



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109638241 A

(43)申请公布日 2019.04.16

(21)申请号 201811459139.7

(22)申请日 2018.11.30

(71)申请人 张五星

地址 430074 湖北省武汉市洪山区珞喻路
1037号华中科技大学东一楼

(72)发明人 张五星 龚文哲 薛丽红 黄云辉

(74)专利代理机构 武汉东喻专利代理事务所
(普通合伙) 42224

代理人 王福新

(51) Int. Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01M 4/58(2010.01)

H01M 10/054(2010.01)

B82Y 30/00(2011.01)

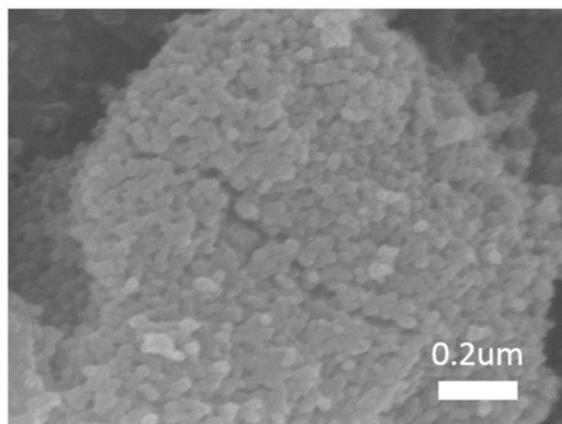
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

超细铁基普鲁士蓝及其类似物、制备方法及
钠离子电池

(57)摘要

本发明公开了一种超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法,包括如下步骤:S1:将亚铁氰化钠以及金属盐加入到球磨装置中;S2:在所述球磨装置中加入适量的溶剂;S3:将混合后的原料置于所述球磨装置中球磨;S4:将步骤S3得到的混合物用无水乙醇和去离子水清洗;S5:将清洗后的产物烘干,制备得到铁基普鲁士蓝及其类似物。本发明还公开了其对应的铁基普鲁士蓝及其类似物及钠离子电池。本发明的超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法,采用大于50%的固液比,通过球磨方式促进反应进行,因此该方法产量高,适用于大规模生产,且超细铁基普鲁士蓝及其类似物粒径小于100nm,应用于钠离子电池正极材料,具有循环寿命长,倍率性能好等特点。



1. 一种超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

S1:将亚铁氰化钠以及金属盐加入到球磨装置中;

S2:在所述球磨装置中加入适量的溶剂;

S3:将混合后的原料置于所述球磨装置中球磨;

S4:将步骤S3得到的混合物用无水乙醇和去离子水清洗;

S5:将清洗后的产物烘干,制备得到铁基普鲁士蓝及其类似物。

2. 根据权利要求1所述的一种超细铁基普鲁士蓝的制备方法,其特征在于,步骤S3中所述球磨的转速为100r/min~5000r/min,球磨时间为1min~48小时。

3. 根据权利要求1或2所述的一种超细铁基普鲁士蓝的制备方法,其特征在于,步骤S3中所述球磨的温度为0℃~80℃。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的一种超细铁基普鲁士蓝的制备方法,其特征在于,步骤S4中所述混合物的粒径小于或等于100nm。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的一种超细铁基普鲁士蓝的制备方法,其特征在于,所述亚铁氰化钠和金属盐为含结晶水或不含结晶水,其摩尔比为1:0.5~1:1.5。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的一种超细铁基普鲁士蓝的制备方法,其特征在于,所述溶剂可为水或乙腈、乙醇、甘油或其他有机溶剂。

