



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109775726 A

(43)申请公布日 2019.05.21

(21)申请号 201811295855.6

(22)申请日 2018.11.01

(71)申请人 上海紫剑化工科技有限公司  
地址 200240 上海市闵行区剑川路951号5  
幢6层6108室  
申请人 上海交通大学

(72)发明人 廖小珍 唐婉 王红 马紫峰

(74)专利代理机构 上海弼兴律师事务所 31283  
代理人 薛琦 邹玲

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

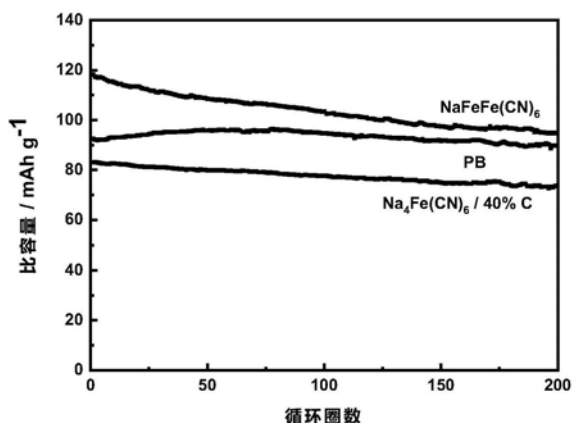
权利要求书2页 说明书8页 附图2页

(54)发明名称

一种普鲁士蓝类材料的制备方法

(57)摘要

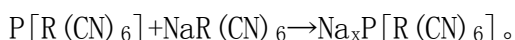
本发明公开了一种普鲁士蓝类材料的制备方法。其包括如下步骤:将无水的普鲁士蓝前驱体 $P[R(CN)_6]$ 和无水的钠材料 $NaR(CN)_6$ 混合,经固相球磨反应,制得普鲁士蓝类材料 $Na_xP[R(CN)_6]$ ,即可,其中,P和R各自独立地选自过渡金属元素。本发明制得的普鲁士蓝类材料晶格水含量少,作为钠离子电池正极材料时制备得到的电池容量高、循环性能好,且制备方法制备工艺简单,生产成本低,无毒无害,生产周期短,产量高,性能稳定。



1. 一种普鲁士蓝类材料的制备方法,其特征在于,其包括如下步骤:

将无水的普鲁士蓝前驱体 $P[R(CN)_6]$ 和无水的钠材料 $NaR(CN)_6$ 混合,经固相球磨反应,制得普鲁士蓝类材料 $Na_xP[R(CN)_6]$ ,即可;

其中,P和R各自独立地选自过渡金属元素,



2. 如权利要求1所述的普鲁士蓝类材料的制备方法,其特征在于,所述P和所述R各自独立地选自Fe、Mn、Co或Ni,优选为Fe。

3. 如权利要求1所述的普鲁士蓝类材料的制备方法,其特征在于,所述普鲁士蓝前驱体 $P[R(CN)_6]$ 为普鲁士蓝 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ;

和/或,所述钠材料 $NaR(CN)_6$ 为亚铁氰化钠 $Na_4Fe(CN)_6$ 。

4. 如权利要求1~3中任一项所述的普鲁士蓝类材料的制备方法,其特征在于,所述无水的普鲁士蓝前驱体 $P[R(CN)_6]$ 的含水量低于5%,百分比是指质量百分比;优选地,所述无水的普鲁士蓝前驱体 $P[R(CN)_6]$ 通过下述制备方法制得,将普鲁士蓝前驱体 $P[R(CN)_6]$ 经加热处理后,即得;

所述加热处理优选在真空干燥箱中进行;

所述加热处理的温度优选为100~150℃,更优选为120℃;

所述加热处理的时间优选为4~12小时,更优选为8小时。

5. 如权利要求1~3中任一项所述的普鲁士蓝类材料的制备方法,其特征在于,所述无水的钠材料 $NaR(CN)_6$ 的含水量低于5%,百分比是指质量百分比;优选地,所述无水的钠材料 $NaR(CN)_6$ 通过下述制备方法制得,将钠材料 $NaR(CN)_6$ 经加热处理后,即得;

所述加热处理优选在真空干燥箱中进行;

所述加热处理的温度优选为80~100℃,更优选90℃;

所述加热处理的时间优选为4~12小时,更优选为8小时。

6. 如权利要求1~3中任一项所述的普鲁士蓝类材料的制备方法,其特征在于,所述无水的钠材料 $NaR(CN)_6$ 中的可提供的多余钠离子与所述无水的普鲁士蓝前驱体 $P[R(CN)_6]$ 能够接受的钠离子等摩尔;

当所述普鲁士蓝前驱体 $P[R(CN)_6]$ 为普鲁士蓝 $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ ,且所述钠材料 $NaR(CN)_6$ 为亚铁氰化钠 $Na_4Fe(CN)_6$ 时,所述无水的普鲁士蓝前驱体 $P[R(CN)_6]$ 和所述无水的钠材料 $NaR(CN)_6$ 的摩尔比优选为1:1。

