



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110655112 B

(45) 授权公告日 2022.08.12

(21) 申请号 201910933171.2

(22) 申请日 2019.09.29

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110655112 A

(43) 申请公布日 2020.01.07

(73) 专利权人 北京大学深圳研究生院

地址 518055 广东省深圳市南山区西丽深圳大学城北大园区

(72) 发明人 潘锋 赵庆贺 秦润之 宋奥野
丁收香

(74) 专利代理机构 深圳鼎合诚知识产权代理有限公司 44281

专利代理师 郭燕

(51) Int. Cl.

C01G 45/02 (2006.01)

H01M 4/50 (2010.01)

H01M 6/04 (2006.01)

H01M 10/36 (2010.01)

(56) 对比文件

CN 107863485 A, 2018.03.30

CN 109950529 A, 2019.06.28

Yoshitomo Omomo等.Redoxable Nanosheet Crystallites of MnO₂ Derived via Delamination of a Layered Manganese Oxide.《J. AM. CHEM. SOC.》.2003, 3568-3575 页.薛兆辉等.水热法合成 α-MnO₂ 纳米棒及其电化学性能.《无机化学学报》.2012, 691-697 页.李乐等.水热合成部分还原氧化石墨烯-K₂Mn₄O₈ 超级电容器纳米复合材料.《物理化学学报》.2013, 1681-1690.Mengxuan Tang等.High-performance LiMn₂O₄ with enwrapped segmented carbon nanotubes as cathode material for energy storage.《Journal of Power Sources》.2013, 5-13 页.

审查员 汤继彦

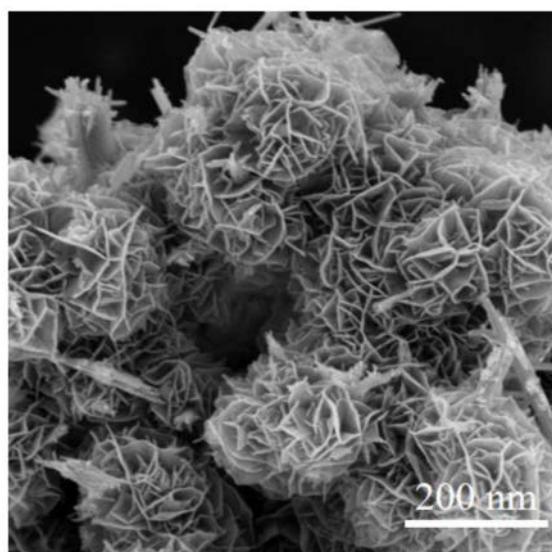
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种水系电池的锰氧化物正极材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本申请公开了一种水系电池的锰氧化物正极材料及其制备方法和应用。本申请的锰氧化物正极材料,其分子式为 $MnO_2H_x(H_2O)_y$, $0 < x < 1$, $0 < y < 1$; 在充放电过程中,锰氧化物中嵌入有 H^+ 和金属离子, H^+ 以 Mn-OH 形式存在,金属离子以 Mn-O-金属离子形式存在,并且, H^+ 和金属离子在锰氧化物正极材料中协同的脱出或嵌入。本申请的正极材料,在锰氧化物中以 Mn-OH 形式原位嵌入 H^+ , 能稳定锰氧化物结构。充放电时, H^+ 和金属离子协同嵌入或脱出,使正极材料具有更高容量和更好稳定性; 在高倍率下 H^+ 的嵌入或脱出能够促进容量发挥,使正极材料具备优异的倍率性能。



1. 一种水系电池的锰氧化物正极材料,其特征在于:所述锰氧化物正极材料的分子式为 $\text{MnO}_2\text{H}_x(\text{H}_2\text{O})_y$,其中 $0 < x < 1, 0 < y < 1$;

在充放电过程中,锰氧化物中嵌入有 H^+ 和金属离子, H^+ 以 Mn-OH 形式存在,金属离子以 Mn-O-金属离子 形式存在,并且, H^+ 和金属离子在锰氧化物正极材料中协同的脱出或嵌入;

所述金属离子中至少含有 Zn^{2+} 。

2. 根据权利要求1所述的锰氧化物正极材料,其特征在于:所述金属离子还含有 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 中的至少一种。

3. 根据权利要求1所述的锰氧化物正极材料,其特征在于:所述锰氧化物正极材料为纳米颗粒、纳米线或纳米片;

所述纳米片的厚度为 $1\sim 10\text{nm}$,直径为 $200\sim 800\text{nm}$ 。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的锰氧化物正极材料在水系电池中的应用,所述水系电池为一次电池或二次电池;

所述水系电池为锌离子电池、锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、镁离子电池或铝离子电池。

5. 一种采用权利要求1-3任一项所述的锰氧化物正极材料的水系一次电池或水系二次电池。

6. 根据权利要求5所述的水系一次电池或水系二次电池在储能、3C电子产品或新能源汽车中的应用;

所述3C电子产品包括手机、笔记本电脑和平板电脑。

7. 根据权利要求1-3任一项所述的锰氧化物正极材料的制备方法,其特征在于:包括采用高温水热法,以高锰酸钾和碳基材料作为反应物,一步合成所述锰氧化物正极材料;所述高温水热法的反应温度为 $80\sim 240^\circ\text{C}$,反应时间为 $6\sim 72\text{h}$;

所述碳基材料为木炭、炭黑、碳布、碳纸、碳纤维、乙炔黑、SP、KS6、石墨、石墨烯、氧化石墨烯、氧化还原石墨烯、单壁纳米碳管、多壁纳米碳管、氧化纳米碳管和氧化还原纳米碳管中的至少一种;

所述碳基材料与高锰酸钾的摩尔比为 $0.5\sim 3$;

具体包括以下步骤,

(1) 将高锰酸钾溶于溶剂中制成浓度 $0.01\sim 0.8\text{mol/L}$ 的高锰酸钾溶液,标记为溶液A;将碳基材料分散于碳材料分散液中制成碳材料溶液,标记为溶液B;

(2) 将溶液A逐滴加入溶液B中,边滴加边搅拌,形成均匀的混合溶液;

