

中间体法一步合成六氟铁酸钠正极材料及其在锂/钠离子电池中的性能

杨宏健¹, 沈欢欢¹, 周艳婷¹, 沈周宁¹, 杨欢¹, 许稳¹, 游依², 刘万民¹

(1. 湖南工程学院 材料与化工学院, 湖南 湘潭 411104;

2. 湖南省醴陵市第一中学, 湖南 株洲 412200)

[摘要] 六氟铁酸钠具有较强的锂离子和钠离子存储能力,可作为锂/钠离子电池正极材料使用。目前,其制备方法存在工艺流程长、原料有毒有害和(或)溶解度低、材料电化学性能差等缺点。本研究采用三草酸合铁酸钠中间体法制备了六氟铁酸钠材料。研究表明,在氮气气氛中于700℃焙烧7h可制备电化学性能优异的六氟铁酸钠;该材料在锂离子电池中的第2次放电比容量为229.1 mAh/g,循环100次的容量保持率为97.9%;在钠离子电池中的首次放电比容量为138 mAh/g,循环100次后的容量保持率为90%。该合成路线环境友好,工艺流程短,生产成本低,产品性能好,适合工业化生产。

[关键词] 六氟铁酸钠;三草酸合铁酸钠;中间体法;锂离子电池;电化学性能;钠离子电池;正极材料

[中图分类号] TF826; TM912 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2023)03-0109-07

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2023.03.016

国家“双碳”目标的提出,使太阳能、风能、潮汐能等新能源得到了更快的开发应用,但这些能源具有间歇性、地域性、波动性、分散性等缺点,需要锂离子电池、钠离子电池等储能器件对其进行存储,并在必要时释放给用户端使用。不同于动力电池材料对高电压、高容量等需求,储能电池材料需具有长寿命、易合成和低成本等优势^[1-3]。近年来, FeF_3 ^[4]、 FeF_2 ^[5]、 FeOF ^[6]、 Li_3FeF_6 ^[7]、 NaFeF_3 ^[8]和 Na_3FeF_6 ^[9-15]等铁基化合物因其具有无毒无害、成本低廉和比容量较高等优点,在锂离子电池和钠离子电池中受到关注。其中,冰晶石型六氟

铁酸钠(Na_3FeF_6)具有储存锂离子和钠离子的能力,可作为锂/钠离子电池正极材料使用。

早在2012年,K. Kang等^[10]以氟化钠和氟化铁为原料,采用高能球磨法,在氩气气氛下制备了碳包覆六氟铁酸钠材料,其在锂离子电池和钠离子电池中分别释放出241 mAh/g和111 mAh/g的首次比容量,20次循环后的容量保持率为50%左右。高能球磨法制备的材料粒度不均匀,团聚严重,含有杂质,电化学性能差。S. Sun等^[11]以九水硝酸铁、氢氟酸和碳酸钠为原料,采用液相沉淀法制备了六氟铁酸钠;接着,将六氟铁酸钠与石墨/炭黑或碳纳米管混合,采用高能球磨法制备了碳黑包覆六氟铁酸钠材料与碳纳米管包覆六氟铁酸钠材料,其在锂离子电池中的首次放电比容量分别为458.0 mAh/g和428.0 mAh/g,60次循环后的容量保持率分别为44.1%和68.2%。相较单一的高能球磨法,该方法制备的材料在锂离子电池中的电化学性能有较大提升,但是工艺路线长,原料硝酸铁易吸潮、难以精确计量,氢氟酸腐蚀性强、毒性大。前期研究中,本课题组以九水硝酸铁和氟化钠为原料,采用低温液相法制备了六氟铁酸钠,其在锂离子电池和钠离子电池中均展现出较高的首次放电比容量

[收稿日期] 2023-01-05 [修订日期] 2023-02-12

[录用日期] 2023-02-15 [出版日期] 2023-06-28

[第一作者] 杨宏健(1996—),男,湖南郴州人,硕士研究生,主要研究方向为电化学储能材料。

[通信作者] 刘万民(1979—),男,湖南安化人,博士,博士后,教授,硕士生导师,研究方向为电化学储能材料与废弃物资源化。

[基金项目] 2021年度湖南省科技创新人才计划大学生科技创新创业项目“湖南工程学院新工科人才科技创新创业能力培养基地”(湘科计[2021]40号,项目编号:2021RC1011);湖南省自然科学基金资助项目(2021JJ30183)。

[引用格式] 杨宏健,沈欢欢,周艳婷,等. 中间体法一步合成六氟铁酸钠正极材料及其在锂/钠离子电池中的性能[J]. 中国有色冶金, 2023, 52(3): 109-115.

