



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106920964 A

(43)申请公布日 2017. 07. 04

(21)申请号 201710217961.1

H01M 10/054(2010.01)

(22)申请日 2017.04.05

(71)申请人 浙江大学

地址 310027 浙江省杭州市西湖区浙大路
38号

(72)发明人 姜银珠 王宝琦

(74)专利代理机构 杭州宇信知识产权代理事务
所(普通合伙) 33231

代理人 张宇娟 孙赞

(51)Int.Cl.

H01M 4/58(2010.01)

H01M 4/50(2010.01)

H01M 4/52(2010.01)

H01M 4/48(2010.01)

H01M 4/36(2006.01)

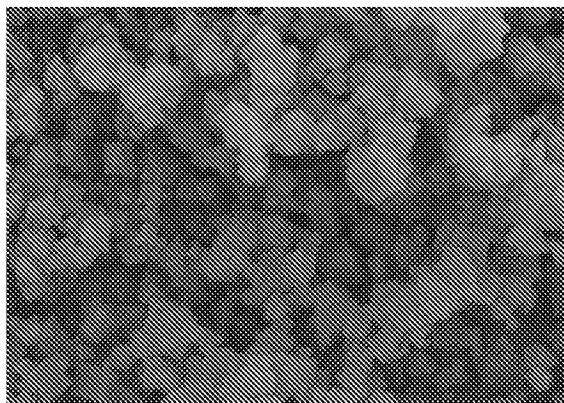
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种普鲁士蓝类钠离子电池正极材料及其
制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种过渡金属元素梯度取代的普鲁士蓝类钠离子电池正极材料及其制备方法。该材料由过渡金属元素从晶粒内部向表面按浓度梯度取代普鲁士蓝晶格中铁氮八面体内的铁离子,其分子式为 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$,M为取代元素。其制备方法包括以下步骤:首先将亚铁氰化钠、氯化亚铁、取代元素氯化物与氯化亚铁的混合物分别溶解在去离子水中得到各前驱液;然后通过共沉淀反应得到取代元素从晶粒内部向表面呈浓度梯度分布的普鲁士蓝悬浊液;经过离心、洗涤、真空干燥后,即制备出所述材料。本发明具有容量高、循环稳定性好、制备简单等特点。



1. 一种普鲁士蓝类钠离子电池正极材料,其特征在于:所述普鲁士蓝类钠离子电池正极材料由过渡金属元素梯度取代普鲁士蓝晶格中铁氮八面体内的铁离子,其中所述过渡金属元素为锰、钴、镍、铜、锌中任一种,且过渡金属元素从普鲁士蓝晶粒内部向表面呈由低到高的浓度梯度取代普鲁士蓝晶格中铁氮八面体内的铁离子。

2. 根据权利要求1所述的一种普鲁士蓝类钠离子电池正极材料,其特征在于:所述普鲁士蓝类钠离子电池正极材料的分子式为 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中M为所述过渡金属元素, $0.3 \leq x \leq 1.5$, $0.05 \leq y \leq 0.5$, $0.7 \leq z \leq 0.9$, $1 \leq n \leq 3.75$ 。

3. 根据权利要求1或2所述一种普鲁士蓝类钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于包括以下步骤:

1) 将十水合亚铁氰化钠溶解于去离子水中,得到亚铁氰化钠前驱液;

2) 将四水合氯化亚铁溶解于去离子水中,得到铁离子浓度与步骤1)中亚铁氰化钠前驱液中铁离子浓度相同的氯化亚铁前驱液;所配置氯化亚铁前驱液与步骤1)配置的亚铁氰化钠前驱液同体积;

3) 将取代元素的氯盐与四水合氯化亚铁按摩尔比为1:9~10:0溶解在去离子水中,得到阳离子浓度与步骤1)配置的亚铁氰化钠前驱液中铁离子浓度相同的混合前驱液;所配置的混合前驱液与步骤1)配置的亚铁氰化钠前驱液同体积;

