



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106571248 B

(45)授权公告日 2018.12.21

(21)申请号 201610942244.0

(22)申请日 2016.10.26

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106571248 A

(43)申请公布日 2017.04.19

(73)专利权人 信阳师范学院
地址 河南省信阳市南湖路237号

(72)发明人 黄克靖 翟子波

(74)专利代理机构 郑州科维专利代理有限公司
41102

代理人 赵继福

(51)Int.Cl.

H01G 11/86(2013.01)

H01G 11/30(2013.01)

H01G 11/46(2013.01)

(56)对比文件

CN 103482683 A,2014.01.01,

CN 105702482 A,2016.06.22,

邓允棣. 高压处理纳米ZnO/SnO₂复合材料的微结构及其光谱研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库》.2008,正文第22-24页.

审查员 焦思佳

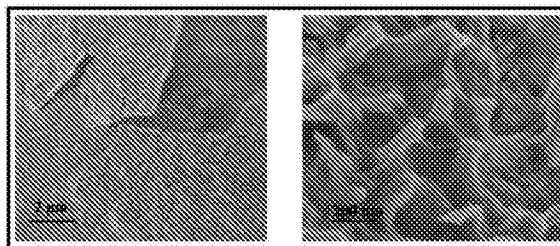
权利要求书1页 说明书6页 附图8页

(54)发明名称

一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料的制备方法,具体为一种通过水热法在泡沫镍上原位合成硒掺杂氧化锌-二氧化锡超级电容器电极材料的方法,属于绿色能源领域;通过将电极材料原位生长在集流体泡沫镍上,用以提升电极材料的导电性能和比表面积。杂原子硒的掺杂进一步提升了电极材料的电化学性能;本发明的超级电容器电极材料具有内阻低、使用寿命长、比电容高、节能环保、制备简单以及价格低廉等优点,具有较好的应用前景。



1. 一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料的制备方法,包括:

(1) 二氯化锡、柠檬酸钠、乙醇和水配制得到前驱体溶液,将前驱体溶液搅拌混匀,加入反应釜内胆中;

(2) 将泡沫镍置于步骤(1)的反应釜内胆中,密封,然后进行水热反应,冷却,洗涤,干燥;

(3) 由醋酸锌、六亚甲基四胺、氨水和水配制得到ZnO前驱体溶液,将前驱体溶液搅拌混匀,加入反应釜内胆中,然后将步骤(2)制得的泡沫镍基底材料置于反应釜中,密封,然后进行水热反应,冷却,洗涤,干燥;

(4) 取用水合肼配制的硒溶液,加入反应釜内胆中,再加入步骤(3)中的复合材料,密封,然后进行水热反应,冷却,洗涤,干燥,即得到以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料;

所述步骤(1)中乙醇和水体积比为1:1,二氯化锡的物质的量为1~5 mmol,柠檬酸钠的物质的量为2~10 mmol;所述步骤(3)中醋酸锌的质量为0.03~0.09 g,六亚甲基四胺的质量为0.03~0.09 g,氨水体积为2~6 mL,水为30~60 mL;所述步骤(4)中硒粉溶液的配置为0.1~0.5 g硒粉溶解在10~50 mL水合肼中,至少放置24 h。

2. 根据权利要求1所述的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料的制备方法,其特征在于:所述的步骤(3)中水热反应温度为160~200 °C,反应时间为6~12 h;所述的步骤(4)中水热反应温度为80~120 °C,反应时间为6~12 h。

一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及绿色能源领域,具体为一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 随着日趋严峻的环境问题和能源危机,可持续绿色能源受到了人们的广泛关注,能量储存技术则扮演了一个重要角色。超级电容器又称为电化学电容器,或者法拉第赝电容器,是近几年发展较快的一种介于传统电容器和二次电池之间的新型储能器件,具有比传统电容器更高的能量密度,同时比各种二次电池更高的功率密度。和传统电容器和二次电池相比,超级电容器还具有其他优点,例如快速的充放电速率、较长的循环寿命、宽的工作温度范围以及经济环保等。

[0003] 电极材料是影响超级电容器性能的主要因素,大的比表面积、合适的内部孔隙以及良好的导电性有助于提升超级电容器的电化学性能。过渡金属氧化物在超级电容器的应用中表现出优良的性能,复合材料更是引起了人们的广泛的研究兴趣。通过复合材料之间的协同效应,能大大提升其对能量的储存能力。

[0004] 此外,杂原子掺杂可以有效提高电极材料的导电性和可浸润性,可进一步提升其电化学性能和循环寿命。因而,设计一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂复合材料作为一种优异的超级电容器电极材料,已经是一个值得研究的问题。

发明内容

[0005] 为了克服上述现有技术中的不足,本发明提供一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料的制备方法,该制备方法简单、生产成本低、技术环保,制得的电极材料具有较高的比电容和良好的循环充放电稳定性,表现出良好的电化学活性。

[0006] 本发明的目的是这样实现的:

[0007] 一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0008] (1) 二氯化锡、柠檬酸钠、乙醇和水配制得到前驱体溶液;

[0009] (2) 将步骤(1)制得的前驱体溶液搅拌混匀,加入反应釜中;

[0010] (3) 将泡沫镍置于步骤(2)的反应釜中,密封,然后进行水热反应,冷却,洗涤,干燥;

[0011] (4) 将由醋酸锌、六亚甲基四胺、氨水和水配制得到ZnO前驱体溶液搅拌混匀,加入反应釜中,然后再加入步骤(3)制得的泡沫镍基底材料,密封,进行水热反应,冷却,洗涤,干燥;

[0012] (5) 将水合肼配制的硒粉溶液加入反应釜中,再将步骤(4)得到的复合材料加入硒粉溶液中,密封,进行水热反应,冷却,洗涤,干燥,即得到以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-

SnO₂超级电容器电极材料。

[0013] 所述的步骤(1)中乙醇和水体积比为1:1,二氯化锡的物质的量为1~5 mmol,柠檬酸钠的物质的量为2~10 mmol;

[0014] 所述的步骤(2)中的前驱体溶液在反应釜中的填充量为50~90%;

[0015] 所述的步骤(3)中泡沫镍的处理步骤为:泡沫镍依次用丙酮、稀盐酸、乙醇和去离子水超声清洗;

[0016] 所述的步骤(4)中醋酸锌的质量为0.03~0.09 g,六亚甲基四胺的质量为0.03~0.09 g,氨水体积为2~6 mL,水为30~60 mL;