7. 如权利要求1~3中任一项所述的普鲁士蓝类材料的制备方法,其特征在于,所述固相球磨反应按下述方法进行:将所述无水的普鲁士蓝前驱体 $P[R(CN)_6]$ 、所述无水的钠材料 $NaR(CN)_6$ 和玛瑙球磨珠加入玛瑙球磨罐中,经球磨机球磨,即可;

所述球磨机的转速优选为400~500rpm,更优选为450rpm;

所述球磨的时间优选为4~10小时,更优选为6小时。

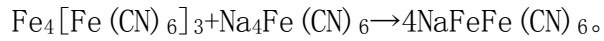
8. 如权利要求1~3中任一项所述的普鲁士蓝类材料的制备方法,其特征在于,当所述普鲁士蓝类材料 $Na_xP[R(CN)_6]$ 的含水量高于5%时,将所述普鲁士蓝类材料 $Na_xP[R(CN)_6]$ 经热处理至含水量低于5%,百分比是指质量百分比。

9. 如权利要求8所述的普鲁士蓝类材料的制备方法,其特征在于,所述热处理的温度为150~160℃,优选为150℃;

和/或,所述热处理的时间为4~12小时,优选为5小时;

当所述普鲁士蓝类材料 $\text{Na}_x\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]$ 为亚铁氰化铁钠 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ 时,所述热处理的温度优选为 $150^\circ\text{C}$ ,所述热处理的时间优选为5小时。

10.如权利要求1所述的普鲁士蓝类材料的制备方法,其特征在于,将无水的普鲁士蓝 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 和无水的亚铁氰化钠 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 混合,经固相球磨反应,制得亚铁氰化铁钠 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ ,即可,



## 一种普鲁士蓝类材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种普鲁士蓝类材料的制备方法,特别是涉及一种通过热处理来降低前驱体含水量,并通过单一固相球磨反应来制备普鲁士蓝类材料的方法。

### 背景技术

[0002] 随着全球规模化储能需求的不断扩展,资源丰富、环境友好的钠离子电池技术成为目前研究的热点。寻求与开发具有快速嵌脱钠能力的高容量电极材料是钠离子电池发展的关键。普鲁士蓝类材料通式为 $A_xP[R(CN)_6]$  (P、R为过渡金属元素,A为碱金属元素),具有三维立方框架结构,框架中立方体空隙尺寸较大( $>0.5\text{nm}$ ),可以嵌入碱金属离子或其它种类的金属离子,是较理想的储钠材料。近年来,普鲁士蓝类材料在钠离子电池中的应用受到了广泛关注。普鲁士蓝类材料原料来源广,制备简单,理论容量可达 $170\text{mAh/g}$ ,具有良好的应用前景。这种材料被Goodenough课题组首先报道,在之后被深入研究。

[0003] 普鲁士蓝类材料主要采用液相沉淀法制备,通常采用过渡金属的盐(氯化物、硫酸盐、硝酸盐或醋酸盐中的一种)与过渡金属氰盐在水溶液中发生沉淀反应制得。但是这种方法合成的材料晶体中存在着大量的空位,这些空位会在材料嵌脱钠离子的过程中引起材料结构的塌陷。在材料之中还存在着大量的配位水,这些水分子会严重影响材料的性能。

[0004] 普鲁士蓝 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 和亚铁氰化钠 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 都被应用于钠离子电池正极材料。但是,亚铁氰化钠 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的导电性差,使用时需要加大量导电剂,而普鲁士蓝 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 的贫钠环境也限制了它在钠离子电池正极材料方面的应用。

[0005] 因此,如何有效提升普鲁士蓝类材料的性能,从而进一步提升应用普鲁士蓝类材料的钠离子电池的性能,为本领域亟待解决的技术问题。

### 发明内容

[0006] 本发明所要解决的技术问题在于克服现有技术中普鲁士蓝类材料晶格水含量高,作为钠离子电池正极材料时制备得到的电池容量低、循环性能差的缺陷,而提供了一种普鲁士蓝类材料的制备方法。本发明制得的普鲁士蓝类材料晶格水含量少,作为钠离子电池正极材料时制备得到的电池容量高、循环性能好,且制备方法制备工艺简单,生产成本低,无毒无害,生产周期短,产量高,性能稳定。

[0007] 本发明的目的是通过以下技术方案来实现的。

[0008] 本发明提供了一种普鲁士蓝类材料的制备方法,其包括如下步骤:

[0009] 将无水的普鲁士蓝前驱体 $P[R(CN)_6]$ 和无水的钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ 混合,经固相球磨反应,制得普鲁士蓝类材料 $\text{Na}_xP[R(CN)_6]$ ,即可;

