



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109192982 B

(45) 授权公告日 2021.08.24

(21) 申请号 201811030527.3

H01M 10/0525 (2010.01)

(22) 申请日 2018.09.05

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 107195886 A, 2017.09.22

申请公布号 CN 109192982 A

CN 105720247 A, 2016.06.29

CN 105355886 A, 2016.02.24

(43) 申请公布日 2019.01.11

Gosuke Oyama et al. Off-Stoichiometry

(73) 专利权人 四川大学

in Alluaudite-Type Sodium Iron Sulfate
Na₂+2xFe_{2-x}(SO₄)₃ as an Advanced Sodium
Battery Cathode Material.

地址 610065 四川省成都市武侯区一环路
南一段24号

(72) 发明人 吴振国 刘玉妹 郭孝东 向伟
钟本和

《ChemElectroChem》.2015,第2卷第1019-1023
页.

(74) 专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理
有限公司 11246

审查员 李根

代理人 夏艳

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

权利要求书1页 说明书3页

(54) 发明名称

硫酸铁钠正极材料的合成方法

(57) 摘要

硫酸铁钠正极材料的合成方法,包括以下步骤:
(1) 将Na₂SO₄和FeSO₄·7H₂O按照摩尔比为1:
(1.4~2.0)称量并混合后,在该混合物中添加碳
源,碳源质量为混合物质量的0.75~1.5%wt,混
合均匀后,高能球磨数次,每次20~30min,获得
高度分散的均匀粉末;(2) 将球磨后的均匀粉末
在320~380℃高纯度氩气的惰性氛围下煅烧10
~30h后,产物随炉冷却至室温,再手动研磨3~
10min,直至肉眼未见大颗粒时,即为最终材料。
本发明合成方法简单,操作流程短,产品性能优
异。

1. 硫酸铁钠正极材料的合成方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:将 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 按照摩尔比为1:(1.4~2.0)称量并混合后,在该混合物中添加碳源,碳源质量为混合物质量的0.75~1.5%wt,混合均匀后,高能球磨数次,每次20~30min,获得高度分散的均匀粉末;

步骤二:将步骤一球磨后的均匀粉末先以1.5-3.5°C/min的慢速升温速度加热至煅烧所需温度,再在320~380°C高纯度氩气的惰性氛围下煅烧10~30h后,产物随炉冷却至室温,再手动研磨3~10min,直至肉眼未见大颗粒时,即为最终材料。

2. 如权利要求1所述的硫酸铁钠正极材料的合成方法,其特征在于,步骤一所述高能球磨为干法或湿法高能振摆球磨,其中,湿法采用乙醇作为助磨剂。

3. 如权利要求1或2所述的硫酸铁钠正极材料的合成方法,其特征在于,所述高能球磨所用的钢球直径为4mm,钢球质量与原料质量比为7:2,球磨速率为500rad/min。

4. 如权利要求1所述的硫酸铁钠正极材料的合成方法,其特征在于,所述碳源为无机碳,选自石墨烯、碳纳米管、炭黑Super P之一。

硫酸铁钠正极材料的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于锂离子电池正极材料制备领域,具体涉及一种以 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为主料合成 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 材料的方法。

背景技术

[0002] 环境和能源危机日渐严峻,开发低价环保的新型能源及能源的存储与转换备受各国政府和科技研究者的高度瞩目。锂离子二次电池迅速崛起,其正极材料的研究主要集中在层状氧化物 LiMO_2 ($\text{M}=\text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$), 聚阴离子型 LiFePO_4 , 高电压 $\text{Li}[\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}]\text{O}_4$ 及富锂材料 $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{LiMO}_2$ 等。在众多的锂离子正极材料中,磷酸亚铁锂 LiFePO_4 和三元层状材料 $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z\text{O}_2$ 得到广泛研究。然而,这些材料均面临着一个共同的难题,即全球锂资源稀缺,成本居高不下。作为锂离子正极材料尤其是三元材料, Li 及 Ni, Co 等过渡金属元素的高成本和高污染与可持续发展的智能电网的储能需求相矛盾,直接导致对低成本、环境友好的可替代材料的探索。作为锂离子的同族元素,钠离子与锂离子的电化学行为相似,且钠元素在地壳中含量排名第六,储量丰富,从海水中提取也方便,研究者们一直致力寻找和研究成本低、电压高及能量密度大的钠离子电池正极材料,以满足大规模智能电网的储能需求。

