



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 105731520 B

(45)授权公告日 2017.10.03

(21)申请号 201610067007.4

审查员 姚美玉

(22)申请日 2016.01.30

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 105731520 A

(43)申请公布日 2016.07.06

(73)专利权人 清华大学

地址 100084 北京市海淀区清华园1号

(72)发明人 徐盛明 张文静 黄国勇 王学军
刘欣

(74)专利代理机构 北京思海天达知识产权代理
有限公司 11203

代理人 刘萍

(51)Int.Cl.

H01M 4/48(2010.01)

C01G 9/02(2006.01)

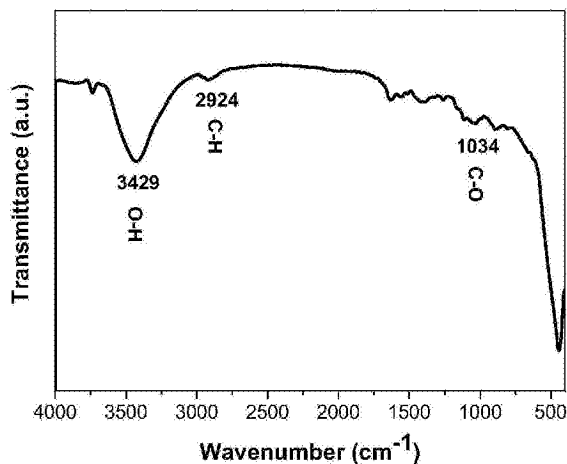
权利要求书1页 说明书3页 附图6页

(54)发明名称

一种通过有机复合前驱体合成高比容量ZnO的制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种通过有机复合前驱体合成高比容量ZnO的制备方法。该通过制备有机前驱体而合成的氧化锌是多孔的球形颗粒,其平均粒径为3~4 μm,且每个球体为大小不一,形状不规则的纳米片堆叠而成,其厚度约为20nm~40nm,宽度约为50nm~200nm。其BET比表面积为7.533m²g⁻¹。该制备方法具体包括:以锌盐为金属源,以十二烷基磺酸钠为表面活性剂,以有机溶液为溶剂,采用水热法合成有机前驱体;然后通过高温热分解法得到氧化锌。本发明合成的氧化锌电化学性能优异,尤其是具有较高的质量比电容值,是一种理想的超级电容器负极材料。



1. 一种通过有机复合前驱体合成高比容量ZnO的制备方法,其特征在于:

(1) 以锌盐为金属源,以十二烷基磺酸钠为表面活性剂,加入有机溶剂,将上述物质在室温下混合均匀后得到混合溶液转入反应釜中,在160~180℃下水热反应12小时后,得到有机前驱体;

(2) 将上述有机前驱体放入马弗炉中,在400℃~600℃下煅烧10小时后,得到具有微纳米结构的氧化锌粉体材料;

步骤(1)中所述的锌盐为乙酸锌、硫酸锌或氯化锌;

步骤(1)中所述的有机溶剂为乙二醇或1,3-丙二醇;

步骤(1)中所述的有机前驱体为 $ZnO_2C_2H_4$ 或者 $ZnO_2C_3H_6$ 。

2. 根据权利要求1所述一种通过有机复合前驱体合成高比容量氧化锌的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述锌盐在混合溶液中的浓度为0.05mol/L~0.1mol/L。

3. 根据权利要求1所述一种通过有机复合前驱体合成高比容量氧化锌的制备方法,其特征在于步骤(1)中所述十二烷基磺酸钠在混合溶液中的用量为2g/L~2.4g/L。

一种通过有机复合前驱体合成高比容量ZnO的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于超级电容器负极材料研制领域,更具体是一种通过有机复合前驱体合成高比容量ZnO的制备方法。

背景技术

[0002] 近两年,新能源汽车产销大幅增长,作为一种介于传统电容器和锂离子电池之间的新型环境友好型储能体系的超级电容器具有高能量密度、快速充放电、循环寿命长、库伦效率高及瞬时大电流充放电等特性,得到了市场人士的普遍认可。目前最成功的商业化的超级电容器负极材料为活性炭,但活性炭存在比表面积利用率低等缺点,所以仍需寻找理想的电极材料。

