



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 104247131 B

(45)授权公告日 2017.09.08

(21)申请号 201380020567.9

(22)申请日 2013.04.17

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 104247131 A

(43)申请公布日 2014.12.24

(30)优先权数据

13/449,195 2012.04.17 US

13/523,694 2012.06.14 US

(85)PCT国际申请进入国家阶段日

2014.10.17

(86)PCT国际申请的申请数据

PCT/JP2013/061961 2013.04.17

(87)PCT国际申请的公布数据

W02013/157660 EN 2013.10.24

(73)专利权人 夏普株式会社

地址 日本大阪府大阪市

(72)发明人 鲁宇浩 李宗雷 西岛主明

柿本诚三

(74)专利代理机构 中原信达知识产权代理有限

责任公司 11219

代理人 陈海涛 穆德骏

(51)Int.Cl.

H01M 10/054(2006.01)

H01M 4/139(2006.01)

H01M 4/1397(2006.01)

H01M 4/58(2006.01)

H01M 10/052(2006.01)

H01M 10/0525(2006.01)

H01M 10/0565(2006.01)

H01M 10/0566(2006.01)

审查员 郑伟伟

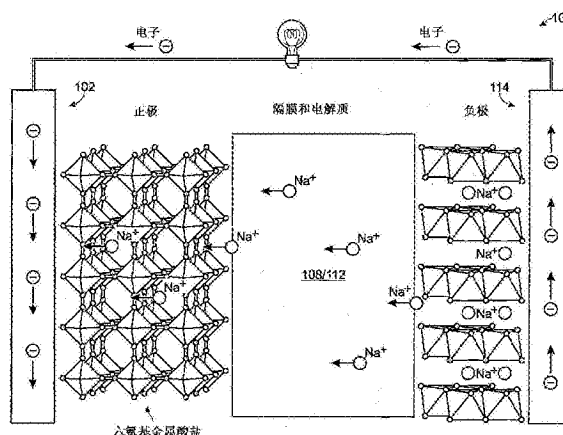
权利要求书4页 说明书17页 附图14页

(54)发明名称

具有六氰基金属酸盐正极和非金属负极的碱金属和碱土金属离子电池

(57)摘要

本发明提供一种用于制备碱金属离子电池和碱土金属离子电池的电池结构。所述电池具有六氰基金属酸盐正极、非金属负极和非水电解质。本发明提供一种用于在电池组装之前形成所述六氰基金属酸盐电池正极和非金属电池负极的方法。所述正极包含在集电器上的六氰基金属酸盐粒子。所述六氰基金属酸盐粒子具有化学式 $A'_nA_mM1_xM2_y(CN)_6$ 并具有普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构。所述六氰基金属酸盐粒子能够为碳-六氰基金属酸盐粒子的形式。



1. 一种具有六氰基金属酸盐正极和非金属负极的电池,所述电池包含:
具有在集电器上的六氰基金属酸盐粒子的正极,所述六氰基金属酸盐粒子具有化学式 $A'_{n'}A_mM_1xM_2y(CN)_6$,并具有普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构,
其中A阳离子选自碱金属阳离子和碱土金属阳离子;
其中A' 阳离子选自碱金属阳离子和碱土金属阳离子;
其中M1为选自2+和3+价位的金属;
其中M2为选自2+和3+价位的金属;
其中m为0或0.5~2;
其中x为0.5~1.5;
其中y为0.5~1.5;
其中n' 为0~2;
能够传导A阳离子且不含锂离子的电解质;
非金属负极;和
将所述负极与所述正极隔开的离子渗透膜,
其中A阳离子选自 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ;以及
其中A' 阳离子选自 Na^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} ,
其中所述非金属负极的材料选自:碳质材料、氧化物、硫化物、氮化物、硅、包含具有碳质材料的金属纳米粒子的复合材料和具有碳质材料的硅纳米结构。
2. 权利要求1的电池,其中所述M1金属选自:Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca和Mg;以及
其中所述M2金属选自:Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca和Mg。
3. 权利要求1的电池,其中所述M1金属选自与所述M2金属相同的金属和与所述M2金属不同的金属。
4. 权利要求1的电池,其中所述电解质选自:非水电解质和含水电解质。
5. 权利要求1的电池,其中所述A阳离子为 Na^+ 阳离子;
其中所述离子渗透膜为 Na^+ 离子渗透膜;以及
其中所述电解质为 Na^+ 可溶解的非水电解质。
6. 权利要求1的电池,其中所述A阳离子为 Mg^{2+} 阳离子;
其中所述离子渗透膜为 Mg^{2+} 离子渗透膜;以及
其中所述电解质为 Mg^{2+} 可溶解的非水电解质。
7. 权利要求1的电池,其中所述A阳离子为 Ca^{2+} 阳离子;
其中所述离子渗透膜为 Ca^{2+} 离子渗透膜;以及
其中所述电解质为 Ca^{2+} 可溶解的非水电解质。
8. 权利要求1的电池,其中A阳离子选自与所述A' 阳离子相同的材料和与所述A' 阳离子不同的材料。
9. 权利要求1的电池,其中所述正极六氰基金属酸盐粒子具有化学式 $A_mM_1xM_2y(CN)_6$,其中n'=0。
10. 权利要求1的电池,其中所述正极六氰基金属酸盐粒子具有化学式 $A'_{n'}M_1xM_2y(CN)_6$,其中m=0;

其中所述负极包含A阳离子;以及

其中所述离子渗透膜能透过A阳离子。

11. 权利要求1的电池,其中所述电池包含键合到所述六氰基金属酸盐粒子的碳(C);以及

其中在所述碳(C)与所述六氰基金属酸盐粒子之间的键选自物理键和化学键。

12. 权利要求11的电池,其中所述碳(C)为选自如下的形式:粒子、碳片、纳米管和线,所述粒子的尺寸为10纳米(nm)~20微米。

13. 权利要求12的电池,其中多个六氰基金属酸盐粒子键合到各种碳(C)形式。

14. 权利要求12的电池,其中多种碳(C)形式键合到各个六氰基金属酸盐粒子。

15. 权利要求11的电池,其中所述六氰基金属酸盐粒子小于所述碳(C),尺寸为10nm~10微米。

16. 一种形成六氰基金属酸盐电池正极的方法,所述方法包括:

提供经干燥的六氰基金属酸盐粒子,所述六氰基金属酸盐粒子具有化学式 $A'_n M_1 x M_2 y (CN)_6$ 并具有普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构,所述普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构含有杂质和 H_2O ;

其中 A' 选自碱金属阳离子和碱土金属阳离子;

其中 M_1 为选自2+和3+价位的金属;

其中 M_2 为选自2+和3+价位的金属;

其中 n 为0.5~2;

其中 x 为0.5~1.5;

其中 y 为0.5~1.5;

将所述六氰基金属酸盐粒子与粘合剂和电子导体粉末混合在低沸点溶剂中而得到混合物;

对所述混合物进行干燥,形成 $A'_n M_1 x M_2 y (CN)_6$ 糊料;

利用所述糊料对金属集电器进行涂布以形成正极;

对所述糊料进行干燥;

将所述正极浸泡在有机第一电解质中,所述有机第一电解质包含选自碱金属阳离子和碱土金属阳离子的盐;

在所述正极与第一对电极之间的有机第一电解质中接受第一电场;

响应所述第一电场,同时将 A' 阳离子、杂质和水分子从所述普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构中的间隙空间除去;以及

在所述正极上形成六氰基金属酸盐粒子,所述粒子具有化学式 $A'^{n'} M_1 x M_2 y (CN)_6$,其中 $n' < n$ 。

17. 权利要求16的方法,还包括:

在形成 $A'^{n'} M_1 x M_2 y (CN)_6$ 之后,将所述正极浸泡在包含具有A阳离子的盐的有机第二电解质中,其中A选自碱金属阳离子和碱土金属阳离子;

在所述正极和包含A元素的第二对电极之间的所述有机第二电解质中接受第二电场;

响应所述第二电场,将A阳离子添加到 $A'^{n'} M_1 x M_2 y (CN)_6$ 晶体结构的间隙空间中;以及

利用具有化学式 $A'^{n'} A_m M_1 x M_2 y (CN)_6$ 的六氰基金属酸盐粒子形成正极,其中 m 为0.5~2。

18. 权利要求17的方法,其中将所述正极浸泡在包含具有A阳离子的盐的所述有机第二电解质中包括:所述A阳离子选自与所述A'阳离子相同的材料和与所述A'阳离子不同的材料。

19. 权利要求16的方法,其中所述A'阳离子选自 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 。

20. 权利要求17的方法,其中所述A阳离子选自 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 。

21. 权利要求16的方法,其中所述M1金属选自:Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca和Mg;以及

其中所述M2金属选自:Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca和Mg。

22. 权利要求16的方法,其中所述M1金属选自与所述M2金属相同的金属和与所述M2金属不同的金属。

23. 权利要求16的方法,其中提供经干燥的六氰基金属酸盐粒子包括:提供具有5纳米(nm)~10微米尺寸的粒子。

24. 权利要求16的方法,其中将所述六氰基金属酸盐粒子与粘合剂和电子导体粉末混合包括:与选自聚四氟乙烯(PTFE)和PVDF中的粘合剂混合。

25. 权利要求16的方法,其中将所述六氰基金属酸盐粒子与粘合剂和电子导体粉末混合包括:与选自如下材料中的具有5nm~10 μm 粒径的电子导体粉末混合:炭黑、碳纳米管、碳纳米线和石墨烯。

26. 权利要求16的方法,其中形成 $\text{A}'_n\text{M}_1\text{M}_2\text{y}(\text{CN})_6$ 糊料包括:形成如下糊料,其具有60重量(wt)%~95重量(wt)%的 $\text{A}'_n\text{M}_1\text{M}_2\text{y}(\text{CN})_6$ 、0重量(wt)%~30重量%的电子导体粉末和1重量(wt)%~15重量%的粘合剂。

27. 权利要求17的方法,其中形成具有化学式 $\text{A}_m\text{A}'_{n'}\text{M}_1\text{M}_2\text{y}(\text{CN})_6$ 的六氰基金属酸盐粒子包括:形成具有化学式 $\text{A}_m\text{M}_1\text{M}_2\text{y}(\text{CN})_6$ 的六氰基金属酸盐粒子,其中 $n'=0$ 。

28. 权利要求25的方法,其中利用所述糊料对金属集电器进行涂布以形成正极包括:使用选自如下的方法:化学气相沉积法(CVD)、气相原子层沉积法(ALD)和液相涂布法。

29. 权利要求25的方法,其中利用所述糊料对金属集电器进行涂布以形成正极包括:利用碳以选自如下的方式进行涂布:完全覆盖和部分覆盖 $\text{A}'_n\text{M}_1\text{M}_2\text{y}(\text{CN})_6$ 粒子的表面。

30. 权利要求16的方法,其中提供经干燥的六氰基金属酸盐粒子,所述六氰基金属酸盐粒子具有化学式 $\text{A}'_n\text{M}_1\text{M}_2\text{y}(\text{CN})_6$ 并具有普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构,所述普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构含有杂质和 H_2O ,所述提供经干燥的六氰基金属酸盐粒子包括:

在合成六氰基金属酸盐期间添加导电碳;

收集碳-六氰基金属酸盐 $\text{A}'_n\text{M}_1\text{M}_2\text{y}(\text{CN})_6$ 结构;

在去离子水中对碳-六氰基金属酸盐 $\text{A}'_n\text{M}_1\text{M}_2\text{y}(\text{CN})_6$ 结构进行洗涤;以及
对所述碳-六氰基金属酸盐结构进行干燥。

31. 权利要求30的方法,其中在合成六氰基金属酸盐期间添加导电碳包括:

将导电碳与铁氰化钾溶液合并,形成第一溶液;

对所述第一溶液进行搅拌;

准备 Fe^{2+} 溶液;

将所述 Fe^{2+} 溶液与所述第一溶液合并,形成第二溶液;

对所述第二溶液进行搅拌;以及

其中收集碳-六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 结构包括:从所述第二溶液中收集碳-六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 结构。

32. 权利要求30的方法,其中在合成六氰基金属酸盐期间添加导电碳包括:导电碳为选自如下的形式:粒子、碳片、石墨烯、纳米管和线,其中所述粒子的尺寸为10纳米(nm)~20微米。

33. 权利要求32的方法,其中形成六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 糊料包括:利用键合到各种碳形式的多个六氰基金属酸盐粒子形成糊料,其中所述键选自物理键和化学键。

34. 权利要求32的方法,其中形成六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 糊料包括:利用键合到各个六氰基金属酸盐粒子的多种碳形式形成糊料,其中所述键选自物理键和化学键。

35. 权利要求30的方法,其中形成所述六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 糊料包括:利用具有10nm~10微米尺寸的六氰基金属酸盐粒子形成糊料。

36. 权利要求16的方法,其中提供经干燥的六氰基金属酸盐粒子,所述六氰基金属酸盐粒子具有化学式 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 并具有普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构,所述普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构含有杂质和 H_2O ,所述提供经干燥的六氰基金属酸盐粒子包括:

形成六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 粒子;

利用导电碳对所述六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 粒子进行涂布;以及

形成碳-六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 结构。

37. 权利要求36的方法,其中利用导电碳对所述六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 粒子进行涂布包括:使用选自如下形式的导电碳:粒子、碳片、纳米管和线,所述粒子的尺寸为10纳米(nm)~20微米。

38. 权利要求36的方法,其中形成六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 糊料包括:利用键合到各个六氰基金属酸盐分子的多个碳原子形成糊料,其中所述键选自物理键和化学键。

39. 权利要求36的方法,其中形成六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 粒子包括:使用选自如下的方法来形成所述六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 粒子:模板法、水热法、共沉淀法和声化学合成法。

40. 权利要求36的方法,其中利用导电碳对所述六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 粒子进行涂布包括:使用选自如下的方法:原子层沉积(ALD)、物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、水热合成和球磨法。

41. 权利要求36的方法,其中形成六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 粒子包括:形成具有10nm~10微米尺寸的六氰基金属酸盐 $A'_nM_1xM_2y(CN)_6$ 粒子。

具有六氰基金属酸盐正极和非金属负极的碱金属和碱土金属离子电池

技术领域

[0001] 本发明一般涉及电化学电池,更具体地,涉及由六氰基金属酸盐(hexacyanometallate)正极和非金属负极制成的碱金属或碱土金属离子电池。

[0002] 本发明还涉及电化学电池,更具体地,涉及用于形成碳-六氰基金属酸盐电池电极的方法。

背景技术

[0003] 电池是一种通过其能够将化学能和电能来回转换的电化学电池。电池的能量密度由其电压和充电容量决定。锂相对于 H_2/H^+ 具有 $-3.04V$ 的最负电势,并具有 3860 毫安时每克(mAh/g)的最高重量比容量。由于其能量密度高,所以锂离子电池已经引发了便携式电子产品的革命。然而,锂金属的高成本使商业化锂电池作为大型能量存储装置成为了疑问。此外,对锂的需求及其矿物储量已经引起了制造其它其它类型的金属离子电池作为其替代品的需求。

