



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 111689523 B

(45) 授权公告日 2022. 03. 15

(21) 申请号 201910179603.5

B82Y 30/00 (2011.01)

(22) 申请日 2019.03.11

B82Y 40/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 111689523 A

(56) 对比文件

CN 101702375 A, 2010.05.05

CN 103803653 A, 2014.05.21

CN 103915613 A, 2014.07.09

CN 101409152 A, 2009.04.15

CN 107731561 A, 2018.02.23

(43) 申请公布日 2020.09.22

(73) 专利权人 南京理工大学

地址 210094 江苏省南京市孝陵卫200号

肖西等. 铬掺杂 α -MnO₂的制备及其在锌离子电池中的性能.《电源技术》.2018, 第1504-1506页.

(72) 发明人 夏晖 赵旸

(74) 专利代理机构 南京理工大学专利中心

32203

代理人 刘海霞

审查员 吴晗

(51) Int. Cl.

C01G 45/02 (2006.01)

H01G 11/24 (2013.01)

H01G 11/46 (2013.01)

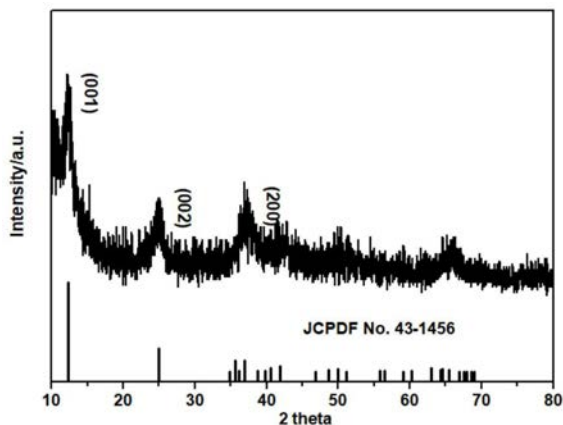
权利要求书1页 说明书4页 附图6页

(54) 发明名称

金属铬掺杂 δ -MnO₂ 纳米片的制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种金属铬掺杂 δ -MnO₂ 纳米片的制备方法。所述方法按Cr(NO₃)₃与MnCl₂的摩尔比为0.01~0.1:1,将MnCl₂溶液与Cr(NO₃)₃溶液混合,加入1~6M的NaOH溶液,搅拌混合反应,再滴加KMnO₄溶液并搅拌,随后常温下老化12~48h,于140℃~180℃下进行水热反应,反应时间12~48h,制得金属铬掺杂 δ -MnO₂ 纳米片。本发明制备工艺简单、生产成本低、可大规模应用于生产中,制得的超级电容器正极材料金属铬掺杂 δ -MnO₂ 的比容量、倍率性能和循环稳定性等均显示出优良的电化学性能。



1. 金属铬掺杂 δ - MnO_2 纳米片的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤1,按 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 与 MnCl_2 的摩尔比为0.01~0.1:1,将 MnCl_2 溶液与 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液混合,加入1~6M的NaOH溶液,搅拌混合反应10~15min,再滴加 KMnO_4 溶液并搅拌30min以上,随后常温下老化12~48h,所述的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 与 MnCl_2 的摩尔比为0.01~0.02:1,;

步骤2,将老化后悬浊液于140℃~180℃下进行水热反应,反应时间12~48h,制得金属铬掺杂 δ - MnO_2 纳米片。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述的NaOH溶液的浓度为4~6M。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤1中,所述的常温老化时间为12~24h。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤2中,所述的水热反应温度为150℃~160℃。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,步骤2中,所述的水热反应时间为24h~48h。

6. 根据权利要求1至5任一所述的制备方法制得的金属铬掺杂 δ - MnO_2 纳米片材料。

7. 根据权利要求6所述的金属铬掺杂 δ - MnO_2 纳米片作为超级电容器正极材料的应用。

金属铬掺杂 δ - MnO_2 纳米片的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于电化学材料技术领域,涉及一种超级电容器正极材料 δ - MnO_2 掺杂改性的方法,具体涉及一种金属铬掺杂 δ - MnO_2 纳米片的制备方法。

