



(12) 发明专利



(10) 授权公告号 CN 110286148 B

(45) 授权公告日 2022.01.11

(21) 申请号 201910300792.7

H01M 10/058 (2010.01)

(22) 申请日 2019.04.15

B82Y 30/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110286148 A

(56) 对比文件

CN 104730125 A, 2015.06.24

CN 104952630 A, 2015.09.30

(43) 申请公布日 2019.09.27

CN 108878877 A, 2018.11.23

(73) 专利权人 武汉理工大学

CN 101924202 A, 2010.12.22

地址 430070 湖北省武汉市洪山区珞狮路
122号

CN 104701205 A, 2015.06.10

(72) 发明人 徐林 刘琴 麦立强

刘泽华. 二氧化锰-氧化铁基微型超级电容器研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库工程科技II辑》.2019,第C042-484页.

(74) 专利代理机构 湖北武汉永嘉专利代理有限公司 42102

Pascal Oberholzer等.Oxide versus Nonoxide Cathode Materials for Aqueous Zn Batteries:An Insight into the Charge Storage Mechanism and Consequences Thereof.《ACS Appl. Mater. Interfaces》.2018,第11卷第674-682页.

代理人 崔友明

审查员 马慧媛

(51) Int.Cl.

G01N 27/26 (2006.01)

G01R 27/02 (2006.01)

G01R 31/00 (2006.01)

H01M 10/054 (2010.01)

权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54) 发明名称

原位分析纳米线充放电过程中电输运机制的方法

(57) 摘要

本发明涉及一种原位分析纳米线充放电过程中电输运机制的方法,其特征在于包括如下步骤:1)采用紫外光刻和高温热解/热蒸发的方法在基片表面制作微型叉指集流体;2)采用共溶剂蒸发法将纳米线均匀并有序地覆盖在上述微型叉指集流体上作为正极材料;3)将水系电解液滴涂在基片表面,并插入锌电极即完成纳米线薄膜电化学器件的组装,然后对其进行性能测试及表征。本发明的有益效果是:可以解释预添加锰离子作为Zn-MnO₂电池电解液时,电化学性能优异的本质原因,并为纳米线电化学器件材料结构与电化学、电输运性能的相关研究提供了一种诊断平台。

1. 原位分析纳米线充放电过程中电输运机制的方法,其特征在于包括如下步骤:

1) 采用紫外光刻和高温热解/热蒸发的方法在基片表面制作微型叉指集流体;

2) 采用共溶剂蒸发法将纳米线均匀并有序地覆盖在上述微型叉指集流体上作为正极材料;所述的纳米线为钒氧化物纳米线或锰氧化物纳米线;

3) 将 Zn-MnO_2 电池电解液滴涂在基片表面,并插入锌电极即完成纳米线薄膜电化学器件的组装,然后对其进行性能测试及表征。

2. 根据权利要求1所述的原位分析纳米线充放电过程中电输运机制的方法,其特征在于所述的锰氧化物纳米线为二氧化锰纳米线,锌锰氧化物纳米线或钠锰氧化物纳米线,所述的钒氧化物纳米线为五氧化二钒纳米线或二氧化钒纳米线。

3. 根据权利要求1所述的原位分析纳米线充放电过程中电输运机制的方法,其特征在于所述的锌电极为超细锌棒或电镀锌片。

4. 根据权利要求1所述的原位分析纳米线充放电过程中电输运机制的方法,其特征在于所述的性能测试及表征方法包括如下步骤:

1) 对电化学器件进行充放电测试,使电池在不同的充放电状态下进行静置,然后对所述的基片上的有序排列的纳米线进行原位电输运性能测试;

2) 对不同的充放电状态下有序排列的纳米线进行原位结构表征;

