



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 116581237 A

(43) 申请公布日 2023. 08. 11

(21) 申请号 202310726670.0

H01M 10/36 (2010.01)

(22) 申请日 2023.06.19

H01M 4/66 (2006.01)

(71) 申请人 安徽工程大学

B82Y 40/00 (2011.01)

地址 241000 安徽省芜湖市北京中路

B82Y 30/00 (2011.01)

(72) 发明人 聂文琪 孙江东 许帅 孙妍妍

郑贤宏 徐珍珍

(74) 专利代理机构 西安铭泽知识产权代理事务

所(普通合伙) 61223

专利代理师 崔瑞迎

(51) Int. Cl.

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/62 (2006.01)

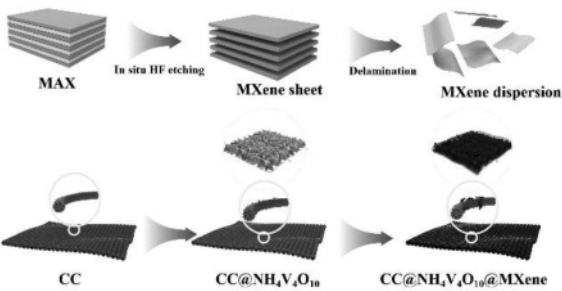
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54) 发明名称

CC@NH₄V₄O₁₀@MXene复合材料及其制备方法和在锌离子电池中的应用

(57) 摘要

本发明涉及锌离子电池正极材料制备技术领域,具体涉及CC@NH₄V₄O₁₀@MXene复合材料及其制备方法和在锌离子电池中的应用。本发明在碳布上先水热复合钒酸铵材料获得CC@NH₄V₄O₁₀电极,再以CC@NH₄V₄O₁₀电极和Mxene分散体为原料,采用浸渍干燥工艺制备了CC@NH₄V₄O₁₀@MXene复合电极。本发明针对现阶段柔性电池存在的内耗较大,严重影响电池容量和循环稳定性的问题,提出一种钒酸铵纳米带和Ti₃C₂T_x MXene纳米片异质结复合体系,并将其用于新型锌离子电池正极材料,该结构具有极低的界面传荷电阻,可大幅度降低电池内耗,提高外电路能量输出。



1. 一种 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

S1、将碳布进行清洗处理,得到处理碳布;

S2、 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极的制备:将钒酸铵溶解于去离子水中,然后向其中加入辅助剂并混合均匀,再向其中加入氧化剂并混合均匀,得到均质溶液,将均质溶液和步骤S1的处理碳布混合后进行水热反应,得到 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极;

S3、将步骤S2的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极与Mxene分散体采用浸渍干燥工艺制备 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料。

2. 根据权利要求1所述的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤S1中碳布清洗的方法为:将碳布在丙酮溶液中超声清洗,然后加入至 1mol/L 的 H_2SO_4 溶液中并超声1-3h,再采用无水乙醇和去离子水清洗后,干燥至恒重。

3. 根据权利要求1所述的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中辅助剂为b-环糊精,氧化剂选自草酸、体积分数分别为4-8%的硝酸或硫酸,钒酸铵、辅助剂、氧化剂的质量比为1:1-1.2:1-12。

4. 根据权利要求1所述的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤S2中水热反应的条件为:于 $100-160^\circ\text{C}$ 下水热反应16-24h。

5. 根据权利要求1所述的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中Mxene分散体按照如下步骤制备:将氟化锂和盐酸溶液混合均匀,然后向其中加入 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末并继续搅拌18-24h,然后经离心、水洗至pH为5.5-6.5,得到 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片;将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片分散于去离子水中,获得 $0.1-2\text{mg/mL}$ 的Mxene分散体。

6. 根据权利要求1所述的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,所述步骤S3中浸渍干燥工艺的方法为:将 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极在Mxene分散体中浸泡5-10s后,从Mxene分散体中取出,并进行干燥;重复浸渍干燥工艺5-10次,获的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料。

7. 一种权利要求1-6任一项所述制备方法制得的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料。

8. 一种权利要求7所述的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料在制备超低阻抗柔性锌离子电池正极极片中的应用。

9. 根据权利要求8所述的应用,其特征在于,所述锌离子电池正极极片制备锌离子电池的方法如下:以 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料为正极,以锌片为负极,隔膜选用玻璃纤维滤膜, 1mol/L 硫酸锌作为电解液,组装制备锌离子电池。

CC@NH₄V₄O₁₀@MXene复合材料及其制备方法和在锌离子电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明属于锌离子电池正极材料制备技术领域,具体涉及CC@NH₄V₄O₁₀@MXene复合材料及其制备方法和在锌离子电池中的应用,尤其涉及在超低阻抗柔性锌离子电池正极材料中的应用。

