



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 121591229 A

(43) 申请公布日 2026.03.03

(21) 申请号 202610127217.1

(22) 申请日 2026.01.29

(71) 申请人 大连融科储能装备有限公司

地址 116000 辽宁省大连市高新技术产业  
园区信达街22号

(72) 发明人 赵佳奇 张超 赵蕙竹 郭侨  
刘晶 王粉 马金秋 王世宇  
吴静波 薛晓飞

(74) 专利代理机构 北京易捷胜知识产权代理有  
限公司 11613

专利代理师 李国秀

(51) Int. Cl.

C01C 3/11 (2006.01)

H01M 8/18 (2006.01)

H01M 8/02 (2016.01)

权利要求书2页 说明书14页

### (54) 发明名称

一种无Fe型普鲁士蓝类似物及其制备方法和固体储能材料

### (57) 摘要

本发明涉及液流电池技术领域,特别是涉及一种无Fe型普鲁士蓝类似物及其制备方法和固体储能材料。无Fe型普鲁士蓝类似物的化学组成为 $V_a[M(CN)_b]_c$ ;其中:V以 $V^{2+}$ 、 $V^{3+}$ 、 $VO^{2+}$ 或 $VO_2^+$ 中的一种或两种以上的混合形式存在;其中,M为Co、Ni中的一种或两种,当M为Co和Ni的混合物时,Co与Ni的摩尔比为3:1-1:3,M与V的摩尔比为1:2-1:5;三价钴为部分还原,三价镍与二价镍摩尔量之比 $\leq 0.3:1$ ,V、M与氰根离子通过配位键形成三维网状晶体。本发明的无Fe型普鲁士蓝类似物采用六氰钴酸盐和/或四氰镍酸盐,经价态调控后,与钒离子盐溶液通过直接配位法制得,能够解决现有固体储能材料的可逆性差、电压效率不高等的技术问题。

1. 一种无Fe型普鲁士蓝类似物,其特征在于,其化学组成为 $V_a[M(CN)_b]_c$ ,V、M与氰根离子通过配位键形成的三维网状晶体;

其中,V以 $V^{2+}$ 、 $V^{3+}$ 、 $VO^{2+}$ 或 $VO_2^+$ 中的一种或两种以上的混合形式存在;其中,M为Co、Ni中的一种或两种,当M为Co和Ni的混合物时,Co与Ni的摩尔比为3:1-1:3;M与V的摩尔比为1:2-1:5;

其中,Co元素的价态为二价钴和三价钴的混合,且二价钴与Co元素总摩尔量之比小于100%;其中,Ni元素为二价镍或者二价镍和三价镍的混合,且三价镍与二价镍的摩尔量之比 $\leq 0.3:1$ ;

所述无Fe型普鲁士蓝类似物采用六氰钴酸盐和/或四氰镍酸盐的溶液经或不经价态调整后,与钒离子的盐溶液通过直接配位法制得。

2. 一种无Fe型普鲁士蓝类似物的制备方法,其特征在于,包括如下的制备步骤:

S1、配制前驱溶液

配制溶液A:将六氰钴酸盐、四氰镍酸盐中的一种或两种完全溶解于水中,配制成浓度为0.02-0.5M的溶液;

配制溶液B:将钒盐溶于硫酸溶液或硫酸与盐酸的混合溶液中,配制成钒离子浓度为0.08-2M的溶液;

S2、在搅拌状态下,将体积比1:1的溶液A倒入溶液B中,继续快速搅拌20-40min,后静置陈化进行12-24h,离心分离出沉淀,洗涤,真空干燥,即得所述无Fe型普鲁士蓝类似物粉末。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,S1中,溶液A配制完成后,再对溶液A中的M进行价态调控;所述价态调控包括使用还原剂或氧化剂或外接化学工作站将溶液A中的离子价态进行降低或升高;所述还原剂为硫代硫酸钠、硫代硫酸钾、亚硫酸钠、亚硫酸钾、焦亚硫酸钠、焦亚硫酸钾、抗坏血酸和水合肼中的至少一种;所述氧化剂为双氧水和高锰酸钾中的至少一种。

4. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,S1中,当M含Co时,所述价态调控包括将 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 中的三价钴进行部分还原,且控制三价钴还原率小于100%;当M含Ni时,所述价态调控包括控制Ni保持为+2价或三价镍:二价镍摩尔比 $\leq 0.3:1$ 。

5. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,S1中,溶液A中氰根离子总浓度 $\leq 0.3M$ ;并且,

当溶液A中的金属M为Co时,所述价态调控包括向溶液A加入亚硫酸钠或亚硫酸钾的方式将 $[Co(CN)_6]^{3-}$ 中三价钴进行部分还原,还原率为1/3~2/3;

当溶液A中的金属M为Ni时,保持Ni为+2价或者向溶液A加入氧化剂,且控制氧化剂的加入量使四氰镍酸盐中的三价镍:二价镍摩尔比 $\leq 0.3:1$ ;

当溶液A中的金属M为Co和Ni的组合时,所述价态调控包括向溶液A加入还原剂使六氰钴酸盐中的三价钴为部分还原成二价钴,并使四氰镍酸盐中的二价镍保持为+2价。

6. 根据权利要求5所述的制备方法,其特征在于,S1中,溶液中的金属M为Co或Ni时,其浓度为0.06-0.20M;当溶液A中同时含有六氰钴酸盐和四氰镍酸盐时,六氰钴酸盐与四氰镍酸盐的摩尔比为3:1~1:3,且总氰根浓度 $\leq 0.12M$ 。

7. 根据权利要求2或3所述的制备方法,其特征在于,S1中,溶液B配制完成后,还包括对溶液B中的钒离子进行价态调控;调控方式包括:向溶液B中加入氧化剂或还原剂以升高或

降低钒离子的价态,或者采用电解方式以升高或降低钒离子的价态。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于,S1中,配制溶液B时,将钒盐溶于硫酸和盐酸总浓度为1.8-2.2M的混合溶液中,混合溶液中盐酸浓度 $\geq 0$ ;所述钒盐为选自硫酸氧钒及由硫酸氧钒溶液经还原处理或氧化处理得到的二价钒、三价钒或五价钒的钒离子盐、由五氧化二钒、偏钒酸铵、三氯氧钒、氯化钒还原制备得到二价钒、三价钒或四价钒离子的钒离子盐。

9. 根据权利要求2或3所述的制备方法,其特征在于,在S2中得到的溶液A与溶液B组成的混合体系中,Co:V的摩尔比为1:2-1:3或Ni:V的摩尔比为1: 2.5-1: 5,或者钴元素与镍元素的总摩尔量与V的摩尔比为1:3。

