



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110911652 B

(45) 授权公告日 2021.03.02

(21) 申请号 201811083905.4
 (22) 申请日 2018.09.17
 (65) 同一申请的已公布的文献号
 申请公布号 CN 110911652 A
 (43) 申请公布日 2020.03.24
 (73) 专利权人 浙江浙能中科储能科技有限公司
 地址 311251 浙江省杭州市萧山区临浦镇
 谭家埭社区
 (72) 发明人 刘宇 刘云召 杜月秀 李卓斌
 黄佳琪 林兴灏 秦刚华 郑渭建
 (74) 专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所
 (普通合伙) 31261
 代理人 郑优丽
 (51) Int. Cl.
 H01M 4/36 (2006.01)
 H01M 4/50 (2010.01)
 H01M 4/62 (2006.01)
 H01M 10/36 (2010.01)
 B82Y 30/00 (2011.01)
 B82Y 40/00 (2011.01)

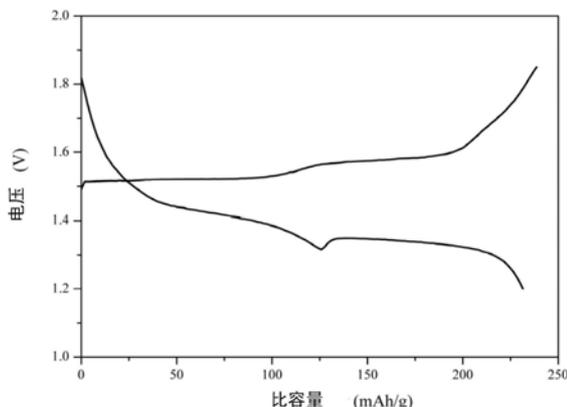
(56) 对比文件
 CN 107281999 A, 2017.10.24
 CN 104941631 A, 2015.09.30
 CN 103972518 A, 2014.08.06
 US 2017110765 A1, 2017.04.20
 KR 101059786 B1, 2011.08.26
 Chaiti Ray et al..Redox mediated synthesis of hierarchical Bi2O3/MnO2 nanoflowers: a non-enzymatic hydrogen peroxide electrochemical sensor.《Dalton Transactions》.2016,第4780-4790页.
 Chaiti Ray et al..Redox mediated synthesis of hierarchical Bi2O3/MnO2 nanoflowers: a non-enzymatic hydrogen peroxide electrochemical sensor.《Dalton Transactions》.2016,第4780-4790页.
 Manickam Minakshi.Improved performance of Bi2O3-doped MnO2 cathode on rechargeability in LiOH aqueous cell.《Journal Of Solid State Electrochemistry》.2008,第1209-1214页.

审查员 郭彦焦

权利要求书1页 说明书7页 附图5页

(54) 发明名称
 一种纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料及其制备方法
 和应用

(57) 摘要
 本发明涉及一种纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料及其制备方法和应用,所述纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料由 α -MnO₂主相和Bi₂O₃第二相组成,所述Bi₂O₃第二相的含量为0.5~10 wt.%。



1. 一种纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的制备方法,其特征在于,包括:

将由高锰酸钾、发泡剂、第一溶剂混合得到的溶液A与由锰盐、铋盐、第二溶剂混合得到的溶液B相混合,随后加入碱性调节剂,调节混合溶液的pH值为7-11,进行共沉淀反应,得到纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 前驱体粉体;所述第一溶剂和/或所述第二溶剂为水、乙醇中的至少一种;

以及将所述前驱体粉体置于300-600°C热处理,得到纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料;

所述纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料由 α - MnO_2 主相和 Bi_2O_3 第二相组成,所述 Bi_2O_3 第二相的含量为0.5~10 wt. %。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述发泡剂为碳酸钠和/或碳酸钾。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述锰盐为低价锰盐,为硫酸锰、硝酸锰、氯化锰中的至少一种。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述铋盐为柠檬酸铋和/或醋酸铋。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述碱性调节剂为氢氧化钠和/或氨水。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述发泡剂的物质的量为所述高锰酸钾的物质的量的1~1.5倍;

所述高锰酸钾与所述锰盐的物质的量之比为1:1~1:4;

所述铋盐的物质的量为所述锰盐的物质的量的0.1~20%;

所述铋盐与所述碱性调节剂的物质的量之比为1:2~1:6。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述热处理的时间为2~24 小时。

8. 根据权利要求1至7中任一项所述的纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的制备方法获得的纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料。

9. 根据权利要求8所述的纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料,其特征在于,所述纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的粒径为5~500 nm。

10. 一种锌离子电池,其特征在于,所述锌离子电池的正极包含权利要求8或9所述的纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料。

一种纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于锌电池技术领域,具体涉及一种纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的制备方法及其在锌离子电池正极中的应用。

背景技术

[0002] 二氧化锰具有结构多样性及独特的物理化学性能,同时储量丰富、价格低廉、环境友好,作为一种重要的功能材料,被广泛应用于催化剂、吸附剂、陶瓷、电池电极材料等。尤其是在当前能源危机和环境污染等问题日益严峻,为了满足人们对能源不断增长的需求,二氧化锰作为无污染的绿色能源材料,被广泛应用于碱性锌锰电池、锂离子电池、超级电容器等。

