



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116425176 B

(45) 授权公告日 2024.08.23

(21) 申请号 202310466711.7

(22) 申请日 2023.04.27

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 116425176 A

(43) 申请公布日 2023.07.14

(73) 专利权人 河南省氟基新材料科技有限公司
地址 454150 河南省焦作市中原区许衡街
道焦克路1号

(72) 发明人 李凌云 闫春生 杨华春 周阳
李霞 徐习岭 王建萍 刘保元
周晓飞 薛峰峰

(74) 专利代理机构 郑州联科专利事务所(普通
合伙) 41104
专利代理师 张晓萍

(51) Int. Cl.

C01C 3/12 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 101205104 A, 2008.06.25

CN 109065883 A, 2018.12.21

审查员 李暮枫

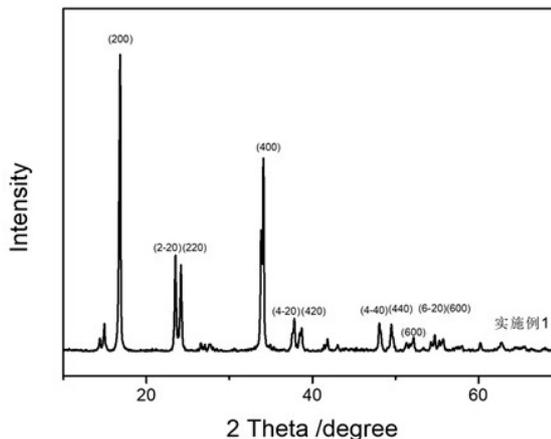
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

一种普鲁士蓝类材料的后处理方法及应用

(57) 摘要

本发明公开一种普鲁士蓝类材料的后处理方法及应用,属于二次电池正极材料技术领域,所述后处理方法包含以下步骤:将含水的普鲁士蓝材料分散到高沸点有机溶剂体系中制成混合浆料;蒸发混合浆料中的有机溶剂带走体系中的水分,获得脱水的普鲁士蓝类材料;回收干燥蒸出的有机溶剂进行再利用。本发明的方法操作简单,对普鲁士蓝类材料的除水效果好且能起到防止材料复吸水的功能,使用的有机溶剂能通过简便的方法实现循环利用,环境友好。



1. 一种普鲁士蓝类材料的后处理方法,其特征在于,包含以下步骤:

S1:将含水普鲁士蓝类材料分散在高沸点无水有机溶剂中制成混合浆液,所述普鲁士蓝类材料和有机溶剂的质量比为1:(1.5~3),高沸点无水有机溶剂为常压下沸点处于120~250°C之间的任一有机溶剂;

S2:在惰性气氛下,加热S1中制成的浆液至第一蒸发温度,保温搅拌至混合液水分 \leq 200ppm,第一蒸发温度为处于该实验条件下水的沸点和所用有机溶剂沸点之间的任一温度;

S3:在惰性气氛下,加热S2中剩余的浆液至第二蒸发温度,蒸发剩余的液体直至蒸干,回收蒸出的有机溶剂并用无机干燥剂进行除水后过滤,再用分子筛进一步除水后重复使用在S1中;第二蒸发温度为高于该实验条件下所用有机溶剂的沸点且小于250°C的任一温度;

S4:收集S3中蒸干的固体粉末即得到脱水后的普鲁士蓝类材料;

所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮中的一种或两种以上任意比例的混合物;所述惰性气氛由氮气或氩气形成。

2. 一种根据权利要求1所述的方法制备的普鲁士蓝类材料在钠离子电池正极材料中的应用,其特征在于,将制得的普鲁士蓝类材料、导电炭黑和聚偏二氟乙烯按照8:1:1的质量比溶于N-甲基吡咯烷酮中得到正极浆料,均匀的涂在铝箔集流体上制成正极片,所述普鲁士蓝类材料在铝箔上的负载量为0.1~20mg/cm²。

