



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114671468 B

(45) 授权公告日 2023. 11. 07

(21) 申请号 202210309581.1

(22) 申请日 2022.03.28

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114671468 A

(43) 申请公布日 2022.06.28

(73) 专利权人 温州大学碳中和技术创新研究院
地址 325000 浙江省温州市瓯海区温州国
家大学科技园22号楼1-2层

(72) 发明人 俞术雷 彭建 周琳

(74) 专利代理机构 温州市品创专利商标代理事
务所(普通合伙) 33247
专利代理师 程春生

(51) Int. Cl.
H01M 4/36 (2006.01)
H01M 4/58 (2010.01)
H01M 10/054 (2010.01)
C01G 49/14 (2006.01)
C01C 3/12 (2006.01)

(56) 对比文件
CN 112968165 A, 2021.06.15

CN 114142003 A, 2022.03.04

CN 107240676 A, 2017.10.10

CN 102522553 A, 2012.06.27

CN 109638241 A, 2019.04.16

CN 109775726 A, 2019.05.21

CN 114243005 A, 2022.03.25

CN 106784727 A, 2017.05.31

CN 107452948 A, 2017.12.08

WO 2017190365 A1, 2017.11.09

CN 111403735 A, 2020.07.10

WO 2021161044 A1, 2021.08.19

龚文哲. 超细普鲁士蓝的球磨合成及储钠性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技II辑》.2020, (第3期), C042-1310.

Wenli Pan et al..Na₂Fe(SO₄)₂: an anhydrous 3.6 V, low-cost and good-safety cathode for a rechargeable sodium-ion battery.《Journal of Materials Chemistry A》.2019, 第7卷13197-13204.

审查员 贺燕

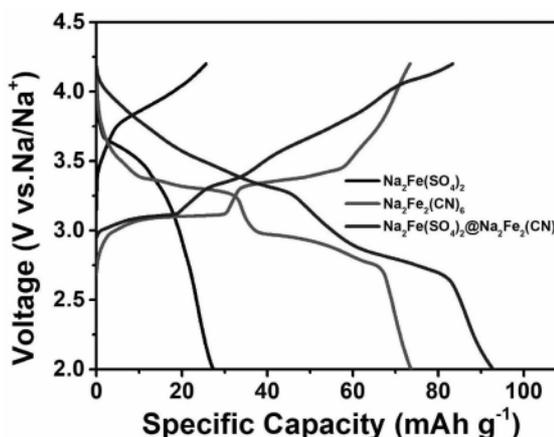
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称
聚阴离子和普鲁士蓝复合正极材料的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明涉及钠离子电池储能领域,提供了一种无副产物、超低成本的聚阴离子和普鲁士蓝复合正极材料(Na₂Fe(SO₄)₂@Na₂Fe₂(CN)₆),该材料通过机械化学法合成,合成工艺简单,设备简易,克服了传统共沉淀法合成流程繁琐的困难,原材料广泛易得,无原材料浪费,极大的降低生产成本,无需水洗涤,能够为解决全球净水资源短缺做出贡献,真正意义上实现绿色化工。另外,无溶剂机械化学法适合于大规模生产,具有降低反应活化能,大大提高分子活性,促进固体粒子扩散,诱发低温化学反应等特点,具有非常好的工业化前景。本发明制备得到的材料,尤其是Na₂Fe

(SO₄)₂@Na₂Fe₂(CN)₆复合材料,在钠离子储能系统中表现出较好的电化学储能性能。



CN 114671468 B

1. 一种聚阴离子和普鲁士蓝复合正极材料的制备方法,所述复合正极材料具有如下化学式: $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$,其特征在于,包括如下步骤:

(1) 机械化学法制备 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 前驱体:将硫酸亚铁和亚铁氰化钠按照1:1摩尔比充分混合研磨,将混合物转移到不锈钢球磨罐中,按照一定球料比加入二氧化锆球磨珠,在一定转速下,一定氛围中机械球磨一段时间,得到前驱体产物;

(2) 随后向(1)得到的前驱体中加入一定量硫酸亚铁,继续在同样的条件下机械球磨制备得到产物2;

(3) 将(2)得到的产物2,在一定氛围中,以一定的升温速率升至某一温度,保温一定时间得到目标产物,所述氛围为氩气或氮气。

2. 根据权利要求1所述复合正极材料的制备方法,其特征在于:

