



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106972164 B

(45)授权公告日 2020.03.10

(21)申请号 201710277295.0

H01M 4/583(2010.01)

(22)申请日 2017.04.25

审查员 林娟

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106972164 A

(43)申请公布日 2017.07.21

(73)专利权人 广东工业大学

地址 510062 广东省广州市越秀区东风东
路729号大院

(72)发明人 韩胜博 余倩 李军 余兵

(74)专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227

代理人 张春水 唐京桥

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

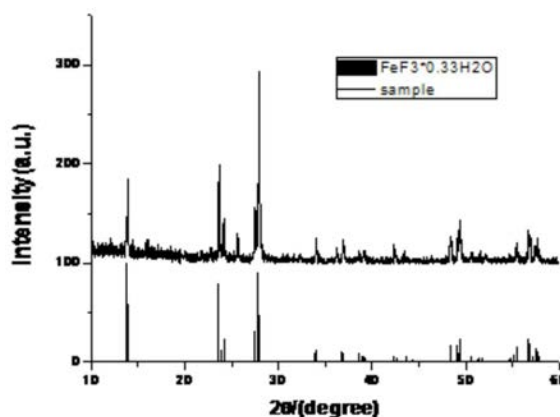
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种碳布-三氟化铁的制备方法及其应用

(57)摘要

本发明属于电化学领域,尤其涉及一种碳布-三氟化铁的制备方法及其应用。本发明提供了一种碳布-三氟化铁的制备方法,所述制备方法为:步骤一、氢氧化铁、氢氟酸和无水醇混合,搅拌得第一产物;步骤二、所述第一产物与碳布混合,超声震荡后取出碳布,处理后的碳布为第二产物;步骤三、所述第二产物干燥,得第三产物;步骤四、所述第三产物在氩气氛围下,焙烧得产品。本发明还提供了一种上述制备方法得到的产品在化学电池领域的应用。经实验测定可得,本发明提供的技术方案制得的产品,导电性能良好,理论比容量得到显著提升。解决了现有技术中,金属氟化物的导电性能差,进一步导致其理论比容量不能很好的被利用的技术缺陷。



1. 一种碳布-三氟化铁的制备方法,其特征在于,所述制备方法为:

步骤一、氢氧化铁、氢氟酸和无水醇混合,搅拌得第一产物;

步骤二、所述第一产物与碳布混合,超声震荡后取出碳布,处理后的碳布为第二产物;

步骤三、所述第二产物干燥,得第三产物;

步骤四、所述第三产物在氩气氛围下,焙烧得到碳布-三氟化铁;

其中,所述碳布-三氟化铁中,三氟化铁生长在所述碳布上,所述碳布与所述三氟化铁的连接包括物理连接和化学键连接,所述碳布可同时作为导电剂和集流体;

所述碳布的厚度为 $0.36 \pm 0.02\text{mm}$,所述碳布的重量为 $160 \sim 210\text{g/m}^2$,所述碳布的纵向电阻小于 $0.12 \times 10^{-2} \Omega$ 。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述氢氟酸的浓度大于40%。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤一所述搅拌在水浴加热条件下进行。

4. 根据权利要求1或3所述的制备方法,其特征在于,步骤一所述搅拌的温度为 $25 \sim 40^\circ\text{C}$,步骤一所述搅拌的转速为 $300 \sim 800\text{r/min}$,步骤一所述搅拌的时间为 $10 \sim 30\text{min}$ 。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述超声震荡的频率为 $35 \sim 53\text{Hz}$,所述超声震荡的时间为 $20 \sim 40\text{min}$ 。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,氢氧化铁和氢氟酸的投料比为 $(1 \sim 3) : (15 \sim 25)\text{g/mL}$ 。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤四所述焙烧的温度为 $240 \sim 300^\circ\text{C}$,步骤四所述焙烧的时间为 $3 \sim 8\text{h}$ 。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤三所述干燥的温度为 $120 \sim 160^\circ\text{C}$,步骤三所述干燥的时间为 $12 \sim 24\text{h}$ 。