背景技术

[0002] 超级电容器 (supercapacitor, ultracapacitor), 又叫电化学电容器 (Electrochemical Capacitor, EC), 包括双电层电容 (Electrostatic double-layer capacitor) 和赝电容器 (Electrochemical pseudocapacitor)。超级电容器作为一种新型的储能器件, 介于二次电池与传统电容器之间, 具有功率密度高、循环寿命长、快速充放电等优点, 在交通领域、工业领域以及新能源领域等方面均有着广泛的应用。

[0003] 通常, 超级电容器的电极是决定其性能最主要的因素。其中, MnO_2 是一种廉价易得且性能良好的超级电容器电极材料, 其理论比电容高达 1370F/g 。然而, 较差的导电性与可逆性严重影响了 MnO_2 理论比电容的充分发挥, 制约其实际应用。 MnO_2 的主要合成方法有水热法、溶胶凝胶法、低温固相法、模板法、液相沉积法和电沉积法。不同方法制备出的 MnO_2 在晶格结构、表面形貌和比表面积等方面均有差别, 造成电化学性能也有较大的差异。目前, 主要的研究集中于提高二氧化锰电极材料的导电性与循环稳定性, 以满足实际应用。

[0004] 为了改善 MnO_2 材料的导电性, 除将其与具有良好导电性能的金属如金, 和非金属如碳材料进行复合外, 采用其他元素进行掺杂也是行之有效的方法。在采用电化学法制备 MnO_2 材料时, 通常是将二价锰盐与掺杂元素的可溶盐溶液混合, 使 Mn^{2+} 在作为阳极的集流体表面氧化生成二氧化锰的同时, 掺杂元素与二氧化锰共沉积, 从而达到掺杂的目的 (Z.G. Ye et al, Metal-Ion (Fe, V, Co, and Ni) -Doped MnO_2 Ultrathin Nanosheets Supported on Carbon Fiber Paper for the Oxygen Evolution Reaction [J]. Adv. Funct. Mater. 2017, 1704083.)。在采用水热法制备 MnO_2 粉体材料时, 通常是向含高锰酸钾的溶液中添加掺杂元素, 在水热反应过程中掺杂元素离子进入有高锰酸钾转化而成的 MnO_2 材料中而达到掺杂的目的 (S.Q. Zhao et al, Cr-doped MnO_2 nanostructure: morphology evolution and electrochemical properties [J]. J Mater Sci: Mater Electron, 2016, 27: 3265-3270.)。上述制备方法, 掺杂前后 MnO_2 材料产生相变, 未对原始材料进行有效改善, 掺杂前后循环 1000 圈的容量保持率分别为 92% 和 93.2%, 仅提升 1.2%, 其倍率性能和循环性能仍需改进。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种金属铬掺杂 δ - MnO_2 纳米片的制备方法。该方法利用简单的水热法, 制备掺杂 δ - MnO_2 作为正极材料用于超级电容器, 掺杂元素均匀分布在 MnO_2 材料中, 制备的电极的倍率性能及循环性能均有显著的提高, 表现出良好的电容性。

[0006] 实现本发明目的的技术方案如下:

[0007] 金属铬掺杂 δ - MnO_2 纳米片的制备方法, 包括以下步骤:

[0008] 步骤1,按 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 与 MnCl_2 的摩尔比为0.01~0.1:1,将 MnCl_2 溶液与 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 溶液混合,加入1~6M的 NaOH 溶液,搅拌混合反应,再滴加 KMnO_4 溶液并搅拌,随后常温下老化12~48h;

[0009] 步骤2,将老化后悬浊液于 140°C ~ 180°C 下进行水热反应,反应时间12~48h,制得金属铬掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片。

[0010] 优选地,步骤1中,所述的 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 与 MnCl_2 的摩尔比为0.01~0.02:1。

