



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114665053 A

(43) 申请公布日 2022.06.24

(21) 申请号 202210568307.6

H01M 10/38 (2006.01)

(22) 申请日 2022.05.24

B82Y 30/00 (2011.01)

(71) 申请人 中科南京绿色制造产业创新研究院

地址 211135 江苏省南京市麒麟科创园创研路266号人工智能产业园5号楼1-2层

(72) 发明人 胡超权 高宁 李畅 宋洋

(74) 专利代理机构 北京品源专利代理有限公司

11332

专利代理师 王艳斋

(51) Int. Cl.

H01M 4/02 (2006.01)

H01M 4/04 (2006.01)

H01M 4/50 (2010.01)

H01M 4/62 (2006.01)

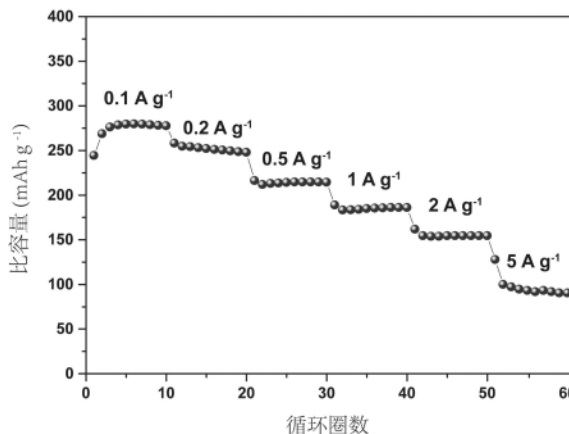
权利要求书2页 说明书7页 附图4页

(54) 发明名称

一种二氧化锰纳米材料正极极片及其制备方法和含有其的锌离子电池

(57) 摘要

本发明提供一种二氧化锰纳米材料正极极片及其制备方法和含有其的锌离子电池。所述正极极片的原料包括正极活性物质、导电剂、粘结剂和溶剂；所述导电剂为掺杂生物质炭的乙炔黑，所述粘结剂为PVDF。所述制备方法包括：将高锰酸钾溶液、硫酸锰溶液和去离子水混合均匀后置于高压釜中水热反应得到反应产物，对所述反应产物进行离心、洗涤和干燥后得到正极活性物质；将所述正极活性物质、导电剂、粘结剂于溶剂中研磨混合后得到浆料，将所述浆料涂覆于集流体上，经真空干燥和冲压处理得到所述正极极片。本发明同时选用PVDF为粘结剂和掺杂生物质炭的乙炔黑为导电剂，结合本发明制备方法，达到锌离子电池高循环性能和倍率性能的有益效果。



1. 一种二氧化锰纳米材料正极极片,其特征在于,所述正极极片的原料包括正极活性物质、导电剂、粘结剂和溶剂;

所述导电剂为掺杂生物质炭的乙炔黑,所述粘结剂为PVDF;

所述二氧化锰纳米材料正极极片按照下述方法制备,所述制备方法包括以下步骤:

(1) 将高锰酸钾溶液、锰盐溶液和去离子水混合均匀后置于高压釜中水热反应得到反应产物,对所述反应产物进行离心、洗涤和干燥后得到正极活性物质;

(2) 将步骤(1)所述正极活性物质、导电剂、粘结剂于溶剂中研磨混合后得到浆料,将所述浆料涂覆于集流体上,经真空干燥和冲压处理得到所述正极极片;

其中,步骤(1)所述高压釜的压强为8~12Mpa;

步骤(2)所述导电剂为掺杂生物质炭的乙炔黑;所述生物质炭与乙炔黑的质量比为1:(2.5~3.5),所述导电剂的制备方法包括:将生物质炭与乙炔黑加入无水乙醇中超声混合后,经过抽滤、烘干和球磨得到所述掺杂生物质炭的乙炔黑。

2. 根据权利要求1所述的正极极片,其特征在于,所述正极活性物质、导电剂和粘结剂的质量比为(6.5~7.5):(1.5~2.5):1或(7.5~8.5):1:1;

所述溶剂包括N-甲基吡咯烷酮。

3. 根据权利要求1所述的正极极片,其特征在于,所述正极活性物质包括二氧化锰纳米材料;

所述二氧化锰纳米材料包括 β -二氧化锰纳米棒、 α -二氧化锰纳米线或花球状 δ -二氧化锰纳米片中的任意一种或至少两种的组合。

4. 一种如权利要求1-3任一项所述的二氧化锰纳米材料正极极片的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括以下步骤:

(1) 将高锰酸钾溶液、锰盐溶液和去离子水混合均匀后置于高压釜中水热反应得到反应产物,对所述反应产物进行离心、洗涤和干燥后得到正极活性物质;

(2) 将步骤(1)所述正极活性物质、导电剂、粘结剂于溶剂中研磨混合后得到浆料,将所述浆料涂覆于集流体上,经真空干燥和冲压处理得到所述正极极片;

其中,步骤(1)所述高压釜的压强为8~12Mpa;

步骤(2)所述导电剂为掺杂生物质炭的乙炔黑;所述生物质炭与乙炔黑的质量比为1:(2.5~3.5),所述导电剂的制备方法包括:将生物质炭与乙炔黑加入无水乙醇中超声混合后,经过抽滤、烘干和球磨得到所述掺杂生物质炭的乙炔黑。

5. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述高锰酸钾溶液的浓度为0.05~0.2mol/L;

步骤(1)所述锰盐溶液包括 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液或 $\text{Mn}(\text{AC})_2$ 溶液中的任意一种或至少两种的组合;

所述锰盐溶液的浓度为0.5~0.7mol/L;

步骤(1)所述高锰酸钾溶液、锰盐溶液和去离子水的质量比为(1.5~1.6):(10~10.5):100。

6. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(1)所述水热反应的时间为18~22h;

步骤(1)所述水热反应的温度为100~140℃;

步骤(1)所述洗涤包括用去离子水和/或无水乙醇对所述离心后的反应产物进行洗涤；
步骤(1)所述干燥的温度为70~90℃；
步骤(1)所述干燥的时间为22~26h；
所述正极活性物质为二氧化锰纳米材料。

7. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,步骤(2)所述正极活性物质、导电剂、粘结剂的质量比为(6.5~7.5):(1.5~2.5):1或(7.5~8.5):1:1;