3) 根据有序排列的纳米线在不同充放电状态下电输运性能比较以及结构变化,即可得出离子对纳米线容量衰减影响的本质。

5. 根据权利要求4所述的原位分析纳米线充放电过程中电输运机制的方法,其特征在于所述的原位结构表征包括微区拉曼光谱分析。

6. 一种纳米线薄膜电化学器件,其为采用下述制备方法所得,包括有如下步骤:

1) 采用紫外光刻和高温热解/热蒸发的方法在基片表面制作微型叉指集流体;

2) 采用共溶剂蒸发法将纳米线均匀并有序地覆盖在上述微型叉指集流体上作为正极材料;所述的纳米线为钒氧化物纳米线或锰氧化物纳米线;

3) 将 Zn-MnO_2 电池电解液滴涂在基片表面,并插入锌电极即完成纳米线薄膜电化学器件。

原位分析纳米线充放电过程中电输运机制的方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料与电化学技术领域,具体涉及一种原位分析纳米线充放电过程中电输运机制的方法。

背景技术

[0002] 能源消耗刺激了对储能器件日益提高的需求,其中锌离子电池由于其高的元素丰度、低廉的价格以及环境友好等诸多优点受到广泛关注。然而锌离子电池由于其循环性能差,使其广泛应用受到严重阻碍,因此大量的研究投入到改善水系锌离子电池的循环性能中来,但是目前水系锌离子电池容量衰减的本征机理仍旧模糊不清。

[0003] 一维纳米材料因其特殊的物理化学性能和可作为量子器件的潜在优势,被认为是连接微观与宏观的纽带。之前的研究中,有工作制备了单根纳米线器件,原位监测了 Li^+ 离子 Na^+ 离子的离子传输路径。然而这项技术还可以进一步改进。第一,单根纳米线与集流体之间存在很大的接触电阻,它的电化学过程与传统电池存在很大差别;第二,单根纳米线器件制备工艺复杂,对材料具有一定的选择性。而纳米线薄膜电化学器件能够优化其局限性,对纳米线电极充放电离子输运机理的原位分析有更深入探索。

发明内容

[0004] 本文提出了一种原位分析纳米线充放电过程中电输运机制的方法,为原位分析纳米线容量衰减的本质提供了一个平台。

[0005] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案是:原位分析纳米线充放电过程中电输运机制的方法,其特征在于包括如下步骤:

[0006] 1)采用紫外光刻和高温热解/热蒸发的方法在基片表面制作微型叉指集流体;

[0007] 2)采用共溶剂蒸发法将纳米线均匀并有序地覆盖在上述微型叉指集流体上作为正极材料;

[0008] 3)将水系电解液滴涂在基片表面,并插入锌电极即完成纳米线薄膜电化学器件的组装,然后对其进行性能测试及表征。

[0009] 按上述方案,所述的纳米线为钒氧化物纳米线或锰氧化物纳米线。

[0010] 按上述方案,所述的锰氧化物纳米线为二氧化锰纳米线,锌锰氧化物纳米线或钠锰氧化物纳米线,所述的钒氧化物纳米线为五氧化二钒纳米线或二氧化钒纳米线。

[0011] 按上述方案,所述的锌电极为超细锌棒或电镀锌片。

[0012] 按上述方案,所述的水系电解液为下述电解液的一种或它们的混合:锌盐、锰盐和钠盐。

[0013] 按上述方案,所述的水系电解液为下述电解液的一种: Na_2SO_4 、 ZnSO_4 或 ZnSO_4 与 Na_2SO_4 、 MnSO_4 的混合电解液。

[0014] 按上述方案,所述的性能测试及表征方法包括如下步骤:

[0015] 1)对电化学器件进行充放电测试,使电池在不同的充放电状态下进行静置,然后

对所述的基片上的有序排列的纳米线进行原位电输运性能测试；

[0016] 2) 对不同的充放电状态下有序排列的纳米线进行原位结构表征；

[0017] 3) 根据有序排列的纳米线在不同充放电状态下电输运性能比较以及结构变化，即可得出离子对纳米线容量衰减影响的本质。

[0018] 按上述方案，所述的原位结构表征包括微区拉曼光谱分析。

[0019] 一种纳米线薄膜电化学器件，其为采用下述制备方法所得，包括有如下步骤：

[0020] 1) 采用紫外光刻和高温热解/热蒸发的方法在基片表面制作微型叉指集流体；

[0021] 2) 采用共溶剂蒸发法将纳米线均匀并有序地覆盖在上述微型叉指集流体上作为正极材料；

[0022] 3) 将水系电解液滴涂在基片表面，并插入锌电极即完成纳米线薄膜电化学器件。

[0023] 本发明的有益效果是：可以解释预添加锰离子作为Zn-MnO₂电池电解液时，电化学性能优异的本质原因，并为纳米线电化学器件材料结构与电化学、电输运性能的相关研究提供了一种诊断平台；本发明中纳米线薄膜电化学器件的组装不需要使用导电剂和粘结剂，整齐排列的纳米线与电解液之间有良好的接触，对电极为面积较大的锌片，因此测得的电化学性能能够较好地反映纳米线的本征电化学行为；对纳米线的电输运及结构表征都是在原位状态下进行的，能反映电池充放电过程中纳米线电导率及结构的本征变化，揭示材料劣化容量衰减的本质原因。

附图说明

[0024] 图1是纳米线薄膜电化学器件示意图；

[0025] 图2是实施例1微型叉指热解碳制作流程图；

[0026] 图3是共溶液沉积法制备纳米线薄膜示意图；

[0027] 图4是有序排列纳米线的扫描图；

[0028] 图5是实施例1的纳米线薄膜在不同充放电状态下电输运性能曲线；

[0029] 图6是实施例1的纳米线薄膜在首圈充放电状态下原位拉曼曲线。

具体实施方式

[0030] 为了更好的理解本发明，下面结合实施例进一步阐明本发明的内容，但本发明的内容不仅局限于下面的实施例。

[0031] 实施例1：

[0032] 纳米线薄膜电化学器件(如图1所示)组装的技术方案包括如下步骤，依次进行：

[0033] 1) 涂布光刻胶SU8-2000.5在表面有一层600 nm厚的二氧化硅硅基片上，通过紫外光刻和高温热解技术制备100 nm厚的热解碳集流体(如图2所示)；

[0034] 2) 将用水热法制备的二氧化锰纳米线正极，通过共溶剂蒸发法均匀有序分散在上述制备的热解碳集流体上(如图3所示)，高分辨扫描如图4所示；

[0035] 3) 配置浓度为2 M的硫酸锌和0.1 M的硫酸锰水系电解液，滴涂在基片表面，并插入超细锌棒即完成纳米线薄膜电化学器件的组装。

[0036] 纳米线薄膜电化学器件原位表征所采用的技术方案包括如下步骤，依次进行：

[0037] 1) 对电池进行循环伏安测试和恒流充放电测试，使电池在不同的充放电状态下静

置5分钟,然后对基片上二氧化锰纳米线薄膜进行原位的电输运性能测试(如图5所示)。其中,电化学性能测试的设备如下:Keithley6220 半导体特性分析仪提供恒流源。测试结果显示,经过恒流放电过程,电导率呈现明显的下降趋势,经过恒流充电过程,电导率呈现明显的下降趋势,揭示了锌离子在纳米线中的可逆脱嵌过程;

[0038] 2)对不同充放电状态下的二氧化锰纳米线薄膜进行微区原位拉曼测试(如图6所示)。拉曼测试结果显示,二氧化锰在放电过程中发生了可逆相变,转变为 MnOOH 和 Mn_3O_4 。

[0039] 实施例2:

[0040] 纳米线薄膜电化学器件组装的技术方案包括如下步骤,依次进行:

[0041] 1)涂布光刻胶SU8-2000.5在表面有一层600 nm厚的二氧化硅硅基片上,通过紫外光刻和热蒸发法技术制备100 nm厚的钛集流体;

