



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104282908 A

(43) 申请公布日 2015. 01. 14

(21) 申请号 201410529266. 5

(22) 申请日 2014. 09. 24

(71) 申请人 张五星

地址 441400 湖北省宜城经济开发区宋玉三路襄阳锦翔光电科技股份有限公司

(72) 发明人 张五星 刘阳 黄云辉 薛丽红 杨森 聂梦洲 张军辉

(51) Int. Cl.

H01M 4/60(2006. 01)

H01M 4/139(2010. 01)

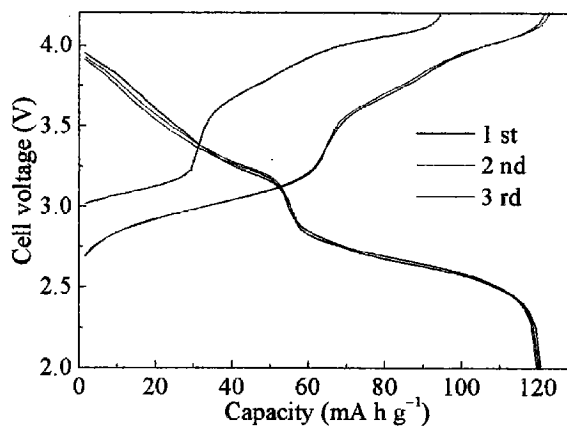
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法

(57) 摘要

本发明提供一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法。原料摩尔百分比如下:含铁离子金属盐 25~43%、含铁氰根离子金属盐 25~43%、络合剂 14~50%。合成方法:1、按原料配比取含铁离子金属盐与络合剂放入容器中加入溶剂混合成为溶液 A;2、按原料配比取含铁氰根离子金属盐放入容器中加入溶剂混合成为溶液 B;3、将溶液 A 和溶液 B 混合反应 2~24h;4、将所得物料用水和乙醇分别洗涤数次除尽杂质,干燥后即获得高钠铁基普鲁士蓝电极材料。所得材料作为钠离子电池正极材料表现出很好的电化学性能。本方法成本低廉、原料易获取,工艺简单,易于工业化生产。



1. 一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法,其特征在于:高钠铁基普鲁士蓝类电极材料所需原料摩尔百分比如下:

含铁离子金属盐 25 ~ 43%

含铁氰根离子金属盐 25 ~ 43%

络合剂 14 ~ 50%

合成方法如下:

步骤 1、按原料配比取含铁离子金属盐与络合剂放入容器中加入溶剂混合均匀成为溶液 A 待用;

步骤 2、按原料配比取含铁氰根离子金属盐放入容器中加入溶剂混合均匀为溶液 B 待用;

步骤 3、将溶液 A 和溶液 B 放入容器中,混合反应 2 ~ 24h;

步骤 4、将步骤 3 反应后的物料采用清水和乙醇分别洗涤数次除尽杂质,再干燥处理即获得成品高钠铁基普鲁士蓝电极材料。

2. 根据权利要求 1 所述的一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法,其特征在于:原料配比中的含铁离子金属盐为:氯化亚铁、硫酸亚铁、硝酸亚铁中的一种。

3. 根据权利要求 1 所述的一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法,其特征在于:原料配比中的含铁氰根离子金属盐为:亚铁氰化钠。

4. 根据权利要求 1 所述的一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法,其特征在于:原料配比中的络合剂为:柠檬酸钠、柠檬酸、海藻酸钠中的一种。

5. 根据权利要求 1 所述的一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法,其特征在于:合成方法步骤 1 和步骤 2 中所涉及的溶剂为去离子水或自来水。

6. 根据权利要求 1 所述的一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法,其特征在于:合成方法步骤 1 和步骤 2 中所配制的金属盐溶液的浓度为 0.03 ~ 2mol/L。

7. 根据权利要求 1 所述的一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法,其特征在于:合成方法步骤 3 中将溶液 A 和溶液 B 放入容器中混合反应的温度为 0 ~ 50℃。

8. 根据权利要求 1 所述的一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法,其特征在于:合成方法步骤 4 中的洗涤方法为沉降过滤,其中的干燥方法为真空干燥。

9. 根据权利要求 1 所述的一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法,其特征在于:合成方法步骤 4 中所获取的成品电极材料为立方结构,通式为 $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, 其中 $0 < x < 2$ 。

