



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 106057477 A

(43)申请公布日 2016.10.26

(21)申请号 201610587276.3

H01G 11/60(2013.01)

(22)申请日 2016.07.22

H01G 11/34(2013.01)

(71)申请人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区北京市100084-82信箱

(72)发明人 蒲薇华 王珊珊 叶霞 吴玉龙
杨明德

(74)专利代理机构 北京众合诚成知识产权代理有限公司 11246

代理人 陈波

(51)Int.Cl.

H01G 11/06(2013.01)

H01G 11/84(2013.01)

H01G 11/46(2013.01)

H01G 11/58(2013.01)

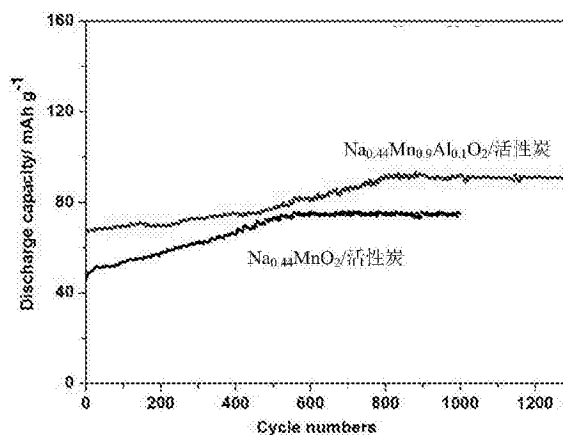
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种水系可充钠离子电容电池及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种水系可充钠离子电容电池及其制备方法。该电容电池的正极活性材料采用 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 或离子掺杂的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$,通式为 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$,其中M为Al、Li、Fe、Co、Ni中的一种或两种, $0 \leq y \leq 0.1$;负极活性材料采用多孔活性炭、硬碳、介孔碳、碳纳米管、无序碳、石墨中的一种。本发明电容电池具有高比容量、高功率密度、长循环寿命和良好倍率性能,以及安全、环保、价格低廉等优点。特别是采用助熔剂固相反应法制备正极材料过程较不加助熔剂反应过程更加节能环保,且制备的正极活性材料具有更大的放电比容量。



1. 一种水系可充钠离子电容电池, 该电容电池包括正极极片、负极极片和介于两者间的隔膜, 以及具有离子导电性能的电解液, 其特征在于,

所述正极极片的活性材料采用 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 或离子掺杂的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$, 通式为 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, $0 \leq y \leq 0.1$; 其中M为Al、Li、Fe、Co、Ni、Cu中的一种或两种;

所述负极极片的活性材料采用多孔活性炭、硬碳、介孔碳、碳纳米管、无序碳、石墨中的一种。

2. 根据权利要求1所述一种水系可充钠离子电容电池, 其特征在于, 所述正极极片中含有质量比为60~100%的活性材料、0~35%的导电剂以及0~5%的粘结剂;

所述负极极片中含有质量比为60~100%的活性材料、0~35%的导电剂以及0~5%的粘结剂。

3. 根据权利要求2所述一种水系可充钠离子电容电池, 其特征在于, 所述导电剂为碳黑、石墨、乙炔黑、碳纳米管、石墨烯、纳米碳纤维、膨胀石墨、导电聚合物的一种。

4. 根据权利要求2所述一种水系可充钠离子电容电池, 其特征在于, 所述粘结剂为聚四氟乙烯、聚偏二氟乙烯、聚氯乙烯、聚乙烯醇、羧甲基纤维素钠中的一种。

5. 根据权利要求1所述一种水系可充钠离子电容电池, 其特征在于, 所述电解液采用含 $0.5 \sim 10 \text{ mol/L Na}^+$ 无机盐的水溶液; 所述 Na^+ 无机盐为 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 NaCl 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaClO_4 中的一种或几种。

6. 根据权利要求1所述一种水系可充钠离子电容电池, 其特征在于, 所述隔膜为聚丙烯膜、无纺布、聚氯乙烯微孔膜、聚乙烯微孔膜、玻璃纤维中的一种。

7. 一种水系可充钠离子电容电池的制备方法, 其特征在于, 包括以下步骤:

(1) 正极活性材料的制备, 采用以下任意一种:

①以 MnO_2 为锰源, Na_2CO_3 为钠源, 按照摩尔比为1:0.22进行研磨混匀、压片, 于 500°C 空气气氛煅烧5h, 降至室温, 再研磨混匀、压片, 于 900°C 空气气氛煅烧12h, 反应完全后, 分别用去离子水 and 无水乙醇洗涤, 除去杂离子, 于 60°C 空气气氛中烘干, 得 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 活性材料;

②按照Na、Mn、M的摩尔比为 $0.44:(1-y):y$ 将 MnCO_3 , Na_2CO_3 与掺杂离子M的前身物进行研磨混匀, 按照NaCl与 Na_2CO_3 的摩尔比为23:1加入NaCl作为助熔剂, 继续研磨混匀, 于 850°C 空气气氛煅烧5h, 反应完全后, 分别用去离子水 and 无水乙醇洗涤, 除去杂离子, 于 60°C 空气中烘干, 得到离子掺杂的正极活性材料 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, $0 \leq y \leq 0.1$; 其中掺杂离子M为Al、Li、Fe、Co、Ni、Cu中的一种或两种; 掺杂离子M的前身物为 Li_2CO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 中的一种或两种;

(2) 正极极片的制备:

以无水乙醇作为溶剂, 将一定质量比例的正极活性材料、导电剂、粘结剂混匀, 压片, 烘干, 制得;

(3) 负极极片的制备:

负极极片的活性材料采用多孔活性炭、硬碳、介孔碳、碳纳米管、无序碳、石墨中的一种; 以无水乙醇作为溶剂, 将一定质量比例的负极活性材料、导电剂、粘结剂混匀, 压片, 烘干, 制得;

(4) 组装电容电池:

采用上述步骤(2)制备的正极极片, 步骤(3)制备的负极极片, 隔膜和电解液, 组装电容

电池。

8.根据权利要求7所述一种水系可充钠离子电容电池的制备方法,其特征在于,负极、正极活性材料的质量比为1.5~2.5。

一种水系可充钠离子电容电池及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于二次电容电池技术领域,特别涉及一种水系可充钠离子电容电池及其制备方法。

背景技术

[0002] 随着可再生能源(太阳能、风能)和可再生能源发电技术的发展,寻求一种能量存储能力大的可再生储能装置是很必要的。未来大规模、固定式储能的二次储能装置不仅需要具有适当的电化学性能,更需要满足资源、成本、环境效益等应用要求。相比于目前现有的大规模水体系储能装置(如铅酸电池和镍氢电池)的高成本、长期使用循环寿命差、不安全、资源短缺、环境不友好等问题,人们将目光转移至具有低成本、高安全性、环境友好、资源丰富等优点的水溶液电解质锂离子或钠离子二次能量存储装置。近年来,随着锂电池的大规模应用,锂源大量减少,锂在地壳中的丰度仅为0.0065%,而钠则高达2.64%,储量丰富,成本低廉。实际上,在大规模固定式储能场合,成本、安全性及环境友好性能更为重要,故水溶液钠离子储能装置作为大规模能量存储装置更具应用优势,未来必将会成为大规模固定式储能领域主要储能方式之一。

发明内容

[0003] 基于此,本发明提供了一种水系可充钠离子电容电池及其制备方法。

[0004] 一种水系可充钠离子电容电池,该电容电池包括正极极片、负极极片和介于两者间的隔膜,以及具有离子导电性能的电解液,

[0005] 所述正极极片的活性材料采用 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 或离子掺杂的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$,通式为 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, $0 \leq y \leq 0.1$;其中M为Al、Li、Fe、Co、Ni、Cu中的一种或两种;

[0006] 所述负极极片的活性材料采用多孔活性炭、硬碳、介孔碳、碳纳米管、无序碳、石墨中的一种。

[0007] 所述正极极片中含有质量比为60~100%的活性材料、0~35%的导电剂以及0~5%的粘结剂;

