



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 111825076 A

(43) 申请公布日 2020.10.27

(21) 申请号 202010566205.1

H01M 10/38 (2006.01)

(22) 申请日 2020.06.19

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

(71) 申请人 郑州轻工业大学

地址 450001 河南省郑州市高新区科学大道136号

(72) 发明人 方华 张永霞 贾晓东 张林森
吴诗德 王利霞 闫继 邹伟

(74) 专利代理机构 郑州博派知识产权代理事务
所(特殊普通合伙) 41137

代理人 荣永辉

(51) Int.Cl.

C01B 32/168 (2017.01)

C01G 45/02 (2006.01)

H01M 4/50 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

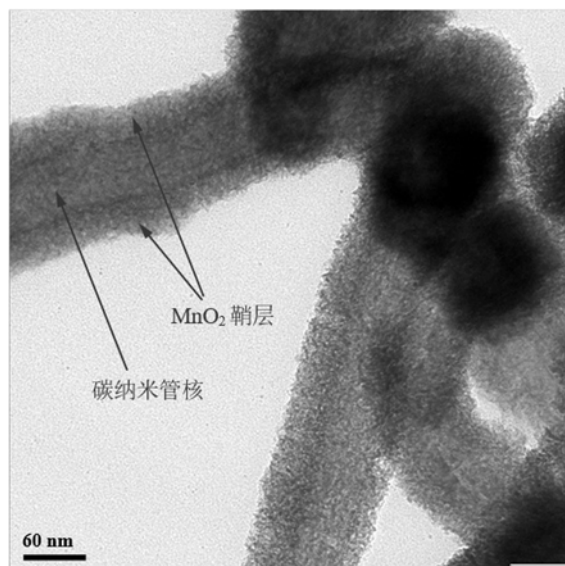
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料及其制备方法、锌离子电池,属于电池技术领域。本发明的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料的制备方法,包括如下步骤:1)将碳纳米管、间苯二酚、甲醛在水中预聚合反应50-70min;2)向步骤1)反应后的体系中加入草酸,聚合反应3-5h;3)将步骤2)反应后的体系固液分离,干燥,在惰性气氛下于750-850℃碳化2-5h,制得碳纳米管/多孔碳复合材料;4)将步骤3)制得的碳纳米管/多孔碳复合材料与高锰酸钾溶液混合反应,即得。本发明的碳纳米管/MnO₂复合材料具有高比容量、倍率性能和循环稳定性。



1. 一种核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料的制备方法,其特征在于,包括如下步骤:

1) 将碳纳米管、间苯二酚、甲醛在水中预聚合反应50-70min;

2) 向步骤1)反应后的体系中加入草酸,聚合反应3-5h;

3) 将步骤2)反应后的体系固液分离,干燥,在惰性气氛下于750-850 $^{\circ}\text{C}$ 碳化2-5h,制得碳纳米管/多孔碳复合材料;

4) 将步骤3)制得的碳纳米管/多孔碳复合材料与高锰酸钾溶液混合反应,即得。

2. 根据权利要求1所述的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料的制备方法,其特征在于,所述碳纳米管与间苯二酚的质量比为1:20-25。

3. 根据权利要求1所述的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料的制备方法,其特征在于,所述间苯二酚与甲醛的质量比为20-25:28-35。

4. 根据权利要求1所述的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中预聚合反应温度的为50-85 $^{\circ}\text{C}$ 。

5. 根据权利要求4所述的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料的制备方法,其特征在于,步骤1)中预聚合反应为在50-60 $^{\circ}\text{C}$ 反应20-40min,然后再在75-85 $^{\circ}\text{C}$ 反应20-40min。

6. 根据权利要求1-5任意一项所述的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料的制备方法,其特征在于,步骤2)中的草酸与步骤1)中间苯二酚的质量比为5-6:20-25。

7. 根据权利要求1-5任意一项所述的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料的制备方法,其特征在于,步骤4)中高锰酸钾溶液的浓度为7.5-60 g/L。

8. 根据权利要求7所述的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料的制备方法,其特征在于,碳纳米管/多孔碳复合材料与高锰酸钾溶液中的高锰酸钾的质量比为1:1.5-12。