所述步骤(1)中一定球料比为5~20:1,转速为300~500rpm,氛围为氩气或氮气,球磨时间为12~36h;

所述步骤(2)中一定量的硫酸亚铁为1~5mmol;

所述步骤(3)中的煅烧氛围为氮气或氩气,升温速率为 $1\sim 10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,目标温度为 $200\sim 350^\circ\text{C}$,保温时间为6~18h。

3. 根据权利要求2所述复合正极材料的制备方法,其特征在于:

所述步骤(1)中一定球料比为10:1,转速为300rpm,氛围为氩气,球磨时间为24h;

所述步骤(2)中一定量的硫酸亚铁为3mmol;

所述步骤(3)中的煅烧氛围为氩气,升温速率为 $2^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,目标温度为 250°C ,保温时间为12h。

4. 根据权利要求1所述制备方法制得的复合正极材料在钠离子电池正极中的应用。

5. 根据权利要求4所述的应用,其特征在于:按重量比为70:20:10,将所述 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料、导电碳黑以及质量分数为4%的N-甲基吡咯烷酮/聚偏氟乙烯混合,所得的混合物用小研钵充分研磨混合均匀,转移至2ml的震荡管中,加入数颗直径3mm二氧化锆珠,充分震荡,得到均一浆料,涂敷在涂炭铝箔上,置于 100°C 的真空干燥箱中真空干燥12h,使溶剂蒸发完全后,裁片,称重、计算活性物质负载量。

聚阴离子和普鲁士蓝复合正极材料的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及钠离子电池材料领域,具体涉及一种无副产物、超低成本 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@(\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6)$ 复合正极材料的制备和应用。

技术背景

[0002] 近年来,环境污染严重、水资源短缺,迫切的需要开发清洁能源,锂离子电池应运而生。随着锂离子电池从便携式电子设备向大功率电动汽车、大规模储能电站和智能电网等的逐渐发展及应用,锂离子电池需求量日益增加,但有限的锂资源限制了锂离子电池的可持续发展。而钠储量丰富,且钠与锂位于同一主族,化学性质相似。因此与锂离子电池构造和工作原理相似的钠离子电池将在大规模储能应用中成为锂离子电池的重要补充。

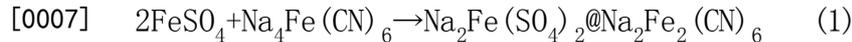
[0003] 但是与锂离子相比,Na离子半径更大,这就需要电极材料,尤其是正极材料具有更大的离子脱嵌通道。目前现有的钠离子电池正极材料主要有层状过渡金属氧化物、聚阴离子盐和普鲁士蓝等。而层状过渡金属氧化物的制备工艺相对比较复杂,均需高温热处理,煅烧温度一般高于 700°C ,材料合成耗能大,加之过渡金属昂贵的价格和一定的毒性,这些因素都严重影响该类材料的经济效益和环境效益。聚阴离子类化合物一般可以表示为 $\text{A}_x\text{M}_y[\text{XO}_m]^{n-}$ 形式。从结构上看,以X多面体与M多面体通过共边或共点连接而形成多面体框架,而A离子分布于网络的间隙中。这类化合物作为正极材料具有一系列的特点:第一,框架十分稳固,可以获得更高的循环性与安全性;第二,一些X多面体对电化学活性的 $\text{M}^{n+}/\text{M}^{(n-1)+}$ 可能产生诱导效应,提升充放电的电压;第三,通过离子取代或掺杂可以调节脱嵌钠的电化学性能。聚阴离子化合物作为储钠电极材料得到广泛地研究,尤其是聚阴离子硫酸盐,强电负性的 SO_4^{4-} 的存在,能够有效的提高电极材料的充/放电电压,使得聚阴离子硫酸盐成为高压电极材料非常具有潜力的候选者,最具代表性的是铁基聚阴离子硫酸盐。

[0004] 普鲁士蓝类材料 $(\text{Na}_x\text{MFe}(\text{CN})_6)$ 具有特殊的开框结构、较大的离子隧道结构和丰富的储钠位点,理论上可以作为高容量、长寿命的储钠正极材料。此外,普鲁士蓝类材料还有价格低廉,易于合成等优点。因此,普鲁士蓝类材料作为Na离子电池正极材料极具优势。普鲁士蓝类材料多通过传统共沉淀法合成,该方法反应迅速,会产生相当大的 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 缺陷和大量的间隙水,这使得产物存在非常大的不可逆结构以及较低的钠含量,从而导致低容量和差的循环稳定性。