背景技术

[0002] 水系充电电池因溶液环境简单、性能好、安全性高、环保,在下一代储能器件中引起了研究人员的广泛关注。在水系电池的负极材料中,金属锌被认为是最优异的候选材料,因为它在水电解质中的可充电性、低电化学电位、高比容量、与水的反应适度、以及在地球上的高丰富度,与其他正极材料相比,钒基材料比其他候选材料具有更高的功能潜力。虽然它们的工作电压0.75V低于普鲁士蓝的1.7V和锰基材料的1.3V,但它们能在更大的可变价态和框架范围内保持优越的结构稳定性,并且具有更高的比容量。

[0003] 钒酸铵(NH₄V₄O₁₀)作为锌离子电池的电极材料,由于其独特的层状结构和性能被认为是提高锌离子电池电化学性能的潜在选择,原因在于:(1)与其他钒酸盐相比,它们的分子量和密度更小,具有更高的比重和体积容量;(2)插入的NH₄⁺作为VO层之间的“支柱”,以防止Zn²⁺可逆插入/去插入过程中的破坏性结构变化;(3)NH₄⁺和VO层之间的氢键增强了结构的稳定性,这对锌离子电池的循环稳定性起着关键作用。然而在实际研究工作中,正极材料的电化学性能通常会受到诸如材料溶解、结构坍塌、电导率差和输运动力学迟缓等限制,而呈现出材料性能低于理论容量、倍率性差、以及循环稳定性差等问题。

[0004] 正极材料在水电解液中电导率低以及循环过程中的结构崩塌,是导致其电化学性能差的主要原因,在现有研究方案中,金属离子掺杂是解决这些问题的一个有前途的策略。Zong等人引入K⁺来取代部分NH₄V₄O₁₀中的铵离子,导致晶格距离的细微收缩和氧空位的增加,所得到的钒酸钾铵具有较高的放电容量和较低的电荷转移电阻(12.6 Ω),但依旧存在一些不足,简要归纳如下:(1)目前离子掺杂采用的工艺主要为水热反应,所需要的条件较高,例如温度普遍在200℃左右;(2)电荷转移电阻虽然有一定的降低,但是内阻消耗仍然较大,严重影响电池容量和循环稳定性。

[0005] 现阶段柔性电池内耗较大,严重影响电池容量和循环稳定性。本发明提出一种钒酸铵(NH₄V₄O₁₀)纳米带和Ti₃C₂T_xMXene纳米片异质结复合体系用于新型锌离子电池正极材料。该结构具有极低的界面传荷电阻,可大幅度降低电池内耗,提高外电路能量输出。

发明内容

[0006] 针对上述存在的技术不足,本发明提供了CC@NH₄V₄O₁₀@MXene复合材料及其制备方法和在锌离子电池中的应用,本发明针对现阶段柔性电池存在的内耗较大,严重影响电池容量和循环稳定性的问题,提出一种钒酸铵(NH₄V₄O₁₀)纳米带和Ti₃C₂T_xMXene纳米片异质结复合体系,并将其用于新型锌离子电池正极材料,该结构具有极低的界面传荷电阻,可大幅

度降低电池内耗,提高外电路能量输出。

[0007] 为实现上述目的,本发明的技术方案如下:

[0008] 一种 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] S1、将碳布进行清洗处理,得到处理碳布;

[0010] S2、 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极的制备:将钒酸铵溶解于去离子水中,然后向其中加入辅助剂并混合均匀,再向其中加入氧化剂并混合均匀,得到均质溶液,将均质溶液和步骤S1的处理碳布混合后进行水热反应,水热反应的目的就是在碳布表面生长钒酸铵,得到 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极;

[0011] S3、将步骤S2的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极与Mxene分散体采用浸渍干燥工艺制备 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料。

[0012] 优选的,所述步骤S1中碳布清洗的方法为:将碳布在丙酮溶液中超声清洗以去除表面杂质,然后加入至 1mol/L 的 H_2SO_4 溶液中并超声 $1-3\text{h}$, H_2SO_4 溶液一方面可以增加碳布表面的粗糙度,利于活性物质生长,另一方面可以增加碳布亲水性,再采用无水乙醇和去离子水清洗后,干燥至恒重。

[0013] 优选的,所述步骤S2中辅助剂为b-环糊精,b-环糊精的作用为辅助钒酸铵的聚合,可使反应温度降低;氧化剂选自草酸、体积分数分别为 $4-8\%$ 的硝酸或硫酸,钒酸铵、辅助剂、氧化剂的质量比为 $1:1-1.2:1-12$ 。

[0014] 优选的,所述步骤S2中水热反应的条件为:于 $100-160^\circ\text{C}$ 下水热反应 $16-24\text{h}$ 。

[0015] 优选的,所述步骤S3中Mxene分散体按照如下步骤制备:将 1g 的氟化锂和 20mL 、 9mol/L 的盐酸溶液混合,连续搅拌 30min ,然后少量多次向溶液中加入 1g 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末,并连续搅拌 $18-24\text{h}$ 完成反应,再将剩余的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片离心分离后,用去离子水冲洗至 pH 达到 $5.5-6.5$,最后得到了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片,将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片分散在去离子水中,获得 $0.1-2\text{mg/mL}$ 的Mxene分散体。

