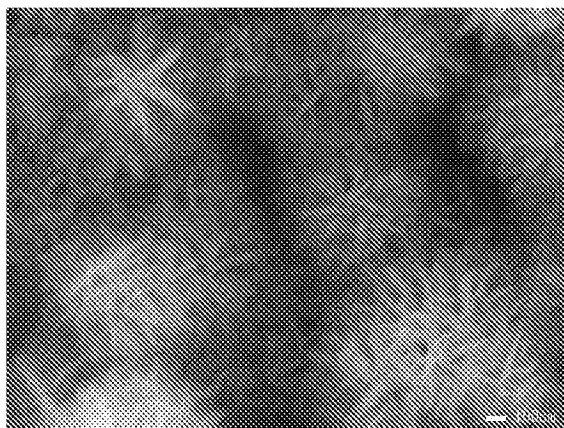
权利要求书1页 说明书3页 附图3页

(54)发明名称

KTiFe(CN)₆正极材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种KTiFe(CN)₆正极材料的制备方法及其在钾离子电池中的应用,正极材料是将钾源、铁源、钛源,通过共沉淀法制备而成。本发明利用共沉淀法合成了新型的KTiFe(CN)₆钾电正极材料,该制备方法简便、高效、成本低;KTiFe(CN)₆作为钾离子电池正极材料具有优良的容量以及良好的循环性能。



1. $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料的制备方法, 其特征在于, 通过共沉淀法依次将钾盐、亚铁氰化盐、在水中溶解搅拌制得前驱体溶液, 再将钛盐溶于水中并缓慢匀速滴加到前驱体溶液中, 并伴随剧烈搅拌直至滴加完毕, 然后静置两个小时后抽滤并以 H_2O 清洗三至四次, 最后 60 摄氏度真空烘干得到黄绿色 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 粉末; 所述亚铁氰化盐与钛盐中的亚铁氰根离子、钛离子的摩尔比为 0.5~1; 所述溶液中总的钾离子浓度为 1.5M~2M。

2. 根据权利要求 1 所述的 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

共沉淀法制备 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$: 将亚铁氰化物与钾盐溶于水中得摩尔浓度 0.03M~0.15M 的 A 液; 将钛盐溶于水中得摩尔浓度为 0.06M~0.12M 的 B 液; 将 B 液缓慢且匀速滴加到中 A 液, 并搅拌, 得 C 液;

2) 将 C 液静置陈化两个小时得 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$; 抽滤并以 H_2O 清洗三至四次, 最后 60 摄氏度真空烘干得到黄绿色 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 粉末; 所述亚铁氰化盐与钛盐中的亚铁氰根离子、钛离子的摩尔比为 0.5~1; 所述溶液中总的钾离子浓度为 1.5M~2M。

3. 根据权利要求 1 所述的 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料的制备方法, 其特征在于, 所述亚铁氰化盐与钛盐中的亚铁氰根离子、钛离子的摩尔比为 0.5~1; 所述溶液中总的钾离子浓度为 1.5M~2M。

4. 根据权利要求 1 所述的 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料的制备方法, 其特征在于: 所述钾源为氯化钾、碳酸钾、碳酸氢钾、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、氢氧化钾中的一种或多种。

5. 根据权利要求 1 所述的 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料的制备方法, 其特征在于: 所述亚铁氰源为亚铁氰化钾或亚铁氰化钠中的一种或多种。

6. 根据权利要求 1 所述的 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料的制备方法, 其特征在于: 所述钛源为三氯化钛。

7. 采用权利要求 1 至 6 任一项所述方法制得的 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料。

8. 权利要求 7 所述的 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料在钾离子电池方面的应用。

KTiFe(CN)₆正极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于材料领域,具体涉及亚铁氰化钛钾KTiFe(CN)₆正极材料的制备方法及其在钾离子电池领域的应用。