一种普鲁士蓝类材料的后处理方法及应用

技术领域

[0001] 本发明属于二次电池正极材料领域,具体涉及一种普鲁士蓝类材料的后处理方法及应用。

背景技术

[0002] 现有普鲁士蓝类似物(PBAs)的合成一般是在水溶液中进行,分为沉淀法和水热法,因而合成的PBAs材料通常含有较多的吸附水和间隙水。未除去的水会在电池充放电中引发的严重副反应,造成PBAs结构坍塌、电解液劣化以及材料和电解液界面难以形成稳定的CEI膜等后果,严重降低PBAs正极的首周库伦效率和充放电循环稳定性。针对这一问题,研究者们采用了缓慢结晶、络合剂辅助结晶法、单一铁源水热法、表面活性剂辅助水热法等方法改进合成工艺,起到了一定的效果,但无法彻底避免PBAs结晶的含水问题。因而合适的材料后脱水方法对于制备低水含量PBAs类材料来说十分关键。

[0003] 目前主要通过真空高温脱水或惰性气氛热干燥的后处理方式脱除普鲁士蓝类材料中的结晶水。大量研究证明,PBAs的脱水是分阶段进行的,在120°C以下仅能脱去吸附水,而大部分间隙水很难在150°C以下被除去。但是PBAs材料的热稳定区间较窄,文献(*J Therm Anal Calorim*2012, 110:661-669)显示在惰性气氛中,PBAs骨架上氰根在250°C以上会因发生翻转导致结构坍塌;在空气中PBAs的热稳定温度会更低。真空热干燥脱水PBAs的方式需要高真空度且耗时间长,在处理大量堆积的粉体材料时往往达不到理想的除水效果。惰性气氛干燥对保护气要求高,加热气氛的水、氧值通常在20ppm以下,同样需要很长的加热时间。且两种方法对温控要求十分严格,容易发生材料粉体局部过热导致结构破坏的问题,对材料的电化学性能产生不利影响。而且干燥后的PBAs材料极易复吸水,文献(*ACS Appl. Mater. Interfaces*2021, 13, 10054-10063)显示在大于6%湿度的气氛中存放的普鲁士白材料在热重测试中都表现出相似的质量损失曲线,含水量均在9%左右。

[0004] 为解决PBAs脱水不彻底和复吸水的问题,采用有机溶剂辅助的液相后处理方法被引入PBAs的后处理环节中。专利CN109065883A先对PBAs材料进行高真空加热脱水处理后,再用含有羟基或含有羧基的有机溶剂浸泡或者熏蒸PBAs进行表面钝化处理以防止干燥过的PBAs的再吸水。专利CN114212802A采用二段除水技术,首先真空干燥除去PBAs中大部分的结晶水,再使用含有醇钠的醇溶液浸泡,随后过滤蒸干进一步除去晶格中的水分。专利CN115458740A制备普鲁士蓝类悬浊液在简单的水洗离心以后,在丙酮、异丙醇、乙酸等有机溶剂中浸泡若干时间,固液分离后再放于真空烘箱中120°C干燥24h制备富边界PBAs材料。

[0005] 现有的液相法后处理PBAs的工艺通常是对一次干燥后的材料进行再处理,往往还需要二次干燥,工艺过程较复杂,而且所用无水有机溶剂不可回收,产生较多的废气和废液。因此,探索一条工艺简单、成本低廉的PBAs材料后处理技术,对PBAs材料用作钠离子电池正极有着重要的促进作用,对钠离子电池商业化也具有重要意义。

发明内容

[0006] 本发明的目的在于提供一种普鲁士蓝类材料材料的后处理方法,能够起到除水和表面改性的效果,解决普鲁士蓝类材料作为二次电池正极材料水含量过高且存放过程中容易复吸水问题。

[0007] 为解决上述技术问题,本发明提供了一种普鲁士蓝类材料的后处理方法,包含以下步骤:

[0008] S1:将含水普鲁士蓝类材料分散在高沸点无水有机溶剂中制成混合浆液,所述高沸点无水有机溶剂为常压下沸点处于120~250°C之间的任一有机溶剂;

[0009] S2:在惰性气体气氛下,加热S1中制成的浆液至第一蒸发温度,保温搅拌至混合液水分 ≤ 200 ppm,第一蒸发温度为处于该实验条件下水的沸点和所用有机溶剂沸点之间的任一温度;