[0003] 氧化锌作为锂电池负极材料,其理论比容量为 $650\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1}$,并具有低成本、导电性好等优点。氧化锌的比电容达到 2973F/g ,并有优异的循环性能,由此可见,氧化锌因其自身的电化学活性以及环境友好性的特点,是一种很有开发应用前景的超级电容器材料。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供了一种通过有机复合前驱体合成高比容量氧化锌的制备方法,本发明制备的氧化锌具有微纳米尺寸效应,其既具备纳米材料的比表面积大等优点,又因微米结构而使结构稳定,减少尺寸小而引发的团聚现象,使得材料的电化学性能优异,比容量高,循环稳定性与倍率性能好;且制备方法中采用水热法,方法简单,便于进行可控制备,易于工业化。

[0005] 一种通过有机复合前驱体合成高比容量ZnO的制备方法,其特征在于:

[0006] (1)以锌盐为金属源,以十二烷基磺酸钠为表面活性剂,加入混合溶剂,将上述物质在室温下混合均匀后得到混合溶液转入反应釜中,在 $160\sim 180^\circ\text{C}$ 下水热反应12小时后,得到有机前驱体前驱体;

[0007] (2)将上述有机前驱体放入马弗炉中,在 $400^\circ\text{C}\sim 600^\circ\text{C}$ 下煅烧10小时后,得到具有微纳米结构的氧化锌粉体材料。

[0008] 进一步,步骤(1)中所述的锌盐为乙酸锌、硫酸锌或氯化锌。

[0009] 进一步,步骤(1)中所述锌盐在混合溶液中的浓度为 $0.05\text{mol/L}\sim 0.1\text{mol/L}$ 。

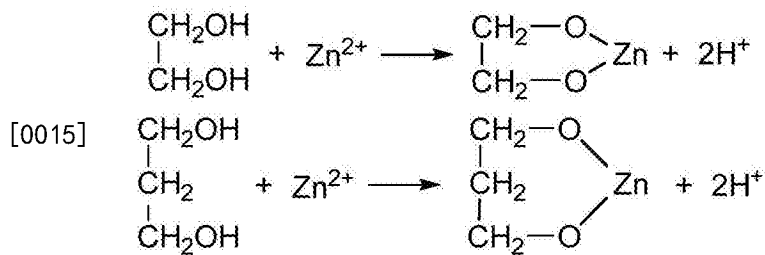
[0010] 进一步,步骤(1)中所述十二烷基磺酸钠在混合溶液中的用量为 $2\text{g/L}\sim 2.4\text{g/L}$ 。

[0011] 进一步,步骤(1)中所述的有机溶剂为乙二醇或1,3-丙二醇。

[0012] 进一步,步骤(1)中所述的有机前驱体为 $\text{ZnO}_2\text{C}_2\text{H}_4$ 或者 $\text{ZnO}_2\text{C}_3\text{H}_6$ 。

[0013] 上述的反应釜一般采用以聚四氟乙烯为内衬的不锈钢反应釜。

[0014] 其中,步骤(1)中所述的锌盐为乙酸锌、硫酸锌或氯化锌,有机溶液为乙二醇或1,3-丙二醇。同一条件下,不同溶剂得到的前驱体不同,分别为 $\text{ZnO}_2\text{C}_2\text{H}_4$ 或者 $\text{ZnO}_2\text{C}_3\text{H}_6$,对应的化学方程式如下:



[0016] 图1为前驱体 $\text{ZnO}_2\text{C}_2\text{H}_4$ 的红外光谱图,位于 3429cm^{-1} 的强峰对应水分子中的-OH官能团的伸缩振动。位于 2924cm^{-1} 的峰可以归属于亚甲基的伸缩振动,位于 1034cm^{-1} 处的峰对应于C-O的伸缩振动。该方法合成的前驱体是成环状的有机复合前驱体。

[0017] 通过制备有机前驱体而得到的氧化锌无杂相(图2所示),SEM图(图3所示)显示为多孔的球形颗粒,其平均粒径为 $3\sim 4\mu\text{m}$,且每个球体为大小不一,形状不规则的纳米片堆叠而成,其厚度约为 $20\text{nm}\sim 40\text{nm}$,宽度约为 $50\text{nm}\sim 200\text{nm}$ 。通过应用BET计算得到ZnO材料的BET比表面积为 $7.533\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0018] 对制备的特殊结构与特殊形貌的ZnO材料进行了一系列的电化学性能测试。图4所示为ZnO材料在不同扫描速率($2\sim 50\text{mVs}^{-1}$)下的循环伏安曲线图(CV),图中的一对氧化还原峰说明电容主要来自材料的赝电容行为,这种赝电容行为的产生是由可逆的法拉第氧化还原反应产生。并由图3可看出CV曲线的形状没有随着扫描速率的增大而发生变化,所以特殊结构与特殊形貌的ZnO材料有利于快速的氧化还原反应。图5为在 $0\sim 0.4\text{V}$ (vs. SCE)的电化学窗口范围下的恒电流充放电测试,电流密度为 $2\sim 30\text{Ag}^{-1}$ 。图中不同电流密度下的充放电曲线充电时间与放电时间基本相等,说明材料具有较高的库伦效率。图6为在当电流密度为 $2\sim 30\text{Ag}^{-1}$ 时材料的质量比电容值,分别为 $1123, 943, 744, 618, 536, 474, 422, 363\text{Fg}^{-1}$ 。图7为ZnO材料在电流密度 12Ag^{-1} 条件下的循环测试图,从图中可以看出,经过2000次的电流充放电循环后,材料的比电容值趋于稳定。