背景技术

[0002] 随着便携式电子设备的发展以及电动汽车的兴起,当今世界对锂离子电池的需求正在不断增大。但锂资源在地球上的储量非常的少,在地壳中的含量仅0.0065%,全球锂储量仅为3978万吨,其中具有开采价值的仅为1350万吨。然而根据美国地质调查局2015年发布的数据,2014年全球锂产量约为36000吨,随着电动汽车的兴起这个数字仍然会不断地增加,按照这种开发速度,锂资源将远远满足不了将来人们对储能方面的需求,锂将会成为一种枯竭速度更快的资源。钠在地壳中的含量为2.64%,为锂的400倍,相比之下,钠资源比锂资源丰富的多,这也就意味着钠离子电池的成本将会比锂离子电池低的多。在当前的市场形势下,钠被很多人认为在固定储能领域有极大的前景。与此同时锂钠的同族元素钾也逐渐受到了关注。它不但拥有与钠相似的储量,拥有和锂相似的电极电位,并且还和锂离子一样可以在石墨负极进行脱嵌。

[0003] 目前钠离子电池正极材料性能最好的是铁氰化物系列。铁氰化合物独特的框架结构有利于钾离子的脱嵌,另外由于碳氮化合键是组成框架的主要元素,还能提高材料的能量密度,减少过渡族金属的损耗,因此亚铁氰化物钾离子电池材料成了当今钾离子电池研究的热门,有望成为新一代的电池材料。

[0004] 作为一种新型钾离子电池正极材料,KTiFe(CN)₆其理论容量为134 mAh/g,具有较大的钾离子迁移通道,具有3.6V以及1.8V的工作电压,以及稳定的循环性能,具有研究和开发的价值。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明的目的之一在于提供一种制备KTiFe(CN)₆正极材料的方法,该方法操作简便、周期短、成本低;目的之二在于提供采用所述方法制得的KTiFe(CN)₆正极材料具有独特的花球结构、形貌均一、电化学性能好等优点;目的之三在于提供KTiFe(CN)₆正极材料在钾离子电池方面的应用。为实现上述目的,本发明具体提供了如下的技术方案。

[0006] 1. KTiFe(CN)₆正极材料的制备方法,通过共沉淀法依次通过共沉淀法依次将钾盐、亚铁氰化盐、在水中溶解搅拌制得前驱体溶液,再将钛盐溶于水并缓慢匀速滴加到前驱体溶液中,并伴随剧烈搅拌直至滴加完毕,然后静置陈化两个小时,最后抽滤清洗,60摄氏度真空干燥一夜得KTiFe(CN)₆沉淀;所述亚铁氰化盐与钛盐中的亚铁氰根离子、钛离子的摩尔比为0.5~1;所述溶液中总的钾离子浓度为1.5M~2M。该方法包括以下步骤:

1) 共沉淀法制备KTiFe(CN)₆:将亚铁氰化物与钾盐溶于水得摩尔浓度0.03M~0.15M的A液;将钛盐溶于水得摩尔浓度为0.06M~0.12M的B液;将B液缓慢且匀速滴加到中A液,并搅拌,得C液;所述亚铁氰化盐与钛盐中的亚铁氰根离子、钛离子的摩尔比为0.5~1;所述

溶液中总的钾离子浓度为1.5M~2M;

2) 将C液静置陈化两个小时得 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$; 抽滤并以 H_2O 清洗三至四次, 最后60摄氏度真空烘干得到黄绿色 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 粉末;

进一步, 所述亚铁氰化盐与钛盐中的亚铁氰根离子、钛离子的摩尔比为0.5~1; 所述溶液中总的钾离子浓度为1.5M~2M。

[0007] 进一步, 所述钾源为氯化钾、碳酸钾、碳酸氢钾、磷酸二氢钾、磷酸氢二钾、氢氧化钾中的一种或多种。

[0008] 进一步, 所述铁源为所述铁源为亚铁氰化钾或亚铁氰化钠中的一种或多种。

[0009] 进一步, 所述钛源为三氯化钛。

[0010] 2. 采用该方法制得的 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料。

[0011] 3. $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料在钾离子电池方面的应用。

[0012] 本发明的有益效果在于: 本发明利用共沉淀法合成了新型的 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料, 将矿化剂钾源, 亚铁氰根源, 钛源, 通过共沉淀法制得而成。该制备方法简便、快捷、成本低, $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 作为钾离子电池正极材料, 具有优良的容量以及良好的循环性能。