9. 一种包括权利要求1至8任意一项所述的制备方法得到的产品在化学电池领域的应用。

一种碳布-三氟化铁的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于电化学领域,尤其涉及一种碳布-三氟化铁的制备方法及其应用。

背景技术

[0002] 能源是人类不断向前发展的动力,全球现在普遍关注的两个重要问题是能源和环境,而如今资源枯竭和环境污染越演越烈。如何开发利用可再生能源是人类现如今面临的重大科技难题,关乎着整个人类的可持续发展。如何有效的储存能源也是一个重大的技术难题。电池作为能源的重要载体,由于其便携、可有效的储存和释放电能成为人类重要的供能元件。电池在充电时将电能变为化学能储存起来,放电时把化学能转化为电能释放出来对外做功。 FeF_3 作为新兴的锂离子电池正极材料,既可以与锂离子进行嵌入脱出的反应,又可以利用铁元素的全部氧化态与锂离子发生化学转换反应来储存能量,该反应有三个电子的转移,具有很高的理论比容量。

[0003] 由于金属氟化物的离子键特性,能带隙过大,造成了它的导电性能太差,进一步导致其理论比容量不能很好的被利用。

[0004] 因此,研发出一种碳布-三氟化铁的制备方法及其应用,用于解决现有技术中,金属氟化物的导电性能差,进一步导致其理论比容量不能很好的被利用的技术缺陷,成为了本领域技术人员亟待解决的问题。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种碳布-三氟化铁的制备方法及其应用,用于解决现有技术中,金属氟化物的导电性能差,进一步导致其理论比容量不能很好的被利用的技术缺陷。

[0006] 本发明提供了一种碳布-三氟化铁的制备方法,所述制备方法为:

[0007] 步骤一、氢氧化铁、氢氟酸和无水醇混合,搅拌得第一产物;

[0008] 步骤二、所述第一产物与碳布混合,超声震荡后取出碳布,处理后的碳布为第二产物;

[0009] 步骤三、所述第二产物干燥,得第三产物;

[0010] 步骤四、所述第三产物在氩气氛围下,焙烧得产品。

[0011] 优选地,所述氢氟酸的浓度大于40%。

[0012] 优选地,步骤一所述搅拌在水浴加热条件下进行。

[0013] 优选地,步骤一所述搅拌的温度为25~40℃,步骤一所述搅拌的转速为300~800r/min,步骤一所述搅拌的时间为10~30min。

[0014] 优选地,所述超声震荡的频率为35~53Hz,所述超声震荡的时间为20~40min,。

[0015] 优选地,氢氧化铁和氢氟酸的投料比为(1~3):(15~25)g/mL。

[0016] 优选地,步骤四所述焙烧的温度为240~300℃,步骤四所述焙烧的时间为3~8h。

[0017] 优选地,步骤三所述干燥的温度为120~160℃,步骤三所述干燥的时间为12~

24h。

[0018] 优选地,所述碳布的厚度为 $0.36 \pm 0.02\text{mm}$,所述碳布的重量为 $160 \sim 210\text{g/m}^2$,所述碳布的纵向电阻小于 $0.12 \times 10^{-2} \Omega$ 。

[0019] 本发明还提供了一种包括以上任意一项所述的制备方法得到的产品在化学电池领域的应用。

[0020] 综上所述,本发明提供了一种碳布-三氟化铁的制备方法,所述制备方法为:步骤一、氢氧化铁、氢氟酸和无水醇混合,搅拌得第一产物;步骤二、所述第一产物与碳布混合,超声震荡后取出碳布,处理后的碳布为第二产物;步骤三、所述第二产物干燥,得第三产物;步骤四、所述第三产物在氩气氛围下,焙烧得产品。本发明还提供了一种上述制备方法得到的产品在化学电池领域的应用。经实验测定可得,本发明提供的技术方案制得的产品,导电性能良好,理论比容量得到显著提升。解决了现有技术中,金属氟化物的导电性能差,进一步导致其理论比容量不能很好的被利用的技术缺陷。