[0004] 锂离子(Li 离子)电池使用储锂化合物作为正极(正极)和负极(负极)电极材料。随着电池循环的进行,锂离子(Li^+)在正极与负极之间进行交换。 Li 离子电池被称作摇椅电池,因为随着对电池进行充电和放电,锂离子在正极与负极之间来回“摇摆”。正极(正极)材料典型地为在铝集电器上的具有层状结构的金属氧化物如锂钴氧化物($LiCoO_2$)或具有隧道结构的材料如锂锰氧化物($LiMn_2O_4$)。负极(负极)材料典型地为在铜集电器上的石墨碳,也为层状材料。在充电-放电过程中,锂离子嵌入活性材料的间隙空间或从其脱嵌。

[0005] 与锂离子电池类似,金属离子电池使用金属离子主体化合物作为其电极材料,其中金属离子能够容易并可逆地移动。对于 Li^+ 离子,其具有所有金属离子中最小的半径并与许多材料如层状 $LiCoO_2$ 、橄榄石结构的 $LiFePO_4$ 、尖晶石结构的 $LiMn_2O_4$ 等的间隙空间相容。尺寸大的其它金属离子如 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Al^{3+} 、 Zn^{2+} 等使 Li 基嵌入化合物严重变形并在几个充/放电循环内破坏其结构。因此,必须使用具有大间隙空间的新材料容纳金属离子电池中的这种金属离子。

[0006] 图1描绘了金属离子电池中具有大间隙空间的电极材料的骨架结构(现有技术)。不可避免的是,如图所示,这些材料中大的间隙空间易于吸收水分子和杂质离子。水分子还占据电极材料中的晶格位置。尽管这些开放的空间非常适合大尺寸金属离子嵌入,但是水分子和杂质离子劣化电化学性能。在该实例中,具有立方体/四面体/六面体骨架结构的普鲁士蓝类似物(PB)具有开放的“沸石”晶格,其使得 Na^+/K^+ 离子在所述骨架结构中容易并可逆地移动。

[0007] 图2显示普鲁士蓝及其类似物的晶体结构(现有技术)。其一般分子式为 $AM_1M_2(CN)_6 \cdot zH_2O$,其中四面体配位的A位点为碱金属或碱土金属离子, M_1 和 M_2 为金属离子。所述 M_1 和 M_2 金属以三维棋盘图案排列并显示为二维图案。所述晶体结构与 ABX_3 钙钛矿的晶体结构类似。 M_1 和 M_2 金属离子有序地排列在B位点上。 M_1 离子以八面体的方式配位到 CN^- 基团的

氮端,且M2离子配位到其碳端。M1和M2离子由C≡N连接形成具有大间隙空间的普鲁士蓝骨架结构。

[0008] M1和M2的比例可以为任意数值。氰化物配体(C≡N)以八面体的方式配位M1和M2构成具有大间隙空间的立方体骨架结构。“A”的金属离子或分子能够位于间隙空间内并平衡局部电荷。尽管在普鲁士蓝及其类似物中A:M1:M2:H₂O的分子比不是精确地为1:1:1:0,但为了简便本文中使用了分子通式AM₁M₂(CN)₆。AM₁M₂(CN)₆的典型化合物包括普鲁士白(K₂Fe(II)Fe(II)(CN)₆)、普鲁士蓝(KFe(II)Fe(III)(CN)₆)、柏林绿(Fe(III)Fe(III)(CN)₆)及其类似物。C≡N的键偶极矩为约3.0Debye,其使得在骨架结构中具有不同自旋状态的M1和M2离子有序化。AM₁M₂(CN)₆的材料已经在光学、磁性和电化学方面展示了多种有趣的功能。

[0009] 在利用AM₁M₂(CN)₆作为电极组分的电化学电池中,仅在以下条件下能够发生电化学反应,即如果:(1)氧化还原电对存在于所述结构中,(2)离子能够传输进入/离开所述结构和(3)电子能够传输以平衡电荷中性。例如,能够将在普鲁士蓝中发生的电化学反应表述如下:

[0010] $\text{KFe(II)Fe(III)(CN)}_6 + \text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{K}_2\text{Fe(II)Fe(II)(CN)}_6$ 。

[0011] 在普鲁士蓝中,氧化还原电对为Fe²⁺/Fe³⁺。在还原反应中,Fe³⁺离子得到电子并还原为Fe²⁺,并且钾离子移动到化合物的间隙空间内以平衡电荷。一旦离子扩散或电子传导变得非常缓慢,反应电压偏离平衡(超电势)并得到 $V = V_{\text{eq}} - V_{\text{over}}$,其中“ V_{eq} ”为电化学反应的平衡电势且“ V_{over} ”是超电势。更慢的离子或电子传输导致高超电势和低反应电压。对于电池,其能量为 $E = V \times I = (V_{\text{eq}} - V_{\text{over}}) \times I$,其中“I”是电流。大的超电势和小的电流导致电化学反应的性能差。

[0012] AM₁M₂(CN)₆材料具有大的间隙空间,其中离子能够移动进入和离开晶格。离子传输不是影响电化学反应的动力学参数的限制因素。另一方面,AM₁M₂(CN)₆在价带和导带之间具有宽的带隙。这意味着,AM₁M₂(CN)₆是非常差的电子导体。例如干燥的普鲁士蓝是绝缘体,且普鲁士白和柏林绿是半导体。沿M1-N≡C-M2的骨架结构缓慢的电子传输导致含AM₁M₂(CN)₆的系统差的电化学性能。

[0013] 大的间隙位点可以容纳大尺寸的碱金属或碱土金属离子(A)。水分子还可以占据PB类似物中的晶格位置。连接间隙位点的离子通道与溶剂化的碱金属离子如钠、钾和碱土金属离子如镁和钙具有类似的尺寸,允许这些离子在整个晶格内快速传输。因此,PB是用于钠/钾/镁/钙离子电池中的电极材料的良好选择。然而,热重分析(TG)表明,每个PB分子包含四到六个水分子。水和杂质离子占据在这些材料中明显减少了容纳金属离子的空间并导致这些电极材料的容量下降。因此,虽然KCuFe(CN)₆具有85.2mAh/g的理论容量,但其实际容量小于60mAh/g。另外,水可以与嵌入的金属离子反应并降低金属离子电池的库伦效率和能量效率。至今,尚未报道将水和杂质离子从用于金属离子电池的六氰基金属酸盐电极材料的大间隙空间和晶格位置除去的方法。因此,利用六氰基金属酸盐电极的大部分金属离子电池使用水溶液作为电解质。这些电池的比容量小且电压低。

[0014] 过渡金属六氰基金属酸盐的开放骨架结构为碱金属和碱土金属离子(A_x)提供更快且可逆的嵌入过程。在金属离子电池结构中,金属离子需要储存在组装之前的负极或正极中。在具有LiCoO₂、LiFePO₄和LiMn₂O₄正极的Li离子电池的情况下,Li离子储存在正极中且负极为碳。因此,在放电状态下对这些电池进行组装。在其具有任何用于放电的电力前,

这些电池需要通过充电循环的运行将Li离子移动到碳负极。在Li-S、Li-空气和Na-S电池的情况下,金属离子储存在负极中。实际上,这些负极由Li和Na金属制成。在充电状态下对这些电池进行组装-意味着电池能够在组装之后立即放电。由于碱金属(例如Li、Na和K)和其它碱土金属(例如Mg和Ca)与水蒸气和氧气的反应性非常高,所以这种电池的制造成本将显著的高,因为所述制造必须在受控环境中完成。

[0015] 在利用六氰基金属酸盐 $A_xM_1M_2(CN)_6$ 作为正极材料的钠离子电池和钾离子电池的情况下,易于将金属负极用于金属离子电池。例如,Na离子电池能够由钠负极和 $KFe_2(CN)_6$ 正极制成,或K离子电池具有钾负极和 $KFe_2(CN)_6$ 正极。然而,如果使用金属负极,则这些电池必须在受控环境(不含 H_2O 、不含氧气)中组装。

[0016] 如果利用六氰基金属酸盐 $A_xM_1M_2(CN)_6$ 正极和非金属负极制成碱金属和碱土金属离子电池,则是有利的。

[0017] 如果可以改善在 $A_xM_1M_2(CN)_6$ 电池电极中的电子传输,则是有利的。

发明内容

[0018] 本文中所述的是具有 $A_xM_1M_2(CN)_6$ 正极的碱金属离子电池(例如钠离子电池或钾离子电池),其中所述A阳离子可以为Na或K,例如其中 $x=0\sim 2$ 且负极为非金属。还公开了一种具有 $A_xM_1M_2(CN)_6$ 正极的碱土金属离子电池(例如镁离子电池或钙离子电池),其中所述A阳离子为Mg或Ca,例如其中 $x=0\sim 1$ 且所述负极为非金属。用于负极(负极)的非金属材料包括碳质材料、氧化物、硫化物等。

[0019] 所述电池展示了高能量、长循环寿命和低成本。还公开了一种形成电极的方法,所述电极在最初无钠离子或钾离子之前充当六氰基金属酸盐的离子源。能够将非水聚合物或固体电解质用于电池中。 M_1 和 M_2 为相同或不同的金属离子。 M_1 和 M_2 的一部分实例如下: M_1 、 $M_2=Ti$ 、 V 、 Cr 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Ni 、 Cu 、 Zn 、 Ca 、 Mg 等。 M_1 和 M_2 之比能够为任意数值。所述电池由于使用非水电解质而具有高电压。

[0020] 因此,提供一种用于形成六氰基金属酸盐电池正极的方法。所述方法提供干燥的六氰基金属酸盐粒子,所述六氰基金属酸盐粒子具有化学式 $A'_nM_1M_2(CN)_6$ 并具有普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构,所述普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构含有杂质和 H_2O 。 A' 为碱金属阳离子或碱土金属阳离子。 M_1 为具有2+或3+价位的金属。同样地, M_2 为具有2+或3+价位的金属。 (n) 为 $0.5\sim 2$, x 为 $0.5\sim 1.5$,且 y 为 $0.5\sim 1.5$ 。将六氰基金属酸盐粒子与粘合剂和电子导体粉末混合在低沸点溶剂中。对混合物进行干燥以形成 $A'_nM_1M_2(CN)_6$ 糊料。利用糊料对金属集电器进行涂布,形成正极。在对糊料干燥之后,将正极浸泡在有机第一电解质中,所述有机第一电解质包含具有碱金属阳离子或碱土金属阳离子的盐,并在正极与第一对电极之间的第一电解质中产生第一电场。与第一电场相对应,所述方法同时将 A' 阳离子、杂质和水分子从普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构中的间隙空间和晶格位置除去。在正极上面形成六氰基金属酸盐粒子,所述粒子具有化学式 $A'_nM_1M_2(CN)_6$,其中 $n'<n$ 。

[0021] 然后,所述方法将正极浸泡在包含具有A阳离子的盐的有机第二电解质中,其中A为碱金属阳离子或碱土金属阳离子。与在正极和包含A元素的第二对电极之间的第二电解质中产生第二电场相对应,将A阳离子添加到 $A'_nM_1M_2(CN)_6$ 晶体结构的间隙空间中。结果,利用具有化学式 $A'_nM_1M_2(CN)_6$ 的六氰基金属酸盐粒子形成了正极,其中 m 为 $0.5\sim 2$ 。

[0022] 下面提供了上述方法和具有六氰基金属酸盐正极及非金属负极的电池的其它其它细节。

[0023] 本文中描述了一种缩短AM1M2(CN)₆材料中电子传输路径并提高其在电化学应用中的性能的方法。所述方法产生均匀且小粒径的AM1M2(CN)₆材料,使其成为更好的电子导体。所述方法还能降低AM1M2(CN)₆的电化学反应的超电势并提高电流。

[0024] 因此,提供一种形成碳-六氰基金属酸盐电池电极的方法。所述方法在合成六氰基金属酸盐期间添加导电碳。收集碳-六氰基金属酸盐(AM1M2(CN)₆)结构,在去离子水中洗涤,然后干燥。一方面,在合成六氰基金属酸盐期间添加碳包括:将导电碳与铁氰化钾溶液合并,形成第一溶液;对所述第一溶液进行搅拌;准备Fe²⁺溶液;将所述Fe²⁺溶液与所述第一溶液合并,形成第二溶液;及对所述第二溶液进行搅拌。从所述第二溶液中收集聚集的碳-六氰基金属酸盐(AM1M2(CN)₆)结构。

[0025] 所述方法可以包括如下其它步骤。将碳-六氰基金属酸盐结构与粘合剂和电子导体粉末混合在低沸点溶剂中,形成碳-AM1M2(CN)₆糊料。利用糊料对金属集电器进行涂布,然后对糊料进行干燥以形成电极。

[0026] 下面对上述方法的其它细节、以及用于电池电极应用的紧密接触的碳-六氰基金属酸盐结构和用于形成碳-六氰基金属酸盐电池电极的其它方法进行描述。

附图说明

[0027] 图1描绘了金属离子电池中具有大间隙空间的电极材料的骨架结构(现有技术)。

[0028] 图2展示了普鲁士蓝及其类似物的晶体结构(现有技术)。

[0029] 图3是具有六氰基金属酸盐正极和非金属负极的电池的部分横断面视图。

[0030] 图4是处于放电状态的具有由Na⁺离子渗透膜隔开的Na_xM1M2(CN)₆正极和非金属负极的Na离子电池的部分横断面示意图。

[0031] 图5A~5C描绘了三种电池构型。

[0032] 图6是显示用于形成六氰基金属酸盐电池正极的方法的流程图。

[0033] 图7是显示用于形成非金属电池负极的方法的流程图。

[0034] 图8A和8B是描绘用于电池电极应用的紧密接触的碳-六氰基金属酸盐结构的不同变体的示意图。

[0035] 图9A和9B是对未涂布的和导体涂布的AM1M2(CN)₆粒子中的电子传输进行比较的图。

[0036] 图10是描绘在合成AM1M2(CN)₆期间一步六氰基金属酸盐涂布方法的示意图。

[0037] 图11是描绘在涂布在AM1M2(CN)₆粒子上的导体膜的图。

[0038] 图12是显示用于形成碳-六氰基金属酸盐电池电极的方法的流程图,其中将KFe(II)Fe(III)(CN)₆用作实例。

[0039] 图13是显示用于形成碳-六氰基金属酸盐电池电极的替代方法的流程图。

[0040] 图14是显示用于形成碳-六氰基金属酸盐电池电极的方法的另一种变体的流程图。

[0041] 图15A和15B是KNiFe(CN)₆的扫描电子显微镜(SEM)图像。

[0042] 图16A和16B分别描绘了两种电池的充电和放电行为。

具体实施方式

[0043] [实施方案1]

[0044] 图3是具有六氰基金属酸盐正极和非金属负极的电池的部分横断面视图。电池100包含六氰基金属酸盐粒子104在集电器106上的正极102。所述六氰基金属酸盐粒子具有化学式 $A'^{n'}A_mM_1xM_2y(CN)_6$,并具有普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构(参见图2)。A阳离子可以为碱金属阳离子或碱土金属阳离子。同样地,A'阳离子可以为碱金属阳离子或碱土金属阳离子。例如,A和A'阳离子可以为 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 。注意:A和A'阳离子可以为相同或不同的材料。

