



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109574078 B

(45) 授权公告日 2021.05.18

(21) 申请号 201811447597.9

(22) 申请日 2018.11.29

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 109574078 A

(43) 申请公布日 2019.04.05

(73) 专利权人 中南大学

地址 410083 湖南省长沙市岳麓区麓山南路932号

(72) 发明人 周江 梁叔全 朱楚钰 方国赵
陈子贤

(74) 专利代理机构 长沙市融智专利事务所(普通合伙) 43114

代理人 魏娟

(51) Int. Cl.

C01G 45/02 (2006.01)

H01M 4/50 (2010.01)

H01M 10/36 (2010.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

(56) 对比文件

CN 105633373 A, 2016.06.01

CN 105633373 A, 2016.06.01

CN 108539141 A, 2018.09.14

CN 106865618 A, 2017.06.20

WO 2015157142 A1, 2015.10.15

Liv Peters等. Syntheses and structures of mononuclear manganese(II) complexes bearing bis(1-methylimidazol-2-yl) ketone ligands.《Inorganica Chimica Acta》.2008,第362卷第2678-2685页.

S. Materazzi等. Thermoanalytical studies of imidazole-substituted coordination compounds Mn(II)-complexes of bis(1-methylimidazol-2-yl) ketone.《J Therm Anal Calorim》.2011,第103卷第59-64页.

审查员 胡静

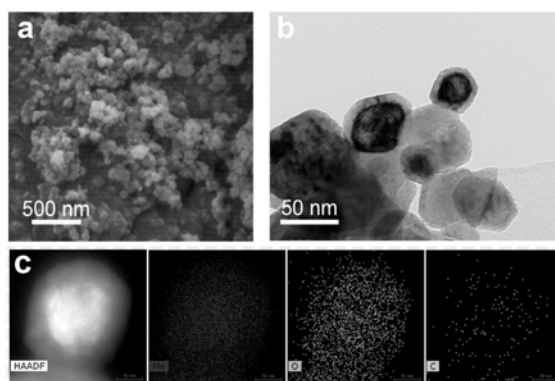
权利要求书1页 说明书5页 附图4页

(54) 发明名称

一种一氧化锰纳米颗粒及其应用和制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种一氧化锰纳米颗粒。所述一氧化锰纳米颗粒具有核壳结构的,可应用于制备锌离子电池正极。所述正极可应用于制备锌离子电池。本发明还提供了一种一氧化锰纳米颗粒的制备方法。所述制备方法为沉淀法,即将锰源和咪唑化合物分别加入于蒸馏水中,搅拌至溶解,再充分混合。继续搅拌数小时,得到黄褐色悬浊溶液。将材料多次洗涤,离心后,在烘箱中干燥得到前驱体,经烧结后得到均匀一氧化锰纳米颗粒。所述一氧化锰纳米颗粒的分子式为 MnO 。所述一氧化锰纳米颗粒具有优异的循环稳定性和良好的比能量密度性能,且反应条件温和,工艺简单,适宜大规模生产。



1. 一氧化锰纳米颗粒的应用,其特征在于:该纳米颗粒具有核壳结构,用于制备锌离子电池正极;

制备过程包括如下步骤:

将锰源和配位剂分别溶于水后混合搅拌,经离心,干燥,得到前驱体,在保护气氛下烧结得到一氧化锰纳米颗粒;

所述的锰源采用的是二价锰盐;配位剂为可使二价的锰元素氧化的咪唑类化合物。

2. 根据权利要求1所述的一氧化锰纳米颗粒的应用,其特征在于:所述核的直径为20~70nm,所述壳的厚度为4~10nm。

3. 根据权利要求2所述的一氧化锰纳米颗粒的应用,其特征在于:所述核壳结构中构成核的一氧化锰纳米颗粒与构成壳的一氧化锰纳米颗粒的晶面取向不一样。

4. 根据权利要求1所述的一氧化锰纳米颗粒的应用,其特征在于:所述一氧化锰纳米颗粒的粒径为30~80nm。

5. 根据权利要求1所述的一氧化锰纳米颗粒的应用,其特征在于:所述的锰源溶液的浓度为0.01-0.1mol/L;

咪唑类化合物的浓度为0.1-1mol/L;

锰源和咪唑类化合物的摩尔比为1:5~1:9;

所述烧结的温度为450-550℃。

一种一氧化锰纳米颗粒及其应用和制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于高能锌离子电池正极材料及其制备技术领域,具体涉及一种一氧化锰纳米颗粒及其应用和制备方法。

背景技术

[0002] 锌离子电池是近年来兴起的一种新型二次电池,其具有高能量密度、高功率密度、电池材料无毒、价格低廉、制备工艺简单等特点。这使其在大型储能领域具有很高的应用价值和发展前景。更吸引人的是,锌离子具有二价电荷,这使得锌离子电池可以提供更高的存储容量。锌离子电池还可使用具有高离子电导率的环保型水性电解质。

