

(19) 中华人民共和国国家知识产权局



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102602908 A

(43) 申请公布日 2012. 07. 25

(21) 申请号 201210101400. 2

(22) 申请日 2012. 04. 09

(71) 申请人 上海尚饮思生化医药有限公司

地址 200237 上海市金山区漕泾镇东海
3150 号 402 室

(72) 发明人 杨先金 张艳

(51) Int. Cl.

C01B 31/00 (2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 3 页

(54) 发明名称

一种电池级氟化石墨的纯化方法

(57) 摘要

本发明公开了一种超声辅助 HF 清洗电池级别氟化石墨的纯化方法。具体操作步骤为：将普通氟化石墨与 20% 的氢氟酸混匀；并在超声辅助下清洗 30-60min，使杂质充分溶解；然后将上述体系抽滤，滤饼置于 150-200℃ 的热炉中烘干，即可得到符合电池级要求的氟化石墨。本发明不仅工艺简便，成本低廉，而且应用范围广，有利于工业化生产。

1. 一种电池级氟化石墨的纯化方法。其特征在于,其具体步骤为:在一容器中,投入氟化石墨和氢氟酸溶液,混合均匀,然后用超声辅助清洗 30 ~ 60min,抽滤后将滤饼置于热炉中,以除去水和残余的氢氟酸,灰白色固体即为纯化后的氟化石墨。

2. 根据权利要求 1 所述的一种电池级氟化石墨的纯化方法,其特征在于所用氟化石墨为含氟 50% -61%纯度为 99.0% -99.9%的氟化石墨。

3. 根据权利要求 1 所述的一种电池级氟化石墨的纯化方法,其特征在于清洗液为 15% -25%的氢氟酸,所用水均为二次蒸馏水或超纯水。

4. 根据权利要求 1 所述的一种电池级氟化石墨的纯化方法,其特征在于超声频率为 80kHz-120kHz,超声清洗时间为 30 ~ 60min。

5. 根据权利要求 1 所述的一种电池级氟化石墨的纯化方法,其特征在于所用容器材质为 PVC、PE 或聚四氟乙烯等聚合物。

一种电池级氟化石墨的纯化方法

【技术领域】

[0001] 本发明涉及一种氟化石墨的纯化方法,更具体的说是采用超声辅助 HF 洗涤法去除氟化石墨中的铁、铜、镍等微量金属离子,使其达到电池级别的要求。

【背景技术】

[0002] 氟化石墨是通过碳和氟的直接反应而合成的一种石墨层间化合物,其层间物是氟原子,属于共价键型的层间化合物。高氟化度石墨具有优良的热稳定性,是电和热的绝缘体,不受强酸和强碱的腐蚀,在任意温度下,其磨损寿命优于 MoS_2 作为润滑蜡的添加剂,能显著提高部件的支承负荷和降低润滑部件的表面温度。

[0003] 氟化石墨与金属锂及溶有 LiClO_4 或 LiBF_4 的有机溶剂组合制作锂电池的电极,能使输出电压和电流密度均比普通电池高很多,且储存周期长,使用温度范围广,形成高能、高输出功率、高密度电池。另外,氟化石墨也可以作为电池正极添加剂,加入到碱性锌锰电池中,可使锌锰电池适合在大功率下放电;另外加入 5% 的氟化石墨在小功率放电时实际放电容量是理论容量的 127%。最近有将氟化石墨用于高铁电池的研究结果表明氟化石墨可以显著提高电池的容量并表现出特殊的电化学性能,但电池材料对作为的氟化石墨纯度要求高,如 $\text{Fe} < 100\text{ppm}$, $\text{Cu} < 50\text{ppm}$, $\text{Ni} < 50\text{ppm}$ 等。

[0004] 然而 CF_x 本身的制备工艺十分复杂,难度较大,且影响产品性能的因素很多,在国际上只有少数几个公司有能力生产该产品,国内对于 CF_x 材料仅限于上海有机所和国内几个核工业研究院做过一些基础研究,尚无形成产业化规模。对电池级别的氟化石墨的制备,在国内研究更少。

[0005] 石墨的提纯方法主要有:浮选法、碱酸法、氢氟酸法、氯化焙烧法、高温提纯法强酸强碱等。然而在以石墨为原料制备氟化石墨的过程中,可能对反应釜产生影响,进而引入新的杂质离子,因而通过控制石墨的纯度仍然不能满足电池级氟化石墨的要求,必须对产物氟化石墨进行再一次纯化,使其符合电池级氟化石墨的要求。对于氟化石墨使用浮选法很难除去浸染在石墨中的极细的杂质,氯化焙烧法使用的氯气对环境污染很大,而强酸强碱以及使用高温的方法,均易改变其 C-F 键的结构,从而影响电池的储电容量,而且这些处理后得到的氟化石墨仍然很难达到电池级别要求。而 HF 本身具有 F 离子,能有效保持 C-F 结构,且稀 HF 能有效溶解 Fe、Ni、Cu 等金属离子。