[0003] 目前,可充电的水系锌/ MnO_2 电池采用金属锌负极和二氧化锰正极,基于二氧化锰材料的理论比容量可达 308mAh g^{-1} 。该电池可以在中性或弱酸性的环境下正常运行,相比于碱性锌锰电池,可以显著提高电池的电化学稳定性能。二氧化锰的主要结构有 α 型、 β 型、 γ 型和 δ 型等。相比于其他晶型, α - MnO_2 具有独特的 1×1 和 2×2 型三维隧道结构,易于锌离子的脱嵌反应,具有较为优异的电化学稳定性能。而纳米 α - MnO_2 具有极大的比表面积和优异的电化学活性,随着 α - MnO_2 材料粒径的减小,颗粒表面光滑程度变差,形成丰富的凹凸不平的原子台阶,增加了电化学反应的接触面积,特殊的微观结构可以提供优越的离子和电子传输通道(CN 102275903 B),使得这一材料在水系锌电池中具有优异的电化学性能和循环稳定性,具有极大的应用前景。同时,二氧化锰电极材料掺杂氧化铋可显著提高电极的循环稳定性能(Li, X.; Li, Z.; Xia, T.; Dong, H.; Song, Y.; Wang, L. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 2012, 73, (10), 1229–1234.)。目前,制备纳米 α - MnO_2 的主要方法有:溶胶凝胶法、低温固相合成法、电沉积法、微乳液法、化学沉淀法、水热法、模板法等。Pan (Pan, H.L.; Shao, Y.Y.; Yan, P.F.; Cheng, Y.W.; Han, K.S.; Nie, Z.M.; Wang, C.M.; Yang, J.H.; Li, X.L.; Bhattacharya, P.; Mueller, K.T.; Liu, J. *Nature Energy* 2016, 1, (5), 16039.)等利用水热法制备出了结晶性能良好的纳米 α - MnO_2 材料,应用于水系锌离子电池中获得了较高的倍率性能,但是该制备方法比较繁琐,需要在高温、高压的反应釜中进行,且难以批量化制备。Sandip Saha (Saha, S.; Pal, A. *Separation and Purification Technology* 2014, 134, 26–36.)等利用高锰酸钾和醋酸锰在共沉淀条件下制备了 α - MnO_2 材料,但是实验过程中采用的是按照醋酸锰和高锰酸钾为3比2的比例,容易反应不完全而使得产物中有高价锰元素的存在,同时反应副产物中含有含有醋酸,使得反应溶液中的酸性增强,对二氧化锰的稳定性造成影响,最终制备的二氧化锰粒径分布不均匀,且团聚较为严重,从而降低产物的电化学稳定性能,影响了二氧化锰材料的实际应用。

[0004] 由上述研究结果可以看出,寻找一种对制备条件要求较低、工艺简单可行、电化学性能稳定的正极材料的制备方法,将对水系锌/ MnO_2 电池的实际应用产生巨大的促进作用。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于克服以上背景技术中提到的不足和缺陷,提供一种结晶性能良好、电化学性能稳定、粒径均一的 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料、以及制备条件要求较低、工艺简单可行、电化学性能稳定的纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的制备方法,并将其应用于水系锌离子电池。

[0006] 在此,一方面,本发明提供一种纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料,其特征在于,所述纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料由 α - MnO_2 主相和 Bi_2O_3 第二相组成,所述 Bi_2O_3 第二相的含量为0.5~10wt.%。

[0007] 本发明的 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料,二氧化锰与氧化铋达到纳米级分散和复合,接触性能良好。 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料为纳米球形,具有比表面积高、电化学活性位点多等优点。 Bi_2O_3 第二相的含量为0.5~10wt.%,复合适当量的氧化铋可以有效提高材料的循环稳定性(组装锌离子全电池的可逆循环次数可以由40圈提高至500圈以上)。纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料结晶性能良好(XRD峰形较强且尖锐,与标准PDF卡片吻合较好),粒径均一。

[0008] 较佳地,所述纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的粒径为5~500nm。

[0009] 另一方面,本发明还提供一种制备上述纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的制备方法,其特征在于,包括:

[0010] 将由高锰酸钾、发泡剂、第一溶剂混合得到的溶液A与由锰盐、铋盐、第二溶剂混合得到的溶液B相混合,随后加入碱性调节剂,调节混合溶液的pH值为7-11,进行共沉淀反应,得到纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 前驱体粉体;以及将所述前驱体粉体置于300-600°C热处理,得到纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料。

[0011] 本发明利用常温液相共沉淀法制备结晶性能良好的 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的制备方法,通过将含有高锰酸钾、发泡剂的溶液A与含有锰盐、铋盐的溶液B混合,随后加入碱性调节剂,进行共沉淀反应,得到沉淀产物后经热处理制备结晶性能良好的纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料。共沉淀反应在室温条件下就可以正常进行,对设备参数和功能要求较低,工艺简单。通过热处理能够进一步提升 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的结晶性能。由于反应过程中水电离出的氢氧根参与反应而被消耗,氢离子累积在溶液中,使得溶液的pH变低,加入的发泡剂可以促使溶液在反应的同时产生二氧化碳气泡,提高产物的分散性能,可以有效避免产物的团聚,促使产物颗粒的纳米化。随后将溶液的pH调至7-11,便于铋盐的沉淀。二氧化锰与氧化铋达到纳米级分散和复合,接触性能良好,且复合氧化铋可以有效提高材料的循环稳定性。制备的纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料结晶性能良好,粒径均一。本发明的方法具有成本低廉、产量较高、能耗较低、绿色环保、材料电化学性能优异、易于推广等优点,在水系锌离子电池正极材料领域中具有广阔的应用前景,有望对水系锌/ MnO_2 电池的实际应用产生巨大的促进作用。

[0012] 所述发泡剂可以为碳酸钠和/或碳酸钾。本发明的方法中,发泡剂还可以发挥pH调节剂的作用,由于反应过程中水电离出的氢氧根参与反应而被消耗,氢离子累积在溶液中,使得溶液的pH变低,加入的发泡剂含有碳酸根,可以与溶液中的氢离子结合,而脱离反应体系,从而抑制反应溶液的酸性增强。

[0013] 所述锰盐可以为低价锰盐,优选为硫酸锰、硝酸锰、氯化锰中的至少一种。

[0014] 所述铋盐可以为柠檬酸铋和/或醋酸铋。铋盐作为 Bi_2O_3 的原料来源,为 α - $\text{MnO}_2/$

Bi₂O₃材料的原位合成提供前驱体。

[0015] 所述碱性调节剂可以为氢氧化钠和/或氨水。

[0016] 所述发泡剂的物质的量可以为所述高锰酸钾的物质的量的1~1.5倍。

[0017] 所述高锰酸钾与所述锰盐的物质的量之比可以为1:1~1:4,优选小于2:3且在 2:4以下,更优选2:3.01~2:3.1。

[0018] 所述铋盐的物质的量为所述锰盐的物质的量的0.1~20%。

[0019] 所述铋盐与所述碱性调节剂的物质的量之比可以为1:2~1:6。

[0020] 所述第一溶剂和/或所述第二溶剂可以为水、乙醇中的至少一种。

[0021] 所述热处理的时间可以为2~24h。

[0022] 可以通过滴加的方式将溶液A加入溶液B中,溶液A的滴加速度可以为50-300滴/分钟。可以在室温条件下,对溶液B进行分散搅拌,同时将溶液A加入溶液B中,进行共沉淀反应。分散搅拌可以采用超声分散、机械搅拌、乳化分散中的至少一种。通过控制分散搅拌和滴加速度,可以进一步有效地促进溶液A在溶液B中的分散,减少产物的团聚。