10. 根据权利要求 1 所述的一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法,其特征在于:合成方法步骤 4 中所获取的成品电极材料尺寸为 10 ~ 200nm 的三维结构的形貌。

一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法

技术领域

[0001] 本发明属于新能源材料技术领域,涉及一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法。

背景技术

[0002] 随着人类社会的发展,能源问题日益受到关注。传统化石燃料污染环境且不可再生,而风能、太阳能及海洋能等可再生能源受天气及时间段的影响较大,具有明显的不稳定、不连续和不可控特性,需要开发和建设配套的电能储存(储能)装置来保证发电、供电的连续性和稳定性,且大规模的电能储存技术在电力工业中用于电力的“削峰填谷”,将会大幅度改善电力的供需矛盾,提高发电设备的利用率。大型储能电池对电极材料的主要要求为成本低、寿命长、安全性高,而对其能量密度要求不像便携式电池那样高。铅酸电池虽然成本低,但其原料主要为铅和硫酸,存在易污染环境、使用寿命短、存在记忆效应等诸多问题;锂离子电池虽然具有能量密度大、使用寿命长以及无记忆效应等优点,但锂原料储量有限,锂离子电池成本高,从长远来看,不能满足大规模储能的要求。与锂离子电池相比,钠离子电池资源丰富,安全性能好,且具有能量密度较高、成本低、对环境友好等优点,非常适合大规模储能应用。普鲁士蓝类材料作为钠离子电池正极材料具有价格低廉、制备简单、理论容量较高的特点,具有广阔的应用前景。

发明内容

[0003] 本发明提供了一种高钠铁基普鲁士蓝电极材料的合成方法,该材料作为钠离子电池正极材料表现出很好的电化学性能。本方法成本低廉、原料易获取,工艺线路简单,易于工业化生产。

[0004] 本发明所采用的技术方案在于:

[0005] 高钠铁基普鲁士蓝类电极材料所需原料摩尔百分比如下:

[0006] 含铁离子金属盐 25 ~ 43%

[0007] 含铁氰根离子金属盐 25 ~ 43%

[0008] 络合剂 14 ~ 50%

[0009] 合成方法如下:

[0010] 步骤 1、按原料配比取含铁离子金属盐与络合剂放入容器中加入溶剂混合均匀成为溶液 A 待用;

[0011] 步骤 2、按原料配比取含铁氰根离子金属盐放入容器中加入溶剂混合均匀为溶液 B 待用;

[0012] 步骤 3、将溶液 A 和溶液 B 放入容器中,混合反应 2 ~ 24h;

[0013] 步骤 4、将步骤 3 反应后的物料采用清水和乙醇分别洗涤数次除尽杂质,再干燥处理即获得成品高钠铁基普鲁士蓝电极材料。

[0014] 上述技术方案中:原料配比中的含铁离子金属盐为:氯化亚铁、硫酸亚铁、硝酸亚

铁中的一种。

[0015] 原料配比中的含铁氰根离子金属盐为：亚铁氰化钠

[0016] 原料配比中的络合剂为：柠檬酸钠、柠檬酸、海藻酸钠中的一种。

[0017] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所涉及的溶剂为去离子水或自来水。

[0018] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所配制的金属盐溶液的浓度为 0.03 ~ 2mol/L。

[0019] 合成方法步骤 3 中将溶液 A 和溶液 B 放入容器中混合反应的温度为 0 ~ 50℃。

[0020] 合成方法步骤 4 中的洗涤方法为沉降过滤,其中的干燥方法为真空干燥。

[0021] 合成方法步骤 4 中所获取的成品电极材料为立方结构,其通式为 $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中 $0 < x < 2$ 。

[0022] 合成方法步骤 4 中所获取的成品电极材料具有尺寸约为 10 ~ 200nm 的三维结构的形貌。

[0023] 本发明具有如下优势:原料易获取,成本低廉,合成方法简单合理,工艺路线简洁,易于批量生产。由于络合剂的加入,降低了亚铁离子与亚铁氰根离子的反应速率,得到形貌规整、粒径小且分布均匀、含钠量高的铁基普鲁士蓝,因此该材料具有很好的电化学性能。与其他方法所得普鲁士蓝相比,本方法合成的普鲁士蓝材料由于其富钠的特点,可直接作为钠离子电池的正极材料而应用于大型储能装置中。

