



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115084497 A

(43) 申请公布日 2022. 09. 20

(21) 申请号 202211014510.5

(22) 申请日 2022.08.23

(71) 申请人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东路46号

(72) 发明人 刘代伙 王澳 刘定毅 宋梦琴
李云莉 张爽 白正宇 陈忠伟

(74) 专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代理事务所(普通合伙) 41139
专利代理师 路宽

(51) Int. Cl.

H01M 4/48 (2010.01)

H01M 10/36 (2010.01)

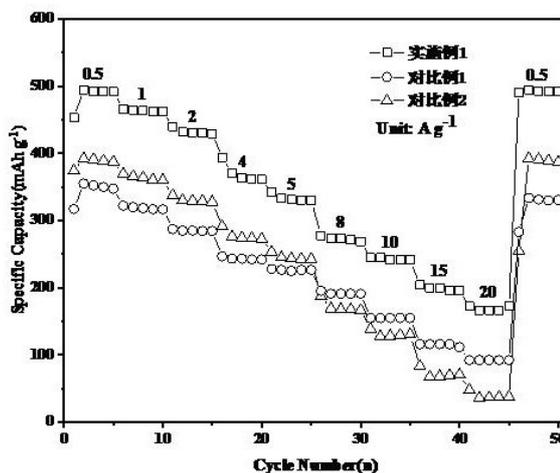
权利要求书2页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料的制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料的制备方法及其应用。利用一步水热法制备了金属预嵌入层状钒氧化物层间的材料,制备的过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料用做水系锌离子电池正极时,水合锰离子的预嵌入维持层间结构的稳定,缓解锌离子嵌入脱出过程中引起的体积变化;水合铜离子的预嵌入,在首圈充放电后形成的铜单质钒氧化物导电复合材料,改善了氧化物导电性差的问题。在电化学反应期间,双离子之间的协同作用,提高了晶体结构稳定性,增强了锌离子的扩散速率,表现出极为优秀的倍率性能和长循环稳定性能。



1. 一种过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料的制备方法,其特征在于具体步骤为:

步骤S1:将钒氧化物置于反应容器中,再加入去离子水并于60℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液进行超声处理得到均匀分散液,再向该均匀分散液中加入掺杂剂水合醋酸铜和水合醋酸盐,在30-80℃的油浴条件下充分搅拌得到前驱体溶液,其中前驱体溶液成分为 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 、 $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 或 $\text{Cu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 中的至少一种,水合醋酸盐为水合醋酸锰、水合醋酸钴、水合醋酸锌、水合醋酸镍、水合醋酸钙或水合醋酸镁中的至少一种,钒氧化物为 V_2O_5 ;

步骤S2:向步骤S1得到的前驱体溶液中加入质量分数为20%-50%的过氧化氢溶液,再于室温搅拌混合均匀得到暗红色透明溶液,将该暗红色透明溶液倒入聚四氟乙烯内衬中,拧紧外壳后于180-240℃保温12-48h,进行溶剂热反应,待反应结束冷却至室温,用乙醇和去离子水交替洗涤反应产物,过滤得到反应产物,然后在真空干燥箱中对反应产物进行干燥得到草绿色粉末状固体产物,将所得产物作为正极活性物质用于组装纽扣式水系锌离子电池,再将纽扣式水系锌离子电池进行放电、充电处理,其中放电电位为0.1-0.3V,通过电化学还原过程使得铜离子脱出并被还原为单质铜,充电电位为1.6-1.8V,通过电化学氧化过程使得部分铜单质氧化为二价铜离子并重新嵌入钒氧化物层间。

2. 根据权利要求1所述的过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料的制备方法,其特征在于步骤S1中所述前驱体溶液的具体制备过程为:

成分为 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液的制备:将0.182-0.546g V_2O_5 置于反应容器中,再加入20-50mL去离子水并于40-80℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理20-60min得到均匀分散液,再向该均匀分散液中加入0.0719g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和0.0148g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,在30-80℃的油浴条件下充分搅拌60min得到均匀分散的成分为 $\text{Cu}_{0.16}\text{Mn}_{0.04}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液;

成分为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液的制备:将0.182-0.546g V_2O_5 置于反应容器中,再加入20-50mL去离子水并于40-80℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理20-60min得到均匀分散液,再向该均匀分散液中加入0.0398g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和0.0498g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,在30-80℃的油浴条件下充分搅拌60min得到均匀分散的成分为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液;