[0010] 其中,P和R各自独立地选自过渡金属元素,

[0011]  $P[R(CN)_6] + \text{NaR}(\text{CN})_6 \rightarrow \text{Na}_xP[R(CN)_6]$ 。

[0012] 本发明中,所述无水的普鲁士蓝前驱体 $P[R(CN)_6]$ 和所述无水的钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ 均为固体样品,一般应置于氩气惰性气氛手套箱中保存,以避免发生吸水氧化。

[0013] 本发明中,所述过渡金属元素可为本领域常规的过渡金属元素,优选为Fe、Mn、Co或Ni,例如Fe。

[0014] 当所述P为Fe时,所述Fe的化合价优选为+3价。

[0015] 当所述R为Fe时,所述Fe的化合价优选为+2价。

[0016] 本发明中,所述普鲁士蓝类材料 $\text{Na}_x\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]$ 中的x可根据各元素的化合价进行确定,使所述普鲁士蓝类材料 $\text{Na}_x\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]$ 整体化合价为0,即可。

[0017] 本发明中,所述普鲁士蓝前驱体 $\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]$ 可为本领域常规的普鲁士蓝前驱体 $\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]$ ,优选为普鲁士蓝 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 。

[0018] 本发明中,所述钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ 可为本领域常规的钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ ,一般而言,所述钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ 至少应满足下述条件:①所述钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ 的工作电压范围与所述普鲁士蓝前驱体 $\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]$ 的工作电压范围相当;②相比于所述普鲁士蓝前驱体 $\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]$ ,所述钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ 的容量与之相当或者更高;③所述钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ 可作为钠离子的供体。优选地,所述钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ 为亚铁氰化钠 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 。

[0019] 本领域技术人员知晓,本发明中所述的无水是对物质中含水量的限定,一般是指物质中含水量低于5%,百分比是指质量百分比。

[0020] 本发明中,所述无水的普鲁士蓝前驱体 $\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]$ 可通过本领域常规的制备方法制得,优选地,将普鲁士蓝前驱体 $\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]$ 经加热处理后,即得无水的普鲁士蓝前驱体 $\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]$ 。

[0021] 其中,优选地,所述加热处理在真空干燥箱中进行。所述加热处理的目的是为了降低普鲁士蓝前驱体 $\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]$ 的含水量。本领域技术人员知晓,所述加热处理过程中,需要定时抽真空,便于水分及时排出真空干燥箱,防止氧化。

[0022] 其中,所述加热处理的温度优选为100~150℃,例如120℃。

[0023] 其中,所述加热处理过程中,在可见水分排尽后(一般为加热5-6小时后),一般还需加热数小时,以确保材料含水量低于5%,百分比是指质量百分比。优选地,所述加热处理的时间为8~12小时,例如8小时。

[0024] 当所述普鲁士蓝前驱体 $\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]$ 为普鲁士蓝 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 时,所述加热处理的温度优选为120℃,所述加热处理的时间优选为8小时。

[0025] 本发明中,所述无水的钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ 可通过本领域常规的制备方法制得,优选地,将钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ 经加热处理后,即得无水的钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ 。

[0026] 其中,优选地,所述加热处理在真空干燥箱中进行。所述加热处理的目的是为了降低钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ 的含水量。本领域技术人员知晓,所述加热处理过程中,需要定时抽真空,便于水分及时排出真空干燥箱,防止氧化。

[0027] 其中,所述加热处理的温度优选为80~100℃,例如90℃。

[0028] 其中,所述加热处理过程中,在可见水分排尽后(一般为加热5-6小时后),一般还需加热数小时,以确保材料含水量低于5%,百分比是指质量百分比。优选地,所述加热处理的时间为8~12小时,例如8小时。

[0029] 当所述钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ 为亚铁氰化钠 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 时,所述加热处理的温度优选为90℃,所述加热处理的时间优选为8小时。

[0030] 本发明中,所述无水的普鲁士蓝前驱体 $\text{P}[\text{R}(\text{CN})_6]$ 和所述无水的钠材料 $\text{NaR}(\text{CN})_6$ 的

摩尔比可为本领域常规的反应比例,一般而言,所述无水的钠材料NaR(CN)<sub>6</sub>中的可提供的多余钠离子与所述无水的普鲁士蓝前驱体P[R(CN)<sub>6</sub>]能够接受的钠离子等摩尔,即可。

[0031] 当所述普鲁士蓝前驱体P[R(CN)<sub>6</sub>]为普鲁士蓝Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>,且所述钠材料NaR(CN)<sub>6</sub>为亚铁氰化钠Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>时,所述无水的普鲁士蓝前驱体P[R(CN)<sub>6</sub>]和所述无水的钠材料NaR(CN)<sub>6</sub>的摩尔比优选为1:1,在此比例下,两者反应完全,节约原料,其反应式如下所示:



[0033] 本发明中,所述固相球磨反应可为本领域常规的固相球磨反应,一般应用玛瑙球磨罐作为反应容器,加入反应原料和玛瑙球磨珠,经球磨机球磨,即可。

[0034] 其中,所述球磨机的转速优选为400~500rpm,更优选为450rpm。当球磨机的转速小于400rpm时,反应不完全;当球磨机的转速大于500rpm时,球磨机产热过多,不利于反应的进行。

[0035] 其中,所述球磨的时间优选为4~10小时,更优选为6小时。当球磨的时间小于4小时时,反应不充分;当球磨时间大于10小时时,反应原料的颗粒太小,易造成晶格结构破坏。

[0036] 其中,优选地,所述球磨机转速为450rpm,所述球磨的时间为6小时。

[0037] 本领域技术人员知晓,所述固相球磨反应中,所述无水的普鲁士蓝前驱体P[R(CN)<sub>6</sub>]和所述的无水的钠材料NaR(CN)<sub>6</sub>的称量与混合过程均应在氩气惰性气氛手套箱中进行,一般为将称量好的无水普鲁士蓝前驱体P[R(CN)<sub>6</sub>]和无水钠材料NaR(CN)<sub>6</sub>置于球磨罐中混合后,密封好拿出手套箱,再经球磨机进行固相球磨反应。

[0038] 本发明中,所述普鲁士蓝类材料Na<sub>x</sub>P[R(CN)<sub>6</sub>]的含水量一般低于5%,百分比是指质量百分比。优选地,将所述普鲁士蓝类材料Na<sub>x</sub>P[R(CN)<sub>6</sub>]按本领域常规操作进行热处理。

[0039] 其中,优选地,所述热处理的温度为150~160℃,例如150℃。当热处理的温度低于150℃时,不利于产物中水分去除;当热处理的温度高于160℃时,易破坏产物晶格结构。

[0040] 其中,优选地,所述热处理的时间为4~12小时,例如5小时。

[0041] 当所述普鲁士蓝类材料Na<sub>x</sub>P[R(CN)<sub>6</sub>]为亚铁氰化铁钠NaFeFe(CN)<sub>6</sub>时,所述热处理的温度优选为150℃,所述热处理的时间优选为5小时。

[0042] 在本发明一较佳实施方式中,将无水的普鲁士蓝Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>和无水的亚铁氰化钠Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>混合,经固相球磨反应,制得亚铁氰化铁钠NaFeFe(CN)<sub>6</sub>,即可,



[0044] 在符合本领域常识的基础上,上述各优选条件,可任意组合,即得本发明各较佳实例。

[0045] 本发明所用试剂和原料均市售可得。

[0046] 本发明的积极进步效果在于:

[0047] (1) 本发明提出了一种低成本、无毒无害、高性能的普鲁士蓝类钠离子电池正极材料的制备方法,使用普鲁士蓝Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>和亚铁氰化钠Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>为原料,通过热处理去除原料中水分,以减少产物中晶格水缺陷,同时,克服了因亚铁氰化钠Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>的低导电性和普鲁士蓝Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>的贫钠缺陷而产生的钠离子电池正极材料应用限制,通过两者的单一固相混合球磨反应,合成了晶格水含量少的普鲁士蓝类材料,使该材料表现出较高的容量和较好的循环性能。

[0048] 此外,原料易得,成本低,合成工艺简单,后续无需清洗,处理简单。因此本发明方法制备普鲁士蓝类钠离子电池电极材料具有很好的应用前景。

[0049] (2) 本发明的普鲁士蓝类材料制备方法所使用的原料均市售可得,且价格便宜。本发明制备得到的普鲁士蓝类材料应用于钠离子电池正极时具有优秀的电化学性能,所制备的普鲁士蓝类材料0.1C比容量高于118.2mAh/g,1C充放电循环1000圈后仍具有61.3%的容量保持率。

### 附图说明

[0050] 图1为实施例1、对比例1和对比例2所制备得到的普鲁士蓝类材料制得的电池的充放电循环性能比较图,电压范围2.0-4.0V,电解液为1mol/L NaPF<sub>6</sub>/PC:EMC:FEC (49:49:2),充放电电流为10mA/g;

[0051] 图2为实施例1、对比例1和对比例2所制备得到的普鲁士蓝类材料制得的电池的充放电循环性能比较图,电压范围2.0-4.0V,电解液为1mol/L NaPF<sub>6</sub>/PC:EMC:FEC (49:49:2),充放电电流为100mA/g;

[0052] 图3为实施例1和对比例3所制备得到的普鲁士蓝类材料制得的电池的充放电循环性能比较图,电压范围2.0-4.0V,电解液为1mol/L NaPF<sub>6</sub>/PC:EMC:FEC (49:49:2),充放电电流为100mA/g;

[0053] 图4为实施例1和对比例3所制备得到的普鲁士蓝类材料的热重分析图。

### 具体实施方式

[0054] 下面结合实施例对本发明作进一步的详细描述。以下实施例将有助于本领域的技术人员进一步理解本发明,但不以任何形式限制本发明。应当指出的是,对本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变化和改进。这些都属于本发明的保护范围。