附图说明

[0024] 下面结合附图和实施例对本发明作进一步详述。

[0025] 图 1 是本发明实施例 4 中制备的 $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的 X 射线粉末衍射 (XRD) 图 ($\text{Cu K}\alpha = 0.15406\text{nm}$)。

[0026] 图 2 是本发明实施例 4 中制备的 $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的扫描电镜 (SEM) 图。

[0027] 图 3 是本发明实施例 4 中制备的 $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的恒电流 (200mA/g) 充放电曲线图。

具体实施方式

[0028] 实施例 1:以生产电极材料成品 100g 为计,所需原料摩尔百分比如下:含铁离子金属盐选用氯化亚铁 60g,摩尔百分比为 26%、含铁氰根离子金属盐亚铁氰化钠 145g,摩尔百分比为 26%、络合剂选用柠檬酸钠 160g,摩尔百分比为 48%。

[0029] 合成方法如下:

[0030] 步骤 1、按原料配比取含铁离子金属盐与络合剂放入容器中加入 10L 溶剂混合均匀成为溶液 A 待用;

[0031] 步骤 2、按原料配比取含铁氰根离子金属盐放入容器中加入 10L 溶剂混合均匀为溶液 B 待用;

[0032] 步骤 3、将溶液 A 和溶液 B 放入容器中,混合反应 2h;

[0033] 步骤 4、将步骤 3 反应后的物料采用清水和乙醇分别洗涤数次除尽杂质,再干燥处理即获得成品高钠铁基普鲁士蓝电极材料。

[0034] 原料配比中的含铁离子金属盐为氯化亚铁。

[0035] 原料配比中的含铁氰根离子金属盐为亚铁氰化钠。

- [0036] 原料配比中的络合剂为柠檬酸钠。
- [0037] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所涉及的溶剂为去离子水或自来水。
- [0038] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所配制的金属盐溶液浓度为 0.03mol/L。
- [0039] 合成方法步骤 3 中将溶液 A 和溶液 B 放入容器中混合反应的温度为 0℃。
- [0040] 合成方法步骤 4 中的洗涤方法为沉降过滤,其中的干燥方法为真空干燥。
- [0041] 实施例 2:以生产电极材料成品 200g 为计,所需原料摩尔百分比如下:含铁离子金属盐选用氯化亚铁 120g,摩尔百分比为 25%、含铁氰根离子金属盐亚铁氰化钠 290g,摩尔百分比为 25%、络合剂选用柠檬酸 252g,摩尔百分比为 50%。
- [0042] 合成方法如下:
- [0043] 步骤 1、按原料配比取含铁离子金属盐与络合剂放入容器中加入 10L 溶剂混合均匀成为溶液 A 待用;
- [0044] 步骤 2、按原料配比取含铁氰根离子金属盐放入容器中加入 10L 溶剂混合均匀为溶液 B 待用;
- [0045] 步骤 3、将溶液 A 和溶液 B 放入容器中,混合反应 4h;
- [0046] 步骤 4、将步骤 3 反应后的物料采用清水和乙醇分别洗涤数次除尽杂质,再干燥处理即获得成品高钠铁基普鲁士蓝电极材料。
- [0047] 原料配比中的含铁离子金属盐为氯化亚铁。
- [0048] 原料配比中的含铁氰根离子金属盐为亚铁氰化钠。
- [0049] 原料配比中的络合剂为柠檬酸。
- [0050] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所涉及的溶剂为去离子水或自来水。
- [0051] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所配制的金属盐溶液的浓度为 0.06mol/L。
- [0052] 合成方法步骤 3 中将溶液 A 和溶液 B 放入容器中混合反应的温度为 10℃。
- [0053] 合成方法步骤 4 中的洗涤方法为沉降过滤,其中的干燥方法为真空干燥。
- [0054] 实施例 3:以生产电极材料成品 500g 为计,所需原料摩尔百分比如下:含铁离子金属盐选用氯化亚铁 300g,摩尔百分比为 30%、含铁氰根离子金属盐亚铁氰化钠 725g,摩尔百分比为 30%、络合剂选用海藻酸钠 396g,摩尔百分比为 40%。
- [0055] 合成方法如下:
- [0056] 步骤 1、按原料配比取含铁离子金属盐与络合剂放入容器中加入 10L 溶剂混合均匀成为溶液 A 待用;
- [0057] 步骤 2、按原料配比取含铁氰根离子金属盐放入容器中加入 10L 溶剂混合均匀为溶液 B 待用;
- [0058] 步骤 3、将溶液 A 和溶液 B 放入容器中,混合反应 6h;
- [0059] 步骤 4、将步骤 3 反应后的物料采用清水和乙醇分别洗涤数次除尽杂质,再干燥处理即获得成品高钠铁基普鲁士蓝电极材料。
- [0060] 原料配比中的含铁离子金属盐为氯化亚铁。
- [0061] 原料配比中的含铁氰根离子金属盐为亚铁氰化钠。
- [0062] 原料配比中的络合剂为海藻酸钠。
- [0063] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所涉及的溶剂为去离子水或自来水。
- [0064] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所配制的金属盐溶液的浓度为 0.15mol/L。