[0042] 2)将用水热法制备的二氧化锰纳米线正极,通过共溶剂蒸发法均匀的分散在上述制备的钛集流体上;

[0043] 3)配置浓度为2 M的硫酸锌水系电解液,滴涂在基片表面,并插入超细锌棒即完成纳米线薄膜电化学器件的组装。

[0044] 纳米线薄膜电化学器件原位表征所采用的技术方案包括如下步骤,依次进行:

[0045] 1)对电池进行循环伏安测试和恒流充放电测试,使电池在不同的充放电状态下静置5分钟,然后对基片上二氧化锰纳米线薄膜进行原位的电输运性能测试。其中,电化学性能测试的设备如下:Keithley6220 半导体特性分析仪提供恒流源;

[0046] 2)对不同充放电状态下的二氧化锰纳米线薄膜进行微区原位拉曼测试。拉曼测试结果显示,二氧化锰在放电过程中发生了可逆相变,转变为 MnOOH 和 Mn_3O_4 。

[0047] 实施例3:

[0048] 纳米线薄膜电化学器件组装的技术方案包括如下步骤,依次进行:

[0049] 1)涂布光刻胶SU8-2000.5在表面有一层600 nm厚的二氧化硅硅基片上,通过紫外光刻和热蒸发法技术制备100 nm厚的金集流体;

[0050] 2)将用水热法制备的二氧化锰纳米线正极,通过共溶剂蒸发法均匀的分散在上述制备的金集流体上;

[0051] 3)配置浓度为2 M的硫酸锌水系电解液,滴涂在基片表面,并插入超细锌棒即完成纳米线薄膜电化学器件的组装。

[0052] 纳米线薄膜电化学器件原位表征所采用的技术方案包括如下步骤,依次进行:

[0053] 1)对电池进行循环伏安测试和恒流充放电测试,使电池在不同的充放电状态下静置5分钟,然后对基片上二氧化锰纳米线薄膜进行原位的电输运性能测试。其中,电化学性能测试的设备如下:Keithley6220 半导体特性分析仪提供恒流源;

[0054] 2)对不同充放电状态下的二氧化锰纳米线薄膜进行微区原位拉曼测试。拉曼测试结果显示,二氧化锰在放电过程中发生了可逆相变,转变为 MnOOH 和 Mn_3O_4 。

[0055] 实施例4:

[0056] 纳米线薄膜电化学器件组装的技术方案包括如下步骤,依次进行:

[0057] 1)涂布光刻胶SU8-2000.5在表面有一层600 nm厚的二氧化硅硅基片上,通过紫外光刻和高温热解技术制备100 nm厚的热解碳集流体;

[0058] 2)将用水热法制备锌锰氧化物纳米线正极,通过共溶剂蒸发法均匀的分散在上述

制备的热解碳集流体上；

[0059] 3) 配置浓度为2 M的硫酸锌水系电解液，滴涂在基片表面，并插入超细锌棒即完成纳米线薄膜电化学器件的组装。

[0060] 纳米线薄膜电化学器件原位表征所采用的技术方案包括如下步骤，依次进行：

[0061] 1) 对电池进行循环伏安测试和恒流充放电测试，使电池在不同的充放电状态下静置5分钟，然后对基片上二氧化锰纳米线薄膜进行原位的电输运性能测试。其中，电化学性能测试的设备如下：Keithley6220 半导体特性分析仪提供恒流源；

[0062] 2) 对不同充放电状态下的二氧化锰纳米线薄膜进行微区原位拉曼测试。拉曼测试结果显示，二氧化锰在放电过程中发生了可逆相变，转变为 MnOOH 和 Mn_3O_4 。

