



# (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 112820552 B

(45) 授权公告日 2022.06.28

(21) 申请号 202011633125.X

H01G 11/86 (2013.01)

(22) 申请日 2020.12.31

(56) 对比文件

(65) 同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 112820552 A

Huixi Li. "Three-Dimensional NiFe Layered Double Hydroxide Nanowire/ Nanoporous Ni/Nickel Foam for Efficient Oxygen Evolution".《Journal of The Electrochemical Society》.2020,

(43) 申请公布日 2021.05.18

Jin Kyu Kim. "Ni, Co-double hydroxide wire structures with controllable voids for electrodes of energystorage".《Journal of Materials Science & Technology》.2019,

(73) 专利权人 延边大学  
地址 133000 吉林省延边朝鲜族自治州延吉市公园路977号

审查员 陈慧君

(72) 发明人 安承中 孙星男 修石建

(74) 专利代理机构 北京华进京联知识产权代理有限公司 11606  
专利代理师 王勤思

(51) Int.Cl.

H01G 11/30 (2013.01)

H01G 11/24 (2013.01)

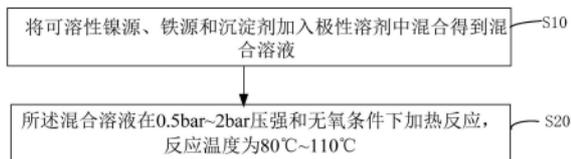
权利要求书1页 说明书10页 附图7页

(54) 发明名称

镍铁双金属氢氧化物材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明涉及一种镍铁双金属氢氧化物材料及其制备方法和应用,所述镍铁双金属氢氧化物材料含有由镍铁双金属氢氧化物纳米线相互交叉互联形成的网状多孔结构,其作为电极材料具有更高的比电容。



1. 一种镍铁双金属氢氧化物材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:  
将可溶性镍源、铁源和沉淀剂加入极性溶剂中混合得到混合溶液;以及  
所述混合溶液在0.5ba~2bar压强和无氧条件下加热反应,反应温度为80°C~110°C。
2. 根据权利要求1所述的镍铁双金属氢氧化物材料的制备方法,其特征在于,所述沉淀剂为尿素。
3. 根据权利要求1所述的镍铁双金属氢氧化物材料的制备方法,其特征在于,所述反应温度为100°C~110°C。
4. 根据权利要求1所述的镍铁双金属氢氧化物材料的制备方法,其特征在于,还包括,  
向所述混合溶液中加入金属离子络合剂络合金属离子,所述金属离子络合剂和所述混合溶液中金属离子的摩尔比为(0.01~0.25):1。
5. 根据权利要求4所述的镍铁双金属氢氧化物材料的制备方法,其特征在于,所述金属离子络合剂为三乙醇胺。
6. 一种由权利要求1~5任一项所述的镍铁双金属氢氧化物材料的制备方法制备得到的镍铁双金属氢氧化物材料,其特征在于,含有由镍铁双金属氢氧化物纳米线相互交叉互联形成的网状多孔结构。
7. 根据权利要求6所述的镍铁双金属氢氧化物材料,其特征在于,所述纳米线的平均直径为5nm至10nm。
8. 根据权利要求6所述的镍铁双金属氢氧化物材料,其特征在于,所述材料的平均孔径为8nm至12nm,最可几孔径为2nm至3nm,比表面积为200m<sup>2</sup>/g至300m<sup>2</sup>/g。
9. 如权利要求6~8任一项所述的镍铁双金属氢氧化物材料在能源转换中的应用。
10. 根据权利要求9所述的应用,其特征在于,所述能源转换为电化学储能。
11. 一种电极,其特征在于,采用如权利要求6~8任一项所述的镍铁双金属氢氧化物材料制成。
12. 一种超级电容器,其特征在于,包括如权利要求11所述的电极。