[0016] 优选的,所述步骤S3中浸渍干燥工艺的方法为:将 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极在Mxene分散体中浸泡 $5-10\text{s}$ 后,从Mxene分散体中取出,并进行干燥;重复浸渍干燥工艺 $5-10$ 次,获的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料。

[0017] 本发明还保护了上述制备方法制得的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料。

[0018] 本发明还保护了 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料在制备超低阻抗柔性锌离子电池正极极片中的应用。

[0019] 优选的,所述锌离子电池正极极片制备锌离子电池的方法如下:以 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料为正极,以锌片为负极,隔膜选用玻璃纤维滤膜, 1mol/L 硫酸锌作为电解液,组制备锌离子电池。

[0020] 与现有技术相比,本发明的有益效果:

[0021] 1、与现有技术相比,本发明提出一种钒酸铵($\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$)纳米带和 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXene纳米片异质结复合材料,以用于新型锌离子电池正极材料。本发明的复合材料结构具有极低的界面传荷电阻,可大幅度降低电池内耗,提高外电路能量输出,且该柔性电池能够实现双导电通路,双导电通路体现在碳布本身是导电的,而MXene材料也是导电的,加快电子迁移速率及离子扩散速率,具有极高的应用前景。

[0022] 2、本申请的发明构思是通过导电材料与活性物质复合,从而加强正极的导电性,

降低界面传荷电阻；采用 $\text{NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 的原因是：(1) 与其他钒酸盐相比，它们的分子量和密度更小，具有更高的比重和体积容量；(2) 插入的 NH_4^+ 作为VO层之间的“支柱”，以防止 Zn^{2+} 可逆插入/去插入过程中的破坏性结构变化；(3) NH_4^+ 和VO层之间的氢键增强了结构的稳定性，这对锌离子电池的循环稳定性起着关键作用。

[0023] 采用MXene材料的原因是：导电性好，有很多基团有利于电化学性能的提升。

[0024] 3、本发明制备的正极材料能够直接与Zn片组装，构成的Zn离子电池体系，传荷电阻仅为 $4\ \Omega$ 左右，为目前最低的传荷电阻。

附图说明

[0025] 图1为本发明实施例1-3的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的制备流程图；

[0026] 图2为本发明实施例1制得的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料与 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极的循环伏安曲线图；

[0027] 图3为本发明实施例1制得的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料电化学阻抗图；

[0028] 图4为本发明实施例1制得的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的红外谱图；

[0029] 图5为本发明实施例1制得的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的SEM图；

[0030] 图6为本发明实施例1制得的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极的SEM图。

具体实施方式

[0031] 下面对本发明的具体实施方式进行详细描述，但应当理解本发明的保护范围并不受具体实施方式的限制。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。本发明各实施例中所述实验方法，如无特殊说明，均为常规方法。

[0032] 下述实验方法和检测方法，如没有特殊说明，均为常规方法；下述试剂和原料，如没有特殊说明，均为市售。

[0033] 实施例1

[0034] $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的制备方法，包括如下步骤：

[0035] (1) 碳布的清洗处理：将碳布在丙酮溶液中超声1h，去除表面杂质，然后加入 1mol/L 的 H_2SO_4 溶液，超声1h之后，采用无水乙醇和去离子水清洗数次，并在 80°C 下干燥12h，得到处理碳布；

[0036] (2) $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极的制备：将 282.5mg 钒酸铵(NH_4VO_3)溶解于 30mL 去离子水中，然后向其中加入 341mg 的b-环糊精(bCD)并磁力搅拌 30min ，再加入 325mg 草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)并搅拌 90min ，得到均质溶液，随后将均质溶液和步骤(1)的处理碳布共同转移至水热反应釜中，于 120°C 下水热反应 18h ，得到 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极；

[0037] (3) $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的制备：本申请采用浸渍干燥工艺制备了 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合电极，具体为：将 1g 的氟化锂和 20mL 、 9mol/L 的的盐酸溶液混合，连续搅拌 30min ，然后少量多次向溶液中加入 1g 的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末，并连续搅拌 20h 完成反应，再将剩余的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片离心分离后，用去离子水冲洗至pH达到 6.0 ，最后得到了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片，将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片分散在去离子水中，获得 1mg/mL 的Mxene分散体；

[0038] 将步骤(2)的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极在Mxene分散体中浸泡8秒，然后从溶液中取出，并于

80℃干燥30min;重复上述步骤(3)的操作6次,以确保MXene薄片在 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 上均匀耦合,并标记为 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 材料。