7. 根据权利要求1-6中任一项所述的一种超细铁基普鲁士蓝的制备方法,其特征在于,所述亚铁氰化钠及金属盐的总重与溶剂的重量比例为100:0~100:100。

8. 根据权利要求1-7中任一项所述的一种超细铁基普鲁士蓝的制备方法,其特征在于,所述金属盐包括金属氯盐、金属硫酸盐或高氯酸盐,其中,所述金属氯盐包括FeCl₂、CoCl₂、MnCl₂其中一种或多种,所述金属硫酸盐包括FeSO₄、CoSO₄、MnSO₄其中一种或多种,所述高氯酸盐包括Fe(ClO₄)₂、Mn(ClO₄)₂、Co(ClO₄)₂其中一种或多种。

9. 一种超细铁基普鲁士蓝及其类似物,其特征在于,应用如权利要求1-8中任一项所述的超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法制备而得,且所述超细铁基普鲁士蓝及其类似物的颗粒尺寸小于100nm。

10. 一种钠离子电池,包括正极、负极、电解液及隔膜,其特征在于,所述正极材料为如权利要求9所述超细铁基普鲁士蓝及其类似物。

超细铁基普鲁士蓝及其类似物、制备方法及钠离子电池

技术领域

[0001] 本发明属于普鲁士蓝及其类似物的制备技术领域,更具体地,涉及一种超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法及其在钠离子电池正极材料方面的应用。

背景技术

[0002] 钠离子电池具有原料成本低、资源丰富、电化学性能潜力大等特点,因此有望在大规模储能领域得到应用,是下一代电池技术的重要研究方向之一。目前,钠离子电池的正极材料主要包括过渡金属氧化物、磷酸盐、普鲁士蓝类材料等。其中,普鲁士蓝类材料具有电压平台较高($>3V$)、离子通道大、比容量大($\sim 170\text{mAh g}^{-1}$)、廉价无毒易制备等优点而成为钠离子电池正极材料的研究热点。

[0003] 铁基普鲁士蓝及其类似物(PBAs, $\text{Na}_2\text{M}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$ 等的一种或组合)通常具有面心立方结构。在其立方晶格中, M^{2+} 和CN配体中的N六重配位, Fe^{2+} 和CN配体中的C六重配位,形成一个3D刚性框架,这使得普鲁士蓝及其类似物具有宽敞的晶格空隙容纳钠离子,以及开放的传输通道进行钠离子的可逆传输。

[0004] 目前, PBAs的合成通常采用水相共沉淀法和水热法, 专利文献CN103474659B公开了一种钠离子电池正极材料的制备方法及应用, 并具体公开了其提供的普鲁士蓝配合物复合材料制备方法至少包括: 过渡金属盐、酸与还原剂均匀分散于水中得到反应溶液, 将所述溶液在保护气氛下加热一段时间后即得所述普鲁士蓝类配合物材料。该方法为了保证产物的结晶质量, 上述方法中反应物浓度一般较低, 导致产率低, 不适合大规模生产。此外, 采用温和的液相反应合成的PBAs颗粒尺寸往往大于200nm, 而PBAs的本征电子电导率非常低($4.08 \times 10^{-9}\text{S cm}^{-1}$), 导致其作为钠离子电池正极材料时动力学性能较差。因此, 寻找一种规模生产PBAs的合成工艺, 并提升其储钠动力学性能, 对其实际应用非常重要。

发明内容

[0005] 针对现有技术的以上缺陷或改进需求, 本发明提供一种超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法, 其采用亚铁氰化钠以及金属盐作为原料, 通过球磨的方法制备得到了粒径小于100nm的超细PBAs, 当用作钠离子电池正极, 其具有长循环寿命, 高倍率性能等特点。

[0006] 为了实现上述目的, 按照本发明的一个方面, 提供一种超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法, 包括如下步骤:

[0007] S1: 将亚铁氰化钠以及金属盐加入到球磨装置中;

[0008] S2: 在所述球磨装置中加入适量的溶剂;

[0009] S3: 将混合后的原料置于所述球磨装置中球磨;

[0010] S4: 将步骤S3得到的混合物用无水乙醇和去离子水清洗;