## 镍铁双金属氢氧化物材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及双金属氢氧化物材料技术领域,特别是涉及一种镍铁双金属氢氧化物材料及其制备方法和应用。

### 背景技术

[0002] 随着能源需求的增长,对储能转换器件用高性能电极材料的研究得到了深入的推动。超级电容器因其高功率密度、短充放电时间、长循环寿命等优点在各种电源器件中得到了广泛的应用,被认为是下一代储能转换器件最有前途的候选者之一。根据超级电容器的电荷存储机理,可以将其分为两类:一类是以电极/电解质界面静电电荷扩散积聚为主的电双层电容器;另一类是以电极材料法拉第反应为主的赝电容器。过渡金属氢氧化物作为一种典型的超级电容器赝电容性活性材料,以其高氧化还原活性、低成本、环保等优点受到广泛关注。镍基碳酸盐氢氧化物具有丰富的氧化还原反应位点、高的电子电导率和低的电荷转移阻抗,所以被认为是一种极有潜力的电极材料。对于镍基碳酸盐氢氧化物的研究中,以电化学反应丰富、成本低廉、环境友好的铁作为部分取代镍的潜在元素。目前对于镍铁层状氢氧化物(Ni-Fe LDH)的研究中主要是以合成层状镍铁氢氧化物纳米片为主。但是层状镍铁氢氧化物其粒子容易发生团聚和层间堆叠,影响电子电导率和电荷迁移速度,而且在充放电过程中结构容易坍塌,导致循环稳定性差,这使得层状双金属氢氧化物的应用受到了限制。

### 发明内容

[0003] 基于此,有必要提供能够防止产生团聚堆积结构和结构坍塌的镍铁双金属氢氧化物材料及其制备方法和应用。

[0004] 本发明的一个方面,提供了一种镍铁双金属氢氧化物材料,含有由镍铁双金属氢氧化物纳米线相互交叉互联形成的网状多孔结构。

[0005] 在其中一个实施例中,所述纳米线的平均直径为5nm至10nm。

[0006] 在其中一个实施例中,所述材料的最可几孔径为2nm至3nm。

[0007] 在其中一个实施例中,所述材料的平均孔径为8nm至12nm,比表面积为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0008] 本发明的又一个方面,提供了一种镍铁双金属氢氧化物材料的制备方法,包括以下步骤:

[0009] 将可溶性镍源、铁源和沉淀剂加入极性溶剂中混合得到混合溶液;以及

[0010] 所述混合溶液在 $0.5\text{bar}\sim 2\text{bar}$ 压强和无氧条件下加热反应,反应温度为 $80^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 。

[0011] 在其中一个实施例中,所述沉淀剂为尿素。

[0012] 在其中一个实施例中,所述反应温度为 $100^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 。

[0013] 在其中一个实施例中,所述镍铁双金属氢氧化物材料的制备方法还包括,向所述

混合溶液中加入金属离子络合剂络合金属离子,所述金属离子络合剂和所述混合溶液中金属离子的摩尔比为(0.01~0.25):1。

[0014] 在其中一个实施例中,所述金属离子络合剂和所述混合溶液中金属离子的摩尔比为(0.08~0.25):1。

[0015] 在其中一个实施例中,所述金属离子络合剂为三乙醇胺。

[0016] 本发明的再一个方面,还提供了所述的镍铁双金属氢氧化物材料或由所述的镍铁双金属氢氧化物材料的制备方法得到的镍铁双金属氢氧化物材料在能源转换或电化学储能中的应用。

[0017] 本发明的还一个方面,提供了一种电极,采用所述的镍铁双金属氢氧化物材料或由所述的镍铁双金属氢氧化物材料的制备方法得到的镍铁双金属氢氧化物材料制成。

[0018] 与现有技术相比,本发明的有益效果至少包括:

[0019] 本发明提供的镍铁双金属氧化物材料,含有由多根纳米线交叉互联形成的网状多孔结构,该结构可以防止产生堆积结构,避免了层状双金属氧化物粒子间的团聚、层间堆叠以及结构坍塌的问题,且具有大的比表面积,可以为反应提供更多的活性位点,而且交叉互联的纳米线可以极大地促进电子的转移,有效地促进电解质在电极中的扩散,其作为电极材料具有更高的比电容。

[0020] 本发明提供的镍铁双金属氧化物材料的制备方法可以得到含有由镍铁双金属氧化物纳米线交叉互联形成的网状多孔结构的镍铁双金属氧化物材料,其制备方法简单,易于大规模生产。

## 附图说明

[0021] 图1为一实施方式的镍铁双金属氢氧化物的制备方法的流程图;

[0022] 图2为实施例1制得的镍铁双金属氢氧化物的扫描电镜图;

[0023] 图3为实施例2制得的镍铁双金属氢氧化物的扫描电镜图;

[0024] 图4为实施例3制得的镍铁双金属氢氧化物的扫描电镜图;

[0025] 图5为实施例4制得的镍铁双金属氢氧化物的扫描电镜图;

[0026] 图6为实施例5制得的镍铁双金属氢氧化物的扫描电镜图;

[0027] 图7为对比例1制得的镍铁双金属氢氧化物的扫描电镜图;

[0028] 图8为对比例2制得的镍铁双金属氢氧化物的扫描电镜图;

[0029] 图9为对比例3制得的镍铁双金属氢氧化物的扫描电镜图;

[0030] 图10为对比例4制得的镍铁双金属氢氧化物的扫描电镜图;

[0031] 图11为对比例5制得的镍铁双金属氢氧化物的扫描电镜图;

[0032] 图12为实施例1和对比例2制得的镍铁双金属氢氧化物的BET测量曲线,a氮气吸附-解析等温线,b孔径分布曲线;

[0033] 图13为实施例1和对比例2制得的镍铁双金属氢氧化物在不同扫描速率下的比电容曲线。

## 具体实施方式

[0034] 为了便于理解本发明,下面将参照相关附图对本发明进行更全面的描述。附图中

给出了本发明的较佳实施例。但是,本发明可以以许多不同的形式来实现,并不限于本文所描述的实施例。相反地,提供这些实施例的目的是使对本发明的公开内容的理解更加透彻全面。

[0035] 除非另有定义,本文所使用的所有的技术和科学术语与属于本发明的技术领域的技术人员通常理解的含义相同。本文中在本发明的说明书中所使用的术语只是为了描述具体的实施例的目的,不是旨在于限制本发明。本文所使用的术语“和/或”包括一个或多个相关的所列项目的任意的和所有的组合。

[0036] 除了在操作实施例中所示以外或另外表明之外,所有在说明书和权利要求中表示成分的量、物化性质等所使用的数字理解为在所有情况下通过术语“约”来调整。例如,因此,除非有相反的说明,否则上述说明书和所附权利要求书中列出的数值参数均是近似值,本领域的技术人员能够利用本文所公开的教导内容寻求获得的所需特性,适当改变这些近似值。用端点表示的数值范围的使用包括该范围内的所有数字以及该范围内的任何范围,例如,1至5包括1、1.1、1.3、1.5、2、2.75、3、3.80、4和5等等。

[0037] 现有的镍铁双金属氢氧化物均为层状结构,发明人发现,层状双金属氢氧化物(LDH)层间的氢键和静电吸引力容易使粒子发生团聚和层间堆叠,导致LDH导电性差,电子电导率、电荷迁移速率低。同时LDH在大电流过程中电容量会急剧衰减,在充放电过程中容易发生体积上的剧烈变化,从而使结构坍塌,导致其循环稳定性差。