4) 在反应器中进行共沉淀反应:反应器中盛有去离子水;同时将氯化亚铁前驱液和亚铁氰化钠前驱液以同样的流速加入到反应器中进行共沉淀反应;在共沉淀反应至某一时段,且在氯化亚铁前驱液和亚铁氰化钠前驱液以同样流速加入反应器的同时,将混合前驱液加入到氯化亚铁前驱液中,且混合前驱液加入的流速与氯化亚铁前驱液或亚铁氰化钠前驱液加入反应器的流速相同;

其中,整个反应过程中,反应器内通入保护气体,并搅拌和加热;

亚铁氰化钠前驱液消耗完毕,停止向反应器中加入反应物,并停止加热;

其中所述在共沉淀反应至某一时段,指共沉淀反应开始时到共沉淀反应至亚铁氰化钠前驱液余量为总体积的10%时的任意一时间点;

5) 将反应器中的悬浊液离心,再用去离子水冲洗,重复多次后放入真空烘箱干燥,在120°C的温度和100Pa的压力下烘干12小时,即得到所述普鲁士蓝类钠离子电池正极材料。

4. 根据权利要求3所述的一种普鲁士蓝类钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述的取代元素为过渡金属元素锰、钴、镍、铜或锌,所述的取代元素的氯盐为四水合二氯化锰、六水合二氯化钴、六水合二氯化镍、氯化锌或者二水合氯化铜。

5. 根据权利要求3所述的一种普鲁士蓝类钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:步骤4)中通入反应器中的保护气为氮气或者氩气,流速为20~100mL/min。

6. 根据权利要求3所述的一种普鲁士蓝类钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:步骤4)中反应器的加热温度为25°C~90°C。

7. 根据权利要求3所述的一种普鲁士蓝类钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:步骤4)中氯化亚铁前驱液或亚铁氰化钠前驱液加入到反应器中的流速为5mL/h~100mL/h。

8. 根据权利要求3所述的一种普鲁士蓝类钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:步骤5)中离心转速为3000~15000rpm,离心时间为3~15分钟。

一种普鲁士蓝类钠离子电池正极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钠离子电池正极材料及其制备方法,属于能源材料领域。

背景技术

[0002] 近年来随着锂离子电池从便携式电子设备向大功率电动汽车、大规模储能电站和智能电网等的逐渐发展及应用,锂离子电池需求量日益增加,但有限的锂资源限制了锂离子电池的可持续发展,而储量丰富、价格相对低廉的钠离子电池则将在大规模储能应用中具有更大的优势。钠与锂位于同一主族,化学性质相似,因此构造与锂离子电池工作原理相似的钠离子电池是可行的。

[0003] 钠离子电池是一种钠离子浓度差电池,充电时 Na^+ 通过电解质进入到负极,电子通过外电路补偿到负极,确保电荷平衡。放电时则相反, Na^+ 通过电解质进入到正极,电子通过外电路补偿到正极确保电荷平衡。

[0004] 钠离子电池的发展多受限于正极材料,因此,开发出高性能的新型钠离子电池正极材料就成为学术界的热点。用于钠离子电池正极材料的主要有层状的过渡金属氧化物和聚阴离子型化合物等。层状过渡金属氧化物,因其具有可逆的离子脱嵌能力,被广泛用于二次电池电极材料。例如层状 LiCoO_2 、 LiNiO_2 和 LiMnO_2 是重要的锂离子电池正极材料。在开发钠离子电池正极材料初期,人们首先将目光聚集到钠基层状过渡金属氧化物如 Na_xCoO_2 、 Na_xMnO_2 、 Na_xVO_2 及多元过渡金属化合物(如 $\text{NaNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ 等)。而聚阴离子型化合物主要有 NaMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mg}, \text{Co}, \text{Ni}$) 和 NaMPO_4F ($\text{M} = \text{V}, \text{Fe}, \text{Mn}$)。目前大多数正极材料由于其含氧晶格对钠离子限制比较大,导致其电化学性能较差。

[0005] 具有开框架结构的普鲁士蓝类材料可以用于储钠,其晶格能够可逆的充脱钠离子,其用作电极材料时理论质量比容量高达 170mAh/g ,且储钠电位较高(高平台约 3.34V ,低平台约 2.96V),因此是最有前途的正极材料之一。