[0023] 共沉淀反应的时间可以为2~24小时。可以在反应后将溶液进行过滤、洗涤、干燥,得到 α -MnO₂/Bi₂O₃前驱体粉体。过滤、洗涤可以是以压滤、抽滤中的一种或者组合进行。干燥的温度可以为60-115℃。

[0024] 另一方面,本发明提供一种锌离子电池,所述锌离子电池的正极包含上述纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料。将上述纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料应用于锌离子电池(水系锌离子电池)时,具有优异的电化学性能(组装锌离子全电池的可逆循环次数可以由40圈提高至 500圈以上)。

附图说明

[0025] 图1a是实施例1中制得的纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃前驱体粉体的SEM图;

[0026] 图1b是实施例1中制得的纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃前驱体粉体的XRD图;

[0027] 图2a是实施例1中制得的纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料的SEM图;

[0028] 图2b是实施例1中制得的纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料的XRD图;

[0029] 图3是实施例1的以纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料作为正极材料,金属锌作为负极材料,组装全电池在0.5C倍率下的电压-比容量曲线图;

[0030] 图4是实施例1的纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料正极和商用电解二氧化锰正极分别组装的锌电池在2C倍率下的循环-比容量对比图;

[0031] 图5是实施例1的纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料正极组装锌电池的倍率性能曲线;

[0032] 图6是实施例1的以纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料作为正极材料,金属锌作为负极材料,组装全电池在3C倍率下的循环寿命图;

[0033] 图7是实施例2中制得的纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料的SEM图;

[0034] 图8是实施例3中制得的纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料的SEM图。

具体实施方式

[0035] 以下结合附图和下述实施方式进一步说明本发明,应理解,下述实施方式仅用于说明本发明,而非限制本发明。

[0036] 本发明涉及一种结晶性能良好的纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料及其制备方法,属于锌离子电池领域。所述纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料由 α - MnO_2 主相(或称“纳米球形 α - MnO_2 成分”)和 Bi_2O_3 第二相(或称“ Bi_2O_3 材料成分”)组成,所述 Bi_2O_3 第二相的含量为0.5~10wt.%,所述纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的粒径为5~500nm。制备 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料时,通过将含有高锰酸钾、发泡剂的溶液A与含有低价锰盐、铋盐的溶液B在温和的条件下以一定的方式混合均匀,通过液相共沉淀反应方法制得 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的前驱体粉体,并通过热处理提升其结晶性能。该方法具有反应简单易于控制、操作方便、成本低廉、绿色环保、易于工业化生产等特点,将其应用于水系锌离子电池,具有比容量高、倍率性能优异、循环稳定性好、等优点,具有极大的应用前景。

[0037] 以下,示例性说明本发明的制备 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的方法。

[0038] 首先,配置锰源溶液(即溶液A)及铋源溶液(即溶液B)。具体而言,溶液A可以通过将高锰酸钾、发泡剂、第一溶剂混合并分散均匀而形成。发泡剂可以为碳酸钠、碳酸钾中的任意一种或它们的混合。本发明的方法中,发泡剂还可以发挥pH调节剂的作用,可以抑制反应溶液的酸性增强。第一溶剂可以为水、乙醇等。发泡剂的物质的量可以为高锰酸钾的物质的量的1~1.5倍,从而可以高效抑制溶液酸性的增强,同时避免引入其他污染源。高锰酸钾与第一溶剂的比例可以为0.1g/mL~5g/mL。

[0039] 溶液B可以通过将锰盐、铋盐、第二溶剂混合并分散均匀而形成。铋盐可以为柠檬酸铋、醋酸铋中的任意一种或它们的混合。由于需要与高锰酸钾中的高价态锰发生中和反应,且低价锰源成本较低,性能稳定,因此锰源优选为低价锰源。锰源例如可以为硫酸锰、硝酸锰、氯化锰中的任意一种或它们的混合。所述铋盐的物质的量可以为所述锰盐的物质的量的0.1~20%,优选0.1~5%。第二溶剂可以为水、乙醇等。锰盐与第二溶剂的比例可以为0.1g/mL~5g/mL。

[0040] 接着,将溶液A与溶液B相混合,随后加入碱性调节剂,调节溶液pH为7-11,进行共沉淀反应。可以通过滴加的方式将溶液A加入溶液B中,溶液A的滴加速度可以为50-300滴/分钟,优选50~150滴/分钟。通过控制滴加速度,可以有效地促进溶液A在溶液B中的分散,减少产物的团聚。可以在室温条件下,对溶液B进行分散搅拌,同时将溶液A加入溶液B中,随后加入碱性调节剂,调节溶液pH为7-11,进行共沉淀反应。分散搅拌可以采用超声分散(可利用超声分散机进行)、机械搅拌(可利用机械搅拌机进行)、乳化分散(可利用乳化分散机进行)中的一种或者组合进行分散。通过分散搅拌,也可以有效地促进溶液A在溶液B中的分散,减少产物的团聚。碱性调节剂可以为氢氧化钠和/或氨水。铋盐与碱性调节剂的物质的量之比可以为1:2~1:6。

[0041] 高锰酸钾与锰盐的物质的量之比可以为1:1~1:4,优选小于2:3且在2:4以下。从化学反应方程式来看,在完全反应的条件下高锰酸钾与锰盐的物质的量之比为2:3,而低价锰盐微量的过量可以使得高锰酸钾完全反应,避免残留的高锰酸钾参与副反应,同时避免锰盐的过量残留,因此高锰酸钾与锰盐的物质的量之比更优选2:3.01~2:3.1。

[0042] 共沉淀反应的时间可以为2~24小时。具体而言,待滴加结束后,可以将混合溶液静置2~24小时。共沉淀反应在室温条件下就可以正常进行,对设备参数和功能要求较低,工艺简单。由于反应过程中会产生氢离子,加入的发泡剂可以促使溶液在反应的同时产生二氧化碳气泡,提高产物的分散性能,可以进一步有效避免产物的团聚,促使产物颗粒的纳

米化。

[0043] 可以在反应后将溶液进行过滤、洗涤、干燥,得到 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 前驱体粉体。过滤、洗涤可以是以压滤、抽滤中的一种或者组合进行。干燥的温度可以为60-115 $^{\circ}\text{C}$,干燥的时间可以为5~24h。

[0044] 接着,将前驱体粉体置于一定温度下进行热处理。具体而言,热处理的温度可以为300-600 $^{\circ}\text{C}$,优选350~450 $^{\circ}\text{C}$ 。热处理的时间可以为2~24h。通过热处理能够进一步提升 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的结晶性能。