附图说明

[0021] 为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本发明的实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据提供的附图获得其他的附图。

[0022] 图1为本发明提供的技术方案制得的三氟化铁的XRD图;

[0023] 图2为没有在碳布上生长的氟化铁的放电容量图;

[0024] 图3为碳布上生长的氟化铁的放电容量图。

具体实施方式

[0025] 本发明提供了一种碳布-三氟化铁的制备方法及其应用,用于解决现有技术中,金属氟化物的导电性能差,进一步导致其理论比容量不能很好的被利用的技术缺陷。

[0026] 下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0027] 为了更详细说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的一种碳布-三氟化铁的制备方法及其应用,进行具体地描述。

[0028] 实施例1

[0029] 将1g氢氧化铁和浓度大于40%氢氟酸20mL混合,加入60ml无水乙醇,于水热反应釜中混合,在 25°C 下水浴加热,以800r/min的转速搅拌25min,得第一产物1。

[0030] 选取规格为厚度为 $0.36 \pm 0.02\text{mm}$,重量为 180g/m^2 ,纵向电阻为 $0.12 \times 10^{-2} \Omega$ 的碳布1。将碳布1剪成长为5cm、宽为3cm的小块后,取1块碳布1放置入第一产物1中,以35Hz的频率超声震荡30min后,得第二产物1。本实施例中,在碳布反应前,需经过预处理步骤,预处理的方法为:分别将碳布用无水乙醇和去离子水在超声清洗仪中交叉洗涤5次,每次超声20分钟,超声频率为53kHz;然后,在干燥箱中 60°C 完全干燥。

[0031] 将装有第二产物1的水热反应釜置于鼓风干燥箱中,120℃下保温20h后,取出碳布即为第三产物1。

[0032] 第三产物1置于瓷舟中,放入小管式炉中,在氩气氛围下240℃焙烧8h,得产品1。

[0033] 产品1以53Hz的频率超声震荡40min,检验碳布-三氟化铁是否结合紧密,得产品1中,碳布-三氟化铁结合紧密。

[0034] 实施例2

[0035] 将3g氢氧化铁和浓度大于40%氢氟酸15mL混合,加入60ml无水乙醇,于水热反应釜中混合,在40℃下水浴加热,以500r/min的转速搅拌30min,得第一产物2。

[0036] 选取规格为厚度为 $0.36 \pm 0.02\text{mm}$,重量为 160g/m^2 ,纵向电阻为 $0.12 \times 10^{-2} \Omega$ 的碳布2。将碳布2剪成长为5cm、宽为3cm的小块后,取1块碳布2放置入第一产物2中,以40Hz的频率超声震荡30min后,得第二产物2。本实施例中,在碳布反应前,需经过预处理步骤,预处理的方法为:分别将碳布用无水乙醇和去离子水在超声清洗仪中交叉洗涤5次,每次超声20分钟,超声频率为53kHz;然后,在干燥箱中60℃完全干燥。

[0037] 将装有第二产物2的水热反应釜置于鼓风干燥箱中,130℃下保温12h后,取出碳布即为第三产物2。

[0038] 第三产物2置于瓷舟中,放入小管式炉中,在氩气氛围下300℃焙烧3h,得产品2。

[0039] 产品2以53Hz的频率超声震荡40min,检验碳布-三氟化铁是否结合紧密,得产品2中,碳布-三氟化铁结合紧密。

[0040] 实施例3

[0041] 将3g氢氧化铁和浓度大于40%氢氟酸25mL混合,加入60ml无水乙醇,于水热反应釜中混合,在30℃下水浴加热,以300r/min的转速搅拌10min,得第一产物3。