[0006] 但是,一般的普鲁士蓝类材料由于其含有的铁元素在还原态时不稳定,易与电解质发生副反应,使得活性材料分解,导致容量迅速衰减。而由于普鲁士蓝类材料本身导电性很差,所以电极的动力学性能往往不佳。另外间隙水的存在使得储钠位点减少,也是导致电极性能恶化的原因。如何提高普鲁士蓝类材料的循环性能和动力学性能而又不影响其容量,是目前普鲁士蓝类材料正极材料的研究重点。

[0007] 为了改善普鲁士蓝类正极材料的循环性能,近年来国内外科研工作者已经做了大量的工作,设计了多种普鲁士蓝类材料的组成与结构,例如锰掺杂的普鲁士蓝、镍掺杂的普鲁士蓝、原位复合导电材料的普鲁士蓝、核壳结构的普鲁士蓝等。这些工作取得了较为良好的成果,对普鲁士蓝类正极材料的比容量和循环性能都起到了较大的改善。但是伴随着循环稳定性的提升或动力性能的改善的同时,均匀的非活性元素取代方式往往会导致容量的大幅度损失。

发明内容

[0008] 本发明的目的是克服现有技术的不足,提供一种过渡金属元素梯度取代的普鲁士蓝类钠离子电池正极材料及其制备方法。

[0009] 本发明提供了一种普鲁士蓝类钠离子电池正极材料,所述材料由过渡金属元素梯度取代普鲁士蓝晶格中铁氮八面体内的铁离子,其中过渡金属元素为锰、钴、镍、铜、锌中任一种,且过渡金属元素从普鲁士蓝晶粒内部向表面呈由低到高的浓度梯度取代普鲁士蓝晶格中铁氮八面体内的铁离子;所述材料的分子式为 $\text{Na}_x\text{M}_y\text{Fe}_{1-y}[\text{Fe}(\text{CN})_6]_z \cdot n\text{H}_2\text{O}$,其中M为取代元素,即锰、钴、镍、铜、锌中任一种, $0.3 \leq x \leq 2$, $0.05 \leq y \leq 0.5$, $0.7 \leq z \leq 1$, $0 \leq n \leq 3.75$ 。

[0010] 本发明还提供了上述普鲁士蓝类钠离子电池正极材料的制备方法,包括以下步骤:

- 1) 将十水合亚铁氰化钠溶解于去离子水中,得到一定浓度的亚铁氰化钠前驱液;
- 2) 将四水合氯化亚铁溶解于去离子水中,得到铁离子浓度与步骤1)中亚铁氰化钠前驱液中铁离子浓度相同的氯化亚铁前驱液;所配置氯化亚铁前驱液与步骤1)配置的亚铁氰化钠前驱液同体积;
- 3) 将取代元素的氯盐与四水合氯化亚铁按摩尔比为1:9~10:0溶解在去离子水中,得到阳离子浓度与步骤1)中的亚铁氰化钠前驱液中铁离子浓度相同的混合前驱液;所配置混合前驱液与步骤1)配置的亚铁氰化钠前驱液同体积;
- 4) 在反应容器中进行共沉淀反应:反应容器中盛有去离子水;同时将的氯化亚铁前驱液和亚铁氰化钠前驱液以同样的流速加入到反应容器中进行共沉淀反应;在共沉淀反应至某一时段,在氯化亚铁前驱液和亚铁氰化钠前驱液以同样流速加入反应器的同时,将混合前驱液加入到氯化亚铁前驱液中,且混合前驱液加入的流速与氯化亚铁前驱液或亚铁氰化钠前驱液加入反应器的流速相同;

整个反应过程中,反应器内通入保护气体,并搅拌和加热;

亚铁氰化钠前驱液消耗完毕,停止向反应器中加入反应物,并停止加热;

其中所述在共沉淀反应至某一时段,指共沉淀反应开始时到共沉淀反应至亚铁氰化钠前驱液余量为总体积的10%时的任意一时间点;

- 5) 将反应容器中的悬浊液离心,再用去离子水冲洗多次后,放入真空烘箱干燥,在120°C的温度和100Pa的压力下烘干12小时,即得到所述普鲁士蓝类钠离子电池正极材料。

