



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114709394 B

(45) 授权公告日 2024. 05. 28

(21) 申请号 202210384446.3

C01G 53/00 (2006.01)

(22) 申请日 2022.04.13

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号

CN 105552327 A, 2016.05.04

申请公布号 CN 114709394 A

CN 112952083 A, 2021.06.11

KR 20200119097 A, 2020.10.19

(43) 申请公布日 2022.07.05

Ordered-Vacancy-Induced Cation

(73) 专利权人 北京化工大学

Intercalation into Layered Double

地址 北京市朝阳区北三环东路15号

Hydroxides: A General Approach for High-

(72) 发明人 孙晓明 赵亚军 刘文 梁津瑞

Performance Supercapacitors. Chem. 2018, 第4

(74) 专利代理机构 北京高沃律师事务所 11569

卷(第9期), 第2168-2179页.

专利代理师 马丛

审查员 张秋红

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/52 (2010.01)

H01M 4/58 (2010.01)

H01M 10/36 (2010.01)

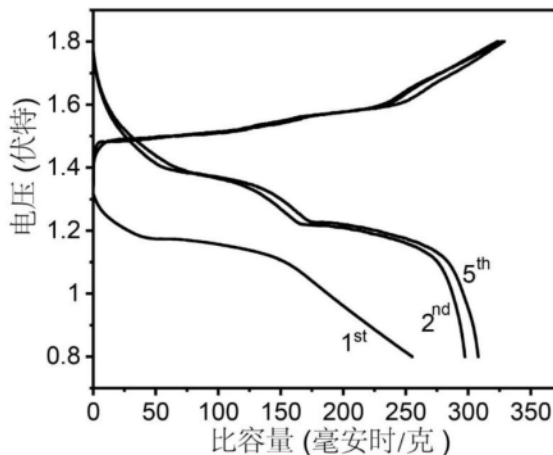
权利要求书2页 说明书12页 附图13页

(54) 发明名称

一种含有氢离子空位的三元金属氢氧化物及其制备方法和在锌离子电池中的应用

(57) 摘要

本发明提供了一种含有氢离子空位的三元金属氢氧化物及其制备方法和在锌离子电池中的应用,涉及电化学储能材料技术领域。本发明提供的含有氢离子空位的三元金属氢氧化物通过掺杂适量铁元素,能提高金属氢氧化物的导电性,且能降低锰离子在储能过程中因Jahn-Teller效应带来的结构畸变的影响,提高储能稳定性;通过引入镍元素起到稳定结构的作用;氢离子空位的引入使氢氧化物暴露更多端基氧活性位点作为储能位点,且能够大大降低锌离子在材料体相中的排斥力;层叠的片状结构有利于离子在材料中快速的扩散。将所述含有氢离子缺陷的三元金属氢氧化物作为锌离子电池正极材料,具有优异的电化学性能,循环寿命长、循环稳定性好、储能容量高。



1. 一种含有氢离子空位的三元金属氢氧化物, 化学组成为 $\text{Ni}_{2\sim 3}\text{Mn}_{0.1\sim 1}\text{Fe}_{0.2\sim 0.4}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$, 含氢离子空位, 为层叠的片状结构, 粒径为100~200 nm;

所述含有氢离子空位的三元金属氢氧化物的制备方法, 包括以下步骤:

(1) 在通入氧气的条件下, 将二价镍可溶性无机盐、二价锰可溶性无机盐和三价铁可溶性无机盐与水、 NH_4F 、 NaOH 和 Na_2CO_3 混合, 依次进行沉淀反应和陈化, 得到镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体; 所述二价镍可溶性无机盐中镍元素、二价锰可溶性无机盐中锰元素和三价铁可溶性无机盐中铁元素的摩尔比为(20~30):(1~10):(2~4); 所述二价镍可溶性无机盐中镍元素、二价锰可溶性无机盐中锰元素和三价铁可溶性无机盐中铁元素的摩尔之和与 NH_4F 、 NaOH 和 Na_2CO_3 的摩尔之比为5:(18~27):(12~18):(0.5~1.5);

(2) 将所述镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体制成浆料涂覆于集流体表面, 然后进行干燥, 得到电极片; 组装电池体系对所述电极片进行循环伏安处理, 在所述电极片的集流体表面得到含有氢离子空位的三元金属氢氧化物; 所述电池体系以所述电极片为工作电极, 以饱和甘汞电极为参比电极, 以Pt电极作为对电极, 以KOH溶液为电解液;

所述含有氢离子空位的三元金属氢氧化物作为锌离子电池正极材料。

2. 根据权利要求1所述的含有氢离子空位的三元金属氢氧化物, 其特征在于, 化学组成为 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ 。

3. 权利要求1或2所述含有氢离子空位的三元金属氢氧化物的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 在通入氧气的条件下, 将二价镍可溶性无机盐、二价锰可溶性无机盐和三价铁可溶性无机盐与水、 NH_4F 、 NaOH 和 Na_2CO_3 混合, 依次进行沉淀反应和陈化, 得到镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体; 所述二价镍可溶性无机盐中镍元素、二价锰可溶性无机盐中锰元素和三价铁可溶性无机盐中铁元素的摩尔比为(20~30):(1~10):(2~4); 所述二价镍可溶性无机盐中镍元素、二价锰可溶性无机盐中锰元素和三价铁可溶性无机盐中铁元素的摩尔之和与 NH_4F 、 NaOH 和 Na_2CO_3 的摩尔之比为5:(18~27):(12~18):(0.5~1.5);

(2) 将所述镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体制成浆料涂覆于集流体表面, 然后进行干燥, 得到电极片; 组装电池体系对所述电极片进行循环伏安处理, 在所述电极片的集流体表面得到含有氢离子空位的三元金属氢氧化物; 所述电池体系以所述电极片为工作电极, 以饱和甘汞电极为参比电极, 以Pt电极作为对电极, 以KOH溶液为电解液。

4. 根据权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(1)中二价镍可溶性无机盐包括硝酸镍、硫酸镍、醋酸镍和氯化镍中的一种或几种; 所述二价锰可溶性无机盐包括硝酸锰、硫酸锰、醋酸锰和氯化锰中的一种或几种; 所述三价铁可溶性无机盐包括硝酸铁、硫酸铁和氯化铁中的一种或几种。

5. 根据权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(1)中沉淀反应的时间为6~12 h, 陈化的时间为6~12 h。

6. 根据权利要求3所述的制备方法, 其特征在于, 所述步骤(2)中浆料的制备方法包括以下步骤:

将所述镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体与导电剂、聚偏氟乙烯和N-甲基吡咯烷酮混合, 得到所述浆料; 所述镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体、导电剂和聚偏氟乙烯的质量比为(65~70):(15~20):(5~10)。

7. 根据权利要求3所述的制备方法,其特征在于,所述步骤(2)中KOH溶液的浓度为0.5~1.5 mol/L;所述循环伏安处理的电压区间为0~0.6 V,扫速为50~150 mV/s,所述循环伏安处理的循环次数为4~10次。

8. 一种锌离子电池,其特征在于,包括权利要求1~2任意一项所述含有氢离子空位的三元金属氢氧化物或权利要求3~7任意一项所述制备方法制备得到的含有氢离子空位的三元金属氢氧化物。

一种含有氢离子空位的三元金属氢氧化物及其制备方法和在 锌离子电池中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及电化学储能材料技术领域,特别涉及一种含有氢离子空位的三元金属氢氧化物及其制备方法和在锌离子电池中的应用。

背景技术

[0002] 储能电池对社会能源发展有着重要的发展意义。近年来,碱金属储能二次电池得到了广泛的发展与应用,尤其作为代表的锂离子电池极大地提高了社会发展步伐和人们的生活质量。对于绝大部分碱金属储能电池,其所用的电解液为有机体系电解液,具有易燃性。因此,发展高安全性的储能电池仍是目前研究者们所要解决的关键问题,尤其是近几年锂矿价格迅速飙升,致使锂离子电池的制造和应用成本大幅度提升。

[0003] 为了满足社会活动对能源的需求,降低电池制造成本,提高电池使用的安全性,发展新型的水系电池对于发展储能技术具有重大的科学意义和社会意义。其中,水系锌离子电池因其锌资源丰富易得、价格低廉和无毒不易燃的特性,受到了研究者的广泛的关注。然而,由于电荷密度较大的Zn离子在嵌入正极材料过程中,会与正极材料有较强的相互作用力,导致正极材料在多次脱嵌锌离子的过程中造成结构失稳。目前,水系锌离子电池常用的正极材料有锰基及其氧化物材料、钒基及氧化物材料,其中钒基材料由于其较低的电压平台导致能量密度输出有限,在实际应用发展中受到了限制;锰基材料虽然电压平台高、能量密度高,但是锰基材料由于姜泰勒(Jahn-Teller)效应导致循环寿命短、容量衰减快,这限制了其进一步的发展。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明目的在于提供一种含有氢离子空位的三元金属氢氧化物及其制备方法和在锌离子电池中的应用。将本发明提供的含有氢离子空位的三元金属氢氧化物作为正极材料用于锌离子电池,循环寿命长、循环稳定性好、储能容量高,电化学性能优异。

[0005] 为了实现上述发明目的,本发明提供以下技术方案:

[0006] 本发明提供了一种含有氢离子空位的三元金属氢氧化物,化学组成为 $\text{Ni}_{2\sim 3}\text{Mn}_{0.1\sim 1}\text{Fe}_{0.2\sim 0.4}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$,含氢离子空位,为层叠的片状结构,粒径为100~200nm。

[0007] 优选地,所述的含有氢离子空位的三元金属氢氧化物的化学组成为 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ 。

[0008] 本发明提供了以上技术方案所述含有氢离子空位的三元金属氢氧化物的制备方法,包括以下步骤:

[0009] (1) 在通入氧气的条件下,将二价镍可溶性无机盐、二价锰可溶性无机盐和三价铁可溶性无机盐与水、 NH_4F 、 NaOH 和 Na_2CO_3 混合,依次进行沉淀反应和陈化,得到镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体;所述二价镍可溶性无机盐中镍元素、二价锰可溶性无机盐中锰元素和三价铁可溶性无机盐中铁元素的摩尔比为(20~30):(1~10):(2~4);

[0010] (2) 将所述镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体制成浆料涂覆于集流体表面, 然后进行干燥, 得到电极片; 组装电池体系对所述电极片进行循环伏安处理, 在所述电极片的集流体表面得到含有氢离子空位的三元金属氢氧化物; 所述电池体系以所述电极片为工作电极, 以饱和甘汞电极为参比电极, 以Pt电极作为对电极, 以KOH溶液为电解液。

[0011] 优选地, 所述步骤(1)中二价镍可溶性无机盐包括硝酸镍、硫酸镍、醋酸镍和氯化镍中的一种或几种; 所述二价锰可溶性无机盐包括硝酸锰、硫酸锰、醋酸锰和氯化锰中的一种或几种; 所述三价铁可溶性无机盐包括硝酸铁、硫酸铁和氯化铁中的一种或几种。