[0045] M1是具有2+或3+价位的金属。同样地,M2是具有2+或3+价位的金属。例如,M1和M2金属可以为Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca或Mg。M1金属可以为与M2金属相同的金属,或与M2金属不同的金属。

[0046] 根据上述六氰基金属酸盐化学式,m为0.5~2,x为0.5~1.5,y为0.5~1.5,且n'为0~2。在一个方面,正极六氰基金属酸盐粒子104具有化学式 $A_mM_1xM_2y(CN)_6$,其中n'=0。

[0047] 电池100还包含能够传导A阳离子110的电解质108。离子渗透膜112将非金属负极114和正极102隔开。负极材料的一部分实例包括碳质材料、氧化物、硫化物、氮化物、硅、包含具有碳质材料的金属纳米粒子的复合材料和具有碳质材料的硅纳米结构。电解质108可以为非水电解质、有机电解质、凝胶电解质、聚合物电解质、固体电解质或含水电解质。

[0048] 在电池的一个实例中,A阳离子为 Na^+ 阳离子,离子渗透膜112为 Na^+ 离子渗透膜,且电解质108为 Na^+ 可溶解的非水电解质。正极通常可以表示为: $Na_2M_1M_2(CN)_6$ 、 $NAM_1M_2(CN)_6$ 、 $NaKM_1M_2(CN)_6$ 或 $M_1M_2(CN)_6$ 。M1、M2=Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca、Mg等。M1和M2之比能够为任意数值。例如: $Na_2Fe_2(CN)_6$ 、 $NaFe_2(CN)_6$ 、 $NaKFe_2(CN)_6$ 和 $Fe_2(CN)_6$ 。

[0049] 在另一个实例中,A阳离子为 K^+ 阳离子,离子渗透膜112为 K^+ 离子渗透膜,且电解质108为 K^+ 可溶解的非水电解质。正极材料通常可以表示为: $K_2M_1M_2(CN)_6$ 、 $KM_1M_2(CN)_6$ 、 $NaKM_1M_2(CN)_6$ 或 $M_1M_2(CN)_6$ 。M1、M2=Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca、Mg等。M1和M2之比能够为任意数值。例如: $K_2Fe_2(CN)_6$ 、 $KFe_2(CN)_6$ 和 $NaKFe_2(CN)_6$ 。

[0050] 在另一个实例中,A阳离子为 Mg^{2+} 阳离子,离子渗透膜112为 Mg^{2+} 离子渗透膜,且电解质108为 Mg^{2+} 可溶解的非水电解质。正极材料通常可以表示为: $MgM_1M_2(CN)_6$ 、 $Mg_{0.5}M_1M_2(CN)_6$ 或 $M_1M_2(CN)_6$ 。M1、M2=Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca、Mg等。M1和M2之比能够为任意数值。例如: $MgFe_2(CN)_6$ 、 $Mg_{0.5}Fe_2(CN)_6$ 或 $Fe_2(CN)_6$ 。

[0051] 如果A阳离子为 Ca^{2+} 阳离子,离子渗透膜112为 Ca^{2+} 离子渗透膜,且电解质108为 Ca^{2+} 可溶解的非水电解质。Ca离子电池的通常表示式与Mg离子电池的相同,仅在上式中用Ca代替Mg。

[0052] 在一个方面中,正极六氰基金属酸盐粒子104具有化学式 $A'^{n'}M_1xM_2y(CN)_6$,其中m=0。负极114包含A阳离子,且离子渗透膜112可以透过A阳离子。更具体地,离子渗透膜112可以透过用于负极114中的A阳离子。如本文中所使用的,将负极定义为非金属负极,条件是其为包含金属的复合材料。

[0053] 由此,公开了具有 $A_xM_1M_2(CN)_6$ 正极(正极)、非金属材料的负极(负极)、将正极和负极隔开的离子渗透膜和电解质的钠离子、钾离子、镁离子和钙离子电池。 $A_xM_1M_2(CN)_6$ 材料展

示了如图2中所示的由M1-N-C-M2骨架和大间隙空间构成的骨架结构。M1和M2是相同或不同的金属离子(M1、M2=Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca、Mg等)且其比例能够为任意数值。A离子(Na、K、Mg和Ca)能够在间隙空间中容易且可逆地移动。负极为非金属材料。其能够为碳质材料、氧化物、硫化物或氮化物中的一种。对于电池,为了获得高电压可以将非水电解质如有机电解质、凝胶电解质、聚合物电解质、固体电解质等用于电池中。

[0054] 图4是处于放电状态的具有由Na⁺离子渗透膜112隔开的Na_xM1M2(CN)₆正极102和非金属负极114的Na离子电池的部分横断面示意图。为了获得高电压,将Na⁺可溶解的非水溶液108、聚合物或固体电解质用于Na离子电池中。非金属负极114为碳质材料、氧化物、硫化物等。在充电/放电过程中,Na⁺离子在正极102与负极114之间来回“摇动”。类似地,K离子电池具有K_xM1M2(CN)₆正极、非金属负极和将正极和负极隔开的K⁺离子渗透膜。下面显示了在正极和负极处的电池充电反应。

[0055] 关于钠离子电池,正极:

[0056] $\text{Na}_x\text{M1M2(CN)}_6 \rightarrow x\text{Na}^+ + \text{M1M2(CN)}_6 + x\text{e}^-$; 和

[0057] 负极:

[0058] $\text{Na}^+ + \text{e}^- \rightarrow (\text{Na})$; 非金属负极材料。

[0059] 关于钾离子电池,正极:

[0060] $\text{K}_x\text{M1M2(CN)}_6 \rightarrow x\text{K}^+ + \text{M1M2(CN)}_6 + x\text{e}^-$; 及

[0061] 负极:

[0062] $\text{K}^+ + \text{e}^- \rightarrow (\text{K})$; 非金属负极材料。

[0063] 关于镁离子电池,正极:

[0064] $\text{Mg}_x\text{M1M2(CN)}_6 \rightarrow x\text{Mg}^{2+} + \text{M1M2(CN)}_6 + 2x\text{e}^-$; 及

[0065] 负极:

[0066] $\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow (\text{Mg})$; 非金属负极材料。

[0067] 关于钙离子电池,正极:

[0068] $\text{Ca}_x\text{M1M2(CN)}_6 \rightarrow x\text{Ca}^{2+} + \text{M1M2(CN)}_6 + 2x\text{e}^-$; 及

[0069] 负极:

[0070] $\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow (\text{Ca})$; 非金属负极材料。

[0071] 在放电过程中,所有反应都在可逆方向上发生。

[0072] 正极制造工艺流程如下。将具有5nm~1μm粒径粒径的干燥的A'_nM1_xM2_y(CN)₆(A'=Na、K、Mg或Ca)粉末与粘合剂如聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等及电子导体粉末混合于低沸点溶剂中以形成糊料。电子导体粉末可以为粒径粒径为5nm~10μm的炭黑、碳纳米管、碳纳米线、石墨烯等。A'_nM1_xM2_y(CN)₆(A'=Na、K、Mg或Ca)粉末即使在干燥工艺之后仍包含结晶水。未将水示于所述式中。糊料的组成为60重量%~95重量%的A'_nM1_xM2_y(CN)₆、0重量%~30重量%的电子导体粉末和1重量%~15重量%的粘合剂。将糊料涂布在用作正极集电器的金属箔或网(Al、Ti等)上。在干燥之后,电极经受成形工艺。成形工艺包括两个步骤:第一步是从A'_nM1_xM2_y(CN)₆晶格中除去离子(A'_n)和残留水。第二步是将Na离子、K离子、Mg离子或Ca离子填充入A'_nM1_xM2_y(CN)₆晶格中。Na离子和K离子(Mg离子和Ca离子)占据A位点且这些离子在放电/充电循环期间移动进入/离开A'_nM1_xM2_y(CN)₆晶格。在由Yuhao Lu等人发明的序号为13/432,993题目为ELECTRODE FORMING PROCESS FOR METAL-ION

BATTERY WITH HEXACYANOMETALLATE ELECTRODE的母申请中提供了2步成形工艺的其它细节。

[0073] 成形工艺能够总结如下。为了简便,假设A位点处的离子都在第一步骤中被除去。

[0074] 在第一步骤中:

[0075] $A'_n M_1 M_2 (CN)_6 \rightarrow n A' + M_1 M_2 (CN)_6 + n e^-$;

[0076] 残留水被除去: $2H_2O = 4H^+ + O_2 \uparrow + 4e^-$ 。

[0077] 在第二步骤中:

[0078] 对于钠离子电池 $M_1 M_2 (CN)_6 + m e^- + m Na^+ \rightarrow Na_m M_1 M_2 (CN)_6$ ($m \geq 1$); 或

[0079] 对于钾离子电池 $M_1 M_2 (CN)_6 + m e^- + m K^+ \rightarrow K_m M_1 M_2 (CN)_6$ ($m \geq 1$); 或

[0080] 对于镁离子电池 $M_1 M_2 (CN)_6 + 2m e^- + m Mg^{2+} \rightarrow Mg_m M_1 M_2 (CN)_6$ ($m \geq 0.5$); 或

[0081] 对于钙离子电池 $M_1 M_2 (CN)_6 + 2m e^- + m Ca^{2+} \rightarrow Ca_m M_1 M_2 (CN)_6$ ($m \geq 0.5$)。

[0082] 所有步骤都在无水环境中进行。在成形工艺之后,电极准备用于电池组装。

[0083] 注意,在成形工艺之前正极材料 $A'_n M_1 M_2 (CN)_6$ 中的 A' 离子和在成形工艺之后 $A_m M_1 M_2 (CN)_6$ 中的 A 离子可以为不同的材料。例如,在电极成形工艺之前使用 $K_x M_1 M_2 (CN)_6$,并在成形工艺之后将所述材料变为 $Na_x M_1 M_2 (CN)_6$ 或 $Na_x K_y M_1 M_2 (CN)_6$ 以应用于Na离子电池。

[0084] 负极(阳极)按如下制造。将干燥的非金属负极粉末(例如碳质材料、氧化物或硫化物)与粘合剂如PTFE或PVDF等和电子导体粉末(具有5nm~10μm粒径的炭黑、碳纳米管、碳纳米线、石墨烯等)混合在低沸点溶剂中以形成糊料。糊料的组成为60重量%~95重量%的非金属负极、0重量%~30重量%的电子导体粉末和1重量%~15重量%的粘合剂。将糊料涂布在用作负极集电器的金属箔或网(Cu、Ti、Ni等)上。负极具有非常低的电势,其能够还原有机电解质而在负极所谓的固体电解质界面(SEI)上形成离子透过层。SEI提高离子电池中负极的稳定性。然而,还原反应消耗源自正极的金属离子(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+}),这降低正极的容量。因此在电极切割和电池组装之前,将成形工艺用于负极。所述成形工艺在无水环境中实施。负极(负极)与电化学电池中的对金属电极(例如Na、K、Mg、a)成对,所述电化学电池包含具有金属离子(Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+})的有机电解质。在接收电化学电池中的电场以使得金属离子向负极移动时,金属离子插入负极中或与所述负极反应。同时,电解质与负极反应在负极表面上形成SEI层,所述SEI层包含金属离子、碳、氧和氢。然后,在相同的电化学电池中施加相对的电场,金属离子从负极中脱嵌。然而,SEI层致密。例如,如果形成Na离子电池,则对电极用Na制成,且电解质包含Na离子。在所述工艺之后,在电极上形成Na离子渗透内层。

[0085] 图5A~5C描绘了三种电池构型。在制备正极和负极之后,能够进行电池组装。薄膜将正极与负极隔开。隔膜能够为聚合物、凝胶或固体材料中的一种。夹心式电极组装能够根据电池的容器形状来构造。将电极组件放入容器中。如果需要液体溶液来帮助离子传输,则能够将其注入容器中。在所有电极都完全浸泡在电解质中之后,将容器密封。

[0086] 全固体钠离子电池或钾离子电池,对于电极的制造使用不同的组成。全固体离子电池由通过离子导体固体电解质隔开的正极和负极构成。例如,在钠离子电池中,能够将 β - Al_2O_3 、 $NaZr_2(PO_4)_3$ 、 $Na_4Zr_2(SiO_4)_3$ 及其衍生物用作 Na^+ 离子固体电解质。为了提高离子在电极中的传输,能够将5重量%~60重量%的固体电解质粉末添加到正极和负极的糊料中以制备电极。在得到电极之后,按上述将其组装成电池。

[0087] 图6是显示用于形成六氰基金属酸盐电池正极的方法的流程图。尽管为了清晰将

所述方法描述为编号的步骤的顺序,但是编号并不一定表示步骤的顺序。应理解,这些步骤中的一部分可以跳过、平行实施或在要求保持序列的严格顺序的条件下实施。然而,通常所述方法遵循所描绘步骤的数字顺序。所述方法从步骤600开始。

[0088] 步骤602提供具有化学式 $A'_n M_1 x M_2 y (CN)_6$ 的干燥的六氰基金属酸盐粒子,所述粒子具有普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构并包含杂质和 H_2O 。 A' 为碱金属阳离子或碱土金属阳离子。 M_1 为具有2+或3+价位的金属。同样地, M_2 为具有2+或3+价位的金属。 n 为0.5~2, x 为0.5~1.5,且 y 为0.5~1.5。例如, A' 阳离子可以为 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 。 M_1 金属可以为例如Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca或Mg。同样地, M_2 金属可以为Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca或Mg。 M_1 可以为与 M_2 金属相同的金属,或与 M_2 金属不同的金属。干燥的六氰基金属酸盐粒子典型地具有5nm~10 μ m的尺寸。

[0089] 步骤604将六氰基金属酸盐粒子与粘合剂和电子导体粉末混合于低沸点溶剂中。低沸点溶剂的部分实例包括乙酸戊酯、丙酮、碳酸二乙酯、碳酸二甲酯和N-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)。粘合剂可以为例如PTFE或PVDF。典型地,电子导体粉末为具有5nm~10 μ m粒径的炭黑、碳纳米管、碳纳米线或石墨烯。

[0090] 步骤606对混合物进行干燥以形成 $A'_n M_1 x M_2 y (CN)_6$ 糊料。在一个方面,糊料为60重量%~95重量(wt)%的 $A'_n M_1 x M_2 y (CN)_6$ 、0重量%~30重量%的电子导体粉末和1重量%~15重量%的粘合剂。

[0091] 步骤608利用糊料对金属集电器进行涂布,形成正极。步骤610对糊料进行干燥。步骤612将正极浸泡在有机第一电解质中,所述有机第一电解质包含具有碱金属阳离子或碱土金属阳离子的盐。步骤614在正极与第一对电极之间的第一电解质中接受第一电场。与第一电场相对应,步骤616同时将 A' 阳离子、杂质和水分子从普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构中的间隙空间移出。步骤618在正极上面形成六氰基金属酸盐粒子,所述粒子具有化学式 $A'_{n'} M_1 x M_2 y (CN)_6$,其中 $n' < n$ 。