[0011] 进一步地,所述的取代元素为锰、钴、镍、铜、锌中任一种,所述取代元素的氯盐为四水合二氯化锰、六水合二氯化钴、六水合二氯化镍、氯化锌或二水合氯化铜。

[0012] 优选的,所述的通入反应容器中的保护气体为氮气或者氩气,流速为20~100mL/min。

[0013] 进一步地,步骤4)中反应容器的加热温度为25°C~90°C。

[0014] 进一步地,步骤4)氯化亚铁前驱液或亚铁氰化钠前驱液加入到反应容器中的流速为5mL/h~100mL/h。

[0015] 进一步地,步骤5)的离心转速为3000~15000rpm,离心时间为3~15分钟。

[0016] 本发明的新型钠离子电池普鲁士蓝类正极材料性能优异,可用于替代现有的钠离子电池正极材料,具有良好的应用前景。该正极材料具有良好的结构稳定性,可以抑制循环过程中电极材料与电解液的副反应,减少容量衰减;在保护气氛下制备的电极材料铁离子的氧化程度低,具有较高的钠离子含量,提高了首次库伦效率,使其在全电池中具有广阔的

应用前景;通过控制混合溶液中取代元素的种类与含量,可以制备出不同取代元素、不同浓度梯度的正极材料,从而控制该类正极材料的容量与稳定性;具有高结构稳定性,容量较低的取代元素位于晶粒表面的浓度较高,相比于均匀分布在晶粒中,能更好的发挥稳定结构的作用,同时使容量的牺牲最小化;本发明的制备工艺简单可行,成本低廉,可以推广应用到其它普鲁士蓝类正极材料的制备中,具有一定的普适性。

附图说明

[0017] 图1为本发明实施例中采用的反应装置示意图。

[0018] 图2为实施例1制得的镍梯度取代的普鲁士蓝晶粒的透射电镜照片与镍元素分布状况。

[0019] 图3为实施例1制得的镍梯度取代的普鲁士蓝晶粒的扫描电镜图片。

具体实施方式

[0020] 本发明在制备具有过渡金属梯度取代的普鲁士蓝类钠离子电池正极材料时,为了方便加入反应物,控制反应过程,本发明的各实施例采用了如图1所示的反应装置进行共沉淀反应。图中容器A中为取代元素的氯盐与四水合氯化亚铁溶于去离子水配置的混合前驱液,容器B中氯化亚铁前驱液,容器C为亚铁氰化钠前驱液,D为反应容器;容器A与容器B、容器B与反应容器、容器C与反应容器两两之间均以带有蠕动泵的导管连接。其中,容器A根据添加取代元素的需要,在反应开始时或反应开始后的某一时间接入。反应容器在反应过程中通入保护气,反应容器由磁力搅拌器加热,所有蠕动泵的流速设置相同。

[0021] 下面通过具体的实施例对本发明做详细的说明。

[0022] 实施例1

1) 将0.968g十水合亚铁氰化钠溶解于100mL去离子水中,得到20mmol/L的亚铁氰化钠溶液。

[0023] 2) 将0.398g四水合氯化亚铁溶解于100mL去离子水中,得到20mmol/L 的氯化亚铁溶液。

[0024] 3) 将0.285g六水合二氯化镍与0.159g四水合氯化亚铁溶解于100mL去离子水中,得到总阳离子浓度为20mmol/L的混合溶液。

[0025] 4) 利用如附图1所示的装置进行共沉淀反应,容器A为混合溶液,容器B中为氯化亚铁溶液,容器C为亚铁氰化钠溶液,D为反应容器,反应容器中盛有去离子水;容器A与容器B、容器B与反应容器、容器C与反应容器两两之间均以带有蠕动泵的导管连接;其中,容器A在反应开始时接入;反应容器在反应过程中通入氮气,流速为30mL/min,反应容器由磁力搅拌器加热至65℃,所有蠕动泵的流速同为17mL/h,待容器C中的亚铁氰化钠溶液消耗完毕,即关闭所有蠕动泵并停止加热。