[0012] 优选地, 所述步骤(1)中二价镍可溶性无机盐中镍元素、二价锰可溶性无机盐中锰元素和三价铁可溶性无机盐中铁元素的摩尔之和与 NH_4F 、 NaOH 和 Na_2CO_3 的摩尔之比为5:(18~27):(12~18):(0.5~1.5)。

[0013] 优选地, 所述步骤(1)中沉淀反应的时间为6~12h, 陈化的时间为6~12h。

[0014] 优选地, 所述步骤(2)中浆料的制备方法包括以下步骤:

[0015] 将所述镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体与导电剂、聚偏氟乙烯和N-甲基吡咯烷酮混合, 得到所述浆料; 所述镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体、导电剂和聚偏氟乙烯的质量比为(65~70):(15~20):(5~10)。

[0016] 优选地, 所述步骤(2)中KOH溶液的浓度为0.5~1.5mol/L; 所述循环伏安处理的电压区间为0~0.6V, 扫速为50~150mV/s, 所述循环伏安处理的循环次数为4~10次。

[0017] 本发明提供了以上技术方案所述含有氢离子空位的三元金属氢氧化物或以上技术方案所述制备方法制备得到的含有氢离子空位的三元金属氢氧化物作为锌离子电池正极材料的应用。

[0018] 本发明还提供了一种锌离子电池, 包括以上技术方案所述的锌离子电池正极材料。

[0019] 本发明提供了一种含有氢离子空位的三元金属氢氧化物, 化学组成为 $\text{Ni}_{2\sim3}\text{Mn}_{0.1\sim1}\text{Fe}_{0.2\sim0.4}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$, 含氢离子空位, 为层叠的片状结构, 粒径为100~200nm。本发明通过适量的铁元素进行掺杂, 能够提高金属金属氧化物的导电性, 有利于电荷更快的转移, 同时, 由于铁元素会部分占据锰离子的位置, 能够降低锰离子在储能过程中由于Jahn-Teller效应带来的结构畸变的影响, 提高材料在储能过程中的稳定性; 本发明通过引入二价镍元素, 能够起到稳定结构的作用; 本发明提供的三元金属氢氧化物含氢离子空位, 氢离子空位的引入能够使氢氧化物暴露更多的端基氧活性位点作为储能位点, 提高材料的储能容量, 且引入氢离子空位后, 能够大大降低锌离子在材料体相中的排斥力, 降低锌离子在材料中的扩散能垒, 大大提高其扩散动力学, 能够使材料的电化学性能得到极大的提升, 而无氢离子空位的氢氧化物表面有很多的氢氧根, 最外层的氢离子会与锌离子有较大的排斥力; 并且, 本发明提供的三元金属氢氧化物为层叠的片状结构, 有利于离子在材料中快速的扩散。因此, 将本发明提供的含有氢离子空位的三元金属氢氧化物作为锌离子电池正极材料, 具有优异的电化学性能, 循环寿命长、循环稳定性好、储能容量高。

[0020] 实施例结果表明, 将本发明提供的含有氢离子空位的三元金属氢氧化物作为锌离子电池正极材料, 在50mA/g的电流密度下, 首次放电过程中达到265mAh/g的储锌容量, 储锌容量高; 在100mA/g的电流密度下, 电极储能过程中最大为328mAh/g的容量, 在循环100圈后仅衰减到280mAh/g, 表现出较好的循环稳定性; 在大电流密度下(1000mA/g)循环500圈后,

储锌容量稳定在120mAh/g左右,容量保持率为85%,说明材料结构稳定,电化学性能优异。

附图说明

- [0021] 图1为实施例1中三元金属氢氧化物前驱体的扫描电镜图 (SEM) ;
- [0022] 图2为实施例1中含氢离子空位的三元金属氢氧化物的扫描电镜图 (SEM) ;
- [0023] 图3为实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体 ($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 和含氢空位的三元金属氢氧化物 ($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 电极材料的X射线粉末衍射图 (XRD) 图;
- [0024] 图4为实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体 ($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 和含氢空位的三元金属氢氧化物 ($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 的O1s轨道的X射线光电子能谱 (XPS) ;
- [0025] 图5为实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体 ($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 和含氢空位的三元金属氢氧化物 ($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 的傅里叶变化红外光谱图 (FT-IR) ;
- [0026] 图6是实施例1得到的含氢空位的三元金属氢氧化物 ($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 的高倍透射电镜图 (HRTEM) ;
- [0027] 图7为实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体 ($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 和含氢空位的三元金属氢氧化物 ($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 的Ni 2p轨道的X射线光电子能谱 (XPS) ;
- [0028] 图8为实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体 ($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 和含氢空位的三元金属氢氧化物 ($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 的Mn 2p轨道的X射线光电子能谱;
- [0029] 图9为实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体 ($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 和含氢空位的三元金属氢氧化物 ($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 的Fe 2p轨道的X射线光电子能谱;
- [0030] 图10为实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体 ($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 和含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 作为锌离子电池正极材料的循环伏安曲线图;
- [0031] 图11为实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 材料作为锌离子正极材料在50mA/g的电流密度下的充放电曲线图;
- [0032] 图12为实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 作为锌离子正极材料在50mA/g的电流密度下的充放电曲线图;
- [0033] 图13为实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 作为锌离子正极材料在100mA/g的电流密度下的充放电长循环图;
- [0034] 图14为实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 作为锌离子正极材料在100mA/g的电流密度下的充放电长循环图;
- [0035] 图15为实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 作为锌离子正极材料在1000mA/g的大电流密度下的充放电循环图;
- [0036] 图16为实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 作为锌离子正极材料在不同充放电电压点下的X射线衍射图以及充放电曲线图,图16中 (a) ~ (b) 为X射线衍射图, (c) 为充放电曲线图;
- [0037] 图17为实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 作为锌离子电池正极材料在不同充放电电压点下的扫描电镜图;
- [0038] 图18为实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$) 作为锌离子电池正极材料在不同充放电电压点下的Mn 2p的XPS图;

[0039] 图19为实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}-LDHs$) 作为锌离子电池正极材料在不同充放电电压点下的Fe 2p的XPS图;

[0040] 图20是实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}-LDHs$) 作为锌离子电池正极材料在不同充放电电压点下的Ni 2p的XPS图;

[0041] 图21是实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}-LDHs$) 作为锌离子电池正极材料,锌在其体相扩散动力学表征图;

[0042] 图22是实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}-LDHs$) 相比于没有Fe掺杂的金属氧化物和无氢离子空位的氢氧化物电极材料在充放电过程中Mn离子配位结构变化示意图;

[0043] 图23为对比例1~5制备的不同Fe掺杂量的三元金属氢氧化物材料的XRD图;

[0044] 图24是对比例1~5制备的不同Fe掺杂量的三元金属氢氧化物材料的扫描电镜图,图24中,(a)为 Ni_3Mn_1-LDHs 电极材料的扫描电镜图,(b)为 $Ni_3Mn_{0.9}Fe_{0.1}-LDH$ 电极材料的扫描电镜图s,(c)为 $Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}-LDHs$ 电极材料的扫描电镜图,(d)为 $Ni_3Mn_{0.5}Fe_{0.5}-LDHs$ 电极材料的扫描电镜图,(e)为 $Ni_3Mn_{0.3}Fe_{0.7}-LDHs$ 电极材料的扫描电镜图;

[0045] 图25是对比例1~5制备的不同Fe掺杂量的三元金属氢氧化物作为锌离子电池正极材料的电化学循环稳定性图。

具体实施方式

[0046] 本发明提供了一种含有氢离子空位的三元金属氢氧化物,化学组成为 $Ni_{2\sim3}Mn_{0.1\sim1}Fe_{0.2\sim0.4}(OH)_8(CO_3)_{0.5}\cdot 0.25H_2O$,优选为 $Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}(OH)_8(CO_3)_{0.5}\cdot 0.25H_2O$,含氢离子空位,为层叠的片状结构,粒径为100~200nm。

[0047] 本发明提供了以上技术方案所述含有氢离子空位的三元金属氢氧化物的制备方法,包括以下步骤:

[0048] (1) 在通入氧气的条件下,将二价镍可溶性无机盐、二价锰可溶性无机盐和三价铁可溶性无机盐与水、 NH_4F 、 $NaOH$ 和 Na_2CO_3 混合,依次进行沉淀反应和陈化,得到镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体;所述二价镍可溶性无机盐中镍元素、二价锰可溶性无机盐中锰元素和三价铁可溶性无机盐中铁元素的摩尔比为(20~30):(1~10):(2~4);

[0049] (2) 将所述镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体制成浆料涂覆于集流体表面,然后进行干燥,得到电极片;组装电池体系对所述电极片进行循环伏安处理,在所述电极片的集流体表面得到含有氢离子空位的三元金属氢氧化物;所述电池体系以所述电极片为工作电极,以饱和甘汞电极为参比电极,以Pt电极作为对电极,以KOH溶液为电解液。

[0050] 在本发明中,若无特别说明,所述原材料均为本领域技术人员熟知的市售产品。

[0051] 本发明在通入氧气的条件下,将二价镍可溶性无机盐、二价锰可溶性无机盐和三价铁可溶性无机盐与水、 NH_4F 、 $NaOH$ 和 Na_2CO_3 混合,依次进行沉淀反应和陈化,得到镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体。在本发明中,所述二价镍可溶性无机盐优选包括硝酸镍、硫酸镍、醋酸镍和氯化镍中的一种或几种;所述二价锰可溶性无机盐优选包括硝酸锰、硫酸锰、醋酸锰和氯化锰中的一种或几种;所述三价铁可溶性无机盐优选包括硝酸铁、硫酸铁、氯化铁中的一种或几种。本发明引入三价铁可溶性无机盐作为原料,通过适量的铁元素对锰进行掺杂。在本发明中,所述二价镍可溶性无机盐中镍元素、二价锰可溶性无机盐中锰元素和三价

铁可溶性无机盐中铁元素的摩尔比为(20~30):(1~10):(2~4),优选为30:7:3。在本发明中,所述二价镍可溶性无机盐中镍元素、二价锰可溶性无机盐中锰元素和三价铁可溶性无机盐中铁元素的摩尔之和与 NH_4F 、 NaOH 和 Na_2CO_3 的摩尔之比优选为5:(18~27):(12~18):(0.5~1.5),更优选为5:18:12:1。在本发明中,所述 NH_4F 提供碱性条件, NH_4F 的存在使得合成材料为片状且团聚成灯笼形状;所述 NaOH 提供碱性条件;所述 Na_2CO_3 提供碳酸根阴离子,用于层状三元金属氢氧化物电荷匹配,碳酸根会进入层状三元金属氢氧化物层间。

[0052] 在本发明中,所述二价镍可溶性无机盐、二价锰可溶性无机盐和三价铁可溶性无机盐与水、 NH_4F 、 NaOH 和 Na_2CO_3 混合的方法优选包括以下步骤:

[0053] 将二价镍可溶性无机盐、二价锰可溶性无机盐和三价铁可溶性无机盐溶于水中,得到混合金属盐水溶液;