[0019] 与其他技术合成的ZnO相比,本发明制备的ZnO结构具有如下特点:1)采用水热法合成有机复合前驱体,结构新颖;2)合成出的ZnO材料属于微纳米结构,有效的防止了材料的团聚现象。所以,通过有机复合前驱体而制备的ZnO材料结构新颖,电化学性能优异,尤其是质量比电容值,达到了ZnO/石墨烯等复合材料的性能。

附图说明

[0020] 图1为实施例1制备的 $\text{ZnO}_2\text{C}_2\text{H}_4$ 前驱体的红外光谱图;

[0021] 图2为实施例1制备的ZnO的XRD图;

[0022] 图3为实施例1制备的ZnO的SEM图;a、b分别为不同放大倍率。

[0023] 图4为实施例1制备的ZnO在不同扫描速率下的循环伏安曲线图;

[0024] 图5为实施例1制备的ZnO在不同电流密度下的恒电流充放电测试图;

[0025] 图6为实施例1制备的ZnO的电流密度与比电容值关系图;

[0026] 图7为实施例1制备的ZnO的循环稳定性测试图;

[0027] 图8为实施例2制备的ZnO在不同电流密度下的恒电流充放电测试图;

[0028] 图9为实施例2制备的ZnO的电流密度与比电容值关系图。

具体实施方式

[0029] 以下结合具体实施例来对本发明作进一步的说明,但本发明所要求保护的范围并不局限于实施例所描述之范围。

[0030] 实施例1

[0031] 称取二水合乙酸锌2.195g和十二烷基磺酸钠(SDS)0.200g,在室温下将上述物质溶于100ml乙二醇中,形成白色透明溶液;将95ml溶液转移至120ml的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,将反应釜放入均相反应器中,设置反应温度为180℃,反应时间为12小时。反应结束待反应釜冷却至室温后,将釜内固液混合物转移至烧杯中。多次洗涤并离心分离后,将固体放入真空烘箱中于60℃下干燥12小时,得到纯净的白色 $ZnO_2C_2H_4$ 前驱体。将该前驱体放入坩埚中,然后置于马弗炉中,设置反应温度为600℃,反应时间为10小时,煅烧后得棕黑色的氧化锌粉体材料。图1是其前驱体 $ZnO_2C_2H_4$ 的红外光谱图,图2是其XRD图,图3是其SEM图,图4是其在不同扫描速率下的循环伏安曲线图,图5是在不同电流密度下的恒电流充放电测试图,图6是其电流密度与比电容值关系图,图7是其循环稳定性测试图。

[0032] 实施例2

[0033] 称取氯化锌1.363g和十二烷基磺酸钠(SDS)0.200g,在室温下将上述物质溶于100ml 1,3-丙二醇中,形成白色透明溶液;将95ml溶液转移至120ml的内衬聚四氟乙烯的不锈钢反应釜中,将反应釜放入均相反应器中,设置反应温度为180℃,反应时间为12小时。反应结束待反应釜冷却至室温后,将釜内固液混合物转移至烧杯中。多次洗涤并离心分离后,将固体放入真空烘箱中于60℃下干燥12小时,得到纯净的白色 $ZnO_2C_3H_6$ 前驱体。将该前驱体放入坩埚中,然后置于马弗炉中,设置反应温度为600℃,反应时间为10小时,煅烧后得棕黑色的氧化锌粉体材料。图8是在不同电流密度下的恒电流充放电测试图,图9是其电流密度与比电容值关系图。