[0005] 为解决快速共沉淀存在的问题,近年来研究者们采取了许多策略,包括控制合成温度,添加螯合剂减缓晶核的生长等,虽然取得了一定的成果,但是也同时增加了生产成本,使得工艺流程繁琐。经查阅大量文献,无溶剂机械化学法作为一种有希望的,适合于大规模生产的合成方法,具有降低反应活化能,提高分子活性,促进固体粒子扩散,诱发低温化学反应等特点。且与共沉淀法相比,机械化学法具有合成时间短、操作简便等一系列优点。但是该方法得到的产物中会存在大量的硫酸钠杂质,需要经过多次的洗涤来除去多余的硫酸钠,以获得纯净的普鲁士蓝,这无疑会造成水资源和原材料的大量消耗、浪费。

发明内容

[0006] 为克服现有技术中的缺陷,本发明提供了一种无副产物、超低成本钠离子电池正极材料及其制备方法,通过两步机械化学法,以及后续热处理获得一种 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料,合成机理见公式(1)。该方法流程简单,设备简易,原材料广泛易得,无原材料浪费,无需水洗涤,极大的降低生产成本,真正意义上实现绿色化工,具有非常好的工业化前景。制备得到的复合材料同时具备聚阴离子硫酸盐和普鲁士蓝的优良特性,表现出较好的电化学行为。



[0008] 本发明采用以下技术方案:

[0009] 本发明一方面提供了一种 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料,合成过程绿色无污染,原材料利用率达100%。该材料作为铁基钠离子电池正极材料,同时具备聚阴离子硫酸盐和普鲁士蓝的优势,电化学性能相较于同条件的单一聚阴离子硫酸盐($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$)和铁基普鲁士蓝($\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$)有一定的改善。上述 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料制备方法包括以下步骤:

[0010] 步骤(1)机械化学法制备 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 前驱体:将硫酸亚铁(3mmol)和亚铁氰化钠(3 mmol)按照摩尔比1:1充分混合研磨,将混合物转移到不锈钢球磨罐中(50mL)中,加入二氧化锆球磨珠(球料比约为10:1),在500rpm转速下,在空气氛围中机械球磨24h,得到产物1。

[0011] 步骤(2)随后向步骤(1)得到的产物1中加入硫酸亚铁(3mmol),继续在同样的条件下机械球磨制备得到产物2。

[0012] 步骤(3)加热处理:将步骤(2)得到的产物2,在氩气氛围中,以 $1^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温速率升至 250°C ,保温12h得到目标产物,即 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料。

[0013] 本发明第二方面提供了上述 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料在制备钠离子电池正极中的应用,按照70:20:10(wt%),将 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料制、导电碳黑(导电剂)以及质量分数为4%的N-甲基吡咯烷酮/聚偏氟乙烯(粘结剂)混合,所得的混合物用小研钵充分研磨混合均匀,转移至2ml的震荡管中,加入数颗直径3mm二氧化锆珠,充分震荡,得到均一浆料,涂敷在涂炭铝箔上,置于 100°C 的真空干燥箱中真空干燥12h,使溶剂蒸发完全后,裁片,称重、计算活性物质负载量。

[0014] 本发明第三方面提供了上述 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料在钠离子电池中的应用。

[0015] 本发明有益效果:

[0016] (1)制备方法采用两步球磨以及低温热处理方法制备得到 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料,原料易得、低廉,工艺简单,绿色无污染,无副产物,基本实现“投多少,产多少”,极大的降低生产成本,同时一定程度上降低产物中的结晶水和 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 含量。

[0017] (2)所制备的 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料同时具备聚阴离子硫酸盐高工作电压平台和普鲁士蓝特殊的开框结构、较大的离子隧道结构和丰富的储钠位点等优良特性。

[0018] (3)采用此类材料作为正极制备的钠离子电池,具有很好的倍率性能,高的比容量以及优异循环寿命。

附图说明

- [0019] 图1为实施例1制备得到的 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料扫描电镜图。
- [0020] 图2为对比例1制得的 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 材料扫描电镜图。
- [0021] 图3为对比例2制得的 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 材料扫描电镜图。
- [0022] 图4为实施例1、对比例1和2三种产物 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$, $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 的 XRD对比图。
- [0023] 图5为实施例1、对比例1和2三种产物在 10mA g^{-1} 电流密度下的恒电流充放电对比图。
- [0024] 图6为实施例1、对比例1和2三种产物在 0.1mV s^{-1} 扫描速度下的循环伏安曲线对比图。
- [0025] 图7为实施例1、对比例1和2三种产物在 100mA g^{-1} 电流密度下的循环性能对比图。

