



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107082438 A

(43)申请公布日 2017.08.22

(21)申请号 201710292813.6

(22)申请日 2017.04.28

(71)申请人 武汉理工大学

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路  
122号

(72)发明人 麦立强 刘东娜 覃明盛 任文皓

(74)专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限  
公司 42102

代理人 崔友明

(51)Int.Cl.

*C01C 3/12*(2006.01)

*H01M 4/58*(2010.01)

*H01M 10/054*(2010.01)

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

普鲁士蓝纳米花结构材料及其制备和应用

(57)摘要

本发明涉及一种普鲁士蓝纳米花结构电极材料的制备方法,包括以下步骤:1)首先取六水合氯化镍和无水柠檬酸钠溶于去离子水中;2)取十水合亚铁氰化钠溶于去离子水中;3)将步骤2)所得溶液倾倒入步骤1)得到的混合溶液中,搅拌均匀得到混合溶液;4)将步骤3)所得的混合溶液静置;5)离心收集沉淀并洗涤数次,真空烘干得到普鲁士蓝前驱体粉末;6)将前驱体粉末加入氢氧化钠溶液并超声;7)将产物离心收集并洗涤,真空烘干后得到浅绿色粉末,即得。本发明的有益效果是:具有明显增大的比表面积从而有效地增大了电解液和电极材料的反应位点,降低了离子扩散距离,其作为钠离子电池正极活性材料时,表现出功率高、循环稳定性好的特点。

1. 普鲁士蓝纳米花结构材料,化学式为 $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ,其是在强碱的作用下,普鲁士蓝化合物表面发生溶解再结晶,形成尺寸为150~200nm的纳米花结构,其比表面积达 $37.5\sim 38.6\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

2. 权利要求1所述的普鲁士蓝纳米花结构材料的制备方法,包括以下步骤:

1) 首先取六水合氯化镍和无水柠檬酸钠溶于去离子水中;

2) 取十水合亚铁氰化钠溶于去离子水中;

3) 将步骤2) 所得溶液倾倒加入步骤1) 得到的混合溶液中,搅拌均匀得到混合溶液;

4) 将步骤3) 所得的混合溶液静置;

5) 离心收集沉淀并洗涤数次,真空烘干得到普鲁士蓝前驱体粉末;

6) 将前驱体粉末加入氢氧化钠溶液并超声;

7) 将产物离心收集并洗涤,真空烘干后得到浅绿色粉末,即为普鲁士蓝纳米花结构材料。

3. 根据权利要求2所述的普鲁士蓝纳米花结构材料,其特征在于,步骤1) 所述的六水合氯化镍用量为2~6mmol,无水柠檬酸钠用量为10~30mmol,去离子水用量200~300mL;步骤2) 所述的十水合亚铁氰化钠用量为4~6mmol,去离子水用量200~300mL。

4. 根据权利要求2所述的普鲁士蓝纳米花结构材料,其特征在于,步骤4) 所述的静置温度 $20\sim 30^\circ\text{C}$ ,静置时间24~72h。

5. 根据权利要求2所述的普鲁士蓝纳米花结构材料,其特征在于,步骤5) 所述的烘干温度为 $70\sim 90^\circ\text{C}$ ,时间为20~28h。

6. 根据权利要求2所述的普鲁士蓝纳米花结构材料,其特征在于,步骤6) 所述的氢氧化钠溶液浓度为 $0.4\text{mol L}^{-1}$ ,氢氧化钠与前驱体粉末质量比为32:5。

7. 根据权利要求2所述的普鲁士蓝纳米花结构材料,其特征在于,步骤6) 所述的超声时间5~6h。

8. 权利要求1所述的普鲁士蓝纳米花结构材料作为钠离子电池正极活性材料的应用。

## 普鲁士蓝纳米花结构材料及其制备和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料与电化学技术领域,具体涉及一种普鲁士蓝( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ )纳米花结构电极材料的制备方法,该材料可作为长寿命钠离子电池正极活性材料。

### 背景技术

[0002] 随着新型能源的发展及智能电网系统的推广,锂离子电池因能量密度高、自放电率低等优势得到广泛的应用。然而,锂资源匮乏导致的成本升高成为制约其发展的一大难题。为了适应目前大规模能源的存储和运输的需求,一种基于钠离子嵌入/脱出的钠离子电池开始受到广泛关注。然而,由于钠离子( $1.06 \text{ \AA}$ )的尺寸较大,导致其在充放电过程中产生巨大的应力应变,严重影响电极材料的结构稳定性。因此研究和开发满足大尺寸钠离子脱嵌的电极材料,同时兼具高安全性、低成本、高容量、长寿命等特性,具有十分重要的意义,是推动钠离子电池快速发展的前提。