[0063] 实施例5：

[0064] 纳米线薄膜电化学器件组装的技术方案包括如下步骤，依次进行：

[0065] 1) 涂布光刻胶SU8-2000.5在表面有一层600 nm厚的二氧化硅硅基片上，通过紫外光刻和高温热解技术制备100nm厚的热解碳集流体；

[0066] 2) 将用水热法制备钠锰氧化物纳米线正极，通过共溶剂蒸发法均匀的分散在上述制备的热解碳集流体上；

[0067] 3) 配置浓度为2 M的硫酸锌和0.2 M的硫酸钠水系电解液，滴涂在基片表面，并插入超细锌棒即完成纳米线薄膜电化学器件的组装。

[0068] 纳米线薄膜电化学器件原位表征所采用的技术方案包括如下步骤，依次进行：

[0069] 1) 对电池进行循环伏安测试和恒流充放电测试，使电池在不同的充放电状态下静置5分钟，然后对基片上二氧化锰纳米线薄膜进行原位的电输运性能测试。其中，电化学性能测试的设备如下：Keithley6220 半导体特性分析仪提供恒流源；

[0070] 2) 对不同充放电状态下的二氧化锰纳米线薄膜进行微区原位拉曼测试。拉曼测试结果显示，二氧化锰在放电过程中发生了可逆相变，转变为 MnOOH 和 Mn_3O_4 。

