



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106935839 B

(45)授权公告日 2019.06.14

(21)申请号 201710341641.7

H01M 4/62(2006.01)

(22)申请日 2017.05.16

H01M 10/0525(2010.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106935839 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 扬州大学

地址 225009 江苏省扬州市大学南路88号

(72)发明人 倪鲁彬 杨光 赵钢筋 牛国盛

李欢 赵红霞 梁大帅

(74)专利代理机构 扬州市锦江专利事务所

32106

代理人 江平

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

(56)对比文件

CN 103985876 A, 2014.08.13,

CN 105217601 A, 2016.01.06,

CN 104638245 A, 2015.05.20,

CN 105355858 A, 2016.02.24,

CN 105958041 A, 2016.09.21,

Xinran Li et al.. "Facile synthesis and shape evolution of well-defined phosphotungstic acid potassium nanocrystals as a highly efficient visible-light-driven photocatalyst". 《Nanoscale》. 2016, 第9卷第216-222页.

审查员 何小丽

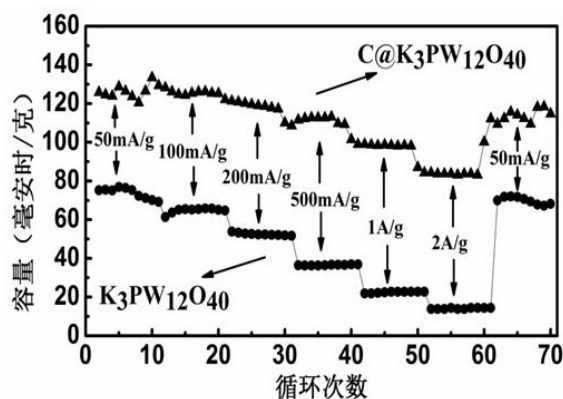
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种碳包覆钾磷钨酸盐微立方复合材料的制备方法

(57)摘要

一种碳包覆钾磷钨酸盐微立方复合材料的制备方法,属于化学电池技术领域,先制备钾磷钨酸盐微立方,再将钾磷钨酸盐微立方分散在乙醇和去离子水的混合溶液中,再加入氨水、正硅酸四乙酯、间苯二酚和甲醛,搅拌反应至结束后洗涤干燥,将干燥后的固体粉末在氮气保护下煅烧;再将煅烧过后的固体粉末在HF酸中刻蚀除去二氧化硅,离心取固相干燥,得碳包覆钾磷钨酸盐微立方复合材料。通过简单的制备方法和简便的操作,制备出的钾磷钨酸盐微立方尺寸较小,形貌均一,有利于解决微晶结构锂离子嵌入脱出难的问题。将碳包裹到钾磷钨酸盐微立方上得到的复合材料具有导电性较高,在电化学中具有较好循环可逆性和稳定性及高的放电比容量。



1. 一种制备碳包覆钾磷钨酸盐微立方复合材料的方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 将氯化钾水溶液与磷钨酸水溶液混合后进行反应,反应结束后冷却至室温,经分离取得固相,再经洗涤、烘干,得钾磷钨酸盐微立方;所述氯化钾水溶液中氯化钾与磷钨酸水溶液中磷钨酸的混合质量比为4:3;所述氯化钾水溶液的浓度为 $6.7 \times 10^{-2} \text{mol/L}$,所述磷钨酸水溶液的浓度为 $2.3 \times 10^{-3} \text{mol/L}$;反应的温度条件为 100°C ;

2) 先将钾磷钨酸盐微立方分散在乙醇和去离子水的混合溶液中,再加入氨水、正硅酸四乙酯、间苯二酚和甲醛,搅拌反应至结束后洗涤干燥,将干燥后的固体粉末在氮气保护下煅烧;再将煅烧过后的固体粉末在HF酸中刻蚀12小时,除去二氧化硅,离心取固相干燥,得碳包覆钾磷钨酸盐微立方复合材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于步骤2)中,所述钾磷钨酸盐微立方盐、乙醇、去离子水、氨水、正硅酸四乙酯、间苯二酚和甲醛溶液的投料比为300 mg:85 ml:20 ml:1.2ml:0.2 ml:0.2 g:0.3 ml。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于步骤2)中,所述煅烧的温度条件为 750°C ,时间为3小时。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于步骤2)中,所述HF酸为体积百分比浓度为10%。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于步骤2)中,所述干燥为 60°C 真空干燥。