[0055] 实施例1

[0056] 本实施例涉及一种普鲁士蓝类材料,亚铁氰化铁钠NaFeFe(CN)<sub>6</sub>的制备方法,包括如下步骤:

[0057] (1) 将购得的普鲁士蓝Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>和亚铁氰化钠Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>分别在真空烘箱中120℃和90℃下,加热8小时,除去材料中水分,得到固体粉末A无水普鲁士蓝Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>和固体粉末B无水亚铁氰化钠Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>。

[0058] (2) 将A和B按1:1的摩尔比称取,无水普鲁士蓝Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>的质量为2.58g,无水亚铁氰化钠Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>的质量为0.91g。

[0059] (3) 将称量得到的无水普鲁士蓝Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>和无水亚铁氰化钠Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>在玛瑙球磨罐中手动混合均匀,加入适量玛瑙球磨珠后密封好球磨罐,以450rpm的速度球磨反应6小时,得到固体粉末产物C亚铁氰化铁钠NaFeFe(CN)<sub>6</sub>。

[0060] (4) 将上述将产物C在真空烘箱中150℃热处理5小时,以除水和优化材料晶格结构,即得所述普鲁士蓝类钠离子电池正极材料无水亚铁氰化铁钠NaFeFe(CN)<sub>6</sub>。

[0061] 对比例1

[0062] 本对比例涉及一种普鲁士蓝类材料,亚铁氰化钠/导电碳复合材料Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/

40%C的制备方法,包括如下步骤:

[0063] (1) 将购得的亚铁氰化钠 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和导电碳super p分别在真空烘箱中 $90^\circ\text{C}$ 和 $60^\circ\text{C}$ 下,加热8小时,除去材料中水分,得到无水亚铁氰化钠 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和干燥的导电碳super p。

[0064] (2) 将上述无水亚铁氰化钠 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和导电碳super p按6:4的质量比称取,无水亚铁氰化钠 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 的质量为1.8g,导电碳super p的质量为1.2g。

[0065] (3) 将称量得到的无水亚铁氰化钠 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和导电碳super p在玛瑙球磨罐中手动混合均匀,加入适量玛瑙球磨珠后密封好球磨罐,以450rpm的速度球磨反应5小时,得到产物亚铁氰化钠/导电碳混合材料。

[0066] (4) 将上述产物在真空烘箱中 $90^\circ\text{C}$ 热处理5小时,以除水和优化材料晶格结构,即得所述普鲁士蓝类钠离子电池正极材料,亚铁氰化钠/导电碳混合材料 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/40\%\text{C}$ 。

[0067] 对比例2

[0068] 本对比例涉及一种普鲁士蓝类材料,亚铁氰化铁 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 的制备方法,包括如下步骤:

[0069] (1) 将购得的普鲁士蓝 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 真空烘箱中 $120^\circ\text{C}$ 下加热8小时,除去材料中水分,得到无水普鲁士蓝 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 。

[0070] (2) 称量适量的无水普鲁士蓝 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 材料于在玛瑙球磨罐中,加入适量玛瑙球磨珠后密封好球磨罐,以450rpm的速度球磨5小时,通过球磨减小原料粒径,提高材料的电化学性能。

[0071] (4) 将上述产物在真空烘箱中 $150^\circ\text{C}$ 热处理5小时,以除水和优化材料晶格结构,即得所述普鲁士蓝类钠离子电池正极材料亚铁氰化铁 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ (说明书附图中以PB指代)。

[0072] 对比例3

[0073] 本对比例涉及一种普鲁士蓝材料, $\text{Na}_{1.73}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98}$ 的制备方法,包括如下步骤:

[0074] (1) 将氯化亚铁和亚铁氰化钠按1:1的摩尔比称取,氯化亚铁为0.01mol,亚铁氰化钠也为0.01mol,分别将称取的氯化亚铁和亚铁氰化钠溶于100ml的去离子水中,配制成0.1mol/L的氯化亚铁溶液和0.1mol/L的亚铁氰化钠溶液。

[0075] (2) 称取0.2mol氯化钠,溶于200ml去离子水中,配制成1mol/L的氯化钠溶液。

[0076] (3) 将氯化钠溶液置于磁力搅拌器上搅拌,将配置好的氯化亚铁溶液和亚铁氰化钠溶液分别使用蠕动泵逐滴滴入高速搅拌的氯化钠溶液中,总滴加时间约为1.5小时,最后制成混合溶液。

[0077] (4) 混合溶液在室温下继续搅拌0.5小时。

[0078] (5) 停止搅拌,混合溶液在室温下静置4小时。

[0079] (6) 将混合溶液清洗离心得到白色沉淀,在真空气氛 $120^\circ\text{C}$ 干燥12小时后得到普鲁士蓝 $\text{Na}_{1.73}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98}$ 材料。