[0039] 实施例2

[0040] $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0041] (1)碳布的清洗处理:将碳布在丙酮溶液中超声1h,去除表面杂质,然后加入1mol/L的 H_2SO_4 溶液,超声2h之后,采用无水乙醇和去离子水清洗数次,并在80℃下干燥12h,得到处理碳布;

[0042] (2) $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极的制备:将282.5mg钒酸铵(NH_4VO_3)溶解于30mL去离子水中,然后向其中加入285.2mg的b-环糊精(bCD)并磁力搅拌30min,再加入341mg草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)并搅拌90min,得到均质溶液,随后将均质溶液和步骤(1)的处理碳布共同转移至水热反应釜中,于100℃下水热反应24h,得到 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极;

[0043] (3) $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的制备:本申请采用浸渍干燥工艺制备了 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合电极,具体为:将1g的氟化锂和20mL、9mol/L的盐酸溶液混合,连续搅拌30min,然后少量多次向溶液中加入1g的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末,并连续搅拌18h完成反应,再将剩余的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片离心分离后,用去离子水冲洗至pH达到5.5,最后得到了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片,将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片分散在去离子水中,获得0.1mg/mL的Mxene分散体;

[0044] 将步骤(2)的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极在Mxene分散体中浸泡5秒,然后从溶液中取出,并于80℃干燥30min;重复上述步骤(3)的操作10次,以确保MXene薄片在 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 上均匀耦合,并标记为 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 材料。

[0045] 实施例3

[0046] $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的制备方法,包括如下步骤:

[0047] (1)碳布的清洗处理:将碳布在丙酮溶液中超声1h,去除表面杂质,然后加入1mol/L的 H_2SO_4 溶液,超声3h之后,采用无水乙醇和去离子水清洗数次,并在80℃下干燥12h,得到处理碳布;

[0048] (2) $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极的制备:将282.5mg钒酸铵(NH_4VO_3)溶解于30mL去离子水中,然后向其中加入341mg的b-环糊精(bCD)并磁力搅拌30min,再加入282.5mg草酸($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$)并搅拌90min,得到均质溶液,随后将均质溶液和步骤(1)的处理碳布共同转移至水热反应釜中,于160℃下水热反应16h,得到 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极;

[0049] (3) $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的制备:本申请采用浸渍干燥工艺制备了 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合电极,具体为:将1g的氟化锂和20mL、9mol/L的盐酸溶液混合,连续搅拌30min,然后少量多次向溶液中加入1g的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 粉末,并连续搅拌24h完成反应,再将剩余的 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 薄片离心分离后,用去离子水冲洗至pH达到6.5,最后得到了 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片,将 $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 纳米片分散在去离子水中,获得2mg/mL的Mxene分散体;

[0050] 将步骤(2)的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极在Mxene分散体中浸泡10秒,然后从溶液中取出,并于80℃干燥30min;重复上述步骤(3)的操作5次,以确保MXene薄片在 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 上均匀耦合,并标记为 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 材料。

[0051] 本发明实施例1-实施例3制得的 $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料性能相近,效果平行,下面以实施例1的样品为例进行研究,具体研究方法和结果如下所示:

[0052] 图2的结果表明,MXene加入后, $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}\text{@MXene}$ 复合材料的电流峰值增加,其CV

曲线的面积变大,氧化还原峰变大,电化学性能明显提升。

[0053] 图3的结果表明,CC@NH₄V₄O₁₀@MXene复合材料的电荷转移电阻很小,有利于锌离子的移动,经由图3得到本申请实施例1的CC@NH₄V₄O₁₀@MXene复合材料的传荷电阻。

[0054] 表1.Rct的对比表

样品	Rct (Ω)	文件
(NH ₄) ₂ V ₃ O ₈ /C	27.6	[1]
NVO	11	[2]
(NH ₄) ₂ V ₁₀ O ₂₅ • 8H ₂ O	12	[3]
KNVO	12.6	[4]
CC@MnO ₂ @MXene	208.3	[5]
MnVO-PANI	180	[6]
CC@NH ₄ V ₄ O ₁₀ @MXene	4.7	本申请

[0056] 表中所述的文件[1]-[6]均为公开文献,分别对应如下文件:

[0057] [1]JIANG H,ZHANG Y,XU L,et al.Fabrication of (NH₄)₂V₃O₈nanoparticles encapsulated in amorphous carbon for high capacity electrodes in aqueous zinc ion batteries[J].Chemical Engineering Journal,2020,382:122844.

[0058] [2]ZONG Q,DU W,LIU C,et al.Enhanced reversible zinc ion intercalation in deficient ammonium vanadate for high-performance aqueous zinc-ion battery [J].Nano-Micro Letters,2021,13(1):116.

[0059] [3]JIANG H,ZHANG Y,PAN Z,et al.Facile hydrothermal synthesis and electrochemical properties of (NH₄)₂V₁₀O₂₅ • 8H₂O nanobelts for high-performance aqueous zinc ion batteries[J].Electrochimica Acta,2020,332:135506.