[0003] 作为典型的有机框架金属化合物,大多数普鲁士蓝化合物具有开放式的框架结构,钠离子能自由的嵌入/脱出,其合成原料廉价,合成工艺简单,被视为是促进钠离子电池电化学动力学并缓解其循环过程中结构劣化的最有前景的材料之一。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于通过强碱对普鲁士蓝化合物进行腐蚀,提供一种成本低廉、工艺简单、具有优良电化学性能的普鲁士蓝纳米花结构电极材料的制备方法。

[0005] 为了实现上述目的,本发明的生产步骤如下:普鲁士蓝纳米花结构材料,化学式为 $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ,其是在强碱的作用下,普鲁士蓝化合物表面发生溶解再结晶,形成尺寸为 $150\sim 200\text{nm}$ 的纳米花结构,其比表面积达 $37.5\sim 38.6\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0006] 所述的普鲁士蓝纳米花结构材料的制备方法,包括以下步骤:

[0007] 1) 首先取六水合氯化镍和无水柠檬酸钠溶于去离子水中;

[0008] 2) 取十水合亚铁氰化钠溶于去离子水中;

[0009] 3) 将步骤2) 所得溶液倾倒加入步骤1) 得到的混合溶液中,搅拌均匀得到混合溶液;

[0010] 4) 将步骤3) 所得的混合溶液静置;

[0011] 5) 离心收集沉淀并洗涤数次,真空烘干得到普鲁士蓝前驱体粉末;

[0012] 6) 将前驱体粉末加入氢氧化钠溶液并超声;

[0013] 7) 将产物离心收集并洗涤,真空烘干后得到浅绿色粉末,即为普鲁士蓝纳米花结构材料。

[0014] 按上述方案,步骤1) 所述的六水合氯化镍用量为 $2\sim 6\text{mmol}$ ,无水柠檬酸钠用量为 $10\sim 30\text{mmol}$ ,去离子水用量 $200\sim 300\text{mL}$ ;步骤2) 所述的十水合亚铁氰化钠用量为 $4\sim 6\text{mmol}$ ,去离子水用量 $200\sim 300\text{mL}$ 。

[0015] 按上述方案,步骤4) 所述的静置温度 $20\sim 30^\circ\text{C}$ ,静置时间 $24\sim 72\text{h}$ 。

[0016] 按上述方案,步骤5)所述的烘干温度为70~90℃,时间为20~28h。

[0017] 按上述方案,步骤6)所述的氢氧化钠溶液浓度为0.4mol L<sup>-1</sup>,氢氧化钠与前驱体粉末质量比为32:5。

[0018] 按上述方案,步骤6)所述的超声时间5~6h。

[0019] 所述的普鲁士蓝纳米花结构材料作为钠离子电池正极活性材料的应用。

[0020] 本发明的有益效果是:本发明提出了一种通过强碱腐蚀从而实现溶解再结晶合成表面自组装的普鲁士蓝(Na<sub>1.11</sub>NiFe(CN)<sub>6</sub>)纳米花结构电极材料,该材料具有明显增大的比表面积从而有效地增大了电解液和电极材料的反应位点,降低了离子扩散距离,其作为钠离子电池正极活性材料时,表现出功率高、循环稳定性好的特点。此外这种疏松的纳米花结构不仅促进了离子传输同时也有效地缓解了电极材料在循环过程中的体积效应。实验证明,这种普鲁士蓝(Na<sub>1.11</sub>NiFe(CN)<sub>6</sub>)纳米花结构电极材料具有高倍率性能和长循环寿命,是极具有实际应用价值的钠离子电池电极材料。

[0021] 此外,本发明使用的原料价格低廉具有工艺简单,反应条件温和,经济节约,材料电化学性能优异等优点。并可用于大量生产,低温真空烘干即得,可行性强,易于放大,且符合绿色化学的要求,有利于市场化推广。

## 附图说明

[0022] 图1:本发明实施例1的普鲁士蓝(Na<sub>1.11</sub>NiFe(CN)<sub>6</sub>)纳米花结构电极材料的XRD图与晶体结构图;