[0011] S5: 将清洗后的产物烘干, 制备得到铁基普鲁士蓝及其类似物。

[0012] 进一步地, 步骤S3中所述球磨的转速为100r/min~5000r/min, 球磨时间为1min~48小时。

- [0013] 进一步地,步骤S3中所述球磨的温度为 $0^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$ 。
- [0014] 进一步地,步骤S4中所述混合物的粒径小于或等于100nm。
- [0015] 进一步地,所述亚铁氰化钠和金属盐为含结晶水或不含结晶水,其摩尔比为 $1:0.5\sim 1:1.5$ 。
- [0016] 进一步地,所述溶剂可为水或乙腈、乙醇、甘油或其他有机溶剂。
- [0017] 进一步地,所述亚铁氰化钠及金属盐的总重与溶剂的重量比例为 $100:0\sim 100:100$ 。
- [0018] 进一步地,所述金属盐包括金属氯盐、金属硫酸盐或高氯酸盐,其中,所述金属氯盐包括 FeCl_2 、 CoCl_2 、 MnCl_2 其中一种或多种,所述金属硫酸盐包括 FeSO_4 、 CoSO_4 、 MnSO_4 其中一种或多种,所述高氯酸盐包括 $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ 其中一种或多种。
- [0019] 按照本发明的另一个方面,提供一种超细铁基普鲁士蓝及其类似物,其特征在于,应用所述的超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法制备而得,且所述超细铁基普鲁士蓝及其类似物的颗粒尺寸小于100nm。
- [0020] 按照本发明的另一个方面,提供一种钠离子电池,包括正极、负极、电解液及隔膜,所述正极材料为如权利要求9所述超细铁基普鲁士蓝及其类似物。
- [0021] 总体而言,通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比,能够取得下列有益效果:
- [0022] (1) 本发明的超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法,采用大于50%的固液比,通过球磨方式促进反应进行,因此该方法产量高,适用于大规模生产。
- [0023] (2) 本发明的超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法,超细PBAs粒径小于100nm,应用于钠离子电池正极材料,具有循环寿命长,倍率性能好等特点。
- [0024] (3) 本发明的超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法,球磨的转速为 $100\text{r}/\text{min}\sim 5000\text{r}/\text{min}$,球磨时间为 $1\text{min}\sim 48$ 小时,从而使得亚铁氰化钠以及金属盐混合物充分研磨,粉末颗粒大小均匀,且为超细的圆形颗粒,保证其粒径小于或等于100nm。
- [0025] (4) 本发明的超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法,根据溶剂的挥发性控制球磨的温度在 $0^{\circ}\text{C}\sim 80^{\circ}\text{C}$,提高温度可进一步加速亚铁氰化钠以及金属盐混合物在研磨过程中的反应速率,大大提高了铁基普鲁士蓝及其类似物制备效率。
- [0026] (5) 本发明的超细铁基普鲁士蓝及其类似物,其粒径小于100nm,这个尺寸比在水溶液中制备的普鲁士蓝及其类似物颗粒要小。
- [0027] (6) 本发明的钠离子电池,充电容量高达 $130\text{mAh}/\text{g}$,放电容量达到了 $116\text{mAh}/\text{g}$,而且具有优异的循环稳定性和倍率性能。

附图说明

- [0028] 图1是本发明实施例1中球磨后产物洗涤前的XRD曲线图;
- [0029] 图2是本发明实施例1中球磨后产物洗涤后的XRD曲线图;
- [0030] 图3是本发明实施例1合成的 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的扫描电镜图;
- [0031] 图4是本发明实施例1合成的 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的透射电镜图;
- [0032] 图5是以本发明实施例1合成的 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 作为钠离子电池正极的充放电曲线;

[0033] 图6是以本发明实施例1合成的 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 作为钠离子电池正极的循环性能图；

[0034] 图7是以本发明实施例1合成的 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 作为钠离子电池正极的倍率性能图。

具体实施方式

[0035] 为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。此外，下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