(分别为 472.8 mAh/g 和 121.1 mAh/g), 100 次循环后的容量保持率分别为 42.9% 和 58.1%^[12-13]。低温液相法制备的六氟铁酸钠材料有更高的放电比容量,但是所用原料氟化钠在水中的溶解度低,限制了六氟铁酸钠材料的产量,且废水排放量大。为了进一步提升氟铁酸钠的电化学性能,本课题组改用柠檬酸铁、氟化钠和氢氟酸为原料,在同一工艺流程中连续制备了六氟铁酸钠和三氟铁酸钠材料。六氟铁酸钠在锂离子电池和钠离子电池中分别释放出 510.8 mAh/g 和 138.7 mAh/g 的首次比容量,400 次循环后的容量保持率分别为 48.1% 和 63.8%;三氟铁酸钠在锂离子电池和钠离子电池中分别显示出 180.6 mAh/g 和 154.2 mAh/g 的首次放电比容量,400 次循环后的容量保持率分别为 87.7% 和 77.1%^[14]。该方法制备的氟铁酸钠材料展现了最好的电化学性能,但是同样存在原料柠檬酸铁和氟化钠溶解度低、氢氟酸毒性大与产品产量低等问题。

由上述分析可知,不同的合成路线对六氟铁酸钠材料的性能有很大的影响,且均存在一定的不足。因此,本研究创新性地提出了三草酸合铁酸钠中间体法一步合成电化学性能优异的六氟铁酸钠材料。即以价廉无毒的草酸、氢氧化钠和氢氧化铁为原料,在液相中合成高溶解度的三草酸合铁酸钠中间体,再将其与高溶解度、低毒性的氟化铵在液相中反应,得到氟铁酸钠前驱体,然后经高温焙烧制备六氟铁酸钠材料。

1 试验部分

1.1 试验原料

草酸、氢氧化钠、氢氧化铁、氟化铵,均为分析纯,由上海迈瑞尔化学技术有限公司生产;乙炔黑、聚偏二氟乙烯、N-甲基吡咯烷酮、锂片、钠片、隔膜、电解液,均为电池级,由湖南灿溪新材料有限公司生产。

1.2 试验步骤

分别配制 0.5 mol/L 草酸溶液与 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液各 100 mL,将 2 种溶液同时加入三口烧瓶中,然后放入磁力搅拌器,升温至 100 ℃,在搅拌作用下,缓慢加入计量比的氢氧化铁,反应 4 h 后,取出溶液,冷却至室温,过滤,得到三草酸合铁酸钠溶液。往三草酸合铁酸钠溶液中加入计量比的氟化铵,升温至 90 ℃,在磁力搅拌作用下,

反应 3 h,待水分蒸发完全后,得到前驱体。将前驱体放入管式炉中,在不同气氛下于不同温度焙烧 7 h,随炉冷却,粉碎、洗涤、过滤、烘干后过 200 目筛网,得到产品。

1.3 样品表征

1) 采用德国耐驰热重差热分析仪 (NETZSCHSTA449F3) 测试前驱体的热分解过程。

2) 材料的形貌与成分采用扫描电子显微镜 (SEM, JSM-6360LV 型) 及其附带的能谱仪 (EDS) 进行观察分析。

3) 材料的结构采用 X 射线衍射仪 (Rigaku D/max, CuK α 辐射,扫描速度 0.5°/min) 表征。

4) 电化学性能分析。按质量比 70:20:10 称取六氟铁酸钠材料、乙炔黑和聚偏二氟乙烯,加入 N-甲基吡咯烷酮溶剂,混合均匀后,涂覆在铝箔上,在真空干燥箱中于 120 ℃ 下干燥 12 h 得到正极片。在充满氩气的手套箱中,以金属锂片或钠片为负极,溶有 1 mol/L LiPF₆ 的 EC (碳酸乙烯酯)、DMC (碳酸二甲酯)、EMC (碳酸甲乙酯) (质量比 1:1:1) 溶液为电解液,聚丙烯微孔膜 (Celgard2300) 为隔膜,组装成 CR2032 扣式电池。采用武汉蓝电 CT2001A 型电池测试系统测试样品的电化学性能,测试条件为:室温,倍率 0.1 C,电压范围 0.5 ~ 4.0 V (vs. Li/Li⁺) 或 (vs. Na/Na⁺),采用先放电后充电的恒电流充放电法。