[0023] 图2:本发明实施例1的普鲁士蓝(Na<sub>1.11</sub>NiFe(CN)<sub>6</sub>)纳米花结构电极材料的SEM图和表面修饰机理图;

[0024] 图3:本发明实施例1的普鲁士蓝(Na<sub>1.11</sub>NiFe(CN)<sub>6</sub>)纳米花结构电极材料的电池BET图;

[0025] 图4:本发明实施例1的普鲁士蓝(Na<sub>1.11</sub>NiFe(CN)<sub>6</sub>)纳米花结构电极材料的电池倍率性能图;

[0026] 图5:本发明实施例1的普鲁士蓝(Na<sub>1.11</sub>NiFe(CN)<sub>6</sub>)纳米花结构电极材料的充放电循环曲线图;

[0027] 图6:本发明实施例1的普鲁士蓝(Na<sub>1.11</sub>NiFe(CN)<sub>6</sub>)纳米花结构电极材料的原位XRD图。

## 具体实施方式

[0028] 为了更好地理解本发明,下面结合实施例进一步阐明本发明的内容,但本发明的内容不仅仅局限于下面的实施例。

[0029] 实施例1

[0030] 普鲁士蓝(Na<sub>1.11</sub>NiFe(CN)<sub>6</sub>)纳米花结构电极材料的制备方法,它包括以下步骤:

[0031] 1) 首先取4mmol六水合氯化镍(NiCl·6H<sub>2</sub>O)和20mmol无水柠檬酸钠(Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub>)溶于250mL去离子水中;

[0032] 2) 取5mmol十水合亚铁氰化钠(Na<sub>4</sub>Fe(CN)<sub>6</sub>·10H<sub>2</sub>O)溶于另250mL去离子水中;

[0033] 3) 将步骤2)所得溶液倾倒加入步骤1)得到的氯化镍和柠檬酸钠的混合物中室温

搅拌5min;

[0034] 4) 将步骤3) 所得的混合溶液于25℃的环境下静置48h;

[0035] 5) 离心收集沉淀并分别用水和无水乙醇洗涤3次, 在80℃下真空烘干24h得到前驱体粉末;

[0036] 6) 取16mmol氢氧化钠溶于40mL去离子水中;

[0037] 7) 将100mg前驱体粉末加入氢氧化钠溶液并超声6h;

[0038] 8) 将产物离心收集并分别用水和无水乙醇洗涤3次, 在80℃下真空烘干, 得到普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料。

[0039] 以本实施例产物普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料为例, 其结构由X射线衍射仪确定。如附图1所示X射线衍射图谱 (XRD), 可以看出该物质具有良好的结晶性。附图2所示SEM图和刻蚀机理图像表明在强碱的作用下, 普鲁士蓝化合物表面发生了溶解再结晶的变化。本发明所制备的表面自组装的普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料尺寸150~200nm、这种新奇的纳米花结构明显增大比表面积从而增加了电解液和电极材料的接触面积, 并有效降低离子扩散距离, 缓解电极材料在循环过程中的应力应变, 进而使其具有高倍率性能和长循环寿命。

[0040] 本实施例所得的普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料作为钠离子电池正极活性材料的应用如下:

[0041] 正极片的制备过程采用普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料作为活性材料, 科琴黑作为导电剂, 聚四氟乙烯作为粘结剂。活性材料、科琴黑、聚四氟乙烯的质量比为60:30:10; 将它们按比例充分混合后, 加入少量异丙醇, 研磨均匀, 在对辊机上压约0.2mm厚的电极片; 压好的正极片置于80℃的真空烘箱干燥24h后备用。以1M的高氯酸钠 ( $\text{NaClO}_4$ ) 溶解于乙烯碳酸酯 (EC) 和碳酸二甲酯 (DMC) 中作为电解液, 并加入5%的氟代碳酸乙烯酯 (FEC) 添加剂。钠片为负极, 玻璃纤维为隔膜, CR2016型不锈钢为电池外壳组装成扣式钠离子电池。钠离子电池的制备方法其余步骤与通常的制备方法相同。