[0038] 为了克服该问题,本发明提供一种镍铁双金属氢氧化物材料,含有由镍铁双金属氢氧化物纳米线相互交叉互联形成的网状多孔结构。

[0039] 上述结构可以防止产生堆积结构,避免了层状双金属氧化物粒子间的团聚、层间堆叠以及结构坍塌的问题,且具有大的比表面积,可以为反应提供更多的活性位点,而且交叉互联的纳米线可以极大地促进电子的转移,有效地促进电解质在电极中的扩散,其作为电极材料具有更高的比电容。

[0040] 所述纳米线的平均直径可以为5nm至10nm之前的任意值,例如5.5nm、6nm、6.5nm、7nm、7.5nm、8nm、8.5nm、9nm、9.5nm。在一些优选实施例中,所述纳米线的平均直径为6.5nm至8nm。

[0041] 所述镍铁双金属氢氧化物材料的最可几孔径可以为2nm至3nm之间的任意值,例如还可以为2.1nm、2.2nm、2.3nm、2.4nm、2.5nm、2.6nm、2.7nm、2.8nm、2.9nm。最可几孔径是指出现几率最大的孔径大小。

[0042] 所述镍铁双金属氢氧化物材料的平均孔径为8nm至12nm之间的任意值,例如还可以为8.5nm、9nm、9.5nm、10nm、10.5nm、11nm、11.5nm。

[0043] 所述镍铁双金属氢氧化物材料的比表面积可以为 $200\text{m}^2/\text{g}$ 至 $300\text{m}^2/\text{g}$ 之间的任意值,例如还可以为 $210\text{m}^2/\text{g}$ 、 $220\text{m}^2/\text{g}$ 、 $230\text{m}^2/\text{g}$ 、 $240\text{m}^2/\text{g}$ 、 $250\text{m}^2/\text{g}$ 、 $260\text{m}^2/\text{g}$ 、 $270\text{m}^2/\text{g}$ 、 $280\text{m}^2/\text{g}$ 、 $290\text{m}^2/\text{g}$ 。

[0044] 请参阅图1,本发明一方面,还提供一种镍铁双金属氢氧化物材料的制备方法,包括以下步骤:

[0045] S10,将可溶性镍源、铁源和沉淀剂加入极性溶剂中混合得到混合溶液;以及

[0046] S20,所述混合溶液在1bar压强和无氧条件下加热反应,反应温度为 $80^\circ\text{C}$ ~ $110^\circ\text{C}$ 。

[0047] 所述镍源可以为任意可溶于所述极性溶剂的镍盐,例如硝酸镍、硫酸镍、氯化镍,

优选为硝酸镍,更优选为六水合硝酸镍。

[0048] 所述铁源可以为任意可溶于所述极性溶剂的铁盐,例如硝酸铁、硝酸亚铁、氯化铁、氯化亚铁、硫酸铁、硫酸亚铁,优选为硝酸铁,更优选为九水合硝酸铁。

[0049] 所述沉淀剂可以为尿素、六亚甲基二胺或六亚甲基四胺中的一种或多种,优选地,所述沉淀剂为尿素。尿素水解产生的碳酸根和氢氧根和金属离子可以更好的相互作用形成纳米线结构。

[0050] 所述极性溶剂可以包括但不限于水、乙醇、二甲基亚砷、N,N-二甲基甲酰胺等,优选地,所述极性溶剂为水。

[0051] 所述镍源和所述铁源的摩尔比为(1~6):1之间的任意值,还可以为2:1,3:1,4:1,5:1。

[0052] 所述镍源和所述铁源在所述混合溶液中的浓度之和可以为0.1mol/L~0.5mol/L。

[0053] 所述沉淀剂与所述铁源的摩尔比可以为(1~10):1之间的任意值,例如还可以为2:1,3:1,4:1,5:1,6:1,7:1,8:1,9:1。

[0054] 优选地,步骤S10中,还包括向所述混合溶液中加入金属离子络合剂的步骤。所述金属离子络合剂可以防止形成不溶的氢氧化物,提高所述镍铁双金属氢氧化物材料的比电容。进一步,所述金属离子络合剂对于形成纳米线结构具有促进作用,可以使纳米线结构变长。