[0092] 在一个方面,在步骤618中形成 $A'_{n'} M_1 x M_2 y (CN)_6$ 之后,步骤620将正极浸泡在包含具有A阳离子的盐的有机第二电解质中,其中A为碱金属阳离子或碱土金属阳离子。典型地,A阳离子为 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 。A阳离子可以为与 A' 阳离子相同的材料或与 A' 阳离子不同的材料。

[0093] 步骤622在正极和包含A元素的第二对电极之间的第二电解质中接受第二电场。与第二电场相对应,步骤624将A阳离子添加到 $A'_{n'} M_1 x M_2 y (CN)_6$ 晶体结构的间隙空间中。步骤626利用具有化学式 $A'_{n'} A_m M_1 x M_2 y (CN)_6$ 的六氰基金属酸盐粒子形成正极,其中 m 为0.5~2。在一方面,步骤626形成具有化学式 $A_m M_1 x M_2 y (CN)_6$ 的六氰基金属酸盐粒子,其中 $n' = 0$ 。

[0094] 图7是显示用于形成非金属电池负极的方法的流程图。所述方法在步骤700处开始。步骤702提供干燥的非金属电极粉末。步骤704将干燥的非金属负极粉末与粘合剂和电子导体粉末混合于低沸点溶剂中。步骤706形成糊料。步骤708利用糊料对金属集电器进行涂布,形成负极。在步骤710中,将糊料干燥。步骤712将负极浸泡在包含具有金属离子的盐的第一有机电解质中。步骤714在负极与金属第一对电极之间的电解质中接受第一电场。与第一电场相对应,步骤716在负极上面形成金属固体电解质界面(SEI)层。在一方面,金属SEI层另外包含碳、氧、氢和上述元素的组合。

[0095] 在形成SEI层之后,步骤718接受第二电场,所述第二电场的极性与负极和第一对

电极之间的第一电场的极性相反。步骤720将金属离子从负极除去,同时保持SEI层致密。

[0096] 在一方面,在步骤712中将负极浸泡在第一有机电解质中包括浸泡在具有A阳离子如Na、K、Mg或Ca的第一有机电解质中。同样地,步骤714使用金属第一对电极,所述金属第一对电极另外包含用于步骤712中的A阳离子。然后,步骤716由包含用于步骤712和714中的A阳离子的复合物形成负极。

[0097] 利用相关正极制造工艺已经提供了具有六氰基金属酸盐正极和非金属负极的电池。为了说明本发明而已经提供了特定材料和工艺步骤的实例。然而,本发明不能仅限制为这些实例。对本领域技术人员将出现本发明的其它变体和实施方案。

[0098] [实施方案2]

[0099] 图8A和8B是描绘用于电池电极应用的紧密接触的碳-六氰基金属酸盐结构的不同变体的示意图。结构300' 包含碳(C) 302' 和六氰基金属酸盐粒子304'。在碳302' 与六氰基金属酸盐粒子304' 之间存在键,所述键可以是由静电吸引造成的物理键,或由化学反应造成的化学键。根据六氰基金属酸盐式 $A_mM_1xM_2y(CN)_6$, x为0.5~1.5, y为0.5~1.5。

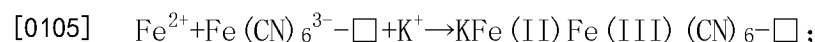
[0100] 碳302' 可以采用粒子、碳片、石墨烯、纳米粒子(小于10nm)、纳米管或线的形式,所述粒子的尺寸为10纳米(nm)~20微米。作为单词的常规含义,纳米管具有中空的中心轴。六氰基金属酸盐粒子304' 小于碳302', 尺寸为10nm~10微米。

[0101] 图8A描述了结合到各种碳形式的多个六氰基金属酸盐粒子。图8B描绘了结合到各个六氰基金属酸盐粒子的多种碳形式。

[0102] 通常,对于电池电极的制造有三个步骤。第一个步骤是制造电池电极用粒子。在 $AM_1M_2(CN)_6$ 粒子的情况中,这包括在 M_1^{n+} (n=2或3)的溶液与 $[M_2(CN)_6]^{m-}$ (m=3或4)的溶液混合之后的 $AM_1M_2(CN)_6$ 粒子的沉淀。第二个步骤是将 $AM_1M_2(CN)_6$ 粒子与导电碳粒子和有机粘合剂(聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)等)混合于低沸点溶剂中以形成糊料。通过将所有组分添加到一起并将其在球磨机罐中混合能够完成所述混合。第三个步骤是将糊料涂布在作为集电器的金属箔上。在干燥工艺之后,电极能够用于电化学电池中。然而,由于粒子非常小,所以导电碳粒子不会完全覆盖 $AM_1M_2(CN)_6$ 粒子。

[0103] 为了形成C- $AM_1M_2(CN)_6$ 紧密接触并提高电子传导,在三种情形下能够添加碳并形成与 $AM_1M_2(CN)_6$ 紧密接触:在合成 $AM_1M_2(CN)_6$ 期间;在 $AM_1M_2(CN)_6$ 粒子形成之后并在电极涂覆之前;以及在电极形成并干燥之后。图9A~11描述了形成C- $AM_1M_2(CN)_6$ 紧密接触的方法。

[0104] 图10是描绘在合成 $AM_1M_2(CN)_6$ 期间一步六氰基金属酸盐涂布方法的示意图。将电子导体如石墨烯或其它碳质材料分散在反应物溶液中。通常,电子导体具有均匀吸附溶解的反应物的大表面积。在强烈搅拌的条件下将反应物非常缓慢地滴入反应器中。在反应之后,在电子导体的表面上均匀形成小粒径的 $AM_1M_2(CN)_6$ 。在普鲁士蓝的合成中,例如能够将反应简单表述为:



[0106] 其中 $\square$ 为电子导体。

[0107] 更明确地,将炭黑(表面积:10~100m²/g)分散在铁氰化钾溶液中(其浓度能够控制在0.0005M~0.5M下)。铁氰化钾对炭黑之比由其应用来决定。在一个实例中,所述比例为80:20。能够将水溶性表面活性剂添加到溶液以得到均匀的碳分散液。在超声搅拌两小时之后,将溶液倒入量管中。在另一个量管中,准备了Fe²⁺溶液。Fe²⁺对铁氰化钾的摩尔比为2:1。

在强烈搅拌下将两种溶液非常缓慢地滴入烧杯中。在溶液完成滴加之后,将烧杯仍在搅拌下保持5小时。对烧杯中的产物进行过滤或离心分离。在去离子水中洗涤至少三次之后,在真空干燥器中将产物干燥过夜。

[0108] 图15A和15B是 $\text{KNiFe}(\text{CN})_6$ 的扫描电子显微镜 (SEM) 图像。作为实例,使用上述方法利用炭黑合成了 $\text{KNiFe}(\text{CN})_6$ 。图15A显示了在表面上均匀涂布有碳粉的 $\text{KNiFe}(\text{CN})_6$ 粒子。炭黑不仅提高了 $\text{KNiFe}(\text{CN})_6$ 的电子传导率,其还有助于形成小且均匀的 $\text{KNiFe}(\text{CN})_6$ 粒子。将由 $\text{C-KNiFe}(\text{CN})_6$ 粒子制成的电池的电性能与由 $\text{KNiFe}(\text{CN})_6$ 粒子制成的电池进行了比较。图15B是碳粒子更详细的图像。

[0109] 图16A和16B分别描绘了两种电池的充电和放电行为。与由(原位合成的) $\text{KNiFe}(\text{CN})_6$ 粒子制成的电池相比,对于由 $\text{C-KNiFe}(\text{CN})_6$ 粒子(改性的)制成的电池,小的粒径和更好的电导率提高了电极材料的利用率并提高了比容量。由 $\text{C-KNiFe}(\text{CN})_6$ 粒子制成的电极的放电容量为约600mAh/g,但纯 $\text{KNiFe}(\text{CN})_6$ 的放电容量小于30mAh/g。另外,由 $\text{KNiFe}(\text{CN})_6$ 粒子制成的电池在1C充电倍率下展示了约40mAh/g的容量。在相同条件下,由纯 $\text{KNiFe}(\text{CN})_6$ 制成的电池显示了非常低的容量。

[0110] 图11是描绘涂覆在 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 粒子上的导体膜的图。在 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 粒子合成之后,但在电极涂覆之前,能够形成 $\text{C-AM1M2}(\text{CN})_6$ 的紧密接触。利用 M1^{n+} ($n=2$ 或 3) 离子与 $[\text{M2}(\text{CN})_6]^{m-}$ ($m=3$ 或 4) 离子的反应能够合成 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 304' 的小粒子。一旦得到了 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 粒子,则使用物理或化学方法能够将电子导体如碳302' 的层涂布在其表面上。例如,能够将原子层沉积 (ALD)、物理气相沉积 (PVD)、化学气相沉积 (CVD)、水热合成或球磨法等用于涂布电子导体层。然而,两个问题值得关注。一个是一部分电子导体具有非常高的还原活性,例如能够将M1和M2从高化合价还原到低化合价的碳质材料。例如,在使用水热法将碳层涂布在 $\text{KFe}(\text{II})\text{Fe}(\text{III})(\text{CN})_6$ 表面上的过程中,能够将所述材料还原成 $\text{K}_2\text{Fe}(\text{II})\text{Fe}(\text{II})(\text{CN})_6$ 。

[0111] 另一个问题是用于涂布的电子导体的选择。在涂布过程之后,电子导体层均匀覆盖在粒子上。为了在 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 上发生电化学反应,电子导体层必须是“A”离子可透过的。换言之,电子导体层不能延迟“A”离子在 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 粒子与电解质之间的传输。在某些情况中,导电膜302' 不是必须是连续的,从而 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 粒子直接接触电解质且“A”离子易于嵌入/脱嵌 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 粒子。

[0112] 图9A和9B是对未涂布的和导体涂布的 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 粒子中的电子传输进行比较的图。在该方面中,在形成电极之后,沉积导电膜。得到小且均匀分布的粒子是提高 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 中的电子传输的步骤。为了清晰,仅利用一个 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 粒子304' 来显示电极400' (正极)。在小 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 粒子中,电子402' 与离子404' 之间的传输路径缩短。离子(A^+) 404' 穿过包围 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 粒子的电解质而进行传导。在进入 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 晶格之后, A^+ 离子404' 在朝向更负电势的方向上移动通过大的间隙位点。另一方面,电子402' 在 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 材料内移动。电子402' 在 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 粒子404' 内的移动基本由 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 材料的电子传导率表现控制。已知的是, $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 的电子传导率低,这导致电化学反应缓慢。为了提高 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 电极的电子传导率,可以将良好的电子导体406' 涂布在 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 的表面上。良好的电子导体的一个实例是碳。电子导体406' 为快速电子传输提供高速通道,如图9B中所示。在 $\text{AM1M2}(\text{CN})_6$ 的还原反应中,“A”离子沿间隙空间扩散到反应位置408', 但电子402' 能够沿外部电子导体406' 移动到反应位置。因此,电化学反应的超电势小且电流大。

[0113] A阳离子可以为碱金属阳离子或碱土金属阳离子。例如A阳离子可以为 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 或 Ca^{2+} 。M1为2+或3+价位的金属。同样地，M2为2+或3+价位的金属。例如M1和M2金属可以为Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca或Mg。M1金属可以为与M2金属相同的金属，或与M2金属不同的金属。

[0114] 图12是显示用于形成碳-六氰基金属酸盐电池电极的方法的流程图，在所述电极中将 $\text{KFe(II)Fe(III)(CN)}_6$ 用作实例。尽管为了清晰将所述方法描述为编号的步骤的顺序，但是编号并不一定表示步骤的顺序。应理解，这些步骤中的一部分可以跳过、平行实施或在不要保持顺序的严格顺序的条件下实施。然而，通常所述方法遵循所描绘步骤的数字顺序。所述方法从步骤700' 开始。

[0115] 步骤702' 在合成六氰基金属酸盐期间添加导电碳。所述导电碳能够为粒子、碳片、石墨烯、纳米粒子、纳米管或线的形式，所述粒子的尺寸为10nm~20微米。步骤704' 收集碳-六氰基金属酸盐(AM1M2(CN)_6)的结构。步骤706' 在去离子水中对碳-六氰基金属酸盐结构进行洗涤。步骤708' 对碳-六氰基金属酸盐结构进行干燥。步骤710' 将碳-六氰基金属酸盐结构与粘合剂电子导体粉末混合于低沸点溶剂中。步骤712' 形成碳- AM1M2(CN)_6 糊料。步骤714' 利用糊料对金属集电器进行涂布。步骤716' 对糊料进行干燥以形成电极。

[0116] 在一方面，在步骤702' 中合成六氰基金属酸盐期间添加碳包括分步。步骤702' a将导电碳与铁氰化钾溶液合并，形成第一溶液。步骤702' b对所述第一溶液进行搅拌。步骤702' c制备 Fe^{2+} 溶液。步骤702' d将所述 Fe^{2+} 溶液与所述第一溶液合并，形成第二溶液。步骤702' e对所述第二溶液进行搅拌。然后，步骤704' 包括从所述第二溶液中收集碳-六氰基金属酸盐(AM1M2(CN)_6)结构。在一方面，步骤702' a和702' e的组合形成特定的 AM1M2(CN)_6 材料，其可以例如为 KFeFe(CN)_6 。能够实施步骤702' 的其它方法在本领域内是已知的。

[0117] 步骤712' 可以利用键合到各种碳形式的多个六氰基金属酸盐粒子形成碳- AM1M2(CN)_6 糊料，其中所述键为物理键或化学键。或者，步骤712' 可以利用键合(化学或物理)到各个六氰基金属酸盐粒子的多种碳形式形成碳- AM1M2(CN)_6 糊料。任意一种方式，步骤712' 都可以利用具有10nm~20微米尺寸的六氰基金属酸盐粒子形成碳- AM1M2(CN)_6 糊料。

[0118] 图13是显示用于形成碳-六氰基金属酸盐电池电极的替代方法的流程图。所述方法从步骤800' 处开始。步骤802' 形成六氰基金属酸盐粒子。在一方面，六氰基金属酸盐粒子的尺寸为10nm~10微米。所述六氰基金属酸盐粒子可以使用如下方法中的一种来形成：模板法、水热法、共沉积法或声化学合成法。

[0119] 步骤804' 利用导电碳对六氰基金属酸盐粒子进行涂布。所述导电碳可以为粒子、碳片、石墨烯、纳米粒子、纳米管或线的形式，所述粒子的尺寸为10nm~20微米。可以使用如下方法中的一种来实施涂布：原子层沉积(ALD)、物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、水热合成或球磨法。步骤806' 形成碳-六氰基金属酸盐结构。步骤808' 将碳-六氰基金属酸盐结构与粘合剂和电子导体粉末混合于低沸点溶剂中。步骤810' 形成碳- AM1M2(CN)_6 糊料。步骤812' 利用糊料对金属集电器进行涂布。步骤814' 对糊料进行干燥以形成电极。

[0120] 在一方面，在步骤810' 中形成碳- AM1M2(CN)_6 糊料包括利用键合到各个六氰基金属酸盐分子的多个碳原子形成碳- AM1M2(CN)_6 糊料，其中所述键为物理键或化学键。