[0054] 将 NH_4F 溶于水中,得到 NH_4F 水溶液;

[0055] 将 NaOH 和 Na_2CO_3 溶于水中,得到混合碱水溶液;

[0056] 在所述混合金属盐水溶液中同时滴加 NH_4F 水溶液和混合碱水溶液。

[0057] 在本发明中,所述水优选为去离子水。在本发明中,所述混合金属盐水溶液中,二价镍可溶性无机盐中镍元素、二价锰可溶性无机盐中锰元素和三价铁可溶性无机盐中铁元素的浓度之和优选为 1mmol/L ,二价镍可溶性无机盐、二价锰可溶性无机盐和三价铁可溶性无机盐各自的浓度按照上述各金属元素的摩尔比进行分配即可,具体地,二价镍可溶性无机盐的浓度优选为 0.75mmol/L ,二价锰可溶性无机盐的浓度优选为 0.175mmol/L 、三价铁可溶性无机盐的浓度优选为 0.075mmol/L 。在本发明中,所述 NH_4F 水溶液中 NH_4F 的浓度优选为 $18\sim 27\text{mmol/L}$,更优选为 18mmol/L 。在本发明中,所述混合碱水溶液中 NaOH 的浓度优选为 $12\sim 18\text{mmol/L}$,更优选为 12mmol/L ;所述 Na_2CO_3 的浓度优选为 $0.5\sim 1.5\text{mmol/L}$,更优选为 1mmol/L 。在本发明中,所述混合金属盐水溶液、 NH_4F 水溶液和混合碱水溶液的体积比优选为5:1:1;所述 NH_4F 水溶液和混合碱水溶液的滴加速度均优选为 1.5mL/min 。

[0058] 本发明对所述氧气的通入量没有特别的要求,保证沉淀反应和陈化的过程中,一直有氧气存在即可;所述氧气的通入,能够提高溶液中氧含量,在沉淀反应过程中,更容易将二价锰氧化成三价锰,而三价锰能够与镍构成LDHs层板结构。在本发明中,所述沉淀反应的时间优选为 $6\sim 12\text{h}$,更优选为 $6\sim 8\text{h}$;所述沉淀反应的时间以上述 NH_4F 水溶液和混合碱水溶液滴加完毕开始计算;所述沉淀反应优选在搅拌的条件下进行;所述搅拌的速度优选为 $300\sim 600\text{rpm}$ 。在本发明中,所述陈化的时间优选为 $6\sim 12\text{h}$,更优选为 $10\sim 12\text{h}$;所述陈化反应后,本发明还优选将所得产物依次进行水洗涤和干燥;所述洗涤优选包括依次进行的去离子水洗涤和无水乙醇洗涤,所述去离子水洗涤的次数优选为3次,所述无水乙醇洗涤的次数优选为1次;所述干燥的温度优选为 60°C ,本发明对所述干燥的时间没有特别的要求,干燥至恒重即可。在所述沉淀反应和陈化的过程中,价态不同的金属阳离子,即 Ni 、 Mn 、 Fe 元素的离子,和由 NH_4F 和 NaOH 提供的氢氧根离子组成二维层板,为了使得化合物呈现电中性, Na_2CO_3 提供碳酸根阴离子会嵌入层间进行电荷补偿,形成层状金属氢氧化物,即所述镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体。

[0059] 得到镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体后,本发明将所述镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体制成浆料涂覆于集流体表面,然后进行干燥,得到电极片。在本发明中,所述浆料的制备方法优选包括以下步骤:将所述镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体与导电剂、聚偏氟

乙烯 (PVDF) 和 N-甲基吡咯烷酮混合, 得到所述浆料。在本发明中, 所述导电剂优选为导电黑或乙炔黑; 所述聚偏氟乙烯作为粘结剂, 所述 N-甲基吡咯烷酮作为溶剂; 所述镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体、导电剂和聚偏氟乙烯的质量比优选为 (65 ~ 70) : (15 ~ 20) : (5 ~ 10), 更优选为 70 : 20 : 10; 本发明对所述 N-甲基吡咯烷酮的用量没有特别的要求, 能够将聚偏氟乙烯、镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体和导电剂溶解调成浆料即可。本发明对所述混合的方法没有特别的要求, 能够将所述镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体、导电剂、聚偏氟乙烯 (PVDF) 和 N-甲基吡咯烷酮混合均匀即可。在本发明中, 所述集流体优选为 Ti 箔; 本发明对所述涂覆的方法没有特别的要求, 采用本领域技术人员熟知的涂覆方法将所述浆料涂覆均匀即可; 所述涂覆的厚度优选为 150 μm 。在本发明中, 所述干燥优选为真空干燥; 所述干燥的温度优选为 60 $^{\circ}\text{C}$, 时间优选为 6h。

[0060] 得到电极片后, 本发明组装电池体系对所述电极片进行循环伏安处理, 在所述电极片的集流体表面得到含有氢离子缺空位的三元金属氢氧化物; 所述电池体系以所述电极片为工作电极, 以饱和甘汞电极为参比电极, 以 Pt 电极作为对电极, 以 KOH 溶液为电解液。在本发明中, 所述 KOH 溶液的浓度优选为 0.5 ~ 1.5 mol/L, 更优选为 1 mol/L; 所述循环伏安处理的电压区间优选为 0 ~ 0.6V, 扫速优选为 50 ~ 150 mV/s, 更优选为 100 mV/s, 所述循环伏安处理的循环次数优选为 4 ~ 10 次, 更优选为 6 次。本发明通过循环伏安处理, 将镍锰铁三元金属氢氧化物前驱体材料中的氢离子拔掉, 产生氢离子空位, 为了材料整体的电荷守恒, 层间中原有的阴离子 (碳酸根离子) 会从层间逸出。

[0061] 本发明提供了以上技术方案所述含有氢离子空位的三元金属氢氧化物或以上技术方案所述制备方法制备得到的含有氢离子空位的三元金属氢氧化物作为锌离子电池正极材料的应用。将本发明提供的含有氢离子空位的三元金属氢氧化物作为锌离子电池正极材料, 具有优异的电化学性能, 循环寿命长、循环稳定性好、储能容量高。

[0062] 本发明还提供了一种锌离子电池, 包括以上技术方案所述的锌离子电池正极材料。在本发明中, 所述锌离子电池优选为水系锌离子电池; 所述锌离子电池的负极优选为锌箔, 电解液优选为 ZnSO_4 和 MnSO_4 的混合溶液, 所述混合溶液中 ZnSO_4 的浓度优选为 0.1 ~ 0.3 mol/L, 更优选为 0.2 mol/L, MnSO_4 的浓度优选为 0.02 ~ 0.1 mol/L, 更优选为 0.05 mol/L。

[0063] 下面结合实施例对本发明提供的含有氢离子空位的三元金属氢氧化物及其制备方法和在锌离子电池中的应用进行详细的说明, 但是不能把它们理解为对本发明保护范围的限定。

[0064] 实施例 1

[0065] 制备含氢离子空位的三元金属氢氧化物, 方法如下:

[0066] (1) 将硝酸镍 ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸锰 ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$) 和硝酸铁 ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) 溶解于 250 mL 去离子水中配成混合金属盐水溶液, 其中硝酸镍浓度为 0.75 mmol/L, 硝酸锰和硝酸铁的总浓度为 0.25 mmol/L, 硝酸锰和硝酸铁的摩尔浓度比为 7 : 3;

[0067] 将 NH_4F 溶于 50 mL 去离子水中, 配成浓度为 18 mmol/L 的 NH_4F 水溶液;

[0068] 将 NaOH 和 Na_2CO_3 溶于 50 mL 去离子水中配成混合碱水溶液, 其中 NaOH 的浓度为 12 mmol/L 和 Na_2CO_3 的浓度为 1 mmol/L;

[0069] 将配置好的混合金属盐水溶液转移到 500 mL 的烧杯中, 用配置好的 NH_4F 水溶液和混合碱水溶液控制滴速为 1.5 mL/min 同时滴入混合金属盐水溶液中, 期间一直通入氧气搅

拌6h后再老化12h;反应后取出,用去离子水洗反应产物3次,再用无水乙醇洗1次,将沉淀物放入60℃烘箱一夜,得到三元金属氢氧化物前驱体(记为 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$)。

[0070] (2) 将步骤(1)得到的三元金属氢氧化物前驱体和乙炔黑、PVDF以及N-甲基吡咯烷酮按照混合制成浆料(三元金属氢氧化物前驱体、乙炔黑和PVDF的质量比为70:20:10),涂覆于集流体Ti箔上,在真空干燥箱中60℃下干燥6h,干燥后的集流体与浆料组成电极片。

[0071] (3) 将步骤(2)得到的电极片置于1mol/L KOH溶液中作为工作电极,饱和甘汞电极作为参比电极,Pt电极作为对电极,电压区间为0~0.6V,扫速为100mV/s,利用循环伏安法对工作电极进行6次循环,在电极片的集流体表面得到含氢离子空位的三元金属氢氧化物($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}(\text{OH})_8(\text{CO}_3)_{0.5} \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$,记为 $\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$),集流体Ti箔与复合其表面的含氢离子空位的三元金属氢氧化物构成电池正极电极片。

[0072] 对实施例1制备的含氢离子空位的三元金属氢氧化物进行结构表征:

[0073] 图1为三元金属氢氧化物前驱体的扫描电镜图(SEM),图2为含氢离子空位的三元金属氢氧化物的扫描电镜图(SEM)。从图1和图2中可以看出,三元金属氢氧化物 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 在循环伏安处理过程前后均保持着层叠的片状结构,片状结构沿着(003)晶面生长且在边缘处表现出弯曲的形貌,同时可以测得其粒径为150~200nm;片状结构之间彼此是分散的,相邻的片状结构之间呈一定角度设置,整个材料整体为花状。

[0074] 图3是实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$)和含氢空位的三元金属氢氧化物($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$)的X射线粉末衍射图(XRD)。图3说明 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 和 $\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 都具有典型的层状氢氧化物的XRD衍射峰。值得注意的是,通过电化学处理后的 $\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 的(003)衍射峰从原始的 11.1° 偏移到了 11.6° ,说明层间距有些许减小。这是由于在电化学处理中, $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 上的氢离子被拔掉,为了材料整体的电荷守恒,层间中原有的阴离子(碳酸根离子)会从层间逸出,最终导致层间距有微弱减小。

[0075] 图4是实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$)和含氢空位的三元金属氢氧化物($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$)的O1s轨道的X射线光电子能谱(XPS)。从图4可以看出,相比于 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 只有-OH和M-O键的特征峰, $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 在经过电化学处理后O1s谱图中530eV处出现新峰,这对应着 O^{2-} 的特征峰,说明经过电化学处理后成功地将氢空位引入了LDHs结构中。

[0076] 图5是实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$)和含氢空位的三元金属氢氧化物($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$)的傅里叶变化红外光谱图(FT-IR)。由图5可以看出, $\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 在 1380cm^{-1} 处碳酸根的振动峰相比于原始 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 中的强度减弱很多,证明了 $\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 层间阴离子的溶出现象。