2 结果与讨论

2.1 材料合成分析

2.1.1 三草酸合铁酸钠的合成分析

100 mL 0.5 mol/L 草酸溶液与 100 mL 0.5 mol/L 氢氧化钠溶液均为无色澄清溶液,两者混合后,溶液颜色无变化 (图 1(a))。由于草酸为二元中强酸,氢氧化钠为一元强碱,两者等物质的量反应后可能生成了草酸氢钠,主要化学反应见式(1)。往草酸氢钠溶液中加入计量比的氢氧化铁后,溶液呈红棕色,且有部分氢氧化铁颗粒悬浮其中 (图 1(b))。在 100 ℃ 下,随着反应的进行,溶液颜色逐渐变绿,反应 4 h 后,溶液呈草绿色,且静置后未发现沉淀 (图 1(c)),表明反应已完成,生成了三草酸合铁酸钠,主要化学反应见式(2)。将草绿色溶液继续蒸发结晶并烘干,得到草绿色三草酸合铁酸钠晶体,见图 1(d)。

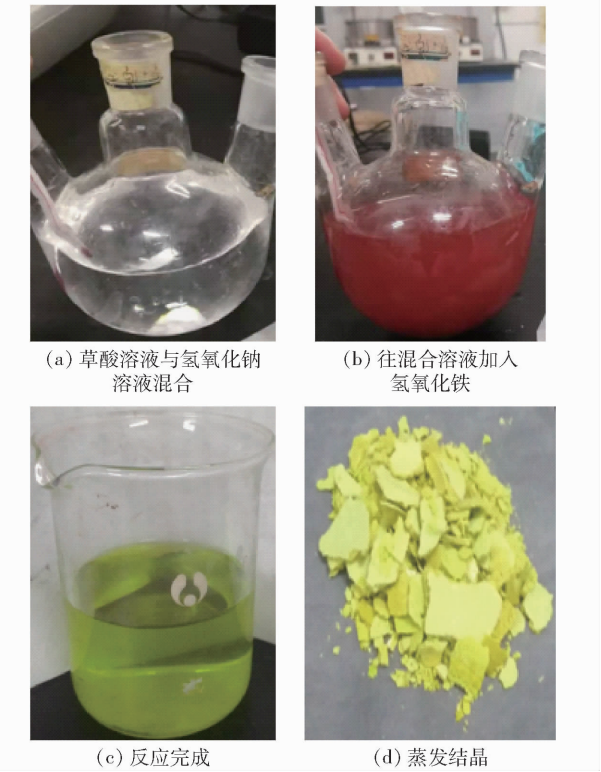
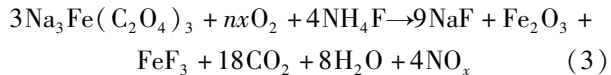


图 1 三草酸合铁酸钠合成反应不同阶段的照片

Fig.1 Photos at different stages of formation of $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$

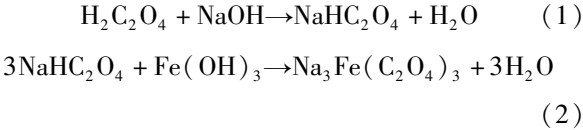
表 1 前驱体在空气气氛中于不同温度焙烧 7 h 的试验现象

温度/℃	试验现象
200	坩埚壁附着草绿色物质,中间有草绿色物质;加入蒸馏水后,溶液呈草绿色,且无沉淀
300	坩埚壁附着棕色物质,中间有浅黑色物质;加入蒸馏水后,溶液呈土棕色且浑浊;将溶液抽滤后,滤液为浅黄色,滤渣为红棕色
400	坩埚壁附着红棕色物质,中间有红棕色物质;加入蒸馏水后,溶液呈红棕色且浑浊;静置后,溶液澄清;将溶液抽滤后,滤渣为红棕色,滤液澄清
500	试验现象同 400 ℃
600	试验现象同 400 ℃



将装有前驱体的坩埚置于管式炉中,通入氮气,分别于不同温度下焙烧 7 h,试验现象列于表 2。

由表 2 可知,即使在氮气气氛中,三草酸合铁酸钠与氟化铵在 200 ℃ 下也没有生成新物质;300 ℃ 下三草酸合铁酸钠开始分解;从 400 ℃ 升至 700 ℃ 的过程中,三草酸合铁酸钠与氟化铵二者的分解产物反应生成氟铁酸钠材料;继续升温至 800 ℃ 或 900 ℃,试验现象与 700 ℃ 的一致。这表明在氮气气氛保护下,前驱体在 400 ℃ 即开始发生生