[0011] 优选地,步骤1中,所述的 NaOH 溶液的浓度为4~6M。

[0012] 优选地,步骤1中,加入 NaOH 溶液后的搅拌混合反应时间为10~15min,滴加 KMnO_4 溶液后的搅拌反应时间为30min以上。

[0013] 优选地,步骤1中,所述的常温老化时间为12~24h。

[0014] 优选地,步骤2中,所述的水热反应温度为 150°C ~ 160°C 。

[0015] 优选地,步骤2中,所述的水热反应时间为24h~48h。

[0016] 本发明提供上述制备方法制得的金属铬掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片材料。

[0017] 本发明提供上述金属铬掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片作为超级电容器正极材料的应用。

[0018] 与现有技术相比,本发明具有以下优点:

[0019] 本发明制得的金属铬掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片用于超级电容器正极材料时,在0.2A/g的电流密度下,具有220F/g的高可逆比容量,且循环15000圈后,容量保持率为94.3%,体现了良好的循环性能,是理想的超级电容器正极材料。本发明的方法制作工艺简单、生产成本低、可大规模应用于生产中。

附图说明

[0020] 图1是实施例2制备的 $\text{Cr-doped}\delta\text{-MnO}_2$ 的XRD图谱。

[0021] 图2是实施例2制备的 $\text{Cr-doped}\delta\text{-MnO}_2$ 的SEM图。

[0022] 图3是实施例2制备的 $\text{Cr-doped}\delta\text{-MnO}_2$ 的EDS能谱图。

[0023] 图4是实施例2制备的 $\text{Cr-doped}\delta\text{-MnO}_2$ 作为超级电容器正极材料在不同扫速下的CV曲线。

[0024] 图5是实施例2制备的 $\text{Cr-doped}\delta\text{-MnO}_2$ 作为超级电容器正极材料在不同电流密度下的充放电曲线。

[0025] 图6是实施例2制备的 $\text{Cr-doped}\delta\text{-MnO}_2$ 作为超级电容器正极材料在10A/g下的循环曲线。

[0026] 图7是实施例2制备的 $\text{Cr-doped}\delta\text{-MnO}_2$ 作为超级电容器正极材料在不同倍率下的容量。

[0027] 图8是对比例1制备的 $\delta\text{-MnO}_2$ 作为超级电容器正极材料在不同扫速下的CV曲线。

[0028] 图9是对比例1制备的 $\delta\text{-MnO}_2$ 作为超级电容器正极材料在不同电流密度下的充放电曲线。

[0029] 图10是对比例1制备的 $\delta\text{-MnO}_2$ 作为超级电容器正极材料在10A/g下的循环曲线。

[0030] 图11是对比例1制备的 $\delta\text{-MnO}_2$ 作为超级电容器正极材料在不同倍率下的容量。

[0031] 图12是对比例2制备的50%掺杂量的 $\text{Cr-doped}\delta\text{-MnO}_2$ 的SEM图。

[0032] 图13是对比例2制备的50%掺杂量的 $\text{Cr-doped}\delta\text{-MnO}_2$ 作为超级电容器正极材料在

不同扫速下的CV曲线。

具体实施方式

[0033] 下面结合实施例和附图对本发明做进一步详细的描述。

[0034] 实施例1

[0035] 按 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 与 MnCl_2 的摩尔比为0.01:1,将0.1mmol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和10mmol MnCl_2 溶于20ml去离子水中,均匀搅拌溶液,加入5M NaOH溶液40mL,强力搅拌,再滴加 40mL 0.2M KMnO_4 于上述溶液并持续搅拌,常温下老化24h。将老化后悬浊液于150℃下进行水热反应12h,反应降至常温后,产物用去离子水离心至pH~7,80℃烘箱烘干制得金属铬掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片。

[0036] 实施例2

[0037] 按 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 与 MnCl_2 的摩尔比为0.02:1,将0.1mmol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和10mmol MnCl_2 溶于20ml去离子水中,均匀搅拌溶液,加入5M NaOH溶液40mL,强力搅拌,再滴加40mL 0.2M KMnO_4 于上述溶液并持续搅拌,常温下老化24h。将老化后悬浊液于150℃下进行水热反应24h,反应降至常温后,产物用去离子水离心至pH~7,80℃烘箱烘干制得金属铬掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片。