[0010] S3:在惰性气体气氛下,加热S2中剩余的浆液至第二蒸发温度,蒸发剩余的液体直至蒸干,回收并干燥蒸出的有机溶剂,可重复使用在S1中;第二蒸发温度为高于该实验条件下所用有机溶剂的沸点且小于250°C的任一温度;

[0011] S4:收集S3中蒸干的固体粉末即得到脱水后的普鲁士蓝类材料。

[0012] 进一步地,普鲁士蓝类材料为采用共沉淀或水热法制备的未经干燥的普鲁士蓝类似物(PBAs),步骤S1所述含水普鲁士蓝类材料为现有技术下在水溶液中合成的任意PBAs材料;更进一步的,包含但不限于:新制备的未经任何干燥处理的湿品PBAs(仅经过固液分离和洗涤)、存放不当导致复吸水的PBAs、用其他方法除水效果不理想的普鲁士蓝类材料等。

[0013] 进一步地,步骤S1中,普鲁士蓝类材料和有机溶剂的质量比为1:(1.5~3)。

[0014] 进一步地,步骤S1中,所述有机溶剂为N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基丙烯酰胺、N-甲基甲酰胺、N,N-二乙基甲酰胺、N-甲基吡咯烷酮中的一种或两种以上任意比例的混合物。

[0015] 进一步地,步骤S1和步骤S3所述无水高沸点有机溶剂的“无水”是指水含量 ≤ 50 ppm的有机溶剂。

[0016] 进一步地,步骤S1所述的“分散”可以采用高速搅拌或超声分散等任何常规物料混合方法。

[0017] 进一步地,步骤S1所述无水有机溶剂,其体积为能够达到浸泡并均匀分散含水PBAs材料效果的任意体积;实际上为保证干燥效果,有机溶剂的使用量应适当过量,也避免了极少状况下的共沸现象。

[0018] 进一步地,步骤S3所述干燥有机溶剂的方法为使用无机干燥剂对有机溶剂进行除水后过滤,再用分子筛进一步除水。

[0019] 进一步地,步骤S3干燥蒸出的有机溶剂可以采用任意已知用于干燥所用有机溶剂的方法;优选的,选用常见无机干燥剂和分子筛联合干燥的方式,无机干燥剂包括但不限于氯化钙、氯化镁、硫酸钙、硫酸镁、氧化钡、硅胶其中的一种或两种以上组合。

[0020] 进一步地,所述惰性气氛为氮气、氩气中的一种或两种。

[0021] 本发明还提供经过上述后处理方法得到的普鲁士蓝类材料在钠离子电池正极材料中的应用。

[0022] 进一步地,将制得的普鲁士蓝类材料、导电炭黑和聚偏二氟乙烯按照8:1:1的质量

比溶于N-甲基吡咯烷酮中得到正极浆料,均匀的涂在铝箔集流体上制成正极片。

[0023] 进一步地,所述普鲁士蓝类材料在铝箔上的负载量为 $0.1\sim 20\text{mg}/\text{cm}^2$;优选地,其负载量在 $1\sim 5\text{mg}/\text{cm}^2$ 。

[0024] 进一步地,以金属钠片作为对电极,1mol/L高氯酸钠的EC/DEC溶液作为电解液,PP膜作为隔膜,和上述方法制得的正极片在手套箱中装配成纽扣式电池。

[0025] 与现有技术相比,本发明具有以下有益效果:

[0026] (1) 本发明选择使用与亲水性高沸点有机溶剂浸润含水PBAs材料,有利于置换PBAs表面的吸附水并浸出材料浅表面的间隙水;通过蒸馏该高沸点的有机溶剂,迫使PBAs晶格中间隙水在高温下逸出并被蒸发的有机溶剂气体带出体系;整个蒸发过程中混合体系温度均一稳定,确保PBAs充分脱水的同时不发生结构坍塌;极性有机溶剂的浸润对PBAs表面起到一定的钝化作用,使得经过本发明方法处理的PBAs材料不容易发生复吸水;

[0027] (2) 通过两段升温的方式,先蒸发除去大部分水,再在更高的温度下蒸发回收有机溶剂,避免了在有机溶剂中引入大量的水。回收的有机溶剂通过常规的干燥方法就能达到重新利用的标准,因而本发明虽然使用有机溶剂,但理论上并不产生有机废物;