[0026] 5) 将反应容器中的悬浊液离心,转速为8000rpm,离心时间5min。再用去离子水冲洗。重复三次后放入真空烘箱干燥,在120℃的温度和100Pa的压力下烘干12小时,即得到镍梯度取代的普鲁士蓝类钠离子电池正极材料。

[0027] 本实例所制备的镍梯度取代的普鲁士蓝类钠离子电池正极材料的透射电镜照片如图2所示,经TEM分析:本实例制得的普鲁士蓝类钠离子电池正极材料,镍取代了普鲁士蓝

晶格中与碳原子相连的铁,晶粒中镍与铁的含量呈明显梯度分布,其中晶粒近表面的镍含量约为24mol%,晶粒中心的镍含量约0,晶粒尺寸约为300nm。图3所示为本实施例制得的镍梯度取代的普鲁士蓝类钠离子电池正极材料扫描电镜照片,可以发现其晶粒均为规则的立方体。

[0028] 通过充放电测试,本实施例制得的镍梯度取代的普鲁士蓝类钠离子电池正极材料,在有机电解液体系的半电池中首次放电容量为140mAh/g,首次库伦效率为92%,2000次循环后容量保持率为80%;在水溶液体系的电解液体系的半电池中首次放电容量为78mAh/g,首次库伦效率为90%,2000次循环后容量保持率为81%。

[0029] 实施例2

1) 将0.242g十水合亚铁氰化钠溶解于100mL去离子水中,得到5mmol/L的亚铁氰化钠溶液。

[0030] 2) 将0.099g四水合氯化亚铁溶解于100mL去离子水中,得到5mmol/L 的氯化亚铁溶液。

[0031] 3) 将0.050g四水合二氯化锰与0.050g四水合氯化亚铁溶解于100mL去离子水中,得到总阳离子浓度为5mmol/L的混合溶液。

[0032] 4) 与实施例1一样,利用如附图1所示的装置进行共沉淀反应。其中,容器A在反应开始时接入。反应容器在反应过程中通入氮气,流速为20mL/min,反应容器由磁力搅拌器加热至25℃,所有蠕动泵的流速同为10mL/h,待容器C中的亚铁氰化钠溶液消耗完毕,即关闭所有蠕动泵并停止加热。

[0033] 5) 将反应容器中的悬浊液离心,转速为15000rpm,离心时间15min。再用去离子水冲洗。重复三次后放入真空烘箱干燥,在120℃的温度和100Pa的压力下烘干12小时,即得到锰梯度取代的普鲁士蓝类钠离子电池正极材料。

[0034] 实施例3

1) 将4.84g十水合亚铁氰化钠溶解于100mL去离子水中,得到100mmol/L的亚铁氰化钠溶液。

[0035] 2) 将1.99g四水合氯化亚铁与0.5mg维生素C溶解于100mL去离子水中,得到100mmol/L 的氯化亚铁溶液。

[0036] 3) 将2.380g六水合二氯化钴溶解于100mL去离子水中,得到总阳离子浓度为100mmol/L的氯化钴溶液。

[0037] 4) 与实施例1一样,利用如附图1所示的装置进行共沉淀反应。其中,容器A在容器C中亚铁氰化钠溶液余量为10mL时接入。反应容器在反应过程中通入氩气,流速为100mL/min,反应容器由磁力搅拌器加热至90℃,所有蠕动泵的流速同为10mL/h,待容器C中的亚铁氰化钠溶液消耗完毕,即关闭所有蠕动泵并停止加热。

[0038] 5) 将反应容器中的悬浊液离心,转速为3000rpm,离心时间3min。再用去离子水冲洗。重复三次后放入真空烘箱干燥,在120℃的温度和100Pa的压力下烘干12小时,即得到钴梯度取代的普鲁士蓝类钠离子电池正极材料。

[0039]