[0003] 现有的锌离子电池正极材料中,锰氧化物由于其储量大、价格低、毒性低,锰元素价态多,被认为是最有潜力的正极材料。但现有的研究集中于高价态基础锰氧化物在锌离子电池正极当中的应用。例如,各种多态 MnO_2 具有不同的反应机理[J. Am. Chem. Soc., 2017, 139]。三氧化二锰也表现出优良的锌离子存储性能[Electrochim. Acta, 2017, 229]。然而,这些锰氧化物的离子导电率和电子导电率低,限制了其电化学性能。因此,迫切需要探索新的正极材料来促进二价锌离子的充放。

[0004] 过去的 $\text{ZnMn(III)}_2\text{O}_4$ 尖晶石中锰的空位为 Zn^{2+} 离子的扩散和迁移做出了贡献,这提供了一个可行的探索基于低价态价锰氧化物作为锌离子电池正极方向。一氧化锰纳米颗粒 Mn(II)O 中锰为正二价难以继续嵌入锌离子而被还原,但在一氧化锰纳米颗粒中引入锰空位,锰的价态升高至三价或四价,使得一氧化锰纳米颗粒具有储锌性能。然而,目前并没有关于 MnO 作为水系锌离子电池正极材料的研究。

[0005] 在过去对锰基材料的研究中,几乎所有的锰基材料在锌离子电池的充放循环过程中会产生相变,出现结构的变化。这种结构变化会使材料体积剧烈变化从而使结构崩塌。

发明内容

[0006] 本发明的第一个目的是提供一种具有核壳结构的一氧化锰纳米颗粒。所述一氧化锰纳米颗粒在储锌时,锌离子脱嵌过程中结构不发生改变。其结构的稳定有助于材料能在长循环过程中获得良好的性能。

[0007] 本发明的第二个目的是提供一种一氧化锰纳米颗粒在水系锌离子电池正极当中的应用。

[0008] 本发明的第三个目的是提供一种锌离子电池正极在水系锌离子电池中的应用。

[0009] 本发明的第四个目的是提供一种一氧化锰纳米颗粒的制备方法。

[0010] 本发明一种一氧化锰纳米颗粒,具有核壳结构。

[0011] 发明人通过研究发现,本发明中所述一氧化锰纳米颗粒在充电过程中电解液中锰离子浓度增加,同时Mn元素在充电后价态升高,锰离子从材料基体中脱出,形成了锰空位,提供了更多的锌储存位点,且储锌时在锌离子脱嵌过程中结构不发生改变使得材料能在长循环过程中获得良好的性能,这有助于提升材料的电化学性能。

[0012] 发明人通过研究进一步发现,如充放电过程中本发明的一氧化锰纳米颗粒的非原位XRD图谱所示,所述一氧化锰纳米颗粒在脱嵌锌离子的过程中没有结构的改变,保持了良好的结构稳定性。

[0013] 所述核壳结构中,核的直径为20nm~70nm,壳的厚度为4nm~10nm。

[0014] 所述核壳结构中构成核的一氧化锰纳米颗粒与构成壳的一氧化锰纳米颗粒的晶面取向不一样。发明人认为这是由于采用咪唑类化合物的不同的络合位点所致,晶面取向不一样从而有利于形成核壳结构。

[0015] 所述一氧化锰纳米颗粒的粒径为30~80nm。

[0016] 一种一氧化锰纳米颗粒的制备方法,包括如下步骤:

[0017] 将锰源和配位剂分别溶于水后混合搅拌,离心,干燥,得到前驱体,在保护气氛下烧结,得到所述一氧化锰纳米颗粒。

[0018] 所述的锰源为锰盐。优选地,所述的锰盐为二价锰盐;

[0019] 更优选地,所述锰盐包括 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$, MnCl_2 , $\text{Mn}(\text{AC})_2$ 和 MnSO_4 中的一种或几种的混合物。