[0077] 图6是实施例1得到的含氢空位的三元金属氢氧化物($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$)的高倍透射电镜图(HRTEM)。从图6中可以看出, $\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 的晶体间距为0.26nm,这与原始 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 的(100)晶面的间距一致,说明在电化学处理前后材料的结构并没有明显的改变。这与图3所述的结构是一致的。

[0078] 图7为实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$)和含氢空位的三元金属氢氧化物($\text{H}_v\text{-Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$)的Ni 2p轨道的X射线光电子能谱(XPS)。从图7可以看出, $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}\text{-LDHs}$ 在经过电化学处理后,Ni 2p_{3/2}从原始的855.75eV移动到

856.45eV, Ni $2p_{1/2}$ 从原始的873.3eV移动到874.17eV,说明结构中的Ni的氧化态升高。

[0079] 图8为实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs)和含氢空位的三元金属氢氧化物(H_v - $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs)的Mn $2p$ 轨道的X射线光电子能谱。由图8可以看出, $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs在经过电化学处理后Mn $2p_{3/2}$ 和Mn $2p_{1/2}$ 的结合能也向高结合能处移动,说明结构中的Mn的氧化态升高。

[0080] 图9为实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs)和含氢空位的三元金属氢氧化物(H_v - $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs)的Fe $2p$ 轨道的X射线光电子能谱。由图9可以看出, $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs在经过电化学处理后Fe $2p_{3/2}$ 和Fe $2p_{1/2}$ 的结合能也向高结合能处移动,说明结构中的Fe的氧化态升高。

[0081] 对实施例1制备的含氢离子空位的三元金属氢氧化物进行电化学性能测试:

[0082] 采用循环伏安法和恒电流充放电法对含氢离子空位的三元金属氢氧化物(H_v - $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs)作为锌离子电池正极材料的电化学性能进行测量,测试中,集流体Ti箔与复合其表面的含氢离子空位的三元金属氢氧化物构成电池正极电极片,将该正极电极片组装为纽扣电池,负极为直径10mm的圆片锌箔, ZnSO_4 和 MnSO_4 的混合溶液作为电解质溶液,其中 ZnSO_4 的浓度为0.2mol/L, MnSO_4 的浓度为0.05mol/L,测试结果如下:

[0083] 图10是以实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体($\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs)和以实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物(H_v - $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs)作为锌离子电池正极材料的循环伏安曲线图(扫描速率为0.8mV/s),从图10中可以看出, H_v - $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs的曲线面积比 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs的曲线面积更大,说明了 H_v - $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs可以存储更多容量。其次, H_v - $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs的氧化还原峰对应的电流密度都比 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs大,说明 H_v - $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs的反应活性更高。

[0084] 图11为实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs作为锌离子正极材料在50mA/g的电流密度下的充放电曲线图。由图11可以看出, $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs材料的储锌容量在50mA/g的电流密度下,首次放电过程中达到140mAh/g的储锌容量。

[0085] 图12为实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物(H_v - $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs)作为锌离子电池正极材料在50mA/g的电流密度下的充放电曲线图。由图12可以看出,含氢离子空位的三元金属氢氧化物(H_v - $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs)材料的储锌容量在50mA/g的电流密度下,首次放电过程中达到265mAh/g的储锌容量。

[0086] 图13为实施例1得到的三元金属氢氧化物前驱体 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs作为锌离子正极材料在100mA/g的电流密度下的充放电长循环图。由图13可以看出, $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs材料的储锌容量在100mA/g的电流密度下,随着循环表现出容量衰减的现象,从起始170mAh/g的容量在循环100圈后衰减到80mAh/g。

[0087] 图14为实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物(H_v - $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs)作为锌离子电池正极材料在100mA/g的电流密度下的充放电长循环图。由图14可以看出,含氢离子空位的三元金属氢氧化物(H_v - $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs)材料的储锌容量在100mA/g的电流密度下,表现出较好的循环稳定性,电极储能过程中最大为328mAh/g的容量,在循环100圈后仅衰减到280mAh/g。

[0088] 图15为实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物(H_v - $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs)作为锌离子电池正极材料在1000mA/g的大电流密度下的充放电循环图。在大电流密度下循

环500圈后, $H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs材料的储锌容量稳定在120mAh/g左右, 容量保持率为85%, 说明所制备的正极材料结构稳定, 电化学性能优异。

[0089] 图16为实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs) 作为锌离子电池正极材料在不同充放电电压点下的X射线衍射图以及充放电曲线图(恒电流充放电中, 电池电压随着时间的变化图)。从图16中可以看出, 含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs) 材料的储能机理与所报道的Mn基氧化物类似, 材料在放电过程中, 由于Zn离子嵌入材料层间导致层间距增大, 表现在 $H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs的(003)衍射峰向低角度移动, 同时伴随着碱式硫酸锌的生成 ($Zn_4(OH)_6 \cdot SO_4 \cdot 0.5H_2O$)。充电过程中, Zn离子从正极材料中脱出, (003)峰会恢复到原来的角度, 同时碱式硫酸锌溶解。

[0090] 图17为实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs) 作为锌离子电池正极材料在不同充放电电压点下的扫描电镜图。由图17可以看出, 含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs) 材料在循环过程中仍保持着层叠的片状结构, 同时也证明了碱式硫酸锌的在充放电过程中是可逆的反应。

[0091] 图18和图19分别是实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs) 作为锌离子电池正极材料在不同充放电电压点下的Mn 2p的XPS图和Fe 2p的XPS图。由图18和图19可以看出, $H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs电极在充放电过程中, Mn 2p和Fe 2p的氧化态发生可逆的变化, 说明在电极循环过程中, $H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs中Mn和Fe是氧化还原电对。

[0092] 图20是实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs) 作为锌离子电池正极材料在不同充放电电压点下的Ni 2p的XPS图。图20说明Ni在 $H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs电极充放电过程中氧化态是不发生变化的, 说明Ni在正极材料结构中起到了结构稳定的作用。

[0093] 图21是实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs) 作为锌离子电池正极材料时, 锌在其体相扩散动力学表征图。图21说明Fe的掺入材料, 可以有效的降低正极材料在充放电过程中由于Mn离子变价引起的结构畸变。当Mn离子变价过程中, 由于 Mn^{3+} 离子中存在姜泰勒效应, 会导致Mn- O_6 八面体发生较强的结构畸变, 而Fe离子的掺入会使得Mn- O_6 八面体c方向的拉伸力减弱, ab面拉长, 使得 $H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs中6个Mn-O键长保持接近, 这样会抑制Mn- O_6 八面体畸变带来的结构影响。

[0094] 图22是实施例1得到的含氢离子空位的三元金属氢氧化物 ($H_v-Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs) 相比于没有Fe掺杂的金属氧化物和无氢离子空位的氢氧化物在充放电过程中Mn离子配位结构变化示意图。

[0095] 为了探究最佳Fe掺杂量, 通过调控Mn和Fe的投料比对所制备的三元氢氧化物组成进行调控, 由对比例1~5分别制备出 Ni_3Mn_1 -LDHs、 $Ni_3Mn_{0.9}Fe_{0.1}$ -LDHs、 $Ni_3Mn_{0.7}Fe_{0.3}$ -LDHs、 $Ni_3Mn_{0.5}Fe_{0.5}$ -LDHs、 $Ni_3Mn_{0.3}Fe_{0.7}$ -LDHs, 具体如下:

[0096] 对比例1

[0097] 本对比例通过以下方法制备二元金属氢氧化物材料:

[0098] (1) 将硝酸镍 ($Ni(NO_3)_2$) 和硝酸锰 ($Mn(NO_3)_2$) 溶解于250mL去离子水中配成混合金属盐水溶液, 其中硝酸镍浓度为0.75mmol/L, 硝酸锰的浓度为0.25mmol/L;

[0099] 将 NH_4F 溶于50mL去离子水中, 配成浓度18mmol/L的 NH_4F 水溶液;

[0100] 将NaOH和Na₂CO₃溶于50mL去离子水中配成混合碱水溶液,其中NaOH的浓度为12mmol/L,Na₂CO₃的浓度为1mmol/L;

[0101] 将配置好的混合金属盐水溶液转移到500mL的烧杯中,用配置好的NH₄F水溶液和混合碱水溶液控制滴速为1.5mL/min同时滴入混合金属盐水溶液中,期间一直通入氧气搅拌6h后再老化12h。反应后取出,用去离子水洗反应产物3次,再用无水乙醇洗1次,将沉淀物放入60℃烘箱一夜,得到二元金属氢氧化物前驱体。

[0102] (2) 将步骤(1)得到的二元金属氢氧化物前驱体和乙炔黑、PVDF以及N-甲基吡咯烷酮混合制成浆料(二元金属氢氧化物前驱体、乙炔黑和PVDF的质量比为70:20:10),涂覆于集流体Ti箔上,在真空干燥箱中60℃下干燥6h后,在集流体Ti箔表面得到二元金属氢氧化物材料,记为Ni₃Mn₁-LDHs。

[0103] 对比例2

[0104] 本对比例通过以下方法制备三元金属氢氧化物材料:

[0105] (1) 将硝酸镍(Ni(NO₃)₂)、硝酸锰(Mn(NO₃)₂)和硝酸铁(Fe(NO₃)₃)溶解于250mL去离子水中配成混合金属盐水溶液,其中硝酸镍浓度为0.75mmol/L,硝酸锰和硝酸铁的总浓度为0.25mmol/L,硝酸锰和硝酸铁的摩尔浓度比为9:1;

[0106] 将NH₄F溶于50mL去离子水中,配成18mmol/L的NH₄F水溶液;

[0107] 将NaOH和Na₂CO₃溶于50mL去离子水中配成混合碱水溶液,其中NaOH的浓度为12mmol/L,Na₂CO₃的浓度为1mmol/L;

[0108] 将配置好的溶液转移到500mL的烧杯中,用配置好的NH₄F水溶液和混合碱水溶液控制滴速为1.5mL/min同时滴入混合金属盐水中,期间一直通入氧气搅拌6h后再老化12h;反应后取出,用去离子水洗反应产物3次,再用无水乙醇洗1次,将沉淀物放入60℃烘箱一夜,得到三元金属氢氧化物前驱体。

[0109] (2) 将步骤(1)得到的三元金属氢氧化物前驱体和乙炔黑、PVDF以及N-甲基吡咯烷酮混合制成浆料(三元金属氢氧化物前驱体、乙炔黑和PVDF的质量比为70:20:10),涂覆于集流体Ti箔上,在真空干燥箱中60℃下干燥6h后,在集流体Ti箔表面得到三元金属氢氧化物材料,记为Ni₃Mn_{0.9}Fe_{0.1}-LDHs。

[0110] 对比例3

[0111] 本对比例通过以下方法制备三元金属氢氧化物材料:

[0112] (1) 将硝酸镍(Ni(NO₃)₂)、硝酸锰(Mn(NO₃)₂)和硝酸铁(Fe(NO₃)₃)溶解于250mL去离子水中配成混合金属盐水溶液,其中硝酸镍浓度为0.75mmol/L,硝酸锰和硝酸铁的总浓度为0.25mmol/L,硝酸锰和硝酸铁的摩尔浓度比为7:3。