[0017] 所述的步骤(5)中硒粉溶液的配制方法为:0.1~0.5 g硒粉溶解在10~50 mL水合肼中,放置24 h;

[0018] 所述的步骤(3)中水热反应温度为160~200 °C,反应时间为6~12 h;所述的步骤(4)中水热反应温度为80~120 °C,反应时间为6~12 h;

[0019] 所述的步骤(3)和步骤(4)中的洗涤为:分别用无水乙醇和去离子水洗涤3~5次;干燥温度为60~80 °C。

[0020] 积极有益效果:本发明制备的泡沫镍为基底的超级电容器电极材料的制备方法操作简单、成本低廉、环境友好,所制得的Se掺杂ZnO-SnO₂复合材料具有低内阻、高比电容、高稳定性和循环寿命长等优点,是一种优良的超级电容器电极材料,具有良好的发展前景。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1 制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂纳米材料的SEM图;

[0022] 图2为本发明实施例1中制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在不同扫速下的循环伏安曲线图;

[0023] 图3为本发明实施例1中制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在不同电流密度下的充放电曲线图;

[0024] 图4为本发明实施例1中制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在1 A g⁻¹电流密度下循环稳定性曲线图;

[0025] 图5为本发明实施例1 制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂纳米材料的电化学阻抗图;

[0026] 图6为本发明实施例2 制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂纳米材料的SEM图;

[0027] 图7为本发明实施例2中制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在不同扫速下的循环伏安曲线图;

[0028] 图8为本发明实施例2中制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在不同电流密度下的充放电曲线图;

[0029] 图9为本发明实施例2中制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在1 A g⁻¹电流密度下循环稳定性曲线图;

[0030] 图10为本发明实施例2 制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂纳米材料的电化学阻抗图;

[0031] 图11为本发明实施例3 制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂纳米材料的SEM图;

[0032] 图12为本发明实施例3中制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在不同扫速下的循环伏安曲线图;

[0033] 图13为本发明实施例3中制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在不同电流密度下的充放电曲线图;

[0034] 图14为本发明实施例3中制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在1 A g⁻¹电流密度下循环稳定性曲线图;

[0035] 图15为本发明实施例3 制备的一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂纳米材料的电化学阻抗图。

具体实施方式

[0036] 一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

[0037] (1) 二氯化锡、柠檬酸钠、乙醇和水配制得到前驱体溶液;

[0038] (2) 将步骤(1)制得的前驱体溶液搅拌混匀,加入反应釜中;

[0039] (3) 将泡沫镍置于步骤(2)的反应釜中,密封,然后进行水热反应,冷却,洗涤,干燥;

[0040] (4) 将由醋酸锌、六亚甲基四胺、氨水和水配制得到ZnO前驱体溶液搅拌混匀,加入反应釜中,然后将步骤(3)制得的泡沫镍基底材料投入反应釜中,密封,进行水热反应,冷却,洗涤,干燥;

[0041] (5) 将用水合肼配制的硒粉溶液加入反应釜中,再将步骤(4)得到的复合材料加入硒粉溶液中,密封,进行水热反应,冷却,洗涤,干燥,即得到以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料。

[0042] 所述的步骤(1)中乙醇和水体积比为1:1,二氯化锡的物质的量为1~5 mmol,柠檬酸钠的物质的量为2~10 mmol;

[0043] 所述的步骤(2)中的前驱体溶液在反应釜中的填充量为50~90%;

[0044] 所述的步骤(3)中泡沫镍的处理步骤为:泡沫镍依次用丙酮、稀盐酸、无水乙醇和去离子水超声清洗;

[0045] 所述的步骤(4)中醋酸锌的质量为0.03~0.09 g, 六亚甲基四胺的质量为0.03~0.09 g, 氨水体积为2~6 mL,水的体积为30~60 mL;

[0046] 所述的步骤(5)中硒粉溶液的配制方法为:0.1~0.5 g硒粉溶解在10~50 mL水合肼中,放置24 h;

[0047] 所述的步骤(3)中水热反应温度为160~200 °C,反应时间为6~12 h;所述的步骤(4)中水热反应温度为80~120 °C,反应时间为6~12 h;

[0048] 所述的步骤(3)和步骤(4)中洗涤为分别用无水乙醇和去离子水洗涤3~5次;干燥温度为60~80 °C。

[0049] 实施例 1

[0050] (1) 将泡沫镍依次用丙酮、浓度为1 mol/L的盐酸、无水乙醇和去离子水超声清洗

15 min后,60 °C真空干燥。称取1.5 mmol二氯化锡和3 mmol柠檬酸钠,溶于30 mL水和乙醇的混合溶液(体积比为1:1),搅拌60 min,倒入100 mL反应釜中,将泡沫镍浸没在混合溶液中,密封,180 °C水热反应8 h,待反应釜温度降至室温后,取出内衬,将泡沫镍基底材料超声清洗数次,60 °C真空干燥12 h;

[0051] (2) 称取0.04 g醋酸锌和0.02 g六亚甲基四胺溶于60 mL水中,将(1)中的泡沫镍基底材料浸没在混合溶液中,密封,90 °C水热反应6 h,待反应釜温度降至室温后,取出内衬,将泡沫镍基底材料超声清洗数次,60 °C真空干燥12 h;

[0052] (3) 取1 mL硒粉溶液(0.3 g硒粉溶于30 mL水合肼),稀释至60 mL,搅拌均匀,将上述泡沫镍复合材料浸没在硒溶液中,密封,180 °C水热反应6 h,待反应釜温度降至室温后,取出内衬,将泡沫镍基底材料超声清洗数次,60 °C真空干燥12 h;

[0053] 对本发明实施例1中一种以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料作性能测试,结果如图 1~5.