[0028] (3) 用有机溶剂分散含水PBAs,能够有效防止PBAs材料在干燥过程中发生团聚,使用这一方法干燥的材料不需经过粉碎过筛就能达到正极材料制浆的加工要求。

附图说明

[0029] 图1为实施例1 所制PBAs材料的XRD衍射图;

[0030] 图2为实施例1 所制PBAs材料的扫描电镜图;

[0031] 图3为实施例1和对比例1所制PBAs材料的热重曲线对比图;

[0032] 图4为实施例1和对比例1所制PBAs材料的首周充放电曲线对比图;

[0033] 图5为实施例1和对比例1所制PBAs材料的1C倍率性能和循环稳定性对比图。

具体实施方式

[0034] 下面将结合具体实施例及其附图对本发明的技术方案做进一步的详细说明。显然,下列实施例仅为示例性地说明和解释本发明,而不应被解释为对本发明保护范围的限制,凡基于本发明上述内容所实现的技术均涵盖在本发明旨在保护的范围内。

[0035] 实施例1:

[0036] 采用本发明的方法对锰基PBAs即普鲁士白材料进行后处理,具体步骤包括:

[0037] 用沉淀法制备的含水普鲁士白材料;将一水合硫酸锰(II)和柠檬酸三钠(成核缓冲剂)按照1:1.2的摩尔比溶解在纯水中,制备锰离子浓度为 $0.1\text{mol}/\text{L}$ 原料液A 10L;将亚铁氰化钠溶解在纯水中制成亚铁氰根浓度为 $0.12\text{mol}/\text{L}$ 原料液B10L;将无水硫酸钠溶解在纯水中制备 $1\text{mol}/\text{L}$ 的钠离子溶液,搅拌混合均匀,转移10L至反应釜中为底液C。在 60°C 下,将10L原料液A和10L原料液B按照1:1进料比和 $5\text{ml}/\text{min}$ 进料速度同时进样底液C中搅拌混合,进样完毕后使生成的沉淀物陈化4h,进样过程和陈化过程在氮气的保护性进行;将反应釜上层的上清液倾倒出,取出底部泥浆状混合物,压滤进行固液分离,加入一定量的纯水分散洗涤滤饼,再次进行压滤;上述压滤-洗涤-再压滤的循环操作步骤重复至少3次,获得洗涤后得含水普鲁士白材料。

[0038] 取上述100g未经干燥的含水普鲁士白投入盛有200g无水DMF的烧瓶中,通氮气,高速搅拌分散材料,制成均匀的悬浊液;油浴加热将体系温度升高至120°C(第一蒸发温度),保温60min,搅拌加速水分蒸发;将这一温度下以及升温阶段蒸发的水汽通过导气管排出并冷凝保存在废液桶中;取5ml剩余浆液,离心后测试液体水含量为189 ppm;升高油浴温度至第二蒸发温度170°C(DMF沸点153°C,1atm),此时浆液呈微沸状态,持续蒸发体系中的DMF直至蒸干,耗时约2h,收集剩余的固体粉末得到干燥的普鲁士白材料。冷凝回收170°C油浴下蒸发的混合气,冷凝回收得到含微量水分的DMF;使用氢化钙和分子筛干燥后,回收DMF的水分降至27ppm。

[0039] 图1为实施例1得到的普鲁士白材料的XRD衍射图谱,显示依据本发明的方法处理后普鲁士白材料是纯相并维持着良好的晶体结构。图2是实施例1得到的普鲁士白材料的扫描电镜图,显示依据本发明的方法处理后普鲁士白材料维持着立方体的晶貌,颗粒尺寸分布在0.1~2 μm。

[0040] 实施例2:

[0041] 依据本发明的方法处理与实施例1中同一批次合成的含水普鲁士白材料,与实施例1的区别仅在于:使用的有机溶剂为DEF,第二蒸发温度设置为190°C(DEF沸点176-177°C)。

[0042] 实施例3:

[0043] 依据本发明的方法处理含水铁基普鲁士蓝材料,与实施例1的不同之处仅在于使用的七水合硫酸亚铁(II)代替一水合硫酸锰(II)制备含水PBAs材料,并用无水DMF处理所述含水普鲁士蓝材料。

