



(21) 申请号 202210420769.3

(22) 申请日 2022.04.21

(71) 申请人 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 徐春梅 乔芸 周丽敏
刘晓浩

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/583 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

权利要求书1页 说明书3页 附图3页

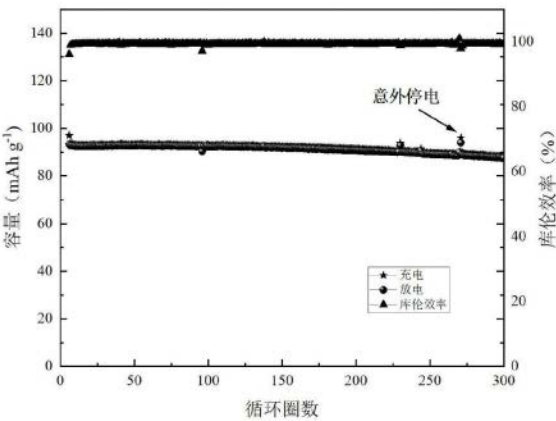
(54) 发明名称

一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类正极材料的
制备及应用

(57) 摘要

本发明涉及了一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类正极材料的制备及应用,属于钠离子电池技术领域。具体步骤为:S1:将硫酸亚铁,亚铁氰化钠按照一定比例研磨后放入玛瑙罐中,放入一定量的玛瑙珠,S2:在球磨装置中加入一定量的有机溶剂;S3:混合后的原料置于所述球磨装置中球磨;S4:将步骤S3得到的混合物进行水洗和醇洗;S5:将洗涤后的产物进行100℃~120℃真空干燥得到碳包覆前的裸材料FeHCF;S6:将裸材料FeHCF和一定量的科琴黑放入球磨罐中;S7:在惰性气体保护下进行干法球磨包覆;S8:将步骤S7得到的FeHCF@KB材料进行100℃~120℃真空干燥处理得到碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类正极材料;S9:材料涂布后的极片进行三步除水的处理。本发明原料价廉易得,制备方法简单,工艺路线简洁,易于实现工业化连续生产,且碳包覆的钠铁基普鲁士蓝材料应用于钠离子电池正极,具有

优异的循环稳定性好。



1. 一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类正极材料的制备及应用,其特征在于具体步骤为:
S1:将硫酸亚铁,亚铁氰化钠按照一定比例研磨后放入玛瑙罐中,放入一定量的玛瑙珠,S2:在球磨装置中加入一定量的有机溶剂;
S3:混合后的原料置于所述球磨装置中球磨;
S4:将步骤S3得到的混合物进行水洗和醇洗;
S5:将洗涤后的产物进行100℃~120℃真空干燥得到碳包覆前的裸材料FeHCF;
S6:将裸材料FeHCF和一定量的科琴黑放入球磨罐中;
S7:在惰性气体保护下进行干法球磨包覆;
S8:将步骤S7得到的FeHCF@KB材料进行100℃~120℃真空干燥处理得到碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类正极材料;
S9:材料涂布后的极片进行三步除水的处理。
2. 根据权利要求1所述的一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类电极材料的制备及应用,其特征在于,所有可溶性铁盐为硫酸亚铁。
3. 根据权利要求1或2所述的一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类电极材料的制备及应用,其特征在于,所有所述含有铁氰根离子的可溶性金属盐为亚铁氰化钠。
4. 根据权利要求1-3中任一项所述的一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类电极材料的制备及应用,其特征在于,所有所述湿法球磨添加溶剂为可为水、乙醇、甘油或其它有机溶剂。
5. 根据权利要求1-4中任一项所述的一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类电极材料的制备及应用,其特征在于,步骤S3中所述球磨的转速为200rpm~2000rpm,球磨时间为1min~48h。
6. 根据权利要求1-5中任一项所述的一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类电极材料的制备及应用,其特征在于,步骤S4中球磨后的混合物洗涤条件均为水洗和醇洗。
7. 根据权利要求1-6中任一项所述的一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类电极材料的制备及应用,其特征在于,步骤S7中所述球磨转速为100rpm~1000 rpm,球磨时间为1min~10h。
8. 根据权利要求1-7中任一项所述的一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类电极材料的制备及应用,其特征在于,步骤S7中球磨合成的碳包覆材料均在惰性气体保护下进行干法球磨得到。
9. 根据权利要求1-8中任一项所述的一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类电极材料的制备及应用,其特征在于,所有所述球磨材料烘干条件均为100℃~120℃真空干燥。
10. 根据权利要求1-9中任一项所述的碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类电极材料的制备及应用,其特征在于,步骤S8中所述碳包覆的钠铁基普鲁士蓝的粒径约为100nm。
11. 根据权利要求1-10中任一项所述的一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类电极材料的制备及应用,其特征在于,步骤S9中所述材料所制极片均进行三步除水处理。
12. 一种钠离子电池,包括正极、负极、电解液和隔膜,其特征在于,所述正极材料为如步骤S8中所述的碳包覆钠铁基普鲁士蓝材料。