[0008] 所述负极极片中含有质量比为60~100%的活性材料、0~35%的导电剂以及0~5%的粘结剂。

[0009] 所述导电剂为碳黑、石墨、乙炔黑、碳纳米管、石墨烯、纳米碳纤维、膨胀石墨、导电聚合物的一种。

[0010] 所述粘结剂为聚四氟乙烯(PTFE)、聚偏二氟乙烯(PVDF)、聚氯乙烯(PVC)、聚乙烯醇(PVA)、羧甲基纤维素钠(CMC)中的一种。

[0011] 所述电解液采用含0.5~10mol/L Na^+ 无机盐的水溶液;所述 Na^+ 无机盐为 Na_2SO_4 、 NaNO_3 、 NaCl 、 NaOH 、 Na_2CO_3 、 Na_3PO_4 、 Na_2HPO_4 、 NaH_2PO_4 、 $\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2$ 、 $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ 、 NaClO_4 中的一种或几种。

[0012] 所述隔膜为聚丙烯膜(PP)、无纺布、聚氯乙烯微孔膜(PVC)、聚乙烯微孔膜(PE)、玻

玻璃纤维中的一种。

[0013] 一种水系可充钠离子电容电池的制备方法,包括以下步骤:

[0014] (1)正极活性材料的制备,采用以下任意一种:

[0015] ①以 MnO_2 为锰源, Na_2CO_3 为钠源,按照摩尔比为1:0.22进行研磨混匀、压片,于500℃空气气氛煅烧5h,降至室温,再研磨混匀、压片,于900℃空气气氛煅烧12h,反应完全后,分别用去离子水和无水乙醇洗涤,除去杂离子,于60℃空气气氛中烘干,得 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 活性材料;

[0016] ②按照Na、Mn、M的摩尔比为0.44:(1-y):y将 MnCO_3 、 Na_2CO_3 与掺杂离子M的前身物进行研磨混匀,按照NaCl与 Na_2CO_3 的摩尔比为23:1加入NaCl作为助熔剂,继续研磨混匀,于850℃空气气氛煅烧5h,反应完全后,分别用去离子水和无水乙醇洗涤,除去杂离子,于60℃空气中烘干,得到离子掺杂的正极活性材料 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_2$, $0 \leq y \leq 0.1$;其中掺杂离子M为Al、Li、Fe、Co、Ni、Cu中的一种或两种;掺杂离子M的前身物为 Li_2CO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Cu}(\text{OH})_2$ 中的一种或两种;

[0017] (2)正极极片的制备:

[0018] 以无水乙醇作为溶剂,将一定质量比例的正极活性材料、导电剂、粘结剂混匀,压片,烘干,制得;

[0019] (3)负极极片的制备:

[0020] 负极极片的活性材料采用多孔活性炭、硬碳、介孔碳、碳纳米管、无序碳、石墨中的一种;以无水乙醇作为溶剂,将一定质量比例的负极活性材料、导电剂、粘结剂混匀,压片,烘干,制得;

[0021] (4)组装电容电池:

[0022] 采用上述步骤(2)制备的正极极片,步骤(3)制备的负极极片,隔膜和电解液,组装电容电池。

[0023] 负极、正极活性材料的质量比为1.5~2.5。

[0024] 本发明所述电容电池的工作原理:

[0025] 充电过程, Na^+ 从正极活性材料中脱出,通过电解液吸附在负极活性材料表面,电荷在负极表面和电解液之间形成 Na^+ 双电层,即负极通过电极表面 Na^+ 非法拉第反应存储电荷;放电过程, Na^+ 从负极表面解析,通过电解液嵌入正极活性材料中,正极发生法拉第反应,即正极通过 Na^+ 可逆嵌入、脱出释放电能。

[0026] 本发明的有益效果为:

[0027] 本发明所述的一种新型水系可充钠离子电容电池,电极制备过程简单,不需集流体,电容电池组装工艺简单、环境宽松。相比于传统的有机体系能量存储装置,该体系可在空气气氛下组装,采用无机盐水溶液电解液,具有安全、环保、成本低廉的优点;相比于铅酸电池,该体系具有能量效率高、比能量高、功率密度高、循环寿命长、活性物质利用率高、倍率性能好的优点,相对于镉-镍电池、氢-镍电池,该体系整体造价低、安全环保,综上,本发明电容电池是一种新型的二次储能装置系统。本发明可应用于大规模能量转换体系、蓄电池车用、航空航天等领域。

[0028] 本发明中,离子掺杂进一步提升了 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 晶体结构稳定性,减小了 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 晶粒尺寸,增加了 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 材料比表面积,故在充放电过程中,该活性正极材料释放出更大的

比容量并展现出出色的循环特性。采用离子掺杂的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 为正极材料,活性炭为负极组装的电容电池其能量密度可达 $52\sim 59\text{Wh/Kg}$ (以正负极活性物质的质量和计算),较没有掺杂的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 为正极材料,活性炭为负极组装的电容电池能量密度(48Wh/Kg ,以正负极活性物质的质量和计算)具有较大的提升。

[0029] 本发明中,固相反应法制备正极材料较水热反应法、溶胶凝胶法更利于实现规模化生产,助熔剂固相反应法制备正极材料过程较不加助熔剂反应过程更加节能环保,且制备的正极活性材料具有更大的放电比容量。

附图说明

[0030] 图1为实施例1的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料循环伏安曲线;

[0031] 图2是实施例1的活性炭负极材料循环伏安曲线;

[0032] 图3是实施例1的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ /活性炭体系电容电池的循环性能;

[0033] 图4是实施例2的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ /活性炭体系电容电池和实施例4的铝掺杂的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ /活性炭体系电容电池的循环性能。

具体实施方式

[0034] 下面结合附图和具体实施方式对本发明做进一步说明。应该强调的是,下述说明仅仅是示例性的,而不是为了限制本发明的范围及其应用。

[0035] 实施例1: $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ /活性炭电容电池组装及性能

[0036] $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 活性材料的制备:摩尔比为1:0.22的 MnO_2 和 Na_2CO_3 经研磨、10MPa压力下压片,于 500°C 空气气氛煅烧5h,降至室温,再研磨、10MPa压力下压片,于 900°C 空气气氛煅烧12h,反应完全后,分别用去离子水和无水乙醇洗涤,除去杂离子,于 60°C 空气气氛中烘干,制得。

[0037] 正极极片制备:加入少量无水乙醇作为溶剂,将质量比为80:16:4的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 活性材料、乙炔黑导电剂、PTFE粘结剂混匀,压片,烘干,制得活性正极片。

[0038] 负极极片制备:加入少量无水乙醇作为溶剂,将质量比为80:16:4的商用活性炭材料、乙炔黑导电剂、PTFE粘结剂混匀,压片,烘干,制得负极片。

[0039] 负极极片、正极极片活性物质的质量比为2.0。

[0040] 正极材料电化学性能:以 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 活性材料制得的正极极片为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,在 1.0mol/L Na_2SO_4 水溶液电解液中进行循环伏安测试,如图1所示,扫速 $2\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,电压范围 $0-1.1\text{V}$ 。结果显示, $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料的CV曲线具有2对氧化还原峰,说明该材料在充放电过程中 Na^+ 可逆嵌入脱出其晶格中发生了氧化还原反应,证明了 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 正极材料是通过法拉第反应存储、释放电能。

[0041] 负极材料电化学性能:以商用活性炭材料制得的负极极片为工作电极,铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,在 1.0mol/L Na_2SO_4 水溶液电解液中进行循环伏安测试,如图2所示,扫速 $10\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$,电压区间 $-0.8-0.1\text{V}$ 。结果显示,活性炭负极材料的CV曲线呈现几乎完美的矩形,说明活性炭作为钠离子电池电极材料在充放电过程中是通过吸附、解吸 Na^+ ,即通过非法拉第反应存储电荷。