[0054] 如图1所示,以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料呈片状,均匀致密地附着在泡沫镍表面,并且片层比较薄,有利于提供较大的比表面积和循环稳定性;

[0055] 图2为以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在不同的扫描速度下,在2 mol/L KOH溶液为电解质溶液的循环伏安曲线,循环曲线图中具有明显的氧化还原峰,并且对称分布,表现为典型的法拉第赝电容;

[0056] 图3为以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在1~3 A/g的电流密度下,以2 mol/L KOH为电解质溶液的充放电性能测试曲线,曲线偏离了对称三角形的曲线模型。结合图2,说明以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂的储能机理模型为法拉第赝电容模型;随着电流密度的增大,材料比电容减小,但下降趋势平缓,说明其具有良好的容性行为;

[0057] 图4为以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在2 A/g的电流密度下,以2 mol/L KOH为电解质溶液的循环稳定性测试曲线,经过1000圈的充放电测试,以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂电极材料仍然表现出较大的比电容,下降幅度比较小,说明其具有良好的循环稳定性;

[0058] 图5为以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料以2 mol/L KOH为电解质溶液的电化学阻抗测试,可以看出,以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料的电阻比较小,有利于电子的传输,展现出良好的电化学性能。

[0059] 实施例 2

[0060] (1) 将泡沫镍依次用丙酮、浓度为1 mol/L的盐酸、无水乙醇和去离子水超声清洗15 min后,真空60 °C干燥。称取1.5 mmol二氯化锡和3 mmol柠檬酸钠,溶于30 mL水和乙醇的混合溶液(体积比为1:1),搅拌60 min,倒入100 mL反应釜内衬中,将泡沫镍浸没在混合溶液中,密封,180 °C水热反应8 h,待反应釜温度降至室温后,取出内衬,将泡沫镍基底材料超声清洗数次,60 °C真空干燥12 h;

[0061] (2) 称取0.06 g醋酸锌和0.03 g六亚甲基四胺溶于60 mL水中,将(1)中的泡沫镍基底材料浸没在混合溶液中,密封,90 °C水热反应6 h,待反应釜温度降至室温后,取出内衬,将泡沫镍基底材料超声清洗数次,60 °C真空干燥12 h;

[0062] (3) 取1 mL硒粉溶液(0.3 g硒粉溶于30 mL水合肼),稀释至60 mL,搅拌均匀,将

上述泡沫镍复合材料浸没在硒溶液中,密封,180 °C 水热反应6 h,待反应釜温度降至室温后,取出内衬,将泡沫镍基底材料超声清洗数次,60 °C 真空干燥12 h;

[0063] 对本发明实施例2中以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料作性能测试,结果见图 6~10:

[0064] 如图6所示,以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料呈片状均匀致密的附着在泡沫镍表面,相对于实施例1,其片层比较薄,有利于提供较大的比表面积和循环稳定性;

[0065] 图7为以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂电极材料在以2 mol/L KOH为电解质溶液的不同扫描速度下的循环伏安曲线。图中的循环曲线具有明显的氧化峰和还原峰,并且对称分布,表现为法拉第赝电容;

[0066] 图8为以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在1~5 A/g的电流密度下,以2 mol/L KOH为电解质溶液的充放电性能测试曲线,曲线偏离了对称三角形的曲线模型,进一步说明以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂材料为法拉第赝电容。随着电流密度的增大,材料比电容减小,但下降趋势平缓,说明其具有良好的容性行为。同时,与实施例1中的比电容相比,本实施例中,以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂电极材料的比电容大大提升。

[0067] 图9为以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在2 A/g的电流密度下,以2 mol/L KOH为电解质溶液的循环稳定性测试曲线,经过1000圈的充放电测试,以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂电极材料的比电容几乎没有降低,表现出良好的充放电稳定性;

[0068] 图10为以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料以2 mol/L KOH为电解质溶液的电化学阻抗测试图。从图中可以看出,以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂材料的电阻比较小。

[0069] 实施例 3

[0070] (1) 将泡沫镍依次用丙酮、浓度为1 mol/L的盐酸、无水乙醇和去离子水超声清洗15 min后,真空60 °C 干燥。称取1.5 mmol二氯化锡和3 mmol柠檬酸钠溶于30 mL水和乙醇的混合溶液(体积比为1:1),搅拌60 min,倒入100 mL反应釜内衬中,将泡沫镍浸没在混合溶液中,密封,180 °C 水热反应8 h,待反应釜温度降至室温后,取出内衬,将泡沫镍基底材料超声清洗数次,60 °C 真空干燥12 h;

[0071] (2) 称取0.09 g醋酸锌和0.06 g六亚甲基四胺溶于60 mL水中,将(1)中的泡沫镍基底材料浸没在混合溶液中,密封,90 °C 水热反应6 h,待反应釜温度降至室温后,取出内衬,将泡沫镍基底材料超声清洗数次,60 °C 真空干燥12 h;

[0072] (3) 取1 mL硒粉溶液(0.3 g硒粉溶于30 mL水合肼),稀释至60 mL,搅拌均匀,将上述泡沫镍复合材料浸没在硒溶液中,密封,180 °C 水热反应6 h,待反应釜温度降至室温后,取出内衬,将泡沫镍基底材料超声清洗数次,60 °C 真空干燥12 h;

[0073] 对本发明实施例3中以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料作性能测试,结果见图 11~15。

[0074] 如图11所示,以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料呈片状均匀致密的附着在泡沫镍表面,片层比较薄,有利于提供较大的比表面积和循环稳定性;

[0075] 图12为以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在1~5 mV/s的扫描速度下,以2 mol/L KOH为电解质溶液的循环伏安曲线,循环曲线图中的氧化还原峰对称分布,表现为典型的法拉第赝电容;

[0076] 图13为以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在1~5 A/g的电流密度下,以2 mol/L KOH为电解质溶液的充放电性能测试曲线,曲线对称分布,结合图12,说明以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂的储能机理为法拉第赝电容;随着电流密度的增大,材料比电容虽然有所减小,但下降幅度比较小,并且曲线关于轴对称,说明其具有良好的容性行为;

[0077] 图14为以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料在2 A/g的电流密度下,以2 mol/L KOH为电解质溶液的循环稳定性测试曲线,经过1000圈的充放电测试,以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂电极材料仍然表现出较大的比电容,下降幅度非常小,说明其具有良好的充放电稳定性;

[0078] 图15为以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极复合材料以2 mol/L KOH为电解质溶液的电化学阻抗测试图,从图中看出,以泡沫镍为基底的Se掺杂ZnO-SnO₂超级电容器电极材料的电阻比较小,有利于质子的传输,减小传质阻力。

[0079] 本发明制备的以泡沫镍为基底的超级电容器电极材料的制备方法操作简单、成本低廉、环境友好,所制得的Se掺杂ZnO-SnO₂复合材料具有低内阻、高比电容、高稳定性和循环寿命长等优点,是一种优良的超级电容器电极材料,具有良好的发展前景。