一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类正极材料的制备及应用

技术领域

本发明属于钠离子电池正极材料的合成技术领域,具体涉及一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类正极材料的制备及应用。

背景技术

随着可再生能源的快速发展,电化学储能技术越来越受到重视。近年来,锂离子电池由于具有能量密度高、循环寿命长、无记忆效应等优点而广泛应用于便携式电子设备等市场,并在大规模储能市场有着很大的应用前景。但是由于全球锂资源有限以及成本高昂,其在电化学储能领域的应用受到了极大的挑战。相对于锂,钠具有储量丰富、提炼简单且价格较低的优势,并且属于同一主族,具有相似的化学性质。同时,钠离子电池的电化学工作原理与锂离子电池类似。因此,钠离子电池可以替代锂离子电池成为更有发展潜力的可充电电池。但是 Na^+ 的离子半径相对于 Li^+ 大,需要结构更加开放且稳定的电极材料,而正极材料对钠离子电池的电化学性能起着至关重要的作用。

普鲁士蓝及其衍生物材料具有开放的框架,其较大的间隙位置有利于 Na^+ 的储存及快速迁移,因此普鲁士蓝类似物可以作为钠离子电池正极材料。钠铁基普鲁士蓝由于理论容量高,成本低廉,制备简单并且环保绿色等优点,作为钠离子电池正极材料受到广泛的研究。一般采用共沉淀法或水热法合成普鲁士蓝类似物,但是其产率较低,而且电导率较低,循环中结构不稳定,导致其在 Na 储存过程中电化学动力学性能较差,所以采用球磨法制备粒径更小的普鲁士蓝类似物,并在合成过程中添加导电聚合物或碳进行包覆来改进其循环稳定性差和倍率能力差的问题。

本发明解决的技术问题是提供了一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类电极材料的制备及应用,该方法制得的钠铁基普鲁士蓝正极材料与包覆前相比,电子导电性和倍率性能有很大的提高,同时包覆层碳能够保持材料结构的完整性,提高材料的循环稳定性。因此,制得的碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类电极材料具有更加优异的电化学性能。

本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类正极材料的制备方法,其特征在于具体步骤为:

S1:将硫酸亚铁,亚铁氰化钠按照一定比例研磨后放入玛瑙罐中,放入一定量的玛瑙珠,S2:在球磨装置中加入一定量的有机溶剂;

S3:混合后的原料置于所述球磨装置中球磨;

S4:将步骤S3得到的混合物进行水洗和醇洗;

S5:将洗涤后的产物进行 $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 真空干燥得到碳包覆前的裸材料 FeHCF ;

S6:将裸材料 FeHCF 和一定量的科琴黑放入球磨罐中;

S7:在惰性气体保护下进行干法球磨包覆;

S8:将步骤S7得到的 FeHCF@KB 材料进行 $100^{\circ}\text{C}\sim 120^{\circ}\text{C}$ 真空干燥处理得到碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类正极材料;

S9:材料涂布后的极片进行三步除水的处理。

进一步优选,所有可溶性铁盐为硫酸亚铁。

进一步优选,所有所述含有铁氰根离子的可溶性金属盐为亚铁氰化钠。

进一步优选,所有所述湿法球磨添加溶剂为可为水、乙醇、甘油或其它有机溶剂。

进一步优选,步骤S3中所述球磨的转速为200rpm~2000rpm,球磨时间为1min~48h。

进一步优选,步骤S4中球磨合成的材料洗涤条件均为水洗和醇洗。

进一步优选,步骤S7中所述球磨转速为100rpm~1000rpm,球磨时间为1min~10h。

进一步优选,步骤S7中球磨合成的碳包覆材料均在惰性气体保护下进行干法球磨得到。

进一步优选,所有所述球磨材料烘干条件均为100℃~120℃真空干燥。

进一步优选,步骤S8中所述碳包覆的钠铁基普鲁士蓝的粒径约为100nm。

进一步优选,步骤S9中所述材料所制极片均进行三步除水处理。

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、电解液和隔膜,所述正极材料为如步骤S8中所述的碳包覆钠铁基普鲁士蓝材料。