[0042] $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ /活性炭电容电池:采用 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 活性材料制得的正极极片、商用活性

炭材料制得的负极极片、聚丙烯隔膜、1.0mol/L Na_2SO_4 水溶液电解液,组装全电容电池。

[0043] $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ /活性炭电容电池性能:在100mA $\cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度,0.01-1.8V电压范围进行充放电测试,图3是循环性能测试结果。以正极活性材料质量计,该电容电池经1000次循环后,放电比容量仍保持在40mAh $\cdot \text{g}^{-1}$,容量几乎无衰减,说明该 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ /活性炭体系电容电池具有较高的容量和良好的循环性能。经过大电流密度2000mA $\cdot \text{g}^{-1}$ 的充放电后,放电比容量仍能上升至40mAh $\cdot \text{g}^{-1}$,且保持良好的循环性能。

[0044] 实施例2: $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ /活性炭电容电池组装及性能

[0045] $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 活性材料的制备:摩尔比为1:0.22的 MnCO_3 、 Na_2CO_3 研磨混匀,根据NaCl与 Na_2CO_3 的摩尔比为23:1加入NaCl作为助溶剂,继续研磨混匀,于850℃空气气氛煅烧5h,反应完全后,分别用去离子水和无水乙醇洗涤,除去杂离子,于60℃空气气氛中烘干,制得。

[0046] 正极极片制备:加入少量无水乙醇作为溶剂,将质量比为80:16:4的 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 活性材料、乙炔黑导电剂、PTFE粘结剂混匀,压片,烘干,制得活性正极片。

[0047] 负极极片制备:加入少量无水乙醇作为溶剂,将质量比为80:16:4的商用活性炭材料、乙炔黑导电剂、PTFE粘结剂混匀,压片,烘干,制得负极片。

[0048] 负极极片、正极极片活性物质的质量比为1.5。

[0049] $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ /活性炭电容电池:采用 $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 活性材料制得的正极极片,商用活性炭材料制得的负极极片,聚丙烯隔膜,1.0mol/L Na_2SO_4 水溶液为电解液,组装电容电池。

[0050] $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ /活性炭电容电池性能:在100mA $\cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度,0.01-1.7V电压范围进行充放电测试,结果如图4。1000次充放电循环后,该电容电池的放电比容量从首次的46mAh $\cdot \text{g}^{-1}$ 逐渐提高并稳定在75mAh $\cdot \text{g}^{-1}$,且库伦效率保持95%,该装置能量密度达48Wh/Kg(以正负极活性物质的质量和计算)。

[0051] 实施例3: $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_2$ /介孔碳电容电池组装及性能

[0052] $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_2$ 活性材料的制备:按照摩尔比为1.8:0.44:0.1将 MnCO_3 、 Na_2CO_3 、 Li_2CO_3 进行研磨混匀,根据NaCl与 Na_2CO_3 的摩尔比为23:1加入NaCl作为助溶剂,继续研磨混匀,于850℃空气气氛煅烧5h,反应完全后,分别用去离子水和无水乙醇洗涤,除去杂离子,于60℃空气气氛中烘干,制得。

[0053] 正极极片制备:加入少量无水乙醇作为溶剂,将质量比为80:15:5的 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_2$ 活性材料、乙炔黑导电剂、PTFE粘结剂混匀,压片,烘干,制得活性正极片。

[0054] 负极极片制备:加入少量无水乙醇作为溶剂,将质量比为80:15:5的介孔碳材料、乙炔黑导电剂、PTFE粘结剂混匀,压片,烘干,制得负极片。

[0055] 负极极片、正极极片活性物质的质量比为2.0。

[0056] $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_2$ /介孔碳电容电池:采用 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_2$ 活性材料制得的正极极片,介孔碳材料制得的负极极片,聚丙烯隔膜,1.0mol/L Na_2SO_4 水溶液为电解液,组装电容电池。

