



(21) 申请号 202311822884.4

(22) 申请日 2023.12.27

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 117790783 A

(43) 申请公布日 2024.03.29

(73) 专利权人 哈尔滨工业大学

地址 150001 黑龙江省哈尔滨市南岗区西  
大直街92号

(72) 发明人 左朋建 李建霆 王垣衡 闫佳昕

(74) 专利代理机构 哈尔滨龙科专利代理有限公司

司 23206

专利代理师 王新雨

(51) Int. Cl.

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/054 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 113943009 A, 2022.01.18

CN 117185339 A, 2023.12.08

审查员 余志敏

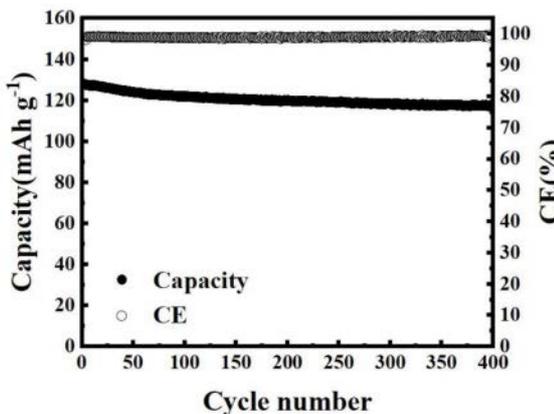
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54) 发明名称

一种钠离子电池正极材料及其制备方法

(57) 摘要

一种钠离子电池正极材料及其制备方法,属于普鲁士蓝制备技术领域。所述方法为:将碳材料按一定的质量分数分别与亚铁氰化盐固体和过渡金属盐固体颗粒混合均匀后,在一定压力下对其进行压片处理,然后间隔一定的时间且按一定比例加到母液(氯化钠和络合剂的混合溶液)中,并持续通入惰性气体,持续搅拌,待二者完全加入后,放置一段时间后收集样品并陈化,离心,真空干燥即可得到钠离子电池正极材料。本发明的固-液共沉淀法避免了反应物以离子形式溶于水中,有效地防止水和反应物的相互作用,仅需将NaCl和络合剂溶于水中,从而减少水的使用,有效降低生产成本。本合成方法通过引入碳材料,给予了PBAs的初始成核位点。



1. 一种钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述钠离子电池正极材料的化学式为 $A_xB[Fe(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ ,其中,A为Na和/或K,B为过渡金属Sc、Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm和Yb中的一种或几种的组合, $1 \leq x < 2, 0 < y \leq 1, 0 < n \leq 3.5$ ;

所述方法为:将碳材料按一定的质量分数分别与亚铁氰化盐固体和过渡金属盐固体颗粒混合均匀后,在一定压力下对其进行压片处理,然后间隔一定的时间且按一定比例加到母液中,所述母液为氯化钠和络合剂的混合溶液,并持续通入惰性气体,持续搅拌,待二者完全加入后,放置一段时间后收集样品并陈化,离心,真空干燥即可得到钠离子电池正极材料;所述按一定比例是指每次亚铁氰化盐和过渡金属盐同时加到母液中,且要保证每次加入物质的量相同。

2. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述碳材料为石墨烯、石墨炔、碳纳米管、多孔碳、科琴黑中的一种或多种的组合;所述亚铁氰化盐固体为亚铁氰化钠、亚铁氰化钾的一种或两种的组合,所述过渡金属盐为硫酸盐、盐酸盐或硝酸盐中的一种或几种的组合,所述亚铁氰化盐固体与过渡金属盐二者物质的量之比为1:1。

3. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述一定的质量分数为0.01%~5.0%。

4. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述混合均匀采用的方法是机械搅拌法、气流混合法、摇摆混合法以及真空混合法中的一种或多种的组合。

5. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述一定压力为3MPa~18MPa;所述一定的时间为0.5h~5h。

6. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:每次加入亚铁氰化盐和过渡金属盐的片数为5:25~1。

7. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述母液中的络合剂为柠檬酸三钠,聚磷酸盐类,乙二胺四乙酸中的一种或几种的组合;母液中的络合剂与所述过渡金属盐的物质的量比控制在1~6:1,母液中NaCl的物质的量浓度控制在1~5mol/L。

8. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述搅拌速度为100~500r/min;所述真空干燥的温度为100~200°C,时间为6~24 h。