[0034] 上述各实施例对本发明进行了更详细的描述,不应将此理解为本发明的主题范围仅限于上述实施例。凡基于上述内容所实现的技术均属于本发明的范围。

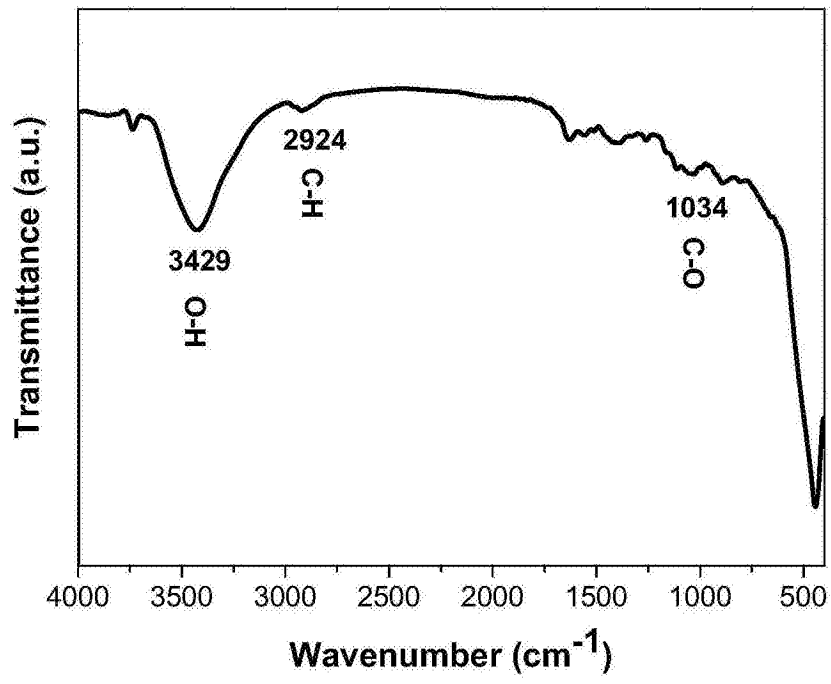


图1