成分为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液的制备:将0.182-0.546g V_2O_5 置于反应容器中,再加入20-50mL去离子水并于40-80℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理20-60min得到均匀分散液,再向该均匀分散液中加入0.0398g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和0.0438g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,在30-80℃的油浴条件下充分搅拌60min得到均匀分散的成分为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液;

成分为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液的制备:将0.182-0.546g V_2O_5 置于反应容器中,再加入20-50mL去离子水并于40-80℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理20-60min得到均匀分散液,再向该均匀分散液中加入0.0398g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和0.0498g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,在30-80℃的油浴条件下充分搅拌60min得到均匀分散的成分为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液;

成分为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液的制备:将0.182-0.546g V_2O_5 置于反应容器中,再加入20-50mL去离子水并于40-80℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理20-60min得

到均匀分散液,再向该均匀分散液中加入0.0398g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和0.0316g $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,在30-80℃的油浴条件下充分搅拌60min得到均匀分散的成分为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液。

3.根据权利要求1-2项中任意一项所述的方法制得的过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料在制备水系锌离子电池正极材料中的应用。

一种过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料的制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明属于水系锌离子电池正极材料的制备技术领域,具体涉及一种过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料的制备方法及其作为水系锌离子电池正极材料的应用。

背景技术

[0002] 目前,高效清洁可再生能源是应对环境污染和能源危机问题的主要解决办法之一,而电化学储能系统是实现和保证这些可再生能源稳定输出可靠性和可延展性的关键。但目前商用的锂离子电池、铅酸电池、钠硫电池以及镍镉电池等都存在自身的弊端。就锂离子电池而言,其有机电解液的毒性和不安全性、有限的锂储量以及高成本等因素阻碍了其进一步的发展。因此,以低成本的锌金属为负极、高安全性的水溶液作为电解质的水系锌离子电池的优势就较为明显地体现出来。

[0003] 电极材料对电池的性能有决定性的影响,根据水系锌离子电池的反应机理:锌离子的嵌入与脱出,需要找到适合锌离子插层的正极材料。目前在水系锌离子电池中常见的电极材料有锰氧化物、钒基化合物、普鲁士蓝及其类似物等。其中,钒基氧化物由于具有多价态和可调节的层状结构,以及足够的锌离子迁移和存储的活性位点,已成为最具竞争力的水系锌离子电池正极材料。

[0004] 但是钒基氧化物由于导电性差, Zn^{2+} 扩散动力学迟缓和结构稳定性差等问题,严重制约了其电化学性能。一个有效的方法是在层间引入水合金属离子,从而提高水系锌离子电池的电化学性能。因此,设计金属离子掺杂的 V_2O_5 正极将是实现优异 Zn^{2+} 储存的有效途径。其优异的电化学性能源于:(1)金属离子在五氧化二钒层间起着支柱的作用,缓解由于半径较大的水合锌离子嵌入脱出时引发的体积变化,减小巨大体积变化带来的应力变化,进而消除结构坍塌的可能,因此金属离子的预嵌入有效维持了骨架的稳定。(2)结晶水随着金属离子共同嵌入,水分子起着润滑剂的作用,这在很大程度上减小 Zn^{2+} 嵌入/脱出过程中对 V_2O_5 骨架的静电排斥作用,增强了 Zn^{2+} 的扩散速率。

发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题是提供了一种方法简单、反应时间较短且成本较低的过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料的制备方法,该过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料用于水系锌离子电池正极材料时,表现出极为优秀的倍率性能和循环稳定性能。

[0006] 本发明为解决上述技术问题采用如下技术方案,一种过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料的制备方法,其特征在于具体步骤为:

步骤S1:将钒氧化物置于反应容器中,再加入去离子水并于40-80℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液进行超声处理得到均匀分散液,再向该均匀分散液中加入掺杂剂水合醋酸铜和水合醋酸盐,在30-80℃的油浴条件下充分搅拌得到前驱体溶液,其中前驱体溶液成分为 $Cu_{0.18}Mn_{0.03}V_2O_5$ 、 $Cu_{0.1}Co_{0.1}V_2O_5$ 、 $Cu_{0.1}Zn_{0.1}V_2O_5$ 、 $Cu_{0.1}Ni_{0.1}V_2O_5$ 或 $Cu_{0.1}Ca_{0.1}V_2O_5$ 中的

至少一种,水合醋酸盐为水合醋酸锰、水合醋酸钴、水合醋酸锌、水合醋酸镍、水合醋酸钙或水合醋酸镁中的至少一种,钒氧化物为 V_2O_5 ;