10. 一种固体储能材料,其特征在于,其是由权利要求2-9任一项所述的制备方法制备的无Fe型普鲁士蓝类似物粉末与导电剂及粘接剂均匀复配后压合成型的块体。

## 一种无Fe型普鲁士蓝类似物及其制备方法和固体储能材料

### 技术领域

[0001] 本发明涉及液流电池技术领域,特别是涉及一种无Fe型普鲁士蓝类似物及其制备方法和固体储能材料。

### 背景技术

[0002] 用于钒液流电池(Vanadium Redox Flow Battery, VRFB)的“固体储能材料”,是指在钒液流电池体系中,以固体形态存在、能够通过物理/化学作用实现钒离子的吸附-脱附、存储-释放或redox反应(氧化还原反应),进而参与电能存储与转换的功能材料。固体储能材料既不牺牲电解液稳定性又能提高钒电解液体积容量,然而现有固相储能物质存在一些弊端,比如可逆性较差、电子转移失衡影响液流电池充放电过程中的电压效率;同时,现有固体储材料制备周期较长,常采用离子交换法易产生杂质、颗粒团聚,导致活性位点利用率低。

[0003] 目前常用的一种液流电池固体储能材料为普鲁士蓝/普鲁士白(PB/PW),其核心依靠单分子氧化还原靶向(SMRT)反应发挥储能作用,能突破传统电解液容量瓶颈,工作原理为:通过与电解液中氧化还原媒介分子的协同反应实现储能。以常用的亚铁氰化物/铁氰化物( $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-/3-}$ )作为媒介分子为例,充放电过程中,媒介分子在电极处完成电子交换,再与储液罐中的PB/PW发生SMRT反应。放电时,电极上的 $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$ 被还原为 $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{4-}$ ,随电解液流入储能罐后将PB还原为PW,自身重新被氧化为 $(\text{Fe}(\text{CN})_6)^{3-}$ 并回流至电极循环反应;充电时则相反,PW被氧化为PB,媒介分子同步完成反向转化, $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 等阳离子的嵌入与脱出会伴随整个反应过程,保障电荷平衡。

[0004] 例如,CN118645668A公开了一种基于固体储能材料的钒液流电池,其采用亚铁氰化物/铁氰化物等与硫酸氧钒、酸类反应制备的普鲁士蓝类似物储能颗粒或采用电沉积法在碳毡上负载普鲁士蓝类似物的复合材料作为固体储能材料,后者与正极钒电解液按特定比例配合,搭配碳毡单电极与石墨双极板组装得到含固体储能材料的钒液流电池。该方案采用固体储能材料能够降低钒电解液浓度,扩大钒液流电池工作温度范围。

[0005] CN118299630B公开一种高容量的全钒液流电池正极电解液,电解液中包含固体储能材料,其浓度为0.02-1g/mL,主要成分为含富氨铁/亚铁氰化铜的靶向氧化还原固体储能物质,该物质在含有铵离子的支持电解质中与正极氧化还原介质 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 具有相近的平衡电位,能够发生可逆的氧化还原反应从而延续充、放电过程。该方案以低成本的固体储能材料作为主要储能介质,在采用较低正极氧化还原介质 $\text{VO}^{2+}/\text{VO}_2^+$ 浓度下可实现高容量和能量,此外降低五价钒 $\text{VO}_2^+$ 浓度可以增强全钒液流电池系统的温度适应性,降低电解液成本。

[0006] 然而,现有技术确实聚焦于“钒阳离子-亚铁氰根/铁氰根”体系的普鲁士蓝类似物(PBA),未充分考量电解液中其他阴离子(如 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 等)对PBA结构稳定性的影响;且铁离子在钒液流电池强酸性电解液中易发生不可逆溶解。铁离子的不可逆溶解包括普鲁士蓝类似物(PBA)固体储能材料中的骨架铁离子( $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ ),在钒液流电池的强酸性电解液(如 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HCl}$ 体系,pH通常 $<2$ )环境下,从PBA的配位聚合物骨架中脱离,以游离态 $\text{Fe}^{2+}/$

$\text{Fe}^{3+}$ 形式溶解到电解液中,且无法通过充放电循环的氧化还原反应重新嵌入PBA骨架,导致PBA结构不可逆破坏的现象。这是由于:PBA的核心结构是“金属离子(如 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ )-氰根( $-\text{CN}^-$ )”形成的三维配位网络(如 $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ ),其稳定性依赖强酸性环境下配位键的完整性;而钒电解液中高浓度 $\text{H}^+$ 会质子化氰根( $-\text{CN}^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{HCN}$ ),削弱了Fe与 $-\text{CN}^-$ 之间的配位作用,导致骨架Fe离子脱落;电解液中钒离子(如 $\text{VO}_2^+$ )还具有强氧化性,也可能将PBA中的 $\text{Fe}^{2+}$ 氧化为 $\text{Fe}^{3+}$ ,而 $\text{Fe}^{3+}$ 在酸性电解液中溶解度更高,进一步加速铁溶解;溶解的 $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ 会与电解液中的 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$ 等阴离子形成稳定络合物(如 $[\text{FeCl}_4]^-$ 、 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 等),无法再通过可逆反应重构PBA骨架,最终导致PBA储能容量持续衰减、循环稳定性恶化。

[0007] 铁基普鲁士蓝类似物(PBA)中铁离子的不可逆溶解是制约PBA循环稳定性的关键问题,然而现有技术没有提出相应问题并未针对性提供有效的解决方案。

## 发明内容

[0008] (一)要解决的技术问题

[0009] 鉴于现有技术的上述缺点、不足,本发明提供一种无Fe型普鲁士蓝类似物及其制备方法和固体储能材料,该固体储能材料具有高反应可逆性和高动力学性能,有助于解决现有固体储能材料的可逆性差、电压效率不高等的技术问题。

[0010] (二)技术方案

[0011] 第一方面,一种无Fe型普鲁士蓝类似物,其化学组成为 $\text{V}_a[\text{M}(\text{CN})_b]_c$ ,V、M与氰根离子通过配位键形成的三维网状晶体;

[0012] 其中,V以 $\text{V}^{2+}$ 、 $\text{V}^{3+}$ 、 $\text{VO}^{2+}$ 或 $\text{VO}_2^+$ 中的一种或两种以上的混合形式存在;其中,M为Co、Ni中的一种或两种,当M为Co和Ni的混合物时,Co与Ni的摩尔比为3:1-1:3;M与V的摩尔比为1:2-1:5;

[0013] 其中,Co元素的价态为二价钴和三价钴的混合,且二价钴与Co元素总摩尔量之比小于100%;其中,Ni元素为二价镍或者二价镍和三价镍的混合,且三价镍与二价镍的摩尔量之比 $\leq 0.3:1$ ;