本发明的主要目的在于克服现有技术的不足,提出了一种碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类正极材料的制备及应用。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:

(1) 本发明的碳包覆铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法,通过球磨方式促进反应进行原料价格低廉,制备方法简单,因此该方法产率高,适用于大规模生产。

(2) 本发明的碳包覆铁基普鲁士蓝及其类似物的制备方法,所得到的FeHCF@KB颗粒尺寸约为100nm左右,其应用于钠离子电池正极材料,结构的稳定性得到了很大的提高,具有循环寿命长,倍率性能好等特点。

附图说明

图1是本发明实施例1制得的FeHCF@KB的XRD图谱($\text{CuK}\alpha=0.15406\text{nm}$);

图2是本发明实施例1制得的FeHCF@KB的扫描电镜图,放大倍数为50000倍;

图3是本发明实施例1制得的FeHCF@KB的恒电流充放电曲线;

图4是本发明实施例1制得的FeHCF@KB的循环性能曲线;

图5是本发明实施例2制得的FeHCF@KB的XRD图谱($\text{CuK}\alpha=0.15406\text{nm}$);

图6是本发明实施例2制得的FeHCF@KB的扫描电镜图,放大倍数为50000倍;

图7是本发明实施例2制得的FeHCF@KB的恒电流充放电曲线;

图8是本发明实施例2制得的FeHCF@KB的循环性能曲线;

具体实施方式

以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

实施例1

(1) 将1.14g硫酸亚铁和2.42g亚铁氰化钠混合预研磨后放入玛瑙罐中,加入有机

溶剂后,在500rpm下湿法球磨36h;将磨完的混合物进行去离子水洗和醇洗的洗涤处理,干燥处理后即得到钠铁基普鲁士蓝类材料(FeHCF)。

(2) 将190.51mg的FeHCF和10.46mg的碳进行球磨包覆,全程通保护气体,在200rpm的转速下球磨2h,干燥处理得到碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类材料(FeHCF@KB),样品FeHCF@KB的XRD图谱见图1,扫描电镜图见图2。

将本实施例制备的FeHCF@KB、科琴黑和粘结剂PVDF按照质量比8:1:1的比例进行混合,NMP作为溶剂,均匀涂布在涂炭铝箔上面,真空干燥12h得到电极片,并对极片进行三步除水,然后用摩尔浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高氯酸钠和EC/DEC($V=1:1$)加5%FEC添加剂为电解液,钠片为对电极得到的电极片为工作电极组装成扣式电池,进行恒电流充放电测试(电流密度 $17\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)和充放电循环性能示意图(电流密度 $170\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)(图3和图4)。

实施例2

(1) 将1.15g硫酸亚铁和2.41g亚铁氰化钠混合预研磨后放入玛瑙罐中,加入有机溶剂后,在500rpm下湿法球磨36h;将磨完的混合物进行去离子水洗和醇洗的洗涤处理,干燥处理后即得到钠铁基普鲁士蓝类材料(FeHCF)。

(2) 将180.62mg的FeHCF和20.74mg的碳进行球磨包覆,全程通保护气体,在200rpm的转速下球磨2h,干燥处理得到碳包覆的钠铁基普鲁士蓝类材料(FeHCF@KB),样品FeHCF@KB的XRD图谱见图5,扫描电镜图见图6。

[0027] 将本实施例制备的FeHCF@KB、科琴黑和粘结剂PVDF按照质量比8:1:1的比例进行混合,NMP作为溶剂,均匀涂布在涂炭铝箔上面,真空干燥12h得到电极片,并对极片进行三步除水,然后用摩尔浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高氯酸钠和EC/DEC($V=1:1$)加5%FEC添加剂为电解液,钠片为对电极得到的电极片为工作电极组装成扣式电池,进行恒电流充放电测试(电流密度 $17\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)和充放电循环性能示意图(电流密度 $170\text{mA}\cdot\text{g}^{-1}$)(图7和图8)。