[0055] 所述金属离子络合剂可以选自EDTA钠盐、三聚磷酸钠、酒石酸、三乙醇胺、硫化钠、甘油、柠檬酸钠、山梨醇、葡萄糖酸钠中的一种或多种。优选地,所述金属离子络合剂为三乙醇胺。

[0056] 所述金属离子络合剂和所述混合溶液中金属离子的摩尔比可以为(0.01~0.25):1之间的任意比值,例如还可以为0.02:1、0.03:1、0.04:1、0.05:1、0.06:1、0.07:1、0.08:1、0.09:1、0.1:1、0.2:1、0.15:1、0.18:1、0.2:1、0.22:1。

[0057] 所述金属离子络合剂的加入量会影响所述镍铁双金属氢氧化物材料的形貌。优选地,所述金属离子络合剂和所述混合溶液中金属离子的摩尔比为(0.08~0.25):1。当所述金属离子络合剂的加入量在该范围内,纳米线结构更佳,所述镍铁双金属氢氧化物材料具有更大的比表面积。而当所述金属离子络合剂的加入量超过该范围时,部分纳米线结构会向片状结构转化,进一步增加所述金属离子络合剂的加入量,则会完全转化成片状结构,纳米线结构消失。

[0058] 在一些优选实施例中,所述金属离子络合剂为三乙醇胺。

[0059] 步骤S20中,所述无氧条件可以为N<sub>2</sub>、Ar、He等惰性气体氛围。

[0060] 步骤S20中,所述反应温度可以为80℃~110℃之间的任意值,例如还可以为85℃、90℃、95℃、100℃、105℃。温度影响所述沉淀剂和/或所述金属离子络合剂的分解速度。该温度范围内,所述沉淀剂和/或所述金属离子络合剂分解较慢,反应形成纳米线结构。当所述反应温度超过110℃后,所述沉淀剂和/或所述金属离子络合剂分解加快,晶种形成加快,会生长成片状结构。

[0061] 在一些优选实施例中,所述反应温度为100℃~110℃。该温度范围内会形成较长的纳米线,多根纳米线交叉互联形成的网状多孔结构的孔径更大,比表面积更大,更有利促进电子的转移。

[0062] 步骤S20中,所述反应时间可以为48h~72h。

[0063] 本发明的另一个方面,提供上述的镍铁双金属氢氧化物材料或上述的镍铁双金属氢氧化物材料的制备方法得到的镍铁双金属氢氧化物材料在能源转换或电化学储能中的应用。

[0064] 进一步地,提供上述的镍铁双金属氢氧化物材料或上述的镍铁双金属氢氧化物材料的制备方法得到的镍铁双金属氢氧化物材料在超级电容器、二次电池或电催化中的应用。

[0065] 本发明的还一个方面,提供一种电极,其采用如上所述的镍铁双金属氢氧化物材料或由上述的镍铁双金属氢氧化物材料的制备方法得到的镍铁双金属氢氧化物材料制成。

[0066] 本发明的进一步还提供一种超级电容器,包括上述的电极。

[0067] 以下为具体实施例。旨在对本发明做进一步的详细说明,以帮助本领域技术及研究人员进一步理解本发明,有关技术条件等并不构成对本发明的任何限制。在本发明权利要求范围内所做的任何形式的修改,均在本发明权利要求的保护范围之内。

[0068] 实施例1

[0069] (1) 将六水合硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 15mmol)、九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 5mmol) 和尿素 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 25mmol) 溶于160ml去离子水中。

[0070] (2) 向步骤(1)中的混合溶液中加入三乙醇胺 (1.6mmol), 于室温下搅拌1h, 形成褐色沉淀。

[0071] (3) 将步骤(2)中混合物转移至500mL圆底烧瓶中, 通入氮气, 并在100°C, 1bar压强下加热回流48h。

[0072] (4) 待反应物冷却至室温后, 离心(转速为3000rpm) 10min, 收集沉淀物, 并用水洗3次, 得到镍铁双金属氢氧化物。

[0073] 实施例2

[0074] (1) 将六水合硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 15mmol)、九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 5mmol) 和尿素 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 25mmol) 溶于160ml去离子水中。