[0080] 效果实施例1

[0081] 分别将实施例1、对比例2和对比例3制得的普鲁士蓝类材料,与导电碳(质量比1:1的Super P和科琴黑)和粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按7:2:1的质量比混合,并加入适量的1-



甲基-2-吡咯烷酮 (NMP) 溶剂使混合物呈浆状, 搅拌4小时后, 将浆料均匀涂在铝箔上, 干燥后用切片机将涂覆有黑色浆料的铝箔冲成直径为14mm的圆形极片, 然后使用压片机对极片施加一定压力进行压片, 最后将极片放入真空烘箱中, 120℃真空干燥12小时, 制得钠离子电池正极极片。将制得的电极片作为工作电极, 金属钠作为对电极, 使用1mol/L NaPF<sub>6</sub>/PC:EMC:FEC (49:49:2) 有机电解液, 在充满氩气气氛的手套箱中组装成扣式电池。随后对电池进行电化学性能测试, 测试电压范围为2.0~4.0V。

[0082] 将对比例1制得的普鲁士蓝类材料(亚铁氰化钠/导电碳混合材料Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/40%C), 与粘结剂聚偏氟乙烯(PVDF)按9:1的质量比混合, 搅拌4小时后, 将浆料均匀涂在铝箔上, 干燥后用切片机将涂覆有黑色浆料的铝箔冲成直径为14mm的圆形极片, 然后使用压片机对极片施加一定压力进行压片, 最后将极片放入真空烘箱中, 120℃真空干燥12小时, 制得钠离子电池正极极片。将制得的电极片作为工作电极, 金属钠作为对电极, 使用1mol/L NaPF<sub>6</sub>/PC:EMC:FEC (49:49:2) 有机电解液, 在充满氩气气氛的手套箱中组装成扣式电池。随后对电池进行电化学性能测试, 测试电压范围为2.0~4.0V。

[0083] (1) 图1为实施例1采用无水普鲁士蓝Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>和无水亚铁氰化钠Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>混合球磨法制备的无水亚铁氰化铁钠NaFeFe(CN)<sub>6</sub>材料、对比例1采用亚铁氰化钠与导电碳混合球磨制备的亚铁氰化钠/导电碳混合材料Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/40%C和对比例2通过加热球磨制备的无水亚铁氰化铁Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>材料分别制得的电池的0.1C倍率充放电循环性能比较图。

[0084] 对比发现, 实施例1中采用混合球磨法制备的无水亚铁氰化铁钠NaFeFe(CN)<sub>6</sub>材料制得的电池的0.1C初始容量明显高于对比例1中采用亚铁氰化钠与导电碳混合球磨制备的亚铁氰化钠/导电碳混合材料Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/40%C和对比例2中通过加热球磨制备的无水亚铁氰化铁Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>材料制得的电池的0.1C初始容量, 其0.1C初始容量分别为118.2mAh/g、83.1mAh/g、92.6mAh/g(参见表1), 且循环200圈后, 实施例1中无水亚铁氰化铁钠NaFeFe(CN)<sub>6</sub>材料制得的电池的容量仍有94.9mAh/g, 容量保持率为80.3%。

[0085] 表1

正极材料种类	实施例 1	对比例 1	对比例 2
0.1C 初始容量/mAh/g	118.2	83.1	92.6
0.1C 容量/mAh/g (循环 200 圈后)	94.9	73.1	89.6
容量保持率/%	80.3	87.9	96.7

[0086] (2) 图2为实施例1采用无水普鲁士蓝Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>和无水亚铁氰化钠Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>混合球磨法制备的无水亚铁氰化铁钠NaFeFe(CN)<sub>6</sub>材料、对比例1采用亚铁氰化钠与导电碳混合球磨制备的亚铁氰化钠/导电碳混合材料Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>/40%C, 和对比例2通过加热球磨制备的无水亚铁氰化铁Fe<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]<sub>3</sub>材料分别制得的电池的1C倍率充放电循环性能比较图。

[0088] 对比发现, 实施例1采用混合球磨法制备的无水亚铁氰化铁钠NaFeFe(CN)<sub>6</sub>材料制

得的电池的1C初始容量明显高于对比例1中采用亚铁氰化钠与导电碳混合球磨制备的亚铁氰化钠/导电碳混合材料 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6/40\%\text{C}$ 和对比例2中通过加热球磨制备的无水亚铁氰化铁 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 材料制得的电池的1C初始容量,其1C初始容量分别为96.8mAh/g、73.6mAh/g、82.7mAh/g(参见表2),且循环1000圈后,实施例1中无水亚铁氰化铁钠 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ 材料制得的电池的容量仍有59.4mAh/g,容量保持率为61.3%。

[0089] 表2

[0090]

正极材料种类	实施例 1	对比例 1	对比例 2
1C 初始容量/mAh/g	96.8	73.6	82.7
1C 容量/mAh/g (循环 1000 圈后)	59.4	55.1	62.5
容量保持率/%	61.3	74.8	75.6