[0014] 所述无Fe型普鲁士蓝类似物采用六氰钴酸盐和/或四氰镍酸盐的溶液经或不经价态调整后,与钒离子的盐溶液通过直接配位法制得。

[0015] 第二方面,本发明提供一种无Fe型普鲁士蓝类似物的制备方法,其包括:

[0016] S1、配制前驱溶液

[0017] 配制溶液A:将六氰钴酸盐、四氰镍酸盐中的一种或两种完全溶解于水中,配制成浓度为0.02-0.5M的溶液;

[0018] 配制溶液B:将钒盐溶于硫酸溶液或硫酸与盐酸的混合溶液中,配制成钒离子浓度为0.08-2M的溶液;

[0019] S2、在搅拌状态下,将体积比1:1的溶液A倒入溶液B中,继续快速搅拌20-40min,后静置陈化进行12-24h,离心分离出沉淀,洗涤,真空干燥,即得所述无Fe型普鲁士蓝类似物粉末。

[0020] 本发明的无Fe型普鲁士蓝类似物粉末为直接配位法制得。后续实验证明,相比离子交换法制备的普鲁士蓝类似物材料,本发明的直接配位法不需要经过离子交换步骤,所得产物的杂质含量更低且氰根价态可控,使PBA材料的redox可逆性更好、增容能力更优。

[0021] 优选地, S1中, 溶液A配制完成后, 再对溶液A中的M进行价态调控; 所述价态调控包括使用还原剂或氧化剂或外接化学工作站将溶液A中M的离子价态进行降低或升高; 所述还原剂为硫代硫酸钠、硫代硫酸钾、亚硫酸钠、亚硫酸钾、焦亚硫酸钠、焦亚硫酸钾、抗坏血酸和水合肼中的至少一种; 所述氧化剂为双氧水和高锰酸钾中的至少一种。

[0022] 优选地, S1中, 当M含Co时, 所述价态调控包括将 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中的三价钴进行部分还原, 且控制三价钴还原率小于100%; 当M含Ni时, 所述价态调控包括控制Ni保持为+2价或三价镍: 二价镍摩尔比 $\leq 0.3:1$ , 更优选 $\text{Ni}^{3+}:\text{Ni}^{2+}$ 摩尔比 $\leq 0.1:1$ 。Ni为+2价时, Ni为未氧化态(稳定态), 此时 $\text{Ni}^{2+}$ 与氰根离子具有更强的配位作用, 使构建的PBA三维网络结晶材料结构更加稳定。

[0023] 优选地, S1中, 溶液A中氰根离子总浓度 $\leq 0.3\text{M}$ ; 并且,

[0024] 当溶液A中的金属M为Co时, 所述价态调控包括向溶液A加入亚硫酸钠或亚硫酸钾的方式将 $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ 中三价钴进行部分还原, 还原率为 $1/3\sim 2/3$ ;

[0025] 当溶液A中的金属M为Ni时, 保持Ni为+2价或者向溶液A加入氧化剂, 且控制氧化剂的加入量使四氰镍酸盐中的三价镍: 二价镍摩尔比 $\leq 0.3:1$ ;

[0026] 当A中的金属M为Co和Ni的组合时, 所述价态调控包括向溶液A加入还原剂使六氰钴酸盐中的三价钴为部分还原成二价钴, 并使四氰镍酸盐中的镍元素保持为+2价。

[0027] 上述方案通过控制溶液A中氰根离子的浓度, 可避免高离子强度导致氰根过度聚集, PBA颗粒团聚加剧, 电解液浸润性下降, 活性位点被包裹, 产物的增容效率下降的问题。实验证明, 当氰根浓度 $> 0.30\text{M}$ 时, 团聚效应主导, PBA的各项性能将显著下降。

[0028] 优选地, S1中, 溶液中的金属M为Co或Ni时, 其浓度为 $0.06\sim 0.20\text{M}$ ; 当溶液A中同时含有六氰钴酸盐和四氰镍酸盐时, 六氰钴酸盐与四氰镍酸盐的摩尔比为 $3:1\sim 1:3$ , 且总氰根浓度 $\leq 0.12\text{M}$ 。实验也证明, 双金属协同制备的PBA材料, 即使在较低氰根浓度( $0.06\sim 0.1\text{M}$ )下也可获得高增容性能的PBA储能材料。

[0029] 优选地, 溶液B配制完成后, 还包括对溶液B中的钒离子进行价态调控; 调控方式包括: 向溶液B中加入氧化剂或还原剂以升高或降低钒离子的价态, 或者采用电解方式以升高或降低钒离子的价态。

[0030] 优选地, 配制溶液B时, 将钒盐溶于硫酸和盐酸总浓度为 $1.8\sim 2.2\text{M}$ 的混合溶液中, 混合溶液中盐酸浓度 $\geq 0$ ; 所述钒盐为选自硫酸氧钒及由硫酸氧钒溶液经还原处理或氧化处理得到的二价钒、三价钒或五价钒的钒离子盐、由五氧化二钒、偏钒酸铵、三氯氧钒、氯化钒还原制备得到二价钒、三价钒或四价钒离子的钒离子盐。

[0031] 优选地, 在S2中得到的溶液A与溶液B组成的混合体系中, Co:V的摩尔比为 $1:2\sim 1:3$ 或Ni:V的摩尔比为 $1:2.5\sim 1:5$ , 或者钴元素与镍元素的总摩尔量与V的摩尔比为 $1:3$ 。

[0032] 本发明制备的无Fe型普鲁士蓝类似物PBA为后续制备块状PBA固体储能材料的中间体。

[0033] 第三方面, 本发明提供一种固体储能材料, 其包括由上述任一实施例制备的无Fe型普鲁士蓝类似物粉末、导电剂和粘接剂压合而成的块体。优选地, 所述导电剂为选自炭黑、科琴黑、乙炔黑或碳纳米管中的至少一种; 所述粘接剂为PVDF、PAA、SBR、CMC等电极活性材料使用的粘接剂。

[0034] 优选地, 所述块状PBA固体储能材料的直径为 $10\text{mm}$ , 厚度为 $3\sim 5\text{mm}$ 。实验证明, 在液

流电池体系中使电池反应可逆效率 $\geq 95\%$ ,循环100次后容量保持率 $\geq 90\%$ 。

[0035] 第四方面,本发明提供一种块状PBA固体储能材料,其包括:将上述任一实施例所制备的无Fe型普鲁士蓝类似物PBA粉末、导电剂和粘接剂分散于溶剂中,超声匀浆,真空干燥,压制成型为直径10mm、厚度3-5mm的块状材料。所述溶剂为电极活性材料常用的溶剂,如DMF、丙酮、DMSO或NMP,粘接剂为PVDF、PAA、SBR、CMC等电极活性材料使用的粘接剂。