9. 根据权利要求1所述的一种钠离子电池正极材料的制备方法,其特征在于:所述放置一段时间的反应温度为5~25°C,陈化温度为25~85°C。

## 一种钠离子电池正极材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于普鲁士蓝制备技术领域,具体涉及一种钠离子电池正极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 正极材料是钠离子电池的重要组成部分,普鲁士蓝类材料(PBAs)具有众多优点而成为极具应用前景的钠离子电池正极材料可选体系之一。在合成方法中,液相共沉淀法制备PBAs虽然是一种成本低、无污染、可控性高的方法,但该方法因原料受溶解度的限制而难做到高浓度合成,加之该法合成过程中需要消耗大量的水,污水后处理成本高、设备要求高等问题限制了该法在实际生产中的应用。同时,固相法虽然有效避免了水的使用,但是纯固相具有反应不充分、易混入杂质等缺点,故难以合成高质量晶体,具有较差的循环性能。综上所述,现有的PBAs合成方法通常导致材料成本较高、电化学性能较差、环境危害较大,鉴于此,特提出本发明。

### 发明内容

[0003] 本发明的目的是为了解决现有PBAs合成方法成本高、电化学性能差等问题,提供一种钠离子电池正极材料及其制备方法。该方法是一种全新的共沉淀法,改善传统液相及固相共沉淀,利用固-液反应制备PBAs,可提高PBAs结构稳定性及电化学性能,从而拓展PBAs作为钠离子电池正极材料中的应用。

[0004] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案如下:

[0005] 一种钠离子电池正极材料,所述钠离子电池正极材料的化学式为 $A_xB[Fe(CN)_6]_y \cdot nH_2O$ ,其中,A为Na和/或K,B为过渡金属Sc、Ti、V、Cr、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Rh、Pd、Ag、Cd、In、Sn、La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm和Yb中的一种或几种的组合, $1 \leq x < 2, 0 < y \leq 1, 0 < n \leq 3.5$ 。

[0006] 一种上述的钠离子电池正极材料的制备方法,所述方法为:将碳材料按一定的质量分数分别与亚铁氰化盐固体和过渡金属盐固体颗粒混合均匀后,在一定压力下对其进行压片处理,然后间隔一定的时间且按一定比例加到母液(氯化钠和络合剂的混合溶液)中,并持续通入惰性气体,持续搅拌,待二者完全加入后,放置一段时间后收集样品并陈化,离心,真空干燥即可得到钠离子电池正极材料。

[0007] 进一步地,所述碳材料为石墨烯、石墨炔、碳纳米管、多孔碳、科琴黑中的一种或多种的组合;所述亚铁氰化盐固体为亚铁氰化钠( $Na_4[Fe(CN)_6]$ )、亚铁氰化钾( $K_4[Fe(CN)_6]$ )的一种或两种的组合,所述过渡金属盐为硫酸盐、盐酸盐或硝酸盐中的一种或几种的组合,所述亚铁氰化盐固体与过渡金属盐二者物质的量之比为1:1。

[0008] 进一步地,所述一定的质量分数为0.01%~5.0%,进一步具体可选择为0.01%、0.05%、0.1%、0.5%、1.0%、1.5%、2.0%、2.5%、3.0%、3.5%、4.0%、4.5%、5.0%中的任意值或任意两者之间的范围值。

[0009] 进一步地,所述混合均匀采用的方法是机械搅拌法、气流混合法、摇摆混合法以及真空混合法中的一种或多种的组合。

[0010] 进一步地,所述一定压力为3MPa~18MPa,进一步具体可选择为3MPa、6MPa、9MPa、12MPa、15MPa、18MPa中的任意值或任意两者之间的范围值;所述一定的时间为0.5h~5h,进一步具体可选择为0.5h、1h、1.5h、2h、2.5h、3h、3.5h、4h、4.5h、5h中的任意值或任意两者之间的范围值。

[0011] 进一步地,所述按一定比例是指每次亚铁氰化盐和过渡金属盐同时加到母液中,且要保证每次加入物质的量相同,加入的片数为5:25~1,进一步具体可选择为1:5、1:4、1:3、1:2、1:1、2:1、3:1、4:1、5:1中的任意值或任意两者之间的范围值。