[0045] 由此,可以得到结晶性能良好的 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料。 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料为纳米球形,具有比表面积高、电化学活性位点多等优点。 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料中, Bi_2O_3 的含量为0.5~10wt.%,复合适当量的氧化铋可以有效提高材料的循环稳定性(组装锌离子全电池的可逆循环次数可以由40圈提高至500圈以上)。纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的粒径可以为5~500nm。二氧化锰与氧化铋达到纳米级分散和复合,接触性能良好,且复合氧化铋可以有效提高材料的循环稳定性。制备的纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料结晶性能良好(XRD峰形较强且尖锐,与标准PDF卡片吻合较好),粒径均一。本发明的方法具有反应简单易于控制、操作方便、成本低廉、绿色环保、易于工业化生产等特点,将其应用于水系锌离子电池,具有优异的电化学性能。

[0046] 纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料可用作电池正极材料。例如,纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料可用于锌离子电池正极。例如,将上述纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料应用于锌离子电池(水系锌离子电池)时,具有优异的电化学性能,材料在0.5C的倍率条件下充放电比容量可达230mAh g^{-1} 以上,在2C倍率下55圈循环后循环容量仍可保持在180mAh g^{-1} 以上,电池稳定性较好,充放循环500圈以上时比容量仍保持在120mAh g^{-1} 以上,且库伦效率可保持接近100%。

[0047] 使用 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料制作电池正极可以包括:将制得的纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按照(60~80):(5~20):(5~15)的比例混合,加入适量(质量可以为纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的20~50倍)溶剂(例如甲基吡咯烷酮;NMP),混合均匀,随后将混匀的浆料采用涂覆于基底(例如不锈钢)上,得到正极极片。涂覆可以采用流延的方式。亦可将正极极片剪裁成一定尺寸作为正极,以金属锌为负极,浓度为0.5~2M的硫酸锌溶液为电解液,组装锌电池。

[0048] 本发明的有益效果:

[0049] 共沉淀反应在室温条件下就可以正常进行,对设备参数和功能要求较低,工艺简单;控制分散搅拌和滴加速度,有效地促进了溶液A在溶液B中的分散,减少了产物的团聚;由于反应过程中会产生氢离子,加入的发泡剂可以促使溶液在反应的同时产生二氧化碳气泡,提高产物的分散性能,有效避免了产物的团聚,促使产物颗粒的纳米化;二氧化锰与氧化铋达到纳米级分散和复合,接触性能良好,且复合氧化铋可以有效提高材料的循环稳定性;制备的纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料结晶性能良好,粒径均一;而且本发明具有成本低廉、产量较高、能耗较低、绿色环保、材料电化学性能优异、易于推广等优点,在水系锌离子电池正极材料领域中具有广阔的应用前景。

[0050] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解,以下实施例只用于对本发明进行进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发

明的上述内容作出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。下述示例具体的工艺参数等也仅是合适范围中的一个示例,即本领域技术人员可以通过本文的说明做合适的范围内选择,而并非要限定于下文示例的具体数值。

[0051] 实施例1:

[0052] (1) 称取0.4mol的高锰酸钾和0.4mol的碳酸钠溶于2L的去离子水中,分散均匀,记为溶液A;另外称取0.61mol的氯化锰和0.05mol柠檬酸铋溶于2L的去离子水中,分散均匀,记为溶液B。利用乳化分散机对溶液B进行分散,同时将溶液A滴到溶液B中,控制滴加速度为100滴/分钟,随后加入0.1mol氨水调节pH为碱性。待反应完全后,将反应后的混合液静置24小时,将沉淀进行抽滤、洗涤,收集所得沉淀产物。

[0053] (2) 对步骤(1)的沉淀产物置于110℃的烘箱中干燥10小时,得到纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料的前驱体粉体,附图1a、1b分别为其微观结构的SEM图和XRD图,从图中可以看出材料分散性能良好,为纳米球形,粒径均匀,XRD峰形较弱,表明结晶性能需要通过热处理提升。

[0054] (3) 将步骤(2)所得的纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料前驱体粉体置于马弗炉中,升温至400℃,并保温5小时,即可得到结晶性能良好的纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料,附图2a、2b分别为其微观结构的SEM图和XRD图,从图中可以看出热处理之后产物依然保持了良好的分散性能,团聚较少,粒径约为200nm,XRD表明二氧化锰为 α 型,尖锐的峰形和较高的峰强表明纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料具有优异的结晶性能。

[0055] 为了进一步研究该材料用于水系锌离子电池正极材料时的性能,将制得的纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料、乙炔黑、聚偏氟乙烯(PVDF)按照7:2:1的比例混合,加入适量甲基吡咯烷酮(NMP),球磨混合均匀,随后将混匀的浆料采用流延的方式涂覆于不锈钢上,得到正极极片。将正极极片剪裁成一定尺寸作为正极,以金属锌为负极,浓度为2M的硫酸锌溶液为电解液,组装锌电池。图3为组装为全电池后电池的电压-比容量曲线图,从图中可以看出,该材料在0.5C的倍率条件下充放电比容量可达230mAh g^{-1} 。图4为该纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料正极和商用电解二氧化锰正极分别组装的锌电池在2C倍率下的循环容量图,可以看出商用电解二氧化锰正极的初始比容量仅约110mAh g^{-1} ,且55圈循环后容量迅速衰减到55mAh g^{-1} 左右,而该纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料正极的容量可保持在180mAh g^{-1} 以上,且充放电稳定性能优异。图5是以该纳米球形 α - $\text{MnO}_2/\text{Bi}_2\text{O}_3$ 材料正极组装锌电池的倍率性能曲线图,从图中可以看出该材料具有优异的倍率性能,在10C大倍率下比容量仍然可保持在85mAh g^{-1} 左右,且可逆性较好。图6为组装为全电池后在3C的倍率下的长循环寿命图,可以看出电池稳定性较好,充放循环500圈以上时比容量仍保持在120mAh g^{-1} 以上,且库伦效率保持接近100%。

[0056] 实施例2:

[0057] (1) 称取0.35mol的高锰酸钾和0.5mol的碳酸钾溶于2L的去离子水中,分散均匀,记为溶液A;另外称取0.52mol的硝酸锰和0.05mol柠檬酸铋溶于2L的去离子水中,分散均匀,记为溶液B。利用超声搅拌分散对溶液B进行分散,同时将溶液A滴到溶液B中,控制滴加速度为80滴/分钟,随后加入0.05mol氢氧化钠,调节pH为碱性。待反应完全后,将反应后的混合液静置24小时,将沉淀进行抽滤、洗涤,收集所得沉淀产物。