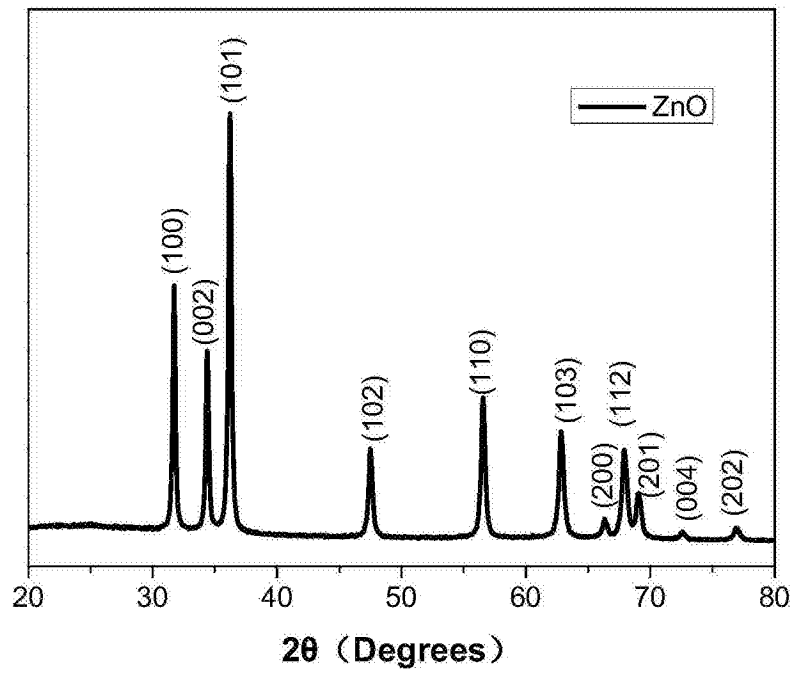
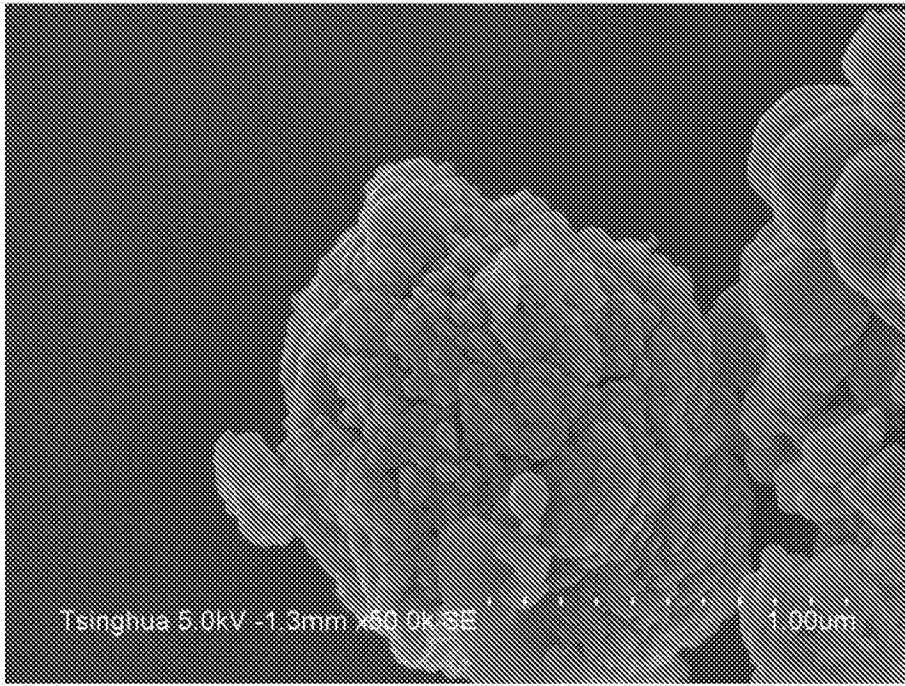
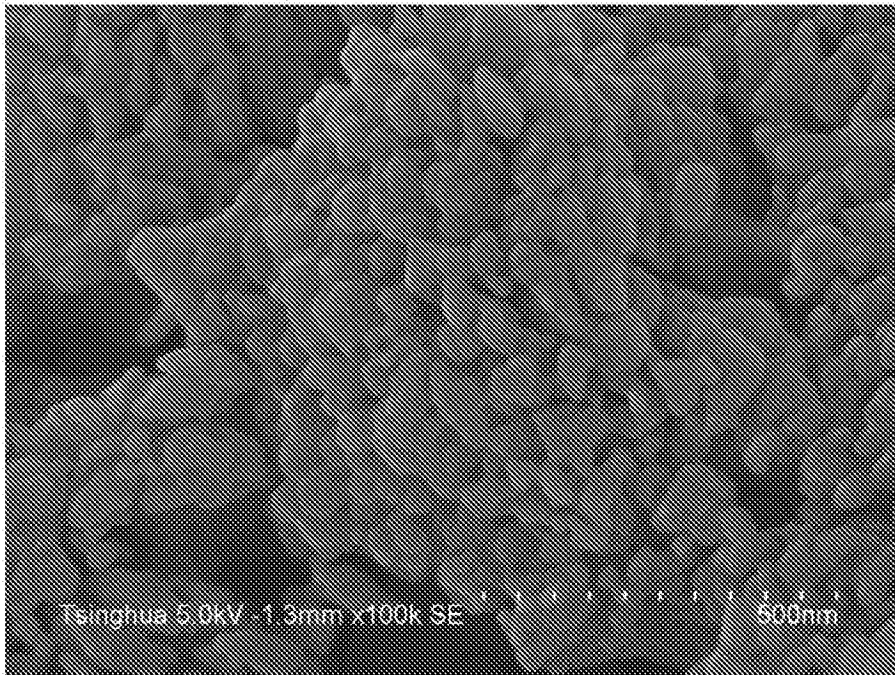