[0012] 进一步地,所述母液中的络合剂为柠檬酸三钠( $C_6H_5Na_3O_7$ ),聚磷酸盐类( $Na_4P_2O_7$ ),乙二胺四乙酸(EDTA)中的一种或几种的组合;母液中的络合剂与所述过渡金属盐的物质的量比控制在1~6:1,进一步具体可选择为1:1、2:1、3:1、4:1、5:1、6:1中的任意值或任意两者之间的范围值;母液中NaCl的物质的量浓度控制在1~5mol/L,进一步具体可选择为1mol/L、2mol/L、3mol/L、4mol/L、5mol/L中的任意值或任意两者之间的范围值。

[0013] 进一步地,所述搅拌速度为100~500r/min,进一步具体可选择为100r/min、150r/min、200r/min、250r/min、300r/min、350r/min、400r/min、450r/min、500r/min中的任意值或任意两者之间的范围值;所述真空干燥的温度为100~200°C,时间为6~24h。具体地,真空干燥温度可选100°C、110°C、120°C、130°C、140°C、150°C、160°C、170°C、180°C、190°C、200°C中的任意值或任意两者之间的范围值;干燥时间可选为6h、8h、10h、12h、14h、16h、18h、20h、22h、24h中的任意值或任意两者之间的范围值。

[0014] 进一步地,所述放置一段时间的反应温度为5~25°C,陈化温度为25~85°C,具体地,反应可在5°C、10°C、15°C、20°C、25°C中的任意值或任意两者之间的温度范围值进行;陈化可在25°C、35°C、45°C、55°C、65°C、75°C、85°C中的任意值或任意两者之间的温度范围值进行。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果是:

[0016] (1) 相较于传统的液相反应,这种固-液共沉淀法避免了反应物以离子形式溶于水,有效地防止水和反应物的相互作用,仅需将NaCl和络合剂溶于水,从而减少水的使用,有效降低生产成本。

[0017] (2) 相较于传统的液相反应,这种固-液共沉淀法络合剂直接加到底液中,使得络合剂的物质的量远大于过渡金属盐的物质的量,所以这种方法亦可减少络合剂的用量,有效降低生产成本。

[0018] (3) 相较于传统的液相反应,这种固-液共沉淀法并未使用蠕动泵,从而降低生产设备的成本。

[0019] (4) 本合成方法使用的均是环境友好型材料,产生的化学污水较少,所以降低了污水处理的成本,可以实现高浓度合成,减少合成空间,提高合成效率。

[0020] (5) 本合成方法通过引入碳材料,给予了PBAs的初始成核位点。另外碳材料的疏水特性也可形成局部“盐包水”反应环境,减少水进入晶格。

[0021] (6) 本合成方法可有效降低沉淀速度,使得PBAs成核速率较慢利于PBAs充分形核和长大,制备的PBAs颗粒结晶度较高,尺寸均一,形貌规则,缺陷及晶格水含量均较低,是一

种富钠相的正极材料,使得PBAs具有较好的稳定性和电化学性能。

### 附图说明

[0022] 图1为本发明实施例1合成的PBAs材料的XRD图;

[0023] 图2为本发明实施例1合成的PBAs材料的SEM图;

[0024] 图3为本发明实施例1合成的PBAs材料在电池测试中倍率性能图。

### 具体实施方式

[0025] 下面将结合实施例对本发明的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例仅是本发明的一部分实施例,而不是全部的实施例,基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0026] 本发明所要解决的技术问题在于现有技术中关于钠离子电池用PBAs的制备方法存在缺陷,如液相共沉淀过程中沉淀速率过快,导致PBAs成核速率过快,制备的PBAs颗粒存在结晶度低、粒子团聚严重以及含有大量晶格空位和水等缺点,影响正极材料的性能。针对现有技术中的不足,本发明的目的在于提出一种全新的共沉淀方法,可有效降低沉淀速率,降低PBAs的缺陷及结晶水,且能一定程度上改善结构的稳定性以及电化学性能,可降低生产成本。

[0027] 通常,采用液相共沉淀法制备钠离子正极材料时,体系因极高的沉淀速度,PBAs成核速率过快,制备的PBAs颗粒存在结晶度低、粒子团聚严重以及含有大量晶格空位和水等缺点,导致PBAs循环稳定性不佳、库仑效率低和电位极化明显等缺点,从而限制了共沉淀法在制备PBAs作为钠离子电池正极材料中的应用。为实现共沉淀过程中反应速率降低,发明人经长期实践,提出一种PBAs作为钠离子电池正极材料的制备方法,即固-液共沉淀法。主要目的是降低沉淀速率,使得晶粒充分生长, $\text{Na}^+$ 能充分进入晶格中,取代空位及结晶水的位置,从而降低空位缺陷及结晶水的含量,达到增加PBAs的化学稳定性及电化学性能。