具体实施方式

[0026] 以下结合具体实施例对本发明作进一步说明,但不以任何方式限制本发明。凡是依据本发明的技术实质对以下实例所作的任何简单修改、等同变化与修饰,均仍属于本发明技术方案的范围。

[0027] 下述实施例中所述试验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述试剂和材料,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0028] 实施例1

[0029] 步骤(1) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料前驱体制备:将硫酸亚铁(3mmol)和亚铁氰化钠(3mmol)按照摩尔比1:1充分混合研磨,将混合物转移到不锈钢球磨罐(50ml)中。然后加入不同尺寸的二氧化锆球磨珠(10mm:8mm:5mm为10:20:50),500rpm,空气氛围中机械球磨24h,得到产物1。

[0030] 步骤(2)随后向步骤(1)得到产物中加入硫酸亚铁(3mmol)充分混合,与上述球磨条件完全相同的条件进行第二步机械球磨,得到产物2。

[0031] 步骤(3) $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料制备:将步骤(2)产物在氩气氛围下,以 $1^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率升温至 250°C ,保温12h,得到产物3,即 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料。图1所示为 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料扫描电镜图,可见其呈现块状堆积形貌。

[0032] (1)电极的制备:按照70:20:10(wt%)将步骤(2)中的 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料、导电碳黑(导电剂)以及质量分数为4%的N-甲基吡咯烷酮/聚偏氟乙烯(粘结剂)混合,所得的混合物转移至震荡管中,加入6颗3mm二氧化锆珠充分震荡,获得均一浆料,通过涂布机(MSK-AFA-I)均匀涂敷在涂炭铝箔上,置于 100°C 的真空干燥箱中真空干燥12h,使溶剂蒸发完全后,使用裁片机(MSK-T10)裁成直径为10mm的圆形极片,称重,计算出活性物质质量为1~1.5mg。

[0033] (2)电化学性能测试:所有的电池装配均在手套箱($0\text{ wt}\% \leq \text{O}_2, \text{H}_2\text{O wt}\% \leq 0.01$)中完成,纽扣式电池的恒电流充放电测试和长循环测试通过Neware CT4000实现,循环伏安测试的电压和电化学阻抗测试通过CHI760D电化学工作站实现,测试电压窗口均为2-4.2V。

[0034] 为了对比,在相同的条件下分别制备铁基聚阴离子硫酸盐($\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$)和铁基普鲁士蓝($\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$)。

[0035] 对比例1{ $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 的制备}

[0036] 本对比例1与实施例1的区别在于,步骤(1)中的原料更换为硫酸亚铁(3mmol)和硫酸钠(3mmol),无步骤(2),其他条件与实施例1完全相同,得到 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 材料。

[0037] 对比例1所得到的 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 材料扫描电镜图如图2所示,呈现易团聚的大块状。

[0038] 对比例2{ $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 的制备}

[0039] 本对比例2与实施例1的区别在于无步骤(2),其他条件与实施例1完全相同,得到 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 材料。

[0040] 对比例2所得到的 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 材料扫描电镜图如图3所示,呈现大块状。

[0041] 图4为实施例1、对比例1和2三种产物的XRD对比图,可证明实施例1产物 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 复合材料中既存在 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ (PDF#21-1360)又存在 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ (PDF#73-0687),对比例1产物中会检测到 Na_2SO_4 (PDF#75-0914)信号,这可能归因于材料未经过任何的去离子水洗涤处理。

[0042] 图5为实施例1、对比例1和2三种产物在 10mA g^{-1} 电流密度下的恒电流充放电对比图,可以看出复合材料 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 具有最高的比容量。

[0043] 图6为实施例1、对比例1和2三种产物在 0.1mV s^{-1} 扫描速度下的循环伏安曲线对比图,可以看出复合材料 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 材料具有相对较大的电流响应,并且能同时检测到对应于 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$ 和 $\text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 电流响应信号。

[0044] 图7为实施例1、对比例1和2三种产物在 100mA g^{-1} 电流密度下的循环性能对比图,可以看出复合材料 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2@ \text{Na}_2\text{Fe}_2(\text{CN})_6$ 具有相对较好的循环稳定性。