[0060] [4]ZONG Q,WANG Q,LIU C,et al.Potassium ammonium vanadate with rich oxygen vacancies for fast and highly stable Zn-ion storage[J].ACS nano,2022,16(3):4588-98.

[0061] [5]QI M,LI F,ZHANG Z,et al.Three-dimensional interconnected ultrathin manganese dioxide nanosheets grown on carbon cloth combined with Ti₃C₂T_x MXene for high-capacity zinc-ion batteries[J].Journal of Colloid and Interface Science,2022,615:151-62.

[0062] [6]ZHANG Y,DU Y,SONG B,et al.Manganese-ions and polyaniline co-intercalation into vanadium oxide for stable zinc-ion batteries[J].Journal of Power Sources,2022,545:231920;表1结果表明,与现有技术的电极材料相比,本申请的传荷电阻最小,仅为4.7 Ω,本申请CC@NH₄V₄O₁₀@MXene复合材料极低的界面传荷电阻可大幅度降低电池内耗,提高外电路能量输出。

[0063] 图4的结果表明,MXene的2θ=5.8、28.0、34.1和61.1分别指向MXene的(002)、(008)、(001)和(110)晶面,表明成功合成了层状MXene薄片。在大约8.8处有一个显著的(001)峰,这表明由于相邻的V-O层之间存在铵离子,NH₄V₄O₁₀(001)平面有一个较大的晶间间隔(10 Å),再次证明CC@NH₄V₄O₁₀@MXene复合材料的成功复合。

[0064] 图5与图6的对比结果表明, MXene复合后, $\text{CC@NH}_4\text{V}_4\text{O}_{10}$ 电极表面明显发生变化, 在电极表面形成薄的一层导电通路。

[0065] 显然, 本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样, 倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内, 则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