[0113] 将NH₄F溶于50mL去离子水中,配成浓度为18mmol/L的NH₄F水溶液;

[0114] 将NaOH和Na₂CO₃溶于50mL去离子水中配成混合碱水溶液,其中NaOH的浓度为12mmol/L,Na₂CO₃的浓度为1mmol/L;

[0115] 将配置好的混合金属盐水溶液转移到500mL的烧杯中,用配置好的NH₄F水溶液和混合碱水溶液控制滴速为1.5mL/min同时滴入混合金属盐水溶液中,期间一直通入氧气搅拌6h后再老化12h;反应后取出,用去离子水洗反应产物3次,再用无水乙醇洗1次,将沉淀物放入60℃烘箱一夜,得到三元金属氢氧化物前驱体;

[0116] (2) 将步骤(1)得到的三元金属氢氧化物前驱体和乙炔黑、PVDF以及N-甲基吡咯烷

酮混合制成浆料(三元金属氢氧化物前驱体、乙炔黑和PVDF的质量比为70:20:10),涂覆于集流体Ti箔上,在真空干燥箱中60°C下干燥6h后,在集流体Ti箔表面得到三元金属氢氧化物材料,记为 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs。

[0117] 对比例4

[0118] 本对比例通过以下方法制备三元金属氢氧化物材料:

[0119] (1) 将硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)和硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)溶解于250mL去离子水中配成混合金属盐水溶液,其中硝酸镍浓度为0.75mmol/L,硝酸锰和硝酸铁的总浓度为0.25mmol/L,硝酸锰和硝酸铁的摩尔浓度比为5:5;

[0120] 将 NH_4F 溶于50mL去离子水中,配成浓度为18mmol/L的 NH_4F 水溶液;

[0121] 将NaOH和 Na_2CO_3 溶于50mL去离子水中配成混合碱水溶液,其中NaOH的浓度为12mmol/L, Na_2CO_3 的浓度为1mmol/L;

[0122] 将配置好的混合金属盐水溶液转移到500mL的烧杯中,用配置好的 NH_4F 水溶液和混合碱水溶液控制滴速为1.5mL/min同时滴入混合金属盐水溶液中,期间一直通入氧气搅拌6h后再老化12h;反应后取出,用去离子水洗反应产物3次,再用无水乙醇洗1次,将沉淀物放入60°C烘箱一夜,得到三元金属氢氧化物前驱体。

[0123] (2) 将步骤(1)得到的三元金属氢氧化物前驱体和乙炔黑、PVDF以及N-甲基吡咯烷酮混合制成浆料(三元金属氢氧化物前驱体、乙炔黑和PVDF的质量比为70:20:10),涂覆于集流体Ti箔上,在真空干燥箱中60°C下干燥6h后,在集流体Ti箔表面得到三元金属氢氧化物材料,记为 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ -LDHs。

[0124] 对比例5

[0125] 本对比例通过以下方法制备三元金属氢氧化物材料:

[0126] (1) 将硝酸镍($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$)、硝酸锰($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$)和硝酸铁($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$)溶解于250mL去离子水中配成混合盐溶液,其中硝酸镍浓度为0.75mmol/L,硝酸锰和硝酸铁的总浓度为0.25mmol/L,硝酸锰和硝酸铁的摩尔浓度比为3:7;

[0127] 将 NH_4F 溶于50mL去离子水中,配成浓度为18mmol/L的 NH_4F 水溶液;

[0128] 将NaOH和 Na_2CO_3 溶于50mL去离子水中配成混合碱水溶液,其中NaOH的浓度为12mmol/L, Na_2CO_3 的浓度为1mmol/L;

[0129] 将配置好的混合金属盐水溶液转移到500mL的烧杯中,用配置好的 NH_4F 水溶液和混合碱水溶液控制滴速为1.5mL/min同时滴入混合金属盐水溶液中,期间一直通入氧气搅拌6h后再老化12h;反应后取出,用去离子水洗反应产物3次,再用无水乙醇洗1次,将沉淀物放入60°C烘箱一夜,得到三元金属氢氧化物前驱体。

[0130] (2) 将步骤(1)得到的三元金属氢氧化物前驱体和乙炔黑、PVDF以及N-甲基吡咯烷酮混合制成浆料(三元金属氢氧化物前驱体、乙炔黑和PVDF的质量比为70:20:10),涂覆于集流体Ti箔上,在真空干燥箱中60°C下干燥6h后,在集流体Ti箔表面得到三元金属氢氧化物材料,记为 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}$ -LDHs。

[0131] 图23是对比例1~5制备的不同Fe掺杂量的三元金属氢氧化物材料的XRD图。由图23可以看出,其均具有LDHs特征衍射峰,但是随着Fe含量的增加,LDHs的衍射峰强度发生减弱,说明Fe过量掺杂会减弱LDHs的结晶性。

[0132] 图24是对比例1~5制备的不同Fe掺杂量的三元金属氢氧化物材料的扫描电镜图,

图24中, (a) 为 Ni_3Mn_1 -LDHs电极材料的扫描电镜图, (b) 为 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.9}\text{Fe}_{0.1}$ -LDH电极材料的扫描电镜图, (c) 为 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.7}\text{Fe}_{0.3}$ -LDHs电极材料的扫描电镜图, (d) 为 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}$ -LDHs电极材料的扫描电镜图, (e) 为 $\text{Ni}_3\text{Mn}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}$ -LDHs电极材料的扫描电镜图。通过扫描电镜图发现, 随着Fe的掺杂量增多, 材料的片状结构逐渐变差。

[0133] 将对比例1~5制备的不同Fe掺杂量的三元金属氢氧化物作为水系锌离子电池的正极材料进行电化学性能的测试, 图25是对比例1~5制备的不同Fe掺杂量的三元金属氢氧化物作为水系锌离子电池正极材料的电化学循环稳定性图。由图25可以看出Fe掺杂量为0.3时, 循环性能是较好的, 因此选择Fe掺杂量为0.3的三元金属氢氧化物作为前驱体。

[0134] 由以上实施例可以看出, 本发明提供的含氢离子空位的三元金属氢氧化物作为锌离子电池正极材料具有优异的电化学性能, 循环寿命长、循环稳定性好、储能容量高。

[0135] 以上所述仅是本发明的优选实施方式, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员来说, 在不脱离本发明原理的前提下, 还可以做出若干改进和润饰, 这些改进和润饰也应视为本发明的保护范围。