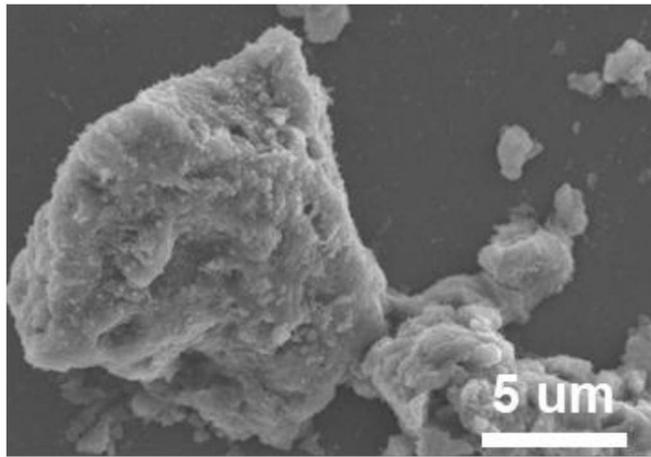


图1

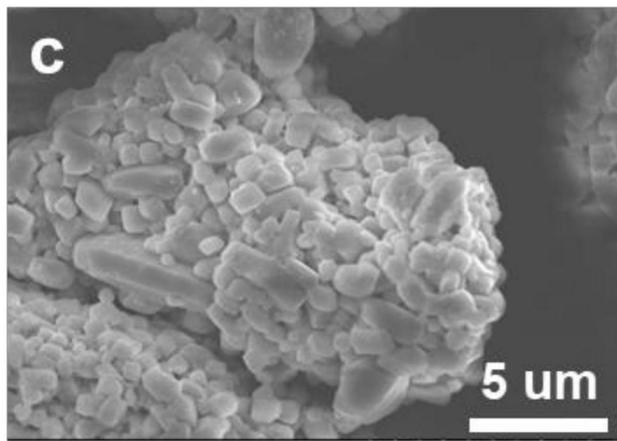


图2

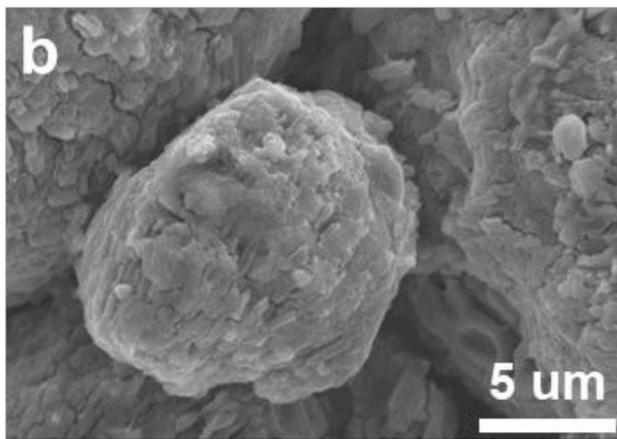


图3

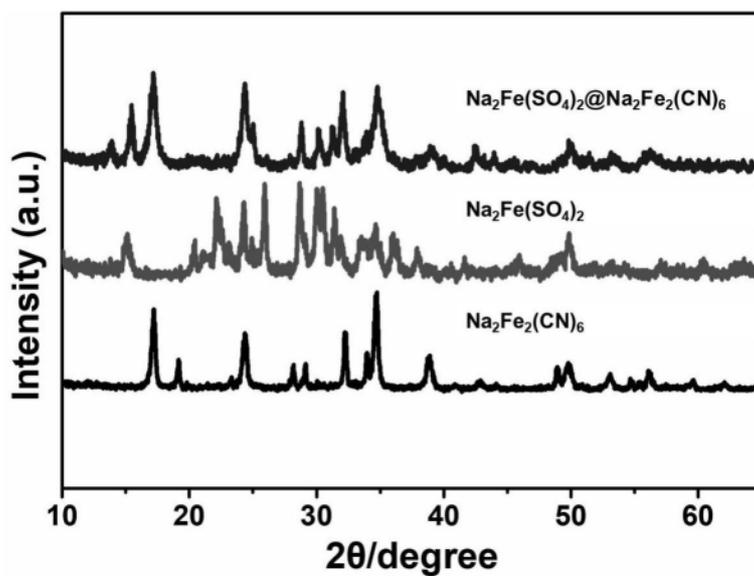