(3) 将步骤(2)的混合溶液置于 $80\sim 240^\circ\text{C}$ 的高温条件下反应 $6\sim 72\text{h}$,获得纳米粉体颗粒;

(4) 对步骤(3)获得的纳米粉体颗粒进行分离、洗涤、烘干,即获得所述锰氧化物正极材料;

所述高锰酸钾溶的溶剂为去离子水、正丁醇、第一混合溶液、乙二醇或第二混合溶液,其中,第一混合溶液为去离子水与正丁醇的混合溶液,第二混合溶液为去离子水和乙二醇的混合溶液;

所述碳材料分散液为去离子水、十二烷基三甲基溴化铵、乙二胺或聚乙二醇。

8. 根据权利要求7所述的制备方法,其特征在于:还包括在所述步骤(3)之前,采用浓度

为2~20vol%的稀酸液调节所述步骤(2)的混合溶液的pH值为0-5,然后再进行步骤(3)的高温水热法反应。

9.根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于:所述稀酸液为稀硫酸、稀盐酸、稀硝酸、稀磷酸和稀醋酸中的至少一种。

10.根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于:所述稀酸液的pH值为0~5。

11.根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于:所述稀酸液的加入量为每100mL所述混合溶液加0~10mL稀酸液。

12.根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(3)具体包括,将混合溶液倒入带有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,于恒温鼓风烘箱中进行高温水热法反应。

13.根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中,所述洗涤采用去离子水和乙醇。

14.根据权利要求8所述的制备方法,其特征在于:所述步骤(4)中,所述烘干采用真空烘箱,在60~120℃下烘6~24h。

一种水系电池的锰氧化物正极材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本申请涉及水系电池正极材料领域,特别是涉及一种水系电池的锰氧化物正极材料及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 水系电池包括水系一次电池和水系二次电池,按照金属离子又可分为,锌离子电池、锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、镁离子电池和铝离子电池等。中国可再生能源非常丰富,包括风能、太阳能、地热能等,这些新能源产生的电能需要储存,因此大规模储能器件在中国具有非常广阔的发展空间。水系中微酸性的Zn-MnO₂二次电池,即采用锰氧化物正极材料制备的水系锌离子电池,具有成本较低、能量密度比较高、安全稳定、环境友好等优点,非常适合大规模储能。并且,水系锌离子电池在汽车启动电源、低成本电动车电源、家庭储能领域也有高的应用潜力。目前,水系中微酸性的Zn-MnO₂二次电池是最有可能替代铅酸电池的选择之一。

[0003] 2010年以来,人们针对水系中微酸性的Zn-MnO₂二次电池的相关材料进行了广泛的研究。Zn-MnO₂主要由锰氧化物正极材料、锌负极和电解液组成。其中,锰氧化物正极材料是决定水系二次电池整体电化学性能的关键,也是水系锌离子电池研究领域的重点方向。锰氧化物正极材料不仅应用于水系锌离子电池,也有用于其它水系二次电池,例如锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、镁离子电池、铝离子电池等。

[0004] 与普鲁士蓝类、钒酸盐类、有机正极材料等其他水系二次电池正极材料相比,锰氧化物正极材料的能量密度高达308mAh g⁻¹,平台电压高达1.4V vs. Zn/Zn²⁺,具有高能量密度、较高的平台电压、成本低廉、环境友好和安全稳定等优点,是目前最有产业化潜力的水系二次电池正极材料。

[0005] 锰氧化物具有多种晶体结构,包括层状结构,例如 δ -MnO₂;孔道状结构,例如 α -MnO₂、 β -MnO₂、 γ -MnO₂和 λ -MnO₂;尖晶石结构,例如Mn₃O₄;以及无定形结构,例如电沉积MnO₂。这些晶体结构形成条件不同,充放电过程中H⁺和Zn²⁺嵌入/脱出的机理也存在较大差异,这导致了不同晶型结构的锰氧化物的电化学性能存在非常显著的差异。

[0006] 此外,放电过程中,Mn²⁺的溶出导致全电池性能的快速衰减,这也是锌离子电池待解决的重大问题之一。同时,锰氧化物的本征电子导电率较低,使得锰氧化物充放电过程中H⁺/金属离子嵌入/脱出的阻力均较大,如何为锰氧化物正极材料构建很好的电子导电网络,也是水系Zn-MnO₂电池以及其它水系二次电池待解决的重要问题之一。

[0007] 针对锰氧化物本征电子电导率低、晶体结构多变和充放电机理迥异的特点,目前主要通过以下方法来改善MnO₂材料的电化学性能:1) 纳米化,通过水热反应得到的纳米尺度的锰氧化物,如纳米片层、纳米棒、纳米纤维等,纳米材料高的比表面积、较小的体积变化能够很好的缩短H⁺和Zn²⁺或其它金属离子的扩散距离,提高电极反应速率,并改善电极循环性能;但纳米材料容易团聚,并不能根本上解决高容量和循环稳定性的问题。2) 电解液调控,通过电解液中添加Mn²⁺,抑制锰氧化物放电过程中Mn的溶出,能够显著的提高正极材料

的稳定性;但锰氧化物低的循环稳定性,不仅与锰的溶出有关,而且与充放电过程中锰氧化物结构的坍塌和电化学惰性相的生成也关系密切,所以 Mn^{2+} 的加入,并不能本质上解决循环稳定性的问题。3) 导电层包覆,采用碳基材料,如石墨烯包裹、碳管缠绕等方法,能够显著降低锰氧化物材料的极化,增加容量和循环稳定性;但这种方法涉及到非常复杂的碳基材料的分散及与锰氧化物复合的技术问题,导致电极制备成本的增加,不利于产业化的推进。4) 晶体结构调控,不同晶型结构的锰氧化物,其电化学性能和结构稳定性都具有很大的差异;但是,目前针对锰氧化物晶体结构调控的研究很少,而现有的锰氧化物在容量、循环稳定性和倍率性能方面都难以满足日益发展的使用需求。

发明内容

[0008] 本申请的目的是提供一种改进的水系电池的锰氧化物正极材料及其制备方法和应用。

[0009] 本申请采用了以下技术方案:

[0010] 本申请的一方面公开了一种水系电池的锰氧化物正极材料,该锰氧化物正极材料的分子式为 $MnO_2H_x(H_2O)_y$,其中 $0 < x < 1$, $0 < y < 1$;在充放电过程中,锰氧化物中嵌入 H^+ 和金属离子, H^+ 以 $Mn-OH$ 形式存在,金属离子以 $Mn-O$ -金属离子形式存在, H^+ 和金属离子在锰氧化物正极材料中协同的脱出或嵌入。

[0011] 需要说明的是,本申请的锰氧化物正极材料关键在于其特殊的晶体结构,使其可以在充放电过程中嵌入 H^+ 和金属离子,其中, H^+ 以 $Mn-OH$ 的形式存在,能够起到稳定 $MnO_2H_x(H_2O)_y$ 材料结构的作用。在充放电过程中, H^+ 和金属离子在 $MnO_2H_x(H_2O)_y$ 材料中协同的脱出或嵌入,使本申请的锰氧化物正极材料具有较高容量;在 H^+ 和金属离子嵌入或脱出的循环过程中,本申请的锰氧化物正极材料保持很好的稳定性,具有优异的电化学稳定性;高倍率下 H^+ 的嵌入或脱出对容量发挥起到很大作用,使得本申请的锰氧化物正极材料具备优异的倍率性能。

[0012] 优选的,本申请的锰氧化物正极材料,与 H^+ 协同嵌入或脱出的金属离子为 Li^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Zn^{2+} 、 Mg^{2+} 和 Al^{3+} 中的至少一种。

[0013] 优选的,金属离子中至少含有 Zn^{2+} 。

[0014] 需要说明的是,金属离子的选择与具体的电池类型相关,例如在锌离子电池中,则优选 H^+ 和锌离子协同脱出或嵌入;但是,在锌离子电池中,为了改善电池性能,除了锌离子以外,也可以掺杂其它金属元素,因此也可以有 H^+ 和其它金属离子协同脱出或嵌入。其它的,锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、镁离子电池等,情况类似,在此不累述。

[0015] 优选的,锰氧化物正极材料为纳米颗粒、纳米线或纳米片。

[0016] 优选的,纳米片的厚度为 $1 \sim 10nm$,直径为 $200 \sim 800nm$ 。

[0017] 本申请的另一面公开了本申请的锰氧化物正极材料在水系电池中的应用,其中,水系电池为一次电池或二次电池,具体的,水系电池为锌离子电池、锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、镁离子电池或铝离子电池。

[0018] 需要说明的是,本申请的关键在于锰氧化物正极材料本身晶体结构的改进,至于具体用于制备一次电池或二次电池,可以根据需求而定,电池的其它组分也可以参考现有的一次电池或二次电池。另外,至于具体的离子电池类型,也可以根据需求而定,包括但不

仅限于锌离子电池、锂离子电池、钠离子电池、钾离子电池、镁离子电池和铝离子电池。

[0019] 本申请的再一面公开了一种采用本申请的锰氧化物正极材料的水系一次电池或水系二次电池。

[0020] 可以理解,本申请的水系一次电池或水系二次电池,由于采用了本申请的锰氧化物正极材料,具有更高的容量、更好的循环稳定性以及更优异的倍率性能,因此,能够更好的满足不同的使用需求。

[0021] 本申请的再一面公开了本申请的水系一次电池或水系二次电池在储能、3C电子产品或新能源电动汽车中的应用。

[0022] 可以理解,本申请的水系一次电池或水系二次电池由于具有更高的容量、更好的循环稳定性以及更优异的倍率性能,因此,可以更好的应用于各领域,例如储能、3C电子产品或新能源电动汽车。

[0023] 优选的,本申请的3C电子产品主要包括手机、笔记本电脑和平板电脑。

[0024] 本申请的再一面公开了本申请的锰氧化物正极材料的制备方法,包括采用高温水热法,以高锰酸钾和碳基材料作为反应物,一步合成锰氧化物正极材料;高温水热法的反应条件为80~240℃反应6~72h。

[0025] 其中,水热温度影响最终制备的锰氧化物纳米花瓣结构的尺寸和结晶度,温度越高,纳米花瓣尺寸越大,结晶度越好。水热温度低于80℃时,碳基材料和高锰酸钾反应不充分;水热温度高于240℃时,制备所得锰氧化物晶粒尺寸过大,电化学性能较差。可以理解,本申请制备获得的纳米花瓣结构是由纳米片围成的结构形态,纳米花瓣尺寸越大,相应的纳米片的尺寸也会越大,纳米片的厚度和直径也会相应增大。因此,水热温度可以根据所需的纳米片的厚度和直径,以及结晶度等因素进行调整。

[0026] 需要说明的是,本申请的制备方法,采用碳基材料作为还原剂,使高锰酸钾还原为锰氧化物;其中,碳基材料作为还原剂的同时,部分未反应的碳材料也可促进形成均匀高效的导电网络,有利于电子传输,减小电极极化,提高电极倍率性能。本申请的制备方法不仅能够制备出本申请的锰氧化物正极材料;而且,所制备的锰氧化物正极材料颗粒细小、分布均匀,具有优异的电化学性能;本申请的制备方法工艺简单、条件温和、成本较低,特别适用于工业化的大规模生产。

[0027] 优选的,碳基材料为木炭、炭黑、碳布、碳纸、碳纤维、乙炔黑、SP、KS6、石墨、石墨烯、氧化石墨烯、氧化还原石墨烯、单壁纳米碳管、多壁纳米碳管、氧化纳米碳管和氧化还原纳米碳管中的至少一种。

[0028] 需要说明的是,碳基材料的作用就是还原剂,并且附带可以形成导电网络,因此,原则上,现有的所有碳基材料都可以用于本申请。

[0029] 优选的,碳基材料与高锰酸钾的摩尔比为0.5~3。

[0030] 优选的,本申请的制备方法具体包括以下步骤,

[0031] (1) 将高锰酸钾溶于溶剂中制成浓度0.01~0.8mol/L的高锰酸钾溶液,标记为溶液A;将碳基材料分散于碳材料分散液中制成碳材料溶液,标记为溶液B;