[0058] (2) 对步骤(1)的沉淀产物置于100℃的烘箱中干燥10小时,得到纳米球形 α -

MnO₂/Bi₂O₃材料的前驱体粉体。

[0059] (3) 将步骤(2)所得的纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料前驱体粉体置于马弗炉中,升温至380℃,并保温5小时,即可得到结晶性能良好的纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料,其扫描电镜图如图7所示。

[0060] 将此材料应用于锌电池的正极材料,其比容量可达205mAh g⁻¹,且具有优异的倍率性能和循环稳定性。

[0061] 实施例3:

[0062] (1) 称取0.6mol的高锰酸钾和0.8mol的碳酸钾溶于2.5L的去离子水中,分散均匀,记为溶液A;另外称取0.9mol的硫酸锰和0.1mol醋酸铋溶于2.5L的去离子水中,分散均匀,记为溶液B。利用机械搅拌分散对溶液B进行分散,同时将溶液A滴到溶液B中,控制滴加速度为50滴/分钟,随后加入0.15mol氢氧化钠,调节pH为碱性。待反应完全后,将反应后的混合液静置24小时,将沉淀进行抽滤、洗涤,收集所得沉淀产物。

[0063] (2) 对步骤(1)的沉淀产物置于105℃的烘箱中干燥10小时,得到纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料的前驱体粉体。

[0064] (3) 将步骤(2)所得的纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料前驱体粉体置于马弗炉中,升温至430℃,并保温5小时,即可得到结晶性能良好的纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料,其扫描电镜图如图8所示。

[0065] 将此材料应用于锌电池的正极材料,其比容量可达198mAh g⁻¹,且具有优异的倍率性能和循环稳定性。

[0066] 实施例4:

[0067] (1) 称取1mol的高锰酸钾和1mol的碳酸钾溶于4L的去离子水中,分散均匀,记为溶液A;另外称取4mol的硫酸锰和0.8mol醋酸铋溶于4L的去离子水中,分散均匀,记为溶液B。利用机械搅拌分散对溶液B进行分散,同时将溶液A滴到溶液B中,控制滴加速度为150滴/分钟,随后加入0.32mol氨水,调节pH为碱性。待反应完全后,将反应后的混合液静置24小时,将沉淀进行抽滤、洗涤,收集所得沉淀产物。

[0068] (2) 对步骤(1)的沉淀产物置于70℃的烘箱中干燥10小时,得到纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料的前驱体粉体。

[0069] (3) 将步骤(2)所得的纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料前驱体粉体置于马弗炉中,升温至380℃,并保温5小时,即可得到结晶性能良好的纳米球形 α -MnO₂/Bi₂O₃材料。