步骤(2)所述溶剂的加入量为400~600 μ L;

步骤(2)所述研磨混合的时间为20~30h;

步骤(2)所述集流体包括钢箔;

步骤(2)所述真空干燥的时间>24h;

步骤(2)所述真空干燥的温度为70~90℃。

8. 根据权利要求4所述的制备方法,其特征在于,

所述生物质炭的煅烧合成温度为780~820℃;

所述生物质炭包括木头制炭和/或棉花制炭;

所述超声混合的时间为25~35min;

所述烘干的时间为20~30h;

所述烘干的温度为60~100℃。

9. 一种锌离子电池,其特征在于,所述锌离子电池包括如权利要求1-3任一项所述的二氧化锰纳米材料正极极片,所述锌离子电池还包括负极极片、隔膜和电解液。

10. 根据权利要求9所述的锌离子电池,其特征在于,所述负极极片包括锌负极;

所述隔膜包括玻璃纤维隔膜;

所述电解液包括ZnSO₄溶液和/或MnSO₄溶液;

所述ZnSO₄溶液的浓度为1.5~2.5mol/L;

所述MnSO₄溶液的浓度为0.15~0.25mol/L。

一种二氧化锰纳米材料正极极片及其制备方法和含有其的锌离子电池

技术领域

[0001] 本发明涉及锌离子电池领域,涉及一种二氧化锰纳米材料正极极片及其制备方法和含有其的锌离子电池。

背景技术

[0002] 电池作为一种能将化学能转化成电能的储能装置,自问世以来得到持续关注与发展。锂离子电池由于其自身的高能量密度和长循环寿命等优点,被认为是最有可能应用于电动汽车及大规模储能系统中的技术之一。但是,锂离子电池具有其自身的局限性,锂资源短缺、价格昂贵,其有机电解液有毒、易燃易爆,由此带来的安全隐患引起了越来越多的关注,严重阻碍了锂离子电池进一步大规模的储能应用。目前,水系锌离子电池因其功率密度高、能量密度高、可大电流充放电、成本低廉、安全环保等诸多优点,最有可能取代传统锂离子电池,在储能和载运工具等领域具有光明的应用前景,因此被认为是理想的绿色电池体系。

[0003] 锌离子电池主要由正极、隔膜、电解液、负极几个主要部分组成,其中对正极的研究基本集中在正极活性物质的制备及改性方面。而对相对较为重要的正极片制备工艺中的一些其它条件的优选没有专门的对比研究,而这些条件势必会对电池的整体性能有很大的影响。

[0004] CN 112614985 A公开了一种水系锌离子电池及正极的制备方法,正极由多金属钒酸盐复合材料、导电剂和粘结剂组成,但是钒化合物本身的低导电率、脱嵌反应过程中的物理化学稳定性问题都成为实用的障碍,氧化还原电位偏低限制了其储能密度的提升。

[0005] CN 113437368 A公开了一种基于静态激活反应提高水系锌离子电池正极材料容量的方法,先通过钒掺杂的二氧化锰材料,然后将其与导电剂、粘结剂混合制备为正极,并与锌复合和硫酸锌电解液组成水系锌离子电池。但是制备过程中并未选择出适应该制备方法和正极材料的最合适的导电剂和粘结剂,因此,距离工业大规模生产需要进一步探究。

[0006] 如何选择一种可直接应用于工厂大规模生产的制备二氧化锰体系的锌离子电池正极极片,是本领域重要的研究方向。

发明内容

[0007] 本发明的目的在于提供一种正极极片及其制备方法和含有其的锌离子电池。

[0008] 为达到此发明目的,本发明采用以下技术方案:

本发明的目的之一在于提供一种二氧化锰纳米材料正极极片,所述正极极片的原料包括正极活性物质、导电剂、粘结剂和溶剂。

[0009] 所述导电剂为掺杂生物质炭的乙炔黑,所述粘结剂为PVDF。

[0010] 本发明提供导电剂种类和粘结剂种类,对提升水系锌离子电池的电化学性能、稳定性和商业化应用潜力具有重要意义。通过大量的实验和数据,表明选择导电剂为掺杂生

物质炭的和粘结剂为PVDF时,二氧化锰纳米材料下的锌离子正极极片的性能最佳。

[0011] 作为本发明优选的技术方案,所述正极活性物质、导电剂和粘结剂的质量比为(6.5~7.5):(1.5~2.5):1,其中所述质量比可以是6.5:1.5:1、6.5:2:1、6.5:2.5:1、6:1.5:1、6:2:1、6:2.6:1、7.5:1.5:1、7.5:2:1或7.5:2.5:1等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。或正极活性物质、导电剂、粘结剂的质量比(7.5~8.5):1:1,其中所述质量比可以是7.5:1:1、7.6:1:1、7.7:1:1、7.8:1:1、7.9:1:1、8.0:1:1、8.1:1:1、8.2:1:1、8.3:1:1、8.4:1:1或8.5:1:1等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0012] 所述溶剂包括N-甲基吡咯烷酮。

[0013] 作为本发明优选的技术方案,所述正极活性物质包括二氧化锰纳米材料。

[0014] 所述二氧化锰纳米材料包括 β -二氧化锰纳米棒、 α -二氧化锰纳米线或花球状 δ -二氧化锰纳米片中的任意一种或至少两种的组合,其中所述组合典型但非限制性实例有: β -二氧化锰纳米棒和 α -二氧化锰纳米线的组合或 α -二氧化锰纳米线和花球状 δ -二氧化锰纳米片的组合等。

[0015] 本发明的目的之二在于提供一种如目的之一所述的二氧化锰纳米材料正极极片的制备方法,所述制备方法包括以下步骤:

(1)将高锰酸钾溶液、锰盐溶液和去离子水混合均匀后置于高压釜中水热反应得到反应产物,对所述反应产物进行离心、洗涤和干燥后得到正极活性物质;