实施例4

1) 将0.968g十水合亚铁氰化钠溶解于100mL去离子水中,得到20mmol/L的亚铁氰化钠

溶液。

[0040] 2) 将0.398g四水合氯化亚铁溶解于100mL去离子水中,得到20mmol/L 的氯化亚铁溶液。

[0041] 3) 将0.034g二水合二氯化铜与0.358g四水合氯化亚铁溶解于100mL去离子水中,得到总阳离子浓度为20mmol/L的混合溶液。

[0042] 4) 与实施例1一样,利用如附图1所示的装置进行共沉淀反应。其中,容器A在容器C中亚铁氰化钠溶液余量为10mL时接入。反应容器在反应过程中通入氩气,流速为50mL/min,反应容器由磁力搅拌器加热至70℃,所有蠕动泵的流速同为100mL/h,待容器C中的亚铁氰化钠溶液消耗完毕,即关闭所有蠕动泵并停止加热。

[0043] 5) 将反应容器中的悬浊液离心,转速为10000rpm,离心时间10min。再用去离子水冲洗。重复三次后放入真空烘箱干燥,在120℃的温度和100Pa的压力下烘干12小时,即得到铜梯度取代的普鲁士蓝类钠离子电池正极材料。

[0044] 实施例5

1) 将0.968g十水合亚铁氰化钠溶解于100mL去离子水中,得到20mmol/L的亚铁氰化钠溶液;

2) 将0.398g四水合氯化亚铁溶解于100mL去离子水中,得到20mmol/L 的氯化亚铁溶液;

3) 将0.136g二氯化锌与0.159g四水合氯化亚铁溶解于100mL去离子水中,得到总阳离子浓度为20mmol/L的混合溶液;

4) 与实施例1一样,利用如附图1所示的装置进行共沉淀反应。其中,容器A在反应开始时接入。反应容器在反应过程中通入氮气,流速为100mL/min,反应容器由磁力搅拌器加热至55℃,所有蠕动泵的流速同为50mL/h,待容器C中的亚铁氰化钠溶液消耗完毕,即关闭所有蠕动泵并停止加热。

[0045] 5) 将反应容器中的悬浊液离心,转速为5000rpm,离心时间5min。再用去离子水冲洗。重复三次后放入真空烘箱干燥,在120℃的温度和100Pa的压力下烘干12小时,即得到锌梯度取代的普鲁士蓝类钠离子电池正极材料。