[0032] (2) 将溶液A逐滴加入溶液B中,边滴加边搅拌,形成均匀的混合溶液;

[0033] (3) 将步骤(2)的混合溶液置于80~240℃的高温条件下反应6~72h,获得纳米粉体颗粒;

[0034] (4) 对步骤(3)获得的纳米粉体颗粒进行分离、洗涤、烘干,即获得本申请的锰氧化物正极材料;

[0035] 其中,高锰酸钾溶的溶剂为去离子水、正丁醇、第一混合溶液、乙二醇或第二混合溶液,其中,第一混合溶液为去离子水与正丁醇的混合溶液,第二混合溶液为去离子水和乙二醇的混合溶液;碳材料分散液为去离子水、十二烷基三甲基溴化铵、乙二胺或聚乙二醇。

[0036] 优选的,本申请的制备方法还包括在步骤(3)之前,采用浓度为2~20vol%的稀酸液调节步骤(2)的混合溶液的pH值为0-5,然后再进行步骤(3)的高温水热法反应。

[0037] 需要说明的是,混合溶液的pH值的调节可以根据需求进行,如果混合溶液本身的pH值能够满足高温水热法反应需求,则不需要采用稀酸液进行pH值调节;本申请优选的在酸性条件下进行高温水热法反应,因此优选采用稀酸液进行pH值调节。

[0038] 优选的,稀酸液为稀硫酸、稀盐酸、稀硝酸、稀磷酸和稀醋酸中的至少一种。

[0039] 需要说明的是,稀酸液的作用就是调节pH值,但是考虑到对高温水热法反应的影响,本申请优选采用稀硫酸、稀盐酸、稀硝酸、稀磷酸或稀醋酸。

[0040] 优选的,稀酸液的pH值为0~5。

[0041] 优选的,稀酸液的加入量为每100mL所述混合溶液加0~10mL稀酸液。

[0042] 优选的,本申请的制备方法中,步骤(3)具体包括,将混合溶液倒入带有聚四氟乙烯内衬的水热反应釜中,于恒温鼓风烘箱中进行高温水热法反应。

[0043] 优选的,本申请的制备方法中,步骤(4)的洗涤采用去离子水和乙醇。

[0044] 优选的,本申请的制备方法中,步骤(4)的烘干采用真空烘箱,在60~120℃下烘6~24h。

[0045] 本申请的有益效果在于:

[0046] 本申请的锰氧化物正极材料,在锰氧化物中以 Mn-OH 形式原位嵌入 H^+ ,能够稳定锰氧化物的结构。在充放电时, H^+ 和金属离子在锰氧化物材料中协同的嵌入或脱出,使本申请的锰氧化物正极材料具有更高的容量和更好的稳定性,具有优异的电化学稳定性;并且,在高倍率下 H^+ 的嵌入或脱出能够促进容量发挥,使本申请的锰氧化物正极材料具备优异的倍率性能。

附图说明

[0047] 图1是本申请中水热反应所得 $\text{MnO}_2\text{H}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ 正极材料颗粒的晶体结构图;

[0048] 图2是本申请实施例一中水热反应所得 $\text{MnO}_2\text{H}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ 正极材料颗粒的扫描电镜图;

[0049] 图3是本申请实施例一中水热反应所得 $\text{MnO}_2\text{H}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ 正极材料颗粒的透射电镜图;

[0050] 图4是本申请实施例一中水热反应所得 $\text{MnO}_2\text{H}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ 正极材料的充放电曲线;

[0051] 图5是本申请实施例一中水热反应所得 $\text{MnO}_2\text{H}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ 正极材料的倍率曲线;

[0052] 图6是本申请实施例一中水热反应所得 $\text{MnO}_2\text{H}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ 正极材料的循环性能曲线;

[0053] 图7是本申请实施例一中水热反应所得 $\text{MnO}_2\text{H}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ 正极材料 H^+ 和 Zn^{2+} 协同嵌入或脱出的机制。

具体实施方式

[0054] 本申请开拓性的采用了碳基材料作为还原剂,使高锰酸钾和碳基材料在酸性的电

解质中进行高温水热反应,一步合成分子式为 $\text{MnO}_2\text{H}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ 的水系电池锰氧化物正极材料。在本申请的一种实现方式中,本申请的锰氧化物正极材料在 $1\text{M ZnSO}_4+0.2\text{M MnSO}_4$ 的电解液中表现出高容量、高循环稳定性和高倍率性能。这些优异的电化学性能来源于本申请锰氧化物正极材料特殊的晶体结构,在充放电循环过程中,以水系锌离子电池为例,如图7所示, H^+ 和 Zn^{2+} 在该结构中协同嵌入或脱出,且晶体结构非常稳定,无第二相生成。并且,本申请锰氧化物正极材料的制备方法条件温和、成本低、产量高,所制备的 $\text{MnO}_2\text{H}_x(\text{H}_2\text{O})_y$ 锰氧化物正极材料颗粒均匀细小,电化学性能优异,为制备高品质的水系电池奠定了基础。

[0055] 下面通过具体实施例对本申请作进一步详细说明。以下实施例仅对本申请进行进一步说明,不应理解为对本申请的限制。

[0056] 实施例一

[0057] 本例采用乙炔黑碳基材料作为还原剂,采用高温水热法将高锰酸钾还原为锰氧化物,从而获得本例的锰氧化物正极材料,具体制备方法如下:

[0058] (1)称取0.79g高锰酸钾溶解于30mL溶剂中,搅拌均匀形成紫色澄清溶液,记为溶液A;称取0.06g硝酸处理后的乙炔黑加入到30mL碳材料分散液中,磁力搅拌30min后,超声分散10min,最终得到悬浊液B。其中,溶剂为去离子水、正丁醇、乙二醇、去离子水正丁醇混合液或去离子水乙二醇混合液,本例具体采用的是去离子水;碳材料分散液为去离子水、十二烷基三甲基溴化铵、乙二胺或聚乙二醇,本例具体采用的是去离子水。