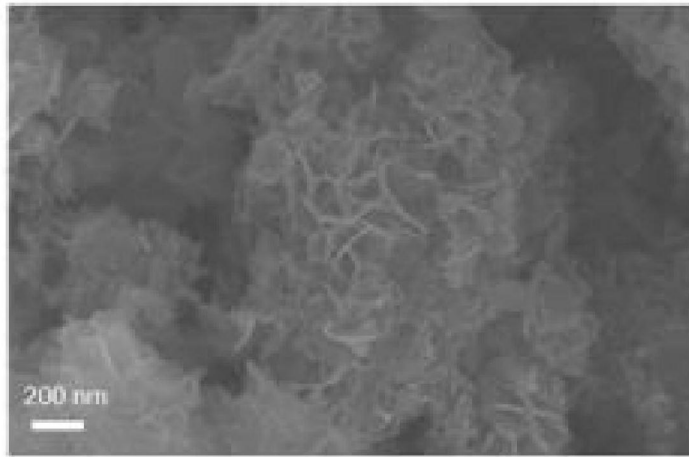


图1

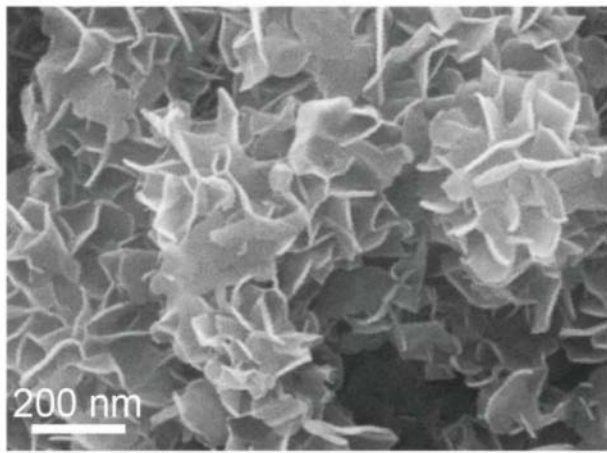


图2

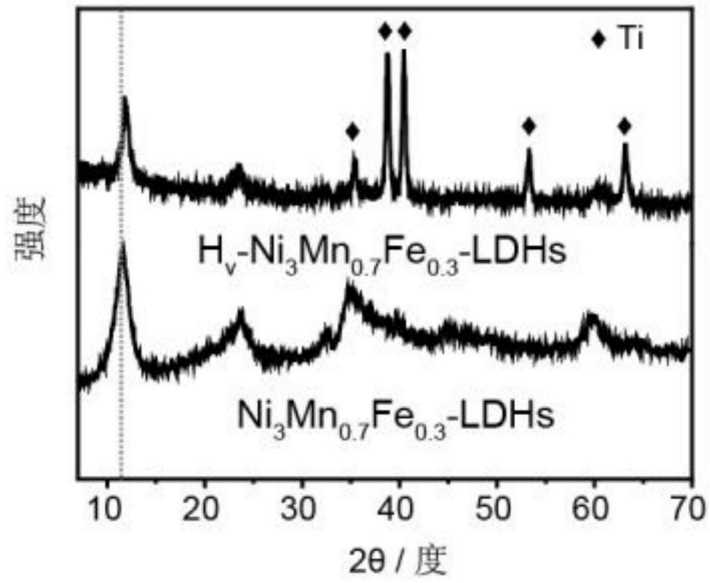


图3

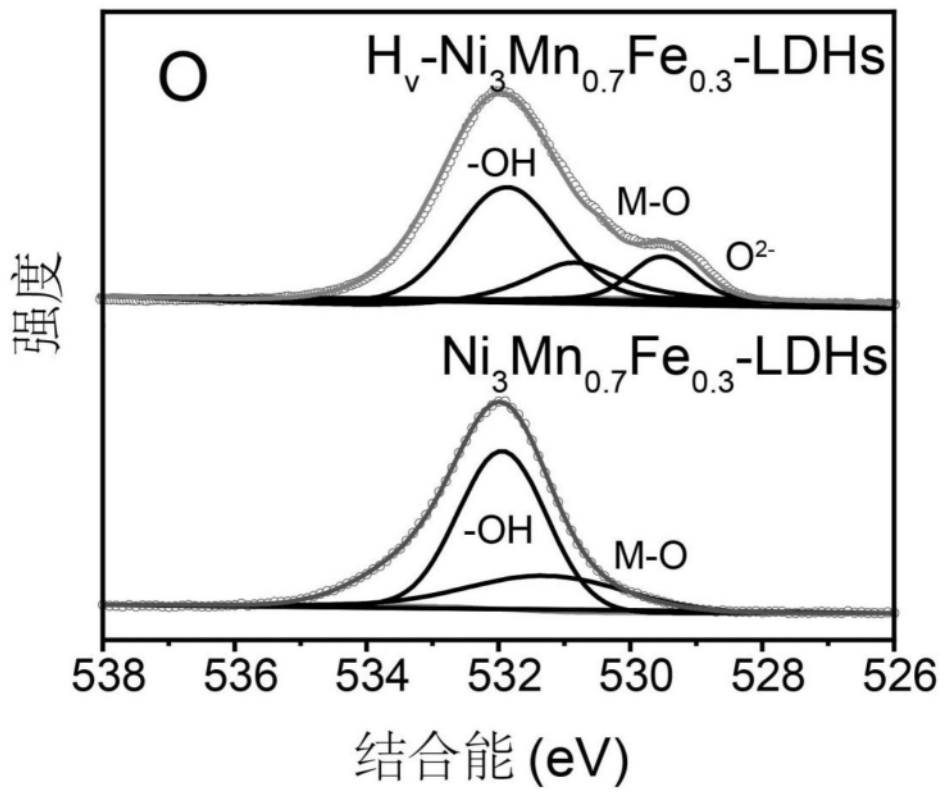


图4

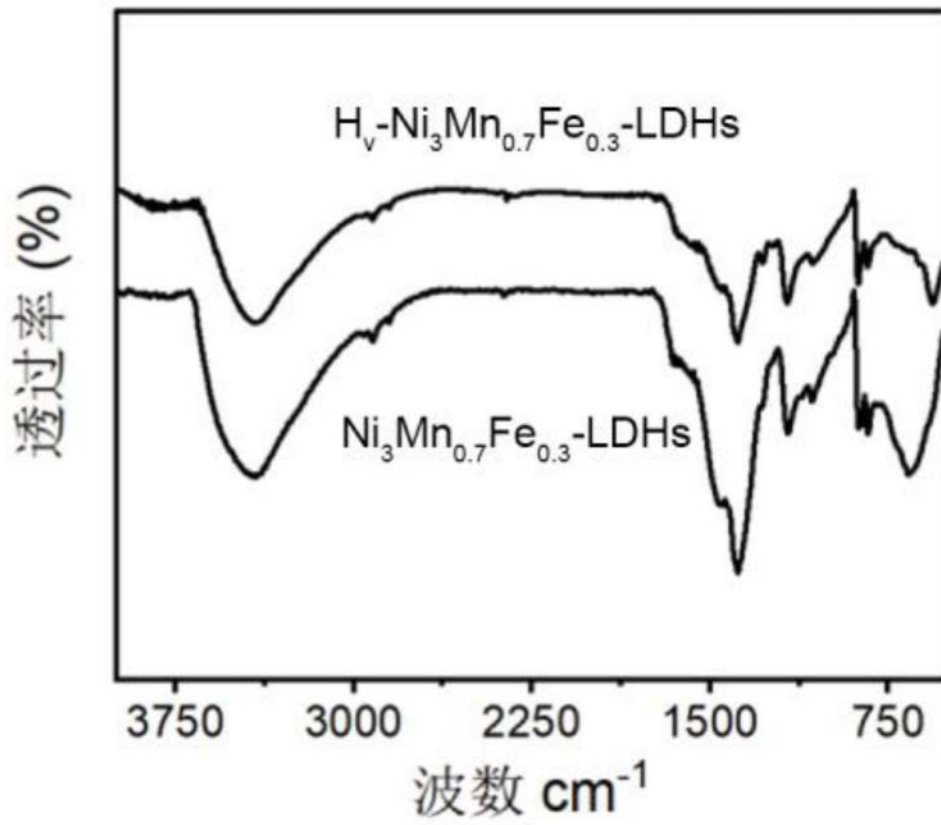


图5

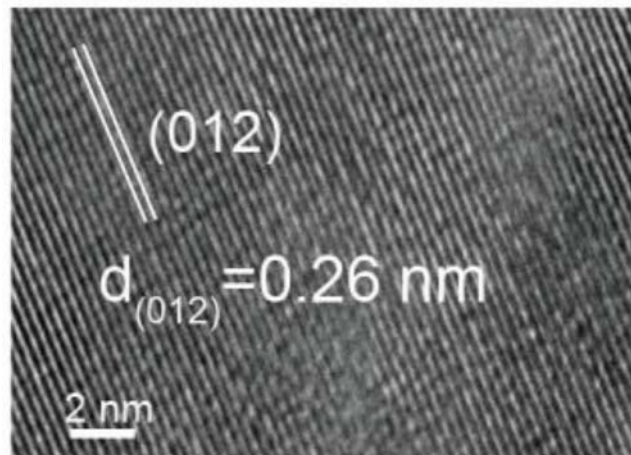


图6

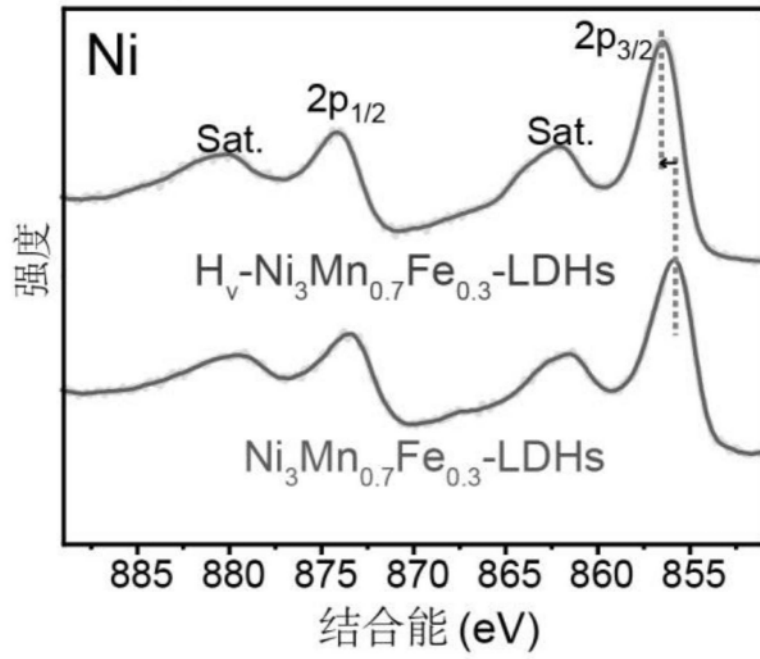


图7

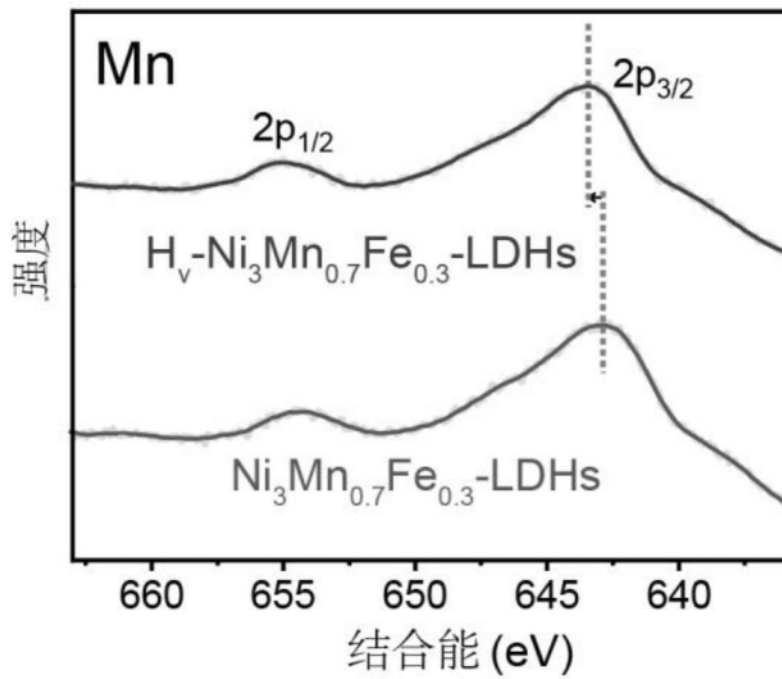


图8

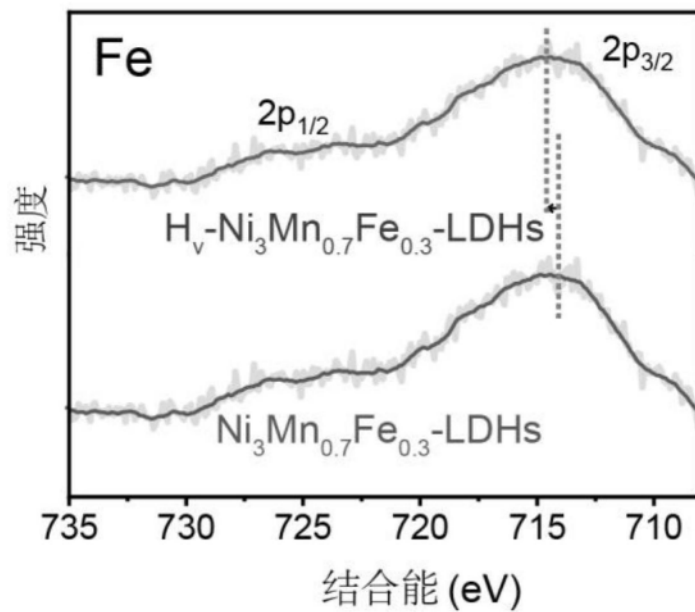


图9

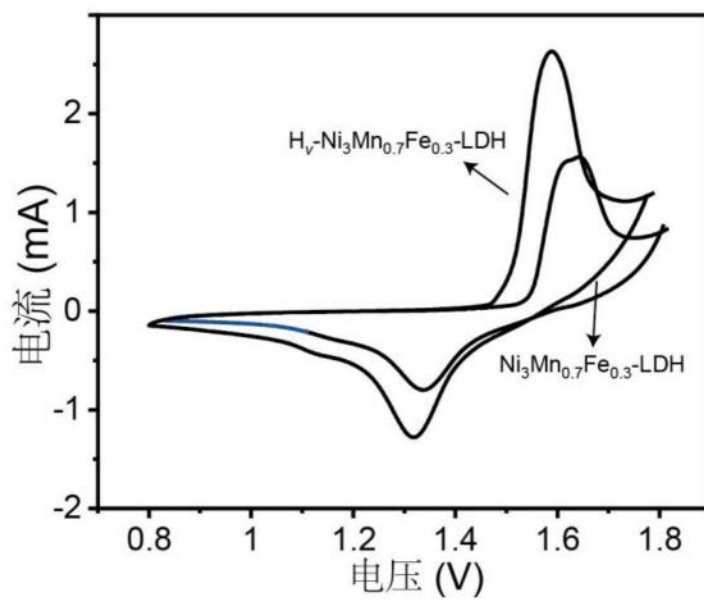


图10