图4

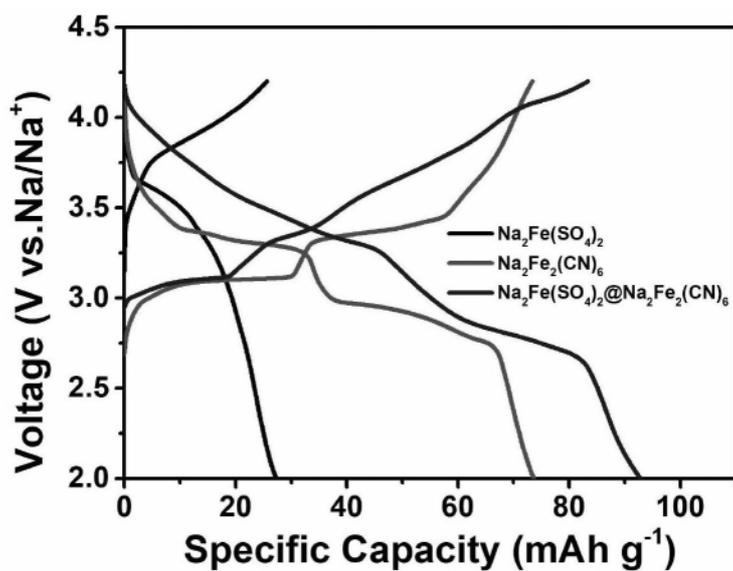


图5

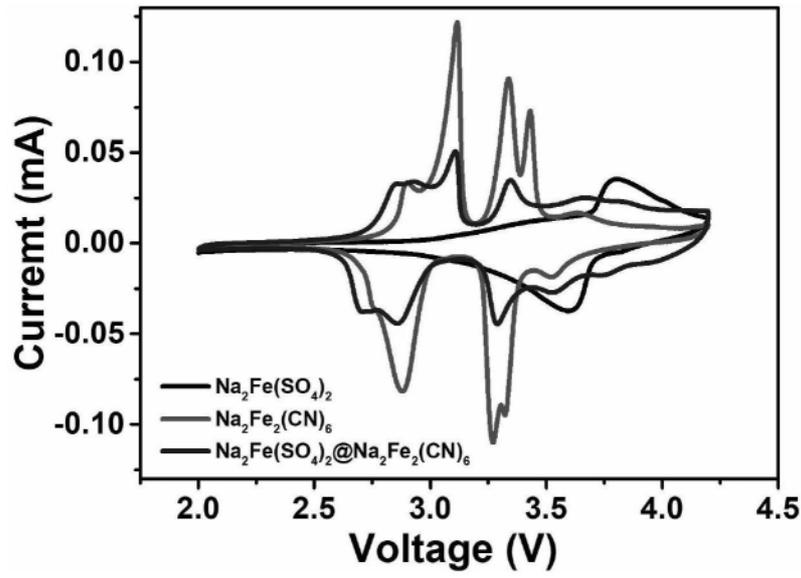


图6

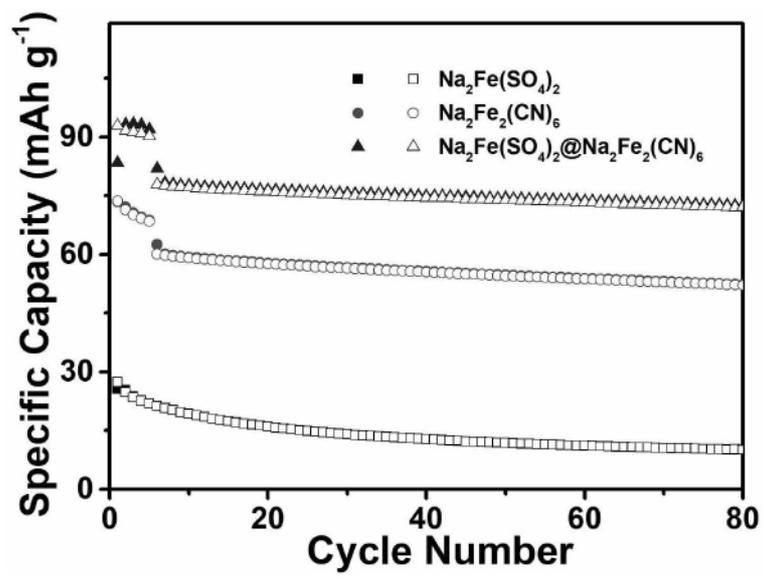


图7