[0121] 图14是显示用于形成碳-六氰基金属酸盐电池电极的方法的另一种变体的流程图。所述方法在步骤900' 处开始。步骤902' 形成六氰基金属酸盐粒子。在一方面，六氰基金

属酸盐粒子的尺寸为10nm~10微米。步骤904' 将六氰基金属酸盐粒子与粘合剂和电子导体粉末混合于低沸点溶剂中。步骤906' 形成碳-AM1M2(CN)₆糊料。步骤908' 利用糊料对金属集电器进行涂布。步骤910' 对糊料进行干燥以形成电极。步骤912' 利用导电材料层对电极进行涂布。

[0122] 在一方面,在步骤912' 中利用导电材料层对电极进行涂布包括使用沉积法如CVD、气相ALD或液相涂布。在另一方面,步骤912' 使用厚度为0.5nm~20nm的导电材料。其中所述材料为碳或金属材料。在对电极进行导电材料涂布中的C-AM1M2(CN)₆包括完全覆盖或部分覆盖AM1M2(CN)₆粒子的表面的碳。

[0123] 已经提供了形成碳-六氰基金属酸盐电池电极以及碳-六氰基金属酸盐结构的方法。为了说明本发明已经提供了特定材料和方法步骤的实例。然而,本发明不能仅限制为这些实例。对本领域技术人员可以产生本发明的其它变体和实施方案。

[0124] 通过参考将如下专利并入本文中:2012年4月17日提交的由Yuhao Lu等人发明的ALKALI AND ALKALINE-EARTH ION BATTERIES WITH HEXACYANOMETALLATE CATHODE AND NON-METAL ANODE,序列号为13/449,195,代理人案号为SLA3151;和2012年3月28日提交的由Yuhao Lu等人发明的ELECTRODE FORMING PROCESS FOR METAL-ION BATTERY WITH HEXACYANOMETALLATE ELECTRODE,序列号为13/432,993,代理人案号为SLA3146。

[0125] 本发明还能够按下述构造。

[0126] (1) 一种具有六氰基金属酸盐正极和非金属负极的电池,所述电池包含:

[0127] 具有在集电器上面的六氰基金属酸盐粒子的正极,所述六氰基金属酸盐粒子具有化学式A'_nA_mM1_xM2_y(CN)₆,并具有普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构,

[0128] 其中A阳离子选自碱金属阳离子和碱土金属阳离子;

[0129] 其中A' 阳离子选自碱金属阳离子和碱土金属阳离子;

[0130] 其中M1为选自2+和3+价位的金属;

[0131] 其中M2为选自2+和3+价位的金属;

[0132] 其中m为0.5~2;

[0133] 其中x为0.5~1.5;

[0134] 其中y为0.5~1.5;

[0135] 其中n' 为0~2;

[0136] 能够传导A阳离子的电解质;

[0137] 非金属负极;和

[0138] 将所述负极与所述正极隔开的离子渗透膜。

[0139] (2) (1) 的电池,其中A阳离子选自Na⁺、K⁺、Mg²⁺和Ca²⁺;且

[0140] 其中A' 阳离子选自Na⁺、K⁺、Mg²⁺和Ca²⁺。

[0141] (3) (1) 的电池,其中所述M1金属选自:Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca和Mg;以及

[0142] 其中所述M2金属选自:Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca和Mg。

[0143] (4) (1) 的电池,其中所述M1金属选自与M2金属相同的金属和与M2金属不同的金属。

[0144] (5) (1) 的电池,其中所述负极材料选自:碳质材料、氧化物、硫化物、氮化物、硅、包含具有碳质材料的金属纳米粒子的复合材料和具有碳质材料的硅纳米结构。

- [0145] (6) (1) 的电池,其中所述电解质选自:非水电解质、有机电解质、凝胶电解质、聚合物电解质、固体电解质和含水电解质。
- [0146] (7) (1) 的电池,其中所述A阳离子为 Na^+ 阳离子;
- [0147] 其中所述离子渗透膜为 Na^+ 离子渗透膜;以及
- [0148] 其中所述电解质为 Na^+ 溶解的非水电解质。
- [0149] (8) (1) 的电池,其中所述A阳离子为 K^+ 阳离子;
- [0150] 其中所述离子渗透膜为 K^+ 离子渗透膜;以及
- [0151] 其中所述电解质为 K^+ 可溶解的非水电解质。
- [0152] (9) (1) 的电池,其中所述A阳离子为 Mg^{2+} 阳离子;
- [0153] 其中所述离子渗透膜为 Mg^{2+} 离子渗透膜;且
- [0154] 其中所述电解质为 Mg^{2+} 可溶解的非水电解质。
- [0155] (10) (1) 的电池,其中所述A阳离子为 Ca^{2+} 阳离子;
- [0156] 其中所述离子渗透膜为 Ca^{2+} 离子渗透膜;以及
- [0157] 其中所述电解质为 Ca^{2+} 可溶解的非水电解质。
- [0158] (11) (1) 的电池,其中A阳离子选自与所述A' 阳离子相同的材料和与所述A' 阳离子不同的材料。
- [0159] (12) (1) 的电池,其中所述正极六氰基金属酸盐粒子具有化学式 $\text{A}_m\text{M}_1\text{xM}_2\text{y}(\text{CN})_6$,其中 $n'=0$ 。
- [0160] (13) (1) 的电池,其中所述正极六氰基金属酸盐粒子具有化学式 $\text{A}'_{n'}\text{M}_1\text{xM}_2\text{y}(\text{CN})_6$,其中 $m=0$;
- [0161] 其中所述负极包含A阳离子;以及
- [0162] 其中所述离子渗透膜可透过A阳离子。
- [0163] (14) 一种形成六氰基金属酸盐电池电极的方法,所述方法包括:
- [0164] 提供干燥的六氰基金属酸盐粒子,所述六氰基金属酸盐粒子具有化学式 $\text{A}'_n\text{M}_1\text{xM}_2\text{y}(\text{CN})_6$ 并具有普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构,所述普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构含有杂质和 H_2O ;
- [0165] 其中A' 选自碱金属阳离子和碱土金属阳离子;
- [0166] 其中M1为选自2+和3+价位的金属;
- [0167] 其中M2为选自2+和3+价位的金属;
- [0168] 其中n为0.5~2;
- [0169] 其中x为0.5~1.5;
- [0170] 其中y为0.5~1.5;
- [0171] 将所述六氰基金属酸盐粒子与粘合剂和电子导体粉末混合在低沸点溶剂中;
- [0172] 对所述混合物进行干燥,形成 $\text{A}'_n\text{M}_1\text{xM}_2\text{y}(\text{CN})_6$ 糊料;
- [0173] 利用所述糊料对金属集电器进行涂布,形成正极;
- [0174] 对所述糊料进行干燥;
- [0175] 将所述正极浸泡在有机第一电解质中,所述有机第一电解质包含选自碱金属阳离子和碱土金属阳离子的盐;
- [0176] 在所述正极与第一对电极之间的第一电解质中接受第一电场;

[0177] 相应与所述第一电场,同时将A'阳离子、杂质和水分子从所述普鲁士蓝六氰基金属酸盐晶体结构中的间隙空间除去;以及

[0178] 在所述正极上形成六氰基金属酸盐粒子,所述粒子具有化学式 $A'_{n'}M1_xM2_y(CN)_6$,其中 $n' < n$ 。

[0179] (15) (14)的方法还包括:

[0180] 在形成 $A'_{n'}M1_xM2_y(CN)_6$ 之后,将所述正极浸泡在包含具有A阳离子的盐的有机第二电解质中,其中A选自碱金属阳离子和碱土金属阳离子;

[0181] 在所述正极和包含A元素的第二对电极之间的所述第二电解质中接受第二电场;

[0182] 响应所述第二电场,将A阳离子添加到 $A'_{n'}M1_xM2_y(CN)_6$ 晶体结构的间隙空间中;以及

[0183] 利用具有化学式 $A'_mM1_xM2_y(CN)_6$ 的六氰基金属酸盐粒子形成正极,其中m为0.5~2。

[0184] (16) (15)的方法,其中将所述正极浸泡在包含具有A阳离子的盐的所述第二电解质中包括:,所述A阳离子选自与所述A'阳离子相同的材料和与所述A'阳离子不同的材料。

[0185] (17) (14)的方法,其中所述A'阳离子选自 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 。

[0186] (18) (15)的方法,其中所述A阳离子选自 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 。

[0187] (19) (14)的方法,其中所述M1金属选自:Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca和Mg;以及

[0188] 其中所述M2金属选自:Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ca和Mg。

[0189] (20) (14)的方法,其中所述M1金属选自与所述M2金属相同的金属和与所述M2金属不同的金属。

[0190] (21) (14)的方法,其中提供所述干燥的六氰基金属酸盐粒子包括:提供具有5纳米(nm)~10微米尺寸的粒子。

[0191] (22) (14)的方法,其中将所述六氰基金属酸盐粒子与所述粘合剂和电子导体粉末混合包括:与选自聚四氟乙烯(PTFE)和PVDF的粘合剂混合。

[0192] (23) (14)的方法,其中将所述六氰基金属酸盐粒子与所述粘合剂和电子导体粉末混合包括:与选自如下材料的具有5nm~10 μ m粒径的电子导体粉末混合:炭黑、碳纳米管、碳纳米线和石墨烯。

[0193] (24) (14)的方法,其中形成 $A'_{n'}M1_xM2_y(CN)_6$ 糊料包括:形成如下糊料,其具有60重量(wt)%~95重量(wt)%的 $A'_{n'}M1_xM2_y(CN)_6$ 、0重量%~30重量%的电子导体粉末和1重量%~15重量%的粘合剂。

[0194] (25) (15)的方法,其中形成具有化学式 $A_mA'_{n'}M1_xM2_y(CN)_6$ 的六氰基金属酸盐粒子包括:形成具有化学式 $A_mM1_xM2_y(CN)_6$ 的六氰基金属酸盐粒子,其中 $n' = 0$ 。

[0195] (26)一种用于形成非金属电池负极的方法,所述方法包括:

[0196] 提供干燥的非金属电极粉末;

[0197] 将干燥的非金属负极粉末与粘合剂和电子导体粉末混合于低沸点溶剂中;

[0198] 形成糊料;

[0199] 利用糊料对金属集电器进行涂布,形成负极;

[0200] 将糊料干燥;

- [0201] 将负极浸泡在包含具有金属离子的盐的第一有机电解质中；
- [0202] 在负极与金属第一对电极之间的电解质中接受第一电场；以及
- [0203] 相应第一电场，在负极上面形成金属固体电解质界面 (SEI) 层。
- [0204] (27) (26) 的方法还包括：
- [0205] 在形成SEI层之后，接受第二电场，所述第二电场的极性与负极和第一对电极之间的第一电场的极性相反；以及
- [0206] 将金属离子从负极除去，同时保持SEI层致密。
- [0207] (28) (26) 的方法，其中将所述负极浸泡在第一有机电解质中，所述第一有机电解质包括选自如下的金属离子：Na、K、Mg和Ca；以及
- [0208] 其中接受所述第一电场包括接受负极与具有选择的金属离子的第一对电极之间的电解质。
- [0209] (29) (26) 的方法，其中在负极上形成金属SEI层包括利用选自如下的其它元素形成SEI：碳、氧、氢和上述元素的组合。
- [0210] (30) (26) 的方法，其中将所述负极浸泡在第一有机电解质中包括在具有选自如下的A阳离子的第一有机电解质中浸泡：Na、K、Mg和Ca；以及
- [0211] 其中接受所述第一电场包括接受负极与金属第一对电极之间的第一电场，所述金属第一对电极还具有选择的A阳离子；以及
- [0212] 其中形成金属SEI层包括另外由具有选择的A阳离子的复合物形成负极。
- [0213] (31) 一种形成碳-六氰基金属酸盐电池电极的方法，所述方法包括：
- [0214] 在合成六氰基金属酸盐期间添加导电碳；
- [0215] 收集碳-六氰基金属酸盐 (AM1M2 (CN)₆) 结构；
- [0216] 在去离子水中对碳-六氰基金属酸盐结构进行洗涤；以及
- [0217] 对所述碳-六氰基金属酸盐结构进行干燥。
- [0218] (32) (31) 的方法，其中在合成六氰基金属酸盐期间添加碳包括：
- [0219] 将导电碳与铁氰化钾溶液合并，形成第一溶液；
- [0220] 对所述第一溶液进行搅拌；
- [0221] 制备Fe²⁺溶液；
- [0222] 将所述Fe²⁺溶液与所述第一溶液合并，形成第二溶液；
- [0223] 对所述第二溶液进行搅拌；以及
- [0224] 其中收集碳-六氰基金属酸盐 (AM1M2 (CN)₆) 结构包括：从所述第二溶液中收集碳-六氰基金属酸盐 (AM1M2 (CN)₆) 结构。
- [0225] (33) (31) 的方法还包括：
- [0226] 将碳-六氰基金属酸盐结构与粘合剂和电子导体粉末混合于低沸点溶剂中；
- [0227] 形成碳-AM1M2 (CN)₆糊料；
- [0228] 利用糊料对金属集电器进行涂布；以及
- [0229] 对糊料进行干燥以形成电极。
- [0230] (34) (31) 的的方法，其中添加导电碳，所述导电碳为选自如下的形式：粒子、碳片、石墨烯、纳米粒子、纳米管和线，所述粒子的尺寸为10纳米 (nm) ~ 20微米。
- [0231] (35) (34) 的方法，其中形成碳-AM1M2 (CN)₆糊料包括利用键合到各种碳形式的多

个六氰基金属酸盐粒子形成糊料,其中所述键选自物理键和化学键。

[0232] (36) (33) 的方法,其中形成碳-AM1M2(CN)₆糊料包括:利用键合到各个六氰基金属酸盐粒子的多种碳形式形成糊料,其中所述键选自物理键和化学键。

[0233] (37) (33) 的方法,其中形成碳-AM1M2(CN)₆糊料包括:利用具有10nm~10微米尺寸的六氰基金属酸盐粒子形成糊料。

[0234] (38) 一种用于电池电极应用的紧密接触的碳-六氰基金属酸盐结构,所述结构包含:

[0235] 碳(C);

[0236] 六氰基金属酸盐粒子;以及

[0237] 在碳与六氰基金属酸盐粒子之间的键,其中所述键选自物理键和化学键。

[0238] (39) (38) 的结构,其中所述碳为选自如下的形式:粒子、碳片、石墨烯、纳米粒子、纳米管和线,所述粒子的尺寸为10纳米(nm)~20微米。

[0239] (40) (39) 的结构,其中多个六氰基金属酸盐粒子键合到各种碳形式。

[0240] (41) (38) 的结构,其中多种碳形式键合到各种六氰基金属酸盐粒子。

[0241] (42) (38) 的结构,其中所述六氰基金属酸盐粒子小于所述碳,尺寸为10nm~10微米。

[0242] (43) 一种形成碳-六氰基金属酸盐电池电极的方法,所述方法包括:

[0243] 形成六氰基金属酸盐(AM1M2(CN)₆)粒子;