2.1.2 六氟铁酸钠的合成分析

往三草酸合铁酸钠溶液中加入计量比的氟化铵,在 90 ℃ 搅拌反应 3 h 后得到前驱体。将装有前驱体的坩埚置于管式炉中,在空气气氛中分别于不同温度焙烧 7 h,冷却至室温后,取出坩埚,加入蒸馏水溶解,不同温度下的试验现象列于表 1。

由表 1 试验现象可知,将前驱体在 200 ℃ 加热 7 h 后,仍然全部溶于蒸馏水中,且溶液颜色与原料三草酸合铁酸钠溶液颜色一样,表明在 200 ℃ 下加热 7 h,没有生成任何产物。将前驱体在 300 ℃ 加热 7 h 的试验现象表明,三草酸合铁酸钠开始分解,生成的红棕色物质为氧化铁。如果将前驱体在 400 ~ 600 ℃ 烧结 7 h,三草酸合铁酸钠完全分解成红棕色的氧化铁,均无目标产物六氟铁酸钠生成,可能发生的主要化学反应见式(3)。表明在空气气氛中,由于空气中氧气的作用,前驱体在任何温度烧结后均无法生成六氟铁酸钠产品。

成六氟铁酸钠材料的反应,随着温度的升高,反应逐步完善,材料结晶度逐步提升。

为了解释表 2 所述试验现象,对前驱体进行 TG-DSC 测试,如图 2 所示。由图 2 可知,从室温至 200 ℃ 的失重率约 13.56%,在 129.6 ℃ 有一个明显的吸热峰,由前驱体中表面吸附水的蒸发引起,反应见式(4)。200 ~ 254 ℃ 的失重率约 8.98%,在 241.0 ℃ 有一个明显的吸热峰,由氟化铵的熔融分解引起,反应见式(5)。254 ~ 367 ℃ 的失重率约 13.29%,在 285.4 ℃ 有一个明显的吸热峰,对应于三草酸合铁酸钠的第一步分解反应,主要反应见

表2 前驱体在氮气气氛中于不同温度焙烧7 h 的试验现象

Table 2 Experiment phenomena of precursors sintered in N₂ atmosphere at different temperatures for 7 h

温度/℃	试验现象
200	与在空气中 200 ℃ 处理 7 h 后的现象一致。
300	烧结产物呈浅棕色,微溶于水。
400	烧结产物呈灰黑色,微溶于水。
500	烧结产物呈灰黑色,不溶于水。
600	烧结产物呈灰黑色,颗粒较细腻,不溶于水。
700	烧结产物呈黑色,颗粒细腻,不溶于水。
800	试验现象同 700 ℃。
900	试验现象同 700 ℃。

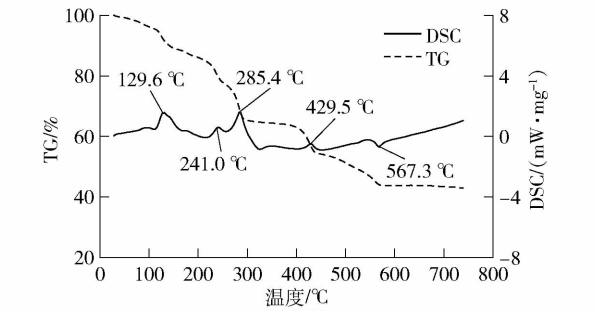
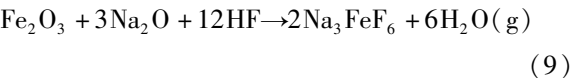
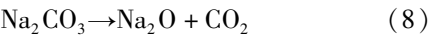
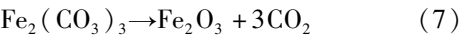
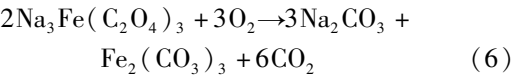
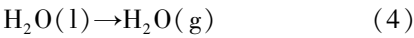


图2 前驱体的TG-DSC 曲线
Fig.2 TG-DSC curves of the precursor

式(6)。367 ~ 449 ℃ 的失重率为 9.97%, 在 429.5 ℃ 有一个明显的吸热峰, 对应于碳酸铁和碳酸钠的分解反应, 主要反应见式(7)和式(8)。449 ~ 600 ℃ 的失重率为 11.23%, 且在 567.3 ℃ 有一个明显的放热峰, 归因于六氟铁酸钠材料的生成反应, 主要反应见式(9)。600 ℃ 之后, 没有明显的质量损失, 也未见放热峰或吸热峰。因此, 从材料结晶性能与节能降耗角度考虑, 确定 700 ℃ 为最佳烧结温度。