[0038] 实施例3

[0039] 按 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 与 MnCl_2 的摩尔比为0.03:1,将0.3mmol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和10mmol MnCl_2 溶于20ml去离子水中,均匀搅拌溶液,加入6M NaOH溶液40mL,强力搅拌,再滴加 40mL 0.2M KMnO_4 于上述溶液并持续搅拌,常温下老化0h。将老化后悬浊液于150℃下进行水热反应24h,反应降至常温后,产物用去离子水离心至pH~7,80℃烘箱烘干制得金属铬掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片。

[0040] 实施例4

[0041] 按 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 与 MnCl_2 的摩尔比为0.05:1,将0.5mmol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和10mmol MnCl_2 溶于20ml去离子水中,均匀搅拌溶液,加入5M NaOH溶液40mL,强力搅拌,再滴加 40mL 0.2M KMnO_4 于上述溶液并持续搅拌,常温下老化24h。将老化后悬浊液于150℃下进行水热反应24h,反应降至常温后,产物用去离子水离心至pH~7,80℃烘箱烘干制得金属铬掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片。

[0042] 实施例5

[0043] 按 $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 与 MnCl_2 的摩尔比为0.01:1,将0.1mmol $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 和10mmol MnCl_2 溶于20ml去离子水中,均匀搅拌溶液,加入4M NaOH溶液40mL,强力搅拌,再滴加 40mL 0.2M KMnO_4 于上述溶液并持续搅拌,常温下老化24h。将老化后悬浊液于150℃下进行水热反应48h,反应降至常温后,产物用去离子水离心至pH~7,80℃烘箱烘干制得金属铬掺杂 $\delta\text{-MnO}_2$ 纳米片。

[0044] 如图1所示,本发明的制备方法制备的Cr-doped $\delta\text{-MnO}_2$ 的XRD图谱,与数据库中的标准卡片No.43-1456基本吻合,说明Cr-doped $\delta\text{-MnO}_2$ 的结构同样属于二维层状结构,属于理想的赝电容超级电容器电极材料,从(001)峰可以得到层间距为~7nm左右,层间距较大。

[0045] 如图2所示,本发明的制备方法制备的Cr-doped $\delta\text{-MnO}_2$ 的SEM图,可见Cr-doped $\delta\text{-MnO}_2$ 呈六边形纳米片结构,纳米片尺寸较小。

[0046] 如图3所示,本发明制备的Cr-doped δ -MnO₂,通过EDS分析曲线可以看出,存在Cr元素在 δ -MnO₂中,且根据能谱数据可以得出Cr和Mn的比例为0.01。

[0047] 图4~图11所做的测试,皆是在以电极材料、乙炔黑和PTFE质量比为7:2:1研磨混合制膜并以泡沫镍基底为工作电极、Ag/AgCl为参比电极、铂片为对电极的三电极体系、1M Na₂SO₄为电解液进行的,测试系统为科斯特电化学工作站。

[0048] 如图4所示,本发明制备的Cr-doped δ -MnO₂作为超级电容器正极材料在不同扫速下的CV曲线呈现正矩形,说明材料的倍率以及库伦效率良好,同时低扫速下的CV曲线存在两对氧化还原峰说明层间阳离子的存在为电极材料提供赝电容容量,是理想的超级电容器正极材料。

[0049] 如图5所示,本发明制备的Cr-doped δ -MnO₂作为超级电容器正极材料在0.2~10A/g下的充放电曲线对应图4的氧化还原峰有相应的平台,且相应的平台电位相差较小说明充放电可逆性好。

[0050] 如图6所示,本发明制备的Cr-doped δ -MnO₂作为超级电容器正极材料在10A/g下的循环曲线,经过15000圈充放电后容量保持率为94.3%,说明掺杂后材料的结构稳定好。

[0051] 如图7所示,本发明制备的Cr-doped δ -MnO₂作为超级电容器正极材料在不同倍率下的容量,5mV/s时容量为220F/g,100mV/s时容量为145F/g,容量保持率为66%,倍率性能良好。