[0080] 实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。此外,在阅读了本发明讲授的内容之后,本领域技术人员可以对本发明作各种改动或修改,这些等价形式同样落于本申请所附权利要求书所限定的范围。

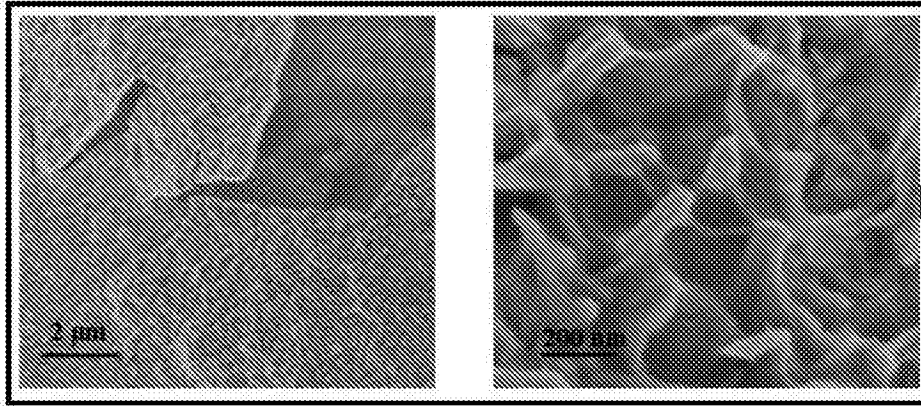