2.2 材料性能表征
2.2.1 物理性能表征

将前驱体置于氮气气氛中, 于 700 ℃ 焙烧 7 h, 所得六氟铁酸钠材料的 SEM 与 EDS 分别如图 3(a) 和图 3(b) 所示。

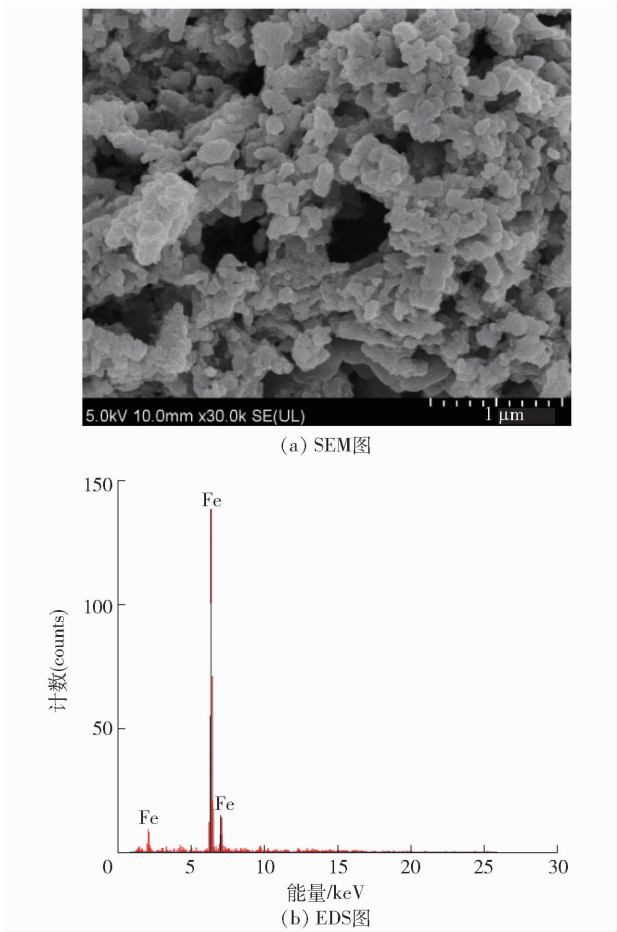


图3 六氟铁酸钠材料的 SEM 图与 EDS 图
Fig.3 SEM and EDS patterns of Na₃FeF₆ material

由图 3(a) 可知, 材料一次颗粒呈圆柱状, 粒径约 100 ~ 400 nm。由图 3(b) 可知, 材料中仅测出了铁元素, 无杂质元素, 其他轻元素无法测出。六氟铁酸钠材料的 XRD 如图 4 所示。由图 4 可知, 材料的衍射特征峰对应晶面分别为(011)、(101)、(002)、(-111)、(020)、(-112)、(200)、(210)、(-121)、(-211)、(-113)、(-122)、(-220)、(130)、(114)、(-131)、(132)、(024)、(-312)和(312), 与 Na₃FeF₆(JCPDS#22-1381)的一致^[10], 无杂峰, 晶体结构为单斜晶系, 空间群 P2/c, 晶胞参数分别为 a = 0.550 63 nm, b = 0.572 03 nm, c = 0.794 30 nm, 晶胞体