[0059] (2)将溶液A逐滴加入到溶液B中,边滴加边搅拌,并加入2mL浓度为10vol%的稀酸液,磁力搅拌30min后,超声分散10min,得到混合溶液。其中,稀酸液为稀硫酸、稀盐酸、稀硝酸、稀磷酸或稀醋酸,本例采用的是稀硫酸。

[0060] (3)将混合溶液转移到体积为100mL带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在 120°C 下水热24h,获得黑色粉体,即纳米粉体颗粒。

[0061] (4)对水热反应所得的黑色粉体进行抽滤,并采用去离子水和乙醇清洗,再于真空环境中 70°C 下烘干12h,最终得到黑色粉末,即本例的锰氧化物正极材料。

[0062] 分别采用扫描电镜和透射电镜观察本例制备的锰氧化物正极材料,结果如图2和图3所示,图2为扫描电镜图,图3为透射电镜图。图2和图3的结果显示,所得锰氧化物正极材料为纳米花瓣状形貌,纳米花瓣尺度约250nm;同时高分辨透射电镜观察所得产物为三斜晶系,确定了其(002)和(020)晶格间距分别为0.240nm和0.261nm。

[0063] 性能测试:

[0064] 按照锰氧化物正极材料:乙炔黑:PVDF的重量比为70:20:10的配比称取各材料,混合均匀,制成浆料;然后,均匀涂敷在不锈钢箔上;真空烘干后,冲压成圆形极片。以金属锌箔作为负极, $1\text{M ZnSO}_4+0.2\text{M MnSO}_4$ 混合液作为电解液,纤维素膜作为隔膜,组成2032扣式电池。

[0065] 通过充放电区间 $1.8\sim 1.0\text{V}$ 的恒流充放电测试,测试本例锰氧化物正极材料的充放电性能、倍率性能和循环性能,测试结果如图4至图6所示。图4为充放电曲线,图5为倍率曲线,图6为循环性能曲线,本例测试了6C条件下2000循环的容量保持率。图4至图6的结果显示,本例的锰氧化物正极材料表现出非常高的电化学性能, 0.1C ($1\text{C}=308\text{mAhg}^{-1}$)电流下可逆冲放容量为 276mAhg^{-1} ,在 10C 电流下仍有 115mAhg^{-1} 的容量,6C条件下循环2000次后,容量保持率为79%。说明本例制备的锰氧化物正极材料具有较高的容量和循环稳定性,且倍

率性能优异。

[0066] 实施例二

[0067] 本例采用多壁纳米碳管碳基材料作为还原剂,采用高温水热法将高锰酸钾还原为锰氧化物,从而获得本例的锰氧化物正极材料,具体制备方法如下:

[0068] (1) 称取0.79g高锰酸钾溶解于30mL去离子水中,搅拌均匀形成紫色澄清溶液,记为溶液A;称取0.18g硝酸处理后的多壁纳米碳管加入到30mL去离子水中,再加入0.1g十二烷基三甲基溴化铵(CTAB),磁力搅拌30min后,超声分散10min,最终得到悬浊液B。

[0069] (2) 将溶液A逐滴加入到溶液B中,边滴加边搅拌,磁力搅拌30min后,超声分散10min,得到混合溶液。

[0070] (3) 将混合溶液转移到100mL带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在120℃下水热24h,获得黑色粉体,即纳米粉体颗粒。

[0071] (4) 对水热反应所得的黑色粉体进行抽滤,并采用去离子水和乙醇清洗,并于真空环境中70℃下烘干12h,最终得到黑色粉末,即本例的锰氧化物正极材料。

[0072] 分别采用扫描电镜和透射电镜观察本例制备的锰氧化物正极材料,结果显示,所得产物也是纳米花瓣状结构,纳米花瓣的尺寸约为~300nm。高分辨TEM结果同样显示了三斜晶系的晶格结构特征。

[0073] 性能测试:

[0074] 按照锰氧化物正极材料:乙炔黑:PVDF的重量比为70:20:10的配比称取各材料,混合均匀,制成浆料,均匀涂敷在不锈钢箔上;真空烘干后,冲压成圆形极片。以金属锌箔作为负极,3M ZnSO_4 +0.2M MnSO_4 混合液作为电解液,纤维素膜作为隔膜,组成2032扣式电池。

[0075] 通过充放电区间1.8~1.0V的恒流充放电测试,结果显示,本例的锰氧化物正极材料表现出非常高的电化学性能,0.1C ($1\text{C}=308\text{mAhg}^{-1}$) 电流下可逆冲放容量为 286mAhg^{-1} ,在10C电流下仍有 102mAhg^{-1} 的容量,1C条件下循环300次后,容量保持率为91%。说明本例制备的锰氧化物正极材料具有较高的容量和循环稳定性,并且,倍率性能优异。

[0076] 实施例三

[0077] 本例采用实施例一制备的锰氧化物正极材料,对锰氧化物正极材料中的 H^+ 和 Na^+ 协同嵌入/脱出进行试验和验证,具体如下:

[0078] 性能测试:

[0079] 按照锰氧化物正极材料:乙炔黑:PVDF的重量比为70:20:10的配比称取各材料,混合均匀,制成浆料;然后,均匀涂敷在不锈钢箔上。在三电极体系中,以金属铂丝作为对电极,不锈钢涂敷浆料的极片作为正极,Ag/AgCl作为参比电极,1M Na_2SO_4 +0.2M MnSO_4 混合液作为电解液,用于电化学测试。

[0080] 通过充放电区间0.7~-0.1V vsAg/AgCl的恒流充放电测试,测试本例锰氧化物正极材料的充放电性能、倍率性能和循环性能。测试结果显示,本例的锰氧化物正极材料在1M Na_2SO_4 +0.2M MnSO_4 溶液和0.2M MnSO_4 溶液中,0.1C ($1\text{C}=308\text{mAhg}^{-1}$) 电流下可逆冲放容量分别为 257mAhg^{-1} 和 132mAhg^{-1} ,同时发现 Na^+ 和 H^+ 在整个充放电过程中均存在嵌入/脱出。说明本例制备的锰氧化物正极材料在充放电过程中, H^+ 和 Na^+ 能够协同嵌入/脱出。