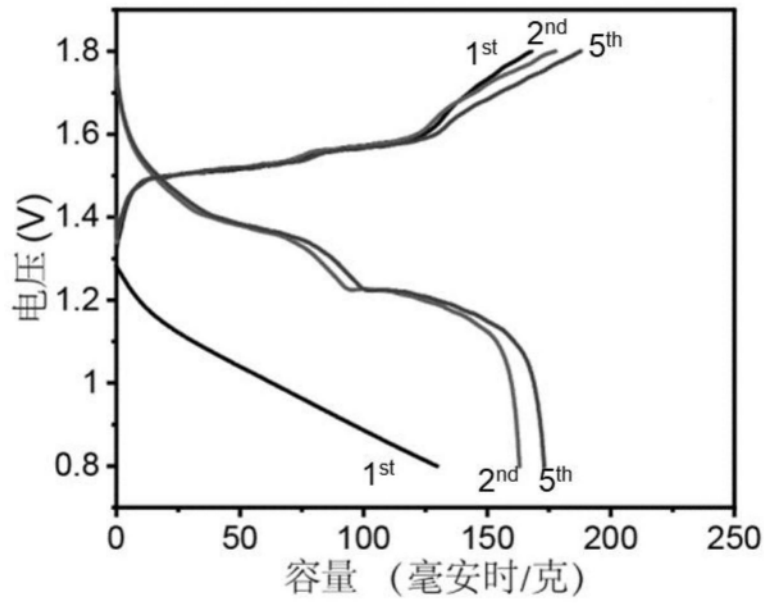


图11

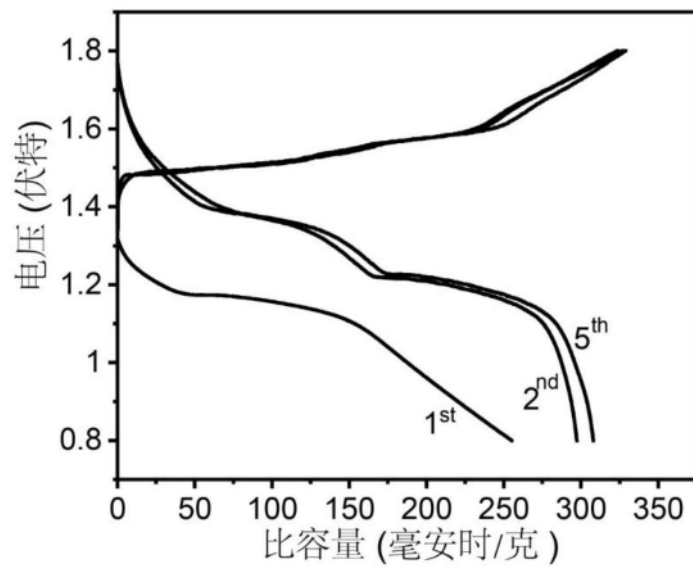


图12

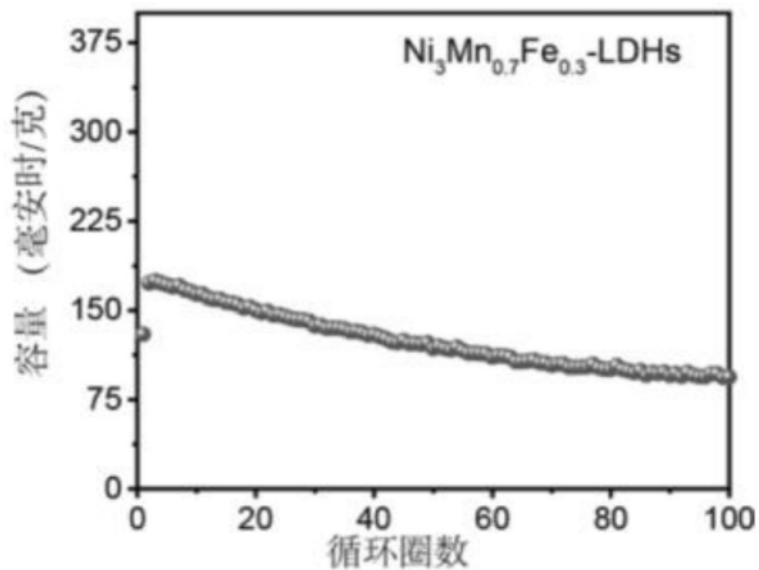


图13

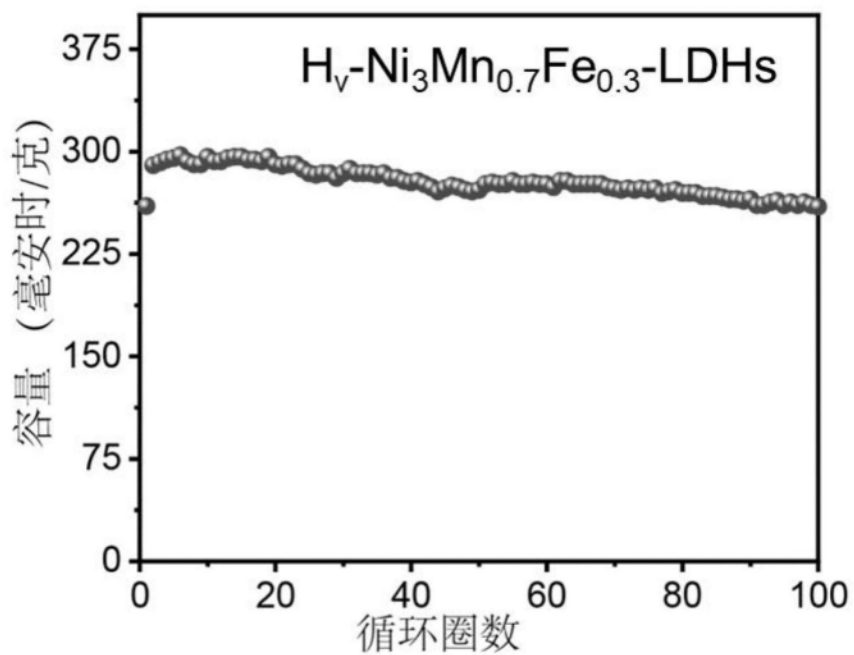


图14

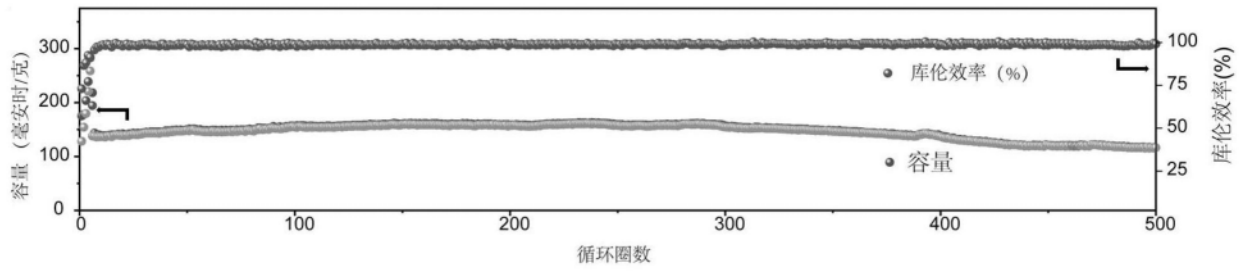


图15

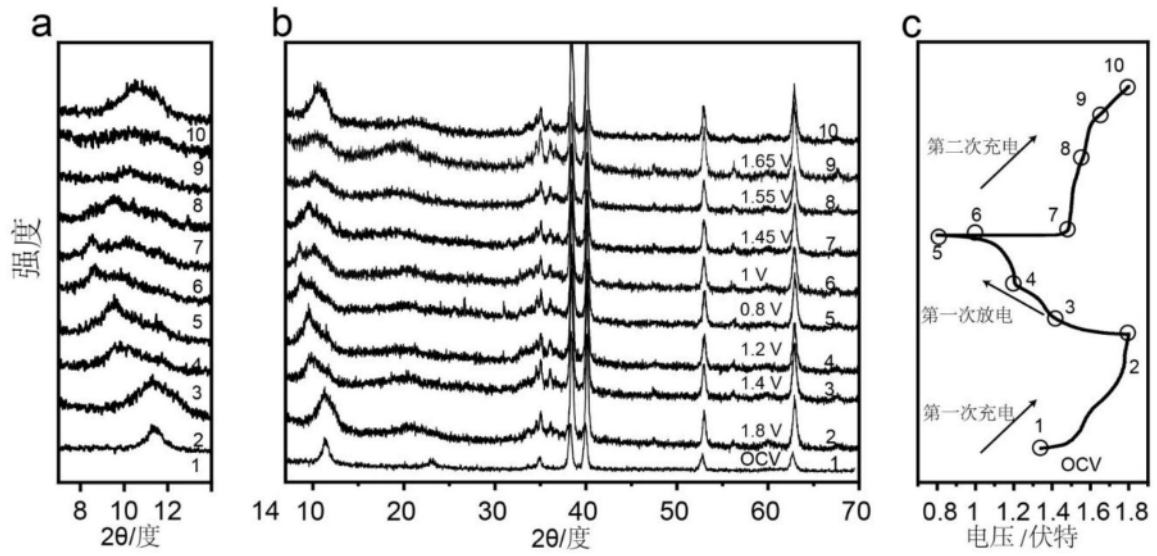


图16

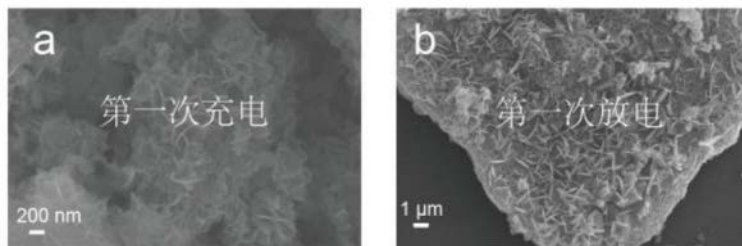


图17

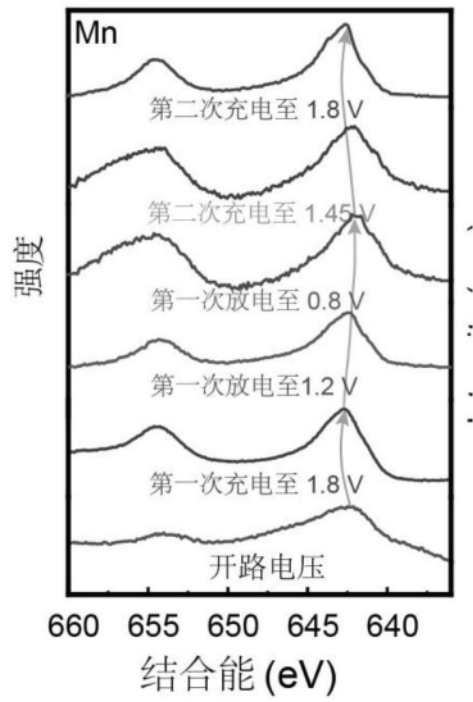


图18

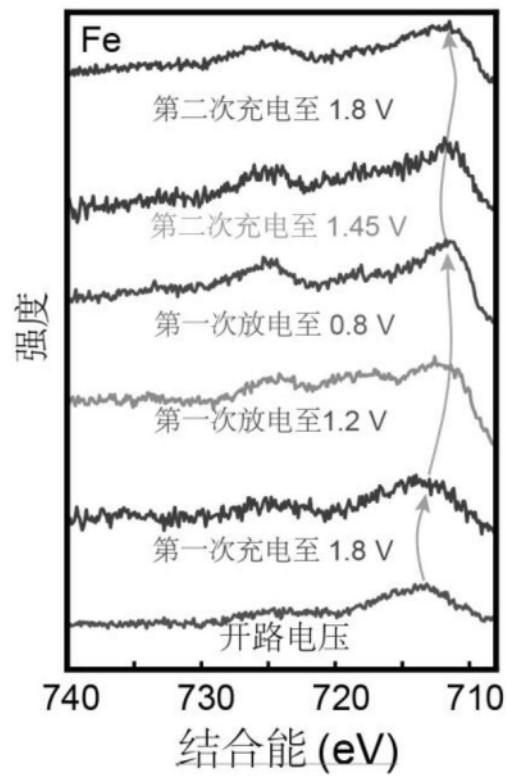


图19

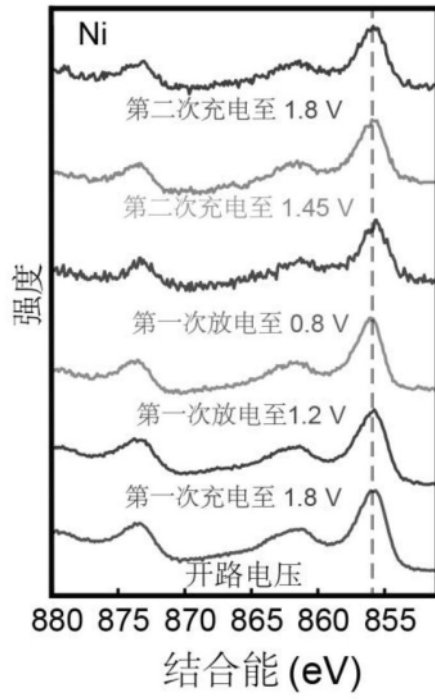


图20

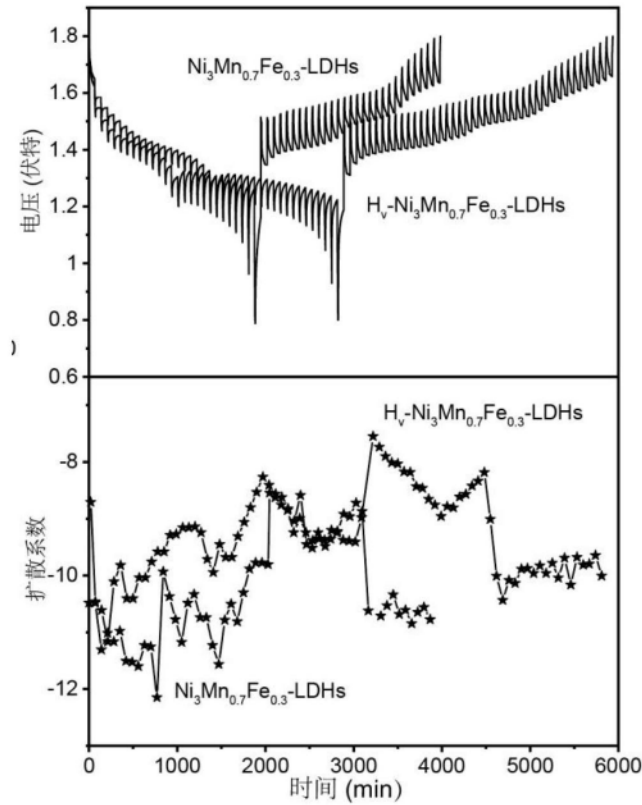