步骤S2:向步骤S1得到的前驱体溶液中加入质量分数为20%-50%的过氧化氢溶液,再于室温搅拌混合均匀得到暗红色透明溶液,将该暗红色透明溶液倒入聚四氟乙烯内衬中,拧紧外壳后于180-240℃保温12-48h,进行溶剂热反应,待反应结束冷却至室温,用乙醇和去离子水交替洗涤反应产物,过滤得到反应产物,然后在真空干燥箱中对反应产物进行干燥得到草绿色粉末状固体产物,将所得产物作为正极活性物质用于组装纽扣式水系锌离子电池,再将纽扣式水系锌离子电池进行放电、充电处理,其中放电电位为0.1-0.3V,通过电化学还原过程使得铜离子脱出并被还原为单质铜,充电电位为1.6-1.8V,通过电化学氧化过程使得部分铜单质氧化为二价铜离子并重新嵌入钒氧化物层间。

[0007] 进一步限定,步骤S1中所述前驱体溶液的具体制备过程为:

成分为 $Cu_{0.18}Mn_{0.03}V_2O_5$ 前驱体溶液的制备:将0.182-0.546g V_2O_5 置于反应容器中,再加入20-50mL去离子水并于40-80℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理20-60min得到均匀分散液,再向该均匀分散液中加入0.0719g $Cu(CH_3COOH)_2 \cdot H_2O$ 和0.0148g $Mn(CH_3COOH)_2 \cdot 4H_2O$,在30-80℃的油浴条件下充分搅拌60min得到均匀分散的成分为 $Cu_{0.16}Mn_{0.04}V_2O_5$ 前驱体溶液;

成分为 $Cu_{0.1}Co_{0.1}V_2O_5$ 前驱体溶液的制备:将0.182-0.546g V_2O_5 置于反应容器中,再加入20-50mL去离子水并于40-80℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理20-60min得到均匀分散液,再向该均匀分散液中加入0.0398g $Cu(CH_3COOH)_2 \cdot H_2O$ 和0.0498g $Co(CH_3COOH)_2 \cdot 4H_2O$,在30-80℃的油浴条件下充分搅拌60min得到均匀分散的成分为 $Cu_{0.1}Co_{0.1}V_2O_5$ 前驱体溶液;

成分为 $Cu_{0.1}Zn_{0.1}V_2O_5$ 前驱体溶液的制备:将0.182-0.546g V_2O_5 置于反应容器中,再加入20-50mL去离子水并于40-80℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理20-60min得到均匀分散液,再向该均匀分散液中加入0.0398g $Cu(CH_3COOH)_2 \cdot H_2O$ 和0.0438g $Zn(CH_3COOH)_2 \cdot 4H_2O$,在30-80℃的油浴条件下充分搅拌60min得到均匀分散的成分为 $Cu_{0.1}Zn_{0.1}V_2O_5$ 前驱体溶液;

成分为 $Cu_{0.1}Ni_{0.1}V_2O_5$ 前驱体溶液的制备:将0.182-0.546g V_2O_5 置于反应容器中,再加入20-50mL去离子水并于40-80℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理20-60min得到均匀分散液,再向该均匀分散液中加入0.0398g $Cu(CH_3COOH)_2 \cdot H_2O$ 和0.0498g $Ni(CH_3COOH)_2 \cdot 4H_2O$,在30-80℃的油浴条件下充分搅拌60min得到均匀分散的成分为 $Cu_{0.1}Ni_{0.1}V_2O_5$ 前驱体溶液;

成分为 $Cu_{0.1}Ca_{0.1}V_2O_5$ 前驱体溶液的制备:将0.182-0.546g V_2O_5 置于反应容器中,再加入20-50mL去离子水并于40-80℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理20-60min得到均匀分散液,再向该均匀分散液中加入0.0398g $Cu(CH_3COOH)_2 \cdot H_2O$ 和0.0316g $Ca(CH_3COOH)_2 \cdot 2H_2O$,在30-80℃的油浴条件下充分搅拌60min得到均匀分散的成分为 $Cu_{0.1}Ca_{0.1}V_2O_5$ 前驱体溶液。

[0008] 本发明所述的过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料在制备水系锌离子电池正极材料中的应用。

[0009] 本发明与现有技术相比具有以下优点和有益效果:

1. 本发明通过一步溶剂热法合成的过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料,合成方法简单易行,反应时间较短。