附图说明

[0013] 为了使本发明的目的、技术方案和有益效果更加清楚, 本发明提供如下附图:

图1为实施例1的扫描电镜图。

[0014] 图2为实施例1的物相XRD图。

[0015] 图3为实施例2的CV曲线。

[0016] 图4为实施例2的恒流充放电曲线。

[0017] 图5为实施例2的循环曲线图。

[0018] 图6为实施例2的倍率性能图。

具体实施方式

[0019] 下面将结合附图, 对本发明的优选实施例进行详细的描述。实施例中未注明具体条件的实验方法, 通常按照常规条件或按照制造厂商所建议的条件。

[0020] 实施例1、 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料的制备合成

称取3mmol三水合亚铁氰化钾以及17.8g氯化钾溶于100ml去离子水中, 得A液; 称取6mmol三氯化钛溶于50ml去离子水中得B液; A液缓慢且均匀滴加进入B液中, 并伴随剧烈搅拌直至滴加完毕得C液, 然后C液静置陈化两个小时后抽滤, 并用去离子水清洗三到四次, 最后60摄氏度真空干燥一夜, 得黄绿色 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 粉末。所得产物形貌如图1所示, 样品形貌均一, 呈现花球状, 由纳米级别的片状组成。产品的物相XRD图如图2所示。由图2可知, 所制得的样品和相关文献卡片峰位置一致并且无杂峰, 说明通过此种方法可以成功制备出 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料, 并且通过此种方法合成的该材料纯净无杂质。

[0021]

实施例2、 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料在钾离子电池中的应用及其电化学性能测试

取实施例1制得的 $\text{KTiFe}(\text{CN})_6$ 正极材料与乙炔黑和PVDF粘结剂按照7:2:1的比例混合, 取适量的1-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)作为溶剂, 在玛瑙研钵里研磨20分钟, 得到墨绿色粘稠

的正极浆料。取正极浆料均匀的涂在铝箔上,30℃烘干24h,然后用压片机将铝箔裁剪成直径为19mm的圆形,即得正极片;将制好的正极片转移到手套箱里进行纽扣电池的组装,使用的纽扣电池型号为CR2032,隔膜型号为Celgard 2400,电解液为0.8M的KPF₆溶液(溶剂为碳酸乙烯酯与碳酸二甲酯按体积比1:1组成的混合液),负极为金属钾片。组装完毕后,将电池移出手套箱,常温下静置24h后在Land测试系统上进行电化学性能的测试,测试电压范围为1~4V。所得恒流充放电曲线如图4示,所得循环曲线如图5示,所得倍率性能如图6示。

[0022] 从图4可以看出:该材料在50 mAh g⁻¹的电流密度下容量接近100 mAh g⁻¹,所制得的K₂TiFe(CN)₆正极材料有两个充放电平台,一个是在3.8V左右,一个是在1.8V左右。对于钾离子电池来说该材料电压平台明显且平缓,有商业化的价值。

[0023] 从图5可以看出:该材料在50 mAh g⁻¹的电流密度下经过130圈的循环之后材料性能依旧没有衰减,说明通过该方法合成的K₂TiFe(CN)₆正极材料循环性能良好。

[0024] 从图6可以看出:即使在充放电电流发生变化时该材料循环性能依旧平稳,说明该材料的倍率性能良好,而且在300mAh · g⁻¹的电流密度下依旧拥有容量;并且不同电流密度循环后,仍能回复,该材料依旧拥有很好的可逆性。