[0003] 目前,研究相对成熟的聚阴离子型钠离子电池磷酸钒钠($\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$)和普鲁士蓝($\text{Na}_x\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot y\text{H}_2\text{O}$)中的 V^{3+} 、 CN^- 有毒,且相对于储量丰富廉价的铁源而言,钒源是一种高价原料。自2014年首次报道的 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 正极材料由于电压高,成本低的优势进入研究者的视野。该聚阴离子正极材料拥有优异的电化学性能和高充放电电压平台3.8V,是目前以 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 作为氧化还原电对中电压最高的材料,弥补了钠离子电池中的聚阴离子材料由于理论容量相对较低导致能量密度低的缺陷。目前对 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 材料的合成方法中绝大多数采用低温固相法,且需预先对原料 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 脱水制备无水 FeSO_4 后再混合 Na_2SO_4 ,合成过程颇为复杂。

发明内容

[0004] 为了克服现有技术的不足,本发明以 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 为主料合成 $\text{Na}_{2+2x}\text{Fe}_{2-x}(\text{SO}_4)_3$ 材料,合成方法简单,操作流程短,产品性能优异。

[0005] 本发明的技术方案是:

[0006] 硫酸铁钠正极材料的合成方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤一:将 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 按照摩尔比为1:(1.4~2.0)称量并混合后,在该混合物中添加碳源,碳源质量为混合物质量的0.75~1.5%wt,混合均匀后,高能球磨数次,每次20~30min,获得高度分散的均匀粉末;

[0008] 步骤二:将步骤一球磨后的均匀粉末在320~380℃高纯度氩气的惰性氛围下煅烧10~30h后,产物随炉冷却至室温,再手动研磨3~10min,直至肉眼未见大颗粒时,即为最终材料。

[0009] 进一步的,步骤一所述高能球磨为干法或湿法高能振摆球磨,其中,湿法采用乙醇作为助磨剂。

[0010] 进一步的,所述高能球磨所用的钢球直径为4mm,钢球质量与原料质量比为7:2,球磨速率为500rad/min。

[0011] 进一步的,所述碳源为无机碳,选自石墨烯、碳纳米管、炭黑Super P之一。

[0012] 进一步的,步骤二先以1.5-3.5°C/min的慢速升温速度加热至煅烧所需温度,再开始进行煅烧操作。

[0013] 本发明的有益效果:

[0014] (1) $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 不需要预脱水步骤

[0015] 硫酸盐材料对水异常敏感,现有的低温固相合成方法为了隔绝水分,先对原料进行脱水预处理达到无水环境;在本发明中,原料 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 直接一次性加入球磨罐研磨后,采用慢速升温(1.5-3.5°C/min),利用结晶温度和原料脱水温度的不同的原理,在升温段先脱水以保证后续材料结晶在无水环境中,避开了常规方法中 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 预先脱水且脱水后保护 FeSO_4 不接触水分的繁琐步骤,操作简易,合成周期短。

[0016] (2) 优化球磨工艺,使得最终产品的电化学性能更加优异

[0017] 本发明球磨过程中,使得几种原料高度分散且均匀,增大了接触面积,以便在高温煅烧时,相界面处反应效率大大提高,结晶过程中原子的重排占位更有序,最终颗粒生长更加完善,使得电化学性能更加优异。