[0036] 优选地,所述块状PBA固体储能材料作为液流电池的电解液固体增容剂,用于提升电解液的储能容量与反应可逆性。

[0037] 优选地,所述液流电池为钒液流电池,工作温度范围为 $-20^{\circ}\text{C}$ - $50^{\circ}\text{C}$ ,电流密度为 $110\text{mA}/\text{cm}^2$ (毫安/平方厘米)。

[0038] (三)有益效果

[0039] 本发明的技术方案具有以下技术效果:

[0040] (1)本发明摒弃传统离子交换法制备无Fe型PBA的工艺,直接采用钴氰化钾或镍氰化钾通过直接配位法制备无Fe型PBA,省去离子交换步骤,实现氰根价态与浓度的精准控制。本发明的制备工艺可有效降低PBA材料中的杂质含量,同时避免了离子交换法易引发的颗粒团聚问题,与对比例离子交换法相比,本发明的制备工艺可使PBA的redox可逆性提升20%以上,单位质量增容最高可达 $23.3\text{mAh}/\text{g}$ ,显著优于离子交换法制备的材料,缩短了固相储能物质的制备周期,解决了传统工艺制备周期长的弊端。本发明提供的无Fe型PBA采用Ni或Co替代Fe,尽管由于NiCo-PBA中的氰根基团( $\text{CN}^-$ )易在强酸中质子化生成HCN的本征问题依然存在,长期循环下,仍然会出现离子的溶出和PBA储能容量持续衰减等问题,仍无法完全避免传统Fe-PBA骨架中金属溶解的这个问题,但由于 $\text{Ni}^{2+}-\text{N}\equiv\text{C}-$ 和 $\text{Co}^{2+}-\text{N}\equiv\text{C}-$ 之间的配位键稳定性优于 $\text{Fe}^{2+}-\text{N}\equiv\text{C}-$ (即 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 与氰根更强的配位作用),在热力学上更稳定,更能抵抗 $\text{H}^+$ 的攻击,同时 $\text{Ni}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 比 $\text{Fe}^{2+}$ 具有更强的抗氧化性,这也增加了Ni/Co基PBA骨架的稳定性。

[0041] (2)本发明在制备无Fe型PBA的部分实施例中,对Co/Ni进行差异化且精准的价态调控,针对双金属体系中的Co和Ni分别实施价态调控,采用“ $\text{Co}^{3+}$ 部分还原+ $\text{Ni}^{2+}$ 未氧化或少氧化”的组合调控策略,避免 $\text{Co}^{3+}$ 的过度还原,同时杜绝 $\text{Ni}^{2+}$ 的部分氧化,解决了金属价态失衡导致的电子转移失衡的技术问题,相比Co完全未还原或过度还原(全部被还原)的方案,“ $\text{Co}^{3+}$ 部分还原+ $\text{Ni}^{2+}$ 未氧化或少氧化”保障了PBA材料中活性位点的有效利用率,所构建的PBA能使电池的电压效率提升3%-5%,规避了 $\text{Ni}^{2+}$ 因氧化引发的活性位点利用率下降的技术问题,这为材料固体储能材料的高可逆性奠定了基础。

[0042] (3)作为一个制备无Fe型PBA的优选方案中,进行精准的氰根浓度控制,通过限定氰根配合物的最优浓度区间,如氰根配合物的浓度控制在 $\leq 0.3\text{M}$ ,避免氰根浓度过高( $> 0.3\text{M}$ )导致PBA颗粒团聚加剧的问题;更优选地,氰根总浓度为更优选在 $0.06-0.2\text{M}$ ,避免了氰根和M的总浓度过低导致PBA的结构缺陷,借此实现了PBA材料redox可逆性与结构稳定性的平衡。将氰根限定在 $0.06-0.2\text{M}$ 范围内,一方面解决了氰根浓度过高引发的PBA颗粒团聚、电解液浸润性下降的问题,避免了储能材料的增容效率较低和氰根浓度不当导致的电子转移失衡问题,保障了储能材料在充放电过程中的电压效率。该浓度区间下制备的PBA材料的单位质量增容可达到 $18\text{mAh}/\text{g}$ 以上,产物增容性能较优。

[0043] (4)在部分实施例中,本发明采用Co-Ni双金属协同体系替代单一金属体系,并明

确Co与Ni的投料比范围为3:1~1:3,此方案突破单一Co基或Ni基PBA材料的局限;通过构建Co-Ni双金属协同的无Fe型PBA体系,实现了双金属的性能互补。相比单一金属PBA,双金属协同作用可显著提升了使用所述PBA储能材料的电池容量和反应可逆性,同时进一步优化材料的动力学性能,更加适配钒液流电池电解液增容的需求。

[0044] (5) 进一步地,本发明将PBA/碳系导电材料与粘结剂经超声匀浆、真空干燥、压制成型,得到特定尺寸(直径10mm、厚度3-5mm)的块状储能材料,赋予材料高导电性与机械稳定性,解决了纯PBA粉末无导电性、易溶解粉碎的问题,使PBA材料适配钒液流电池电解液增容场景,兼具高反应可逆性与高动力学性能,实现了固相储能物质在电解液中的稳定高效增容。相比电沉积法在碳毡上负载PBA的复合材料,本发明制备的块状无Fe型PBA块状材料在充放电过程中不易脱落,又借助粘结剂的粘结作用保障了块状材料的机械稳定性,解决了纯PBA粉末无导电性、易溶解粉碎的弊端,以及碳毡电沉积PBA复合材料受限于负载方式,活性位点利用率不高,高倍率下容量衰减快,动力学性能不足等技术问题。

[0045] (6) 本发明通过系统调控钒金属酸盐前驱溶液的浓度、Co/Ni/V金属离子价态及Co-Ni配比,得到了一套多维度的调控体系,制备由不同阴离子和钒阳离子组成的钒合金属配合物,实现活性位点利用率的显著提升和电子转移的动态平衡,制备的固相储能物质可在不牺牲电解液稳定性的前提下,能大幅提高钒电解液的体积容量,有效降低钒液流电池的电解液成本,解决了传统固相储能物质可逆性差、利用率不高的弊端。

### 具体实施方式

[0046] 为了更好的解释本发明,以便于理解,下面结合具体实施方式,对本发明作详细描述。

[0047] 实施例1

[0048] 本实施例提供一种无Fe型普鲁士蓝类似物PBA固体储能材料的制备方法,其步骤如下:

[0049] (1) 制备PBA粉末

[0050] 将0.02mol六氰钴化钾( $K_3[Co(CN)_6]$ )溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.04M的溶液,记为溶液A;将0.04mol硫酸氧钒溶于500mL 2M硫酸中,溶解配制成0.08M的溶液,记为溶液B;在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(Co与V摩尔比为1:2),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。

[0051] (2) 制备PBA块状固体储能材料

[0052] 将PBA粉末、炭黑、PVDF按质量比8:1:1分散于N-甲基吡咯烷酮(NMP)中,超声匀浆30min后,在70℃真空干燥8h,压制直径10mm、厚度4mm的块状PBA固体储能材料。

[0053] 实施例2

[0054] 本实施例是在实施例1基础上,将溶液A中六氰钴化钾的摩尔浓度升高至0.06M。具体步骤如下:

[0055] 将0.03mol六氰钴化钾( $K_3[Co(CN)_6]$ )溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.06M的溶液,记为溶液A;将0.075mol的 $NH_4VO_3$ 溶于500mL 2M硫酸中,加入 $Na_2SO_3$ 还原后,溶解配成浓度为0.15M的四价钒溶液,记为溶液B;在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(Co与V摩尔比为1:2.5),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下

进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0056] 实施例3

[0057] 本实施例是在实施例1基础上,将溶液A中六氰钴化钾的摩尔浓度升高至0.1M,并采用还原剂对钴价态进行调节。具体步骤如下:

[0058] 将0.05mol六氰钴化钾溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.1M的溶液,随后加入二亚硫酸钠(使 $\text{Co}^{3+}$ 的还原率为50%),记为溶液A;将0.15 mol 硫酸氧钒溶于500 mL 2M硫酸中,溶解配制成0.3M的溶液,记为溶液B;在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(Co与V摩尔比为1:3),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60°C下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0059] 实施例4

[0060] 本实施例是在实施例1基础上,将溶液A中六氰钴化钾的摩尔浓度升高至0.15M。具体步骤如下:

[0061] 将0.075mol六氰钴化钾溶解于500mL去离子水中,随后加入 $\text{Na}_2\text{SO}_3$ 固体(使 $\text{Co}^{3+}$ 的还原率为50%)溶解配制成0.15M的溶液,记为溶液A;将0.2mol  $\text{VCl}_3$ 溶于500mL 2M硫酸中,溶解配制成0.4M的溶液,记为溶液B;在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(Co与V摩尔比为1:2.67),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60°C下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0062] 实施例5

[0063] 本实施例是在实施例1基础上,将溶液A中六氰钴化钾的摩尔浓度升高至0.2M。具体步骤如下:

[0064] 将0.1mol六氰钴化钾溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.2M的溶液,随后加入二亚硫酸钠(使 $\text{Co}^{3+}$ 的还原率为2/3),记为溶液A;将0.25mol 硫酸氧钒溶于500mL 2M硫酸中,溶解配制成0.5M的溶液,记为溶液B;在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(Co与V摩尔比为1:2.5),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60°C下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0065] 实施例6

[0066] 本实施例是在实施例1基础上,将溶液A中六氰钴化钾的摩尔浓度升高至0.3M,并采用还原剂对钴价态进行调节。具体步骤如下:

[0067] 将0.15mol六氰钴化钾溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.3M的溶液,随后加入二亚硫酸钠(使 $\text{Co}^{3+}$ 的还原率为2/3),记为溶液A;将0.45mol 硫酸氧钒溶于500mL 2M硫酸中,溶解配制成0.9M的溶液,记为溶液B;在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(Co与V摩尔比为1:3),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60°C下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0068] 实施例7

[0069] 本实施例提供一种无Fe型普鲁士蓝类似物PBA固体储能材料的制备方法,其步骤如下:

[0070] 取0.01mol四氰镍酸钾( $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_4]$ )溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.02M的溶液,记为溶液A;将0.03mol五氧化二钒( $\text{V}_2\text{O}_5$ )溶于500mL 2M硫酸和盐酸的混合溶液(其中硫酸和盐酸的体积比为1:1),配制成0.12M的溶液,随后加入水合肼,将溶液还原为含 $\text{VO}^{2+}$

的四价钒溶液,记为溶液B。在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(Ni与V摩尔比为1:3),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0071] 实施例8

[0072] 本实施例是在实施例7基础上,将溶液A中四氰镍酸钾的摩尔浓度升高至0.06M。具体步骤如下:将0.03mol四氰镍酸钾溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.06M的溶液,记为溶液A;将0.075mol硫酸氧钒溶于500mL的2M硫酸中,溶解配制成0.15M的溶液,记为溶液B。在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(Ni与V摩尔比为1:2.5),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0073] 实施例9

[0074] 本实施例是在实施例7基础上,将溶液A中四氰镍酸钾的摩尔浓度升高至0.1M。具体步骤如下:将0.05mol四氰镍酸钾溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.1M的溶液,随后加入一定量的过氧化氢,使溶液中部分Ni<sup>2+</sup>被氧化,且Ni<sup>3+</sup>:Ni<sup>2+</sup>为0.3:1,记为溶液A;将0.15mol硫酸氧钒溶于500mL的2M硫酸中,溶解配制成0.3M的溶液,记为溶液B。在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(Ni与V摩尔比为1:3),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0075] 实施例10

[0076] 本实施例是在实施例7基础上,将溶液A中四氰镍酸钾的摩尔浓度升高至0.2M。具体步骤如下:将0.1mol四氰镍酸钾溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.2M的溶液,随后加入一定量的过氧化氢,使溶液中Ni<sup>3+</sup>:Ni<sup>2+</sup>为0.3:1,记为溶液A;将0.5mol硫酸氧钒溶于500mL的2M硫酸中,溶解配制成1M的溶液,记为溶液B。在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(Ni与V摩尔比为1:5),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0077] 实施例11

[0078] 本实施例是在实施例7基础上,将溶液A中四氰镍酸钾的摩尔浓度升高至0.4M。具体步骤如下:将0.2mol四氰镍酸钾溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.4M的溶液,随后加入一定量过氧化氢,使溶液中

[0079] Ni<sup>3+</sup>:Ni<sup>2+</sup>为0.1:1,记为溶液A;将0.5mol硫酸氧钒溶于500mL的2M硫酸中,溶解配制成1M的溶液,记为溶液B。在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(Ni与V摩尔比为1:2.5),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0080] 实施例12

[0081] 本实施例是在实施例7基础上,将溶液A中四氰镍酸钾的摩尔浓度升高至0.5M。具体步骤如下:将0.25mol四氰镍酸钾溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.5M的溶液,随后加入一定量的过氧化氢,使溶液中Ni<sup>3+</sup>:Ni<sup>2+</sup>为0.1:1,记为溶液A;将0.75mol硫酸氧钒溶于500mL的2M硫酸中,溶解配制成1.5M的溶液,记为溶液B。在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(Ni与V摩尔比为1:3),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在