(2)将步骤(1)所述正极活性物质、导电剂、粘结剂于溶剂中研磨混合后得到浆料,将所述浆料涂覆于集流体上,经真空干燥和冲压处理得到所述正极极片。

[0016] 本发明制备的正极活性物质为二氧化锰(MnO_2),拥有高电位氧化还原对,单电子理论比容量308 mAh/g,多变化的 $[\text{MnO}_6]$ 的连接方式使得 MnO_2 具有多种晶体结构,其中涉及的离子扩散通道相差甚大,因此电化学活性也迥异不同。通过探究多种不同晶系的二氧化锰材料的导电剂和粘结剂的选择,掺杂生物质炭的乙炔黑和粘结剂PVDF在此制备方法下,不同晶系二氧化锰条件下均达到最佳的电化学性能。

[0017] 作为本发明优选的技术方案,步骤(1)所述高锰酸钾溶液的浓度为0.05~0.2mol/L,其中所述浓度可以是0.05 mol/L、0.06 mol/L、0.07 mol/L、0.08 mol/L、0.09 mol/L、0.11 mol/L、0.12 mol/L、0.13 mol/L、0.14 mol/L、0.15 mol/L、0.16 mol/L、0.17 mol/L、0.18 mol/L、0.19 mol/L或0.2 mol/L等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0018] 步骤(1)所述锰盐溶液包括 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液或 $\text{Mn}(\text{AC})_2$ 溶液中的任意一种或至少两种的组合,其中所述组合典型但非限制性实例有: $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液和 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液的组合、 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液和 $\text{Mn}(\text{AC})_2$ 溶液的组合或 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶液和 $\text{Mn}(\text{AC})_2$ 溶液的组合等。

[0019] 所述锰盐溶液的浓度为0.5~0.7mol/L,其中所述浓度可以是0.5 mol/L、0.52 mol/L、0.54 mol/L、0.56 mol/L、0.58 mol/L、0.60 mol/L、0.62 mol/L、0.64 mol/L、0.66 mol/L、0.68 mol/L或0.7 mol/L等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0020] 步骤(1)所述高锰酸钾溶液、锰盐溶液和去离子水的质量比为(1.5~1.6):(10~

10.5):100,其中所述质量比可以是1.5:10:100、1.5:10.1:100、1.5:10.2:100、1.5:10.3:100、1.5:10.4:100、1.5:10.5:100、1.54:10:100、1.54:10.1:100、1.54:10.2:100、1.54:10.3:100、1.54:10.4:100、1.54:10.5:100、1.58:10:100、1.58:10.1:100、1.58:10.2:100、1.58:10.3:100、1.58:10.4:100、1.58:10.5:100、1.6:10:100、1.6:10.1:100、1.6:10.2:100、1.6:10.3:100、1.6:10.4:100或1.6:10.5:100等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0021] 作为本发明优选的技术方案,步骤(1)所述水热反应的时间为18~22h,其中所述时间可以是18h、19h、20h、21h或22h等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0022] 步骤(1)所述水热反应的温度为100~140℃,其中所述温度可以是100℃、105℃、110℃、115℃、120℃、125℃、130℃、135℃或140℃等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0023] 步骤(1)所述高压釜的压强为8~12Mpa,其中所述压强可以是8 Mpa、9 Mpa、10 Mpa、11 Mpa或12 Mpa等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0024] 步骤(1)所述洗涤包括用去离子水和/或无水乙醇对所述离心后的反应产物进行洗涤。

[0025] 步骤(1)所述干燥的温度为70~90℃,其中所述温度可以是70℃、72℃、74℃、76℃、78℃、80℃、82℃、84℃、86℃、88℃或90℃等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0026] 步骤(1)所述干燥的时间为22~26h,其中所述时间可以是22h、23h、24h、25h或26h等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0027] 所述正极活性物质为二氧化锰纳米材料。

[0028] 作为本发明优选的技术方案,步骤(2)所述正极活性物质、导电剂、粘结剂的质量比为(6.5~7.5):(1.5~2.5):1或(7.5~8.5):1:1,其中,所述质量比可以是6.5:1.5:1、6.5:2:1、6.5:2.5:1、6:1.5:1、6:2:1、6:2.6:1、7.5:1.5:1、7.5:2:1或7.5:2.5:1等,或7.5:1:1、7.6:1:1、7.7:1:1、7.8:1:1、7.9:1:1、8.0:1:1、8.1:1:1、8.2:1:1、8.3:1:1、8.4:1:1或8.5:1:1等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0029] 步骤(2)所述溶剂的加入量为400~600μL,其中所述加入量可以是400μL、420μL、440μL、460μL、480μL、500μL、520μL、540μL、560μL、580μL或600μL等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0030] 步骤(2)所述研磨混合的时间为20~30h,其中所述时间可以是20h、21h、22h、23h、24h、25h、26h、27h、28h、29h或30h等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0031] 步骤(2)所述集流体包括钢箔。

[0032] 步骤(2)所述真空干燥的时间>24h,其中所述时间可以是25 h、26 h、27 h、28 h、29 h或30 h等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0033] 步骤(2)所述真空干燥的温度为70~90℃,其中所述温度可以是70℃、72℃、74℃、76℃、78℃、80℃、82℃、84℃、86℃、88℃或90℃等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围

内其他未列举的数值同样适用。

[0034] 作为本发明优选的技术方案,步骤(2)所述导电剂为掺杂生物质炭的乙炔黑。

[0035] 所述导电剂的制备方法包括:将生物质炭与乙炔黑加入无水乙醇中超声混合后,经过抽滤、烘干和球磨得到所述掺杂生物质炭的乙炔黑。

[0036] 所述生物质炭的煅烧合成温度为780~820℃,其中所述温度可以是780℃、785℃、790℃、795℃、800℃、805℃、810℃、815℃或820℃等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0037] 所述生物质炭包括木头制炭和/或棉花制炭。

[0038] 所述生物质炭与乙炔黑的质量比为1:(2.5~3.5),其中所述质量比可以是1:2.5、1:2.6、1:2.7、1:2.8、1:2.9、1:3.0、1:3.1、1:3.2、1:3.3、1:3.4或1:3.5等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0039] 所述超声混合的时间为25~35min,其中所述时间可以是25 min、26 min、27 min、28 min、29 min、30 min、31 min、32 min、33 min、34 min或35 min等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0040] 所述烘干的时间为20~30h,其中所述时间可以是20h、21h、22h、23h、24h、25h、26h、27h、28h、29h或30h等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0041] 所述烘干的温度为60~100℃,其中所述温度可以是60℃、65℃、70℃、75℃、80℃、85℃、90℃、95℃或100℃等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0042] 本发明的目的之三在于提供一种锌离子电池,所述锌离子电池包括如目的之一所述的二氧化锰纳米材料正极极片,所述锌离子电池还包括负极极片、隔膜和电解液。