[0025] 最后说明的是,以上优选实施例仅用以说明本发明的技术方案而非限制,尽管通过上述优选实施例已经对本发明进行了详细的描述,但本领域技术人员应当理解,可以在形式上和细节上对其作出各种各样的改变,而不偏离本发明权利要求书所限定的范围。

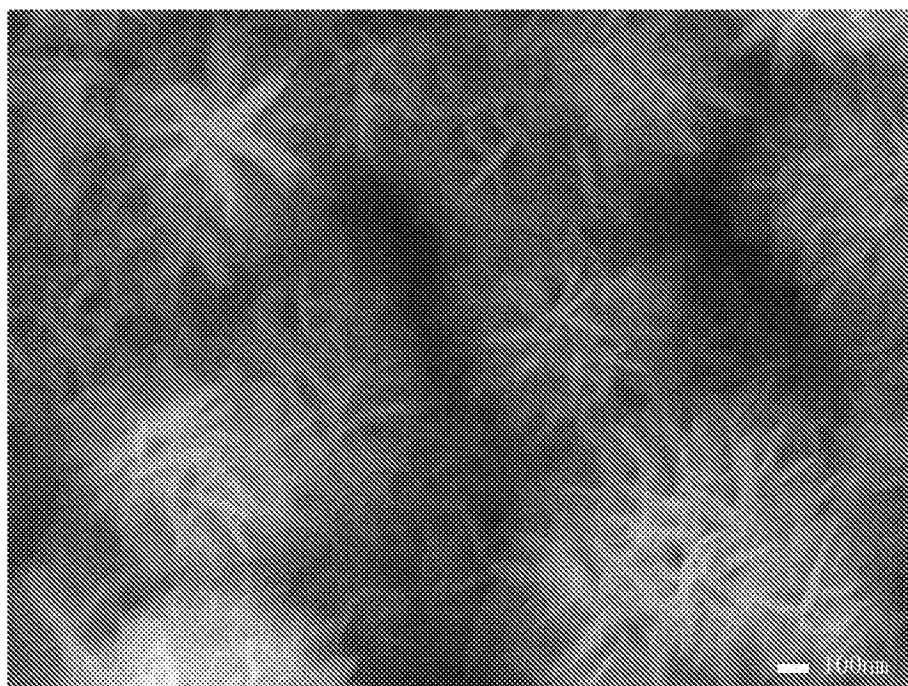


图1

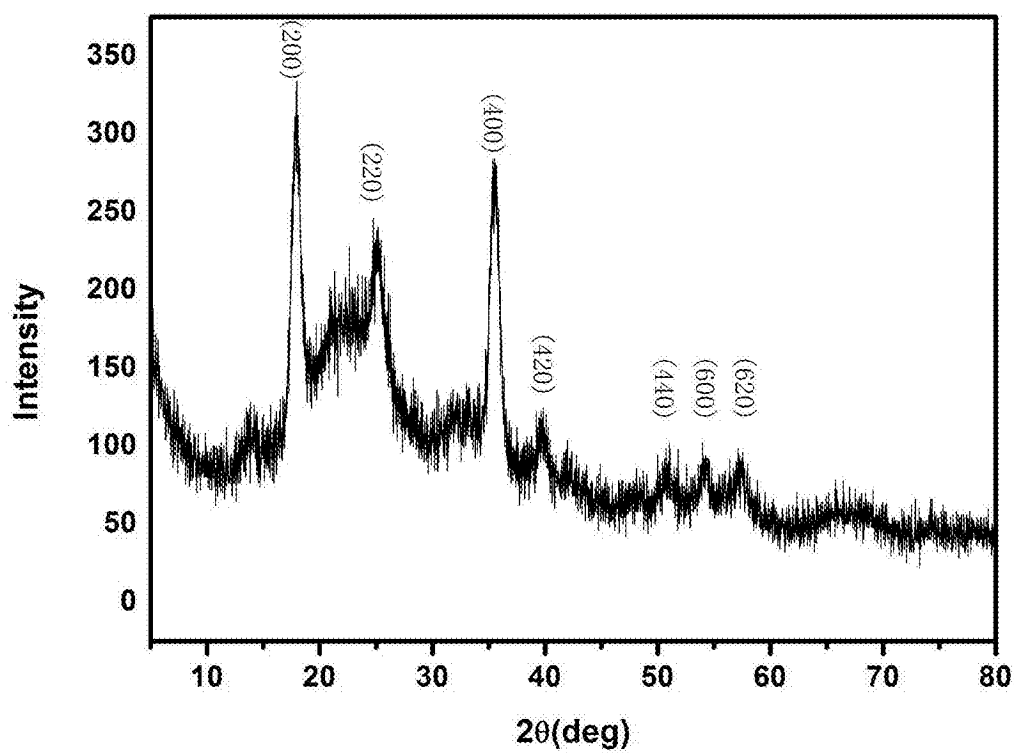