[0006] 超声辅助清洗是指利用超声波的空化作用对物体表面上的污物进行撞击、剥离,以达到清洗目的。它具有清洗洁净度高、清洗速度快等特点,特别是精细的物体清洗,具有其它方法无法比拟的洗净效果,因其上述优势,在各行业中得到了广泛应用。使用超声辅助 HF 清洗法,可有效去除氟化石墨中的金属离子,使其达到电池级要求。

【发明内容】

[0007] 本发明的目的是提供一种氟化石墨的纯化工艺,将普通氟化石墨在超声辅助条件下,经 HF 处理后即可达到电池级别要求。

[0008] 本发明是通过以下方案达到上述目的：首先将适量氢氟酸溶液加入氟化石墨中，在超声辅助下进行清洗。利用超声的空化效应，产生冲击波，使得 HF 溶液剧烈的冲击氟化石墨，使得杂质离子被剥离下来；由于清洗液中含有大量的 F 离子，因此在清洗过程中不会导致氟化石墨中的 F 溶入清洗液中，破坏氟化石墨的 C-F 结构。还可以增加清洗液加入量或重复上述步骤，进一步清洗，提高纯化能力。然后将清洗后的氟化石墨体系抽滤，滤饼置于 150-200℃ 的热解炉中，将氟化石墨中的水及多余的 HF 变为气体挥发，即可得到电池级别氟化石墨。

[0009] 本发明的优势是：

[0010] 1、使用超声辅助清洗，利用超声的空化效应，加大清洗液对氟化石墨的冲击，能有效将深包埋的金属离子溶解，大大提高了清洗效果。

[0011] 2、使用稀 HF 溶液作为清洗液，稀 HF 能有效溶解各种金属离子，同时因为清洗液中含有大量的 F，能有效保持氟化石墨的结构和氟的含量，不影响氟化石墨的性质。

[0012] 3、操作简单，成本低廉。将普通氟化石墨在超声辅助条件下用 HF 清洗后，直接抽滤烘干即可。

[0013] 4、应用范围广。可通过增加清洗液用量或清洗次数，用于 99% -99.9% 纯度的氟化石墨进一步纯化。

【具体实施方式】

[0014] 以下提供本发明一种电池级氟化石墨的纯化方法的具体实施方式。

[0015] 实施例 1

[0016] 将含氟量 55% -61% 纯度为 99.5% 的氟化石墨 100Kg 置于装有搅拌器的 400L 反应容器中，注入稀释好的 15% 的氢氟酸溶液 100L，搅拌均匀，然后置于超声中，超声 50min 后进行过滤，滤饼置于 200℃ 的热炉中，以除去水和残余的氢氟酸，产品总重量 99.8Kg，产品呈灰白色，含氟量为 55% -61%，含杂质离子为 $Fe < 100\text{ppm}$ ， $Cu < 50\text{ppm}$ ， $Ni < 50\text{ppm}$ ，达到电池材料要求。

[0017] 实施例 2

[0018] 将含氟量 55% -61% 纯度为 99.2% 的氟化石墨 100Kg 置于装有搅拌器的 400L 反应容器中，注入稀释好的 15% 的氢氟酸溶液 150L，搅拌均匀，然后置于超声中，超声 60min 后进行过滤，滤饼置于 200℃ 的热炉中，以除去水和残余的氢氟酸，产品总重量 100Kg，产品呈灰白色，含氟量为 55% -61%，含杂质离子为 $Fe < 100\text{ppm}$ ， $Cu < 50\text{ppm}$ ， $Ni < 50\text{ppm}$ ，达到电池材料要求。

[0019] 实施例 3

[0020] 将含氟量 50% -55% 纯度为 99.0% 的氟化石墨 100Kg 置于装有搅拌器的 400L 反应容器中，注入稀释好的 20% 的氢氟酸溶液 100L，搅拌均匀，然后置于超声中，超声 30min 后进行过滤，并重复上述清洗步骤 2 次，最后将滤饼置于 200℃ 的热炉中，以除去水和残余的氢氟酸，产品总重量 99.5Kg，含氟量为 50% -55%，含杂质离子为 $Fe < 100\text{ppm}$ ， $Cu < 50\text{ppm}$ ， $Ni < 50\text{ppm}$ ，达到电池材料要求。

[0021] 实施例 4

[0022] 将含氟量 50% -55% 纯度为 99.8% 的氟化石墨 200Kg 置于装有搅拌器的 600L 反

应容器中,注入稀释好的 15%的氢氟酸溶液 200L,搅拌均匀,然后置于超声中,超声 40min 后进行过滤,滤饼置于 160℃的热炉中,以除去水和残余的氢氟酸,产品总重量 200Kg,含氟量为 50% -55%,含杂质离子为 $\text{Fe} < 100\text{ppm}$, $\text{Cu} < 50\text{ppm}$, $\text{Ni} < 50\text{ppm}$,达到电池材料要求。

[0023] 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,在不脱离本发明构思的前提下,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内。