[0070] 将此材料应用于锌电池的正极材料,其比容量可达240mAh g⁻¹,且具有优异的倍率性能和循环稳定性。

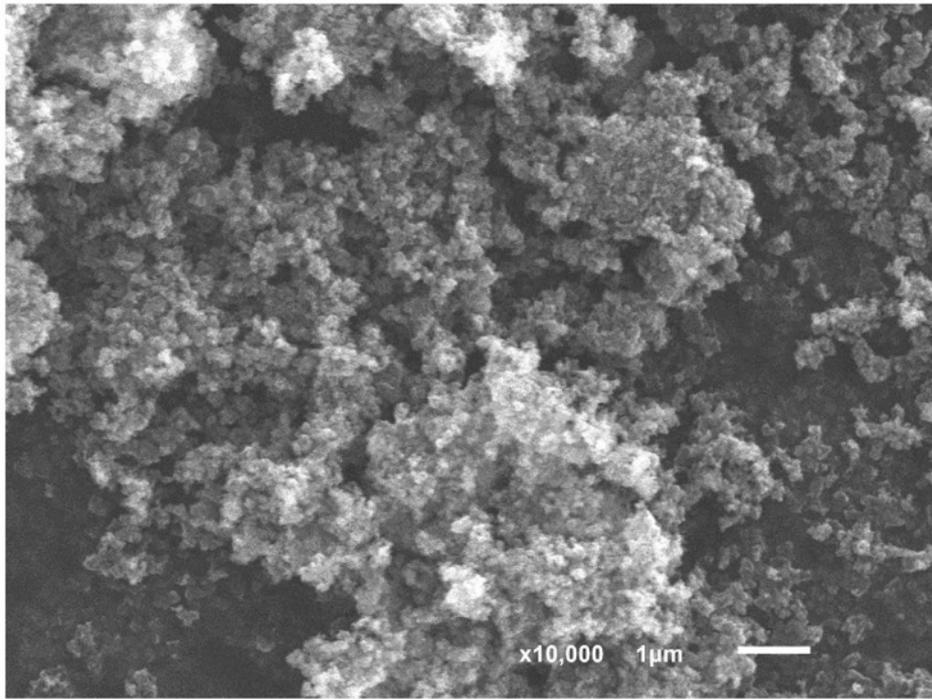


图 1a

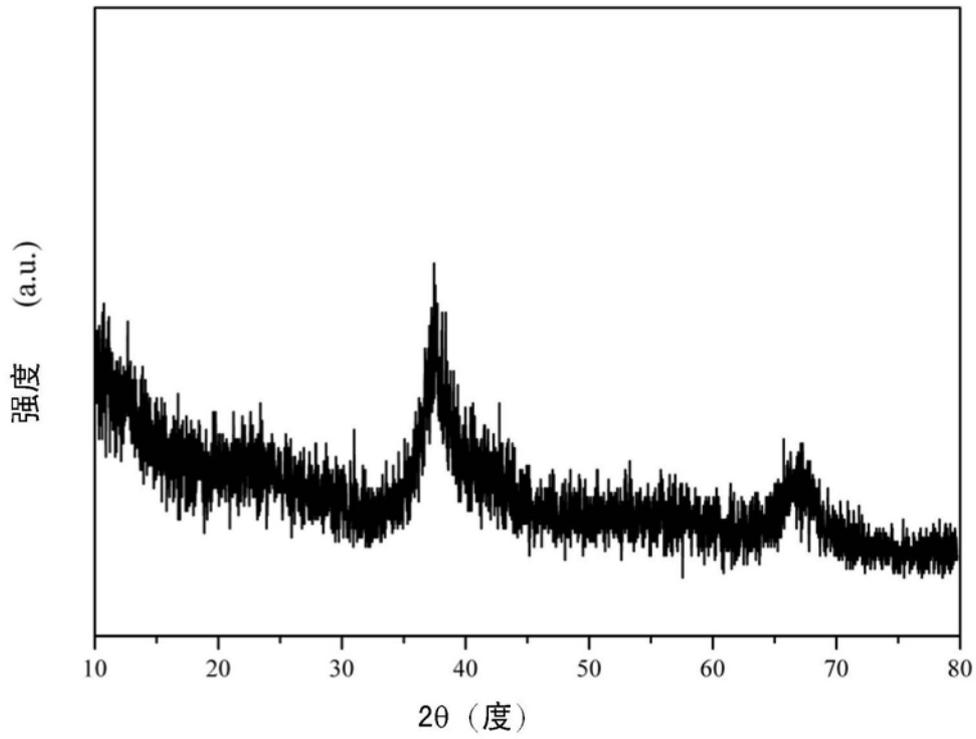


图 1b

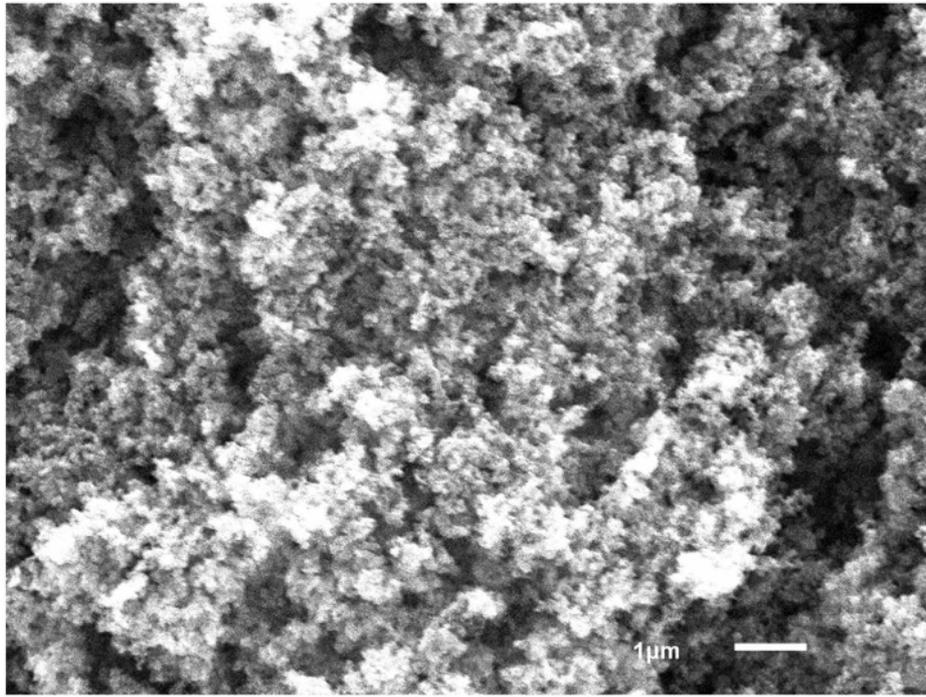