9. 一种如权利要求1所述的方法制得的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料。

10. 一种锌离子电池,包括正极片、负极片、隔膜、电解液,正极片包括正极集流体和涂覆在正极集流体表面的正极材料层,正极材料层包括正极活性物质和粘结剂,其特征在于,正极活性物质为权利要求9所述的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料。

一种核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料及其制备方法、锂离子电池,属于电池技术领域。

背景技术

[0002] 水系锌离子二次电池具有能量密度高、安全性能高、资源丰富,绿色环保等优点,是近些年来新兴的一种二次电池,在未来大规模储能等领域具有广阔的应用前景。水系锌离子电池负极材料主要采用金属锌,正极材料主要使用具有较大层间距的层状结构或具有隧道结构的电极材料,如普鲁士蓝、Co₃O₄、锰基氧化物、钒基氧化物、可持续醌类化合物以及聚阴离子化合物等。其中,锰基氧化物由于资源丰富、毒性小、价格低廉、环境友好以及多价态等作为水系锌离子电池的正极材料而被广泛研究。

[0003] 但是锰基氧化物的电导率较低,循环过程中存在体积膨胀导致电池的循环性能较差,实际比容量远低于其理论容量。为提高MnO₂材料的性能,一般从两方面考虑:首先是与导电材料复合以提高导电性,主要是与纳米碳材料复合;其次是进行电极材料结构设计以缓冲循环过程中的体积膨胀问题,主要是设计和构筑三维纳米多孔的结构。一维的碳纳米管具有高的电子导电性,且其相互缠绕在一起可以形成三维纳米多孔结构,可在为电极提供高电子导电性的同时缓冲电极的体积膨胀/收缩效应,获得较好的电化学性能。

[0004] 申请公布号为CN108461726A的中国发明专利公开了一种多晶二氧化锰/碳纳米管复合材料及其制备方法和在钠离子电池中的应用。其制备过程包括:首先把羧基化多壁碳纳米管和高锰酸钾固相研磨混匀,然后将制得的混合物在空气气氛中和在280-400 °C的温度下进行固相反应,最后将产物清洗、干燥,制得的多晶MnO₂/碳纳米管复合材料。该专利采用高温固相反应的方法,材料合成过程中,材料颗粒的均匀程度难以控制,很难实现在碳纳米管表面均匀包覆上MnO₂壳层,所得材料作为钠离子电池材料循环稳定性也较差,也无法确定其作为锌离子电池材料的循环性能。

发明内容

[0005] 本发明提供一种核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料及其制备方法,该复合材料能够提高锌离子电池的循环性能。本发明还提供一种锌离子电池。

[0006] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案如下:

一种核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料的制备方法,包括如下步骤:

- 1) 将碳纳米管、间苯二酚、甲醛在水中预聚合反应50-70min;
- 2) 向步骤1)反应后的体系中加入草酸,聚合反应3-5h;
- 3) 将步骤2)反应后的体系固液分离,干燥,在惰性气氛下于750-850°C碳化2-5h,制得碳纳米管/多孔碳复合材料;
- 4) 将步骤3)制得的碳纳米管/多孔碳复合材料与高锰酸钾溶液混合反应,即得。

- [0007] 所述碳纳米管与间苯二酚的质量比为1:20-25。优选为1:21.6。
- [0008] 所述间苯二酚与甲醛的质量比为20-25:28-35。优选为21.6:3.4。
- [0009] 步骤1)中预聚合反应温度的为50-85℃。
- [0010] 步骤1)中预聚合反应为在50-60℃反应20-40min,然后再在75-85℃反应20-40min。优选的,在55℃反应30min,然后在80℃反应30min。
- [0011] 步骤2)中的草酸与步骤1)中间苯二酚的质量比为5-6:20-25。优选为5.3:21.6。
- [0012] 步骤4)中高锰酸钾溶液的浓度为7.5-60 g/L。
- [0013] 碳纳米管/多孔碳复合材料与高锰酸钾溶液中的高锰酸钾的质量比为1:1.5-12。步骤4)中混合反应温度为室温25℃,反应时间为10-48 h。
- [0014] 一种上述的方法制得的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料。
- [0015] 一种锌离子电池,包括正极片、负极片、隔膜、电解液,正极片包括正极集流体和涂覆在正极集流体表面的正极材料层,正极材料层包括正极活性物质和粘结剂,正极活性物质为上述的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料。
- [0016] 本发明的有益效果:

本发明的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料,利用核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/多孔炭复合材料与高锰酸钾溶液的氧化还原反应,以碳纳米管侧壁表面上包覆的多孔炭鞘层作为自牺牲模板,在碳纳米管表面原位生长MnO₂纳米包覆壳层,得到核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料。该方法工艺成本低、具有产业化前景。

[0017] 本发明的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料作为锌离子电池正极材料,在0.2 C首次放电容量高达251 mAh/g,循环1000次后放电容量稳定在219 mAh/g,容量保持率为87.3 %。

[0018] 本发明的碳纳米管/MnO₂复合材料具有独特的核鞘纳米电缆结构,具有三维纳米多孔的形貌,可以快速传导电子和离子,并有效缓冲MnO₂在充放电过程中的体积膨胀,从而同时提高材料的比容量、倍率性能和循环稳定性,得到高性能锌离子电池正极材料。

附图说明

[0019] 图1为本发明的实施例2中的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料的XRD图谱;

图2为实施例2中的碳纳米管/多孔碳复合材料及核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料的SEM图;其中,(a)为碳纳米管/多孔碳复合材料的SEM图,(b)-(d)为核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料的SEM图;

图3为实施例2中的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料的TEM图;

图4为采用本发明实施例1-5中的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料制得的锌离子电池的充放电循环性能图。

具体实施方式

[0020] 为了使本发明所解决的技术问题、技术方案及有益效果更容易理解,下面结合具体实施方式对本发明进行详细说明。

[0021] 实施例1

本实施例的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料的制备方法,包括如下步骤:

1) 碳纳米管的表面亲水处理:将碳纳米管在浓硝酸中加热回流6 h,碳纳米管与浓硝酸的质量比为1:85,回流结束后,分离出碳纳米管,并用去离子水洗至中性,再用乙醇浸洗,干燥后备用。

[0022] 2) 核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/多孔炭复合材料的制备:将上述经过表面活化处理的碳纳米管分散到去离子水中,然后加入间苯二酚和甲醛,超声分散均匀;所得的混合液转移到三口烧瓶内,水浴加热进行预聚合反应一定时间,再加入一定量的草酸作为催化剂,聚合反应一定时间,分离出所得沉淀,干燥备用。混合液中碳纳米管、间苯二酚和甲醛的浓度分别为1、21.6和31.4 g/L。预聚合过程为在55 °C反应30 min,然后升温至80°C反应30 min。预聚合反应后,加入草酸进行聚合反应,草酸在混合体系中的浓度为5.3 g/L,聚合反应的温度为80 °C,聚合时间为4 h。

[0023] 将所得沉淀样品在管式炉中和惰性气氛(氮气)下碳化处理,即得到核鞘结构的碳纳米管/多孔炭复合材料。其中,碳化处理的温度为800 °C,碳化处理的时间为4 h。

[0024] 3) 核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料的制备:将步骤2)制得的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/多孔炭复合材料超声分散到高锰酸钾水溶液中,超声时间1 h,碳纳米管/多孔炭复合材料和高锰酸钾质量比1:1.5,高锰酸钾溶液浓度为7.5 g/L;在磁力搅拌下并在25 °C下反应48 h,反应结束后收集所得沉淀,用去离子水反复洗涤至滤液呈中性,干燥即得。

[0025] 实施例2

本实施例的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料的制备方法,包括如下步骤:

1) 碳纳米管的表面亲水处理:将碳纳米管在浓硝酸中加热回流6 h,碳纳米管与浓硝酸的质量比为1:85,回流结束后,分离出碳纳米管,并用去离子水洗至中性,再用乙醇浸洗,干燥后备用。