[0044] 对比例1:

[0045] 取与实施例1同一批次合成的含水普鲁士白材料,用真空高温烘干的方式进行干燥,条件设置为:170°C,24h,真空度-0.1MPa。

[0046] 取上述实施例1-3和对比例1获得的材料,在空气中存放3天后用进行热重分析测试其水含量;测试条件为:氮气气氛,升温速率10°C/min,在120°C保温20min,升温截止700°C。测试结果如表1

[0047] 表1 各实施例及对比例的水分含量测定结果

材料编号	含水量(wt%)
实施例1	1.94
实施例2	2.11
实施例3	2.23
对比例1	9.05

[0049] 各实施例所制材料的含水量都在2%左右,明显低于对比例1所制材料的9%水含量;将实施例1与对比例1的热重曲线对比如图3。由上述结果可知,相比于真空高温干燥的PBAs材料,依据本发明方法处理的普鲁士白材料具有更低的含水量且更不容易复吸水。

[0050] 取2g左右所制PBAs材料与导电炭黑和聚偏二氟乙烯(PVDF)按照8:1:1的质量比溶于N-甲基吡咯烷酮(NMP)中制备正极浆料,均匀的涂在铝箔集流体上制成极片,负载量为2~2.5mg/cm²,以1mm厚金属钠片作为对电极,1mol/L高氯酸钠的EC/DEC(体积比为1/1,添加2%左右的FEC)溶液作为电解液,每个电池电解液添加量为15μL,PP单层膜作为隔膜,在手套

箱中装配成纽扣式电池。

[0051] 采用蓝电充放电测试仪测试装配电池的电化学性能,测试方法为:测试充放电区间为2~4V,标称比容量 $1C=170\text{mAh/g}$,先将电池在0.1C电流下循环10周,测试该材料在0.1C电流下的比容量和首周循环性能;再在1C下循环10周测试其倍率性能;最后在0.1C的电流下循环测试其容量保持率。统计各实施例和对比例的电化学测试结果如表2;对比实施例1与对比例1的首周充放电曲线和循环稳定性分别如图4和图5。

[0052] 表2各实施例及对比例的电化学性能测试结果

送检编号	0.1C 首充 (mAh g^{-1})	0.1C 首放 (mAh g^{-1})	首效 (%)	1C 倍率 (mAh g^{-1})	25 th 放电 (mAh g^{-1})	25 th 容量 保持率 %
[0053] 实施例 1	160.1	154.9	96.75	129.6	133.9	86.44
实施例 2	159.1	152.1	95.61	129.5	129.6	85.21
实施例 3	155.9	149.0	95.61	123.3	128.3	86.11
对比例 1	130.1	118.6	86.26	77.60	74.9	58.7

[0054] 各实施例的首周库伦效率均不低于95%,而对比例1保持率仅达88.7%;各实施例的首周放电比容量、1C倍率以及25周循环后的容量保持率也都明显优于对比例。由此电化学测试结果可知,依据本发明方法脱水的普鲁士蓝类材料在充放电过程中发生的副反应更少,材料与电解液的界面更稳定,从而有效改善了PBAs材料的电化学性能。

[0055] 本领域的技术人员容易理解,凡在本发明的精神和原则之内,所做的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