[0042] 附图3中所示普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构材料的BET测试图, 可知该纳米花结构比表面积可达 $37.5\sim 38.6\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ; 附图4所示普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料在不同电流密度下的倍率性能, 在1.1C ( $1\text{C}=90\text{mA g}^{-1}$ )、5.5C、11.1C、22.2C和44.4C的电流密度下, 普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料的首次放电比容量可以分别达到81、79、73、69、63 $\text{mAh g}^{-1}$ 。材料的倍率性能优异, 在经历1.1~44.4C不同电流密度下的充放电后, 材料在1.1C的电流密度下的容量可以恢复到78 $\text{mAh g}^{-1}$ , 容量保持率达到96%, 说明材料的结构稳定性好。如图5所示, 在500 $\text{mAh g}^{-1}$ 的电流密度下, 首次放电容量可达82 $\text{mAh g}^{-1}$ , 循环5000次后, 容量保持率达到83.2%。附图6显示在充放电过程中, XRD图像几乎没发生变化。该结果表明这种普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料具有优异的高倍率特性, 是高功率、长寿命钠离子电池的潜在应用材料。

[0043] 实施例2

[0044] 1) 首先取3mmol六水合氯化镍 ( $\text{NiCl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 和20mmol无水柠檬酸钠 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) 溶于250mL去离子水中;

[0045] 2) 取5mmol十水合亚铁氰化钠 ( $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于另250mL去离子水中;

[0046] 3) 将步骤2) 所得溶液倾倒加入步骤1) 得到的氯化镍和柠檬酸钠的混合物中, 室温

搅拌5min;

[0047] 4) 将步骤3) 所得的混合溶液于25℃的环境下静置48h;

[0048] 5) 离心收集沉淀并分别用水和无水乙醇洗涤3次, 在80℃下真空烘干24h得到前驱体粉末;

[0049] 6) 取16mmol氢氧化钠溶于40mL去离子水中;

[0050] 7) 将100mg前驱体粉末加入氢氧化钠溶液并超声6h;

[0051] 8) 将产物离心收集并分别用水和无水乙醇洗涤3次, 在80℃下真空烘干, 得到普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料。

[0052] 以本实施例所得的普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料为例, 在5.5C的电流密度下, 材料的初始放电容量为 $82\text{mAh g}^{-1}$ 循环5000次后的放电容量保持率为75.4%。

[0053] 实施例3

[0054] 1) 首先取4mmol六水合氯化镍 ( $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 和20mmol无水柠檬酸钠 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) 溶于250mL去离子水中;

[0055] 2) 取5mmol十水合亚铁氰化钠 ( $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于另200mL去离子水中;

[0056] 3) 将步骤2) 所得溶液倾倒加入步骤1) 得到的氯化镍和柠檬酸钠的混合物中, 室温搅拌5min;

[0057] 4) 将步骤3) 所得的混合溶液于25℃的环境下静置48h;

[0058] 5) 离心收集沉淀并分别用水和无水乙醇洗涤3次, 在80℃下真空烘干24h得到前驱体粉末;

[0059] 6) 取16mmol氢氧化钠溶于40mL去离子水中;

[0060] 7) 将100mg前驱体粉末加入氢氧化钠溶液并超声6h;

[0061] 8) 将产物离心收集并分别用水和无水乙醇洗涤3次, 在80℃下真空烘干, 得到普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料。

[0062] 以本实施例所得的普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料为例, 在5.5C的电流密度下, 材料的初始放电容量为 $85\text{mAh g}^{-1}$ 循环5000次后的放电容量保持率为69.6%。

[0063] 实施例4

[0064] 1) 首先取4mmol六水合氯化镍 ( $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 和20mmol无水柠檬酸钠 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) 溶于250mL去离子水中;

[0065] 2) 取5mmol十水合亚铁氰化钠 ( $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于另250mL去离子水中;

[0066] 3) 将步骤2) 所得溶液倾倒加入步骤1) 得到的氯化镍和柠檬酸钠的混合物中, 室温搅拌5min;

[0067] 4) 将步骤3) 所得的混合溶液于25℃的环境下静置24h;

[0068] 5) 离心收集沉淀并分别用水和无水乙醇洗涤3次, 在80℃下真空烘干24h得到前驱体粉末;

[0069] 6) 取16mmol氢氧化钠溶于40mL去离子水中;

[0070] 7) 将100mg前驱体粉末加入氢氧化钠溶液并超声6h;

[0071] 8) 将产物离心收集并分别用水和无水乙醇洗涤3次, 在80℃下真空烘干, 得到普鲁

士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料。

[0072] 以本实施例所得的普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料为例, 在5.5C的电流密度下, 材料的初始放电容量为  $76\text{mAh g}^{-1}$  循环5000次后的放电容量保持率为69.4%。