[0081] 实施例四

[0082] 本例采用实施例一制备的锰氧化物正极材料,对锰氧化物正极材料中的 H^+ 和 Mg^{2+}

协同嵌入/脱出进行试验和验证,具体如下:

[0083] 性能测试:

[0084] 按照锰氧化物正极材料:乙炔黑:PVDF的重量比为70:20:10的配比称取各材料,混合均匀,制成浆料;然后,均匀涂敷在不锈钢箔上。在三电极体系中,以金属铂丝作为对电极,不锈钢涂敷浆料的极片作为正极,Ag/AgCl作为参比电极,2M MgSO_4 +0.2M MnSO_4 溶液和0.2M MnSO_4 溶液作为电解液,用于电化学测试。

[0085] 通过充放电区间0.7~-0.1V vsAg/AgCl的恒流充放电测试,测试本例锰氧化物正极材料的充放电性能、倍率性能和循环性能。测试结果显示,本例的锰氧化物正极材料在2M MgSO_4 +0.2M MnSO_4 溶液和0.2M MnSO_4 溶液中,0.1C (1C=308mAhg⁻¹) 电流下可逆冲放容量分别为265mAhg⁻¹和132mAhg⁻¹,同时发现Mg²⁺和H⁺在整个充放电过程中均存在嵌入/脱出。说明本例制备的锰氧化物正极材料在充放电过程中,H⁺和Mg²⁺能够协同嵌入/脱出。

[0086] 实施例五

[0087] 本例采用实施例一制备的锰氧化物正极材料,对锰氧化物正极材料中的H⁺和Al³⁺协同嵌入/脱出进行试验和验证,具体如下:

[0088] 性能测试:

[0089] 按照锰氧化物正极材料:乙炔黑:PVDF的重量比为70:20:10的配比称取各材料,混合均匀,制成浆料;然后,均匀涂敷在不锈钢箔上。在三电极体系中,以金属铂丝作为对电极,不锈钢涂敷浆料的极片作为正极,Ag/AgCl作为参比电极,1M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ +0.2M MnSO_4 溶液和0.2M MnSO_4 溶液作为电解液,用于电化学测试。

[0090] 通过充放电区间0.7~-0.1V vsAg/AgCl的恒流充放电测试,测试本例锰氧化物正极材料的充放电性能、倍率性能和循环性能。测试结果显示,本例的锰氧化物正极材料在1M $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ +0.2M MnSO_4 溶液和0.2M MnSO_4 溶液中,0.1C (1C=308mAhg⁻¹) 电流下可逆冲放容量分别为239mAhg⁻¹和132mAhg⁻¹,同时发现Al³⁺和H⁺在整个充放电过程中均存在嵌入/脱出。说明本例制备的锰氧化物正极材料在充放电过程中,H⁺和Al³⁺能够协同嵌入/脱出。

[0091] 实施例六

[0092] 本例采用实施例一制备的锰氧化物正极材料,对锰氧化物正极材料中的H⁺和K⁺协同嵌入/脱出进行试验和验证,具体如下:

[0093] 性能测试:

[0094] 按照锰氧化物正极材料:乙炔黑:PVDF的重量比为70:20:10的配比称取各材料,混合均匀,制成浆料;然后,均匀涂敷在不锈钢箔上。在三电极体系中,以金属铂丝作为对电极,不锈钢涂敷浆料的极片作为正极,Ag/AgCl作为参比电极,1M K_2SO_4 +0.2M MnSO_4 混合液作为电解液,用于电化学测试。

[0095] 通过充放电区间0.7~-0.1V vsAg/AgCl的恒流充放电测试,测试本例锰氧化物正极材料的充放电性能、倍率性能和循环性能。测试结果显示,本例的锰氧化物正极材料表现出非常高的电化学性能,同时发现K⁺和H⁺在整个充放电过程中均存在嵌入/脱出。说明本例制备的锰氧化物正极材料在充放电过程中,H⁺和K⁺能够协同嵌入/脱出。

[0096] 以上内容是结合具体的实施方式对本申请所作的进一步详细说明,不能认定本申请的具体实施只局限于这些说明。对于本申请所属技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本申请构思的前提下,还可以做出若干简单推演或替换。