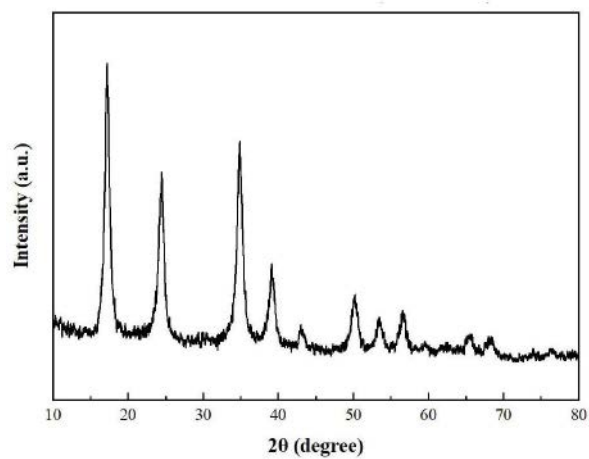


图1

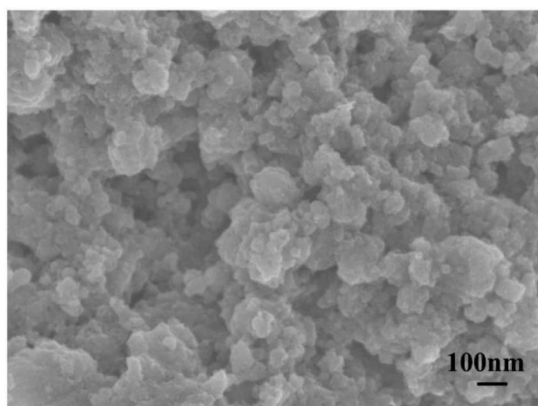


图2

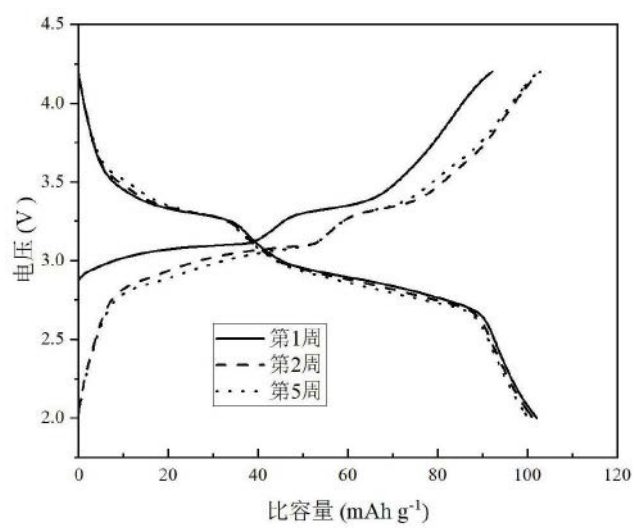


图3

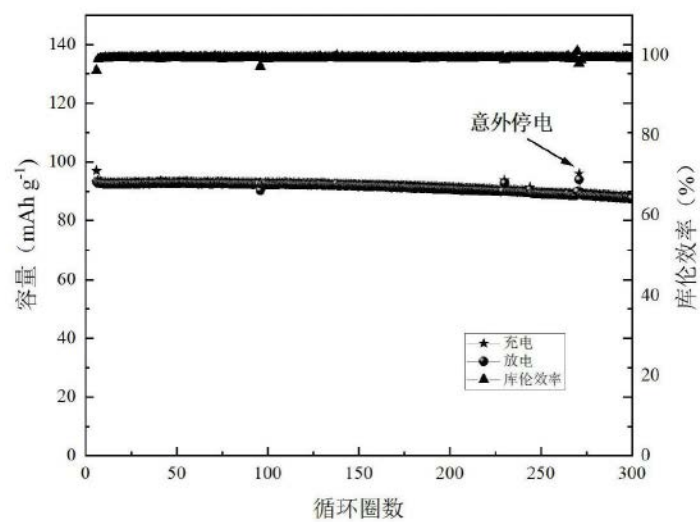


图4