积为 0.25019 nm^3 , 与文献的报道值几乎一致^[12,14]。

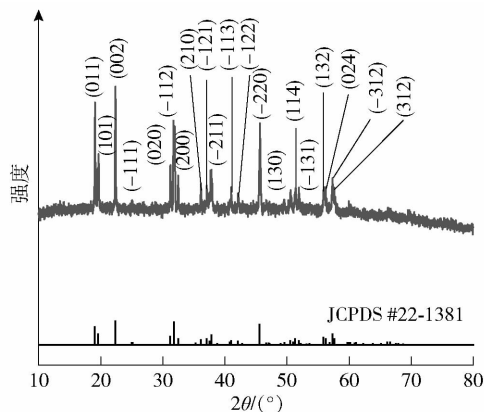


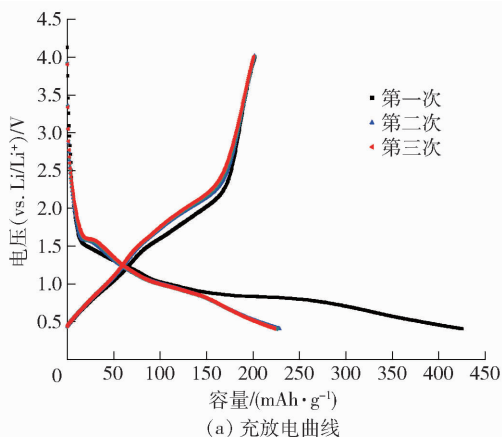
图 4 六氟铁酸钠材料的 XRD 图

Fig. 4 XRD of Na_3FeF_6 material

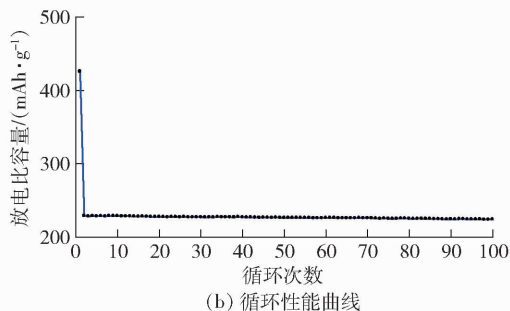
2.2.2 电化学性能表征

六氟铁酸钠材料在锂离子电池中的前 3 次充放电曲线与循环性能曲线分别见图 5(a) 和图 5(b)。

由图 5(a) 可知, 六氟铁酸钠材料在锂离子电池



(a) 充放电曲线

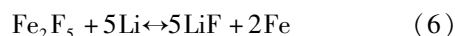
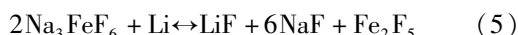


(b) 循环性能曲线

图 5 六氟铁酸钠材料在锂离子电池中的前 3 次充放电曲线与循环性能曲线

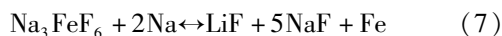
Fig. 5 The first three charge-discharge curves and cycling performance of Na_3FeF_6 for lithium-ion batteries

池中的前 3 次充放电过程中, 具有相同的 1 个较宽充电平台 ($1.4 \sim 2.3 \text{ V}$) 与相似的 2 个放电平台 (1.6 V 和 1.0 V 附近), 表明锂离子参与了如下 2 个化学转换反应^[10], 见式(5) ~ (6)。六氟铁酸钠材料在锂离子电池中前 3 次充电比容量均约为 210.6 mAh/g ; 但是, 首次放电比容量为 425.8 mAh/g , 远远高于第 2 次放电比容量 (229.1 mAh/g) 和第 3 次放电比容量 (228.4 mAh/g)。这可能是首次放电过程中的近半数锂离子消耗于材料表面微裂纹、空隙以及材料-电解液界面钝化膜^[12]。第 2 次充电比容量、放电比容量与第 3 次充电比容量、放电比容量均非常接近, 表明从第 2 次充放电后材料表面与固液界面均趋于稳定。



由图 5(b) 可知, 从第 2 次充放电起, 六氟铁酸钠材料在锂离子电池中展示了优秀的循环性能, 第 100 次的放电比容量为 224.3 mAh/g (为第 2 次放电比容量的 97.9%)。该容量高于室温液相法制备的六氟铁酸钠材料在相同电压区间以相同倍率在第 100 次释放出的 203.1 mAh/g ^[12]; 也高于碳包覆六氟铁酸钠材料在 $1.0 \sim 4.5 \text{ V}$ 以 50 mA/g 在第 60 次释放出的 201.9 mAh/g ^[11]。

六氟铁酸钠材料在钠离子电池中的前 3 次充放电曲线与循环性能曲线分别如图 6(a) 和图 6(b) 所示。由图 6(a) 可知, 六氟铁酸钠材料在钠离子电池中的前 3 次充放电过程中, 具有极其相似的充放电性能。充电平台不明显, 但放电平台均在 0.75 V 附近, 表明钠离子仅参加了式(7)所示的化学转换反应^[10]。前 3 次充电比容量均约为 136 mAh/g , 放电比容量均约为 138 mAh/g 。



由图 6(b) 可知, 六氟铁酸钠材料在钠离子电池中充放电 100 次后, 容量为 124.2 mAh/g , 容量保持率为 90%, 显示了较好的循环性能。

3 结论

1) 针对六氟铁酸钠材料现有合成方法存在的工艺路线长、原料溶解度低和(或)有毒有害、产品杂质多或电化学性能不好等缺点, 本研究采用价廉无毒的草酸、氢氧化钠和氢氧化铁为原料, 在液相中合成了高溶解度的三草酸合铁酸钠, 再将其与高溶