[0057] $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Li}_{0.1}\text{O}_2$ /介孔碳电容电池性能:在100mA $\cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度,0.01-1.8V电压范围进行充放电测试,该装置能量密度达52Wh/Kg(以正负极活性物质的质量和计算)。

[0058] 实施例4: $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ /活性炭电容电池组装及性能

[0059] $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 活性材料的制备:按照摩尔比为1.8:0.44:0.2将 MnCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 进行研磨混匀,根据NaCl与 Na_2CO_3 的摩尔比为23:1加入NaCl作为助溶剂,继续研磨混

匀,于850℃空气气氛煅烧5h,反应完全后,分别用去离子水和无水乙醇洗涤,除去杂离子,于60℃空气气氛中烘干,制得。

[0060] 正极极片制备:加入少量无水乙醇作为溶剂,将质量比为80:15:5的 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 活性材料、乙炔黑导电剂、PTFE粘结剂混匀,压片,烘干,制得活性正极片。

[0061] 负极极片制备:加入少量无水乙醇作为溶剂,将质量比为80:15:5的商用活性炭材料、乙炔黑导电剂、PTFE粘结剂混匀,压片,烘干,制得负极片。

[0062] 负极极片、正极极片活性物质的质量比为1.5。

[0063] $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ /活性炭电容电池:采用 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ 活性材料制备的正极极片,商用活性炭材料制备的负极极片,聚乙烯微孔膜,1.0mol/L Na_2SO_4 水溶液为电解液,组装电容电池。

[0064] $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Al}_{0.1}\text{O}_2$ /活性炭电容电池性能:在100mA·g⁻¹电流密度,0.01-1.7V电压范围进行充放电测试,结果如图4所示。1300次充放电循环后,该装置能量密度达59Wh/Kg(以正负极活性物质的质量和计算)。

[0065] 实施例5: $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ /活性炭体系电容电池组装及性能

[0066] $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 活性材料的制备:按照摩尔比为1.8:0.44:0.2将 MnCO_3 、 Na_2CO_3 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 进行研磨混匀,根据NaCl与 Na_2CO_3 的摩尔比为23:1加入NaCl作为助溶剂,继续研磨混匀,于850℃空气气氛煅烧5h,反应完全后,分别用去离子水和无水乙醇洗涤,除去杂离子,于60℃空气气氛中烘干,制得。

[0067] 正极极片制备:加入少量无水乙醇作为溶剂,将质量比为80:16:4的 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 活性材料、碳黑导电剂、PTFE粘结剂混匀,压片,烘干,制得活性正极片。

[0068] 负极极片制备:加入少量无水乙醇作为溶剂,将质量比为80:16:4的商用活性炭材料、碳黑导电剂、PTFE粘结剂混匀,压片,烘干,制得负极片。

[0069] 负极极片、正极极片活性物质的质量比为2.0。

[0070] $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ /活性炭体系电容电池:采用 $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ 活性材料制得的正极极片,商用活性炭材料制得的负极极片,聚丙烯膜,1.5mol/L Na_2SO_4 水溶液为电解液,组装电容电池。

[0071] $\text{Na}_{0.44}\text{Mn}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_2$ /活性炭体系电容电池性能:在100mA·g⁻¹电流密度,0.01-1.8V电压范围进行充放电测试,该装置能量密度达53Wh/Kg(以正负极活性物质的质量和计算)。