[0043] 作为本发明优选的技术方案,所述负极极片包括锌负极。

[0044] 所述隔膜包括玻璃纤维隔膜。

[0045] 所述电解液包括ZnSO₄溶液和/或MnSO₄溶液。

[0046] 所述ZnSO₄溶液的浓度为1.5~2.5mol/L,其中所述浓度可以是1.5 mol/L、1.6 mol/L、1.7 mol/L、1.8 mol/L、1.9 mol/L、2.0 mol/L、2.1 mol/L、2.2 mol/L、2.3 mol/L、2.4 mol/L或2.5 mol/L等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0047] 所述MnSO₄溶液的浓度为0.15~0.25mol/L,其中所述浓度可以是0.15 mol/L、0.16 mol/L、0.17 mol/L、0.18 mol/L、0.19 mol/L、0.20 mol/L、0.21 mol/L、0.22 mol/L、0.23 mol/L、0.24 mol/L或0.25 mol/L等,但不仅限于所列举的数值,该数值范围内其他未列举的数值同样适用。

[0048] 相对于现有技术,本发明具有以下有益效果:

本发明中制备的二氧化锰纳米材料正极极片的锌离子电池,同时选用PVDF为粘结剂和掺杂生物质炭的乙炔黑为导电剂,在本发明的制备方法下,可以达到高循环性能和倍率性能的有益效果,其中,0.1A/g下可以达到277.6mAh/g以上。

附图说明

- [0049] 图1是本发明实施例1中 β -二氧化锰纳米棒的XRD图。
- [0050] 图2是本发明实施例1中 β -二氧化锰纳米棒的扫描电镜图。
- [0051] 图3是本发明实施例1中锌离子电池的倍率性能图。
- [0052] 图4是本发明实施例1中锌离子电池的循环性能图。
- [0053] 图5是本发明对比例1中锌离子电池的循环性能图。
- [0054] 图6是本发明对比例2中锌离子电池的循环性能图。
- [0055] 图7是本发明对比例3中锌离子电池的循环性能图。
- [0056] 图8是本发明对比例4中锌离子电池的循环性能图。

具体实施方式

[0057] 下面通过具体实施方式来进一步说明本发明的技术方案。本领域技术人员应该明了,所述实施例仅仅是帮助理解本发明,不应视为对本发明的具体限制。

[0058] 实施例1

本实施例提供一种锌离子电池正极极片的制备方法,包括以下步骤:

(1)采用水热法合成 β -二氧化锰纳米棒。30 ml KMnO_4 (0.1 M) 和30 ml $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.6 M) 在室温下连续搅拌30 min后将混合物装入100 ml 聚四氟内衬的高压釜中,并在120℃下水热反应20小时。将所得反应产物离心,用水和无水乙醇彻底洗涤,并在80℃下干燥24小时后得到正极活性物质 β -二氧化锰纳米棒。

[0059] (2)将上述正极活性物质、掺杂生物质炭的乙炔黑导电剂、PVDF按照7:2:1的质量比加入N-甲基吡咯烷酮溶剂后,经过研磨混合得到浆料,将上述浆料用涂布器均匀涂布于304不锈钢箔上,再于80℃下真空干燥30小时,除去溶剂,最后用裁片机冲压成直径12mm的正极片后备用。

[0060] 本实施例中提供的正极活性物质 β -二氧化锰纳米棒的XRD图如图1所示,本实施例中提供的正极活性物质 β -二氧化锰纳米棒的扫描电镜图如图2所示。本实施例中锌离子电池的倍率性能图如图3所示,本实施例中锌离子电池的循环性能图如图4所示。

[0061] 实施例2

本实施例提供一种锌离子电池正极极片的制备方法,包括以下步骤:

(1)采用水热法合成 α -二氧化锰纳米线。30 ml KMnO_4 (0.05 M) 和30 ml $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.5 M) 在室温下连续搅拌30 min后将混合物装入100 ml 聚四氟内衬的高压釜中,并在140℃下水热反应18小时。将所得反应产物离心,用水和无水乙醇彻底洗涤,并在90℃下干燥22小时后得到正极活性物质 α -二氧化锰纳米线。

[0062] (2)将上述正极活性物质、掺杂生物质炭的乙炔黑导电剂、PVDF按照7.5:1.5:1的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶剂后,经过研磨混合得到浆料,将上述浆料用涂布器均匀涂布于304不锈钢箔上,再于90℃下真空干燥24小时,除去溶剂,最后用裁片机冲压成直径12mm的正极片后备用。

[0063] 实施例3

本实施例提供一种锌离子电池正极极片的制备方法,包括以下步骤:

(1)采用水热法合成花球状 δ -二氧化锰纳米片。30 ml KMnO_4 (0.2 M) 和30 ml

$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (0.7 M) 在室温下连续搅拌30 min后将混合物装入100 ml 聚四氟内衬的高压釜中,并在100℃下水热反应22小时。将所得反应产物离心,用水和无水乙醇彻底洗涤,并在70℃下干燥26小时后得到正极活性物质花球状 δ -二氧化锰纳米片。

[0064] (2)将上述正极活性物质、掺杂生物质炭的乙炔黑导电剂、PVDF按照6.5:2.5:1的比例加入N-甲基吡咯烷酮溶剂后,经过研磨混合得到浆料,将上述浆料用涂布器均匀涂布于304不锈钢箔上,再于70℃下真空干燥24小时,除去溶剂,最后用裁片机冲压成直径12mm的正极片后备用。

[0065] 实施例4

本实施例除将步骤(2)中正极活性物质、掺杂生物质炭的乙炔黑导电剂、PVDF按照7:2:1的质量比替换为8:1:1外,其他条件均与实施例1相同。

[0066] 对比例1

本对比例除将步骤(2)中掺杂生物质炭的乙炔黑导电剂替换为Super P导电剂外,其他条件均与实施例1相同。本对比例中的锌离子电池的循环性能图如图5所示。

[0067] 对比例2

本对比例除将步骤(2)中掺杂生物质炭的乙炔黑导电剂替换为科琴黑导电剂外,其他条件均与实施例1相同。本对比例中的锌离子电池的循环性能图如图6所示。

[0068] 对比例3

本对比例除将步骤(2)中PVDF替换为La133,将N-甲基吡咯烷酮溶剂替换为去离子水外,其他条件均与实施例1相同。本对比例中的锌离子电池的循环性能图如图7所示。