[0042] 选取规格为厚度为 $0.36 \pm 0.02\text{mm}$,重量为 210g/m^2 ,纵向电阻为 $0.12 \times 10^{-2} \Omega$ 的碳布3。将碳布2剪成长为5cm、宽为3cm的小块后,取1块碳布3放置入第一产物3中,以53Hz的频率超声震荡20min后,得第二产物3。本实施例中,在碳布反应前,需经过预处理步骤,预处理的方法为:分别将碳布用无水乙醇和去离子水在超声清洗仪中交叉洗涤5次,每次超声20分钟,超声频率为53kHz;然后,在干燥箱中60℃完全干燥。

[0043] 将装有第二产物3的水热反应釜置于鼓风干燥箱中,160℃下保温24h后,取出碳布即为第三产物3。

[0044] 第三产物3置于瓷舟中,放入小管式炉中,在氩气氛围下260℃焙烧5h,得产品3。

[0045] 产品3以53Hz的频率超声震荡40min,检验碳布-三氟化铁是否结合紧密,得产品3中,碳布-三氟化铁结合紧密。

[0046] 实施例4

[0047] 在电子显微镜下观察实施例1~实施例3制得的产品1~产品3,经观察,碳布纤维被生长的三氟化铁紧紧包围。说明了三氟化铁确实已经生长在碳布上,碳布的存在可以代替铝箔成为正极集流体,提高电子电导率。

[0048] 测定产品1~产品3的XRD图谱,所得XRD图谱可参阅图1,从图1中可以得出,反应所得的物质和 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 的标准谱图对应非常好,可以证明所得的物质是 $\text{FeF}_3 \cdot 0.33\text{H}_2\text{O}$ 。

[0049] 实施例5

[0050] 本实施例为测定产品1~产品3比容量的具体实施例。

[0051] 将用上述方法制备的没有放碳布的产物经过相同条件下焙烧后制成扣式电池正极片,作为对照品;真空干燥箱中真空度为-0.1Mpa,85℃真空干燥3h后,转移至手套箱中,制成2032型扣式电池,在充放电测试仪器中,设置在电流密度为113mA/g,测试电压范围为2-4.5V。

[0052] 将产品1在真空干燥箱中真空度为-0.1Mpa,85℃真空干燥3h后,转移至手套箱中,制成2032型扣式电池,在充放电测试仪器中,设置在电流密度为113mA/g,测试电压范围为2-4.5V。

[0053] 将产品2在真空干燥箱中真空度为-0.1Mpa,85℃真空干燥3h后,转移至手套箱中,制成2032型扣式电池,在充放电测试仪器中,设置在电流密度为113mA/g,测试电压范围为2-4.5V。

[0054] 将产品3在真空干燥箱中真空度为-0.1Mpa,85℃真空干燥3h后,转移至手套箱中,制成2032型扣式电池,在充放电测试仪器中,设置在电流密度为113mAh/g,测试电压范围为2-4.5V。

[0055] 图2为没有在碳布上生长的氟化铁在电流密度为113mA/g,电压范围为2-4.5V的放电容量图;图3为碳布上生长的氟化铁在电流密度为113mA/g,电压范围为2-4.5V的放电容量图。

[0056] 对比图2和图3可知:在碳布上生长三氟化铁确实提高了三氟化铁的导电性,从放电容量从原来的65mAh/g上升到150mAh/g可以表现出来。

[0057] 综上所述,本发明提供了一种碳布-三氟化铁的制备方法,所述制备方法为:步骤一、氢氧化铁、氢氟酸和无水醇混合,搅拌得第一产物;步骤二、所述第一产物与碳布混合,超声震荡后取出碳布,处理后的碳布为第二产物;步骤三、所述第二产物干燥,得第三产物;步骤四、所述第三产物在氩气氛围下,焙烧得产品。本发明还提供了一种上述制备方法得到的产品在化学电池领域的应用。经实验测定可得,本发明提供的技术方案制得的产品,导电性能良好,理论比容量得到显著提升。解决了现有技术中,金属氟化物的导电性能差,进一步导致其理论比容量不能很好的被利用的技术缺陷。