[0036] 本发明提供一种超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法，包括以下步骤：

[0037] (1) 将亚铁氰化钠以及金属盐加入到球磨装置中；

[0038] (2) 在所述球磨装置中加入适量的溶剂；

[0039] (3) 将混合后的原料置于所述球磨装置中球磨；

[0040] (4) 将得到的PBAs用无水乙醇和去离子水清洗。

[0041] (5) 将清洗后的产物烘干。

[0042] 本发明的超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法，不限定球磨罐尺寸、球磨方式和球磨时间。金属盐包括金属氯化物(FeCl_2 、 CoCl_2 、 MnCl_2 等)、金属硫酸盐(FeSO_4 、 CoSO_4 和 MnSO_4 等)或高氯酸盐($\text{Fe}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Mn}(\text{ClO}_4)_2$ 、 $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$)等，所加入的亚铁氰化钠和金属盐可含结晶水或不含结晶水，其摩尔比为1:0.5~1:1.5:。所加入的溶剂可为水或乙腈、乙醇、甘油等有机溶剂，原料和溶剂的重量比例可为100/0至100/100。

[0043] 球磨方式包括行星球磨机、振动球磨机、立式搅拌球磨机、卧式砂磨机等，其本质上是通过对球磨珠的撞击、挤压、研磨作用来加速反应的进行，并对反应产物的粒径起到细化作用。不同球磨方式的转速不一样，比如行星球磨机的转速通常在100~300rpm，振动球磨机的转速通常在1000~2000rpm，搅拌球磨机的转速通常在50~150rpm，砂磨机的转速通常在1000~5000rpm等。

[0044] 本发明的超细铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法，球磨的转速为100r/min~5000r/min，球磨时间为1min~48小时，从而使得亚铁氰化钠以及金属盐混合物充分研磨，粉末颗粒大小均匀，且为超细的圆形颗粒，保证其粒径小于或等于100nm。

[0045] 实施例1

[0046] S1: 将4mmol十水合亚铁氰化钠与6mmol四水合氯化亚铁置于尼龙球磨罐中，以1200r/min的速率振动混料1min。

[0047] S2: 在充满Ar的手套箱内，将上述原料置于玛瑙球磨罐中，球料比1:20。

[0048] S3: 将玛瑙球磨罐置于行星球磨机中干磨12h，转速为300r/min。

[0049] S4: 球磨结束后，将产物用无水乙醇和去离子水洗涤后，于真空烘箱80℃烘36h，即得到含有结晶水的 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

[0050] 图1为本实施实例球磨后未洗涤产物的XRD衍射图谱，通过与 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 标准PDF卡片比对(JCPDS-1-1026)，可以看出球磨后的未洗涤产物中未含有 $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ，这说明球磨反应完全。图2为实施实例1中洗涤产物的XRD衍射图谱，通过与 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ 标准PDF卡片对

比(JCPDS-1-0239),可以看出洗涤产物为纯的普鲁士蓝($\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$)。图3为实施实例1所制备的 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的扫描电镜图,图中可以看出,所制备的粉末颗粒大小均匀,为超细的圆形颗粒。图4为实施实例1所制备的 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 的透射电镜图,从透射电镜图中也可以看出粉末一次颗粒尺寸在50nm以下,这个尺寸比在水溶液中制备的普鲁士蓝及其类似物颗粒要小。

[0051] 将本实施实例1得到的 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 应用于钠离子电池正极进行测试,获得如图5、图6及图7所示的实验数据。图5是第1圈充放电曲线图,本实验中充放电电流密度为170mA/g。从图中可以看出,该材料的充电容量达到了130mAh/g,放电容量达到116mAh/g。图6是实施实例1制备的 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 应用于钠离子电池正极组装电池后测试得到的循环性能图,从图中可以看出,作为钠离子电池正极, $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 显示出优异的循环稳定性,在循环100圈之后,放电容量保持率为84%,循环200圈后容量保持率为78.6%,循环500圈后容量保持率为70.3%,循环1000圈后容量保持率为62.6%。图7是实施实例1制备的 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 应用于钠离子电池正极组装电池后测试得到的倍率性能图。从图中可以看出,作为钠离子电池正极,所制备的 $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 显示出优异的倍率性能。在0.2C即35mA/g电流下, $\text{Na}_x\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 放电容量为111mAh/g,而在30C即5000mA/g的大电流下,放电容量依然保持在97mAh/g左右,保持率在87.3%。