图1

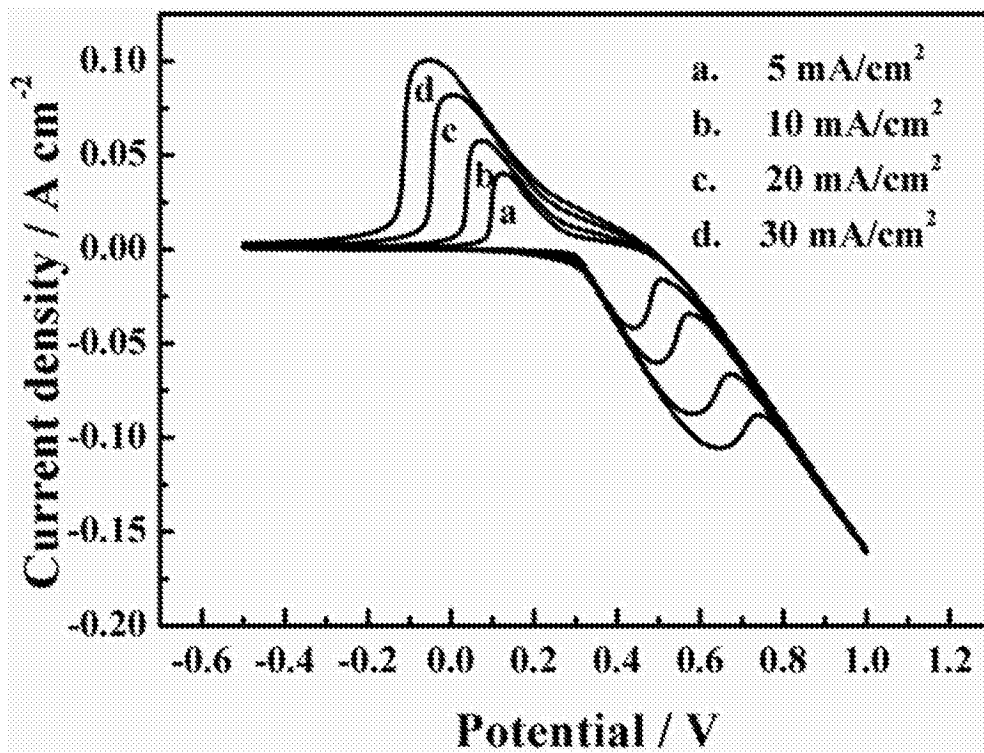


图2

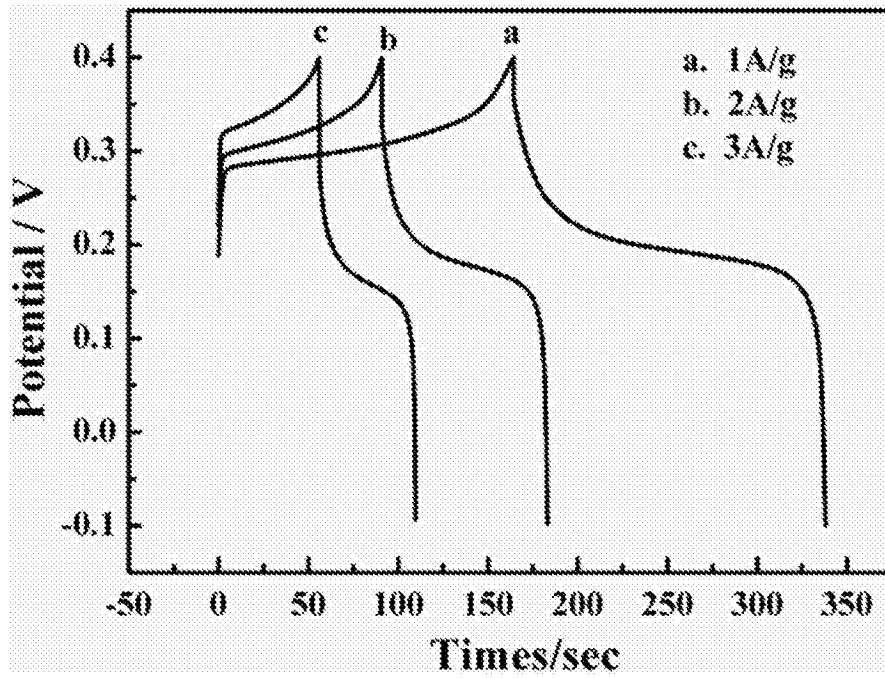


图3

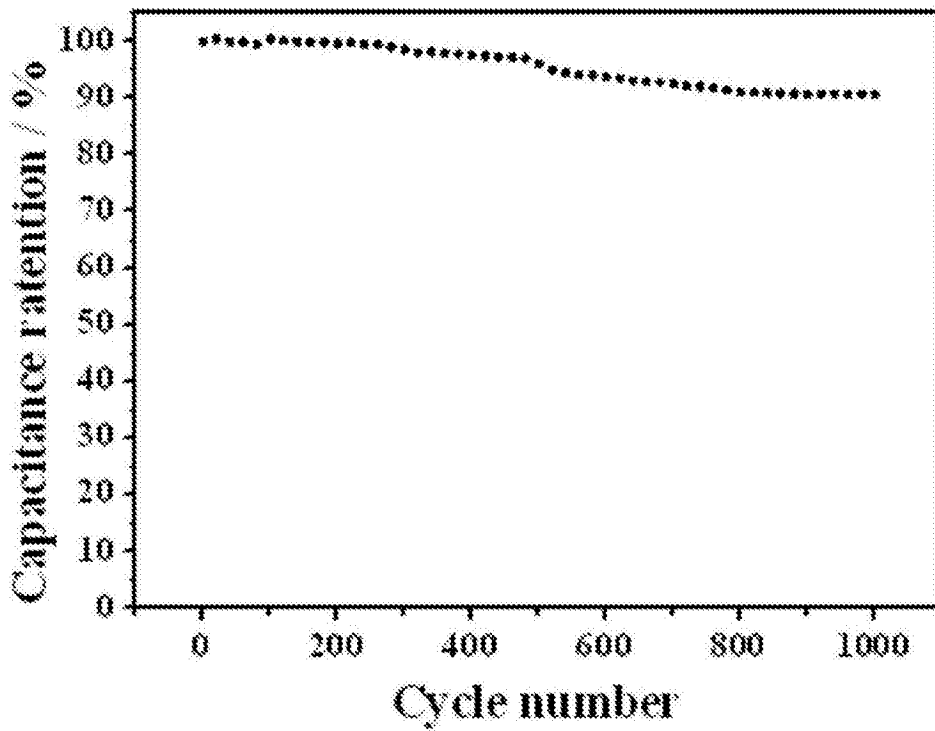


图4