[0244] 利用导电碳对所述六氰基金属酸盐粒子进行涂布;以及

[0245] 形成碳-AM1M2(CN)₆结构。

[0246] (44) (43) 的方法还包括:

[0247] 将所述碳-六氰基金属酸盐结构与粘合剂和电子导体粉末混合于低沸点溶剂中;

[0248] 形成碳-AM1M2(CN)₆糊料;

[0249] 利用糊料对金属集电器进行涂布;以及

[0250] 对糊料进行干燥以形成电极。

[0251] (45) (43) 的方法,其中利用导电碳对六氰基金属酸盐粒子进行涂布包括使用选自如下形式的导电碳:粒子、碳片、石墨烯、纳米粒子、纳米管和线,所述粒子的尺寸为10纳米(nm)~20微米。

[0252] (46) (44) 的方法,其中形成碳-AM1M2(CN)₆糊料包括利用键合到各个六氰基金属酸盐粒子的多个碳原子形成糊料,其中所述键选自物理键和化学键。

[0253] (47) (43) 的方法,其中形成六氰基金属酸盐粒子包括使用选自如下的方法来形成所述六氰基金属酸盐粒子:模板法、水热法、共沉积法和声化学合成法。

[0254] (48) (43) 的方法,其中利用导电碳对所述六氰基金属酸盐粒子进行涂布包括使用选自如下的方法:原子层沉积(ALD)、物理气相沉积(PVD)、化学气相沉积(CVD)、水热合成和球磨法。

[0255] (49) (43) 的方法,其中形成六氰基金属酸盐粒子包括形成具有10nm~10微米尺寸的六氰基金属酸盐粒子。

[0256] (50) 一种形成碳-六氰基金属酸盐电池电极的方法,所述方法包括:

[0257] 形成六氰基金属酸盐粒子;

- [0258] 将六氰基金属酸盐粒子与粘合剂和导电碳粉末混合在低沸点溶剂中；
- [0259] 形成碳-AM1M2 (CN)₆糊料；
- [0260] 利用糊料对金属集电器进行涂布；
- [0261] 对糊料进行干燥以形成电极；和
- [0262] 利用导电材料层对所述电极进行涂布。
- [0263] (51) (50) 的方法，其中利用导电材料层对电极进行涂布包括使用选自如下的沉积法：化学气相沉积法 (CVD)、气相原子层沉积法 (ALD) 和液相涂布法。
- [0264] (52) (50) 的方法，其中利用导电材料层对电极进行涂布包括使用厚度为0.5纳米 (nm) ~ 20nm的导电材料，其中所述材料选自碳 (C) 和金属材料。
- [0265] (53) (50) 的方法，其中利用导电材料层对电极进行涂布包括：利用碳完全覆盖和部分覆盖AM1M2 (CN)₆粒子的表面进行涂布。
- [0266] (54) (50) 的方法，其中形成所述六氰基金属酸盐粒子包括：形成具有10nm~10微米尺寸的六氰基金属酸盐粒子。

(现有技术)

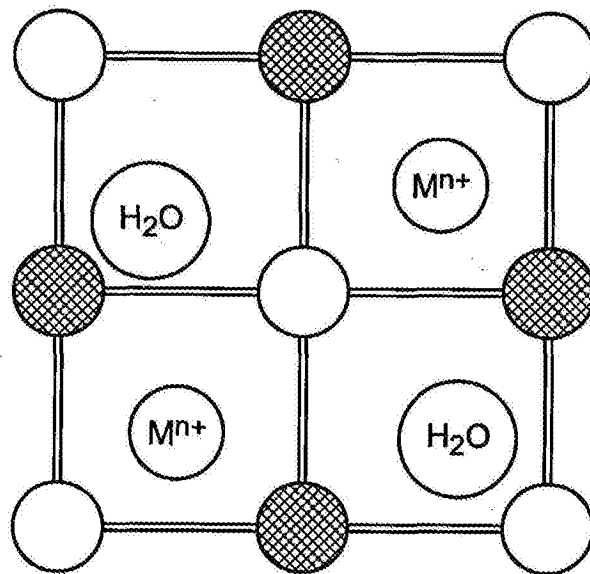


图1

(现有技术)