[0052] 实施例2

[0053] S1:将4mmol无水亚铁氰化钠与4mmol无水氯化亚锰置于尼龙球磨罐中,以800r/min的速率振动混料1min。

[0054] S2:在球磨罐中加入20ml乙腈。

[0055] S3:继续在振动球磨机上振动球磨30min,振动速率1200r/min。

[0056] S4:球磨结束后,将产物过滤,用无水乙醇洗涤后,于真空烘箱80℃烘36h,即得到不含结晶水的 $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

[0057] 实施例3

[0058] S1:在卧式砂磨机的循环罐中(带搅拌器)加入2L去离子水;

[0059] S2:将4mol十水亚铁氰化钠加入循环罐中,搅拌至溶解;

[0060] S3:启动卧式砂磨机,转速3000rpm,然后将6mol六水氯化亚钴加入到循环罐中,球磨时间2小时。

[0061] S4:球磨结束后,将产物过滤,分别用去离子水和无水乙醇洗涤后,于真空烘箱80℃烘36h,即得到含结晶水的 $\text{Na}_x\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 。

[0062] 本发明制备方法可采用大于50%的固液比,通过球磨方式促进反应进行,因此该方法产量高,适用于大规模生产。如实施例1所示,即使在没有溶剂的情况下,也能够得到产物。此外,本发明合成得到的超细PBAs粒径小于100nm,应用于钠离子电池正极材料,具有循环寿命长,倍率性能好等特点。

[0063] 本领域的技术人员容易理解,以上所述仅为本发明的较佳实施例而已,并不用于限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