60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0082] 实施例13

[0083] 本实施例提供一种无Fe型普鲁士蓝类似物PBA固体储能材料的制备方法,其步骤如下:

[0084] 将六氰钴化钾和四氰镍酸钾按摩尔比为3:1溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.06M的溶液,同时加入二亚硫酸钠(使 $\text{Co}^{3+}$ 的还原率为2/3),记为溶液A;0.09mol硫酸氧钒溶于500mL的2M硫酸中,溶解配制成0.18M的溶液,记为溶液B。在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(M与V摩尔比为1:3),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0085] 实施例14

[0086] 本实施例是在实施例13基础上,将溶液A中六氰钴化钾和四氰镍酸钾按摩尔比调整为1:1。具体步骤如下:

[0087] 将六氰钴化钾和四氰镍酸钾按摩尔比为1:1溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.06M的溶液,同时加入二亚硫酸钠(使 $\text{Co}^{3+}$ 的还原率为2/3),记为溶液A;0.09mol硫酸氧钒溶于500mL的2M硫酸中,溶解配制成0.18M的溶液,记为溶液B。在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(M与V摩尔比为1:3),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0088] 实施例15

[0089] 本实施例是在实施例13基础上,将溶液A中六氰钴化钾和四氰镍酸钾按摩尔比调整为1:3。具体步骤如下:

[0090] 将六氰钴化钾和四氰镍酸钾按摩尔比为1:3溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.1M的溶液,同时加入二亚硫酸钠(使 $\text{Co}^{3+}$ 的还原率为1/3),记为溶液A;将0.15mol硫酸氧钒溶于500mL的2M硫酸中,溶解配制成0.3M的溶液,记为溶液B。在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(M与V摩尔比为1:3),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0091] 实施例16

[0092] 本实施例是在实施例1基础上,将溶液A中六氰钴化钾摩尔浓度调整为0.3M,并采用还原剂对钴价态进行调节。具体步骤如下:

[0093] 将0.15mol六氰钴化钾溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.3M的溶液,随后加入二亚硫酸钠( $\text{Co}^{3+}$ 的还原率为100%),记为溶液A;将0.45mol硫酸氧钒溶于500mL 2M硫酸中,溶解配制成0.9M的溶液,记为溶液B。在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(Co与V摩尔比为1:3),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0094] 实施例17

[0095] 本实施例是在实施例7基础上,将溶液A中四氰镍酸钾的摩尔浓度升高至0.3M。具体步骤如下:将0.15mol四氰镍酸钾溶解于500mL去离子水中,溶解配制成0.3M的溶液,随后加入一定量的过氧化氢,使溶液中 $\text{Ni}^{3+}:\text{Ni}^{2+}$ 为0.3:1,记为溶液A;将0.75mol硫酸氧钒溶于

500mL 2M硫酸中,溶解配制成1.5M的溶液,记为溶液B。在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中(Ni与V摩尔比为1:5),维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0096] 实施例18

[0097] 本实施例与实施例11的区别主要在于,溶液A中的四氰镍酸钾浓度调整为0.2M,且调控价态时,控制 $Ni^{3+}:Ni^{2+}=0.1:1$ ;溶液B与实施例11相同;PVA材料的制备过程参见实施例11。本实施例中,Ni与V摩尔比为1:5。

[0098] 对比例1

[0099] 本对比例采用离子交换法制备PBA块状固体储能材料,制备方法为:

[0100] 将0.05mol的亚铁氰化钾 $K_4Fe(CN)_6$ 溶解于500ml去离子水中,配制成浓度0.1M的溶液,记为溶液X;将0.05mol的硫酸钴 $CoSO_4$ 溶于500ml的4M硫酸溶液中,配制成浓度为0.1M的溶液,记为溶液Y;将溶液X与溶液Y混合搅拌2h,进行离子交换,得到溶液A(含0.05M的 $Co^{2+}$ 和0.05M的 $(CN)_6^{6-}$ );将0.3mol的硫酸氧钒溶解在1000mL的2M硫酸溶液中,配制成浓度0.3M的溶液,记为溶液B;在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中,维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0101] 对比例2

[0102] 本对比例采用离子交换法制备PBA块状固体储能材料,制备方法为:

[0103] 将0.05mol的亚铁氰化钾 $K_4Fe(CN)_6$ 溶解于500ml去离子水中,配制成浓度0.1M的溶液,记为溶液X;将硫酸镍 $NiSO_4$ 溶于500ml的4M硫酸和盐酸的混合溶液中(其中硫酸和盐酸的体积比为1:1),配制成浓度为0.12M的溶液,记为溶液Y;将溶液X与溶液Y混合搅拌2h,进行离子交换,得到溶液A(含0.06M的 $Ni^{2+}$ 和0.05M的 $(CN)_6^{6-}$ );将0.3mol的硫酸氧钒溶解在1000mL的2M硫酸溶液中,配制成浓度0.3M的溶液,记为溶液B;在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中,维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0104] 对比例3

[0105] 本对比例采用离子交换法制备PBA块状固体储能材料,制备方法为:

[0106] 将0.05mol的亚铁氰化钾 $K_4Fe(CN)_6$ 溶解于500ml去离子水中,配制成浓度0.1M的溶液,记为溶液X;将氯化钴 $CoCl_2$ 和硫酸镍 $NiSO_4$ 按照摩尔比1:3的比例溶于500ml的4M硫酸和盐酸的混合溶液中(其中硫酸和盐酸的体积比为1:1),配制成浓度为0.12M的溶液,记为溶液Y;将溶液X与溶液Y混合搅拌2h,进行离子交换,得到溶液A(含0.015M的 $Co^{2+}$ 和0.045M的 $Ni^{2+}$ 、0.05M的 $(CN)_6^{6-}$ );将0.3mol的硫酸氧钒溶解在1000mL的2M硫酸溶液中,配制成浓度0.3M的溶液,记为溶液B;在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中,维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0107] 对比例4

[0108] 本对比例采用离子交换法制备PBA块状固体储能材料,制备方法为:

[0109] 将0.075mol的亚铁氰化钾 $K_4Fe(CN)_6$ 溶解于500ml去离子水中,配制成浓度0.15M的溶液,记为溶液X;将氯化钴 $CoCl_2$ 溶于500ml的4M硫酸溶液中,配制成浓度为0.2M的溶液,记

为溶液Y;将溶液X与溶液Y混合搅拌2h,进行离子交换,得到溶液A(含0.1M的 $\text{Co}^{2+}$ 和0.075M的 $(\text{CN})_6^{6-}$ );将0.3mol的硫酸氧钒溶解在1000mL的2M硫酸溶液中,配制成浓度0.3M的溶液,记为溶液B;在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中,维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0110] 对比例5