[0075] (2) 向步骤(1)中的混合溶液中加入三乙醇胺 (1.6mmol), 于室温下搅拌1h, 形成褐色沉淀。

[0076] (3) 将步骤(2)中混合物转移至500mL圆底烧瓶中, 通入氮气, 并在80°C, 1bar压强下加热回流48h。

[0077] (4) 待反应物冷却至室温后, 离心(转速为3000rpm) 10min, 收集沉淀物, 并用水洗3次, 得到镍铁双金属氢氧化物。

[0078] 实施例3

[0079] (1) 将六水合硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 15mmol)、九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 5mmol) 和尿素 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 25mmol) 溶于160ml去离子水中。

[0080] (2) 向步骤(1)中的混合溶液中加入三乙醇胺 (1.6mmol), 于室温下搅拌1h, 形成褐色沉淀。

[0081] (3) 将步骤(2)中混合物转移至500mL圆底烧瓶中, 通入氮气, 并在110°C, 1bar压强下加热回流48h。

[0082] (4) 待反应物冷却至室温后, 离心(转速为3000rpm) 10min, 收集沉淀物, 并用水洗3

次,得到镍铁双金属氢氧化物。

[0083] 实施例4

[0084] (1) 将六水合硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 15mmol)、九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 5mmol) 和尿素 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 25mmol) 溶于160ml去离子水中。

[0085] (2) 将步骤(1)中混合溶液转移至500mL圆底烧瓶中,通入氮气,并在100℃,1bar压强下加热回流48h。

[0086] (3) 待反应物冷却至室温后,离心(转速为3000rpm) 10min,收集沉淀物,并用水洗3次,得到镍铁双金属氢氧化物。

[0087] 实施例5

[0088] (1) 将六水合硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 15mmol)、九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 5mmol) 和尿素 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 25mmol) 溶于160ml去离子水中。

[0089] (2) 向步骤(1)中的混合溶液中加入三乙醇胺(5mmol),于室温下搅拌1h,形成褐色沉淀。

[0090] (3) 将步骤(2)中混合物转移至500mL圆底烧瓶中,通入氮气,并在100℃,1bar压强下加热回流48h。

[0091] (4) 待反应物冷却至室温后,离心(转速为3000rpm) 10min,收集沉淀物,并用水洗3次,得到镍铁双金属氢氧化物。

[0092] 对比例1

[0093] (1) 将六水合硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 15mmol)、九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 5mmol) 和尿素 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 25mmol) 溶于160ml去离子水中。

[0094] (2) 向步骤(1)中的混合溶液中加入三乙醇胺(1.6mmol),于室温下搅拌1h,形成褐色沉淀。

[0095] (3) 将步骤(2)中混合物转移至500mL圆底烧瓶中,通入氮气,并在120℃,1bar压强下加热回流48h。

[0096] (4) 待反应物冷却至室温后,离心(转速为3000rpm) 10min,收集沉淀物,并用水洗3次,得到镍铁双金属氢氧化物。

[0097] 对比例2

[0098] (1) 将六水合硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 15mmol)、九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 5mmol) 和尿素 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 25mmol) 溶于160ml去离子水中。

[0099] (2) 向步骤(1)中的混合溶液中加入三乙醇胺(1.6mmol),于室温下搅拌1h,形成褐色沉淀。

[0100] (3) 将步骤(2)中混合物转移至500mL圆底烧瓶中,通入氮气,并在140℃,1bar压强下加热回流48h。

[0101] (4) 待反应物冷却至室温后,离心(转速为3000rpm) 10min,收集沉淀物,并用水洗3次,得到镍铁双金属氢氧化物。

[0102] 对比例3

[0103] (1) 将六水合硝酸镍 ( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 15mmol)、九水合硝酸铁 ( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 5mmol) 和尿素 ( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ , 25mmol) 溶于160ml去离子水中。