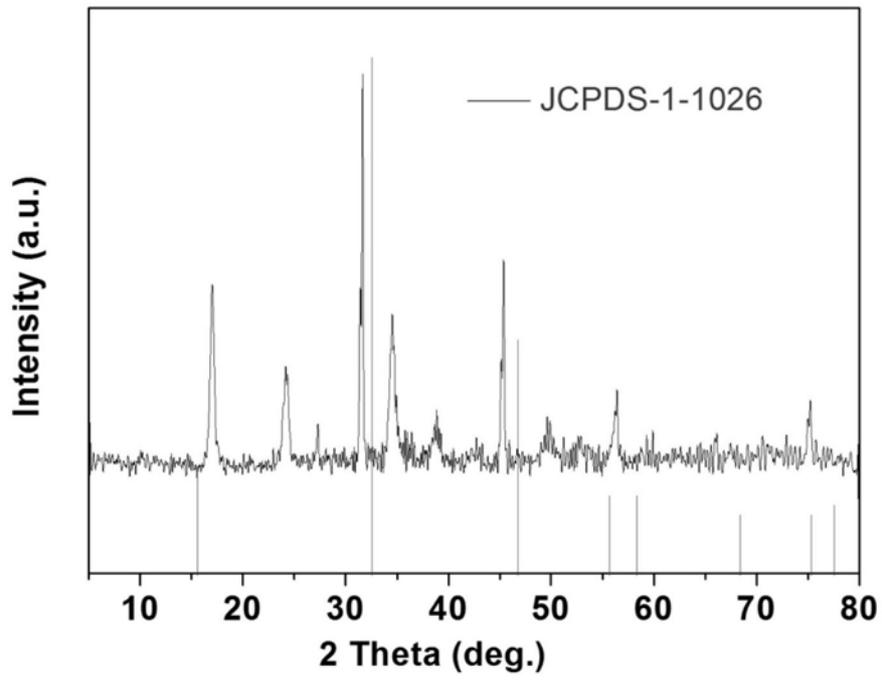


图1

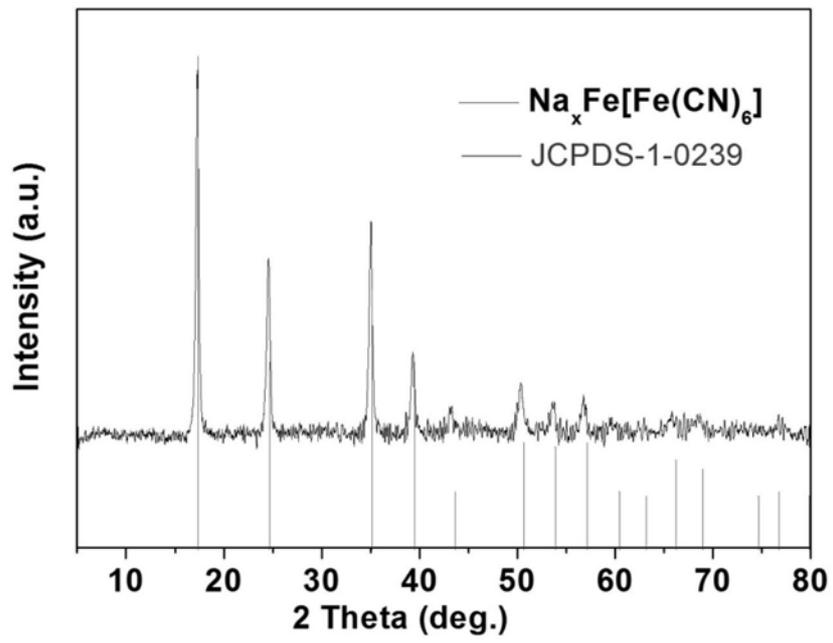


图2