[0010] 2. 本发明合成的过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料在作为水系锌离子电池正极材料时,水合铜离子在层间的嵌入,不仅扩大了层间距离,而且在放电过程中, Cu^{2+} 被还原为 Cu^0 ,即发生了置换反应: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}^0$ 。在随后的充电过程中,部分的铜维持在0价状态,即在首圈充放电之后,生成了铜单质和铜锰掺杂钒氧化物的复合材料。由于单质铜优异的导电性,降低了电子在主体材料内的迁移势能,因此大大增强了材料的电子传输能力。在较大电流密度下进行快充快放时,更高的电子电导率意味着单位时间内电极材料所接受的电子更多,那么其相应的比容量也越高。由图3可知,在 20A g^{-1} 的高电流密度下, $\text{Mg}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的比容量为 92mAh g^{-1} 、 $\text{Mn}_{0.21}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的比容量为 36mAh g^{-1} ,而 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的比容量为 172mAh g^{-1} ,分别是前两者的1.8倍和4倍。因此,电子导电性的增强,有效提升了水系锌离子电池的倍率性能。

[0011] 3. 本发明合成的过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料在作为水系锌离子电池正极材料时,放电过程中,铜被还原为铜单质;充电时,一部分保留铜单质的状态,另一部分被氧化为二价铜离子重新嵌入五氧化二钒层间。相较于单掺杂锰离子,其层间离子支柱更丰富,既有铜离子又有锰离子,层间双离子支柱的协同作用,减弱了较大锌离子嵌脱时引发的材料体积变化,维持了层状结构的稳定存在,进而表现出优异的长循环稳定性。

[0012] 4. 本发明合成的过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料,在作为水系锌离子电池正极材料时, H_2O 随着金属离子共嵌入层间,结构水分子层可以作为二价 Zn^{2+} 的鞘层,削弱 Zn^{2+} 与钒氧分子层之间的静电相互作用,减小体积膨胀/收缩带来的应力变化的影响。

附图说明

[0013] 图1为实施例1制备的 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料的场发射扫描电镜(FESEM)图;

图2为实施例1制备的 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料的X射线衍射(XRD)图;

图3为实施例1制备的 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料与对比例1制备的 $\text{Mg}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、对比例2制备的 $\text{Mn}_{0.21}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料作为水系锌离子电池正极材料时的倍率性能对比图;

图4为实施例1制备的 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料与对比例1制备的 $\text{Mg}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、对比例2制备的 $\text{Mn}_{0.21}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料作为水系锌离子电池正极材料在电流密度为 15A g^{-1} 时的循环性能对比图;

图5为实施例1制备的 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料与对比例1制备的 $\text{Mg}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、对比例2制备的 $\text{Mn}_{0.21}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料作为水系锌离子电池正极材料在 0.1mV s^{-1} 扫速下的CV曲线对比图。

具体实施方式

[0014] 以下通过实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明,但不应该将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实施例,凡基于本发明上述内容实现的技术均属于本发明的范围。

[0015] 实施例1

$\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料的制备

将0.364g V_2O_5 放入烧杯中,加入40mL去离子水并于60℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理30min得到均匀分散液,向该均匀分散液中加入0.0719g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和0.0148g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,在80℃的油浴条件下充分搅拌60min得到均匀分散的成分为 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液。向前驱体溶液中加入5mL 30wt%的 H_2O_2 溶液,在室温连续搅拌30min后得到暗红色透明溶液,将此溶液倒入聚四氟乙烯内衬中,拧紧外壳后于220℃保温24h,进行溶剂热反应。待反应结束冷却至室温后,用乙醇和去离子水交替洗涤反应产物,过滤得到反应产物。然后在真空干燥箱中于80℃对反应产物干燥得到草绿色粉末状固体产物。将此材料作为正极活性物质,组装纽扣式水系锌离子电池。将电池进行放电、充电处理,在首圈电化学循环后,原位生成过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0016] 实施例2

 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料的制备

将0.364g V_2O_5 放入烧杯中,加入40mL去离子水并于60℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理30min得到均匀分散液,向该均匀分散液中加入0.0398g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和0.0498g $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,在80℃的油浴条件下充分搅拌60min得到均匀分散的成分为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液。向前驱体溶液中加入5mL 30wt%的 H_2O_2 溶液,在室温连续搅拌30min后得到暗红色透明溶液,将此溶液倒入聚四氟乙烯内衬中,拧紧外壳后在220℃保温24h,进行溶剂热反应。待反应结束冷却至室温后,用乙醇和去离子水交替洗涤反应产物,过滤得到反应产物。然后在真空干燥箱中于80℃对反应产物干燥得到草绿色粉末状固体产物。将此材料作为正极活性物质,组装纽扣式水系锌离子电池。将电池进行放电、充电处理,在首圈电化学循环后,原位生成过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料 $\text{Cu}_{0.1}\text{Co}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0017] 实施例3