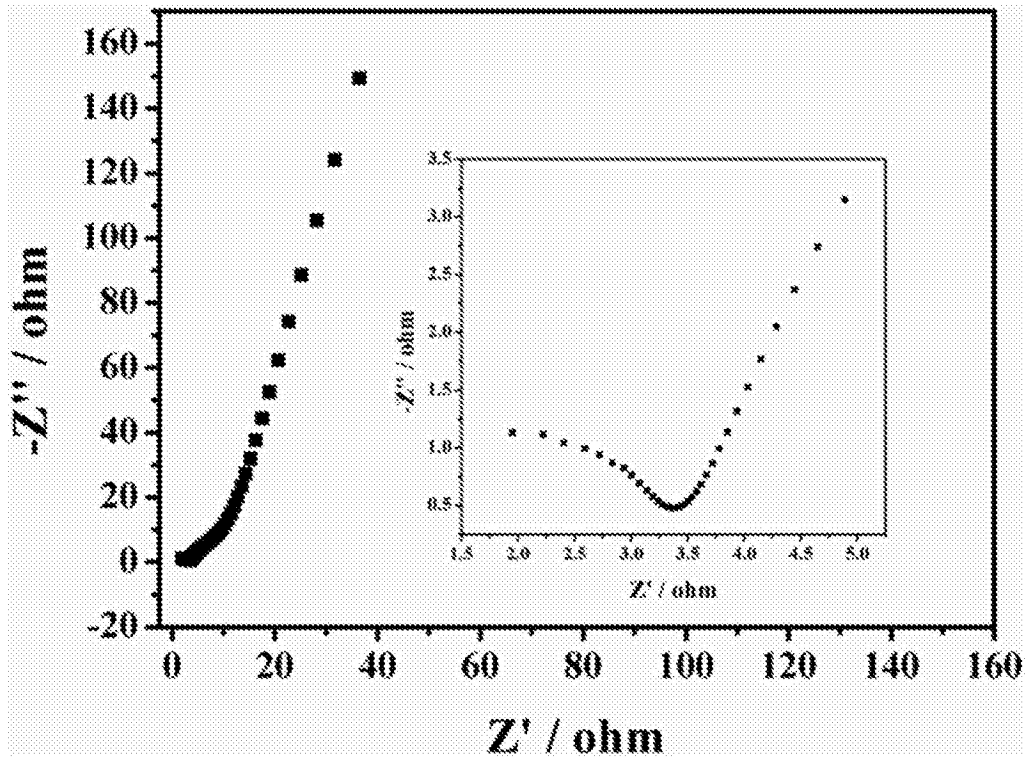


图5

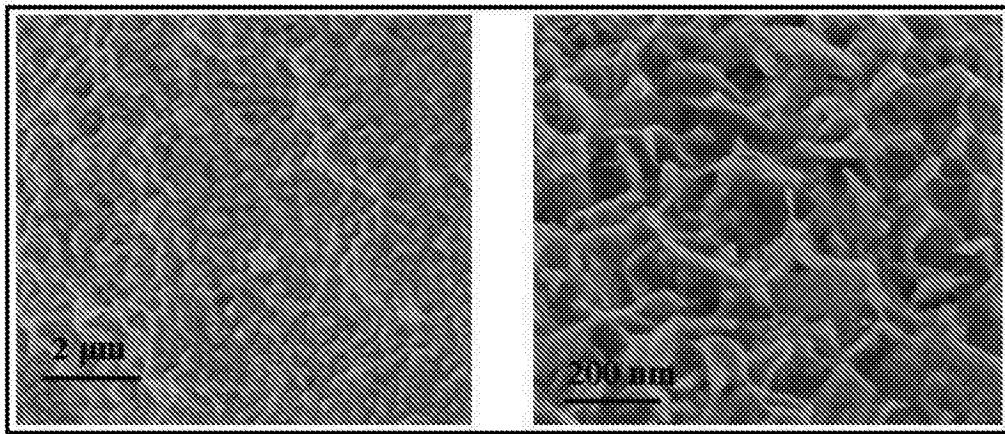


图6

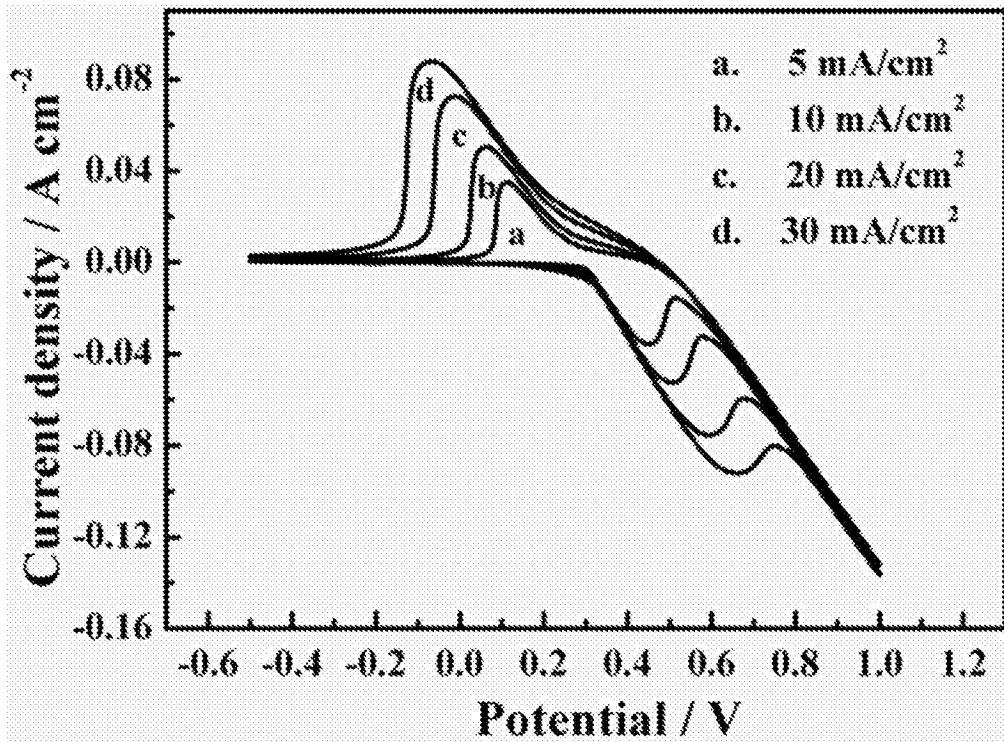


图7

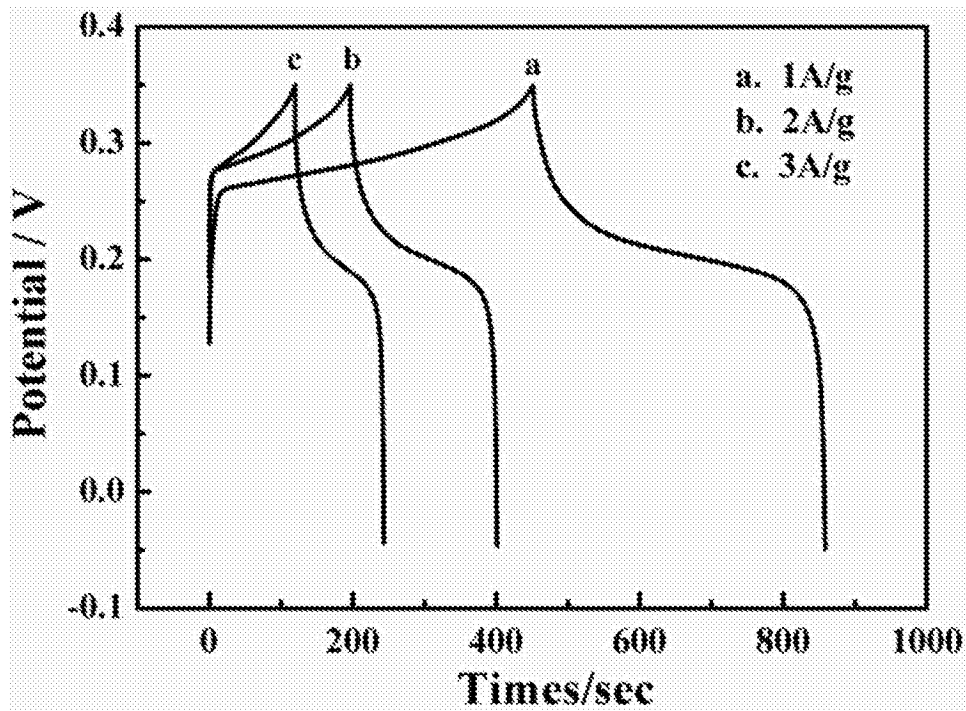