[0026] 2) 核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/多孔炭复合材料的制备:将经过表面活化处理的碳纳米管分散到去离子水中,然后加入间苯二酚和甲醛,超声分散均匀;所得的混合液转移到三口烧瓶内,水浴加热进行预聚合反应一定时间,再加入一定量的草酸作为催化剂,聚合反应一定时间,分离出所得沉淀,干燥备用。混合液中碳纳米管、间苯二酚和甲醛的浓度分别为1、21.6和31.4 g/L。预聚合过程为在55 °C反应30 min,然后升温至80°C反应30 min;预聚合反应后,加入草酸进行聚合反应,草酸在混合体系中的浓度为5.3 g/L,聚合反应的温度为80 °C,聚合时间为4 h。

[0027] 将所得沉淀样品在管式炉中和惰性气氛(氮气)下碳化处理,即得到核鞘结构的碳纳米管/多孔炭复合材料。其中,碳化处理的温度为800 °C,碳化处理的时间为4 h。

[0028] 3) 核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料的制备:将步骤2)制得的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/多孔炭复合材料超声分散到高锰酸钾水溶液中,超声时间1 h,碳纳米管/多孔炭复合材料和高锰酸钾质量比1:1.5,高锰酸钾溶液的浓度10 g/L;在磁力搅拌下并在25 °C下反应36 h,反应结束后收集所得沉淀,用去离子水反复洗涤至滤液呈中性,干燥即得。

[0029] 实施例3

本实施例的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料的制备方法,包括如下步骤:

1) 碳纳米管的表面亲水处理:将碳纳米管在浓硝酸中加热回流6 h,碳纳米管与浓硝酸的质量比为1:85,回流结束后,分离出碳纳米管,并用去离子水洗至中性,再用乙醇浸洗,干燥后备用。

[0030] 2) 核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/多孔炭复合材料的制备:将经过表面活化处理的碳纳米管分散到去离子水中,然后加入间苯二酚和甲醛,超声分散均匀;所得的混合液转移到三口烧瓶内,水浴加热进行预聚合反应一定时间,再加入一定量的草酸作为催化剂,聚合反应一定时间,分离出所得沉淀,干燥备用。混合液中碳纳米管、间苯二酚和甲醛的浓度分别为1、21.6和31.4 g/L。预聚合过程为在55 °C反应30 min,然后升温至80°C反应30 min;预聚合反应后,加入草酸进行聚合反应,草酸的浓度为5.3 g/L,聚合反应的温度为80 °C,聚合时间为4 h。

[0031] 将所得沉淀样品在管式炉中和惰性气氛(氩气)下碳化处理,即得到核鞘结构的碳纳米管/多孔炭复合材料。其中,碳化处理的温度为800 °C,碳化处理的时间为4 h。

[0032] 3) 核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料的制备:将步骤2)制得的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/多孔炭复合材料超声分散到高锰酸钾水溶液中,超声时间1 h,碳纳米管/多孔炭复合材料和高锰酸钾质量比1:12,高锰酸钾溶液浓度为60 g/L;在磁力搅拌下和25 °C下反应10 h,反应结束后收集所得沉淀,用去离子水反复洗涤至滤液呈中性,干燥即得。

[0033] 实施例4

本实施例的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料的制备方法,包括如下步骤:

1) 碳纳米管的表面亲水处理:将碳纳米管在浓硝酸中加热回流6 h,碳纳米管与浓硝酸的质量比为1:85,回流结束后,分离出碳纳米管,并用去离子水洗至中性,再用乙醇浸洗,干燥后备用。

[0034] 2) 核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/多孔炭复合材料的制备:将经过表面活化处理的碳纳米管分散到去离子水中,然后加入间苯二酚和甲醛,超声分散均匀;所得的混合液转移到三口烧瓶内,水浴加热进行预聚合反应一定时间,再加入一定量的草酸作为催化剂,聚合反应一定时间,分离出所得沉淀,干燥备用。混合液中碳纳米管、间苯二酚和甲醛的浓度分别为1、21.6和31.4 g/L。预聚合过程为在55 °C反应30 min,然后升温至80°C反应30 min;预聚合反应后,加入草酸进行聚合反应,草酸的浓度为5.3 g/L,聚合反应的温度为80 °C,聚合时间为4 h。