[0028] 实施例1

[0029] 步骤1:称量1mol的 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 固体(约为303.910g),将称好的样品处理成粉末状,然后将样品平均分成20份(每份0.05mol,约为15.196g),称量20份的0.1535g的石墨烯,采用机械搅拌法混合均匀后依次装入模具中(混合物中石墨烯的质量分数为1%),使用9MPa压力对其进行压片处理,将得到的20片样品放进透明包装袋,以待使用。然后称量1mol的 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体(约为278.01g),重复上述操作(每份 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 固体的质量约为13.9005g,每份石墨烯的质量0.1404g,混合物中石墨烯的质量分数为1%)。

[0030] 步骤2:称量40mol的NaCl固体(约为2337.6g)和6mol的 $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7$ 固体(1764.6g),共同溶于20L的去离子水中,待完全溶解后加到反应釜中,不断地搅拌,搅拌速度为400转/分钟。然后通入惰性气体(氮气),通气约10分钟。

[0031] 步骤3:在氮气的保护下,向母液中同时加入 $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 片和 $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 片,每次各加入一片,间隔时间为2.5h。待反应物完全加入后,继续搅拌2h,反应仍需通氮气。

[0032] 步骤4:2h后,将所得料浆倒入器皿后,室温陈化12h。所得浆料倒去上层清液后进

行离心处理,要求离心机转速为10000转/分钟,离心时间为3分钟。

[0033] 步骤5:待完全离心后将所得材料置于烘箱中,设置150°C干燥12h,即可得到PBAs,即钠离子电池正极材料。

[0034] 图1所示为本实施例所得到的PBAs材料的X射线衍射图谱,其衍射峰与标准卡片相吻合没有杂峰,表明所合成的材料为纯相的PBAs,较强的衍射峰表明其具有高的结晶性。

[0035] 图2为本实施例所合成PBAs材料的扫描电子显微镜图片,观察可见其形貌为尺寸约0.5um的规则立方体,且分布均匀。

[0036] 步骤6:采用如下正极极片的制备工艺,正极材料:导电碳:PVDF粘结剂的质量比=7:2:1;正极极片厚度为130 $\mu\text{m}$ ;干燥温度为150°C;二次干燥时间为12h。

[0037] 图3为本申请实施例1合成的PBAs材料在钠离子电池中倍率性能,可以看出所合成电极倍率性能优异,在1C电流密度下初始放电比容量高达128.98mAh g<sup>-1</sup>。

[0038] 实施例2

[0039] 步骤1:称量2mol的K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]固体(约为736.68g),将称好的样品处理成粉末状,然后将样品平均分成40份(每份0.05mol,约为18.417g),称量40份的0.5696g的碳纳米管,采用气流混合法混合均匀后依次装入模具中,使用18MPa压力对其进行压片处理,将得到的40片样品放进透明包装袋,以待使用。然后称量2mol的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O固体(约为556.02g),重复上述操作(每份FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O固体的质量约为13.9005g,每份碳纳米管的质量0.4299g),混合物中碳纳米管的质量分数均为3%。

[0040] 步骤2:称量80mol的NaCl固体(约为4675.2g)和10mol的C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>固体(约为2580.7g),共同溶于40L的去离子水中,不断地搅拌,搅拌速度为200转/分钟。

[0041] 步骤3:在氮气的保护下,向母液中同时加入Na<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]片和FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O片,每次各加入2片,间隔时间为2h。待反应物完全加入后,继续搅拌2h,反应仍需通氮气。

[0042] 其余步骤均同实施例1

[0043] 实施例3

[0044] 步骤1:称量2mol的Na<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]固体(约为968.12g),将称好的样品处理成粉末状,然后将样品平均分成40份(每份0.05mol,约为24.203g),然后装入模具中,使用15MPa压力对其进行压片处理,将得到的40片样品放进透明包装袋,以待使用。然后称量2mol的FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O固体(约为556.02g),重复上述操作(每份FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O固体的质量约为13.9005g),然后称量40份的碳纳米管,每份质量为0.2112g,混合均匀后装入模具中(混合物中碳纳米管的质量分数为1.5%,模具直径为5cm)。