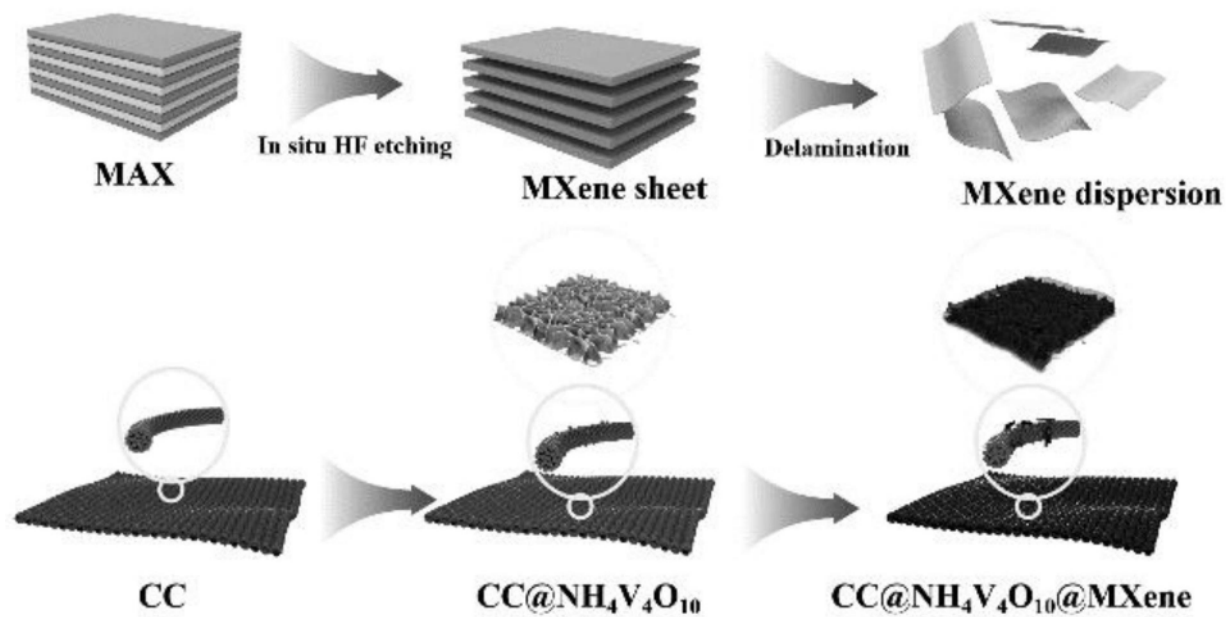


图1

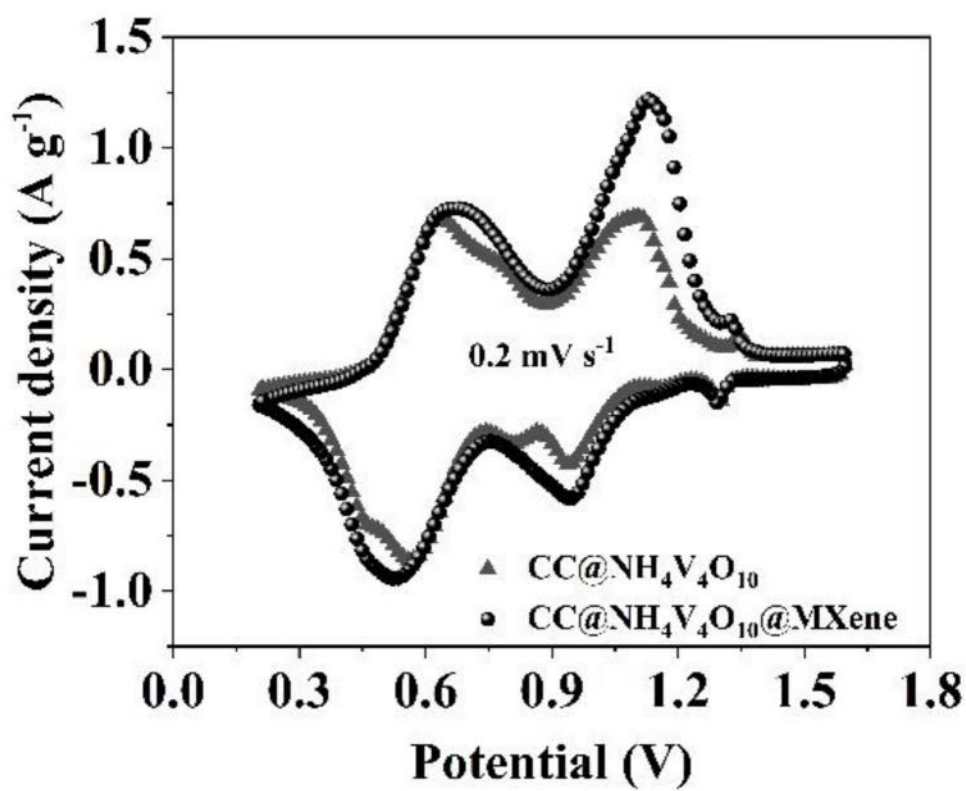


图2