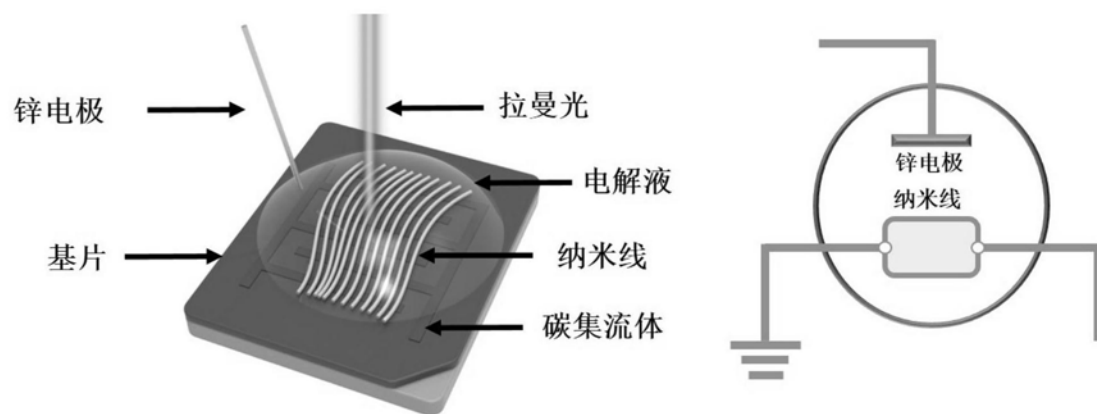


图1

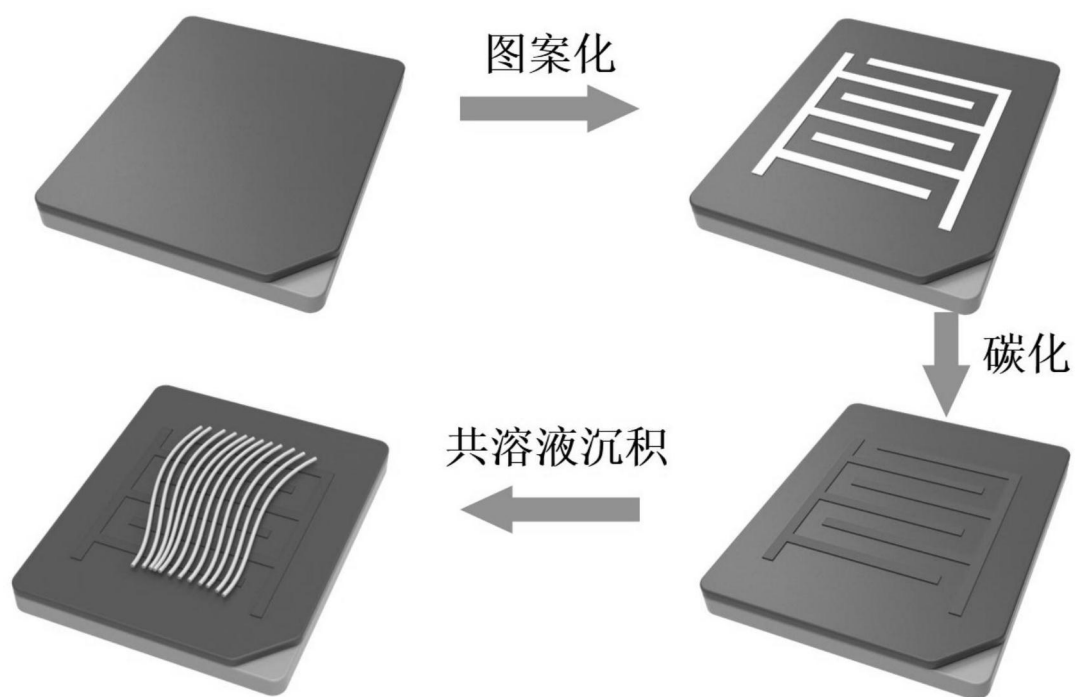


图2