[0069] 对比例4

本对比例除将步骤(2)中PVDF替换为CMC,将N-甲基吡咯烷酮溶剂替换为去离子水外,其他条件均与实施例1相同。本对比例中的锌离子电池的循环性能图如图8所示。

[0070] 对比例5

本对比例除将步骤(1)中高压釜替换为敞口容器,其他条件均与实施例1相同。

[0071] 对比例6

本对比例除将步骤(1)中掺杂生物质炭的乙炔黑导电剂替换为商业乙炔黑导电剂外,其他条件均与实施例1相同。

[0072] 将实施例1-4和对比例1-6中的正极极片组装为锌离子电池,其中,电解液和负极极片以及电池组装的方法如下。

[0073] 电解液配置:称量28.756g的 $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 和1.6902g的 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,溶解于50mL去离子水中,配置 ZnSO_4 (2 mol/L) / MnSO_4 (0.2 mol/L) 的电解液。

[0074] 负极片制备:把锌箔(纯度不低于99.6%)用不同型号的砂纸依次打磨抛光,然后用乙醇、水和丙酮依次清洗并真空干燥,最后用裁片机冲压成直径16mm的负极片后备用。

[0075] 电池组装:将上述材料按照正极片、隔膜、电解液、锌负极的顺序在空气中进行装配,得到实施例1-4和对比例1-6分别对应的锌离子电池。

[0076] 对实施例1-4和对比例1-6对应的锌离子电池进行电化学性能的测试,测试结果如表1所示,其中,使用的电解液为50 μL ,静置24h后,测试电池的倍率。

[0077] 对上述组装的水系锌离子电池进行倍率充放电和恒流充放循环测试,所设置的倍率为0.1A/g、0.2A/g、0.5A/g、1A/g、2A/g和5A/g,所设置的恒流电流密度为1 A/g。

[0078] 表1

	0.1A/g (mAh/g)	0.2A/g (mAh/g)	0.5A/g (mAh/g)	1A/g (mAh/g)	2A/g (mAh/g)	5A/g (mAh/g)
实施例 1	277.6	247.9	214.4	185.9	154.4	95.2
实施例 2	216	208.9	200.7	156	139	82
实施例 3	198.2	175	143	115.2	88.3	65
实施例 4	255.8	221.2	185	149.4	111.1	54.7
对比例 1	215.9	197.4	165.8	135.5	102.8	66.6
对比例 2	213.9	220.1	188.4	146.7	97.8	46.1
对比例 3	242.2	227.7	201.6	166.8	132.7	90.1
对比例 4	169	163	142.6	118.8	89.3	53.1
对比例 5	156.1	143.5	102.8	70.2	50.1	25
对比例 6	208.5	170.7	135	100.6	98.2	50.9

通过上述表格可以得到,实施例1-4可以看出,当正极活性物质、掺杂生物质炭的乙炔黑导电剂和PVDF粘结剂质量比为7:2:1时,二氧化锰纳米材料正极极片锌离子电池的电池倍率性能和循环性能最佳,通过对比例1-4可以得到,当替换掉掺杂生物质炭的乙炔黑导电剂或PVDF时,电池的电化学性能均下降,因此,通过实验的探究,得到在二氧化锰纳米材料正极材料体系中,锌离子电池同时选用掺杂生物质炭的乙炔黑导电剂和PVDF粘结剂可以达到最佳的效果。通过实施例1和对比例5对比可知,高压釜下进行水热反应,得到的正极材料质量最佳。

[0079] 申请人声明,以上所述仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,所属技术领域的技术人员应该明了,任何属于本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到的变化或替换,均落在本发明的保护范围和公开范围之内。