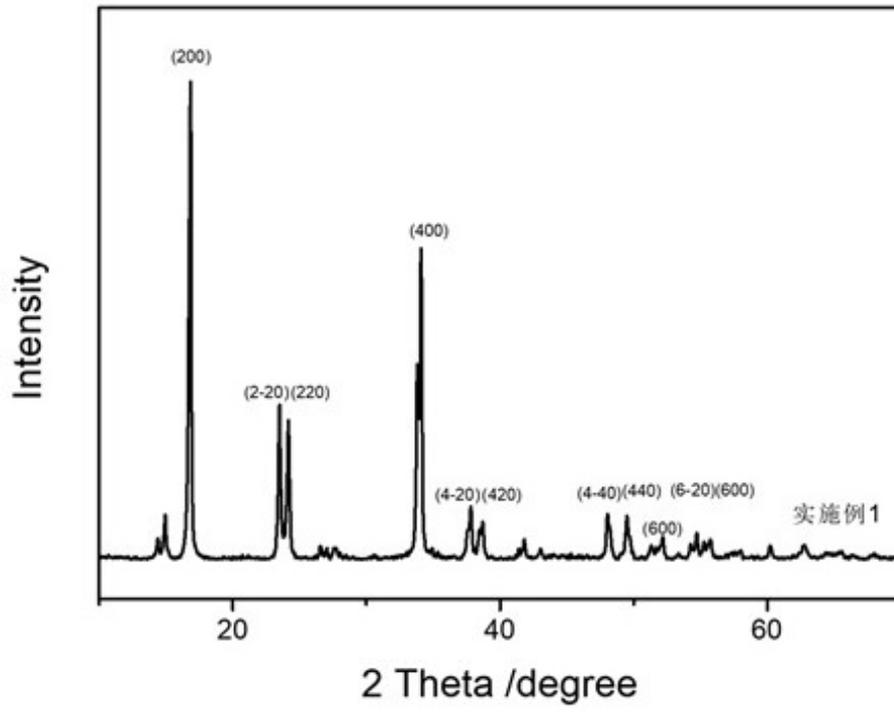


图1

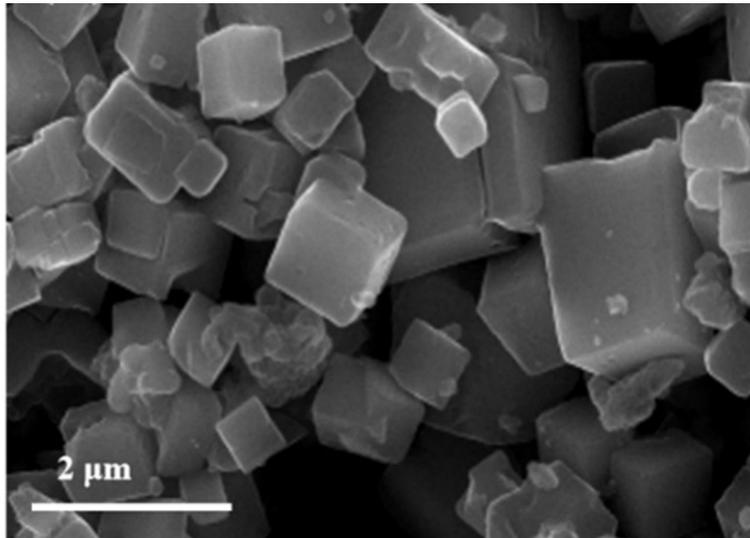


图2

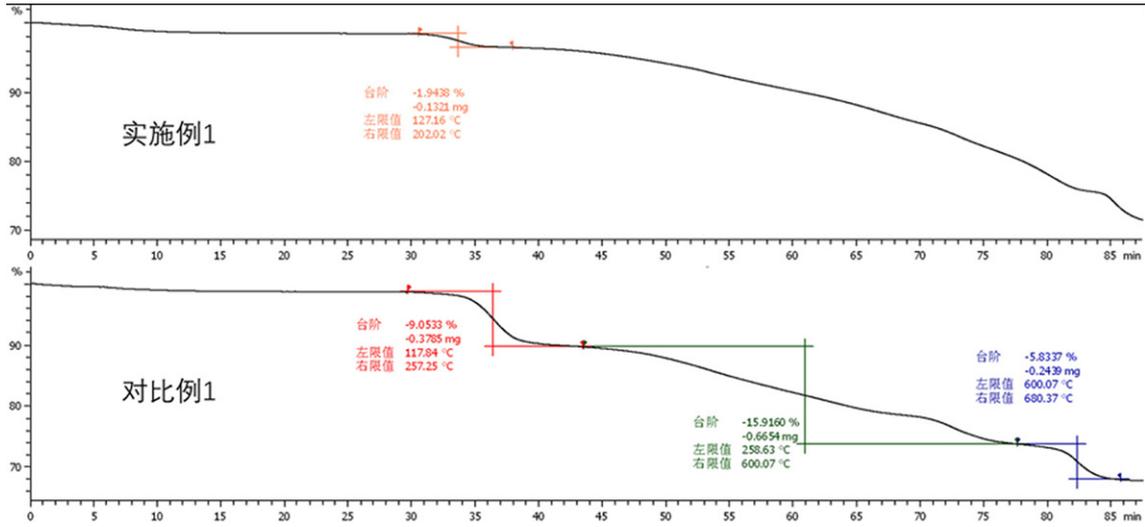