- [0065] 合成方法步骤 3 中将溶液 A 和溶液 B 放入容器中混合反应的温度为 15℃。
- [0066] 合成方法步骤 4 中的洗涤方法为沉降过滤,其中的干燥方法为真空干燥。
- [0067] 实施例 4:以生产电极材料成品 1000g 为计,所需原料摩尔百分比如下:含铁离子金属盐选用硫酸亚铁 834g,摩尔百分比为 33.3%、含铁氰根离子金属盐亚铁氰化钠 1450g,摩尔百分比为 33.3%、络合剂选用柠檬酸钠 882g,摩尔百分比为 33.3%。
- [0068] 合成方法如下:
- [0069] 步骤 1、按原料配比取含铁离子金属盐与络合剂放入容器中加入 10L 溶剂混合均匀成为溶液 A 待用;
- [0070] 步骤 2、按原料配比取含铁氰根离子金属盐放入容器中加入 10L 溶剂混合均匀为溶液 B 待用;
- [0071] 步骤 3、将溶液 A 和溶液 B 放入容器中,混合反应 8h;
- [0072] 步骤 4、将步骤 3 反应后的物料采用清水和乙醇分别洗涤数次除尽杂质,再干燥处理即获得成品高钠铁基普鲁士蓝电极材料。
- [0073] 原料配比中的含铁离子金属盐为硫酸亚铁。
- [0074] 原料配比中的含铁氰根离子金属盐为亚铁氰化钠。
- [0075] 原料配比中的络合剂为柠檬酸钠。
- [0076] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所涉及的溶剂为去离子水或自来水。
- [0077] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所配制的金属盐溶液的浓度为 0.3mol/L。
- [0078] 合成方法步骤 3 中将溶液 A 和溶液 B 放入容器中混合反应的温度为 20℃。
- [0079] 合成方法步骤 4 中的洗涤方法为沉降过滤,其中的干燥方法为真空干燥。
- [0080] 用实施例 4 中制备的 $\text{Na}_x\text{FeFe}(\text{CN})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、导电碳黑和粘结剂聚偏氟乙烯按照质量比 80:10:10 比例混合,以 N-甲基吡咯烷酮为溶剂涂布于铝箔上,真空干燥 12 小时得到电极片。然后以所得电极片为工作电极,1mol/L 高氯酸钠溶液(溶剂为体积比 1:1 的碳酸乙烯酯、碳酸丙烯酯)为电解液,钠片为对电极组装 2032 扣式电池进行恒电流(200mA/g)充放电测试(如图 3)。
- [0081] 实施例 5:以生产电极材料成品 2000g 为计,所需原料摩尔百分比如下:含铁离子金属盐选用硫酸亚铁 1668g,摩尔百分比为 37.5%、含铁氰根离子金属盐亚铁氰化钠 2900g,摩尔百分比为 37.5%、络合剂选用柠檬酸 840g,摩尔百分比为 25%。
- [0082] 合成方法如下:
- [0083] 步骤 1、按原料配比取含铁离子金属盐与络合剂放入容器中加入 10L 溶剂混合均匀成为溶液 A 待用;
- [0084] 步骤 2、按原料配比取含铁氰根离子金属盐放入容器中加入 10L 溶剂混合均匀为溶液 B 待用;
- [0085] 步骤 3、将溶液 A 和溶液 B 放入容器中,混合反应 10h;
- [0086] 步骤 4、将步骤 3 反应后的物料采用清水和乙醇分别洗涤数次除尽杂质,再干燥处理即获得成品高钠铁基普鲁士蓝电极材料。
- [0087] 原料配比中的含铁离子金属盐为硫酸亚铁。
- [0088] 原料配比中的含铁氰根离子金属盐为亚铁氰化钠。
- [0089] 原料配比中的络合剂为柠檬酸。