[0045] 步骤2:称量80mol的NaCl固体(约为4675.2g)和12mol的C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Na<sub>3</sub>O<sub>7</sub>固体(约为3096.84g),二者溶于40L的去离子水中,不断地搅拌,搅拌速度为500转/分钟,向母液中同时加入Na<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]片和FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O片,每次各加入一片。

[0046] 其余步骤均同实施例1

[0047] 实施例4

[0048] 步骤1:称量1mol的K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] (约为368.34g),将称好的样品处理成粉末状,然后将样品平均分成50份(每份0.02mol,约为7.3668g),称量50份(每份质量为0.1534g)的石墨炔,混合均匀后使用15MPa压力对其进行压片处理,将得到样品放进透明包装袋,以待使用。然后称量1mol的MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O(约为277.0g),重复上述操作(每份MnSO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O的质量为

5.54g,每份石墨炔的质量为0.1131g),混合物中石墨炔的质量分数均为2%)。

[0049] 步骤2:称量4mol的NaCl固体(约为233.76g)和6mol的 $C_6H_5Na_3O_7$ 固体(约为1548.42g),待完全反应后,在90°C温度下进行陈化。

[0050] 其余步骤均同实施例1

[0051] 实施例5

[0052] 步骤1:称量1mol的 $Na_4[Fe(CN)_6]$ (约为368.34g),将称好的样品处理成粉末状,然后将样品平均分成40份(每份0.025mol,约为9.2085g),称量40份(每份质量为0.093g)的科琴黑,混合均匀后使用12MPa压力对其进行压片处理(混合物中科琴黑的质量分数为1%),将得到样品放进透明包装袋,以待使用。然后称量1mol的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (约为278.01g),重复上述操作(每份 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的质量约为13.9005g,每份科琴黑的质量约为0.1404g),混合物中科琴黑的质量分数均为1%。

[0053] 步骤2:在氮气的保护下,向母液中同时加入 $Na_4[Fe(CN)_6]$ 片和 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 片,每次加入2片 $Na_4[Fe(CN)_6]$ 和1片 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 。

[0054] 其余步骤均同实施例1

[0055] 实施例6

[0056] 步骤1:称量1.5mol的 $Na_4[Fe(CN)_6]$ (约为552.51g),将称好的样品处理成粉末状,然后将样品平均分成30份(每份0.05mol,约为18.417g),称量30份(每份质量为0.7674g)的科琴黑,混合物中科琴黑的质量分数为4%,混合均匀后装入模具中,使用6MPa压力对其进行压片处理,将得到样品放进透明包装袋,以待使用。然后称量1.5mol的 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 固体(约为417.015g),重复上述操作(每份 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 固体的质量约为13.9005g)。

[0057] 步骤2:称量60mol的NaCl固体(约为3506.4g)和10mol的 $C_6H_5Na_3O_7$ 固体(约为2580.7g),共同溶于40L的去离子水中,待完全溶解后加到反应釜中,不断地搅拌,搅拌速度为500转/分钟。

[0058] 其余步骤均同实施例1

[0059] 实施例7

[0060] 步骤1:称量5mol的 $Na_4[Fe(CN)_6]$ (约为1841.7g),将称好的样品处理成粉末状,然后将样品平均分成50份(每份0.1mol,约为36.834g),称量50份(每份质量为1.9389g)的多孔碳,混合均匀后依次装入模具中,使用18MPa压力对其进行压片处理,将得到样品放进透明包装袋,以待使用。然后称量5mol的 $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ (约为2177.6g),重复上述操作(每份 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 的质量为43.552g,每份多孔碳的质量为2.292g);混合物中多孔碳的质量分数为5%。

[0061] 步骤2:称量200mol的NaCl固体(约为11688.0g)和30mol的 $C_6H_5Na_3O_7$ 固体(约为4411.5g),二者溶于100L的去离子水中,加片时间间隔为5h,搅拌速度为500转/分钟,其余均同实施例1。

[0062] 步骤3:设置反应温度为5°C。

[0063] 其余步骤均同实施例1。

[0064] 表1

[0065]

| 样品名称 | 1C容量(mAh/g) | 400次循环后的容量保持率 | 首次库伦效率 |
|------|-------------|---------------|--------|
| 实施例1 | 125         | 92%           | 99%    |

|      |     |     |     |
|------|-----|-----|-----|
| 实施例2 | 122 | 89% | 98% |
| 实施例3 | 115 | 86% | 98% |
| 实施例4 | 119 | 91% | 97% |
| 实施例5 | 123 | 88% | 99% |
| 实施例6 | 118 | 85% | 99% |
| 实施例7 | 121 | 82% | 98% |