[0111] 本对比例采用离子交换法制备PBA块状固体储能材料,制备方法为:

[0112] 将0.05mol的亚铁氰化钾 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶解于500ml去离子水中,配制成浓度0.1M的溶液,记为溶液X;将氯化镍 $\text{NiCl}_2$ 溶于500ml的4M硫酸和盐酸的混合溶液中(其中硫酸和盐酸的体积比为1:1),配制成浓度为0.12M的溶液,记为溶液Y;将溶液X与溶液Y混合搅拌2h,进行离子交换,得到溶液A(含0.06M的 $\text{Ni}^{2+}$ 和0.05M的 $(\text{CN})_6^{6-}$ );将0.3mol的硫酸氧钒溶解在1000mL的2M硫酸溶液中,配制成浓度0.3M的溶液,记为溶液B;在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中,维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0113] 对比例6

[0114] 本对比例采用离子交换法制备PBA块状固体储能材料,制备方法为:

[0115] 将0.05mol的亚铁氰化钾 $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 溶解于500ml去离子水中,配制成浓度0.1M的溶液,记为溶液X;将氯化钴和硫酸镍以摩尔比1:1溶于500ml的4M硫酸和盐酸的混合溶液中(其中硫酸和盐酸的体积比为1:2),配制成浓度为0.15M的溶液,记为溶液Y;将溶液X与溶液Y混合搅拌2h,进行离子交换,得到溶液A(含0.0375M的 $\text{Ni}^{2+}$ 和0.0375M的 $\text{Co}^{2+}$ 、0.05M的 $(\text{CN})_6^{6-}$ );将0.3mol的硫酸氧钒溶解在1000mL的2M硫酸溶液中,配制成浓度0.3M的溶液,记为溶液B;在剧烈搅拌状态下,将溶液A缓缓倒入溶液B中,维持剧烈搅拌30min,后静置陈化进行12h,离心、洗涤并在60℃下进行真空干燥,得到PBA粉末。PBA块状固体储能材料的制备方法参见实施例1。

[0116] 以上实施例1-18中溶液A、B和价态组成汇总如表1。对比例1-6中溶液A、B和价态组成汇总如表2。

[0117] 表1:各实施例中溶液A和溶液B组成及价态调控

类别	溶液 A		溶液 B	
	溶质组成	价态调控	溶质组成	价态调控
实施例 1	0.04M 六氟钴化钾	Co <sup>3+</sup> 保持未还原	0.08M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
实施例 2	0.06M 六氟钴化钾	Co <sup>3+</sup> 保持未还原	0.15M 钒酸铵	还原为 V <sup>4+</sup>
实施例 3	0.1M 六氟钴化钾	1/2Co <sup>3+</sup> 被还原	0.3M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
实施例 4	0.15M 六氟钴化钾	1/2Co <sup>3+</sup> 被还原	0.4M VCl <sub>3</sub>	V <sup>3+</sup>
实施例 5	0.2M 六氟钴化钾	2/3Co <sup>3+</sup> 被还原	0.5M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
实施例 6	0.3M 六氟钴化钾	2/3Co <sup>3+</sup> 被还原	0.9M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
实施例 7	0.02M 四氟镍酸钾	Ni <sup>2+</sup> 保持未氧化	0.06M V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	还原为 V <sup>4+</sup>
实施例 8	0.06M 四氟镍酸钾	Ni <sup>2+</sup> 保持未氧化	0.15M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
实施例 9	0.1M 四氟镍酸钾	Ni <sup>3+</sup> :Ni <sup>2+</sup> =0.3:1	0.3M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
实施例 10	0.2M 四氟镍酸钾	Ni <sup>3+</sup> :Ni <sup>2+</sup> =0.3:1	1M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
实施例 11	0.4M 四氟镍酸钾	Ni <sup>3+</sup> :Ni <sup>2+</sup> =0.1:1	1M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
实施例 12	0.5M 四氟镍酸钾	Ni <sup>3+</sup> :Ni <sup>2+</sup> =0.1:1	1.5M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
实施例 13	0.045M 六氟钴化钾+ 0.015M 四氟镍酸钾	2/3Co <sup>3+</sup> 被还原, Ni <sup>2+</sup> 保持未氧化	0.18M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
实施例 14	0.03M 六氟钴化钾+ 0.03M 四氟镍酸钾	2/3Co <sup>3+</sup> 被还原, Ni <sup>2+</sup> 保持未氧化	0.18M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
实施例 15	0.025M 六氟钴化钾+ 0.075M 四氟镍酸钾	1/3Co <sup>3+</sup> 被还原, Ni <sup>2+</sup> 保持未氧化	0.3M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
实施例 16	0.3M 六氟钴化钾	Co <sup>3+</sup> 被全部还原	0.9M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
实施例 17	0.3M 四氟镍酸钾	Ni <sup>3+</sup> :Ni <sup>2+</sup> =0.3:1	1.5M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
实施例 18	0.2M 四氟镍酸钾	Ni <sup>3+</sup> :Ni <sup>2+</sup> =0.1:1	1M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>

[0118] 表2:各对比例1-6中溶液A和溶液B组成及价态调控

类别	溶液 A		溶液 B	
	溶质组成	价态调控	溶质组成	价态调控
对比例 1	0.05M 钴、0.05M 亚铁氰化钾	Co <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	0.3M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
对比例 2	0.06M 镍、0.05M 亚铁氰化钾	Ni <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	0.3M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
对比例 3	0.015M 钴、0.045M 镍、0.05M 亚铁氰化钾	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	0.3M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
对比例 4	0.1M 钴、0.075M 亚铁氰化钾	Co <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	0.3M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
对比例 5	0.06M 镍、0.05M 亚铁氰化钾	Ni <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	0.3M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>
对比例 6	0.0375M 钴、0.0375M 镍、0.05M 亚铁氰化钾	Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Fe <sup>2+</sup>	0.3M VOSO <sub>4</sub>	V <sup>4+</sup>

[0119] 将以上各实施例和对比例的PBA块状固体储能材料进行单电池测试,测试方法如下:采用48cm<sup>2</sup>的单电池作为充放电的功率单元;正极电解液采用1.65M的4价的硫酸基钒电解液和硫酸与盐酸混合酸体系的钒电解液,负极采用与正极浓度一致的电解液只改变钒物种的价态为3价进行测试,初始电解液正极投入70ml,负极为100ml,循环5圈后,投入10g的

PBA块状固体储能物质;以110mA/cm<sup>2</sup>恒电流密度进行充放电循环测试,记录电压效率(VE)与单位质量增容(mAh/g)。测试结果如表3-4。