- [0090] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所涉及的溶剂为去离子水或自来水。
- [0091] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所配制的金属盐溶液的浓度为 0.6mol/L。
- [0092] 合成方法步骤 3 中将溶液 A 和溶液 B 放入容器中混合反应的温度为 25℃。
- [0093] 合成方法步骤 4 中的洗涤方法为沉降过滤,其中的干燥方法为真空干燥。
- [0094] 实施例 6:以生产电极材料成品 5000g 为计,所需原料摩尔百分比如下:含铁离子金属盐选用硫酸亚铁 4170g,摩尔百分比为 42.8%、含铁氰根离子金属盐亚铁氰化钠 7250g,摩尔百分比为 42.8%、络合剂选用海藻酸钠 990g,摩尔百分比为 14.4%。
- [0095] 合成方法如下:
- [0096] 步骤 1、按原料配比取含铁离子金属盐与络合剂放入容器中加入 20L 溶剂混合均匀成为溶液 A 待用;
- [0097] 步骤 2、按原料配比取含铁氰根离子金属盐放入容器中加入 20L 溶剂混合均匀为溶液 B 待用;
- [0098] 步骤 3、将溶液 A 和溶液 B 放入容器中,混合反应 16h;
- [0099] 步骤 4、将步骤 3 反应后的物料采用清水和乙醇分别洗涤数次除尽杂质,再干燥处理即获得成品高钠铁基普鲁士蓝电极材料。
- [0100] 原料配比中的含铁离子金属盐为硫酸亚铁。
- [0101] 原料配比中的含铁氰根离子金属盐为亚铁氰化钠。
- [0102] 原料配比中的络合剂为海藻酸钠。
- [0103] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所涉及的溶剂为去离子水或自来水。
- [0104] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所配制的金属盐溶液的浓度为 0.75mol/L。
- [0105] 合成方法步骤 3 中将溶液 A 和溶液 B 放入容器中混合反应的温度为 30℃。
- [0106] 合成方法步骤 4 中的洗涤方法为沉降过滤,其中的干燥方法为真空干燥。
- [0107] 实施例 7:以生产电极材料成品 10000g 为计,所需原料摩尔百分比如下:含铁离子金属盐选用硝酸亚铁 8640g,摩尔百分比为 40%、含铁氰根离子金属盐亚铁氰化钠 14500g,摩尔百分比为 40%、络合剂选用柠檬酸钠 4410g,摩尔百分比为 20%。
- [0108] 合成方法如下:
- [0109] 步骤 1、按原料配比取含铁离子金属盐与络合剂放入容器中加入 30L 溶剂混合均匀成为溶液 A 待用;
- [0110] 步骤 2、按原料配比取含铁氰根离子金属盐放入容器中加入 30L 溶剂混合均匀为溶液 B 待用;
- [0111] 步骤 3、将溶液 A 和溶液 B 放入容器中,混合反应 18h;
- [0112] 步骤 4、将步骤 3 反应后的物料采用清水和乙醇分别洗涤数次除尽杂质,再干燥处理即获得成品高钠铁基普鲁士蓝电极材料。
- [0113] 原料配比中的含铁离子金属盐为硝酸亚铁。
- [0114] 原料配比中的含铁氰根离子金属盐为亚铁氰化钠。
- [0115] 原料配比中的络合剂为柠檬酸钠。
- [0116] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所涉及的溶剂为去离子水或自来水。
- [0117] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所配制的金属盐溶液的浓度为 1mol/L。
- [0118] 合成方法步骤 3 中将溶液 A 和溶液 B 放入容器中混合反应的温度为 40℃。