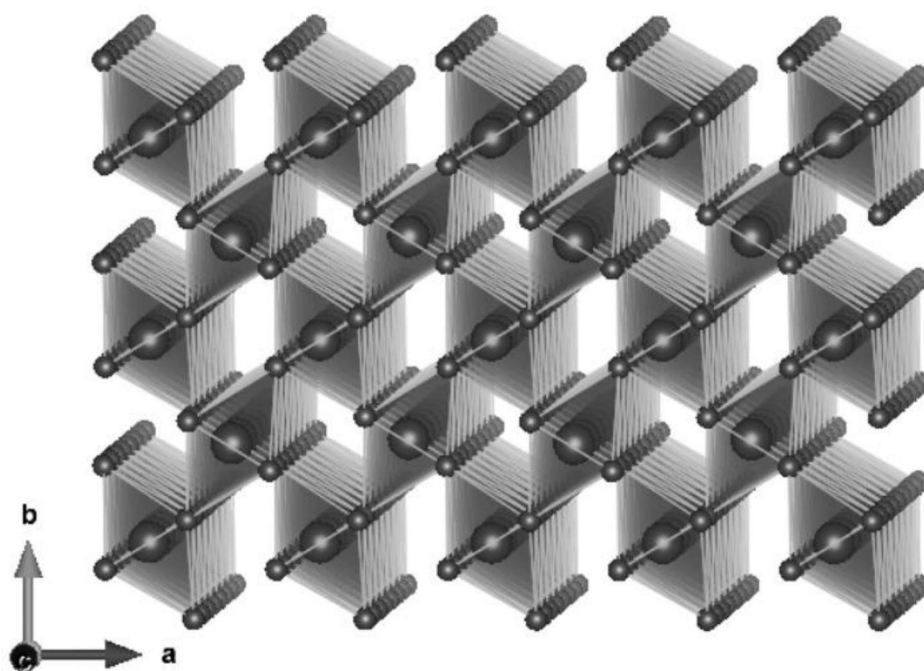


图1

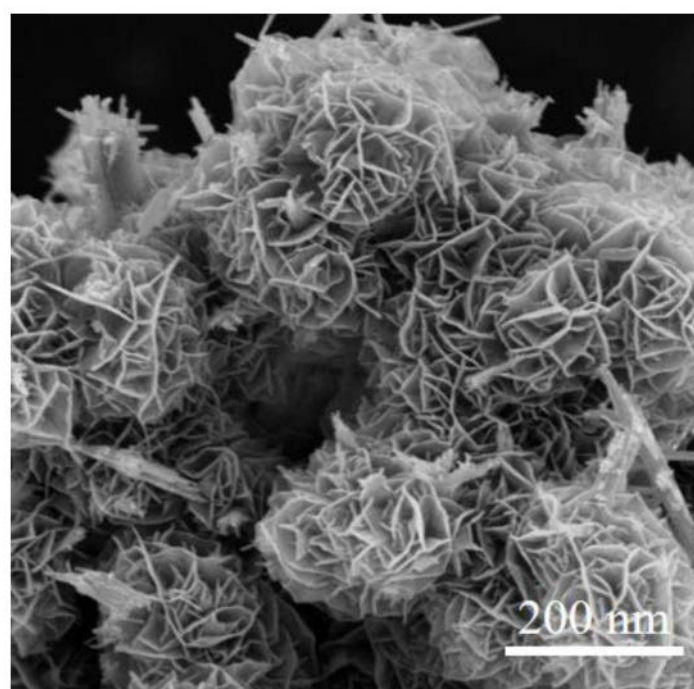


图2

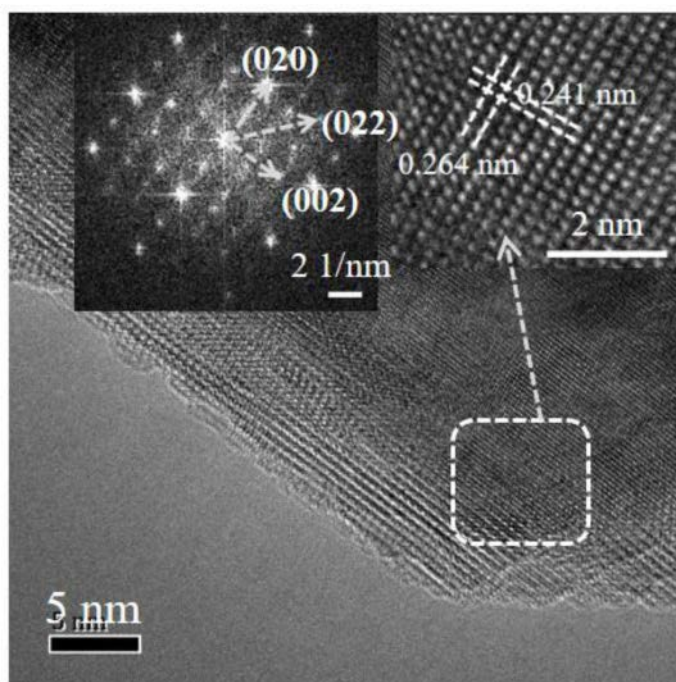


图3

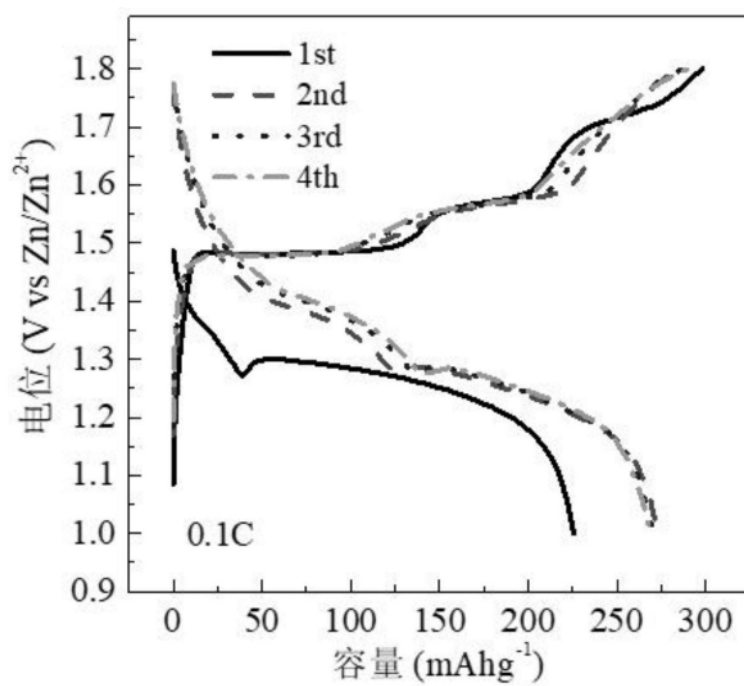