[0052] 对比例1

[0053] 本对比例与实施例2基本相同,唯一不同的是未加入Cr(NO₃)₃作为掺杂源。图8展示了对比例1制备的 δ -MnO₂作为超级电容器正极材料在不同扫速下的CV曲线,CV曲线与掺杂后材料的CV曲线基本一致,但氧化还原峰电位差较大,说明掺杂前后的 δ -MnO₂虽均为层状结构,但掺杂后的Cr-doped δ -MnO₂其充放电可逆性和极化较小。图9展示了对比例1制备的 δ -MnO₂作为超级电容器正极材料在0.2~10A/g下的充放电曲线。图10展示了对比例1制备的 δ -MnO₂作为超级电容器正极材料在10A/g下的循环曲线,经过1000圈充放电后容量衰减明显,说明材料结构不稳定。图11展示了对比例1制备的 δ -MnO₂作为超级电容器正极材料在不同倍率下的容量,5mV/s时容量为180F/g,100mV/s时容量为97F/g,倍率性能相对较差。

[0054] 对比例2

[0055] 本对比例与实施例2基本相同,唯一不同的是所加入的掺杂源Cr(NO₃)₃与MnCl₂的摩尔比为0.5:1。图12展示了对比例2制备的50%掺杂量的Cr-doped δ -MnO₂的SEM图,可以看出相比较实施例2,随着掺杂量增大,材料的纳米片团聚严重。图13展示了对比例2作为超级电容器正极材料在不同扫速下的CV曲线,CV曲线与实施例2的基本一致,但比较CV面积,5mV/s时容量为109F/g,100mV/s时容量为82F/g,低于掺杂量为2%的Cr-doped δ -MnO₂。