[0020] 所述配位剂包括咪唑类化合物。所述的咪唑类化合物优选可使二价的锰元素氧化的咪唑类化合物。优选地,所述的咪唑类化合物优选为二甲基咪唑类化合物。

[0021] 所述的咪唑类化合物包括2-甲基咪唑,4-甲基咪唑,咪唑和1,2-二甲基咪唑中的一种或几种。

[0022] 锰源溶液的浓度为0.01-0.1mol/L。

[0023] 咪唑类化合物溶液浓度为0.1~1mol/L。

[0024] 锰源和咪唑类化合物的摩尔比为1:5~1:9。

[0025] 所述的搅拌的时间为2-12h。

[0026] 干燥的温度为50-70℃。干燥的时间为8-14小时。

[0027] 所述烧结的温度为450-550℃。优选的时间为1-6小时。升温速率为1-10℃/min。

[0028] 所述的烧结保护气氛为氢氩混合气或氩气。

[0029] 本发明通过咪唑类化合物可使二价的锰元素氧化,得到四氧化三锰前驱体。气氛烧结过程中四氧化三锰前驱体被还原,得到所述一氧化锰纳米颗粒。

[0030] 本发明所述制备方法为沉淀法,是将锰源和咪唑类化合物分别加入于水中,搅拌至溶解,再充分混合;继续搅拌,得到黄褐色悬浊溶液;将材料多次洗涤,离心后,(在烘箱中)干燥得到前驱体;经烧结后得到一氧化锰纳米颗粒状材料。所述一氧化锰材料分子式为 MnO 。该方法制备的一氧化锰正极材料是首次应用于制备水系锌离子电池正极材料,具有优异的循环稳定性和良好的比能量密度性能,且反应条件温和,工艺简单,适宜大规模生产。

[0031] 本发明所制得的一氧化锰纳米颗粒可应用于制备水系锌离子电池正极。

[0032] 本发明所制得的一氧化锰纳米颗粒可应用于制备水系锌离子电池。

[0033] 本发明通过一种简单的方法合成了形貌均匀的具有核壳结构的一氧化锰纳米颗粒,并将其应用于制备水系锌离子电池正极。一氧化锰纳米颗粒的充放电过程中发现先对电池充电,首圈充电过程中材料会产生锰空位,在提高锌离子扩散动力学的同时,为锌离子的储存提供了更多的活性位点,有助于提升材料的电化学性能。

[0034] 本发明提供的一氧化锰纳米颗粒,用于储锌时在锌离子脱嵌过程中结构不发生改

变。结构的稳定有助于材料能在长循环过程中获得良好的性能。而且相对于其他锌离子电池的正极材料而言,本发明提供的一氧化锰纳米颗粒材料具有出色的比能量密度,其在 135.6W kg^{-1} 的条件下可保持 356.86Wh kg^{-1} 比能量,且具有较高的循环稳定性,容量保持率很高。

[0035] 综上所述,本发明与现有技术相比,具有如下优点:

[0036] 本发明所述一氧化锰纳米颗粒在储锌过程中结构不发生改变,有良好的稳定性,对促进锌离子电池的商业化具有十分重要的意义。

[0037] 本发明所述水系锌离子电池正极结构稳定、比容量高、具有优越循环稳定性和高比能量性能。

[0038] 本发明所述一氧化锰纳米颗粒的合成方法简单,成本低廉,且一氧化锰纳米颗粒材料无毒环保,在规模储能领域具有良好的应用前景;可用于大规模工业化生产。

附图说明

[0039] 图1为实施例1中的一氧化锰纳米颗粒的(a) XRD图谱;(b) Mn3s轨道的XPS能谱图;(c) 拉曼图谱。

[0040] 图1(a)为本发明实施例1的XRD图谱。从图可以看出,实施例制备得到了MnO。图1(b)是实施例1所制备一氧化锰纳米颗粒Mn3s轨道的XPS能谱图。从图中可以看出一氧化锰纳米颗粒中的Mn为正二价。图1(c)是实施例1所制备一氧化锰纳米颗粒的拉曼图谱。

[0041] 图2为实施例1中的一氧化锰纳米颗粒的(a) SEM图;(b) TEM图;(c) EDS元素分布图。

[0042] 图2(a)为实施例1制备的一氧化锰纳米颗粒材料的扫描电镜图片,从图中可以扭出一氧化锰纳米颗粒具有均匀纳米颗粒结构形貌。图2(b)显示的是实施例1所制备的样品的透射电镜图片,从图中可以看出,一氧化锰纳米颗粒纳米片的尺寸为30-80nm。其核壳结构中,核的直径为20nm到70nm,壳的厚度为4nm到10nm。

[0043] 图2(c)显示的是实施例1制备的一氧化锰纳米颗粒材料的EDS元素分布图,说明材料是均匀的一氧化锰纳米颗粒材料,所述的材料中有少量的碳沉积。图3为实施例1中的一氧化锰纳米颗粒的HRTEM图。

[0044] 图3为MnO纳米颗粒的高分辨TEM图,从图中可以清晰看出核与壳结构中的MnO晶体存在取向差异。

[0045] 图4为实施例1中的含碳一氧化锰纳米颗粒的(a) 循环伏安曲线;(b) 100mA g^{-1} 的充放电循环性能和充放电曲线;(c) 1000mA g^{-1} 的充放电循环性能。