 $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料的制备

将0.364g V_2O_5 放入烧杯中,加入40mL去离子水并于60℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理30min得到均匀分散液,向该均匀分散液中加入0.0398g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和0.0438g $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,在80℃的油浴条件下充分搅60min得到均匀分散的成分为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液。向前驱体溶液中加入5mL 30wt%的 H_2O_2 溶液,在室温连续搅拌30min后得到暗红色透明溶液,将此溶液倒入聚四氟乙烯内衬中,拧紧外壳后在220℃保温24h,进行溶剂热反应。待反应结束冷却至室温后,用乙醇和去离子水交替洗涤反应产物,过滤得到反应产物。然后在真空干燥箱中于80℃对反应产物干燥得到草绿色粉末状固体产物,将此材料作为正极活性物质,组装纽扣式水系锌离子电池。将电池进行放电、充电处理,在首圈电化学循环后,原位生成过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料 $\text{Cu}_{0.1}\text{Zn}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0018] 实施例4

 $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料的制备

将0.364g V_2O_5 放入烧杯中,加入40mL去离子水并于在60℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理30min得到均匀分散液,向该均匀分散液中加入0.0398g Cu

$(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和0.0498g $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,在80℃的油浴条件下充分搅60min得到均匀分散的成分为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液。向前驱体溶液中加入5mL 30wt%的 H_2O_2 溶液,在室温连续搅拌30min后得到暗红色透明溶液,将此溶液倒入聚四氟乙烯内衬中,拧紧外壳后在220℃保温24h,进行溶剂热反应。待反应结束冷却至室温后,用乙醇和去离子水交替洗涤反应产物,过滤得到反应产物。然后在真空干燥箱中于80℃对反应产物干燥得到草绿色粉末状固体产物,将此材料作为正极活性物质组装纽扣式水系锌离子电池。将电池进行放电、充电处理,在首圈电化学循环后,原位生成过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料 $\text{Cu}_{0.1}\text{Ni}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0019] 实施例5

$\text{Cu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料的制备

将0.364g V_2O_5 放入烧杯中,加入40mL去离子水并于60℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液进行超声处理30min得到均匀分散液,向该均匀分散液中加入0.0398g $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和0.0316g $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,在80℃的油浴条件下充分搅60 min,得到均匀分散的成分为 $\text{Cu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液。向前驱体溶液中加入5mL 30wt%的 H_2O_2 溶液,在室温连续搅拌30min后得到暗红色透明溶液,将此溶液倒入聚四氟乙烯内衬中,拧紧外壳后在220℃保温24h,进行溶剂热反应。待反应结束冷却至室温后,用乙醇和去离子水交替洗涤反应产物,过滤得到反应产物。然后在真空干燥箱中于80℃对反应产物干燥得到草绿色粉末状固体产物,将此材料作为正极活性物质组装纽扣式水系锌离子电池。将电池进行放电、充电处理,在首圈电化学循环后,原位生成过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料 $\text{Cu}_{0.1}\text{Ca}_{0.1}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0020] 对比例1

$\text{Mg}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料的制备

将0.364g V_2O_5 放入烧杯中,加入40mL去离子水并于在60℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理30min得到均匀分散液,向该均匀分散液中加入0.0386g $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和0.0148g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,在80℃的油浴条件下充分搅拌60min,得到均匀分散的成分为 $\text{Mg}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液。向前驱体溶液中加入5mL 30wt%的 H_2O_2 溶液,在室温连续搅拌30min后得到暗红色透明溶液,将此溶液倒入聚四氟乙烯内衬中,拧紧外壳后在220℃保温24h,进行溶剂热反应。待反应结束冷却至室温后,用乙醇和去离子水交替洗涤反应产物,过滤得到反应产物。然后在真空干燥箱中于80℃对反应产物干燥得到草绿色粉末状固体产物,将此材料作为正极活性物质组装纽扣式水系锌离子电池。将电池进行放电、充电处理,在首圈电化学循环后,生成过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料 $\text{Mg}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0021] 对比例2