[0120] 表3:实施例1-18的单电池电压效率数据与容量增加情况统计

实施例	单位质量增容 (mAh/g)	电压效率 (%)
1	16.2	59.8
2	17.5	60.5
3	20.8	64.8
4	19.5	63.8
5	21.3	65.20
6	20.9	64.9
7	15.8	59.2
8	19.8	64
9	18.2	61.5
10	18.8	62.1
11	17.5	61.7
12	15.9	59.3
13	22.5	65.20
14	23	66.0
15	23.3	65.9
16	17.9	60.8
17	16.5	59.9
18	20.5	64.7

[0121] 表4:对比例1-6的单电池电压效率数据与容量增加情况统计

对比例	单位质量增容 (mAh/g)	电压效率 (%)
1	14.2	56.8
2	13.8	56.2
3	15.1	57.5
4	13.5	55.9
5	12.9	55.3
6	15.5	58.1

[0122] 由表3-4的实施例与对比例的结果对比显示,实施例1-18制备的无Fe型PBA材料的单位质量增容(15.8-23.3mAh/g)与电压效率(59.2%-66.0%)均显著高于对比例1-6(单位质量增容12.9-15.5mAh/g,效率55.3%-58.1%)。这说明,直接配位法制备的无Fe型PBA材料的储能性能优于离子交换法制备的PBA材料,表现在单位质量增容和电压效率方面均明显优于对比例的离子交换法制备的产物。这可能是由于直接配位法无需离子交换步骤,杂质含量低且氰根的价态可控,使制备的PBA材料的redox可逆性(Redox Reversibility)提升20%

以上,单位质量增容最高达23.3mAh/g(实施例15),较对比例的最高值(15.5mAh/g,对比例6)提升50.3%。

[0123] 从氰根浓度来看,对于所有样品,氰根浓度过低特别是小于0.06M时(实施例1和实施例7),氰根配合物浓度不足,导致PBA三维网状晶体结构存在较多缺陷,活性位点数量少,产物的增容能力和电压效率较差;而氰根在适宜浓度区间0.06-0.2M(实施例3-5、8-10、实施例13-15)的情况下,氰根离子能充分参与配位反应,形成的三维网状晶体结构更完整、分散均匀的晶体,避免了低浓度的结构缺陷和高浓度的团聚问题,因此制得的PBA材料的增容能力和电压效率更高,这其中实施例2的氰根离子虽在适宜范围,但其 $\text{Co}^{3+}$ 未进行价态调控,PBA材料的增容能力和电压效率并未显著提升;但氰根浓度过高同样不利于获得高性能的PBA材料,如当氰根浓度过高 $\geq 0.3\text{M}$ (实施例6、11-12、16-17)时,PBA材料的性能又再次显著衰减,这主要是由于高浓度下氰根离子过度聚集,PBA颗粒团聚加剧,电解液浸润性下降,活性位点被包裹,导致PBA产物的增容效率下降。所有实施例显示,当溶液A中总氰根浓度 $\geq 0.3\text{M}$ 时(如实施例6、11-12、16-17),单位质量增容均 $\leq 18\text{mAh/g}$ (除实施例6的20.9mAh/g,因 $\text{Co}^{3+}$ 部分还原补偿了部分性能损失),且电压效率 $\leq 62\%$ (实施例6除外)。

[0124] 从价态调整情况来看,对于Co基PBA, $\text{Co}^{3+}$ 部分还原(还原率控制在1/3-2/3)(实施例3-6)的时所制备的PBA材料的储能性能明显较未进行还原(实施例1-2)和完全还原(实施例16)的高,这是因为未进行还原处理时, $\text{Co}^{3+}$ 氧化性过强,电子转移失衡,可逆性差,导致效率下降,而过度还原后 $\text{Co}^{3+}$ 全部转化成 $\text{Co}^{2+}$ ,导致钴离子与氰根离子配位能力减弱,晶体结构稳定性再次下降。对于Ni基PBA,最优价态策略为“保持 $\text{Ni}^{2+}$ 未氧化”(实施例8),在该状态下, $\text{Ni}^{2+}$ 为稳定态,配位键强度适宜,晶体结构完整,活性位点利用率高,所制备的镍基PBA材料的增容性能和电压效率均较好;当 $\text{Ni}^{2+}$ 部分氧化( $\text{Ni}^{3+}:\text{Ni}^{2+}=0.3:1$ )(实施例9-10、实施例17)后 $\text{Ni}^{3+}$ 比例过高,破坏配位平衡,活性位点数量减少,而实施例7虽然 $\text{Ni}^{2+}$ 保持未氧化状态,但其氰根离子浓度过低,而实施例17不仅其 $\text{Ni}^{3+}$ 比例偏高且氰根离子浓度过高,导致这两个实施例产物的储能性能均较差;而降低 $\text{Ni}^{2+}$ 的氧化比例( $\text{Ni}^{3+}:\text{Ni}^{2+}=0.1:1$ )(实施例11-12),可能受实施例11-12的溶液A的氰根高浓度容易团聚的影响,PBA材料的储能性能未见回升。实施例18溶液A的氰根适宜且 $\text{Ni}^{2+}$ 的氧化比例低,PBA材料的储能性能较好,其优于实施例8在低氰根浓度下制备的产物。

[0125] 从构建PBA三维网状晶体结构的金属元素来看,实施例13-15采用双金属体系与价态协同调控,产物的增容效果较单一金属体系制备的产物有明显提升,这主要是缘于Co元素的变价特性( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ )提供快速电子转移通道,而Ni元素的稳定价态( $\text{Ni}^{2+}$ )保障结构稳定,避免单一Co基的三维网状晶体结构波动和单一Ni基的电子转移迟缓Co-Ni与氰根离子形成的混合配位网络,比单一金属配位更致密,活性位点数量增加,增容效果提升。同时,双金属协同作用弥补了低浓度下的活性位点不足,在双金属协同作用下,在较低氰根浓度(0.06-0.12M)下即可制得高性能的PBA储能材料。

[0126] 综上所述,本发明直接采用钴氰化钾或镍氰化钾通过“配位法”制备无Fe型PBA,性能显著优于离子交换法;氰根离子浓度过高( $>0.3\text{M}$ )或 $\text{Co}^{3+}$ 未被还原或全部被还原或 $\text{Ni}^{2+}$ 被氧化都会导致PBA性能下降,同时实验证明,双金属体系构建的PBA材料的储能性能优于单一金属体系。

[0127] 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,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;而这些修改或者替换,或者在以上实施例中的技术特征不互相冲突的情况下,可以按照实施例中记载的方式进行组合,而这些修改,替换或组合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。