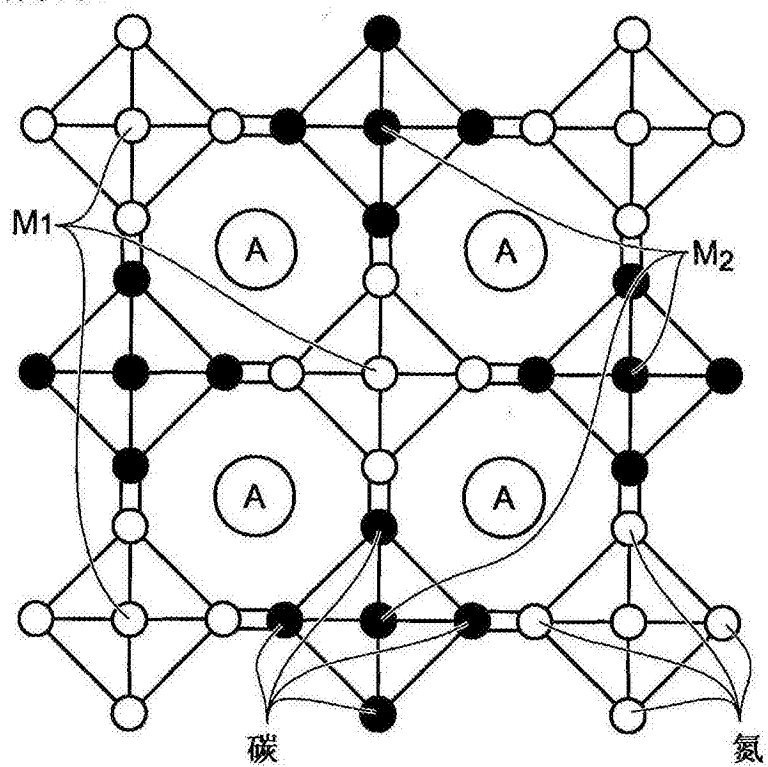


图2

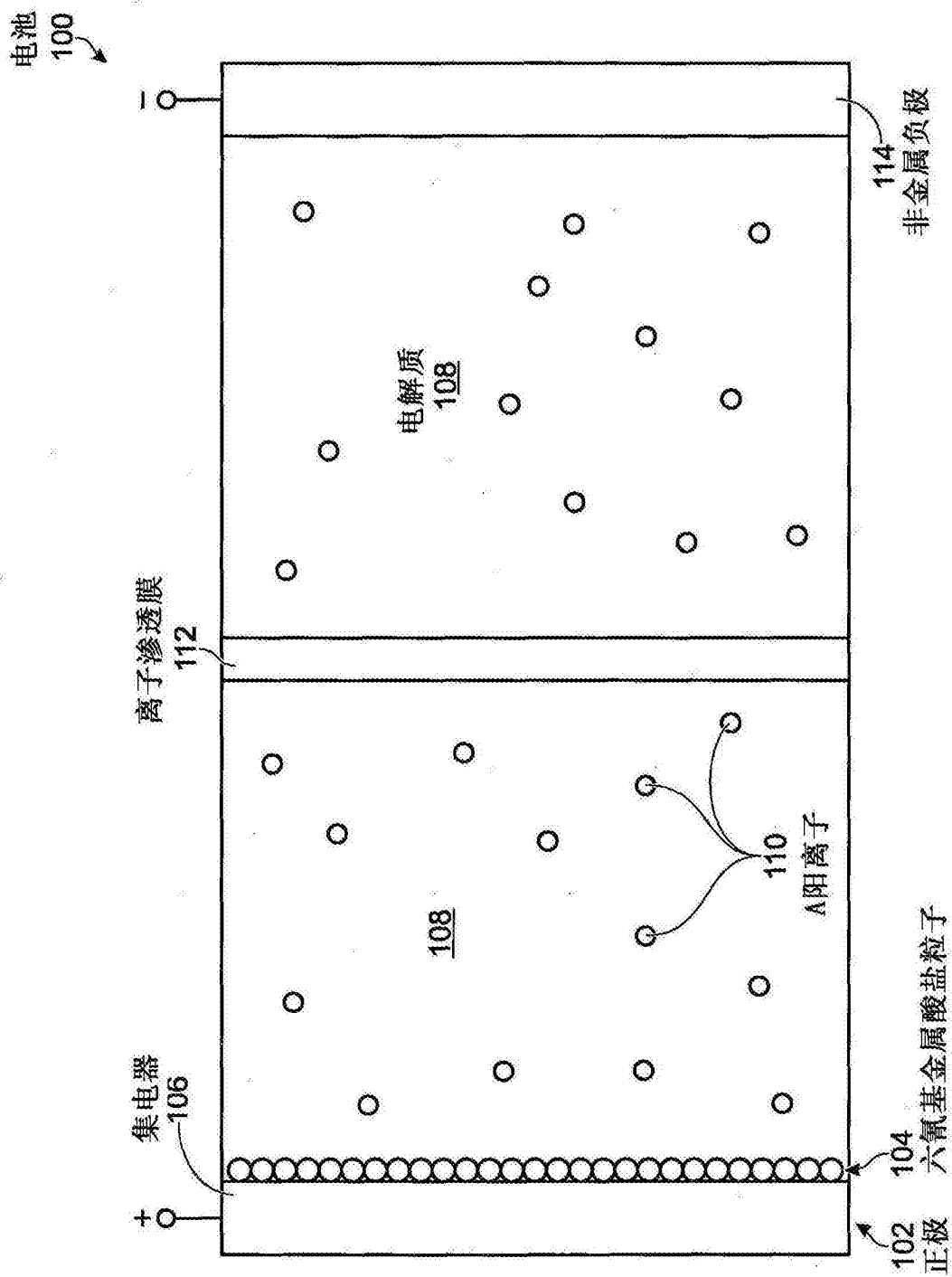


图3

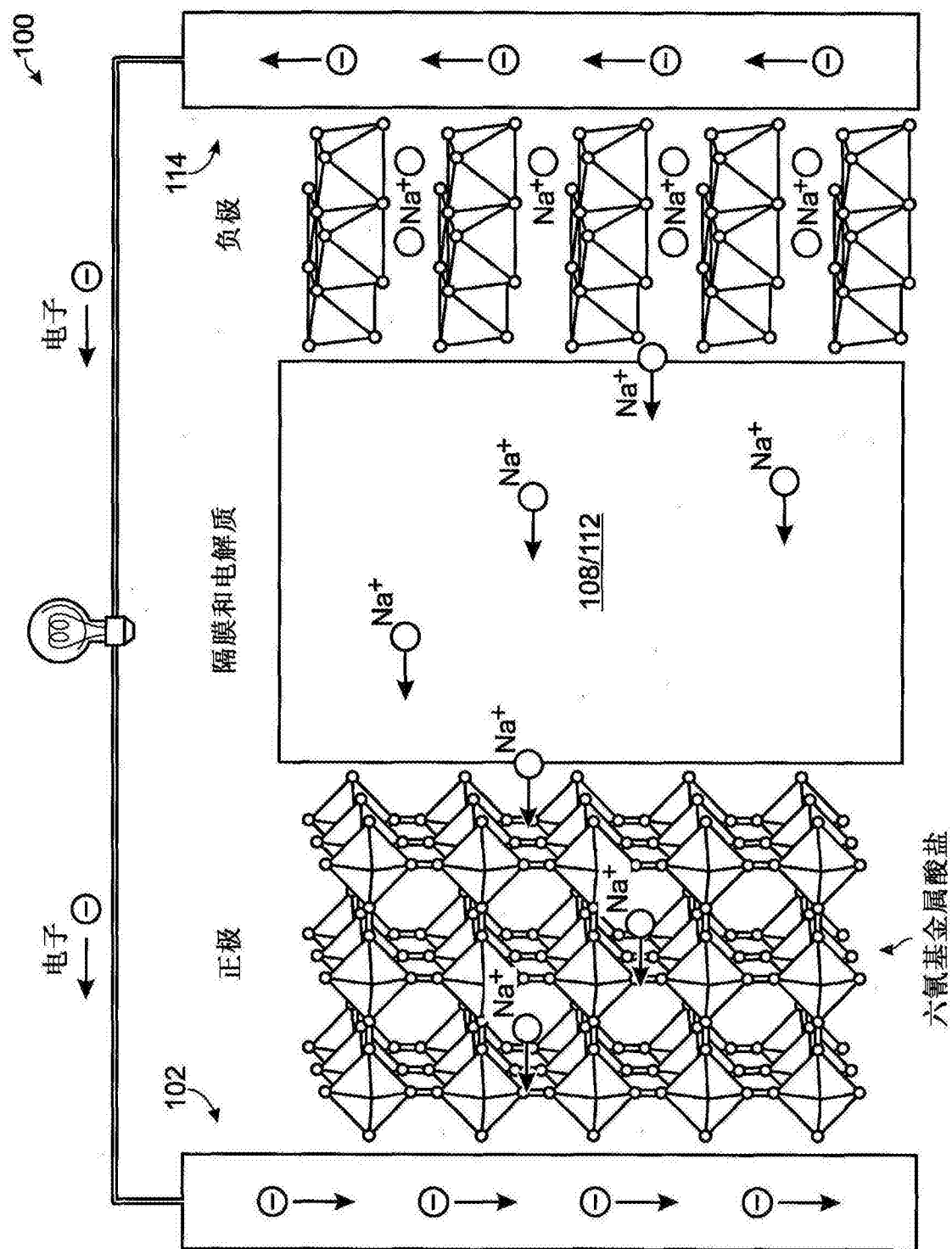


图4

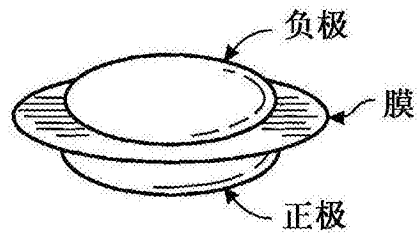


图5A

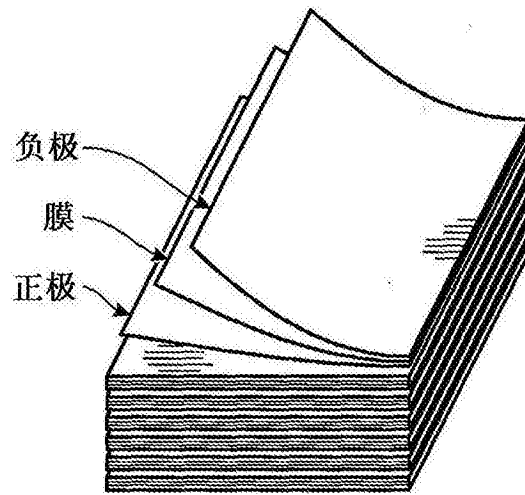


图5B

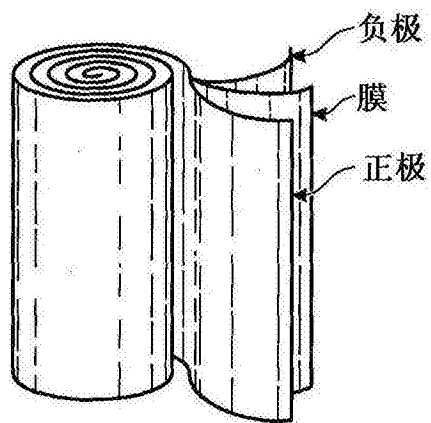


图5C

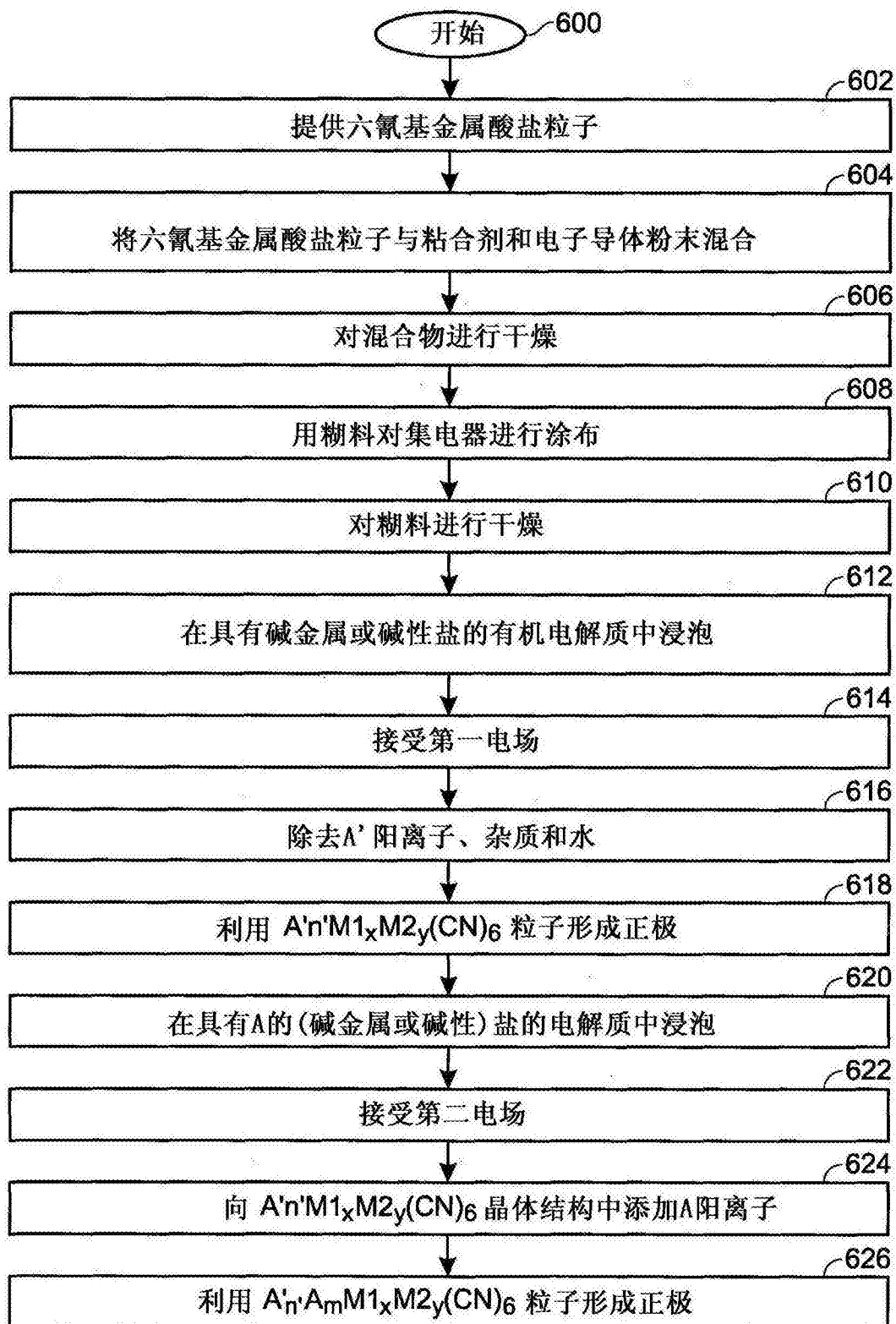


图6



图7

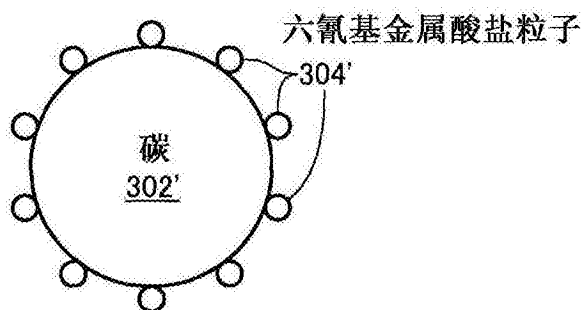


图8A

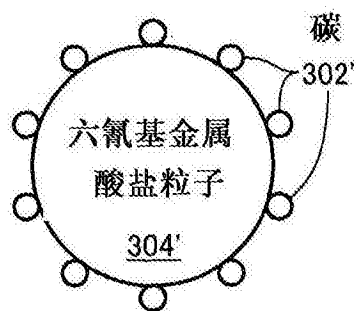


图8B

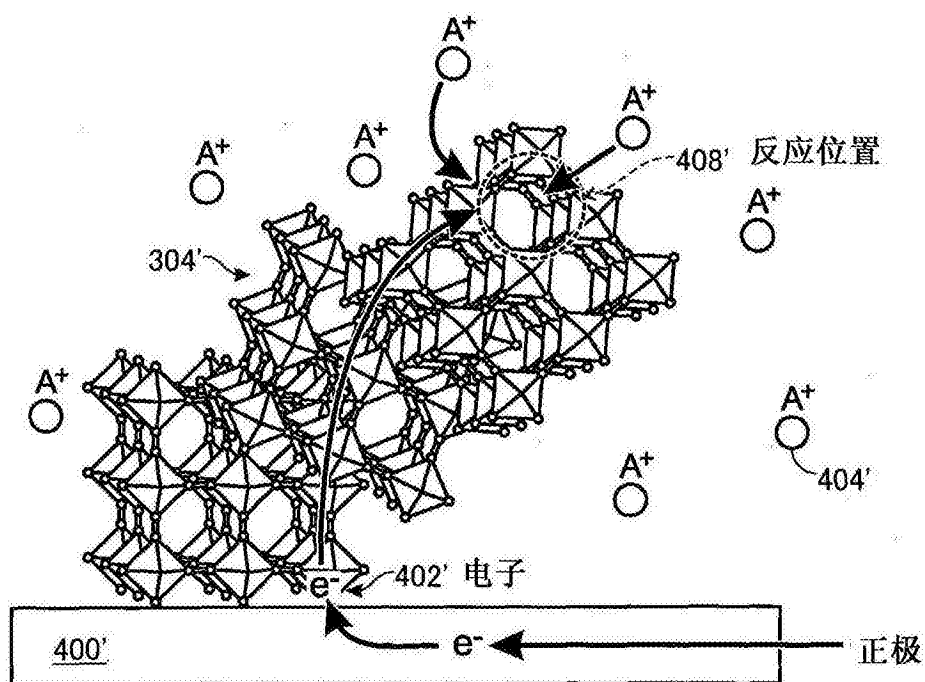


图9A