[0046] 将实施例1制备的一氧化锰纳米颗粒材料作为正极,锌金属作为阴极, $2\text{M ZnSO}_4 + 0.1\text{M MnSO}_4$ 溶液作为电解液,隔膜使用玻璃纤维膜。电池的恒流充放电实验在室温下采用武汉蓝电公司的Land CT2001A设备测试。测试电压范围为0.8~1.8V,参比于 Zn/Zn^{2+} 。

[0047] 图4显示的是实施例1制备的含碳的一氧化锰纳米颗粒材料的电化学性能。其中,图4(a)为循环伏安曲线;(b) 100mA g^{-1} 的充放电循环性能和充放电曲线;(c) 1000mA g^{-1} 的充放电循环性能。从图中可以看出,实施例1得到的一氧化锰纳米颗粒在 100mA g^{-1} 下最大放电比容量为 310mA h g^{-1} ,具有高放电比容量。同时具有稳定的充放电平台和优越的循环稳定性(如在 1000mA g^{-1} 的电流密度下,循环达1500次,容量损失很少)。这说明所述一氧化锰纳米颗粒材料具有优异的电化学性能。

[0048] 图5为实施例1中的含碳一氧化锰纳米颗粒的首圈充放电时 (a) 电解液中Mn/Zn摩尔比; (b) Mn2p_{3/2}轨道的XPS能谱图。

[0049] 图5 (a) 显示的是实施例1制备的含碳的一氧化锰纳米颗粒材料首圈充放电时电解液中Mn/Zn摩尔比。从图中可以看到在充电后电解液中Mn离子浓度增加,这说明首圈Mn离子脱出到了电解液中。图5 (b) 是首圈充放电时Mn2p_{3/2}轨道的XPS能谱图,结果显示Mn元素在充电后价态升高,说明锰离子从材料基体中脱出,形成了锰空位。

[0050] 图6为实施例1中充放电过程中一氧化锰纳米颗粒的非原位XRD图谱。

[0051] 图6显示的是充放电过程中实施例1制备得到的一氧化锰纳米颗粒的非原位XRD图谱。从图中可以看出,一氧化锰纳米颗粒在充放电过程中物质没有新相生成且原面心立方结构不变。

[0052] 图7为实施例2中的 (a) 前驱体四氧化三锰和一氧化锰纳米颗粒的XRD图谱; (b) 100mA g⁻¹的充放电循环性能。

[0053] 图7 (a) 为本发明实施例2的XRD图谱。从图可以看出,实施例制备得到了纯净的前驱体Mn₃O₄和MnO。图7 (b) 是实施例2中的一氧化锰纳米颗粒的100mA g⁻¹的充放电循环性能。实施例2得到的一氧化锰纳米颗粒具有较高的初始放电比容量。

[0054] 图8为实施例3中的 (a) 前驱体四氧化三锰和一氧化锰纳米颗粒的XRD图谱; (b) 100mA g⁻¹的充放电循环性能。

[0055] 图8 (a) 为本发明实施例3的XRD图谱。从图可以看出,实施例制备得到了纯净的前驱体Mn₃O₄和MnO。图8 (b) 是实施例3中的一氧化锰纳米颗粒的100mA g⁻¹的充放电循环性能。实施例3得到的一氧化锰纳米颗粒有良好的循环稳定性。

[0056] 图9为实施例4中的 (a) 前驱体四氧化三锰和一氧化锰纳米颗粒的XRD图谱; (b) 100mA g⁻¹的充放电循环性能。

[0057] 图9 (a) 为本发明实施例4的XRD图谱。从图可以看出,实施例制备得到了纯净的前驱体Mn₃O₄和MnO。图9 (b) 是实施例4中的一氧化锰纳米颗粒的100mA g⁻¹的充放电循环性能。

[0058] 图10为实施例5中的一氧化锰纳米颗粒的XRD图谱。从图可以看出,实施例制备得到了纯净的MnO。

具体实施方式

[0059] 以下结合实施例旨在进一步说明本发明,而非限制本发明。

[0060] 实施例1

[0061] 将2mmol Mn(NO₃)₂和1.3g二甲基咪唑各分别加入于40mL的蒸馏水中,在室温条件下搅拌到溶解,之后将Mn(NO₃)₂溶液倒入二甲基咪唑溶液中,溶液迅速变色,继续在室温条件下搅拌4h,将得到悬浊液离心洗涤后,然后在烘箱中60℃干燥,得到前驱体材料。经Ar/H₂混合气氛下550摄氏度烧结后得到均匀的一氧化锰纳米颗粒状材料。

[0062] 将本实施例1制备的一氧化锰纳米颗粒材料作为正极,锌金属作为阴极,2MZnSO₄+0.1M MnSO₄溶液作为电解液,隔膜使用玻璃纤维膜。电池的恒流充放电实验在室温下采用武汉蓝电公司的Land CT2001A设备测试。测试电压范围为0.8~1.8V,参比于Zn/Zn²⁺。电性能结果参见图3