图21

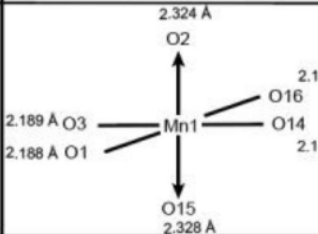
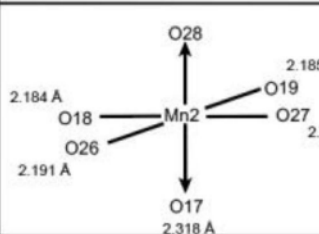
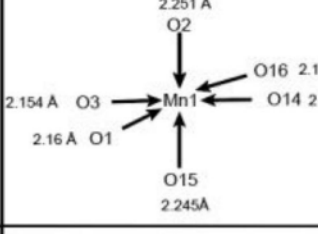
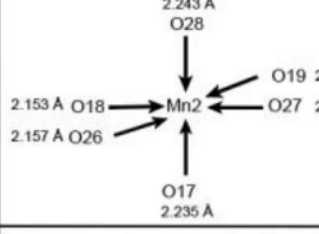
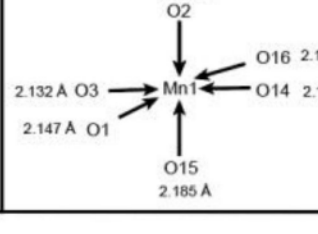
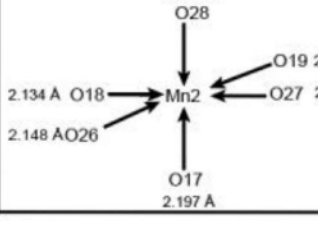
	Mn 1	Mn 2	结构畸变
NiMn-LDHs			严重
NiMnFe-LDHs			缓解
H _v -NiMnFe-LDHs			缓解

图22

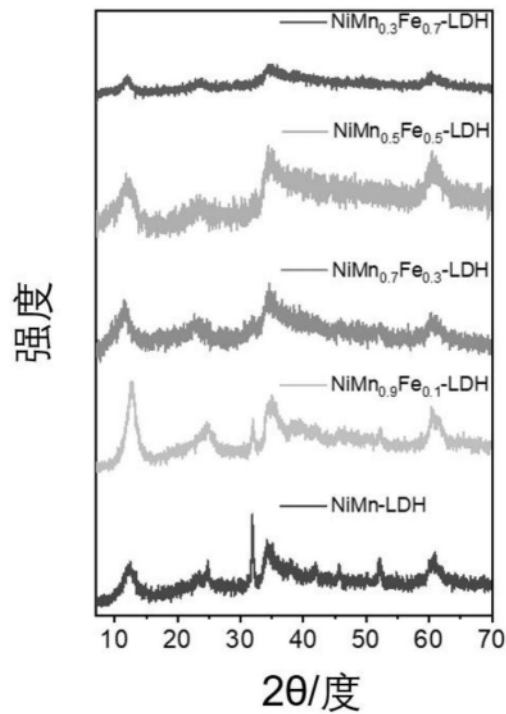


图23

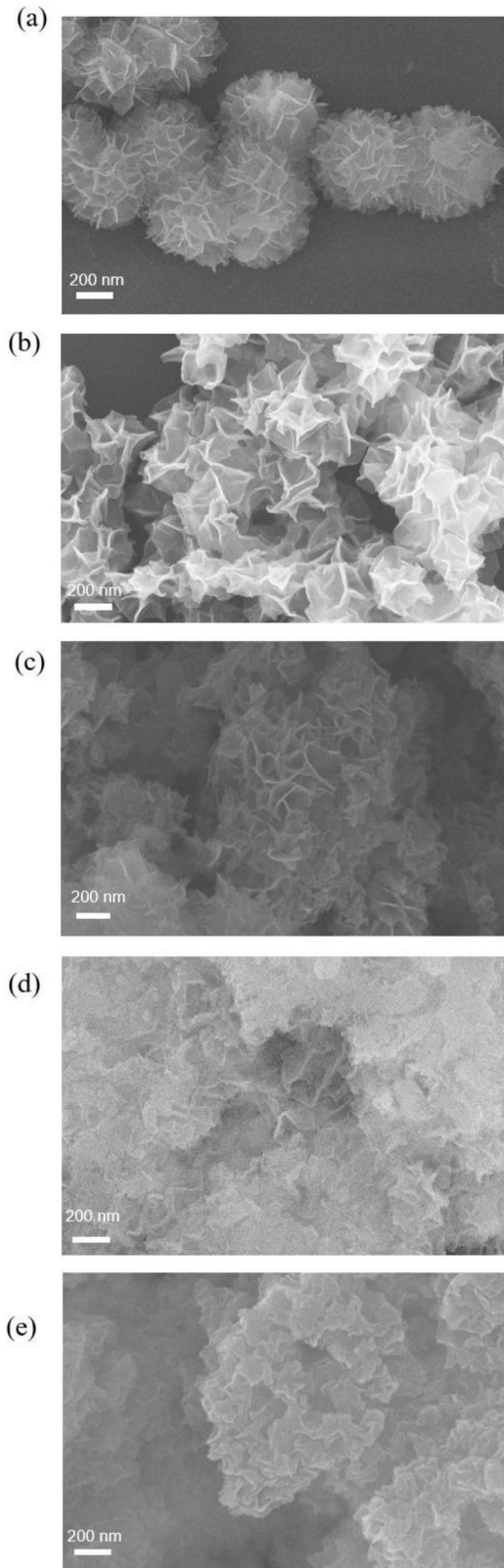


图24

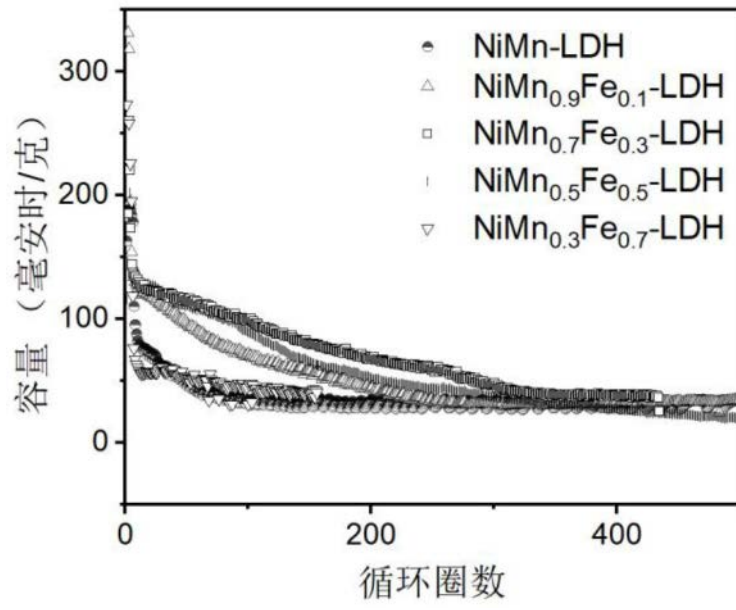


图25