$\text{Mn}_{0.21}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料的制备

将0.364g V_2O_5 放入烧杯中,加入40mL去离子水并于在60℃搅拌形成黄白色溶液,将该黄白色溶液超声处理30min得到均匀分散液,向该均匀分散液中加入0.1033g $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,在80℃的油浴条件下充分搅拌60min,得到均匀分散的成分为 $\text{Mn}_{0.21}\text{V}_2\text{O}_5$ 前驱体溶液。向前驱体溶液中加入5mL 30wt%的 H_2O_2 溶液,在室温连续搅拌30min后得到暗红色透明溶液,将此溶液倒入聚四氟乙烯内衬中,拧紧外壳后在220℃保温24h,进行溶剂热反

应。待反应结束冷却至室温后,用乙醇和去离子水交替洗涤反应产物,过滤得到反应产物。然后在真空干燥箱中于80℃对反应产物干燥得到草绿色粉末状固体产物,将此材料作为正极活性物质组装纽扣式水系锌离子电池。将电池进行放电、充电处理,在首圈电化学循环后,生成过渡金属嵌入层状钒氧化物层间材料 $\text{Mn}_{0.21}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 。

[0022] 用场发射扫描电镜(FESEM)和X射线衍射(XRD)表征了实施例1得到的 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料,如图1-2所示。

[0023] 实施例1制备的 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料作为活性物质,通过将活性物质(60wt%)、导电炭黑Super-P(30wt%)和聚偏氟乙烯(PVDF)粘结剂(10wt%)混合均匀后涂覆在不锈钢网上作为水系锌离子电池的正极,锌箔为负极,玻璃纤维膜GF/D为隔膜,以2mol/L三氟甲烷磺酸锌溶液为电解质,组装纽扣电池。将上述装配的电池在充放电测试仪上进行充放电测试,测试的充放电区间为0.1-1.7V。在 0.5A g^{-1} 、 1A g^{-1} 、 2A g^{-1} 、 4A g^{-1} 、 5A g^{-1} 、 8A g^{-1} 、 10A g^{-1} 、 15A g^{-1} 、 20A g^{-1} 的电流密度下测试了所装配电池的倍率性能。然后在 15A g^{-1} 的电流密度条件下测试了所装配电池的循环性能。从图3中可以看出,实施例1制备的 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料在 0.5A g^{-1} 电流密度下,首次可逆比容量达到了 453mAh g^{-1} 。而对比例1制备的 $\text{Mg}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 比容量为 317mAh g^{-1} ,对比例2制备的 $\text{Mn}_{0.21}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 比容量为 378mAh g^{-1} 。从图4中可以看出实施例1制备的 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料在 15A g^{-1} 条件下放电比容量为 145.01mAh g^{-1} ,循环5000圈以后仍能保持在 142.53mAh g^{-1} ,容量保持率高达98%。而对比例1制备的 $\text{Mg}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料在 15A g^{-1} 的电流密度下循环5000圈后,容量保持率仅有76%,对比例2制备的 $\text{Mn}_{0.21}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料在 15A g^{-1} 的电流密度下循环5000圈后,电池实际比容量仅有 33mAh g^{-1} 。表明实施例1制备的 $\text{Cu}_{0.18}\text{Mn}_{0.03}\text{V}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 复合材料用作锌离子电池正极材料时展现出优异的倍率性能和长循环稳定性能。

[0024] 以上实施例描述了本发明的基本原理、主要特征及优点,本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明原理的范围下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