[0035] 将所得沉淀样品在管式炉中和惰性气氛(氩气)下碳化处理,即得到核鞘结构的碳纳米管/多孔炭复合材料。其中,碳化处理的温度为800 °C,碳化处理的时间为4 h。

[0036] 3) 核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料的制备:将步骤2)制得的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/多孔炭复合材料超声分散到高锰酸钾水溶液中,超声时间1 h,碳纳米管/多孔炭复合材料和高锰酸钾质量比1:8,高锰酸钾浓度48 g/L;在磁力搅拌下和25 °C下反应36 h,反应结束后收集所得沉淀,用去离子水反复洗涤至滤液呈中性,干燥即得。

[0037] 实施例5

本实施例的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料的制备方法,包括如下步骤:

1) 碳纳米管的表面亲水处理:将碳纳米管在浓硝酸中加热回流6 h,碳纳米管与浓硝酸的质量比为1:85,回流结束后,分离出碳纳米管,并用去离子水洗至中性,再用乙醇浸洗,干

干燥备用。

[0038] 2) 核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/多孔炭复合材料的制备:将经过表面活化处理的碳纳米管分散到去离子水中,然后加入间苯二酚和甲醛,超声分散均匀;所得的混合液转移到三口烧瓶内,水浴加热进行预聚合反应一定时间,再加入一定量的草酸作为催化剂,聚合反应一定时间,分离出所得沉淀,干燥备用。混合液中碳纳米管、间苯二酚和甲醛的浓度分别为1、21.6和31.4 g/L。预聚合过程为在55 °C反应30 min,然后升温至80°C反应30 min;预聚合反应后,加入草酸进行聚合反应,草酸在混合体系中的浓度为5.3 g/L,聚合反应的温度为80 °C,聚合时间为4 h。

[0039] 将所得沉淀样品在管式炉中和惰性气氛(氩气)下碳化处理,即得到核鞘结构的碳纳米管/多孔炭复合材料。其中,碳化处理的温度为800 °C,碳化处理的时间为4 h。

[0040] 3) 核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料的制备:将步骤2)制得的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/多孔炭复合材料超声分散到高锰酸钾水溶液中,超声时间1 h,碳纳米管/多孔炭复合材料和高锰酸钾质量比1:6,高锰酸钾溶液的浓度为30 g/L;在磁力搅拌下和25 °C下反应24 h,反应结束后收集所得沉淀,用去离子水反复洗涤至滤液呈中性,干燥即得。

[0041] 实施例6

本实施例为锌离子电池的实施例,本实施例的锌离子电池为扣式电池,包括正极片、负极片、电解液、隔膜,其中正极片包括正极集流体以及涂覆在集流体表面的正极材料层,正极材料层包括正极活性物质、粘结剂和导电剂,正极活性物质为实施例1-5中任意一个中制得的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料,负极片为金属锌片。

[0042] 本实施例的锌离子电池在制备时,将核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料、粘结剂和导电剂按质量比8:1:1制成浆料,涂覆在正极集流体表面,干燥,压制成圆形电极片,然后以锌片作为负极,与隔膜一起叠放制成电芯,入壳,加注电解液,封壳,即得。

[0043] 试验例

(1) 物性测试

将实施例2中制得的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料进行XRD测试,测试结果如图1所示。

[0044] 由图1可知,实施例2制得的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料的XRD图谱与标准图谱对比,实施例2的样品的衍射峰位置与标准卡片(PDF NO. 80-1098)各衍射峰均对应,属于birnessite型MnO₂的衍射峰。样品XRD图也出现了碳纳米管的(002)特征衍射峰。

[0045] 将实施例2制得的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料进行SEM测试,测试结果分别如图2所示。

[0046] 图2(a)为核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/多孔炭复合材料,可以看到此时棒状结构的外表是较为光滑的。图2(b-d)为MnO₂包覆后的碳纳米管/MnO₂复合材料的形貌,从图中可以看出材料表面变得粗糙,这些核鞘纳米电缆结构的一维材料保留了碳纳米管三维纳米多孔的形貌。