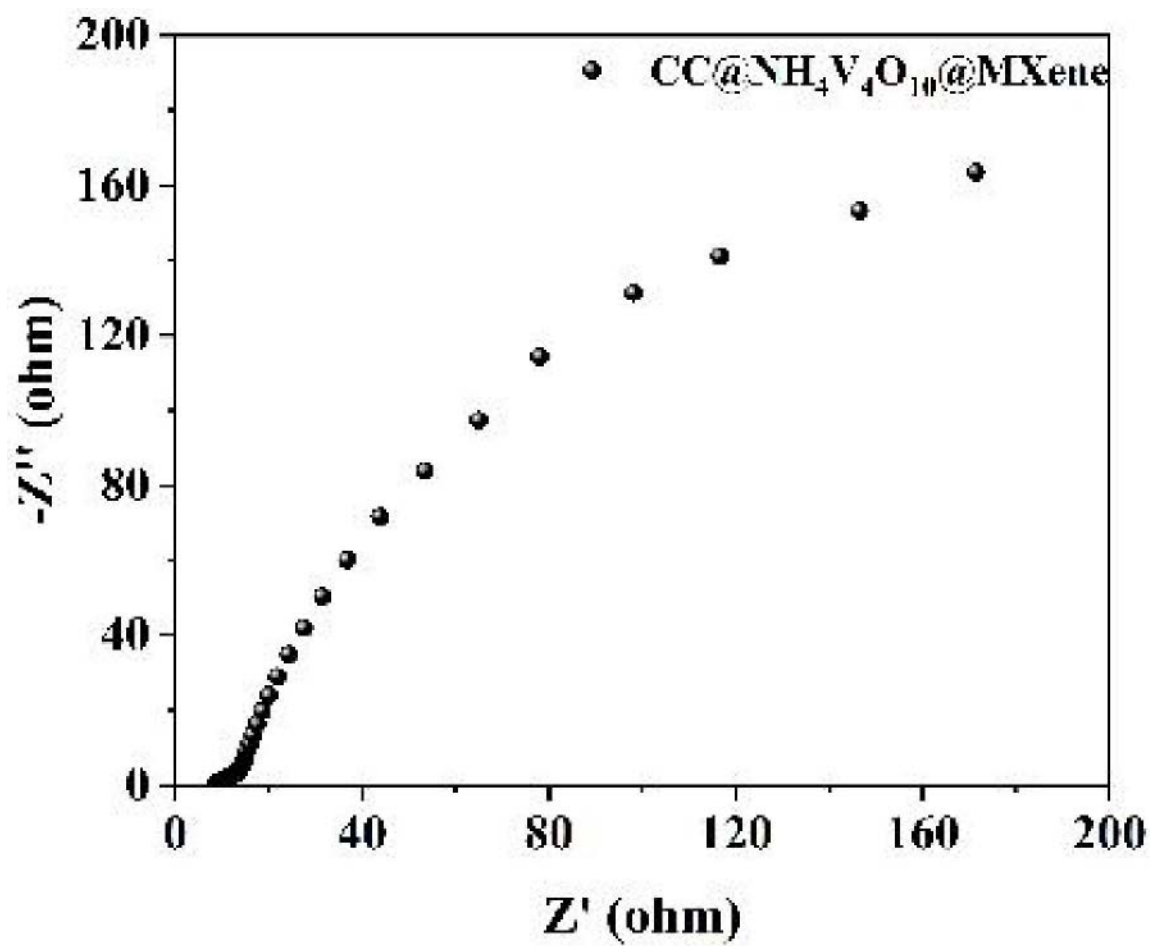


图3

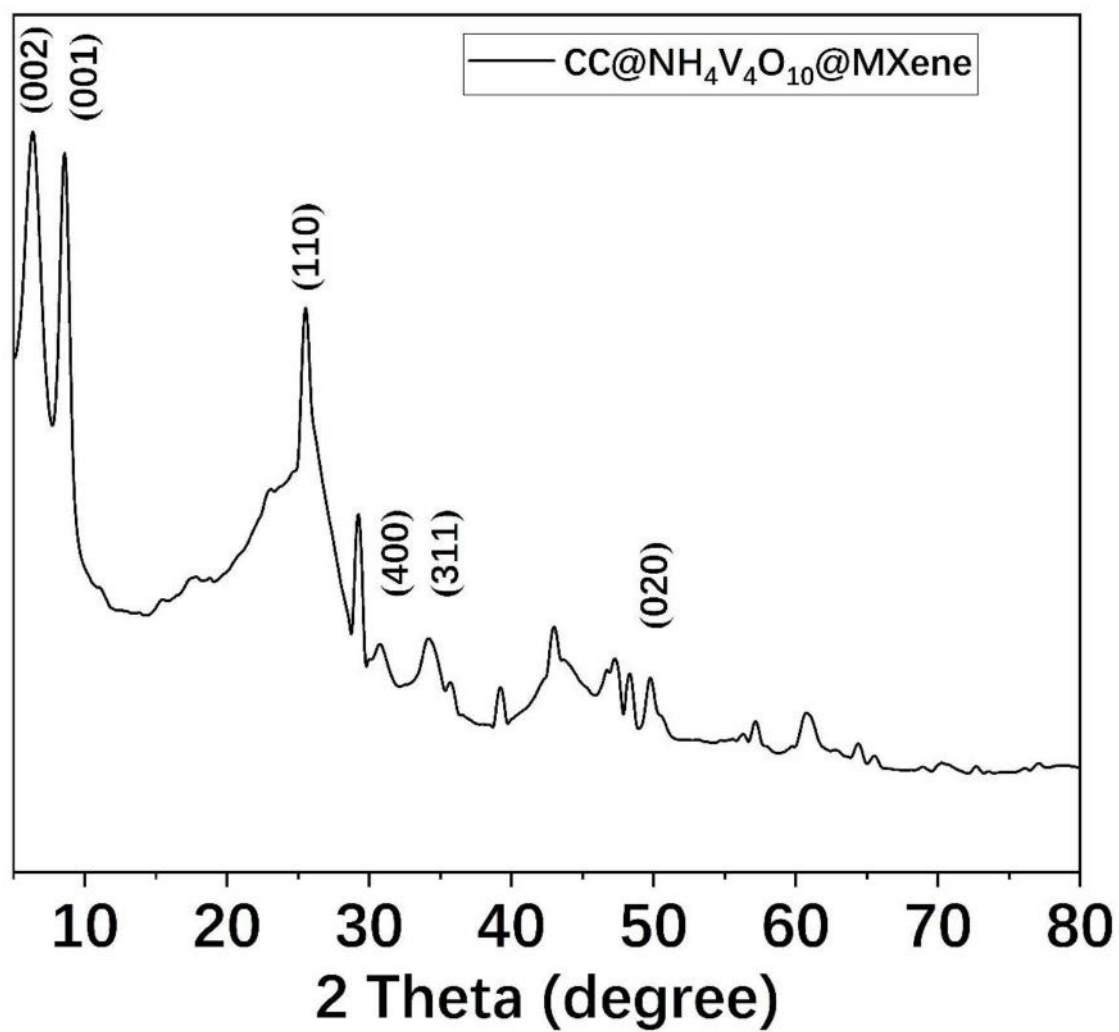


图4