图 2a

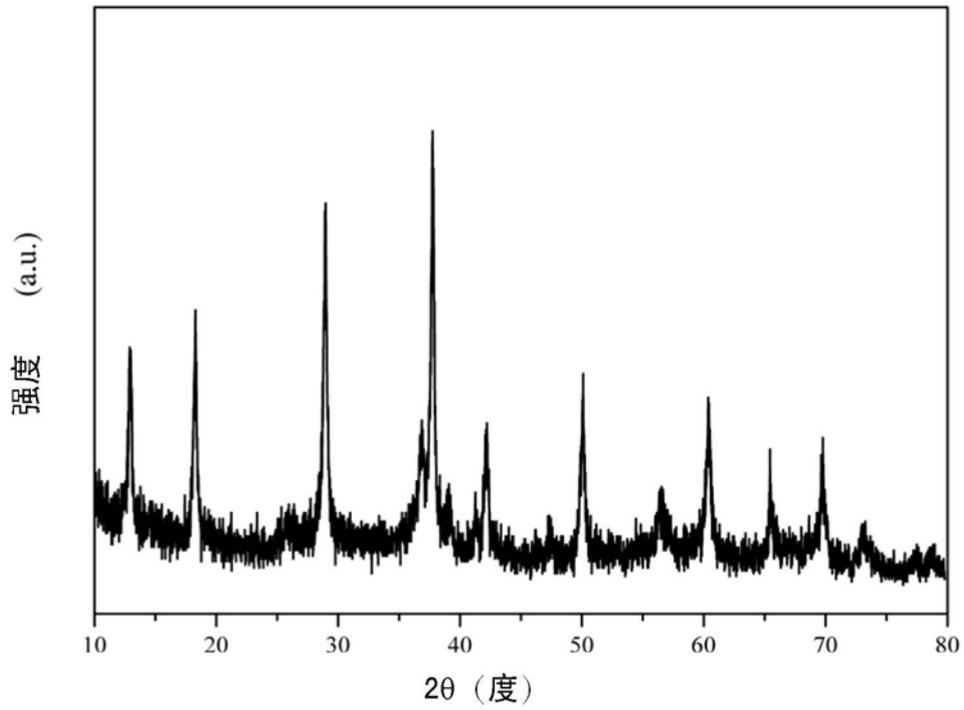


图 2b

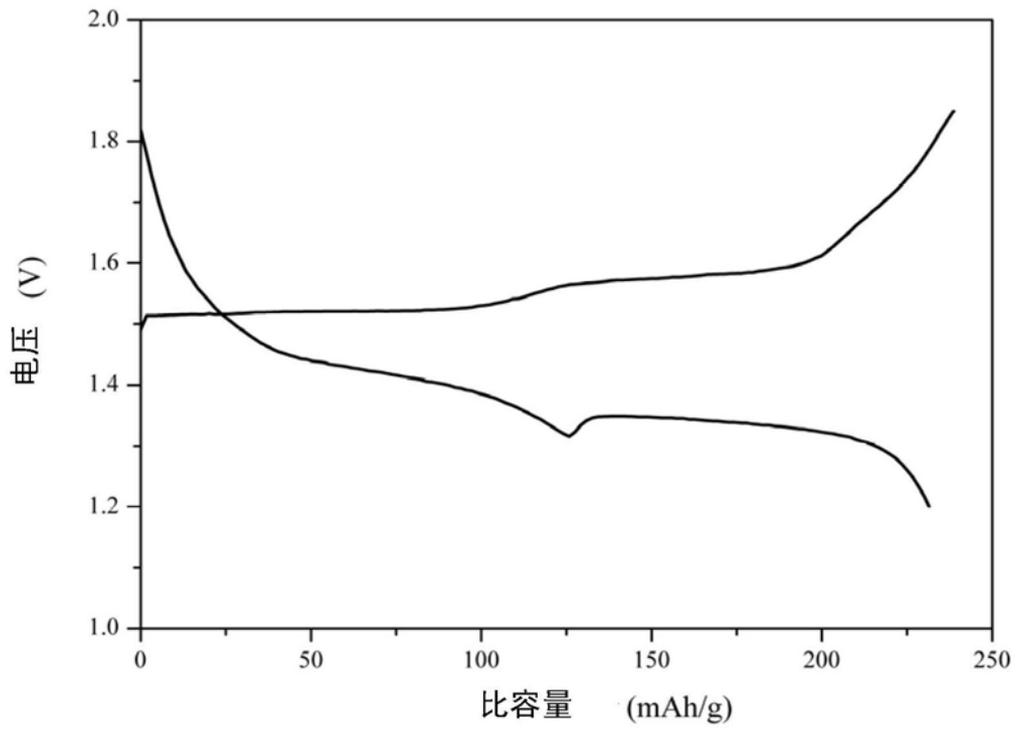


图 3

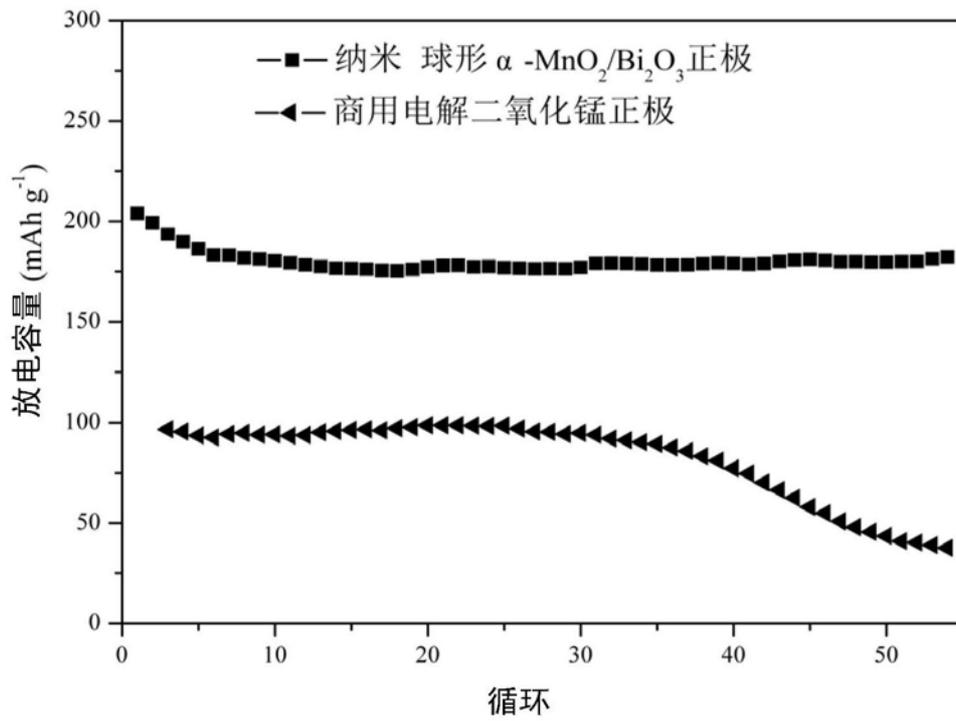


图 4