[0091] (3) 图3为实施例1采用无水普鲁士蓝 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 和无水亚铁氰化钠 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 混合球磨法制备的无水亚铁氰化铁钠 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ 材料、对比例3采用普通水溶液共沉淀合成法制备的亚铁氰化铁钠普鲁士蓝类材料分别制得的电池的1C倍率充放电循环性能比较图。

[0092] 对比发现,实施例1采用混合球磨法制备的无水亚铁氰化铁钠 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ 材料制得的电池的1C循环稳定性明显高于对比例3采用普通合成法制备的亚铁氰化铁钠普鲁士蓝类材料制得的电池,两者的初始容量相差不大,均为100mAh/g左右,循环400圈后,实施例1中无水亚铁氰化铁钠 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ 材料制得的电池的容量仍有73.7mAh/g,容量保持率为76.1%,而对比例3采用普通合成法制备的亚铁氰化铁钠普鲁士蓝类材料制得的电池的容量为63.7mAh/g,容量保持率仅为60.8%(参见表3)。

[0093] 表3

[0094]

正极材料种类	实施例 1	对比例 3
1C 初始容量	96.8 mAh/g	104.8 mAh/g
1C 容量	73.7mAh/g	63.7mAh/g

[0095]

(循环 400 圈后)		
容量保持率	76.1%	60.8%

[0096] 效果实施例2

[0097] 取实施例1制得的产物无水亚铁氰化铁钠 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ ,检测其含水量(通过热重分析法(TG)测定)。

[0098] 取对比比例3制得的产物普鲁士蓝 $\text{Na}_{1.73}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98}$ 材料,检测其含水量,检测方法同上。

[0099] 具体结果可参见图4。

[0100] 根据图4(热重分析,TG)可知,实施例1制得的产物无水亚铁氰化铁钠 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ 的水含量为5%,而对比例1制得的产物普鲁士蓝 $\text{Na}_{1.73}\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_{0.98}$ 材料的水含量为12%。即,实施例1制得的产物无水亚铁氰化铁钠 $\text{NaFeFe}(\text{CN})_6$ 的水含量更低。

[0101] 以上对本发明的具体实施例进行了描述。需要理解的是,本发明并不局限于上述特定实施方式,本领域技术人员可以在权利要求的范围内做出各种变化或修改,这并不影响本发明的实质内容。在不冲突的情况下,本申请的实施例和实施例中的特征可以任意相互组合。