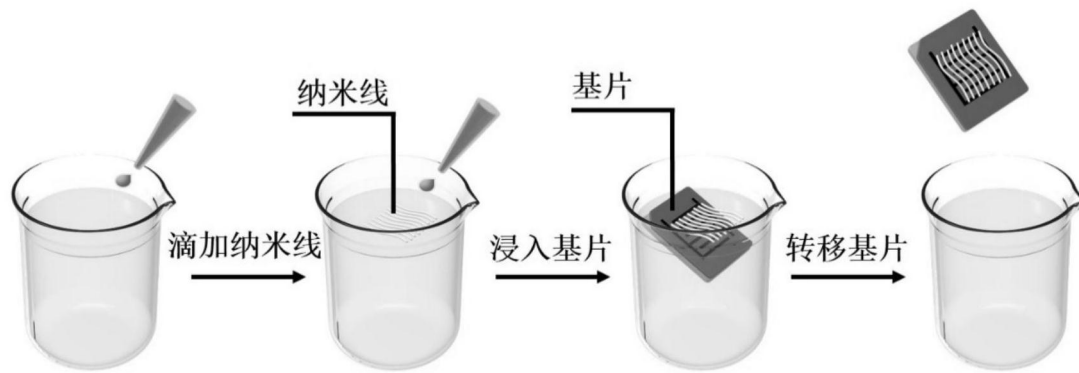


图3

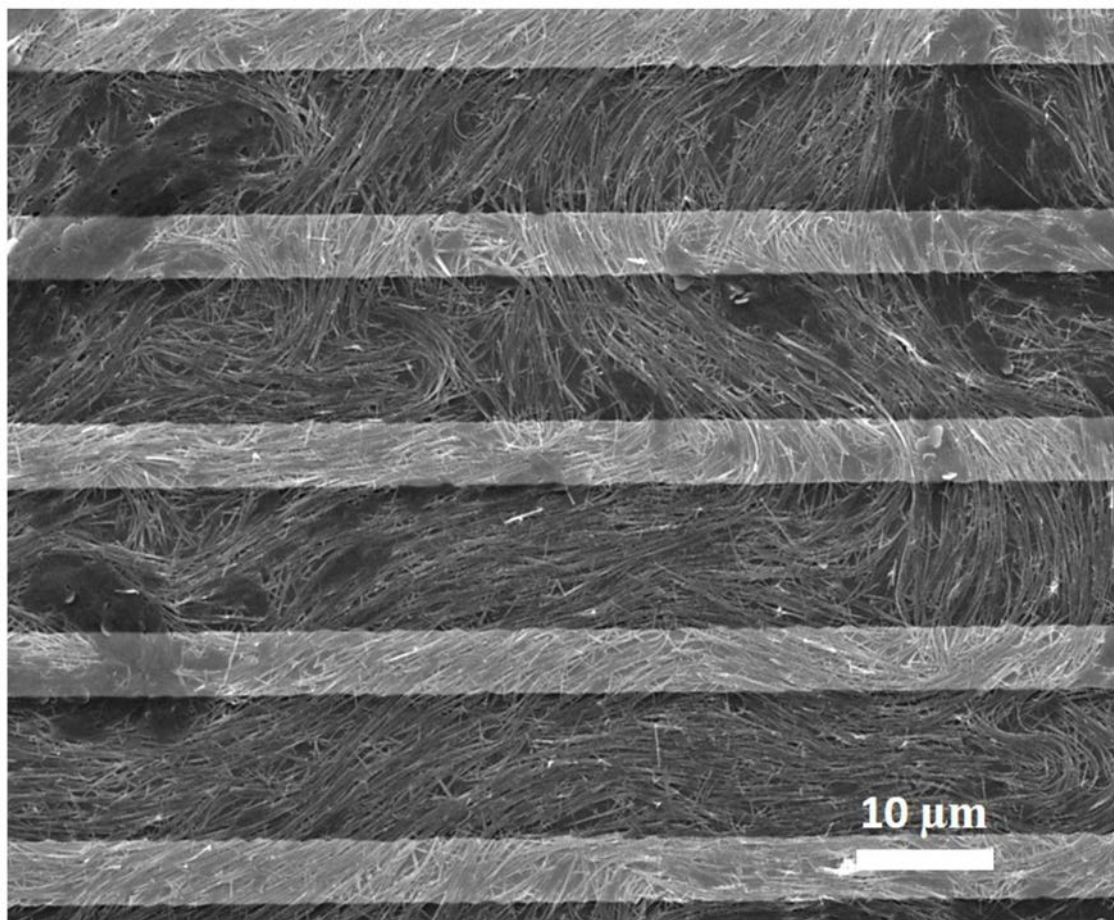


图4