[0066] 最后应说明的是:以上各实施例仅用以说明本发明的技术方案,而非对其限制;尽管参照前述各实施例对本发明进行了详细的说明,但本领域的普通技术人员应当理解:其依然可以对前述各实施例所记载的技术方案进行修改,或者对其中部分或者全部技术特征进行等同替换;而这些修改或替换,并不使相应技术方案的本质脱离本发明各实施例技术方案的范围。

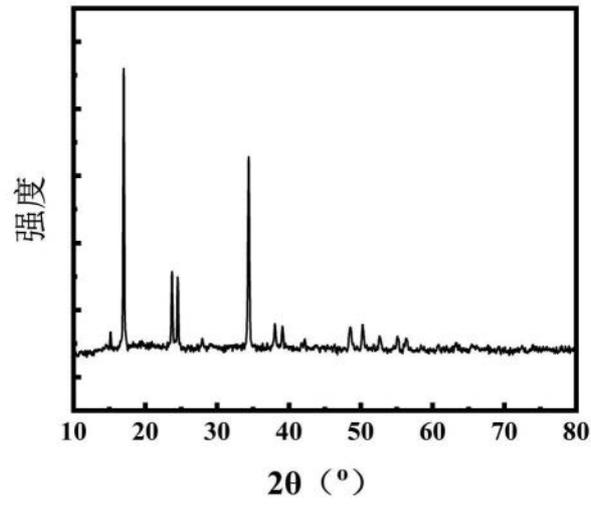


图1

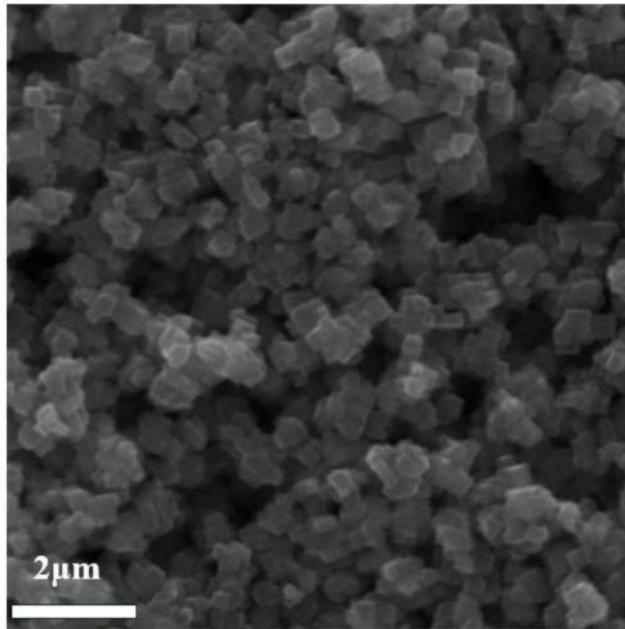


图2

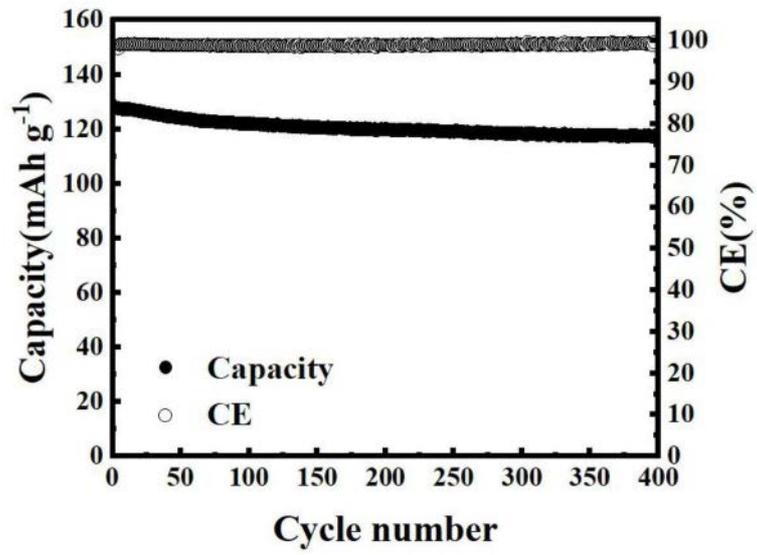


图3