图3

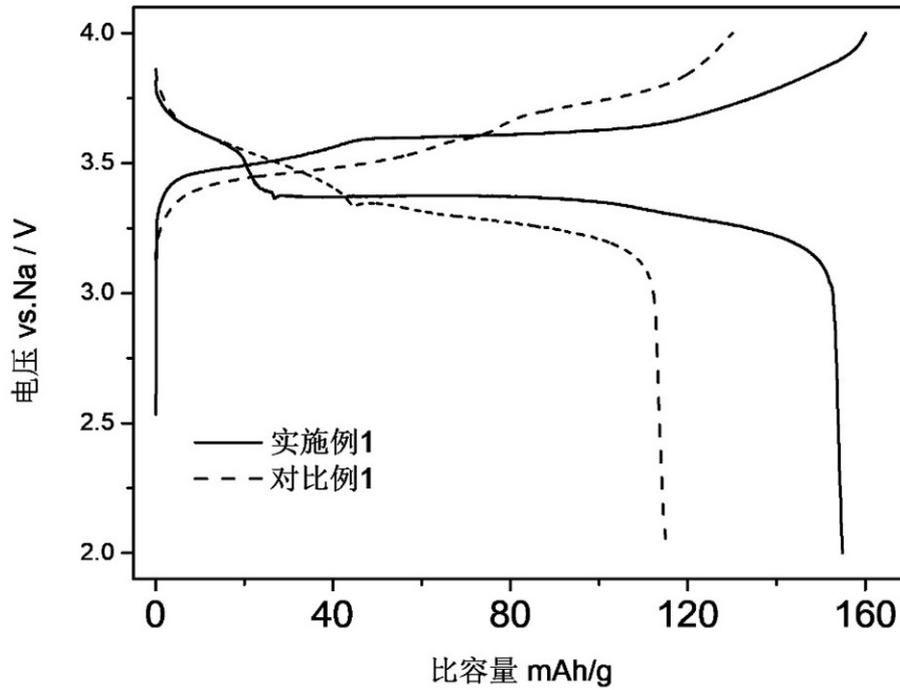


图4

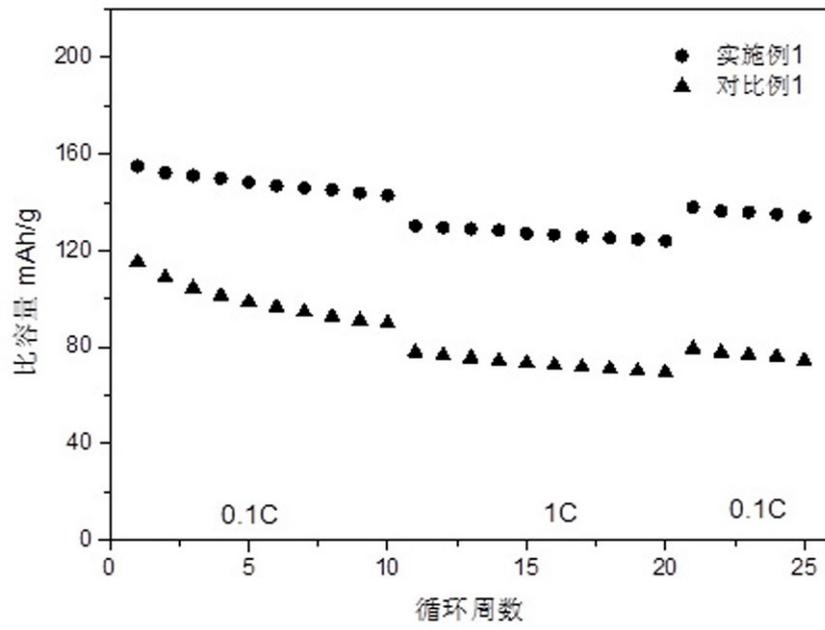


图5