[0063] 实施例2

[0064] 将2mmol MnCl_2 和1.3g二甲基咪唑各分别加入于40mL的蒸馏水中,在室温条件下搅拌到溶解,之后将 MnCl_2 溶液倒入二甲基咪唑溶液中,溶液迅速变色,继续在室温条件下搅拌12h,将得到悬浊液离心洗涤后,然后在烘箱中60℃干燥,得到前驱体材料 Mn_3O_4 。经Ar/ H_2 混合气氛下550摄氏度烧结后得到均匀一氧化锰纳米颗粒纳米颗粒状材料。

[0065] 实施例3

[0066] 将2mmol MnSO_4 和1.3g二甲基咪唑各分别加入于40ml的蒸馏水中,在室温条件下搅拌到溶解,之后将 MnSO_4 溶液倒入二甲基咪唑溶液中,溶液迅速变色,继续在室温条件下搅拌12h,将得到悬浊液离心洗涤后,然后在烘箱中60℃干燥,得到前驱体材料 Mn_3O_4 。经Ar/ H_2 混合气氛下550摄氏度烧结后得到均匀一氧化锰纳米颗粒纳米颗粒状材料。

[0067] 实施例4

[0068] 将2mmol $\text{Mn}(\text{AC})_2$ 和1.3g二甲基咪唑各分别加入于40ml的蒸馏水中,在室温条件下搅拌到溶解,之后将 $\text{Mn}(\text{AC})_2$ 溶液倒入二甲基咪唑溶液中,溶液迅速变色,继续在室温条件下搅拌4h,将得到悬浊液离心洗涤后,然后在烘箱中60℃干燥,得到前驱体材料 Mn_3O_4 。经Ar/ H_2 混合气氛下550摄氏度烧结后得到均匀一氧化锰纳米颗粒纳米颗粒状材料。

[0069] 实施例5

[0070] 将2mmol $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 和1.3g咪唑各分别加入于40ml的蒸馏水中,在室温条件下搅拌到溶解,之后将 $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ 溶液倒入咪唑溶液中,溶液迅速变色,继续在室温条件下搅拌8h,将得到悬浊液离心洗涤后,然后在烘箱中60℃干燥。经Ar/ H_2 混合气氛下550摄氏度烧结后得到均匀一氧化锰纳米颗粒纳米颗粒状材料。