图8

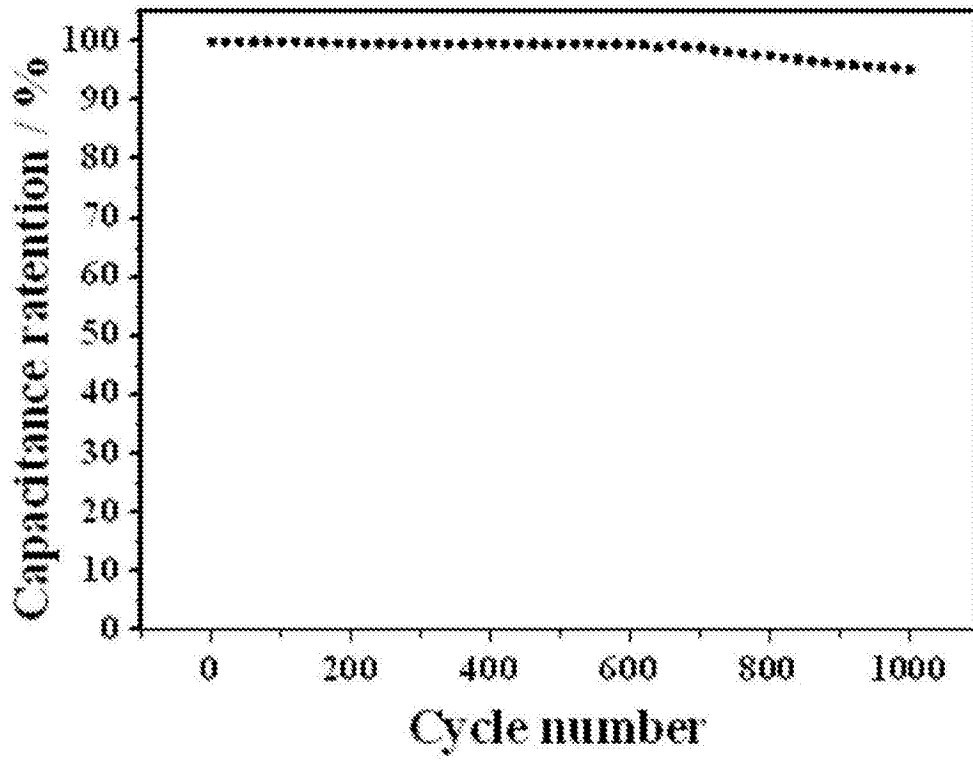


图9

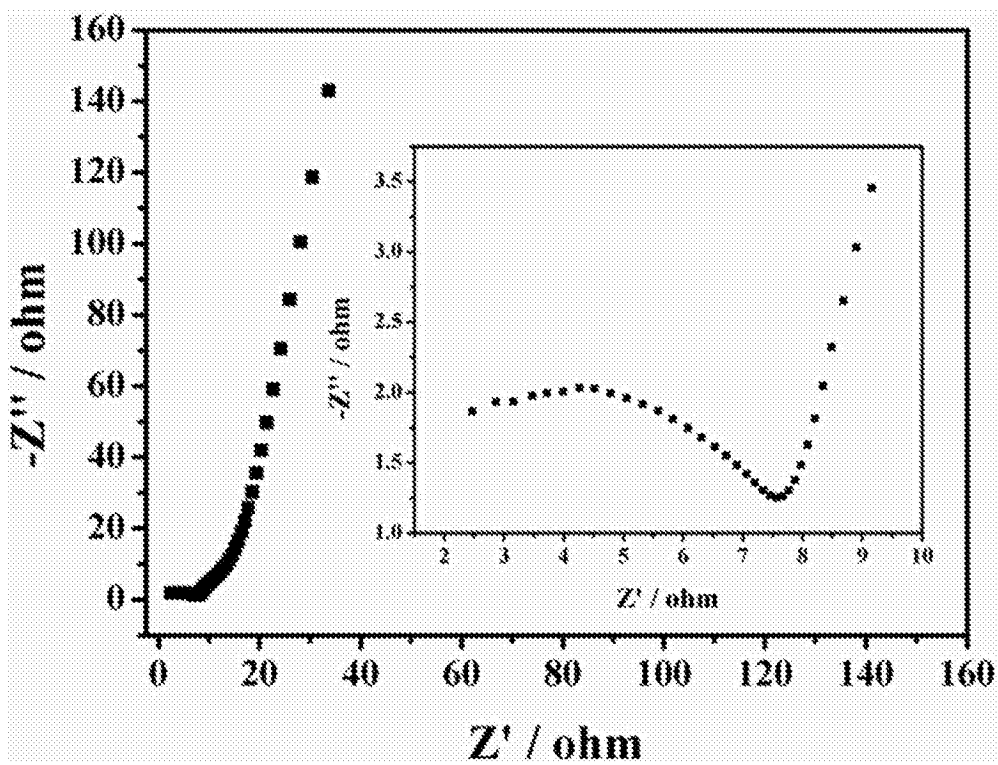


图10

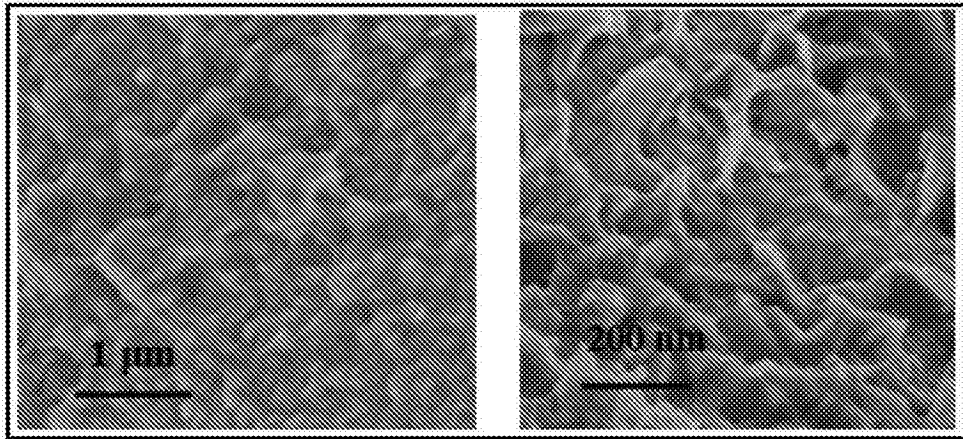


图11

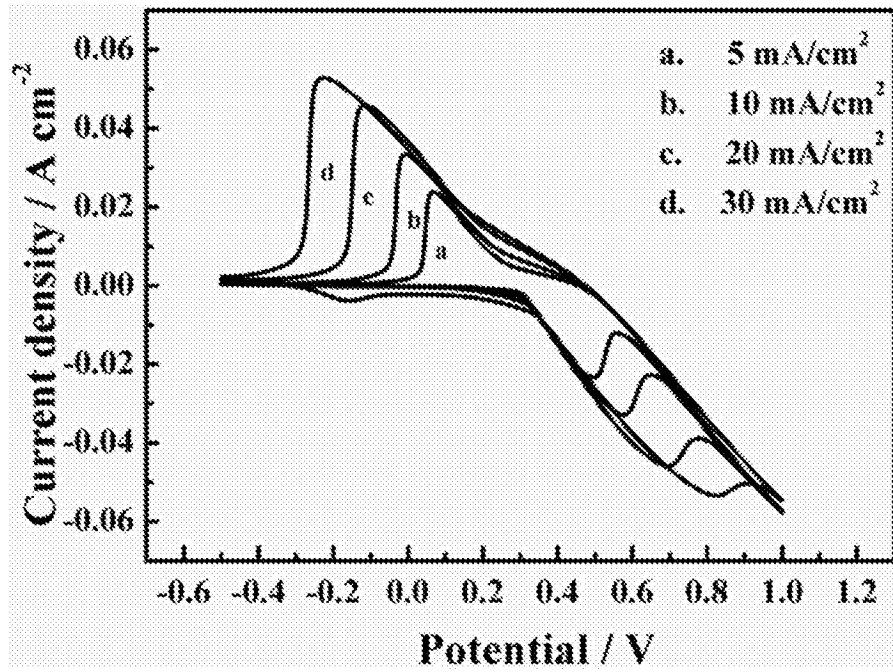