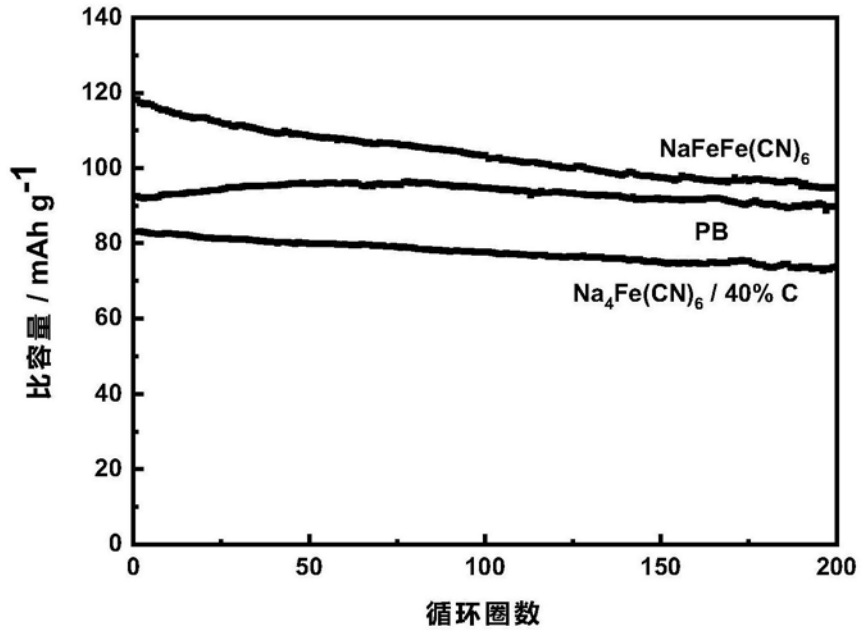


图1

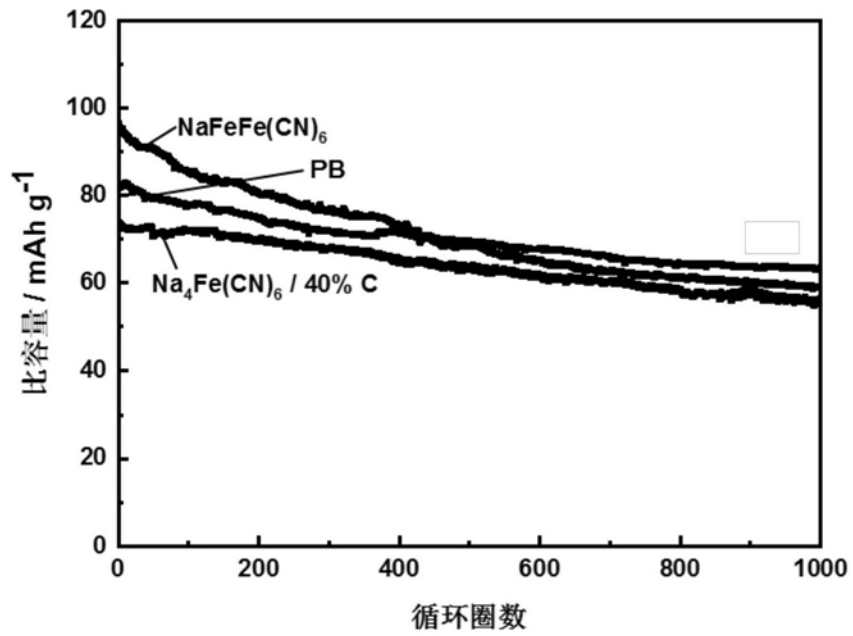


图2

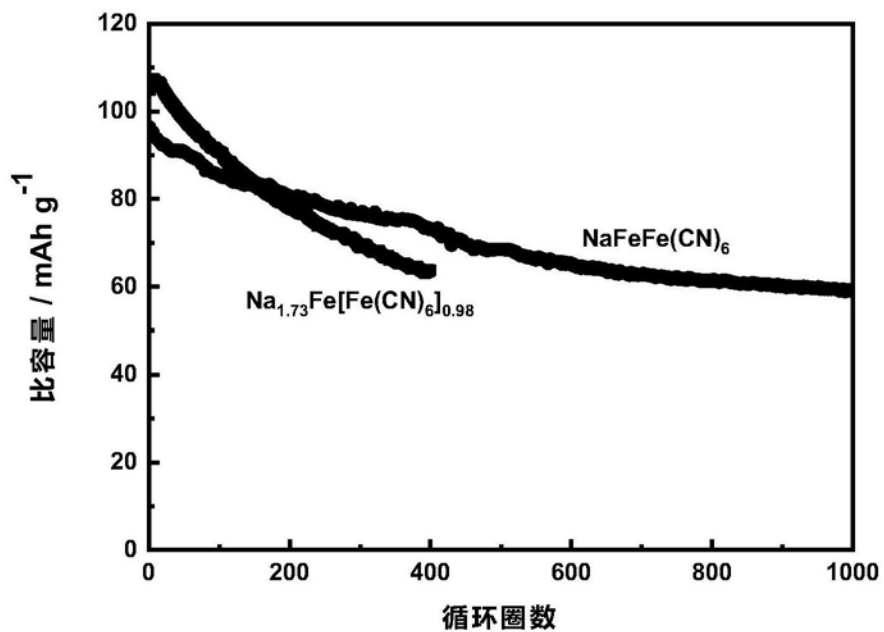


图3

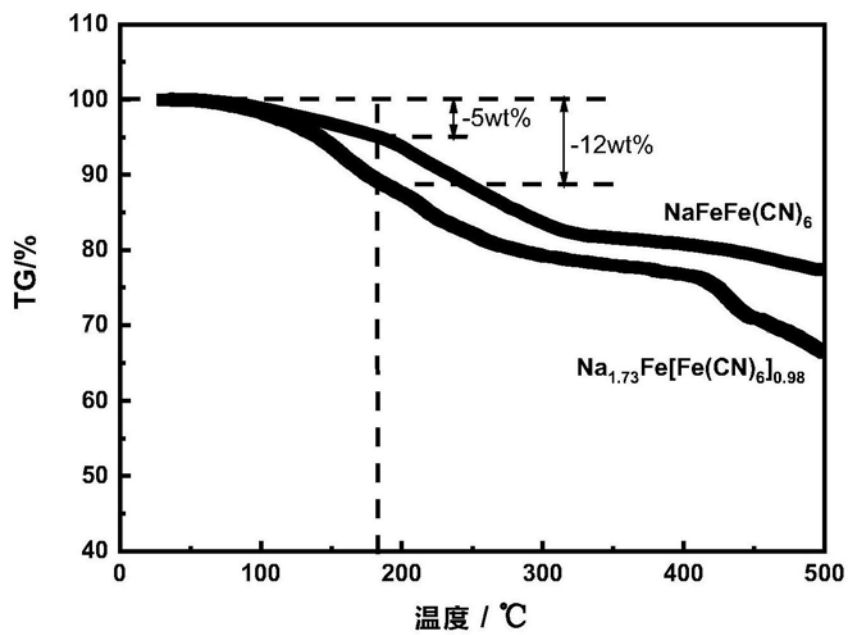


图4