一种碳包覆钾磷钨酸盐微立方复合材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于化学电池技术领域,具体涉及碳包覆钾磷钨酸盐微立方复合材料作锂离子电池正极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 钾磷钨酸盐($K_3PW_{12}O_{40}$)是杂多酸(多金属氧簇)的一种,钾磷钨酸盐作为杂多酸分子簇中研究较为深入的正极活性物质,由于其可逆的多电子氧化还原反应使得其具有能够达到260Ah/kg高的比容量(其容量超出了已经商业化的普通的 Li_2CoO_2 锂离子电池的150Ah/kg)以及快速充放电的优异性能。通过XAFS(射线吸收精细结构)射线波研究杂多酸在氧化还原过程中的电子转移变化得出了杂多酸分子再放电过程中从 $[PMo(VI)_{12}O_{40}]^{3-}$ 状态得到24个电子变成 $[PMo(IV)_{12}O_{40}]^{27-}$ 是杂多酸电池具有高比容量的一个重要因素。大量存储电子的特性也使得钾磷钨酸盐能够作为高性能二次电池的材料。

[0003] 然而,受限于锂离子难以嵌入和脱出微晶结构以及非光滑的电子传递通道,钾磷钨酸盐导电性差,直接影响了钾磷钨酸盐在锂离子电池中的应用。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提出一种制备成本低廉、设备要求简单、导电性较好的碳包覆钾磷钨酸盐微立方的制备方法。

[0005] 本发明包括以下步骤:

[0006] 1)制备钾磷钨酸盐微立方:

[0007] 将氯化钾水溶液与磷钨酸水溶液混合后进行反应,反应结束后冷却至室温,经分离取得固相,再经洗涤、烘干,得钾磷钨酸盐微立方;

[0008] 2)制备碳包覆钾磷钨酸盐微立方复合材料:

[0009] 先将钾磷钨酸盐微立方分散在乙醇和去离子水的混合溶液中,再加入氨水、正硅酸四乙酯、间苯二酚和甲醛,搅拌反应至结束后洗涤干燥,将干燥后的固体粉末在氮气保护下煅烧;再将煅烧过后的固体粉末在HF酸中刻蚀12小时,除去二氧化硅,离心取固相干燥,得碳包覆钾磷钨酸盐微立方复合材料。

[0010] 正硅酸四乙酯作为硅源,在氨水的存在下水解成二氧化硅,间苯二酚和甲醛在碱性条件下生成间苯二酚甲醛树脂,间苯二酚甲醛树脂在 N_2 保护下750℃煅烧得到碳,碳可以提高材料的导电性。二氧化硅在碳包覆钾磷钨酸盐微立方复合材料中不起作用,所以用HF刻蚀掉,但HF不会破坏钾磷钨酸和碳层。

[0011] 本发明利用钾磷钨酸盐优异的电化学性质——可逆得失一个或者多个电子而保持结构不变,通过简单的制备方法和简便的操作,制备出的钾磷钨酸盐微立方尺寸较小,仅200~400nm,形貌均一,有利于解决微晶结构锂离子嵌入脱出难的问题。将碳包裹到钾磷钨酸盐微立方上得到的复合材料具有导电性较高,在电化学中具有较好循环可逆性和稳定性及高的放电比容量。

[0012] 本发明方法制备的碳包覆钾磷钨酸盐微立方($\text{C@K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$)尺寸较小,形貌均一,有利于解决微晶结构锂离子嵌入脱出难的问题。另外, $\text{K}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ 微立方已经完全包裹于薄薄的碳层中,这样利用了碳优异的结构稳定性,导电性能,并且能够提供更多的嵌锂位,从而提高了用该复合材料制备的锂离子电池的放电比容量。本发明制备的复合材料用于锂离子电池的正极材料,可提高杂多酸分子簇电池的导电性。