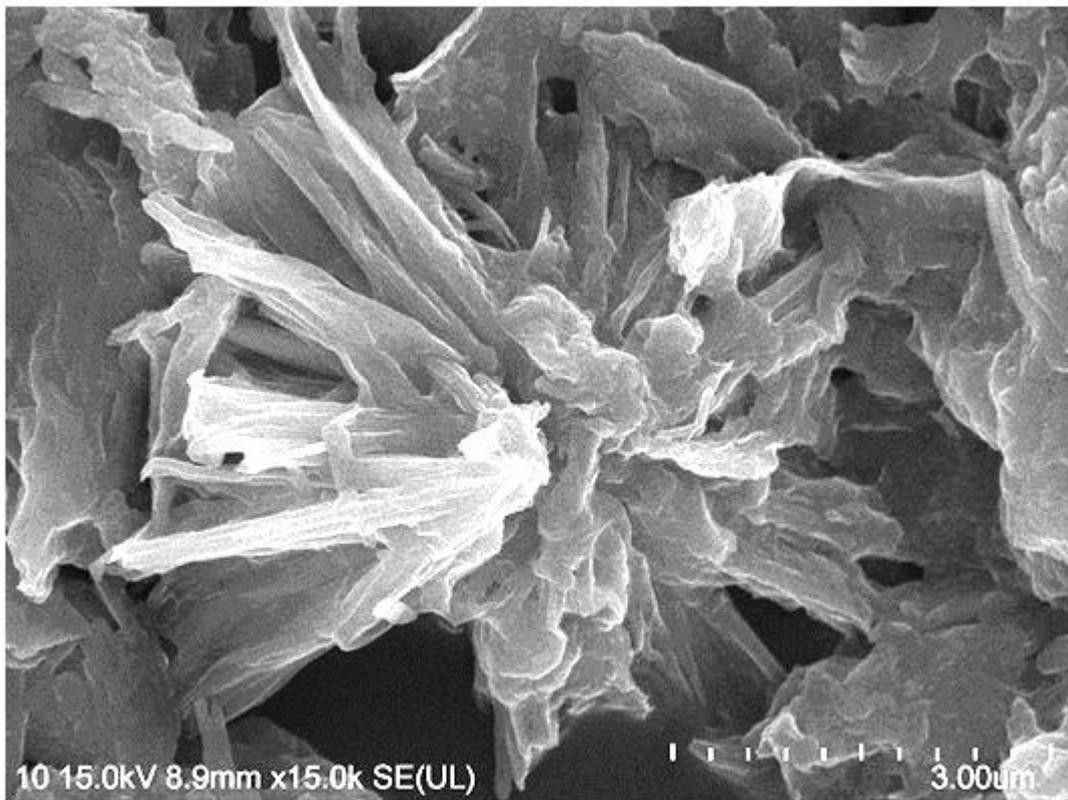


图1

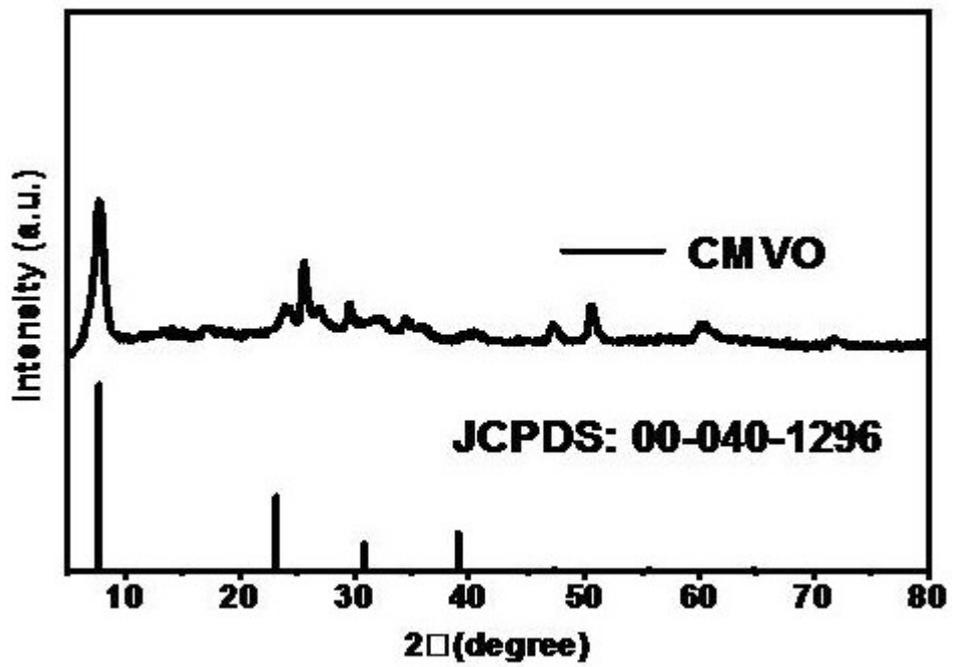


图2

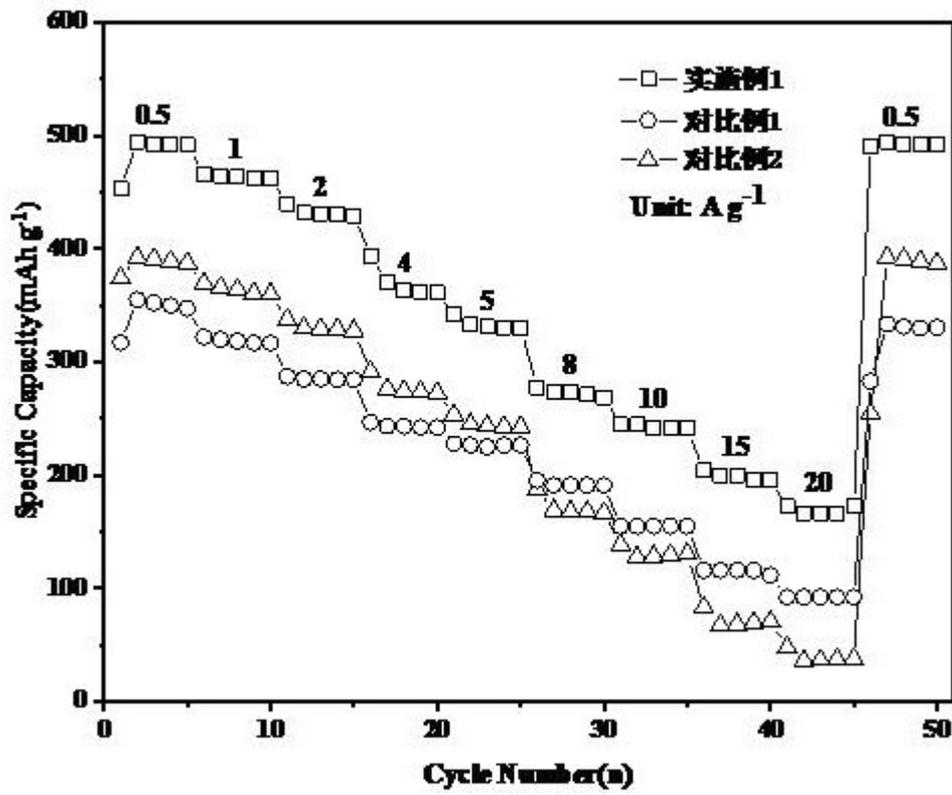