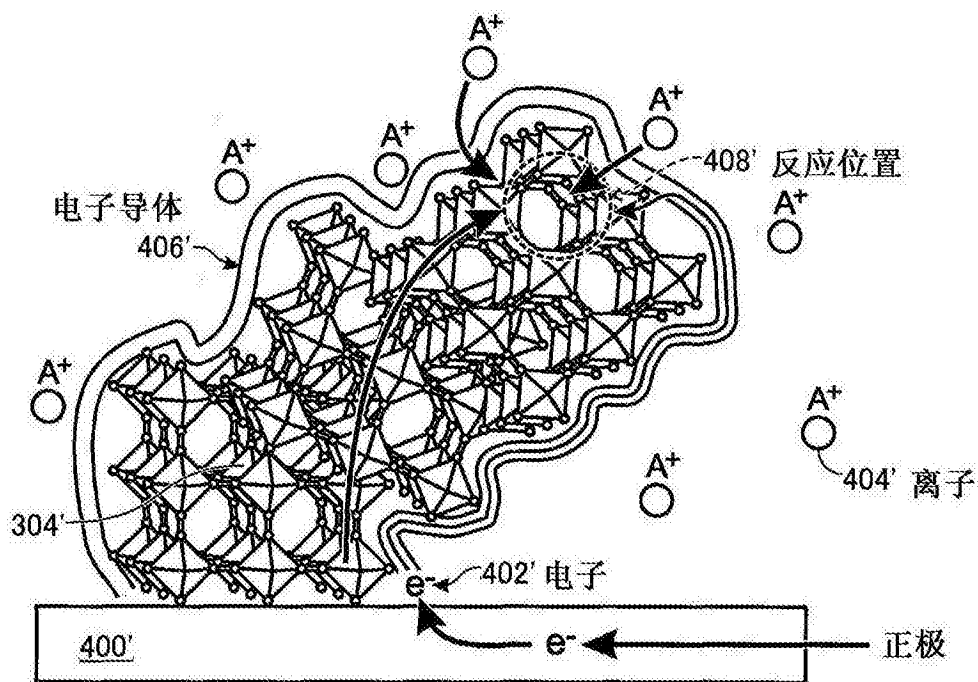


图9B

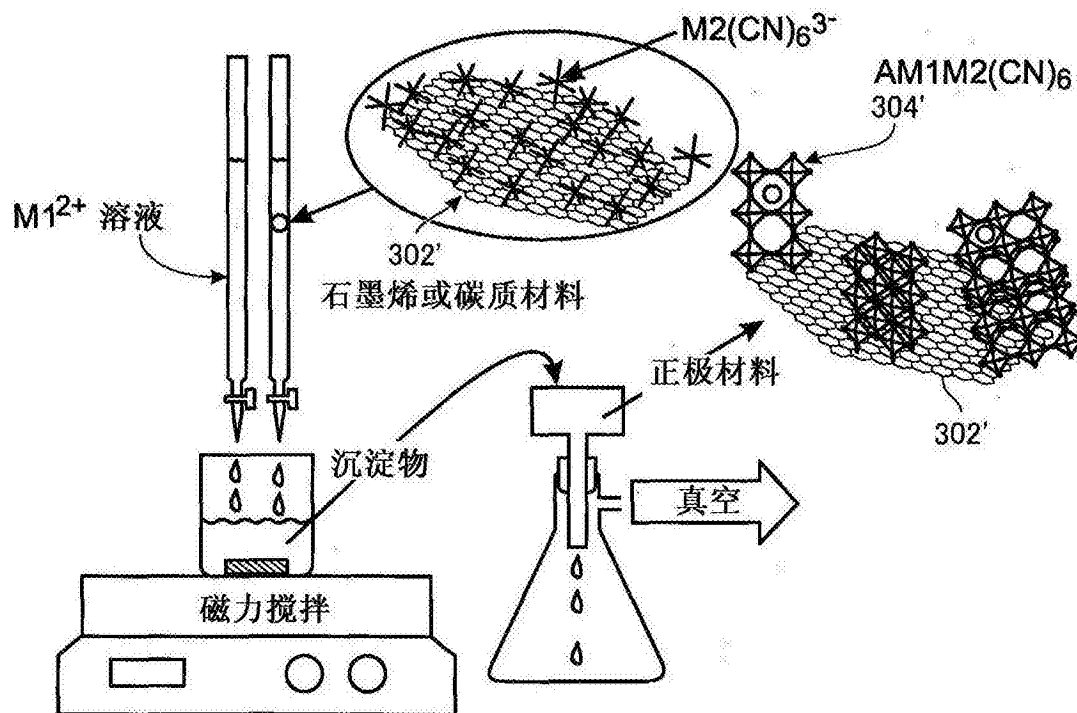


图10

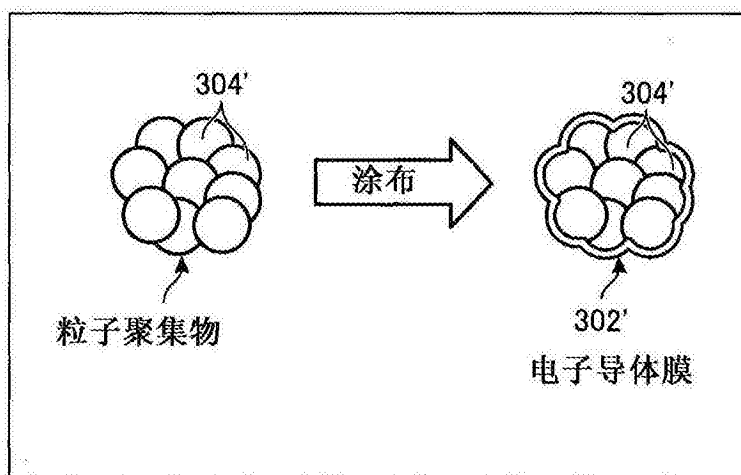


图11

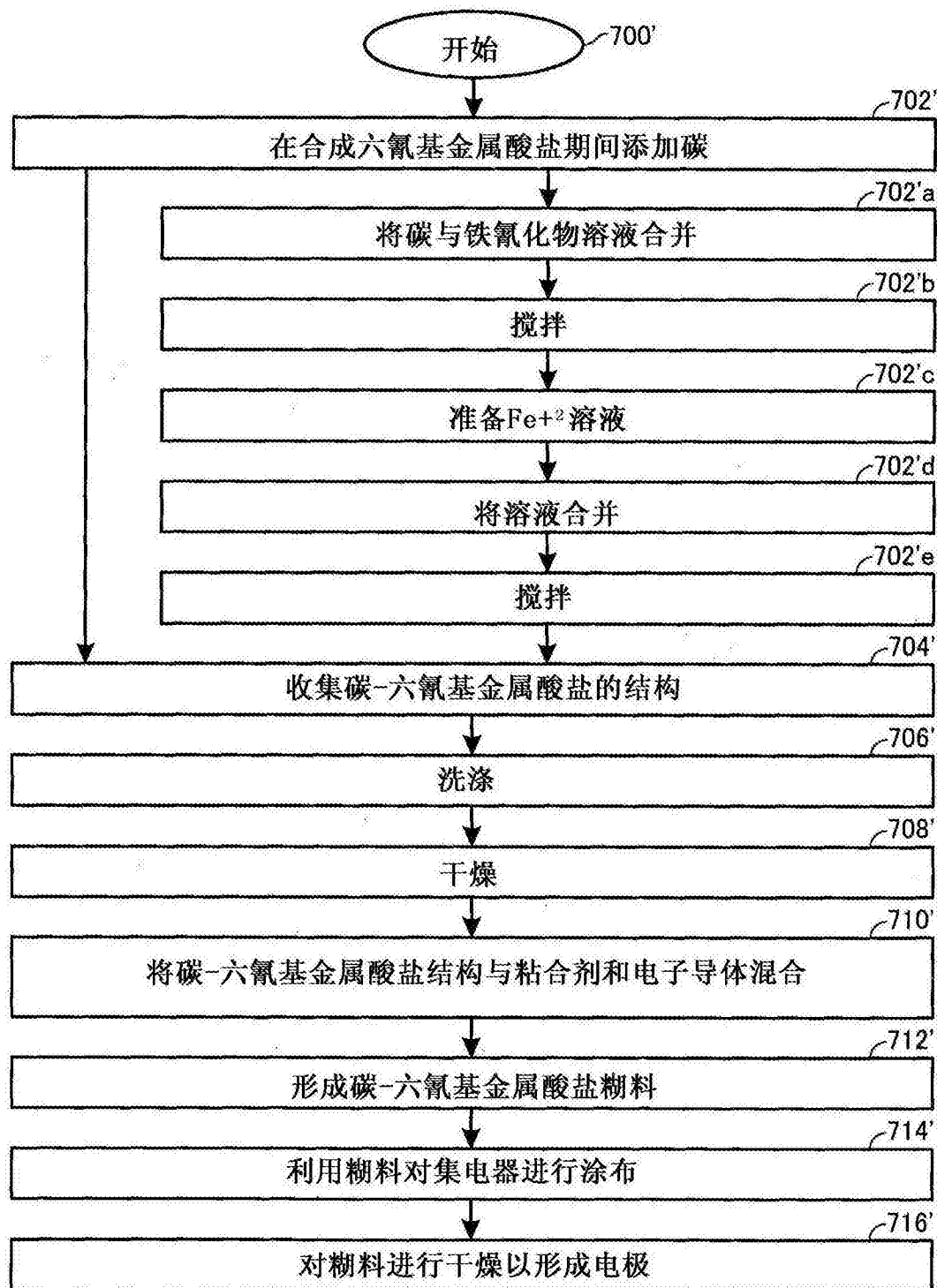


图12

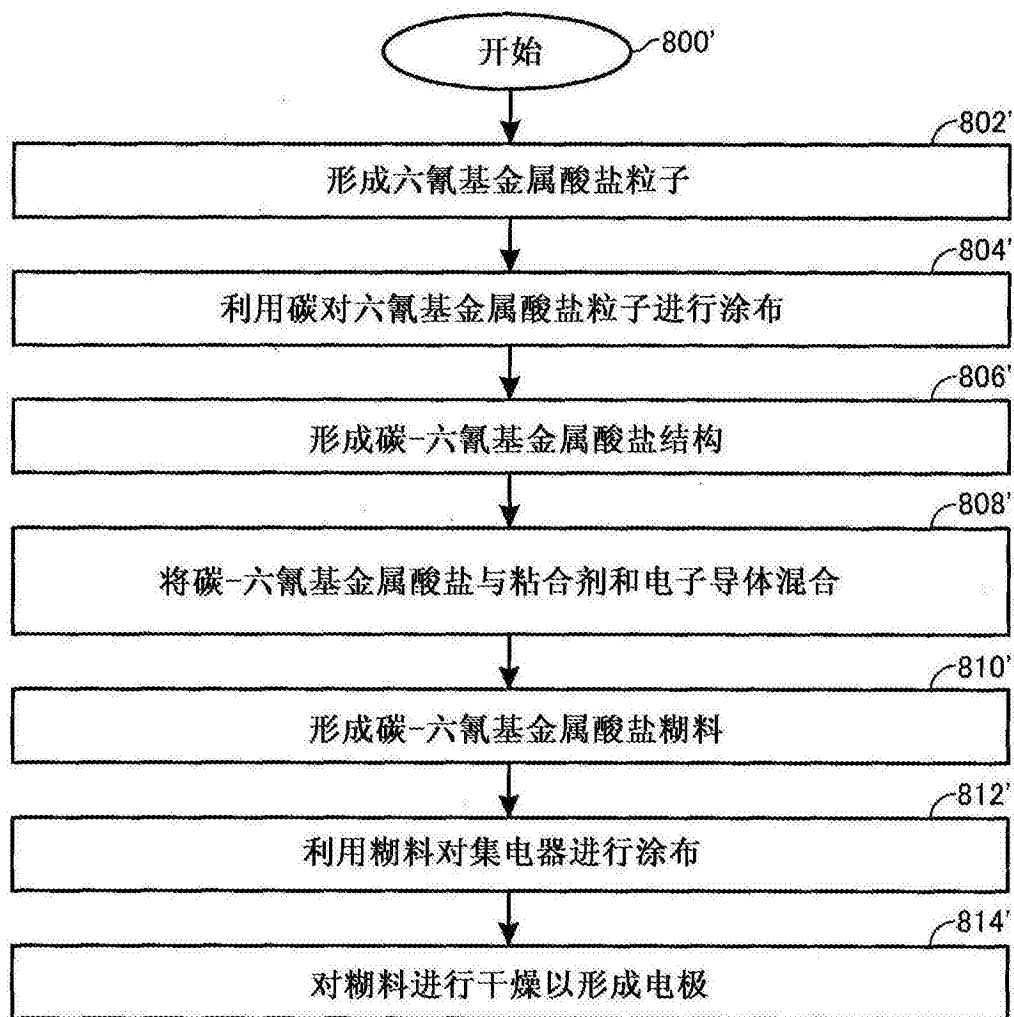


图13

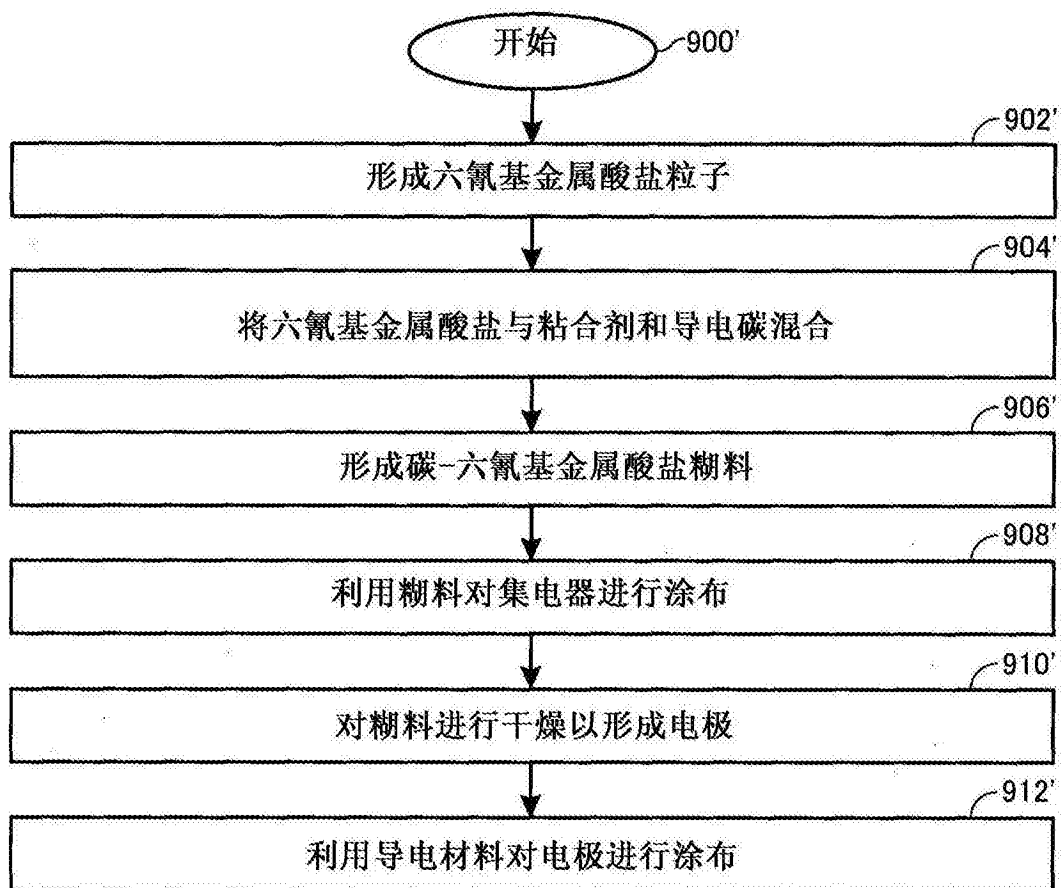


图14

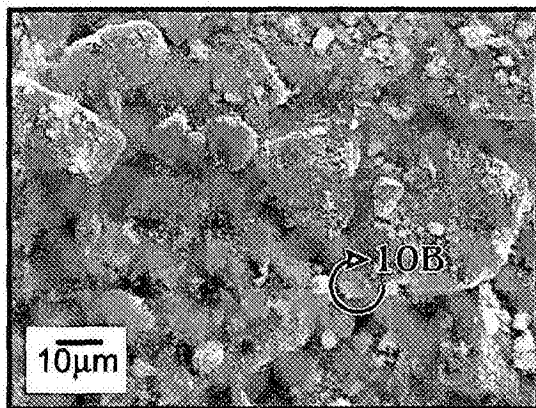


图15A

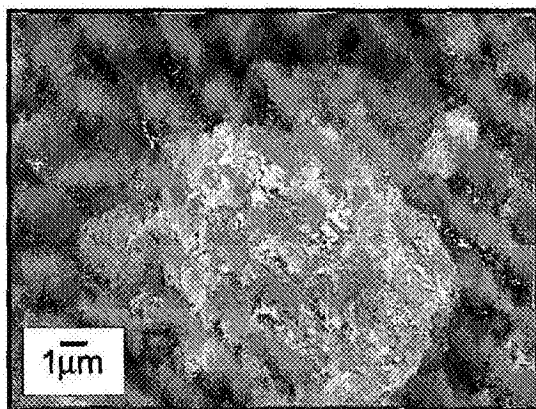


图15B

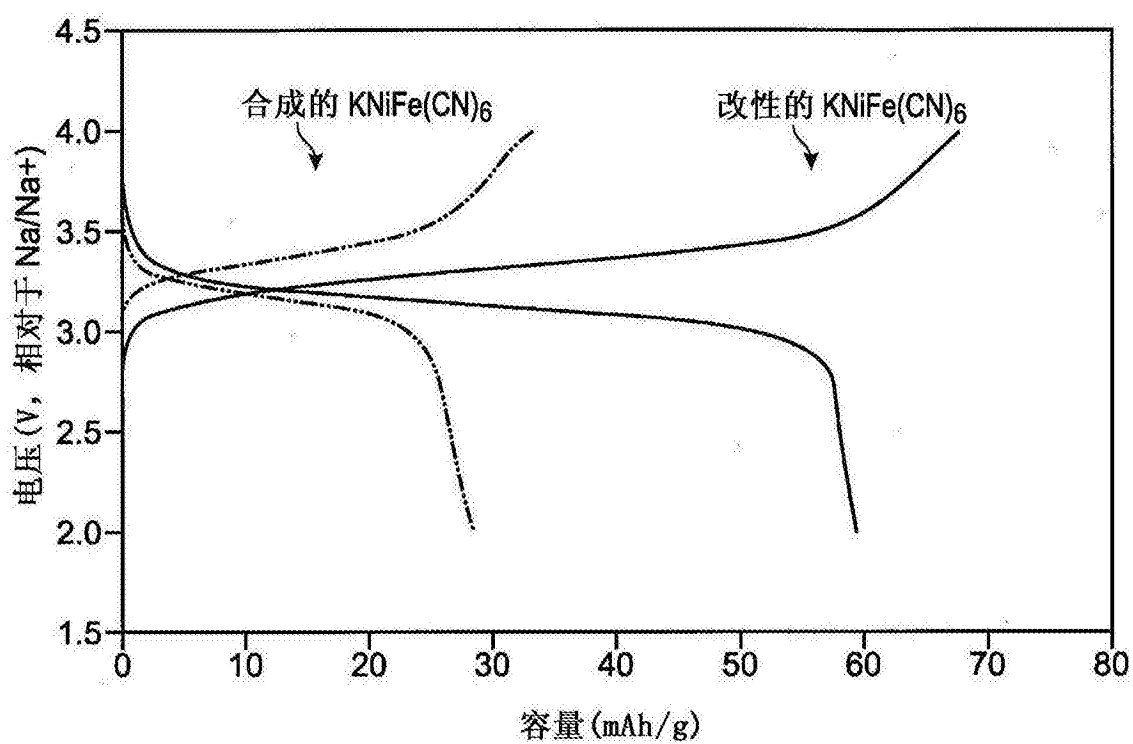


图16A

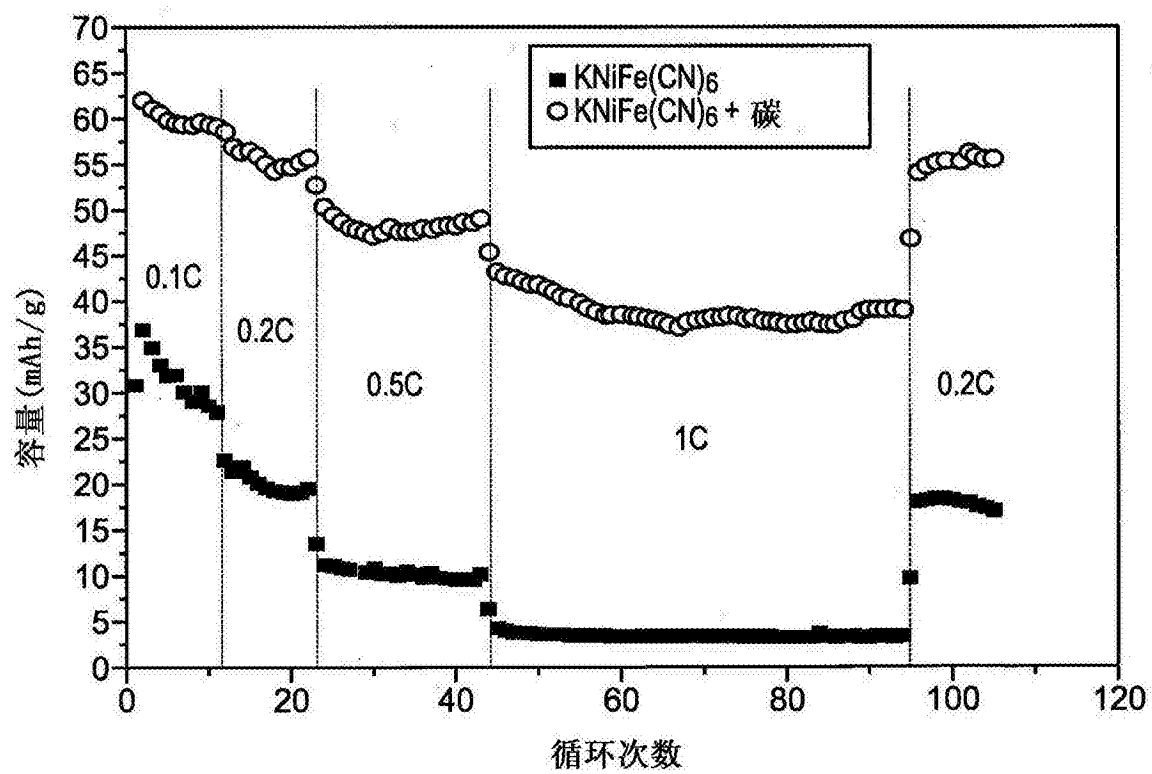


图16B