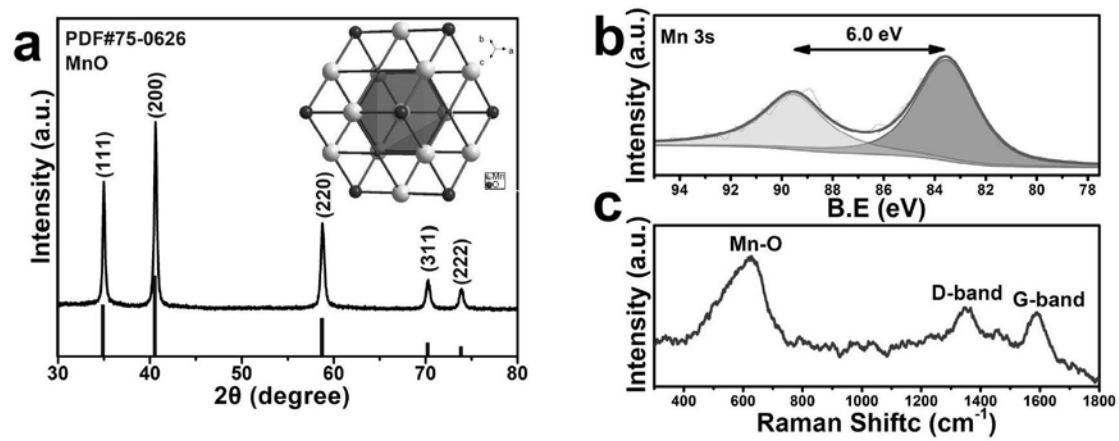


图1

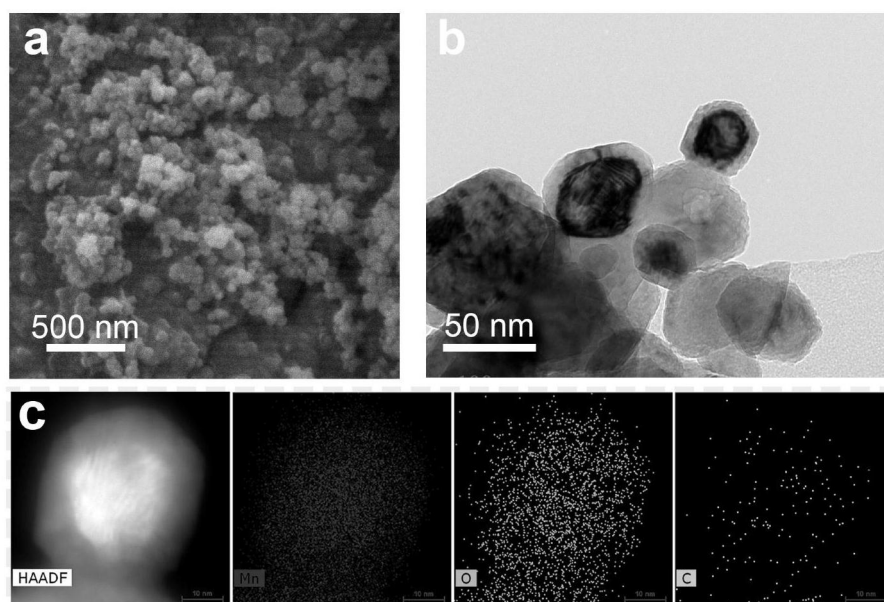


图2

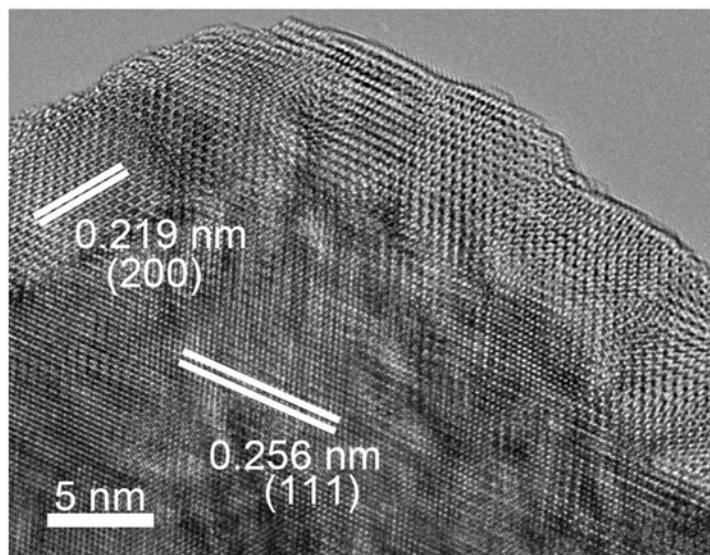


图3