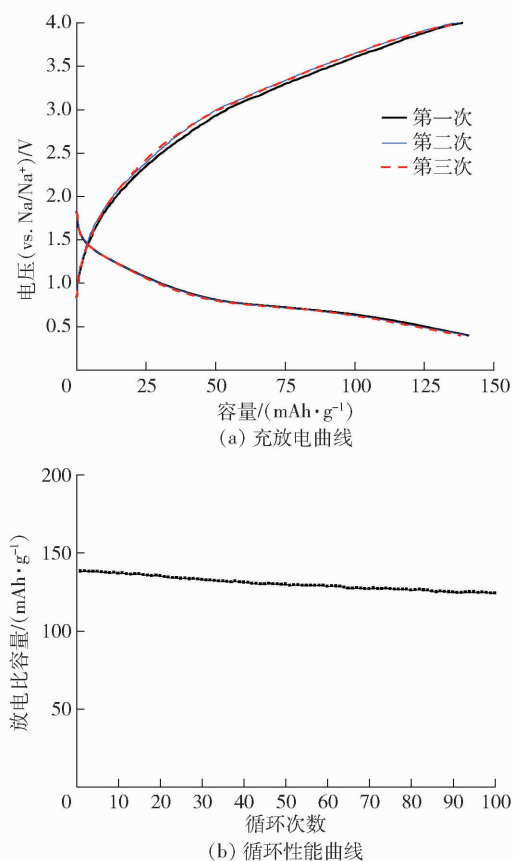


图6 六氟铁酸钠材料在钠离子电池中的前3次充放电曲线与循环性能曲线

Fig.6 The first three charge-discharge curves and cycling performance of Na_3FeF_6 for sodium-ion batteries

解度、低毒性的氟化铵在液相中反应,得到六氟铁酸钠前驱体,然后在氮气气氛中于700℃焙烧7h制备了六氟铁酸钠材料。

2) 该材料一次颗粒呈圆柱状,粒径100~400nm,在锂离子电池与钠离子电池中均展示出良好的电化学性能。在锂离子电池中,其首次放电比容量为425.8mAh/g,第2次放电比容量为229.1mAh/g,第100次的放电比容量为第2次放电比容量的97.9%;在钠离子电池中,其首次放电比容量约为138mAh/g,循环100次后的容量保持率为90%。

3) 该合成路线避免了有毒有害或低溶解度原料的使用,工艺绿色环保,生产成本低,材料电化学性能优异。

[参考文献]

- [1] B Dunn, H Kamath, J M Tarascon. Electrical energy storage for the grid: a battery of choices [J]. Science, 2011, 334: 928 – 935.
- [2] S Guo, J Yi, Y Sun, et al. Recent advances in titanium-based electrode materials for stationary sodium-ion batteries [J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9: 2978 – 3006.
- [3] T C Liu, J J Liu, L X Li, et al. Origin of structural degradation in Li-rich layered oxide cathode [J]. Nature, 2022, 606: 305 – 312.
- [4] J Lee, B Kang. Novel and scalable solid-state synthesis of a nanocrystalline FeF_3/C composite and its excellent electrochemical performance [J]. Chemical Communications, 2016, 52: 9414 – 9417.
- [5] K He, Y N Zhou, P Gao, et al. Sodiation via heterogeneous disproportion in FeF_2 electrodes for sodium-ion batteries [J]. ACS Nano, 2014, 8(7): 7251 – 7259.
- [6] J Zhu, D Deng. Wet-chemical synthesis of phase-pure FeOF nanorods as high-capacity cathodes for sodium-ion batteries [J]. Angewandte Chemie International Edition, 2015, 127: 3122 – 3126.
- [7] A Basa, E Gonzalo, A Kuhn, et al. Reaching the full capacity of the electrode material Li_3FeF_6 by decreasing the particle size to nanoscale [J]. Journal of Power Sources, 2012, 197: 260 – 266.
- [8] K V Kravchyk, T Zund, M Worle, et al. NaFeF_3 nanoplates as low-cost sodium and lithium cathode materials for stationary energy storage [J]. Chemistry of Materials, 2018, 30: 1825 – 1829.
- [9] Y Fang, Z Chen, L Xiao, et al. Recent progress in iron-based electrode materials for grid-scale sodium-ion batteries [J]. Small, 2018, 14: 1703116.
- [10] R A Shakoov, S Y Lim, H Kim, et al. Mechanochemical synthesis and electrochemical behavior of Na_3FeF_6 in sodium and lithium batteries [J]. Solid State Ionics, 2012, 218: 35 – 40.
- [11] S Sun, Y Shi, S Bian, et al. Enhanced charge storage of Na_3FeF_6 with carbon nanotubes for lithium-ion batteries [J]. Solid State Ionics, 2017, 312: 61 – 66.
- [12] H X Guo, W M Liu, M L Qin, et al. Room-temperature liquid-phase synthesis of Na_3FeF_6 and its lithium-sodium storage properties [J]. Materials Research Express, 2019, 6: 085507.
- [13] 刘万民, 唐俊, 秦牡丹, 等. 一种适用于钠或锂离子电池的正极材料六氟铁酸钠及其包覆材料的制备方法: 201710440651.6 [P]. 2017-06-12.
LIU Wanmin, TANG Jun, QIN Mulan, et al. A preparation method for sodium hexafluoroferrate as a positive electrode material suitable for sodium or lithium-ion batteries and its coating material: 201710440651.6 [P]. 2017-06-12.
- [14] W M Liu, W G Wang, M L Qin, et al. Successive synthesis and electrochemical properties of Na_3FeF_6 and NaFeF_3/C cathode materials for lithium-ion and sodium-ion batteries [J]. Ceramics International, 2020, 46: 11436 – 11440.
- [15] 刘万民, 秦牡丹, 邓继勇. 一种电解制备六氟铁酸钠的方法:

201811067896. X [P]. 2018 - 09 - 13 [2020 - 09 - 01].
LIU Wanmin, QIN Mulan, DENG Jiyong. A method for electro-

lytic preparation of sodium hexafluoroferrate: 201811067896. X
[P]. 2018 - 09 - 13 [2020 - 09 - 01].

Synthesis of sodium hexafluoroferrate through an
intermediate method and its properties

YANG Hongjian¹, SHEN Huanhuan¹, ZHOU Yanting¹, SHEN Zhouning¹,
YANG Huan¹, XU Wen¹, YOU Yi², LIU Wanmin¹

(1. College of Materials and Chemical Engineering, Hunan Institute of Engineering, Xiangtan 411104, China;
2. No.1 Middle School of Liling, Zhuzhou 412200, China)

Abstract: Sodium hexafluoroferrate can be used as a cathode material for lithium-ion batteries and sodium-ion batteries due to its strong storage capacity of lithium ions and sodium ions, with such shortages as long technological process, toxic harmful or low-solubility raw materials, poor electrochemical properties. Therefore, a novel method using $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ as an intermediate is proposed to synthesize sodium hexafluoroferrate material. The results show that the material prepared at 700 °C for 7 h in N_2 atmosphere exhibits excellent electrochemical properties, with the second discharge specific capacity of 229.1 mAh/g and the capacity retention of 97.9% after 100 cycles for lithium-ion batteries, the first discharge specific capacity of 138 mAh/g and the capacity retention of 90% after 100 cycles for sodium-ion batteries. This route is fairly suitable for industrial production owing to its environmental friendliness, short technological process, low production cost and good product performance.

Key words: Na_3FeF_6 ; $\text{Na}_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$; an intermediate method; lithium ion batteries; electrochemical properties; sodium ion batteries; cathode material

5 月份十种有色金属产量 615 万吨 同比增长 5.1%

6 月 15 日,国家统计局发布数据显示,5 月份,我国规模以上工业增加值同比实际增长 3.5%。从环比看,5 月份,规模以上工业增加值比上月增长 0.63%;分产品看,5 月份,10 种有色金属产量 615 万 t,同比增长 5.1%。1—5 月份,规模以上工业增加值同比增长 3.6%。

分三大门类看,5 月份,采矿业增加值同比下降 1.2%,制造业增长 4.1%,电力、热力、燃气及水生产和供应业增长 4.8%。

分行业看,5 月份,41 个大类行业中有 21 个行业增加值保持同比增长。其中非金属矿物制品业下降 2.6%,黑色金属冶炼和压延加工业增长 3.1%,有色金属冶炼和压延加工业增长 7.1%。

分产品看,5 月份,620 种产品中有 339 种产品产量同比增长。其中,钢材 11 847 万吨,同比下降 1.3%;10 种有色金属 615 万 t,增长 5.1%。

(资源来源:中国有色金属报)