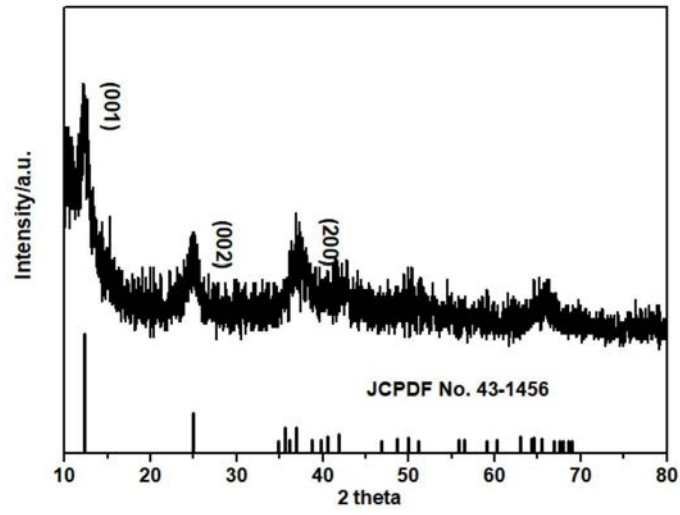


图1

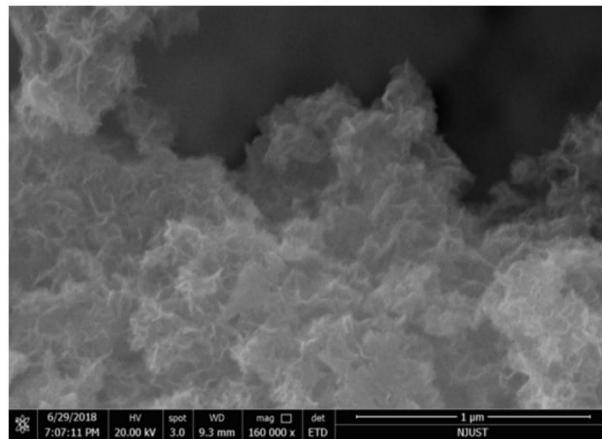


图2

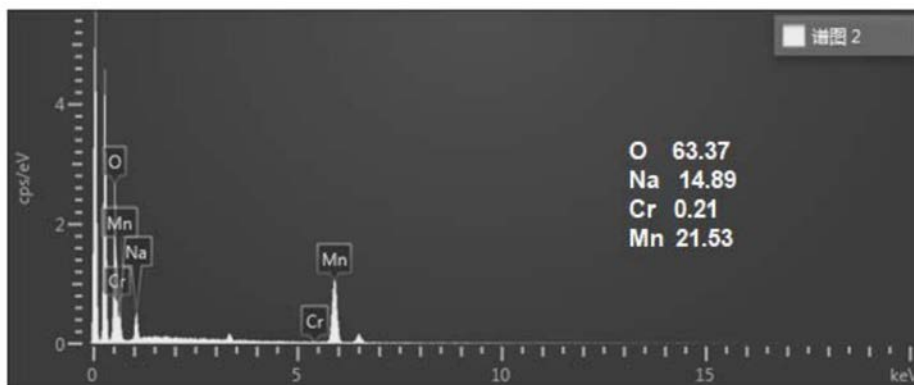


图3

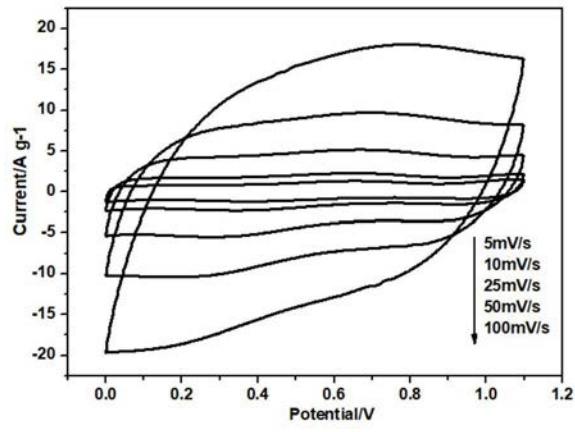


图4