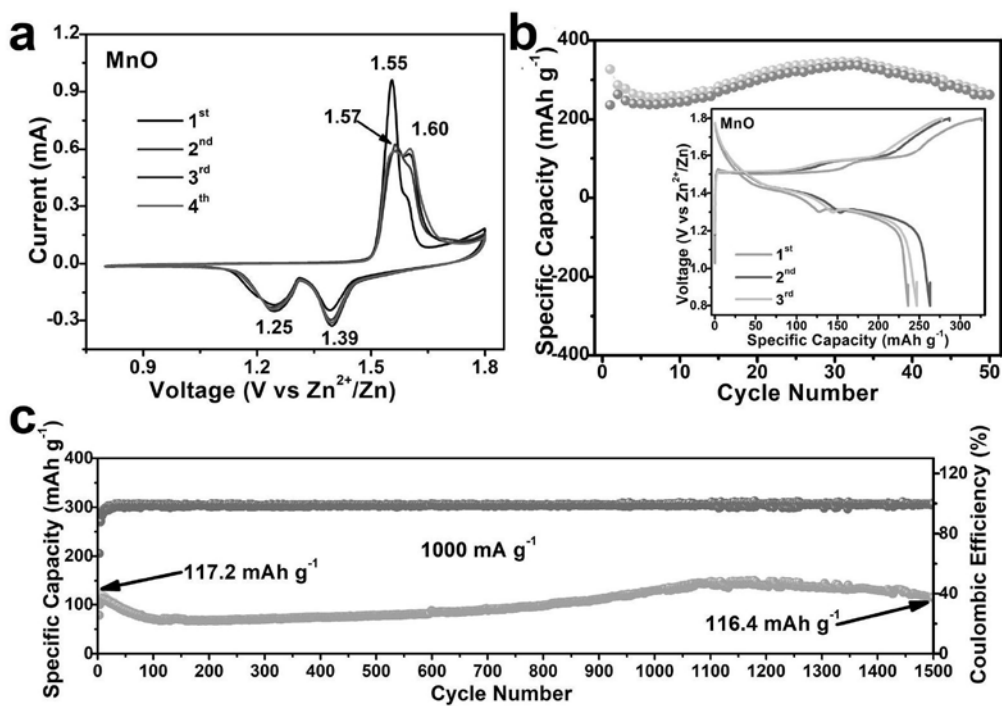


图4

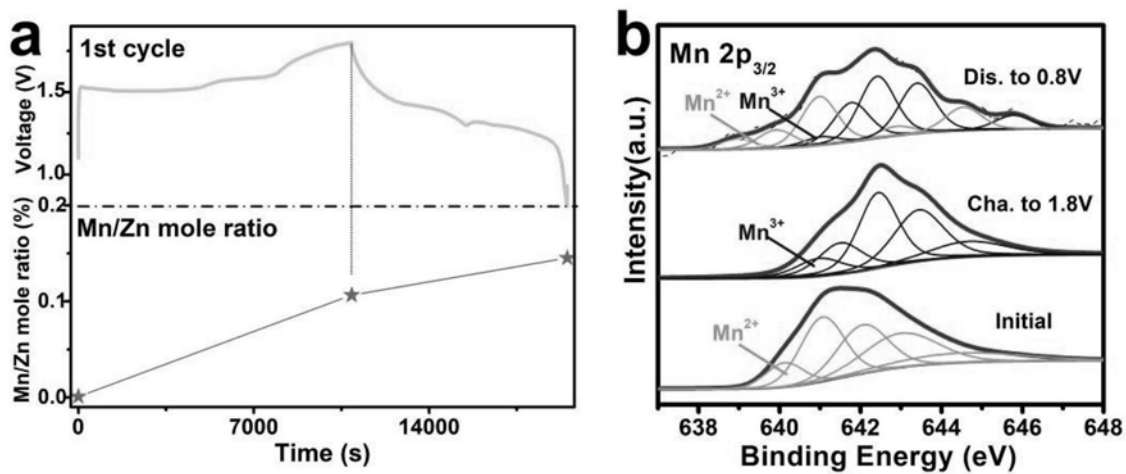


图5

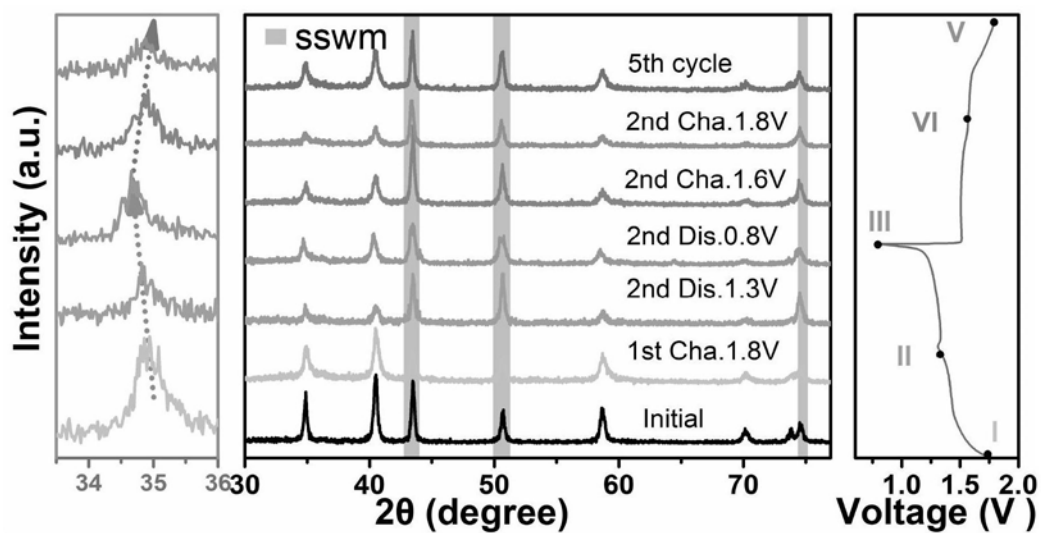


图6

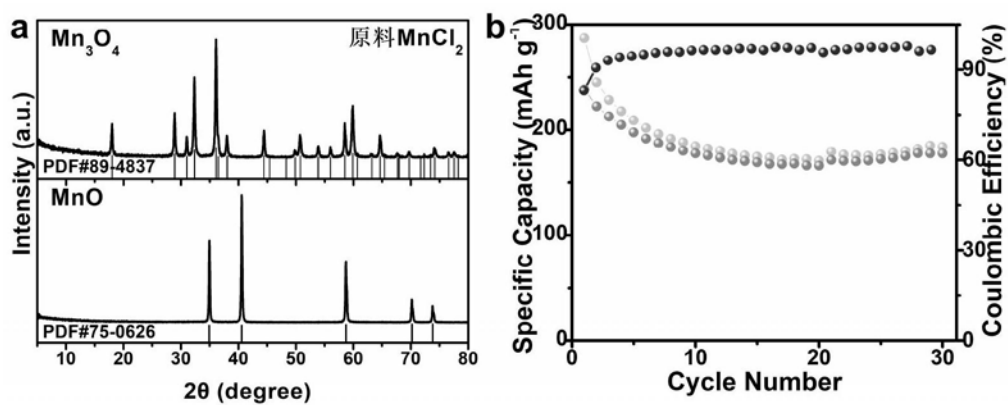