[0073] 实施例5:

[0074] 1) 首先取4mmol六水合氯化镍 ( $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 和20mmol无水柠檬酸钠 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) 溶于250mL去离子水中;

[0075] 2) 取5mmol十水合亚铁氰化钠 ( $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于另250mL去离子水中;

[0076] 3) 将步骤2) 所得溶液倾倒加入步骤1) 得到的氯化镍和柠檬酸钠的混合物中, 室温搅拌5min;

[0077] 4) 将步骤3) 所得的混合溶液于25℃的环境下静置48h;

[0078] 5) 离心收集沉淀并分别用水和无水乙醇洗涤3次, 在80℃下真空烘干24h得到前驱体粉末;

[0079] 6) 取10mmol氢氧化钠溶于40mL去离子水中;

[0080] 7) 将62.5mg前驱体粉末加入氢氧化钠溶液并超声6h;

[0081] 8) 将产物离心收集并分别用水和无水乙醇洗涤3次, 在80℃下真空烘干, 得到普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料。

[0082] 以本实施例所得的普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料为例, 在5.5C的电流密度下, 材料的初始放电容量为  $81\text{mAh g}^{-1}$  循环5000次后的放电容量保持率为73.4%。

[0083] 实施例6

[0084] 1) 首先取4mmol六水合氯化镍 ( $\text{NiCl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) 和20mmol无水柠檬酸钠 ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) 溶于250mL去离子水中;

[0085] 2) 取5mmol十水合亚铁氰化钠 ( $\text{Na}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) 溶于另250mL去离子水中;

[0086] 3) 将步骤2) 所得溶液倾倒加入步骤1) 得到的氯化镍和柠檬酸钠的混合物中, 室温搅拌5min;

[0087] 4) 将步骤3) 所得的混合溶液于25℃的环境下静置48h;

[0088] 5) 离心收集沉淀并分别用水和无水乙醇洗涤3次, 在80℃下真空烘干24h得到前驱体粉末;

[0089] 6) 取16mmol氢氧化钠溶于40mL去离子水中;

[0090] 7) 将100mg前驱体粉末加入氢氧化钠溶液并超声5h;

[0091] 8) 将产物离心收集并分别用水和无水乙醇洗涤3次, 在80℃下真空烘干, 得到普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料。

[0092] 以本实施例所得的普鲁士蓝 ( $\text{Na}_{1.11}\text{NiFe}(\text{CN})_6$ ) 纳米花结构电极材料为例, 在5.5C的电流密度下, 材料的初始放电容量为  $85\text{mAh g}^{-1}$  循环5000次后的放电容量保持率为72.7%。