图2



a



b

图3

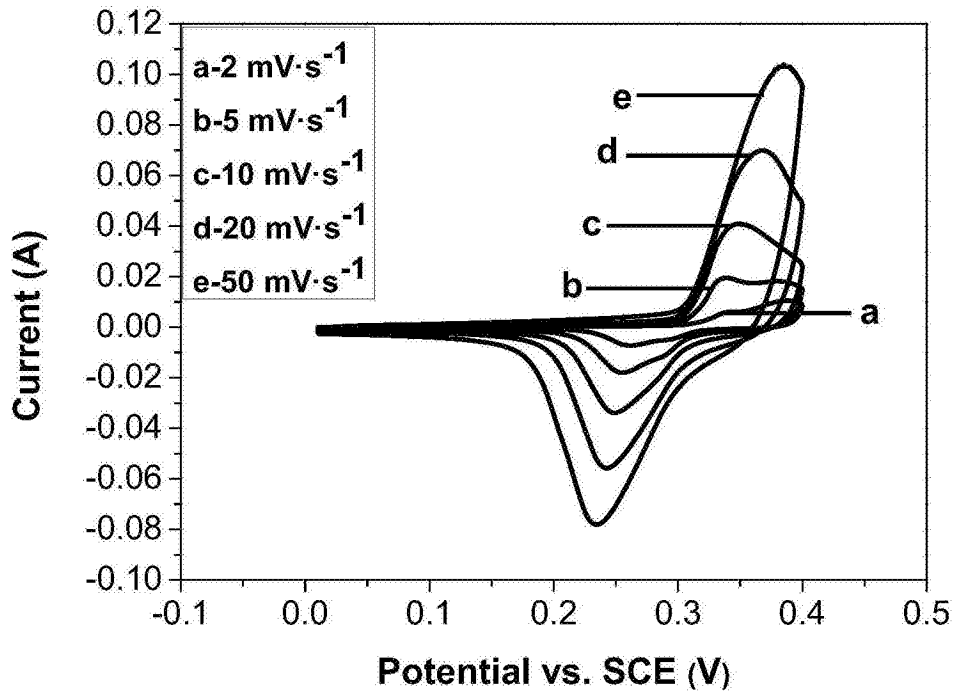


图4

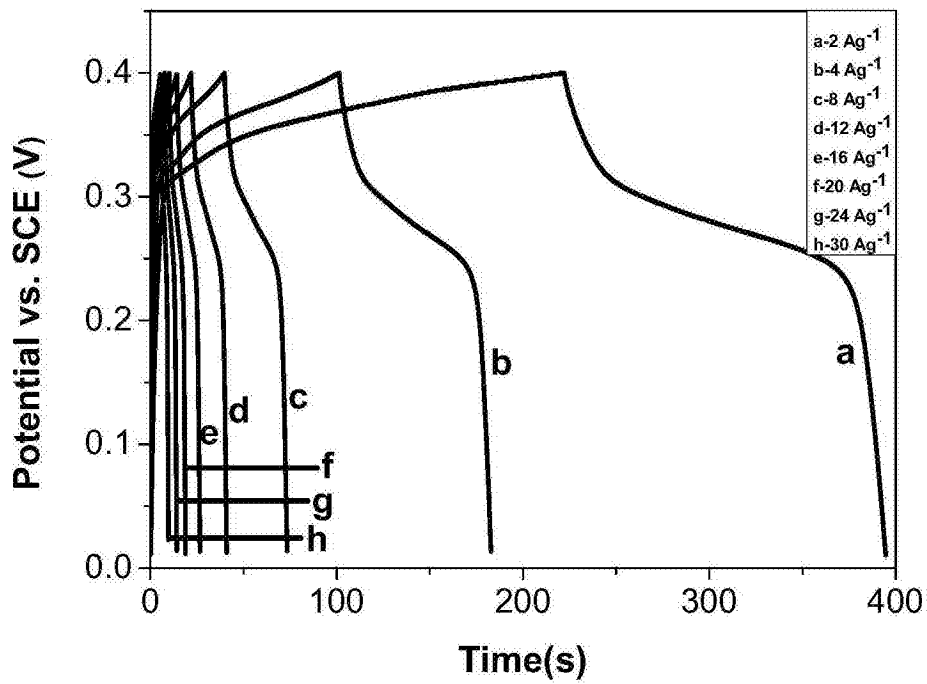