- [0119] 合成方法步骤 4 中的洗涤方法为沉降过滤,其中的干燥方法为真空干燥。
- [0120] 实施例 8:以生产电极材料成品 20000g 为计,所需原料摩尔百分比如下:含铁离子金属盐选用硝酸亚铁 17280g,摩尔百分比为 35.3%、含铁氰根离子金属盐亚铁氰化钠 29000g,摩尔百分比为 35.3%、络合剂选用柠檬酸 10500g,摩尔百分比为 29.4%。
- [0121] 合成方法如下:
- [0122] 步骤 1、按原料配比取含铁离子金属盐与络合剂放入容器中加入 30L 溶剂混合均匀成为溶液 A 待用;
- [0123] 步骤 2、按原料配比取含铁氰根离子金属盐放入容器中加入 30L 溶剂混合均匀为溶液 B 待用;
- [0124] 步骤 3、将溶液 A 和溶液 B 放入容器中,混合反应 24h;
- [0125] 步骤 4、将步骤 3 反应后的物料采用清水和乙醇分别洗涤数次除尽杂质,再干燥处理即获得成品高钠铁基普鲁士蓝电极材料。
- [0126] 原料配比中的含铁离子金属盐为硝酸亚铁。
- [0127] 原料配比中的含铁氰根离子金属盐为亚铁氰化钠。
- [0128] 原料配比中的络合剂为柠檬酸。
- [0129] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所涉及的溶剂为去离子水或自来水。
- [0130] 合成方法步骤 1 和步骤 2 中所配制的金属盐溶液的浓度为 2mol/L。
- [0131] 合成方法步骤 3 中将溶液 A 和溶液 B 放入容器中混合反应的温度为 50℃。
- [0132] 合成方法步骤 4 中的洗涤方法为沉降过滤,其中的干燥方法为真空干燥。

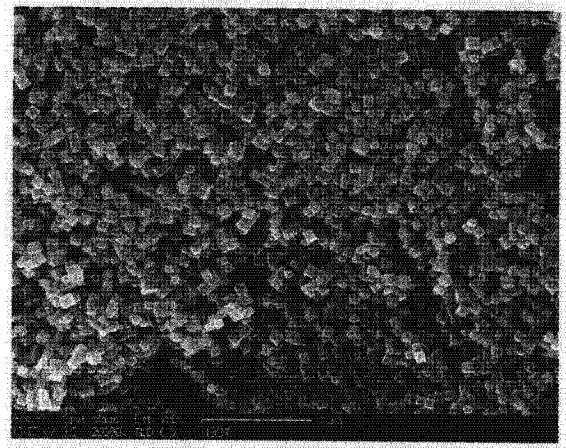
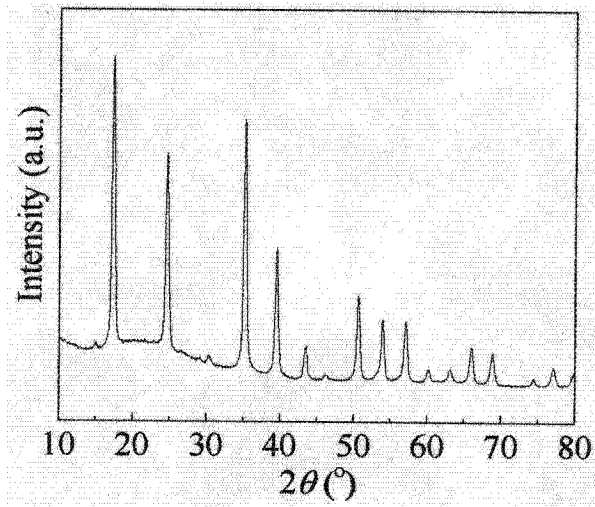


图 2

图 1

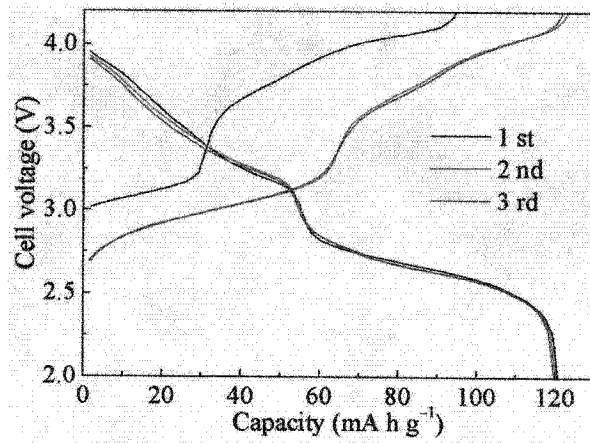


图 3