[0013] 进一步地,本发明步骤1)中,所述氯化钾水溶液中氯化钾与磷钨酸水溶液中磷钨酸的混合质量比为4:3,此比例下生成的钾磷钨酸盐大小均一,表面光滑。

[0014] 本发明步骤1)中,所述磷钨酸水溶液的浓度为 $2.3 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$,所述氯化钾水溶液的浓度为 $6.7 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$ 。在此浓度下容易生成钾磷钨酸盐微立方,且形貌均一,表面光滑,产量较高。

[0015] 为了利于氯化钾和磷钨酸充分接触,提高反应速率,较少的副产物。步骤1)中,反应温度为 100°C 。

[0016] 步骤2)中,所述钾磷钨酸盐微立方盐、乙醇、去离子水、氨水、正硅酸四乙酯、间苯二酚和甲醛溶液的投料比为300 mg:85 ml:20 ml:1.2ml:0.2 ml:0.2 g:0.3 ml。

[0017] 所述氨水、正硅酸四乙酯、间苯二酚和甲醛溶液的投料比为1.2 ml:0.2 ml:0.2 g:0.3 ml;采用以上投料比,氨水和正硅酸四乙酯反应形成的二氧化硅可以很好的包裹住钾磷钨酸盐微立方,氨水过多会溶解钾磷钨酸盐微立方,氨水的量过少则不会与正硅酸四乙酯反应完全,正硅酸四乙酯的量过多或过少都不会达到二氧化硅包覆的效果。而且,采用以上投料比,间苯二酚和甲醛反应后的酚醛树脂能很好地包裹在二氧化硅层上,而如间苯二酚的量过多则得到的产物团聚严重,过少则碳层包裹不完全,甲醛的量过少则反应不完全,过多则会使废液中甲醛溶液残留过多污染环境。

[0018] 所述钾磷钨酸盐微立方盐、乙醇和去离子水的投料比为300 mg:85 ml:20 ml,此比例下所营造的环境为最佳反应环境,乙醇和去离子水在此比例下可以使二氧化硅最好的包裹在钾磷钨酸上面,钾磷钨酸300 mg最适宜,因为钾磷钨酸过多会使部分包不上二氧化硅,过少会生成多余的二氧化硅球。

[0019] 材料合成的关键在于以上各个材料的投料比例,合成过程中必须严格按照上述比例投料。因为这个比例是在大量、反复的试验下获得的,上述材料多加或少加都会对最终材料造成破坏。

[0020] 另外,本发明在氮气保护下 750°C 煅烧3小时,温度太高会使碳层破损,温度过低则碳层导电性不好,煅烧时间也会影响反应,经反复研究、试验的最合适的时间为3小时。

[0021] 体积百分比为10%的HF酸溶液是目前比较适合刻蚀二氧化硅的酸溶液。用此方法生成的复合材料结构稳定,形貌均匀,包覆效果好,导电性能优异。

[0022] 最后,本发明真空干燥 60°C 的目的是更好的去除复合材料中的水分,这样有利于制成电池正极材料充放电时锂离子的嵌入、脱出,增大放电比容量和提高循环性能。

附图说明

[0023] 图1 为采用本发明制备的钾磷钨酸盐微立方的扫描电镜图。

[0024] 图2 为采用本发明制备的碳包覆钾磷钨酸盐微立方的扫描电镜图。

[0025] 图3为采用本发明制备的碳包覆钾磷钨酸盐微立方的透射电镜图。

[0026] 图4为采用本发明制备的钾磷钨酸盐微立方和制备的碳包覆钾磷钨酸盐微立方的X射线衍射图。

[0027] 图5为采用本发明制备的碳包覆钾磷钨酸盐微立方作为锂离子电池正极材料的充放电曲线图。

具体实施方式

[0028] 一、为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白,以下结合实施例对本发明进行详细地说明。

[0029] 实施例1

[0030] 1) 制备钾磷钨酸盐微立方:

[0031] 取800mg磷钨酸于150ml烧杯中,加入120mL水超声使其溶解均匀,得到浓度为 2.3×10^{-3} mol/L的磷钨酸水溶液。取600mg氯化钾于150mL烧杯中,加入120mL水超声使其溶解均匀,得到浓度为 6.7×10^{-2} mol/L的氯化钾水溶液。将磷钨酸水溶液放入500mL的三孔烧瓶中,在油浴下加热到100℃,然后将制得的氯化钾水溶液加入到上述100℃下的磷钨酸水溶液中,在100℃下搅拌反应1h,形成钾磷钨酸盐微立方乳浊液,反应结束后,冷却至室温,离心,取固相洗涤分离,干燥,得钾磷钨酸盐微立方。

[0032] 2) 制备碳包覆的钾磷钨酸盐微立方:

[0033] 将步骤1)制得的钾磷钨酸盐微立方取出300 mg均匀分散在85 ml乙醇和20 ml去离子水的混合溶液中,再加入1.2 ml的氨水、0.2 ml正硅酸四乙酯、0.2 g间苯二酚和0.3 ml甲醛,常温下将混合溶液搅拌24小时,使其充分反应,将制得的样品以去离子水和乙醇进行洗涤干燥,再将样品放入坩埚中,在管式炉中,在氮气保护下750℃煅烧3小时。

[0034] 待冷却后将样品刚入配好的10%(体积百分比)的HF酸溶液中,刻蚀12小时,目的除去二氧化硅,刻蚀完后离心,取得固相用去离子水和乙醇进行洗涤。最后将样品放入真空干燥箱中60℃干燥12小时,目的除去多余水分,干燥后就可得到碳包覆钾磷钨酸盐微立方。

[0035] 实施例2

[0036] 1) 制备钾磷钨酸盐微立方:

[0037] 取800mg磷钨酸于150ml烧杯中,加入120mL水超声使其溶解均匀,得到浓度为 2.3×10^{-3} mol/L的磷钨酸水溶液。取600mg氯化钾于150mL烧杯中,加入120mL水超声使其溶解均匀,得到浓度为 6.7×10^{-2} mol/L的氯化钾水溶液。将磷钨酸水溶液放入500mL的三孔烧瓶中,在油浴下加热到100℃,然后将制得的氯化钾水溶液加入到上述100℃下的磷钨酸水溶液中,在100℃下搅拌1h,形成钾磷钨酸盐微立方乳浊液,反应结束后,冷却至室温,离心,取固相洗涤分离,干燥,得钾磷钨酸盐微立方。

[0038] 2) 制备碳包覆的钾磷钨酸盐微立方:

[0039] 将步骤1)制得的钾磷钨酸盐微立方取出300 mg均匀分散在85 ml乙醇和20 ml去离子水的混合溶液中,再加入1.2 ml的氨水、0.2 ml正硅酸四乙酯、0.2 g间苯二酚和0.3 ml甲醛,常温下将混合溶液搅拌24小时,使其充分反应,将制得的样品以去离子水和乙醇进行洗涤干燥,再将样品放入坩埚中,在管式炉中,在氮气保护下750℃煅烧3小时。

[0040] 待冷却后将样品刚入配好的10%(体积百分比)的HF酸溶液中,刻蚀12小时,目的除去二氧化硅,刻蚀完后离心,取得固相用去离子水和乙醇进行洗涤。最后将样品放入真空干

干燥箱中60℃干燥12小时,目的除去多余水分,干燥后就可得到碳包覆钾磷钨酸盐微立方。

[0041] 二、产物验证:

[0042] 如图1所示,为采用本发明方法制备的钾磷钨酸盐微立方的扫描电镜图。可见,所制备的产品为钾磷钨酸盐微立方,尺寸较小,直径在200~400nm左右。

[0043] 如图2、3分别为采用本发明方法制备的碳包覆钾磷钨酸盐微立方复合材料的扫描电镜图和透射图。可见,所制备产品为碳包覆钾磷钨酸盐微立方复合材料,直径在450nm左右,并且根据透射电镜图可清晰的看到钾磷钨酸盐微立方的表面包覆着一层约30-40 nm左右的碳层。