图7

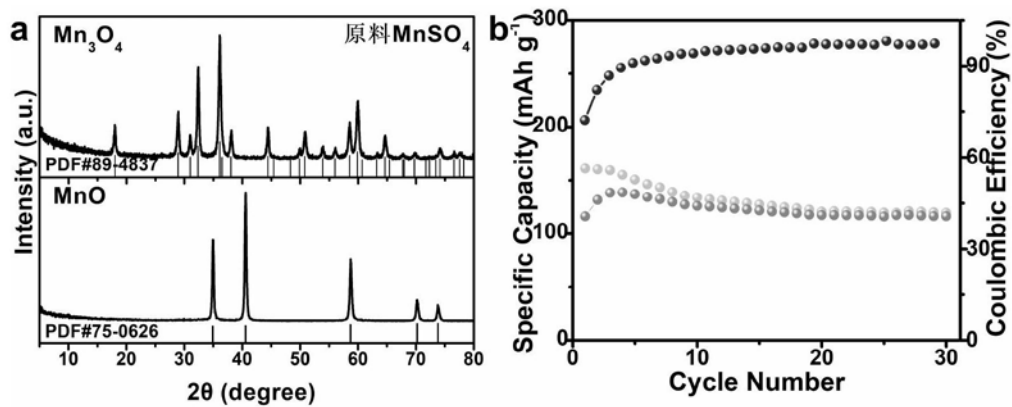


图8

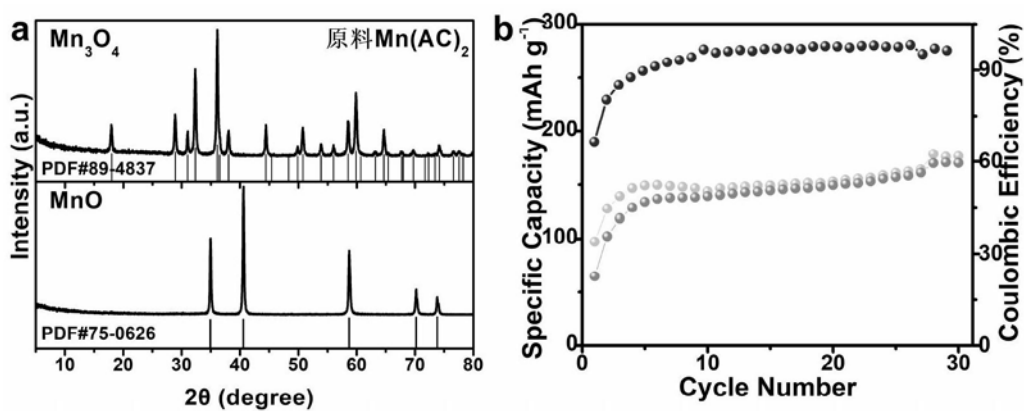


图9

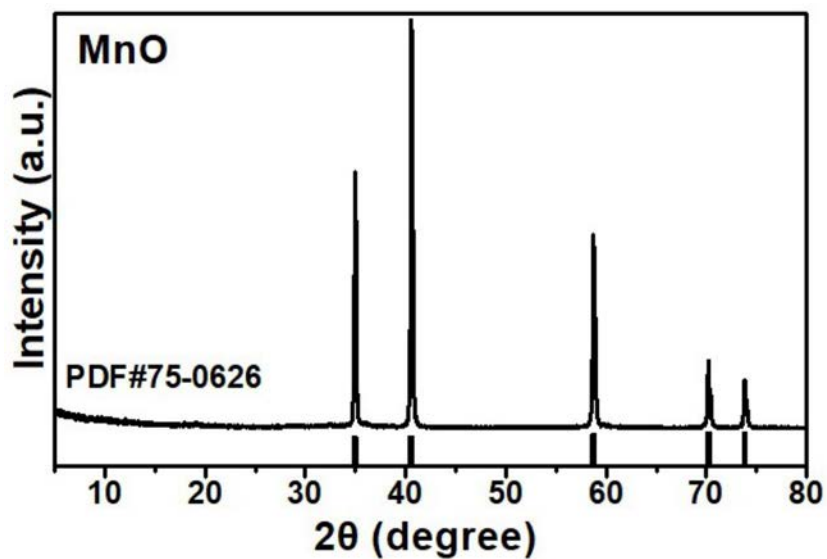


图10