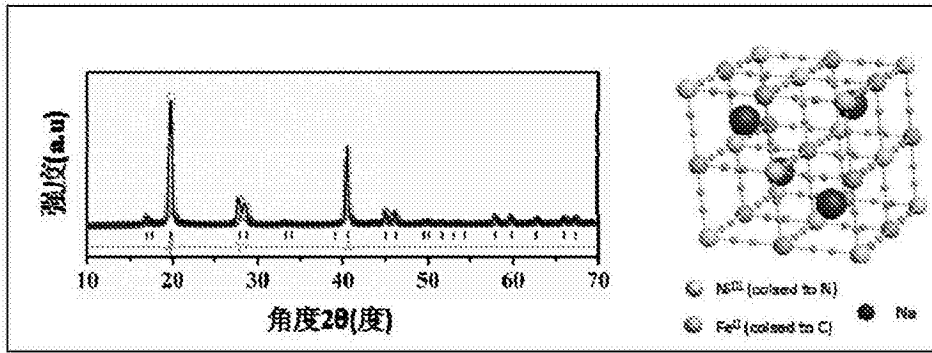


图1

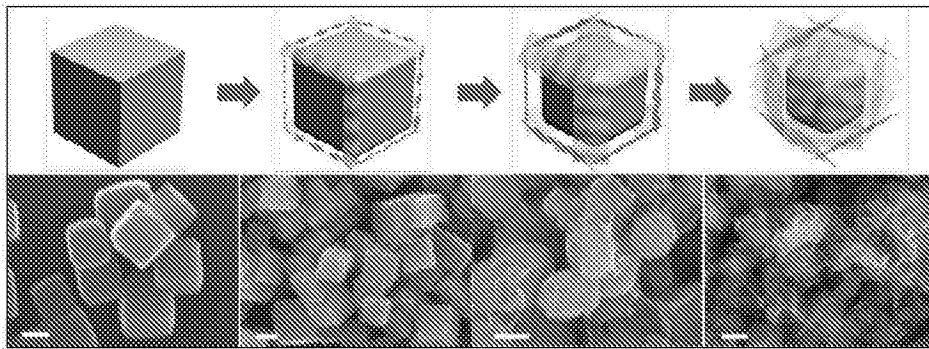


图2

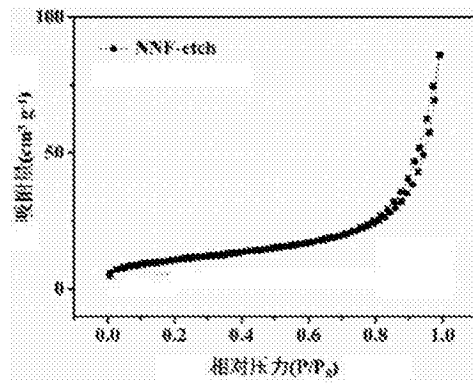


图3



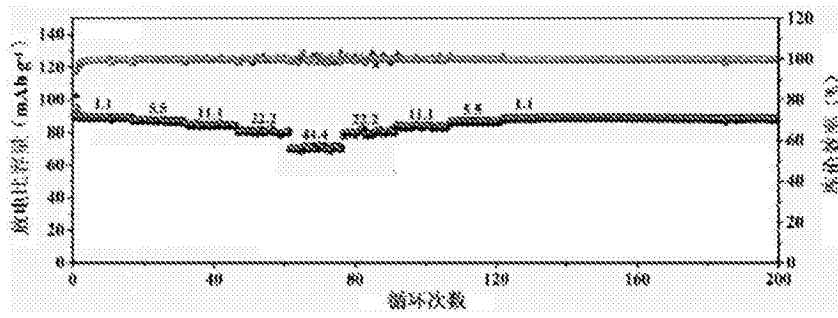


图4

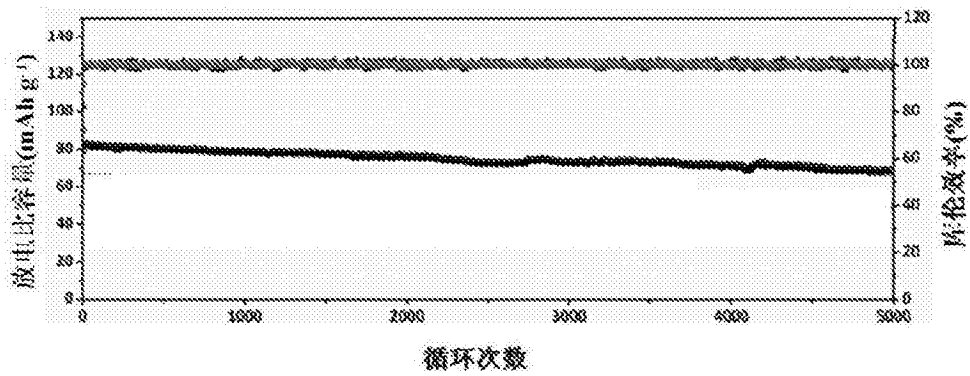


图5

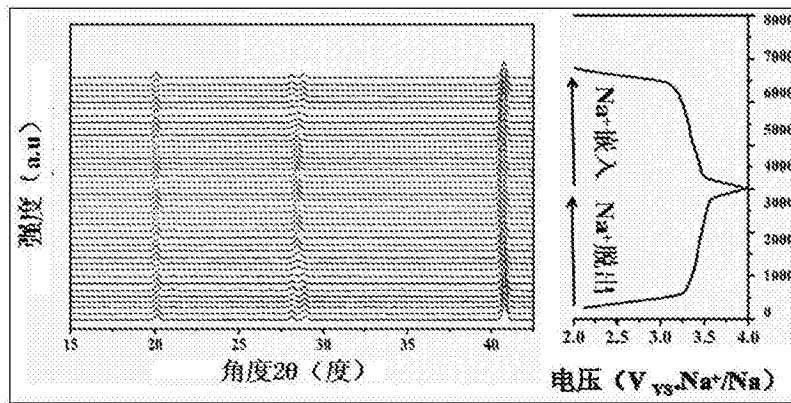


图6