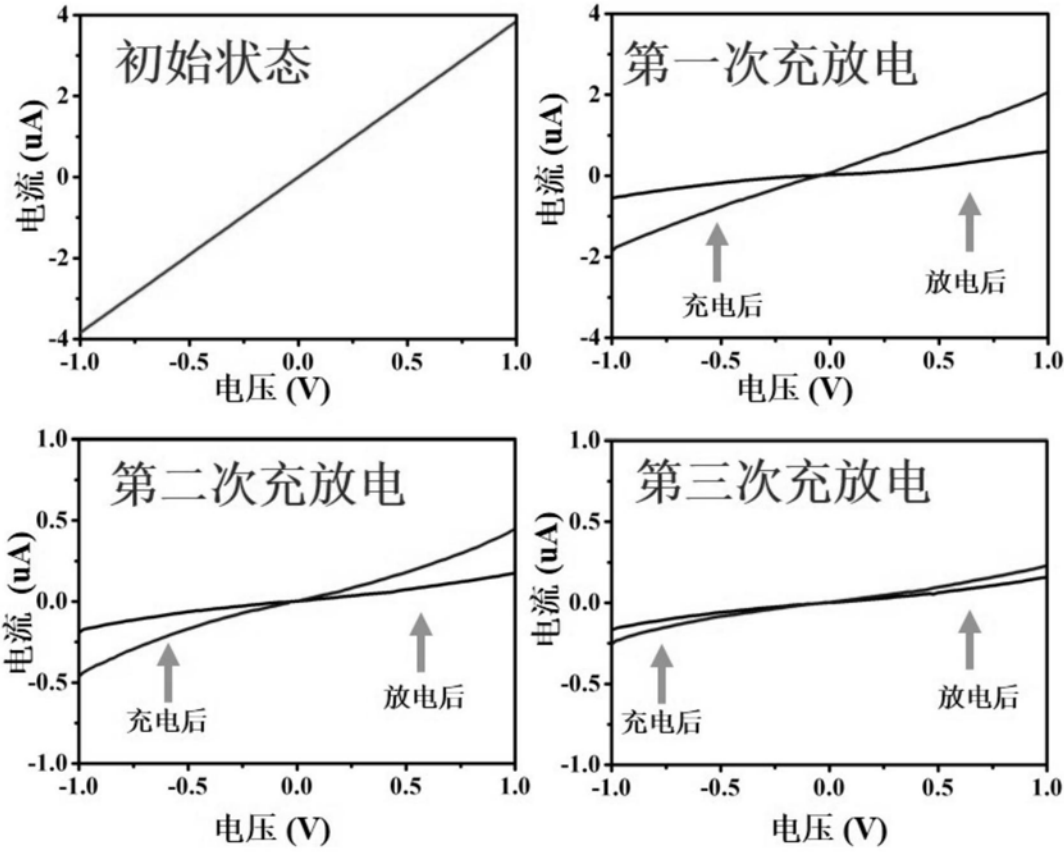


图5

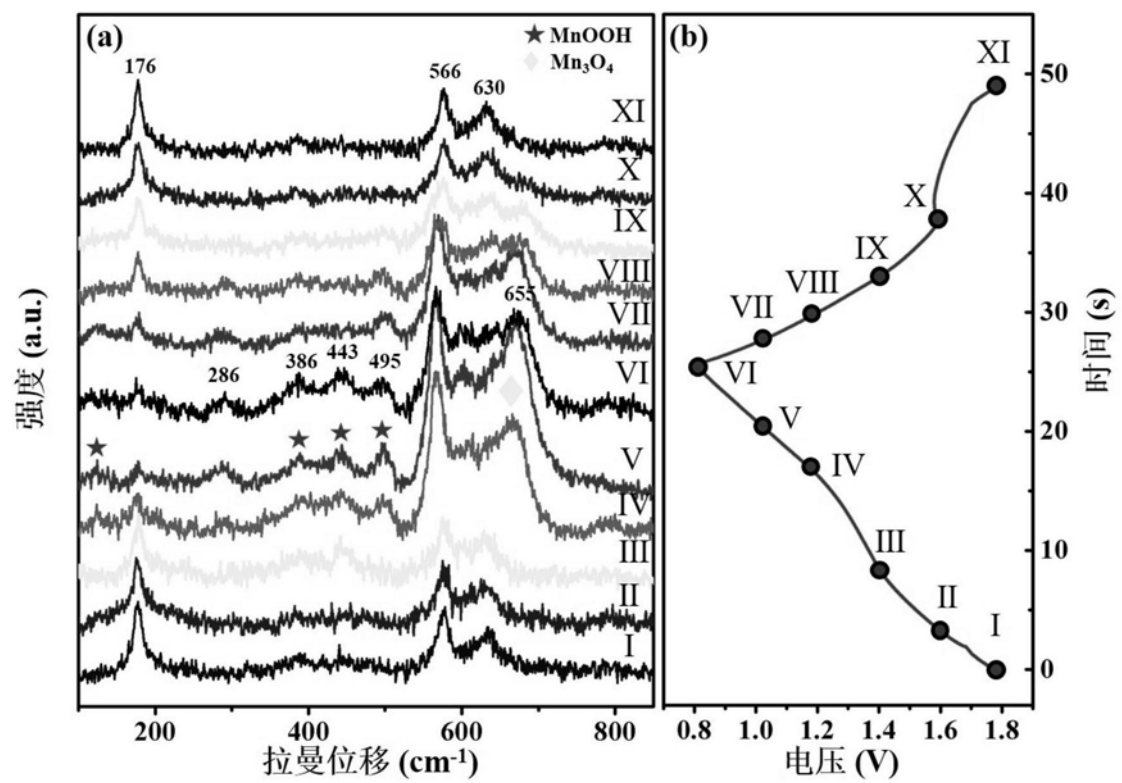


图6