[0058] 以上所述仅是本发明的优选实施方式,应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以做出若干改进和润饰,这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

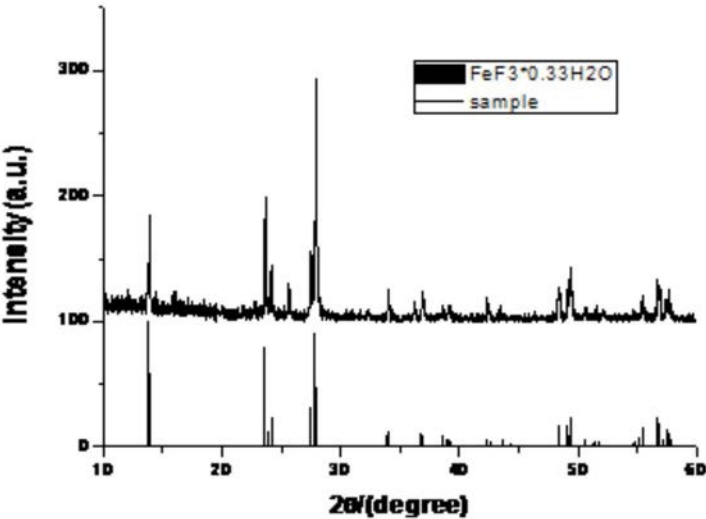


图1

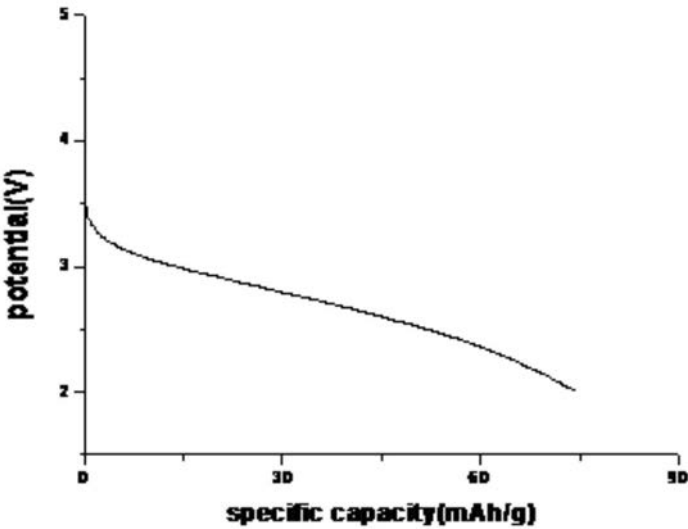


图2

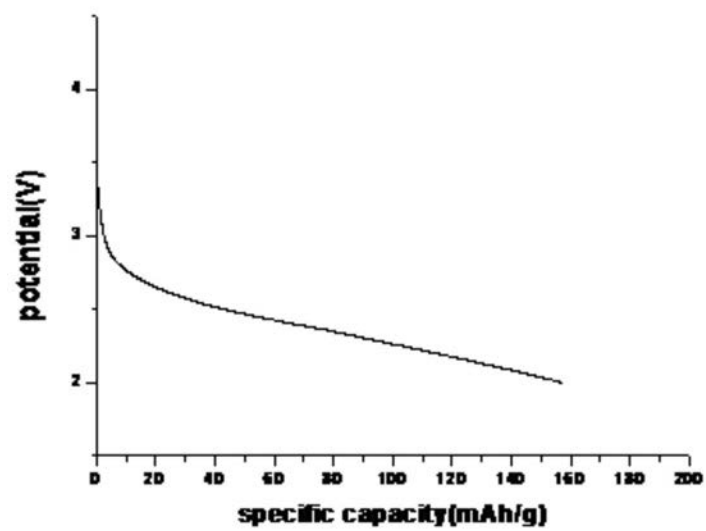


图3