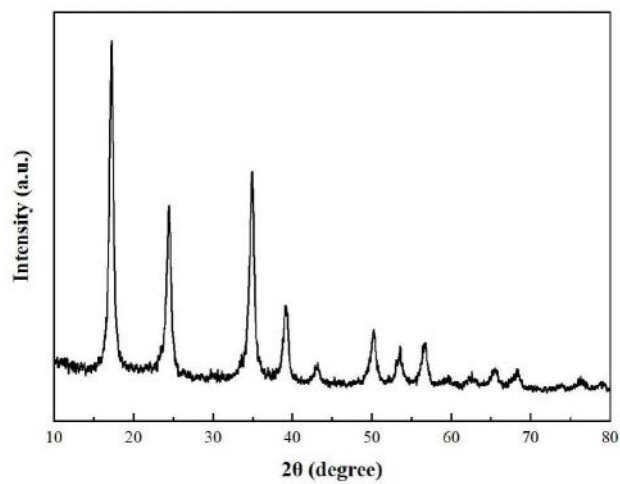


图5

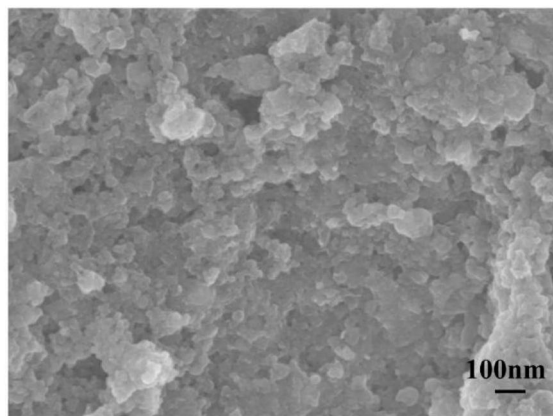


图6

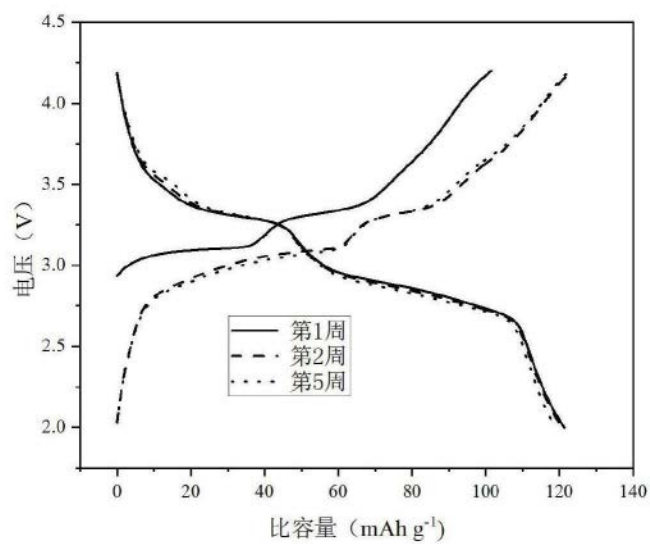


图7

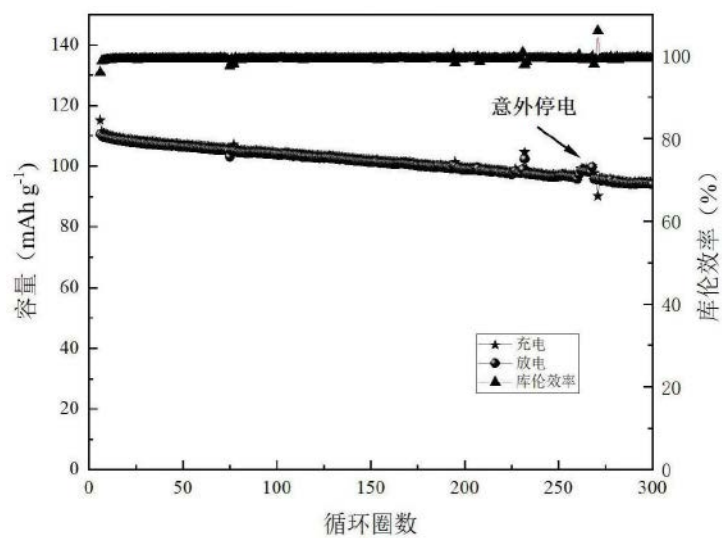


图8