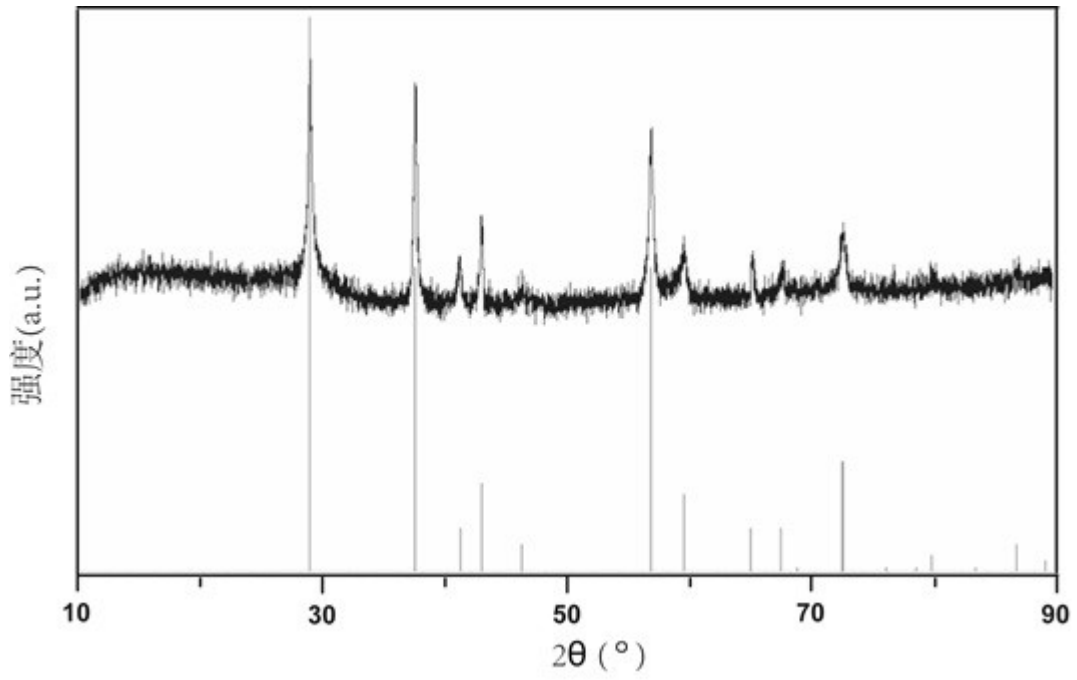


图1

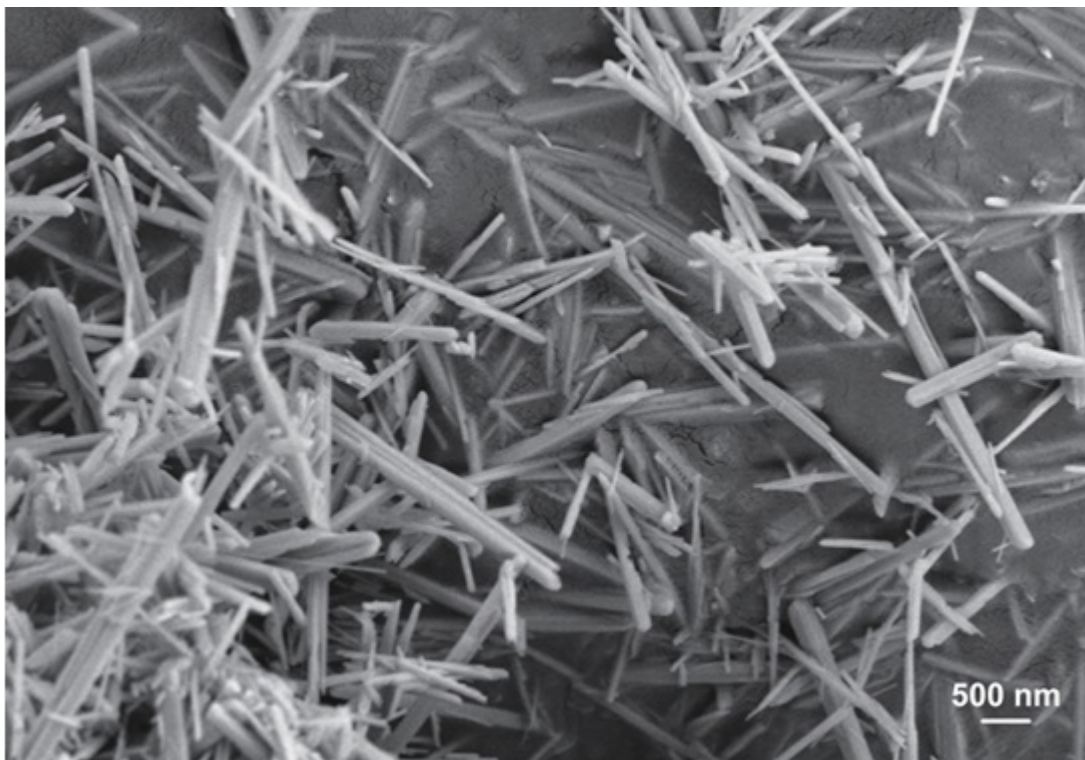


图2

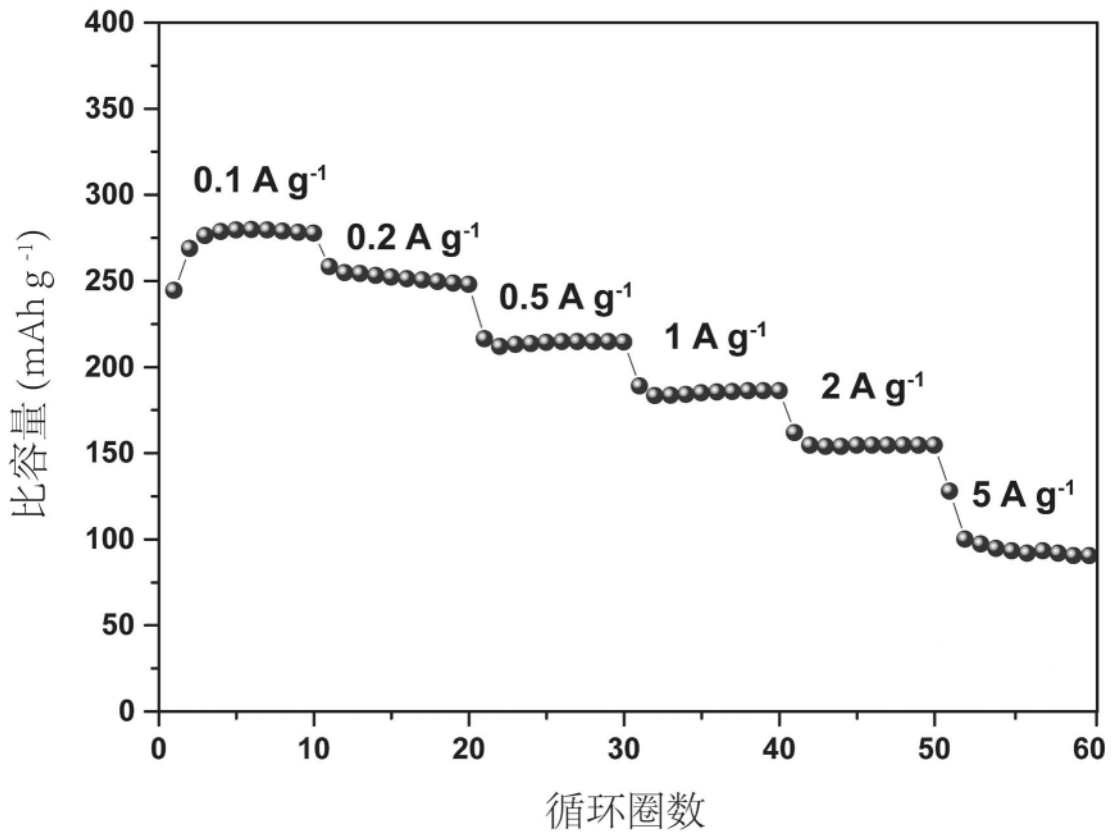