图5

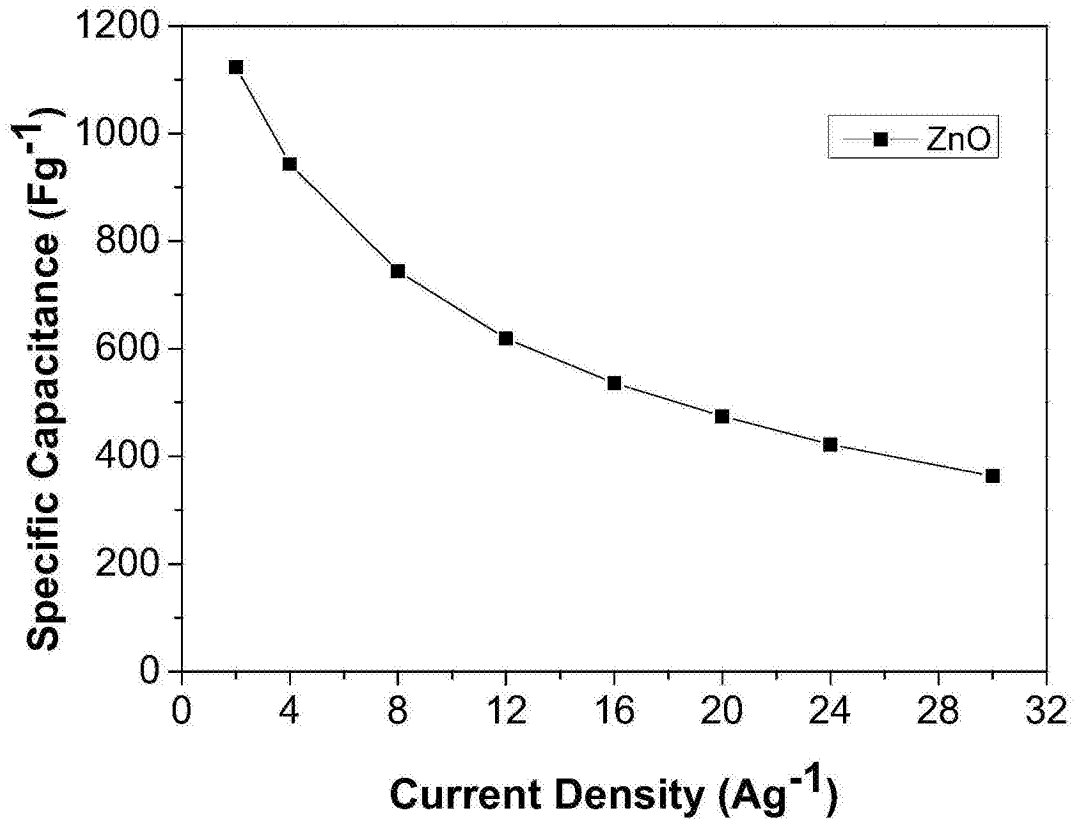


图6

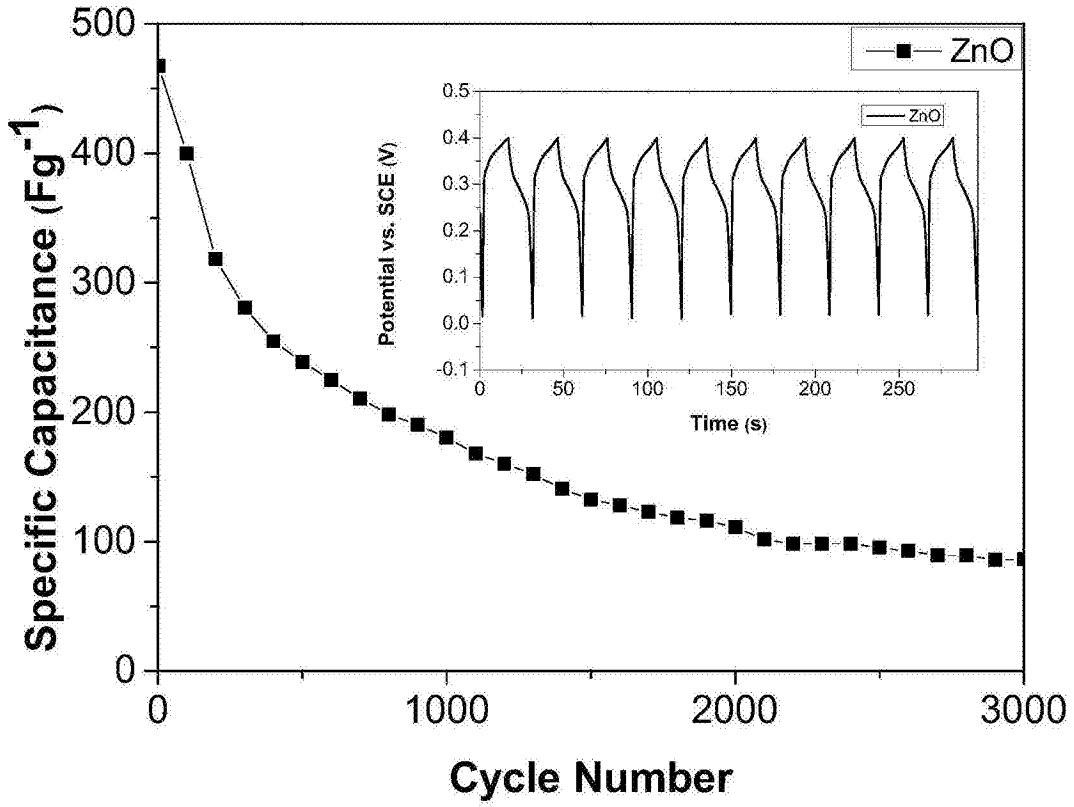