[0044] 图4为采用本发明方法制备的碳包覆钾磷钨酸盐微立方复合材料、钾磷钨酸盐微立方的X-射线粉末衍射图。

[0045] 图5为采用本发明制备的碳包覆钾磷钨酸盐微立方作为锂离子电池正极材料的充放电曲线图。在0.1mA的电流测试下,有较高的比容量128 Ah/kg。而纯的钾磷钨酸只有77 Ah/kg,可见,碳包覆到钾磷钨酸盐微立方上制备的复合材料导电性较好,具有较高的比容量。

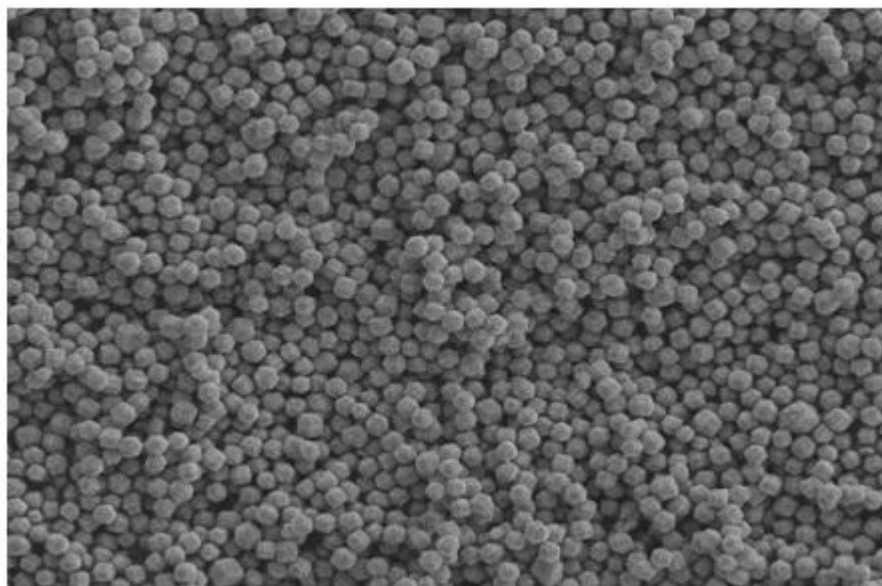


图1

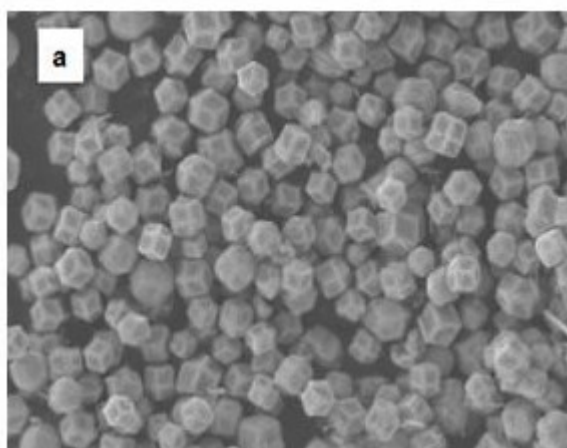


图2

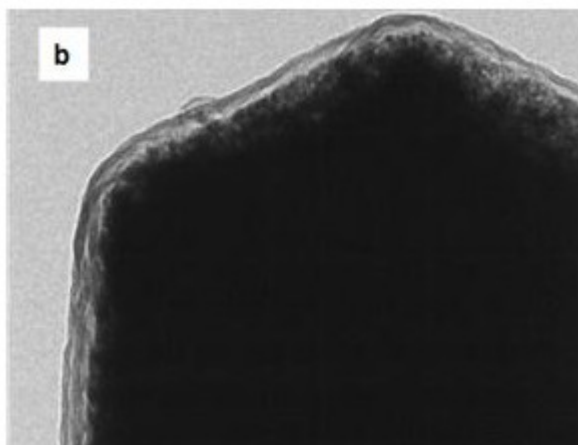


图3

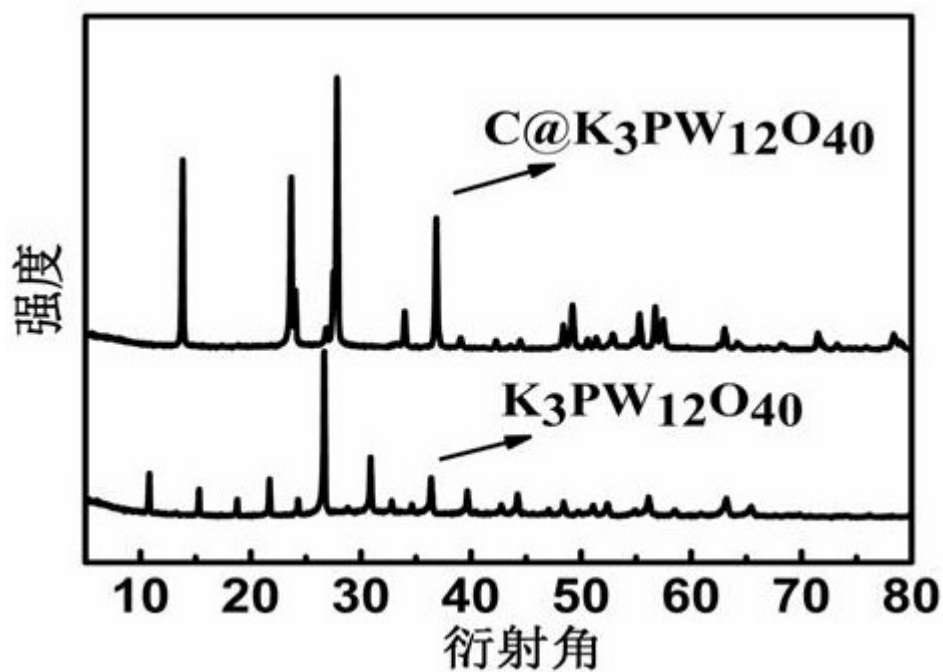


图4

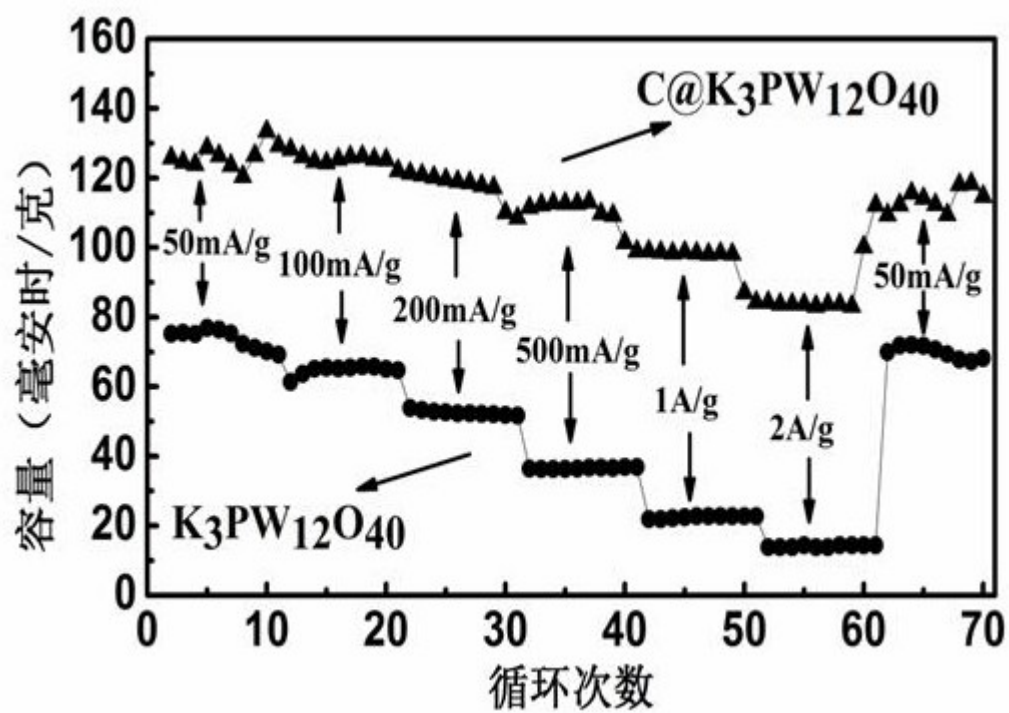


图5