图2

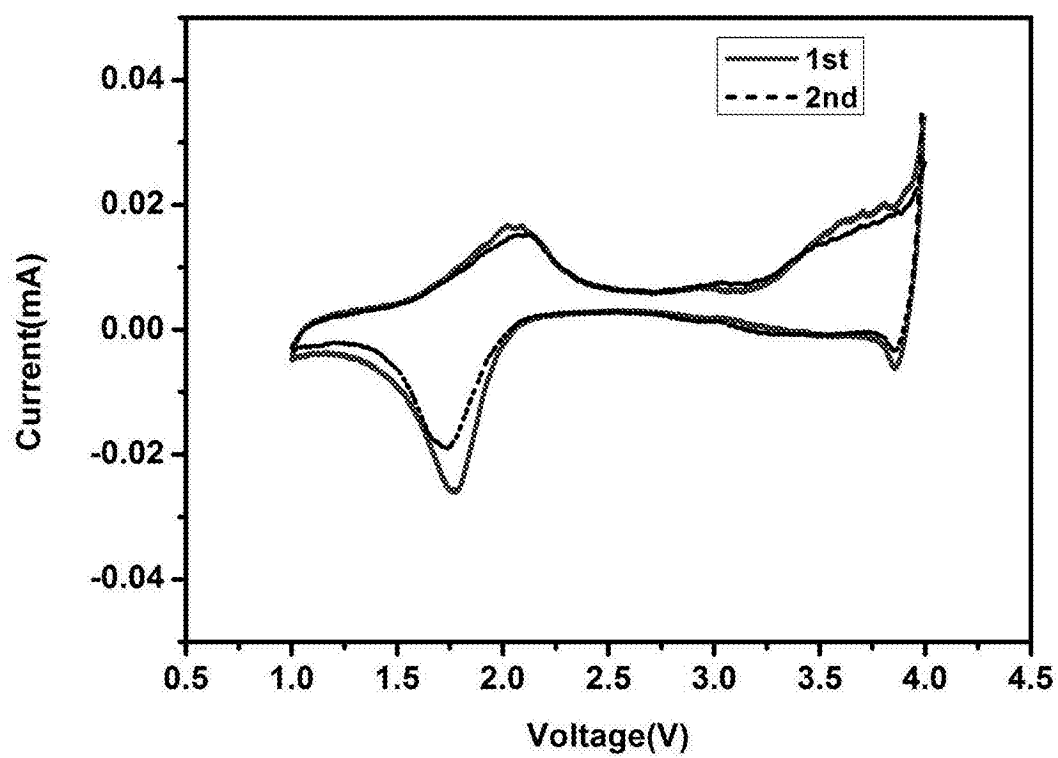


图3

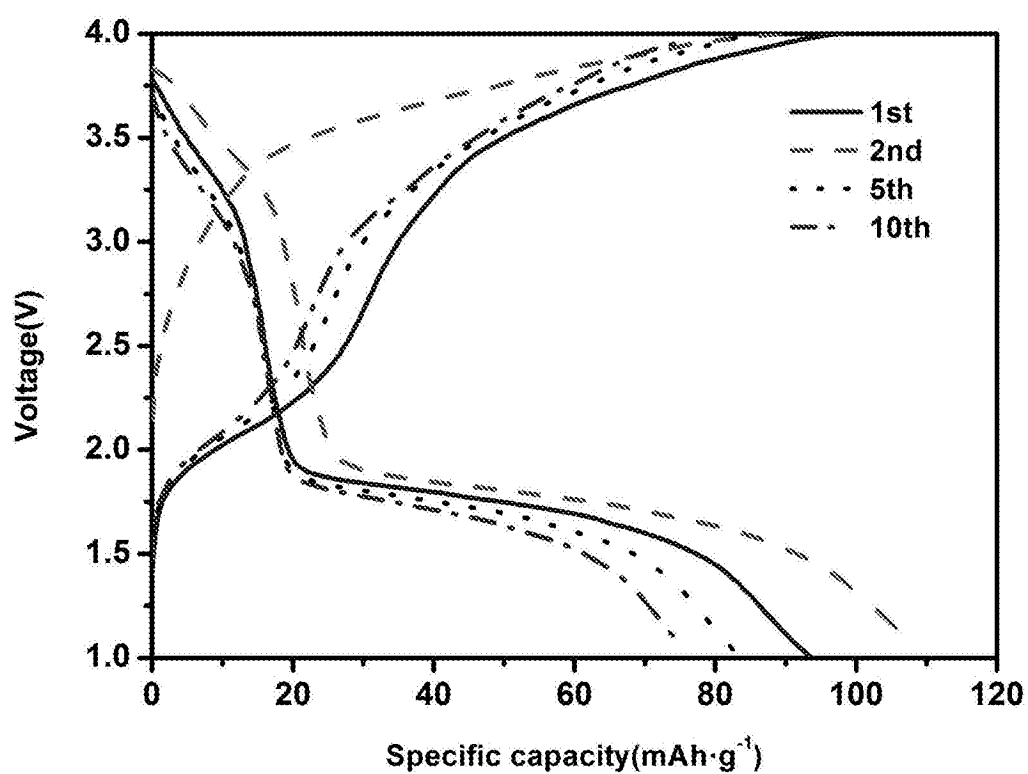