[0018] (3) 无机碳提高材料的稳定性和电化学性

[0019] 球磨过程中,碳源的加入能得到更加均匀分散的前驱体(即步骤一的均匀粉末),前驱体经过煅烧后,颗粒分布在碳源上,二者结合在一起,一方面促进了活性材料结晶度的提高,稳定了材料结构;另一方面,颗粒与颗粒之间由碳源衔接,为电子传递起到良好的桥梁作用,改善材料自身导电性差的缺陷,同时能够使晶粒生长更加完善,晶粒的棱角逐步明显,颗粒之间的界限更加清晰,使得颗粒朝着块状生长,提高了晶体的结晶度,改善了电化学性。

具体实施方式

[0020] 下面结合实施例对本发明做进一步说明。

[0021] 实施例1

[0022] 硫酸铁钠正极材料的合成方法,包括以下步骤:

[0023] 步骤一:将 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 按照摩尔比为1:1.4称量后混合后,添加石墨烯碳源,其质量为混合物质量的0.75%wt,混合均匀后,干法高能球磨数次,每次20min,获得高度分散的均匀粉末;

[0024] 步骤二:将步骤一球磨后的均匀粉末在320~330°C高纯度氩气的惰性氛围下煅烧20h后,产物随炉冷却至室温,再手动研磨3min,直至肉眼未见大颗粒时,即为最终材料。

[0025] 实施例2

[0026] 硫酸铁钠正极材料的合成方法,包括以下步骤:

[0027] 步骤一:将 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 按照摩尔比为1:2.0称量后混合后,添加炭黑Super P碳源,其质量为混合物质量的1%wt,混合均匀后,乙醇作为助磨剂,湿法高能球磨

数次,每次25min,获得高度分散的均匀粉末;

[0028] 步骤二:将步骤一球磨后的均匀粉末在350~360℃高纯度氩气的惰性氛围下煅烧30h后,产物随炉冷却至室温,再手动研磨5min,直至肉眼未见大颗粒时,即为最终材料。

[0029] 实施例3

[0030] 硫酸铁钠正极材料的合成方法,包括以下步骤:

[0031] 步骤一:将 Na_2SO_4 和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 按照摩尔比为1:2称量后混合后,添加石墨烯碳源,其质量为混合物质量的1.5%wt,混合均匀后,乙醇作为助磨剂,湿法高能球磨数次,高能球磨所用的钢球直径为4mm,钢球质量与原料质量比为7:2,球磨速率为500rad/min,每次20min,获得高度分散的均匀粉末;

[0032] 步骤二:将步骤一球磨后的均匀粉末先以3.5℃/min的慢速升温速度加热至380℃,然后在该温度下以及高纯度氩气的惰性氛围下煅烧10h后,产物随炉冷却至室温,再手动研磨10min,直至肉眼未见大颗粒时,即为最终材料。

[0033] 球磨工艺条件直接影响最终颗粒粒径大小,颗粒粒径与电性能密切相关。由于聚阴离子型材料的导电性较差,颗粒粒径纳米化,能缩短钠离子的迁移路径,同时增大比表面积,使电解液更容易渗透活性物质,利于钠离子和电子均匀分布在整个活性材料的表面,从而改善材料的电化学性能,本发明实施例1~3的球磨工艺制备的材料颗粒粒径在100~400nm间,基于上述原理,可以促进最终材料的电化学性能非常优异。

[0034] 在升温过程中,原料 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 在150~300℃已完成结晶水的脱除,并且,该结晶水对其他物料如 Na_2SO_4 和碳源基本不会产生影响,故在320~380℃下, Na_2SO_4 和 FeSO_4 进行原子重排结晶过程;由于硫酸根在高于450℃下会分解产生 SO_2 、 SO_3 等气体,而低温固相法不可避免会产生杂相,从XRD数据进行Rietveld精修的结果可知,加入无机碳后,钠铁石相比例高达96%,而无机碳不存在时仅80%,杂相含量明显增加,这也证明了本发明无机碳对材料稳定性和电化学性的作用。