图3

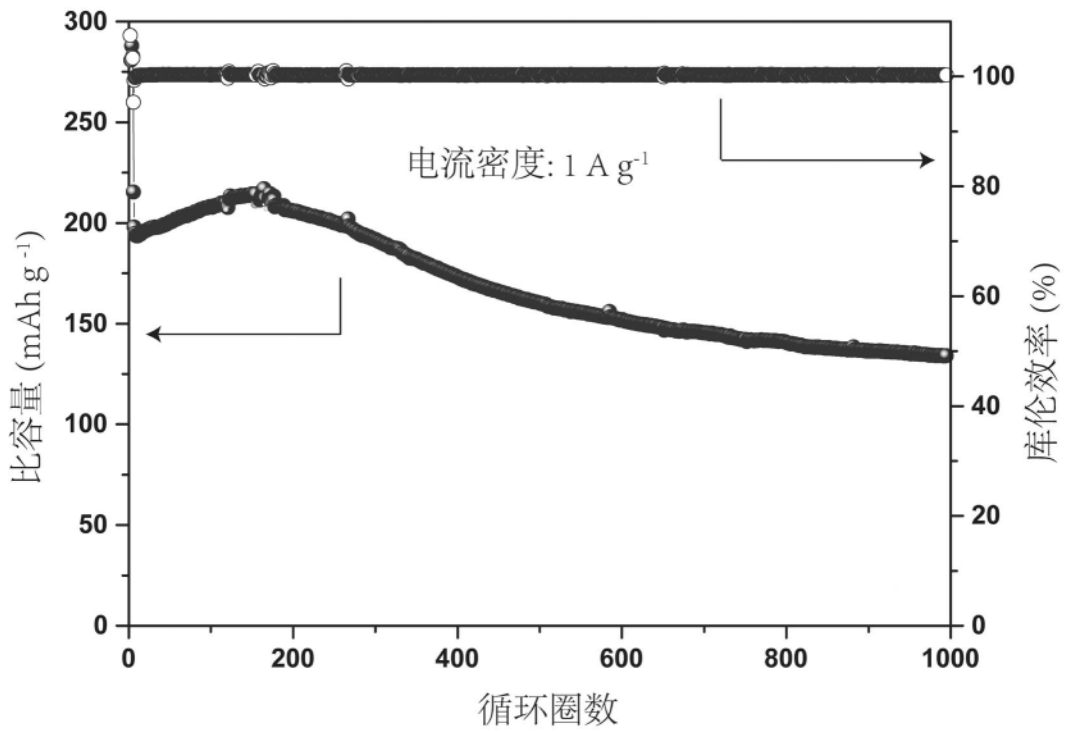


图4

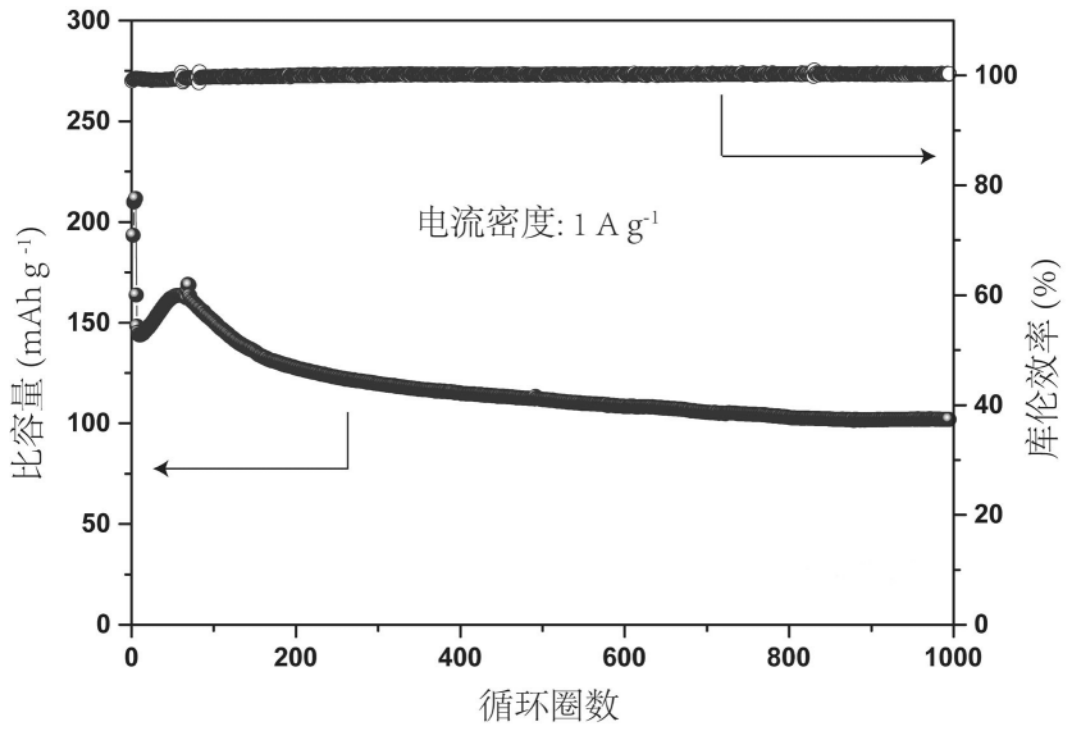


图5