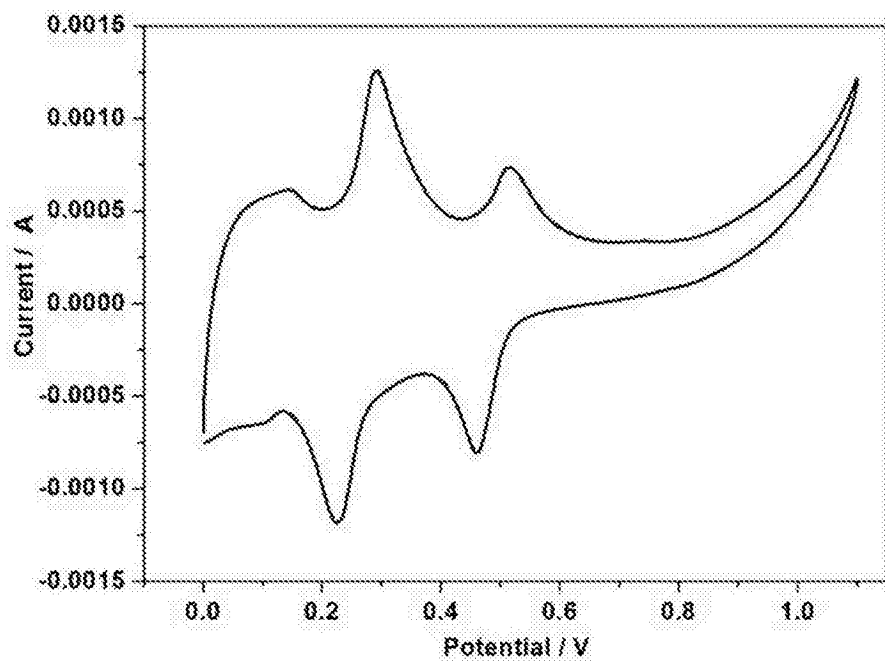


图1

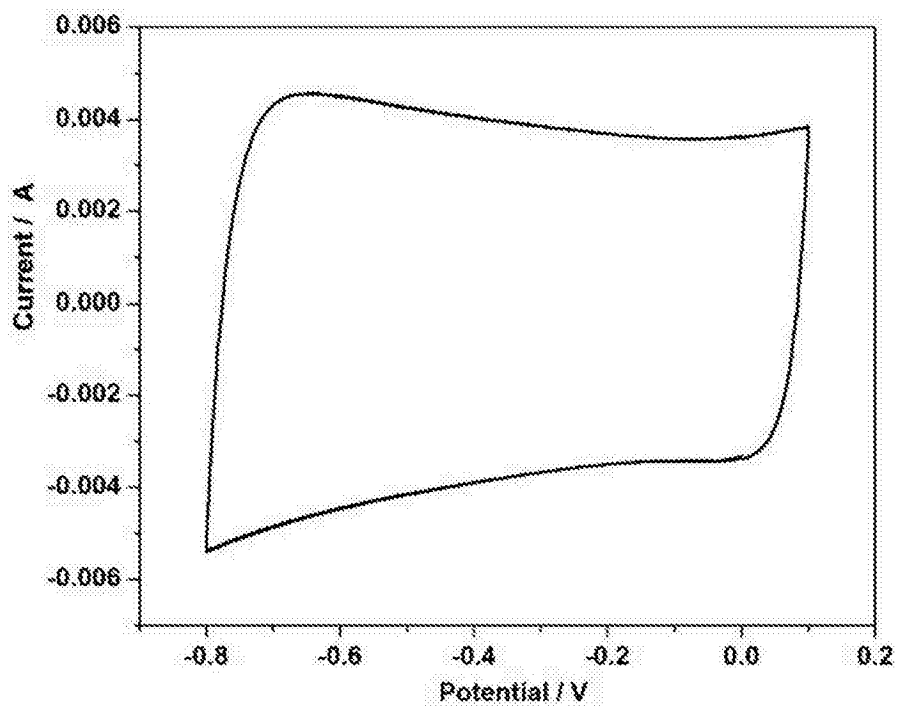


图2