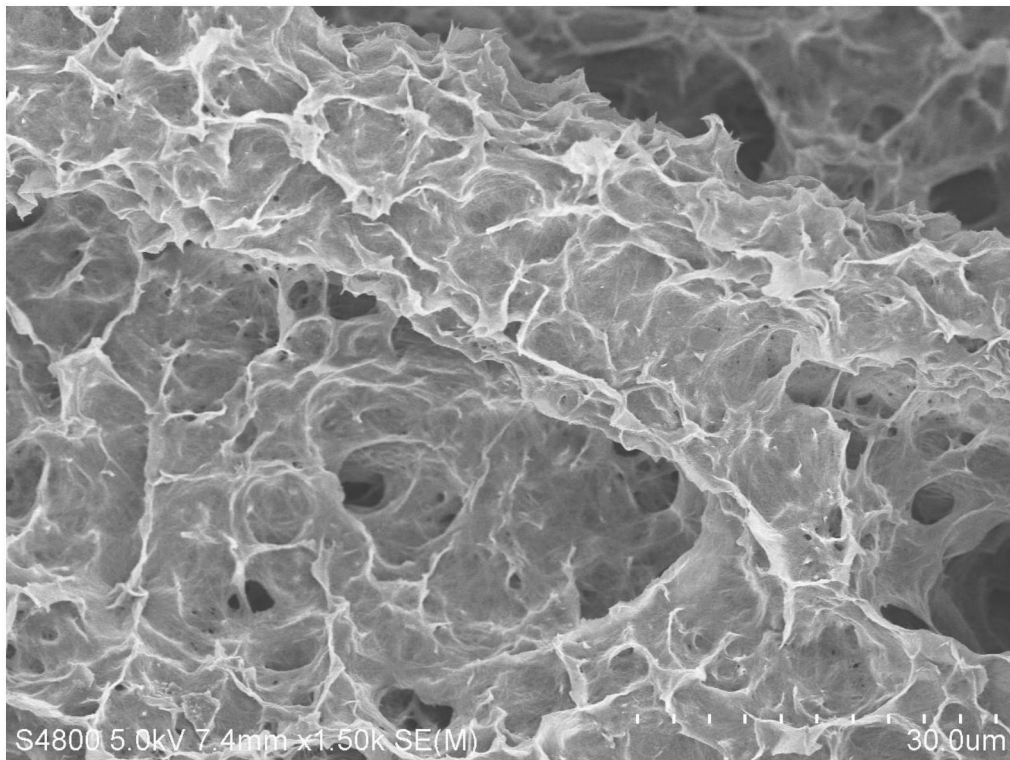


图5

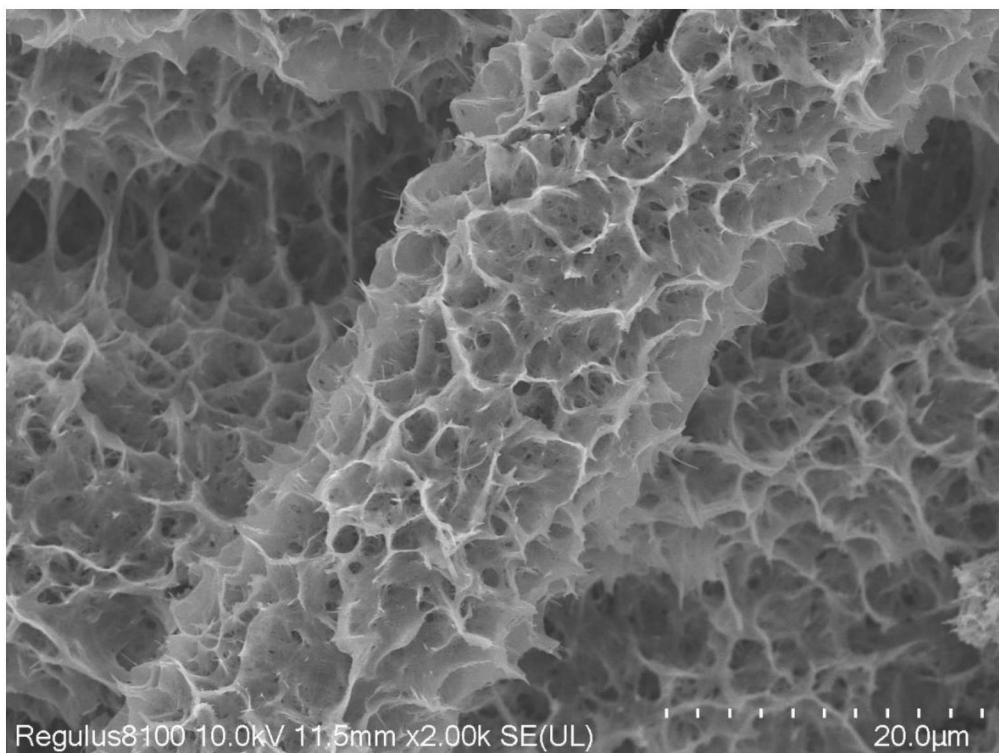


图6