图12

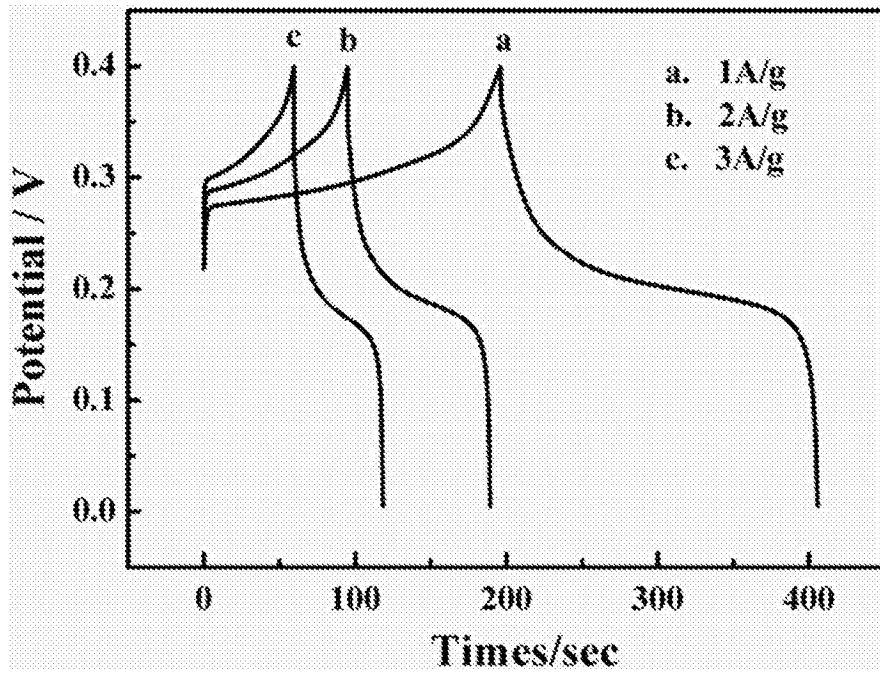


图13

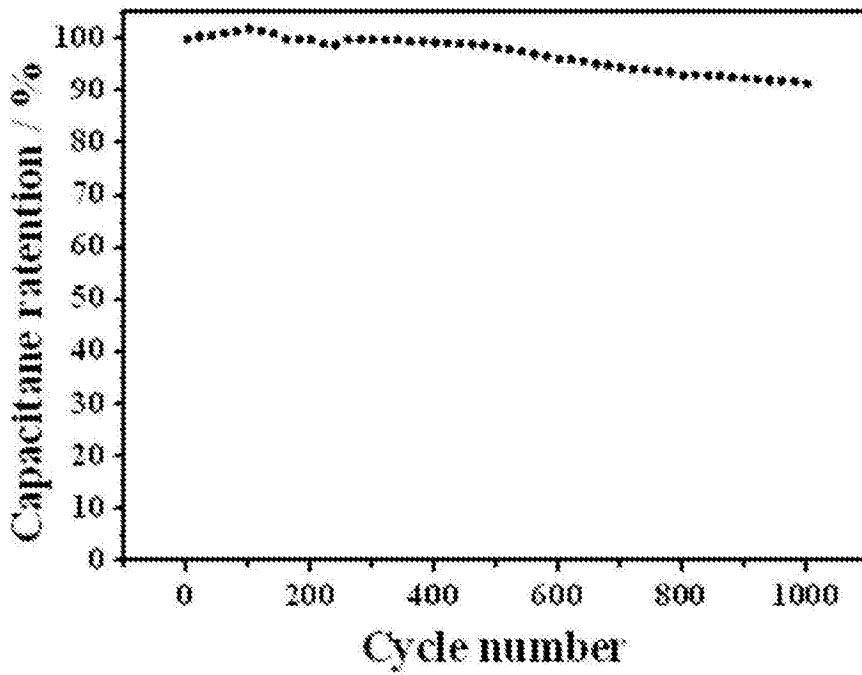


图14

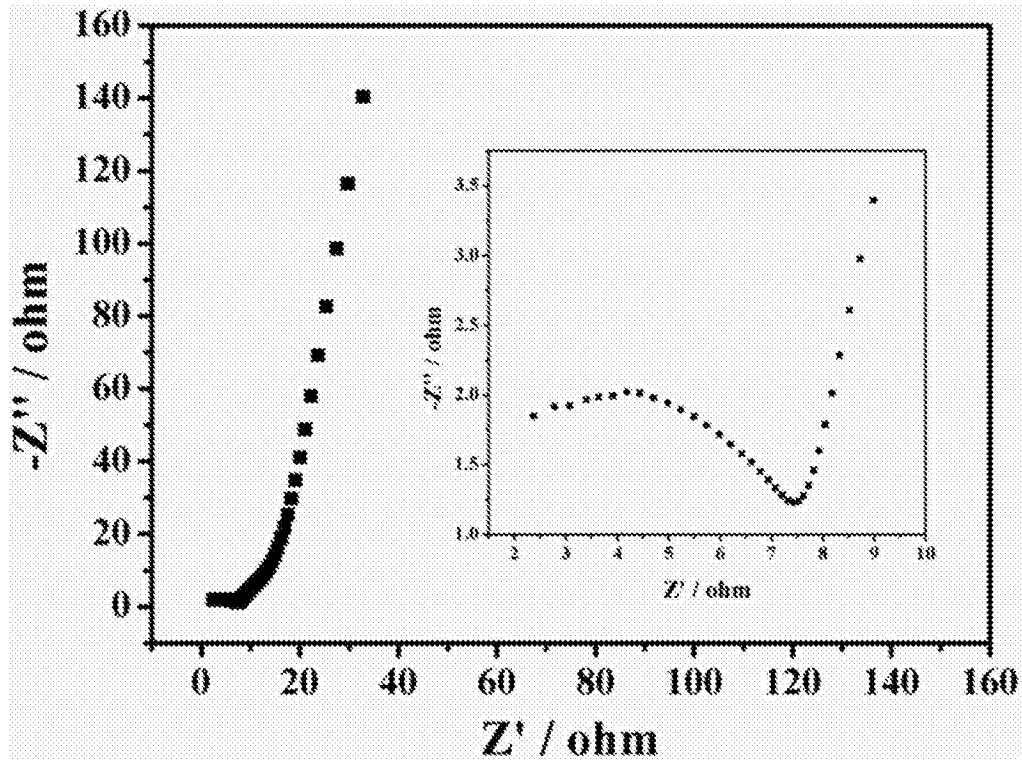


图15