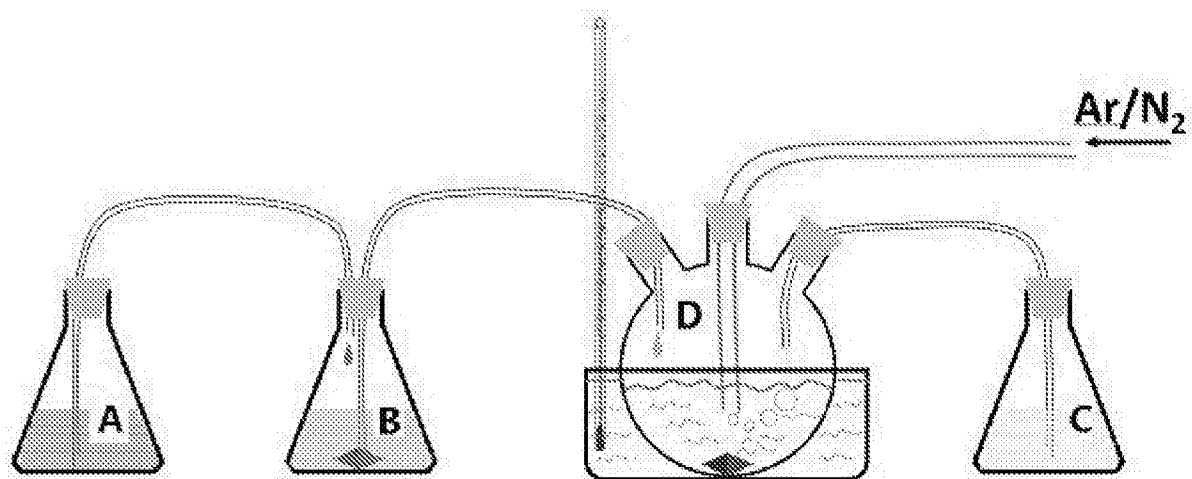


图1

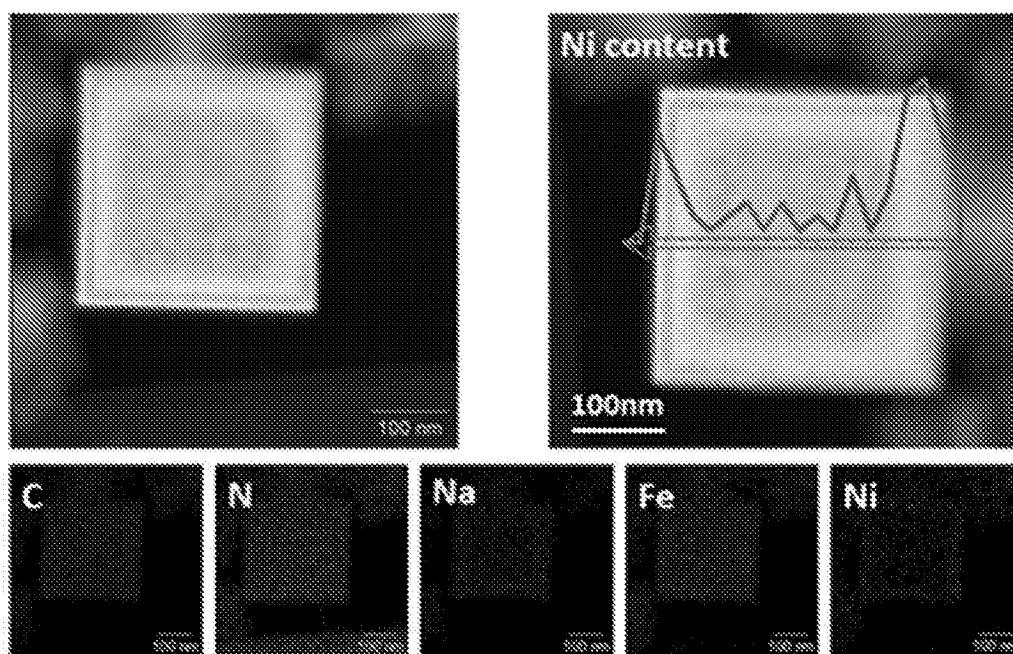


图2

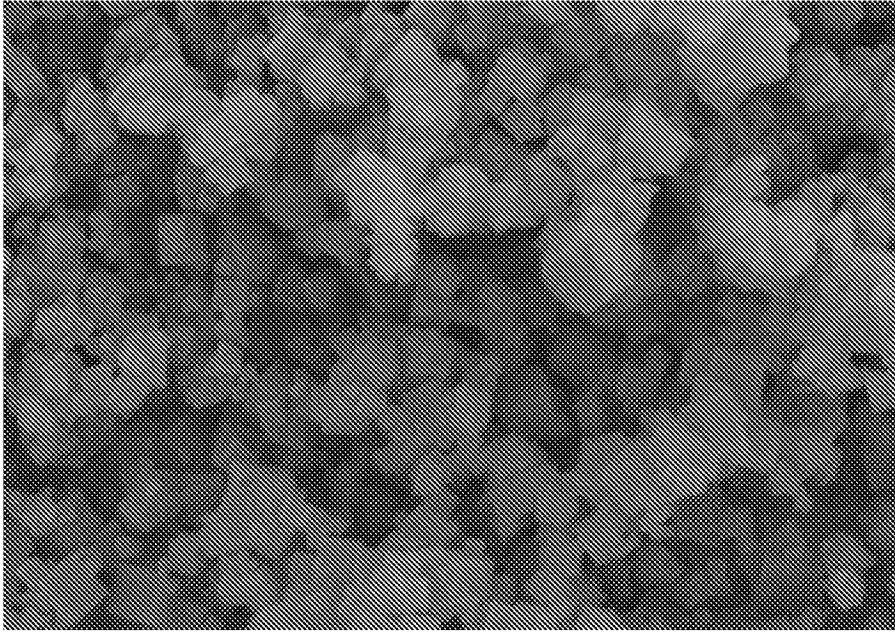


图3