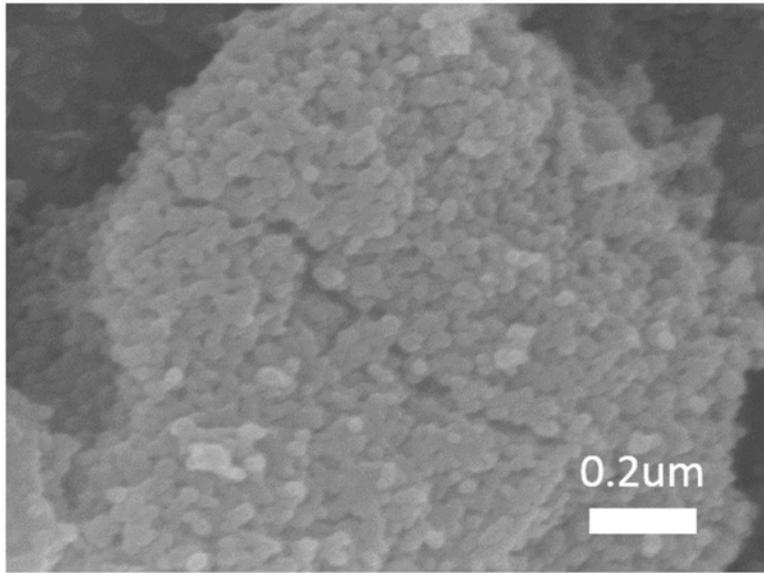


图3

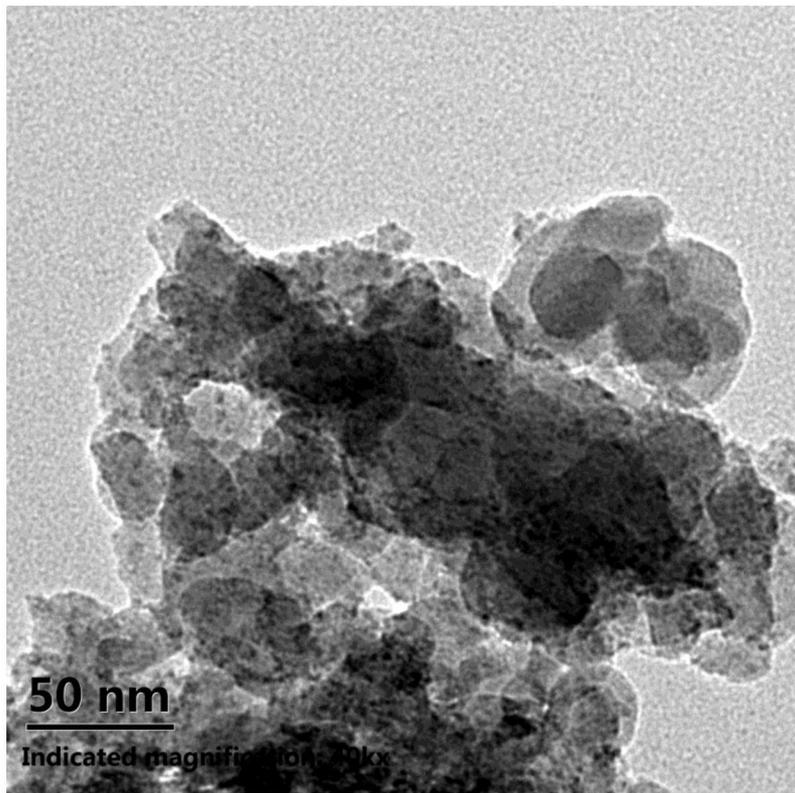


图4

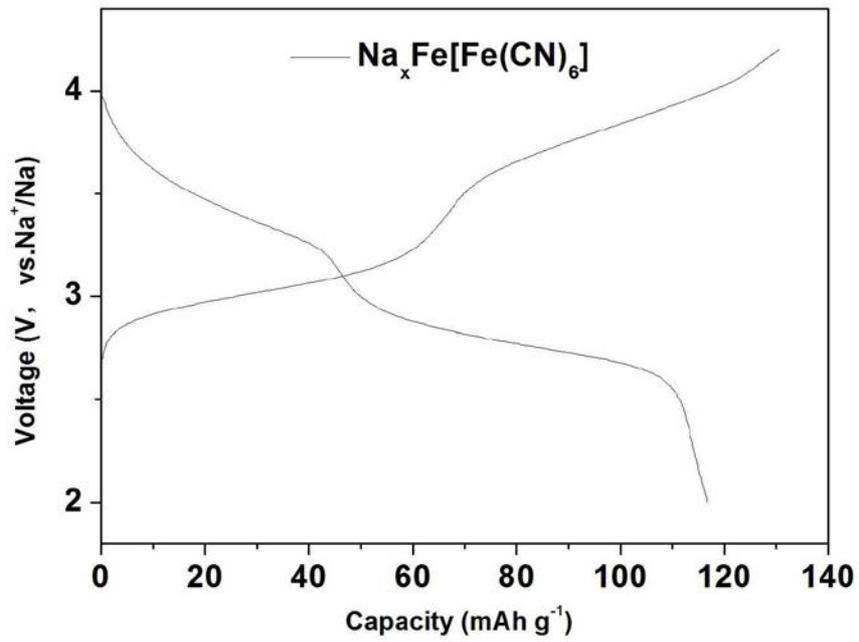