图4

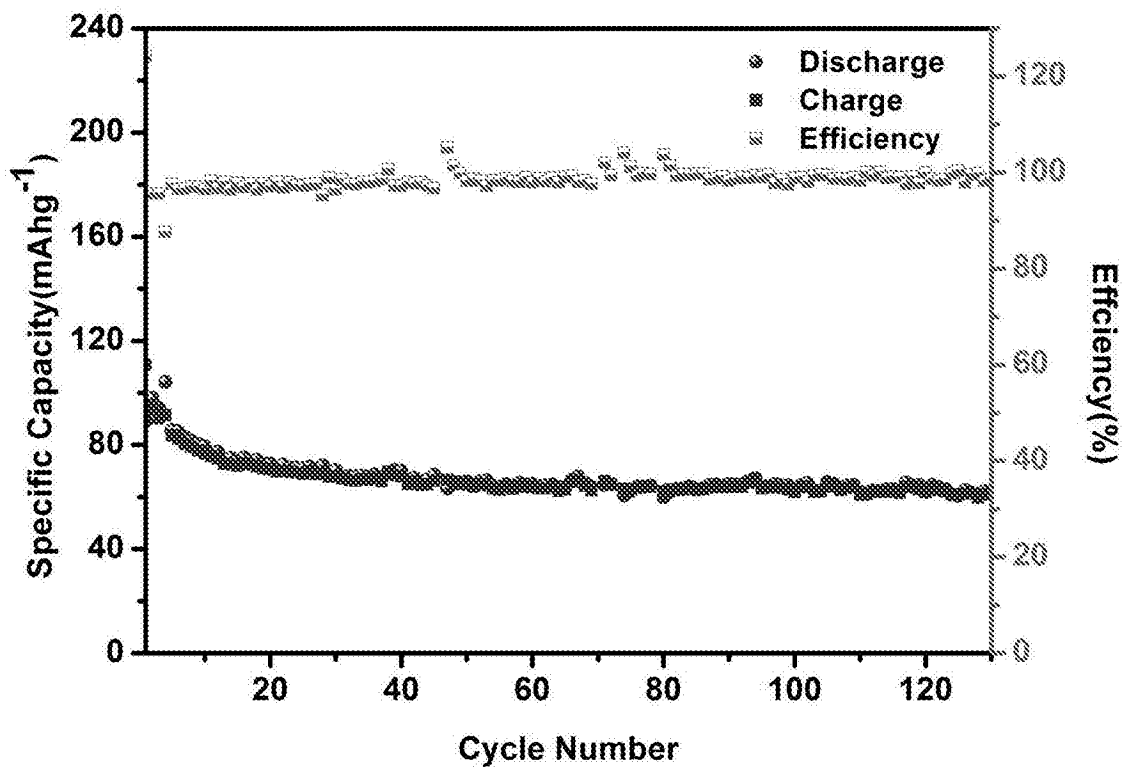


图5

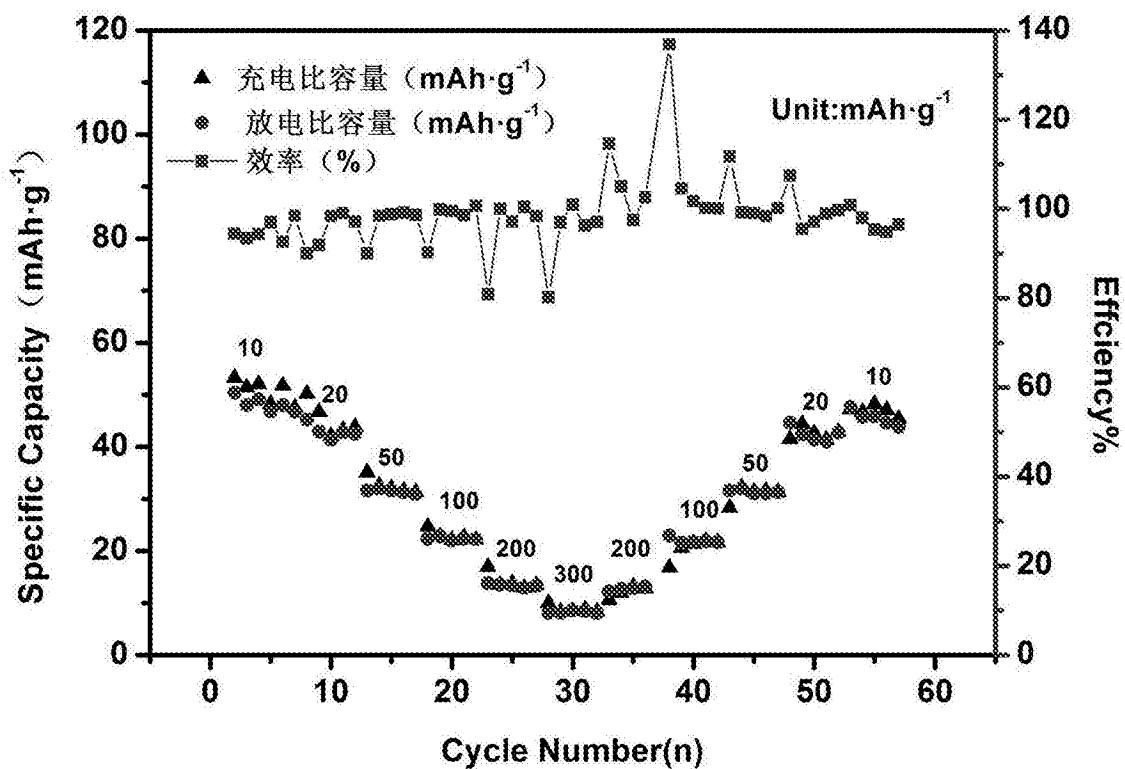


图6