图7

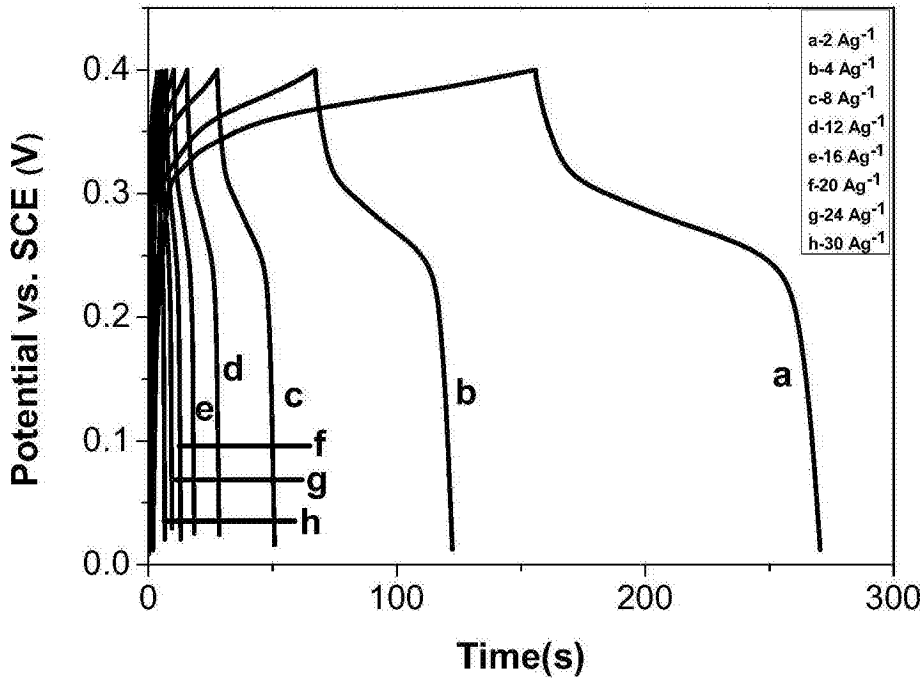


图8

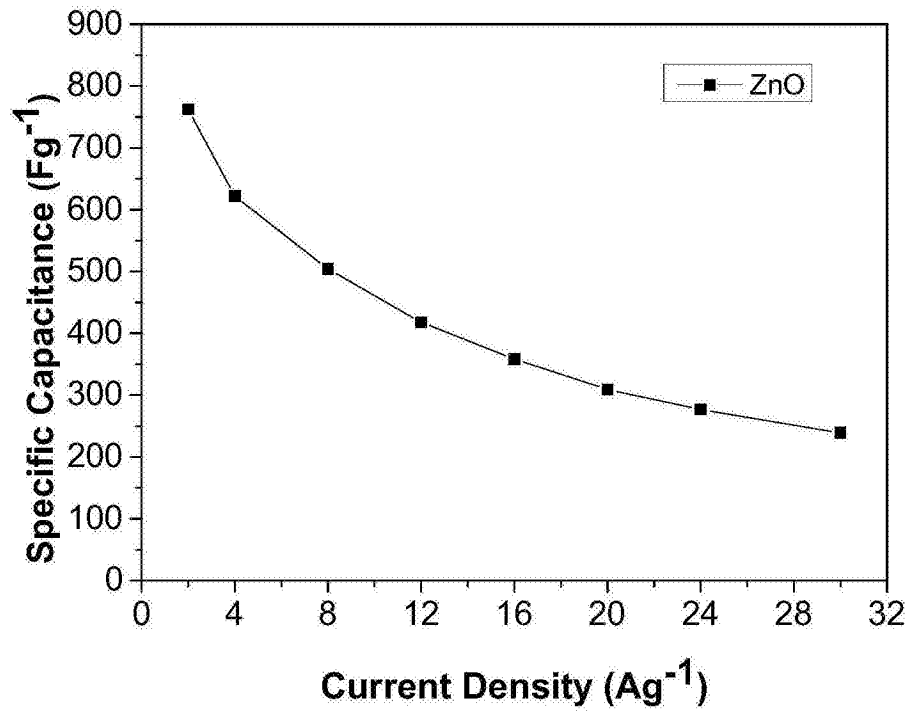


图9