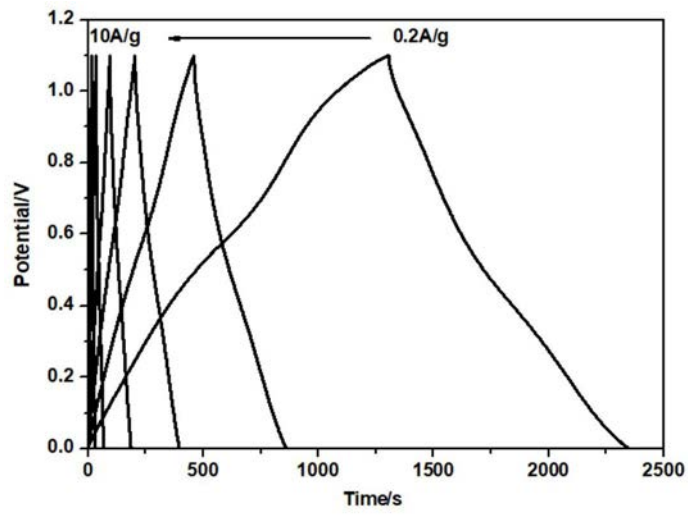


图5

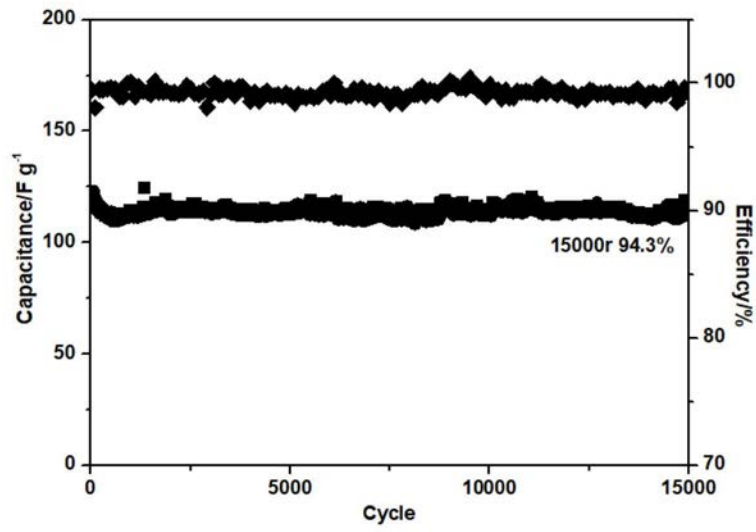


图6

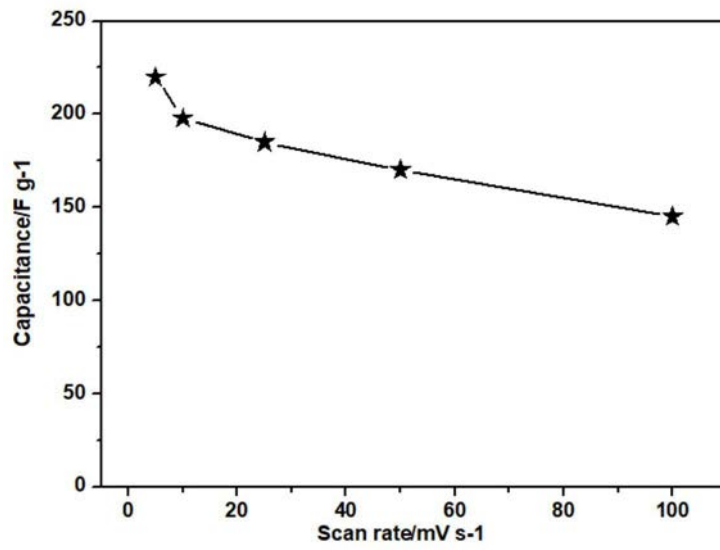


图7

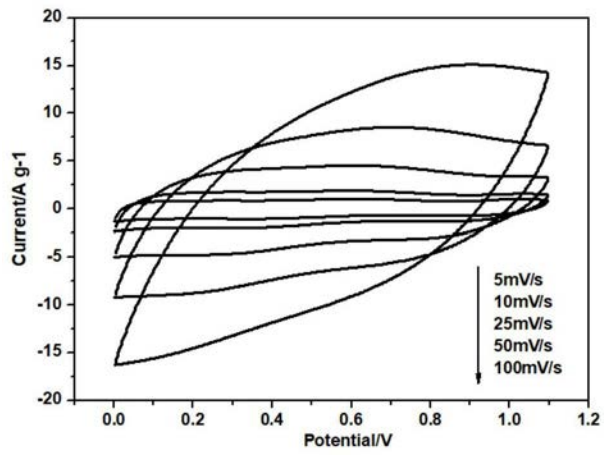


图8

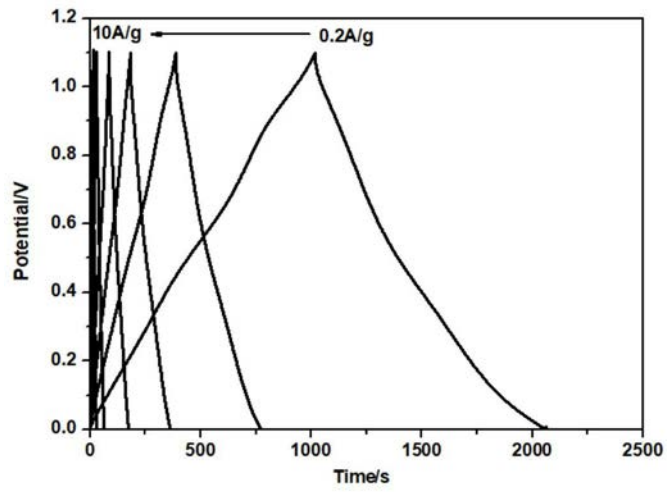