图3

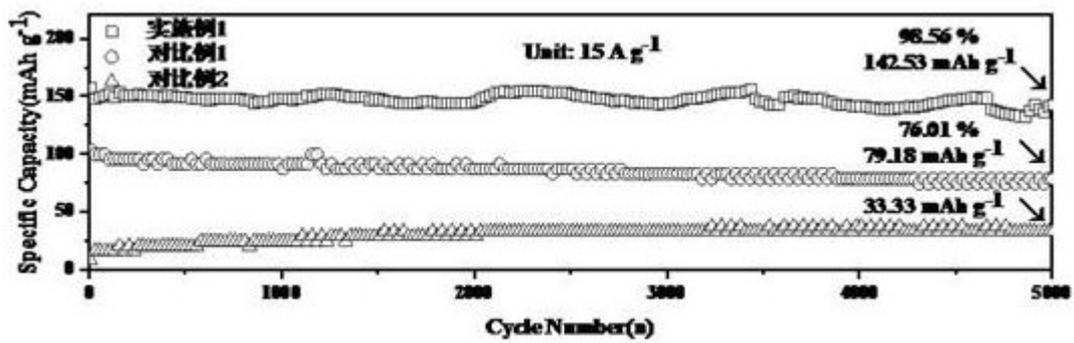


图4

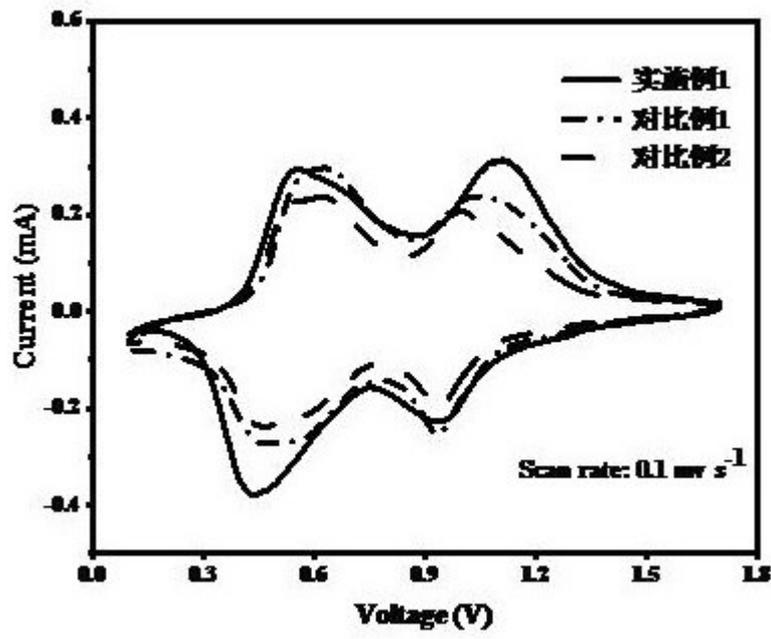


图5