图5

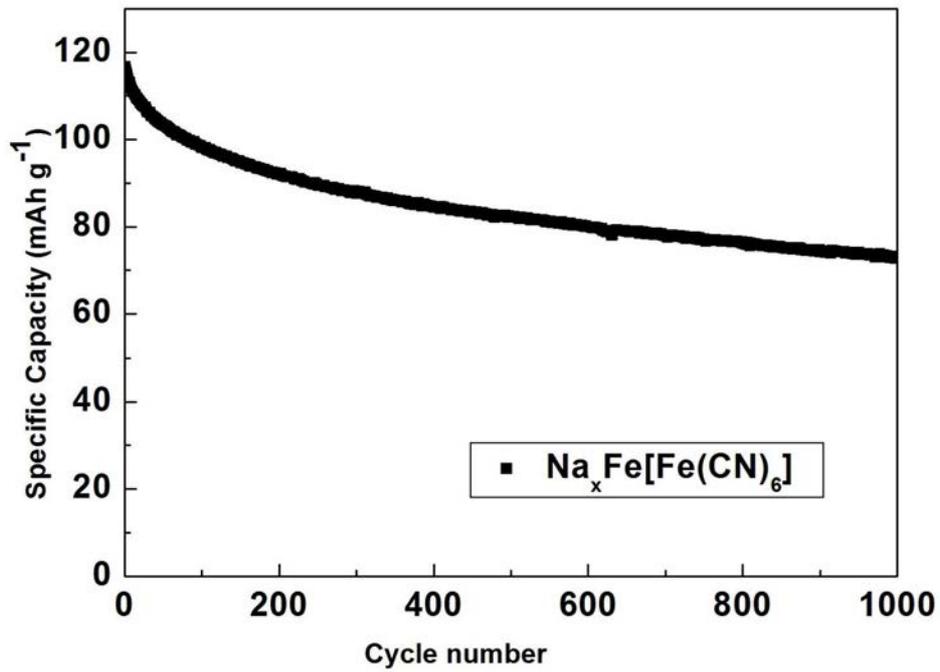


图6

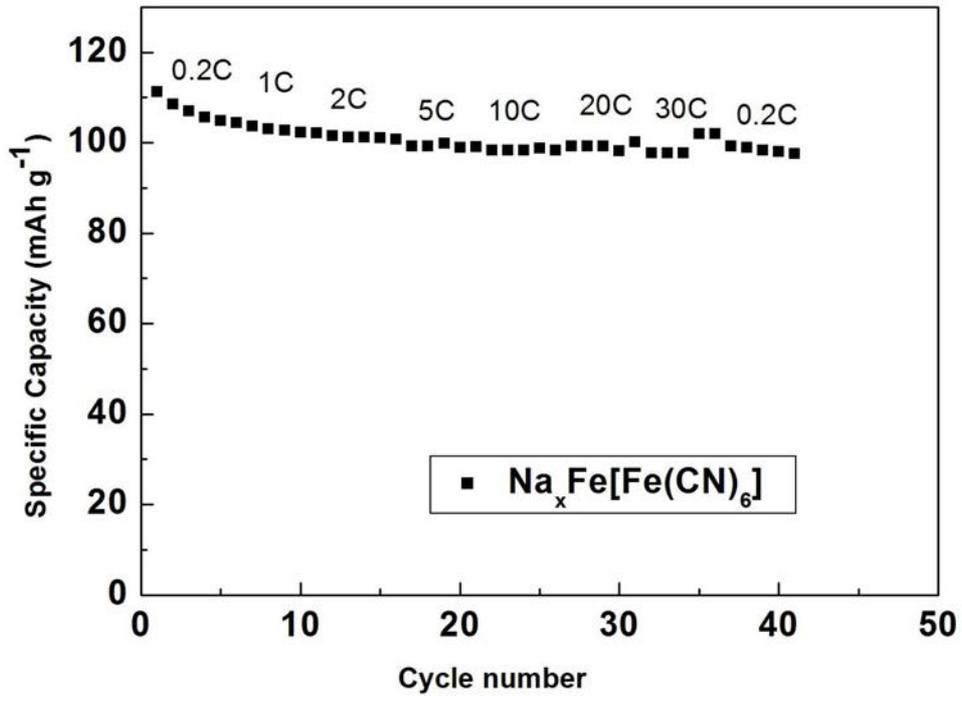


图7