图4

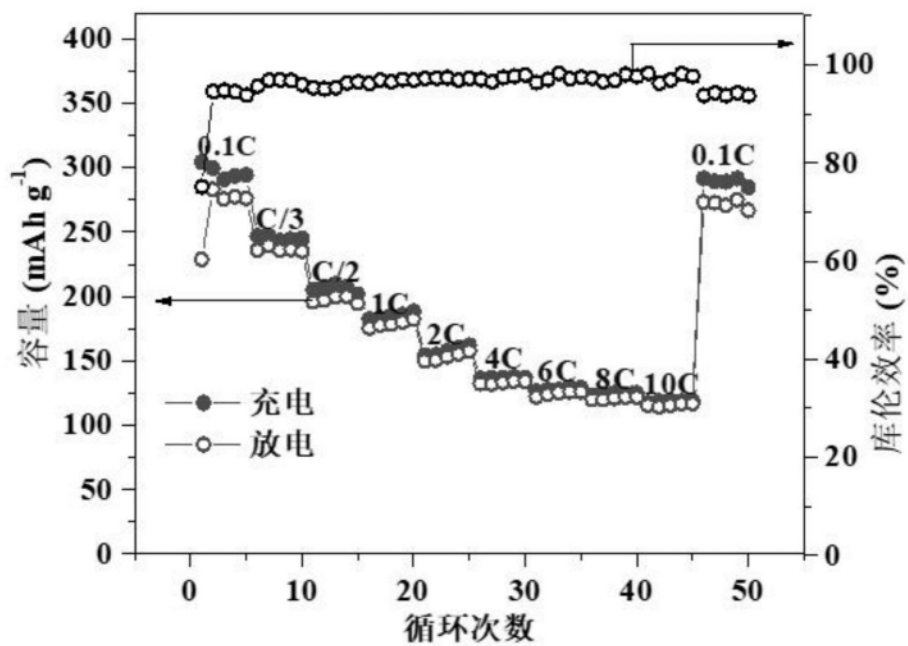


图5

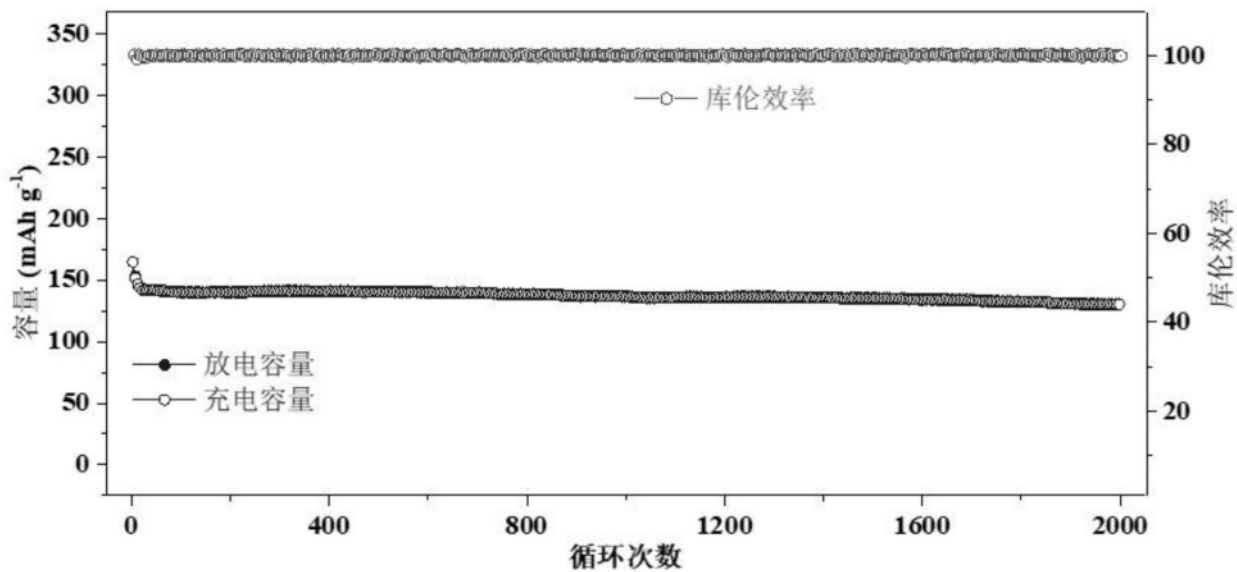


图6

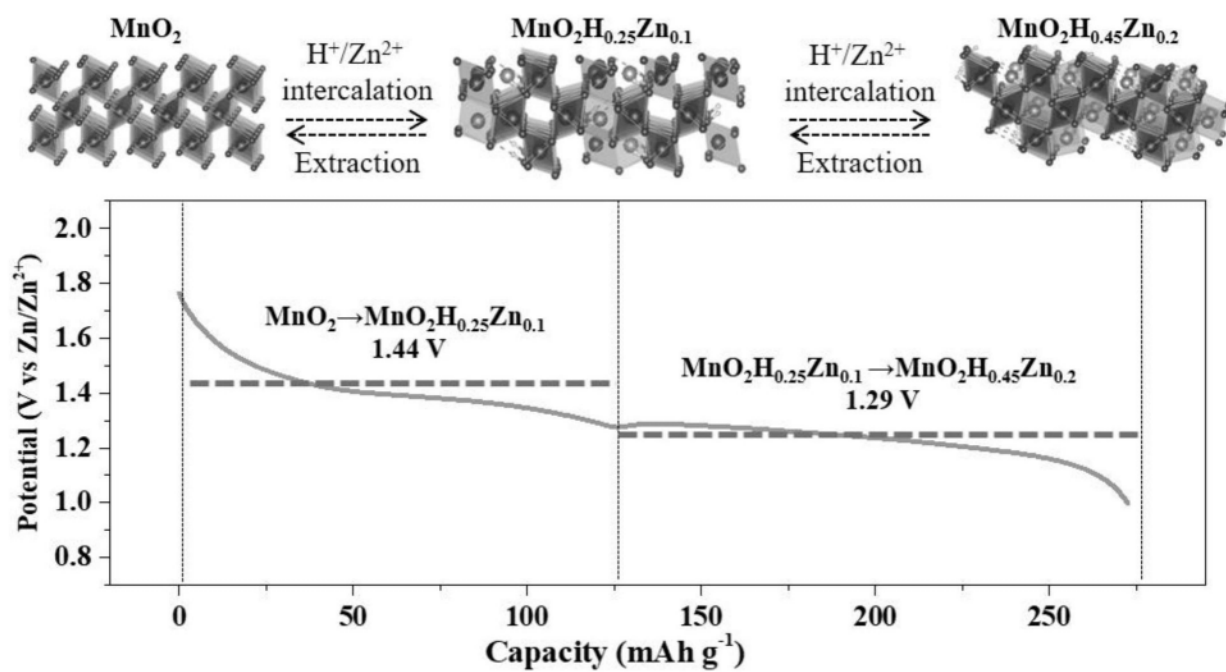


图7