图9

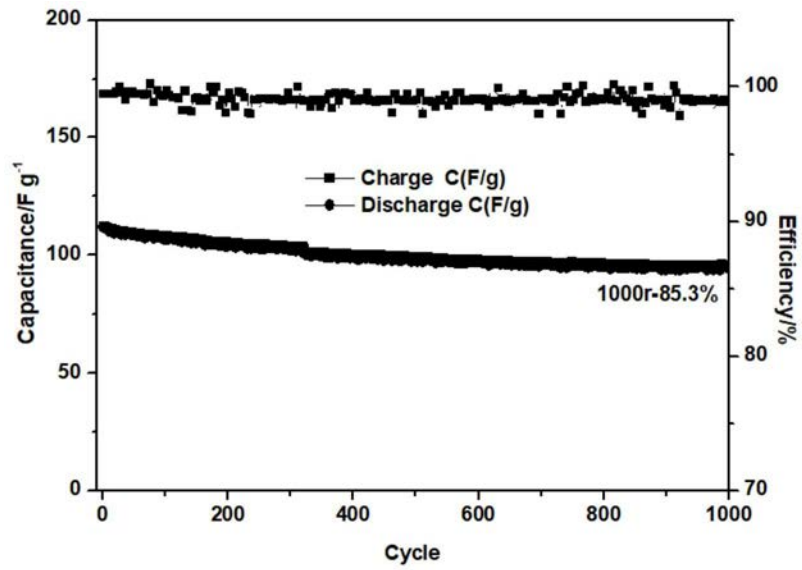


图10

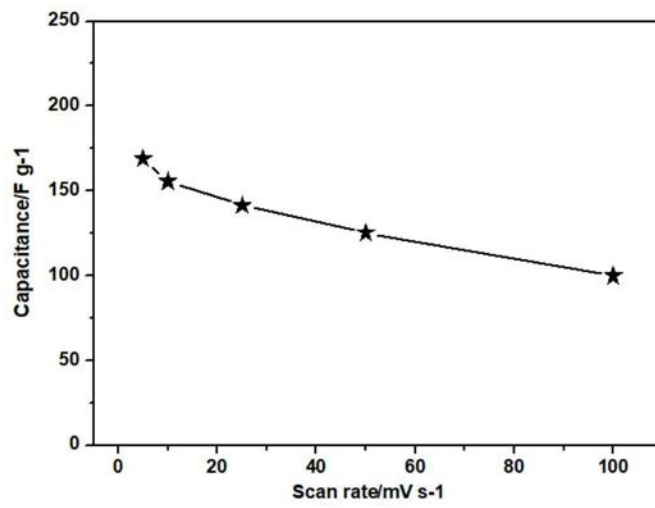


图11

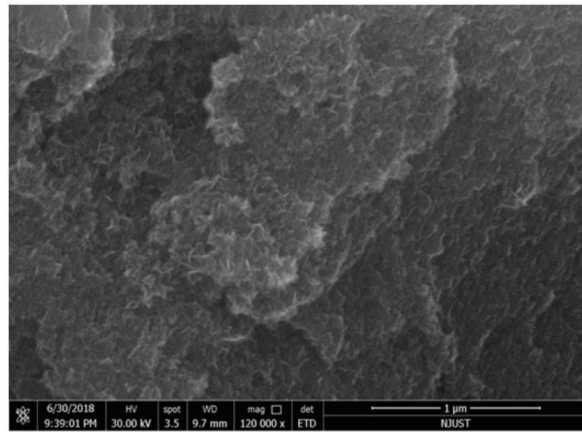


图12

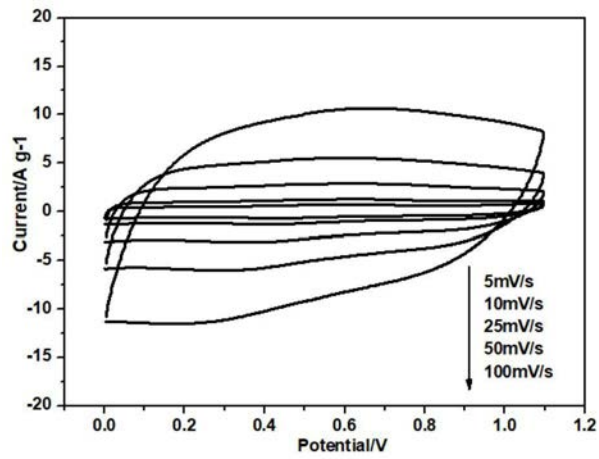


图13