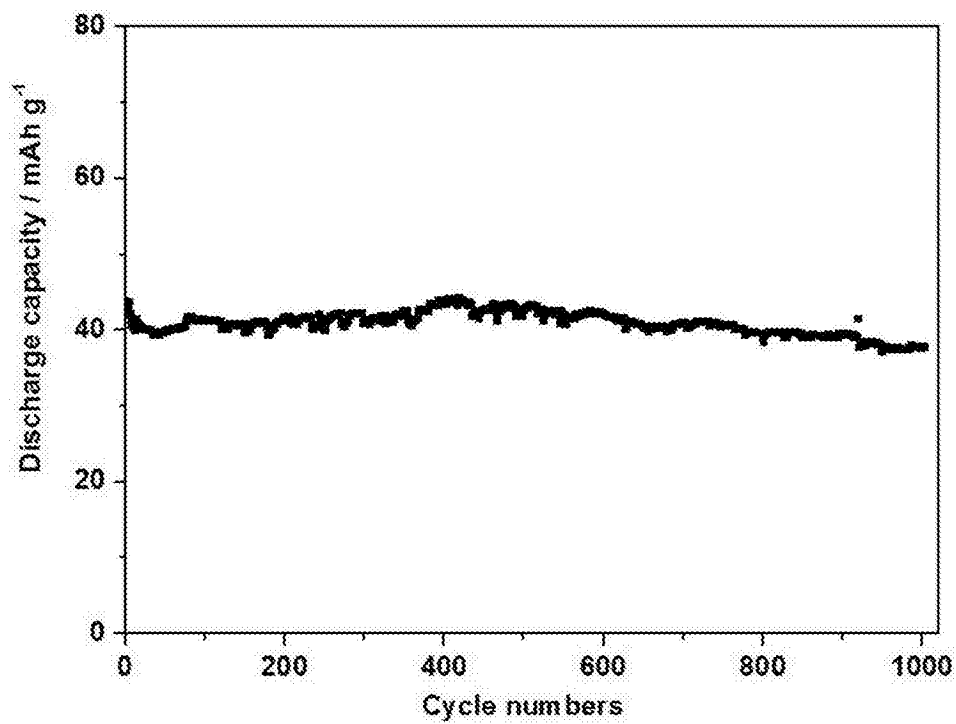


图3

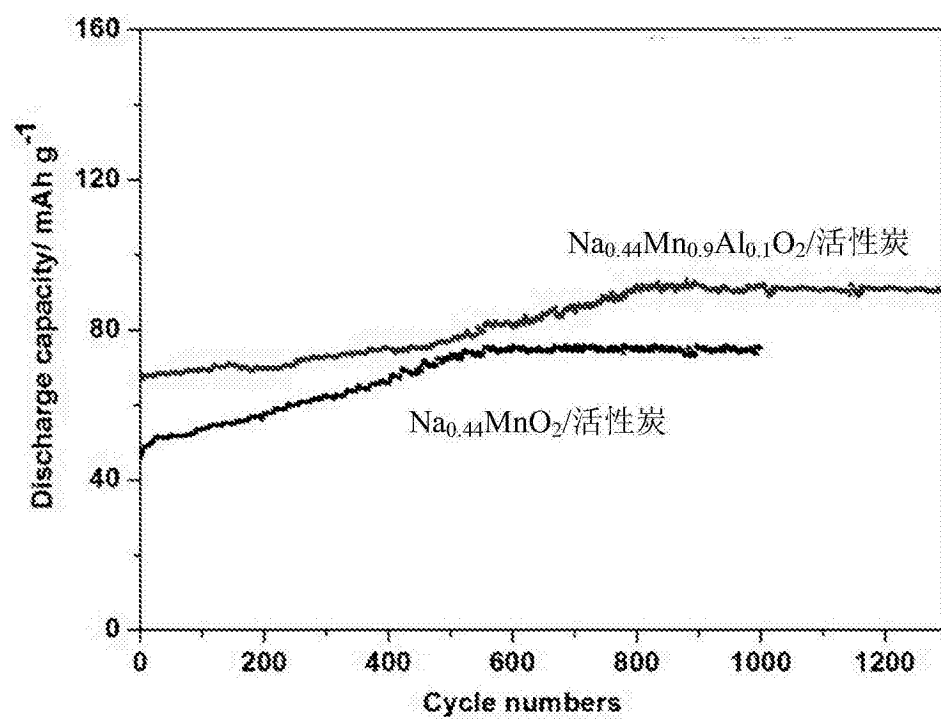


图4