[0047] 将实施例2制得的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/MnO₂复合材料进行TEM测试,结果图3所示,表明MnO₂鞘层均匀包覆在碳纳米管侧壁表面上,具有完美的核鞘纳米电缆结

构。

[0048] (2)电化学性能测试

以实施例1-5中制得的核鞘纳米电缆结构的碳纳米管/ MnO_2 复合材料作为锌离子电池正极活性材料,以锌片为辅助电极和参比电极,制得模拟锌离子电池,在0.2C倍率下进行充放电循环测试,测试结果如图4所示。

[0049] 由图4可知,实施例1-5所制备的复合材料均表现出较佳的性能,其中实施例2所得材料综合性能最佳,在0.2 C首次放电容量高达251 mAh/g,循环1000次后放电容量稳定在219 mAh/g,容量保持率为87.3 %。

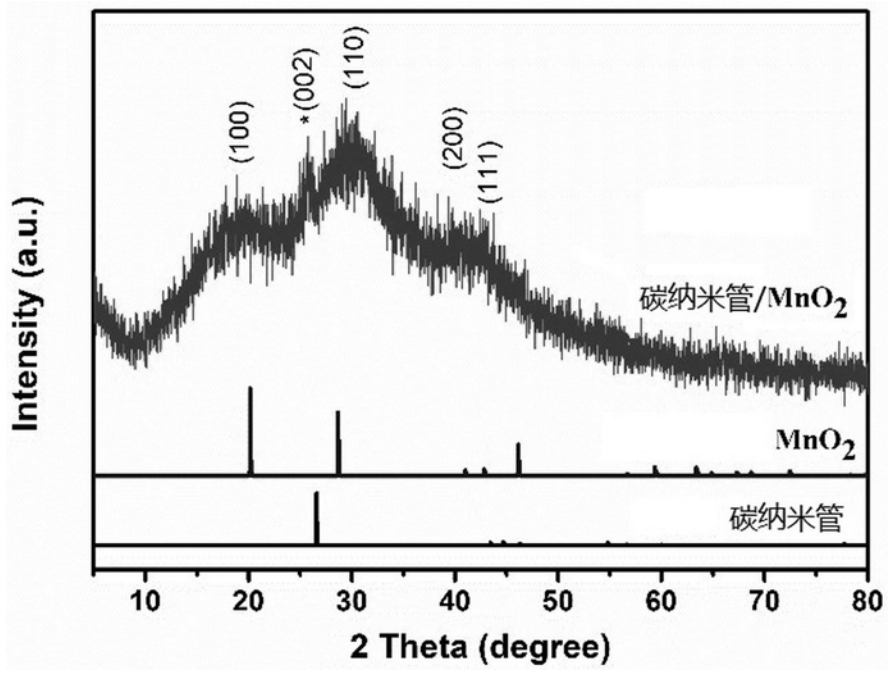


图1

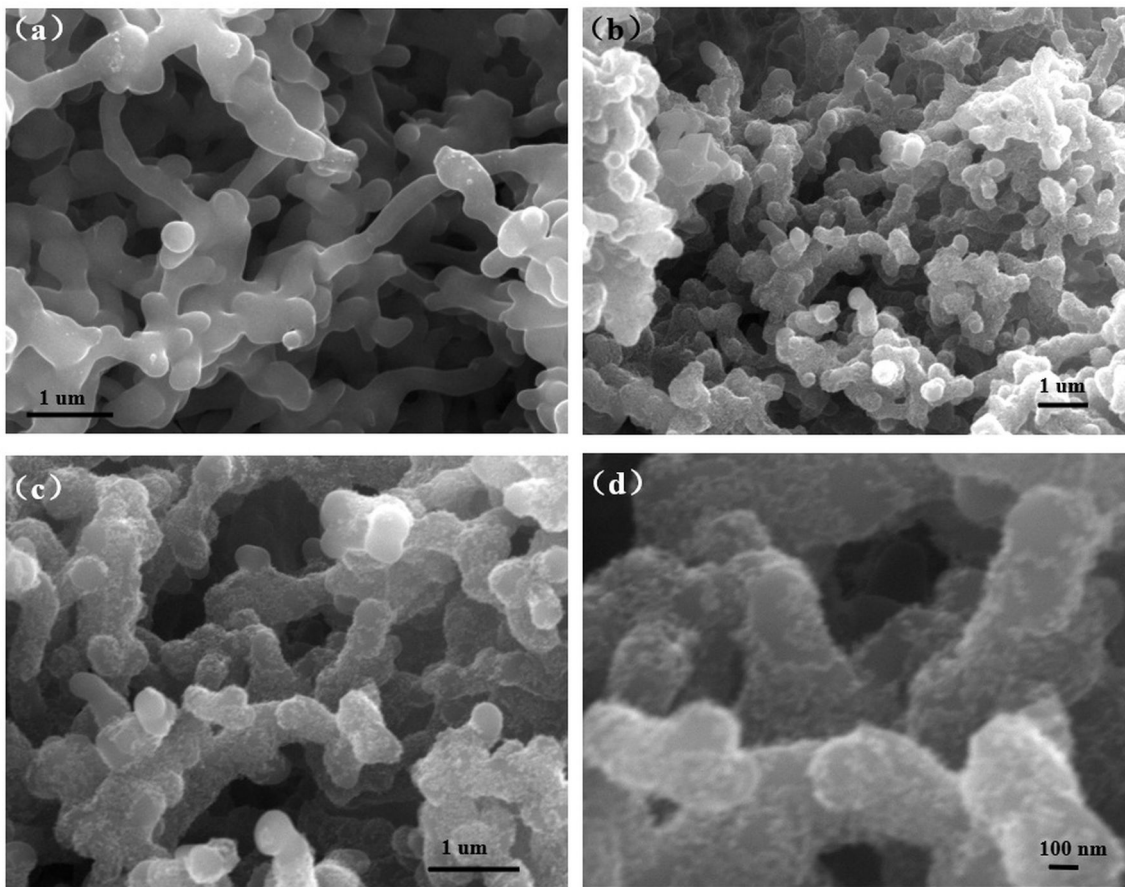


图2

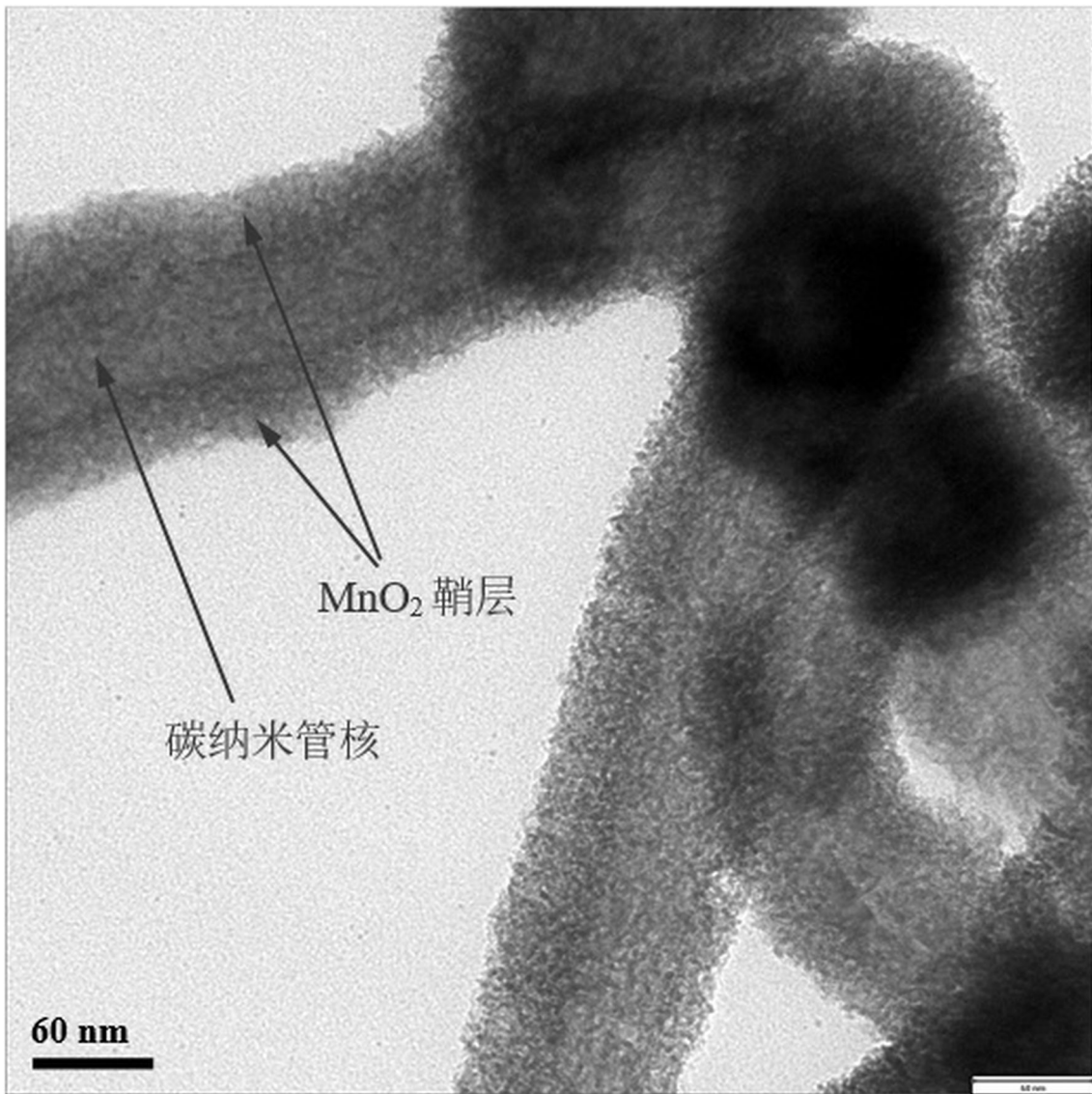


图3

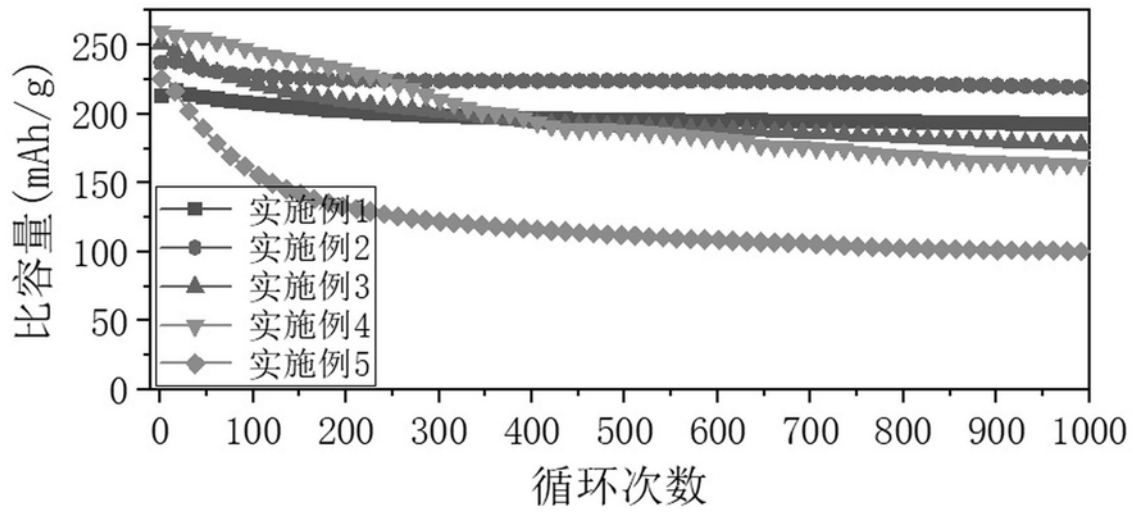


图4