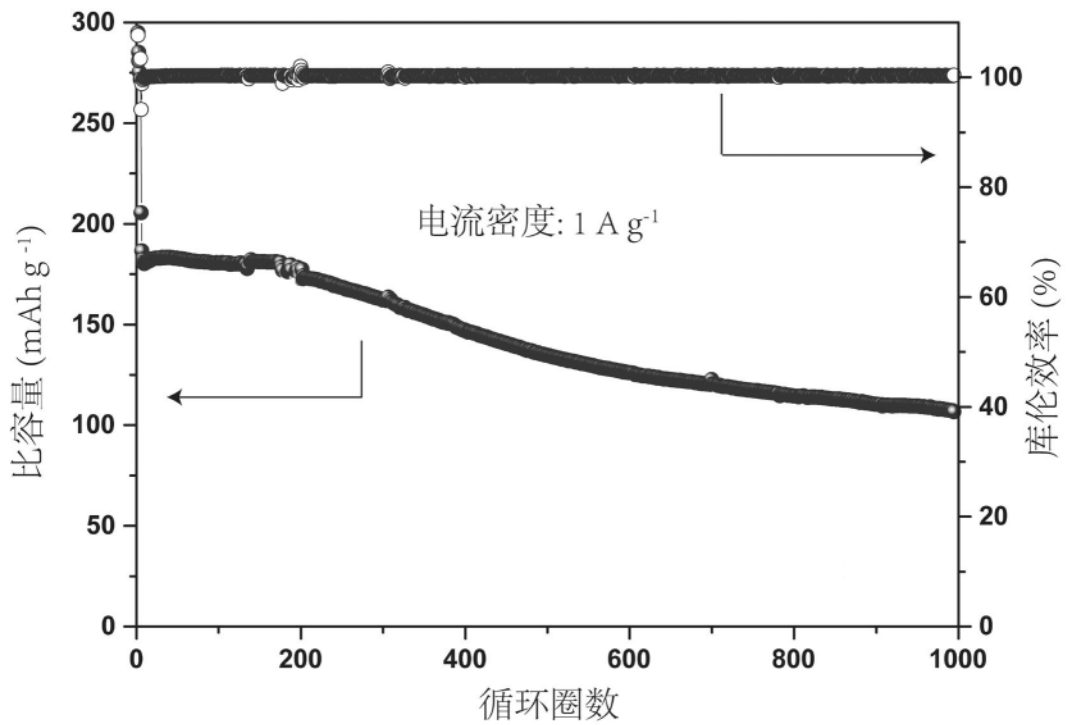


图6

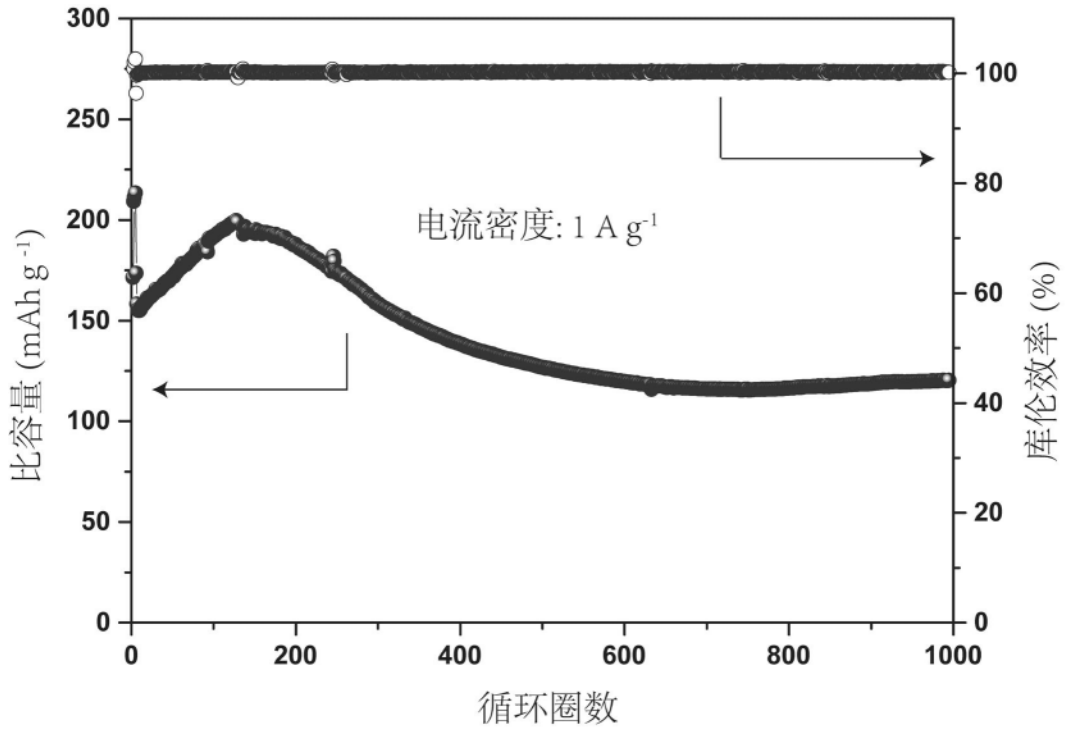


图7

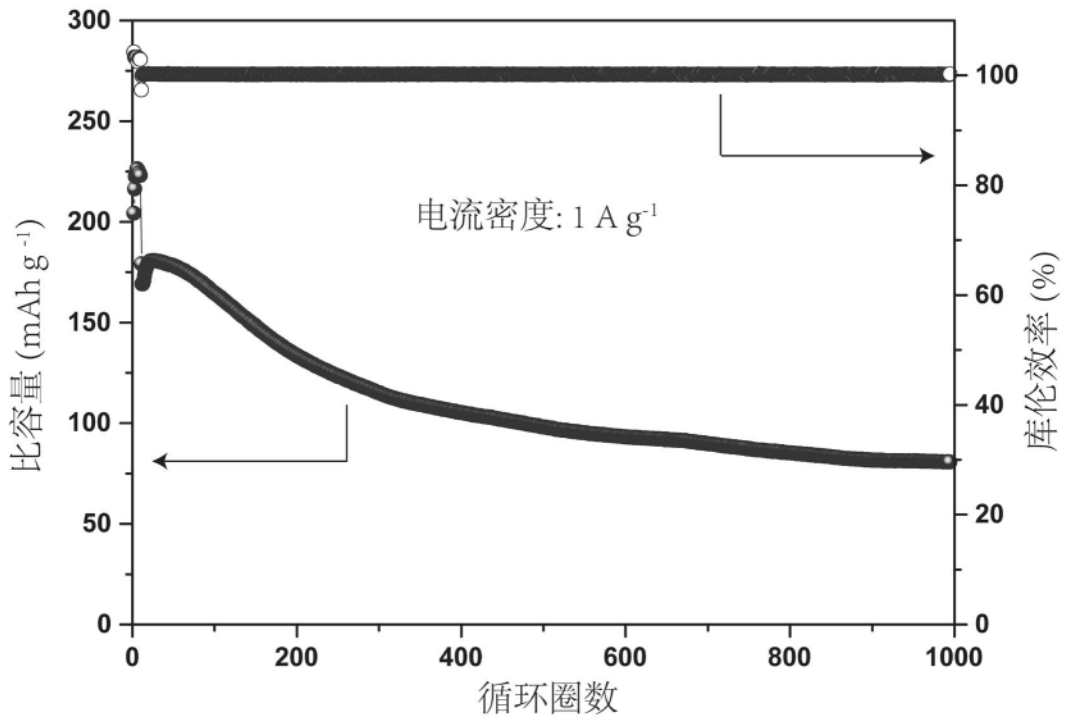


图8