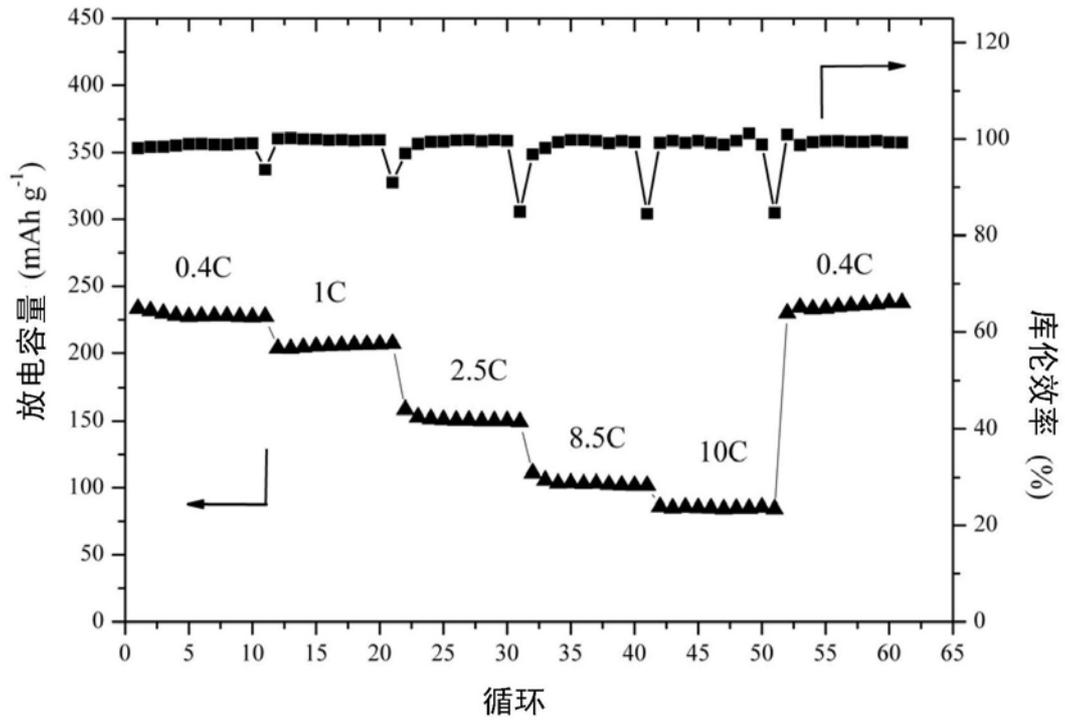


图 5

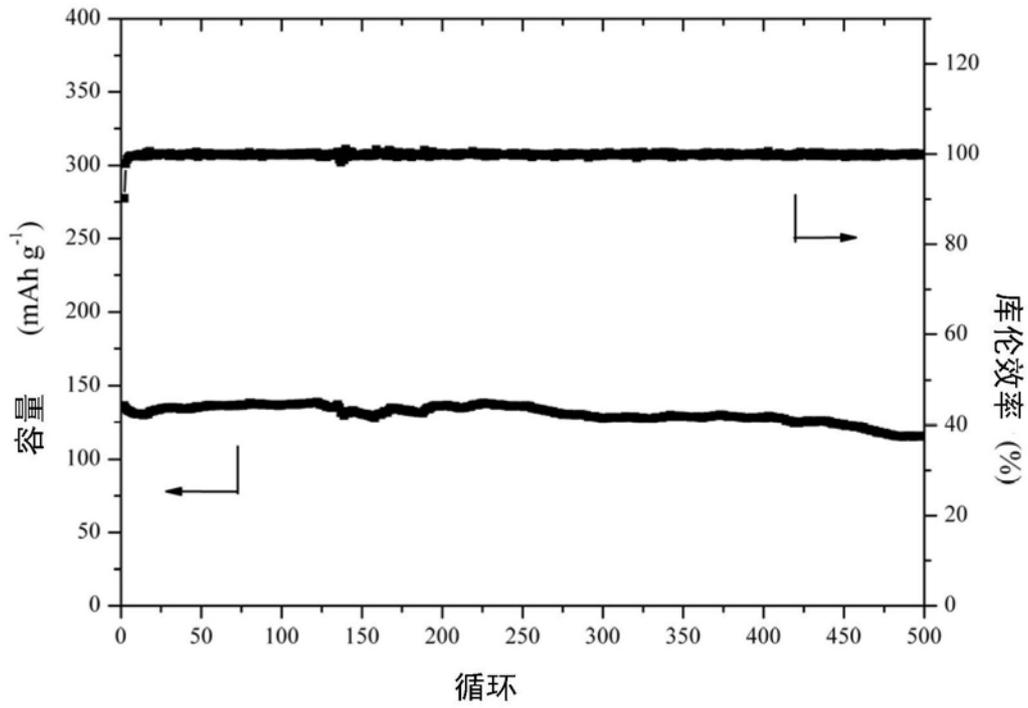


图 6

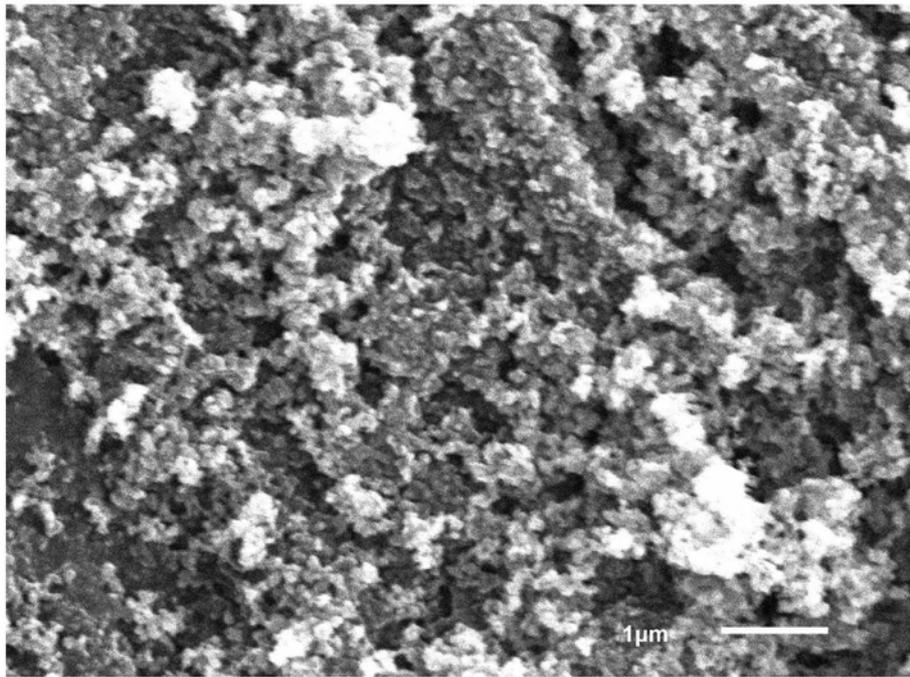


图 7

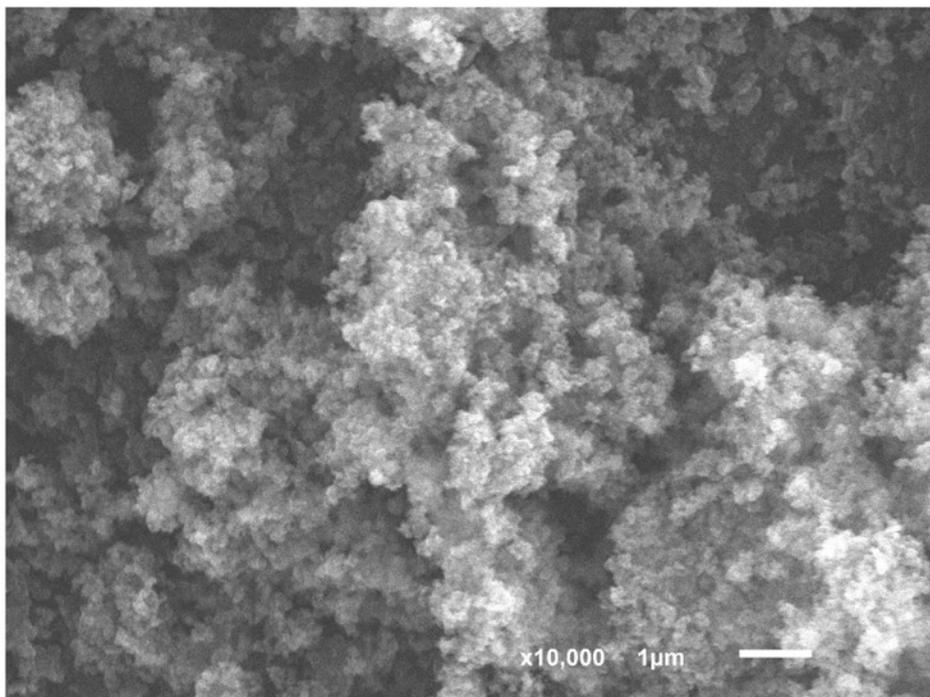


图 8