[0104] (2) 向步骤(1)中的混合溶液中加入三乙醇胺(1.6mmol),于室温下搅拌1h,形成褐

色沉淀。

[0105] (3) 将步骤(2)中混合物转移至500mL圆底烧瓶中,通入氮气,并在100℃,5bar压强下加热回流48h。

[0106] (4) 待反应物冷却至室温后,离心(转速为3000rpm)10min,收集沉淀物,并用水洗3次,得到镍铁双金属氢氧化物。

[0107] 对比例4

[0108] (1) 将六水合硝酸镍( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,15mmol)、九水合硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,5mmol)和尿素( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,25mmol)溶于160ml去离子水中。

[0109] (2) 向步骤(1)中的混合溶液中加入三乙醇胺(1.6mmol),于室温下搅拌1h,形成褐色沉淀。

[0110] (3) 将步骤(2)中混合物转移至500mL圆底烧瓶中,通入氮气,并在100℃,10bar压强下加热回流48h。

[0111] (4) 待反应物冷却至室温后,离心(转速为3000rpm)10min,收集沉淀物,并用水洗3次,得到镍铁双金属氢氧化物。

[0112] 对比例5

[0113] (1) 将六水合硝酸镍( $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,15mmol)、九水合硝酸铁( $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ,5mmol)和尿素( $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ ,25mmol)溶于160ml去离子水中。

[0114] (2) 向步骤(1)中的混合溶液中加入三乙醇胺(10mmol),于室温下搅拌1h,形成褐色沉淀。

[0115] (3) 将步骤(2)中混合物转移至500mL圆底烧瓶中,通入氮气,并在100℃1bar压强下加热回流48h。

[0116] (4) 待反应物冷却至室温后,离心(转速为3000rpm)10min,收集沉淀物,并用水洗3次,得到镍铁双金属氢氧化物。

[0117] 实施例1~5及对比例1~5的制备方法中的反应物料及加入量,反应温度、压强等工艺参数列表如下表1:

[0118] 表1

[0119]	组别	六水合硝酸镍	九水合硝酸铁	尿素	三乙醇胺	反应温度	压强

[0120]	实施例 1	15mmol	5mmol	25mmol	1.6mmol	100℃	1bar
	实施例 2	15mmol	5mmol	25mmol	1.6mmol	80℃	1bar
	实施例 3	15mmol	5mmol	25mmol	1.6mmol	110℃	1bar
	实施例 4	15mmol	5mmol	25mmol	0	100℃	1bar
	实施例 5	15mmol	5mmol	25mmol	5mmol	100℃	1bar
	对比例 1	15mmol	5mmol	25mmol	1.6mmol	120℃	1bar
	对比例 2	15mmol	5mmol	25mmol	1.6mmol	140℃	1bar
	对比例 3	15mmol	5mmol	25mmol	1.6mmol	100℃	5bar
	对比例 4	15mmol	5mmol	25mmol	1.6mmol	100℃	10bar
	对比例 5	15mmol	5mmol	25mmol	10mmol	100℃	1bar

[0121] 将实施例1~5及对比例1~5制得的镍铁双金属氢氧化物进行形貌测试、BET测试和比电容测试,测试结果如下表2所示。

[0122] 其中,各项性能测试项目的测试条件或测试标准为:

[0123] (1) 相貌测试:实施例1~5及对比例1~5制得的镍铁双金属氢氧化物的扫描电镜图如图2~11所示。

[0124] (2) BET测试:在氮吸附-解吸体系中,分别采用Brunauer-Emmet-Tell (BET) 和Barrett-Joyner-Halenda (BJH) 法测定了样品的比表面积和孔径。

[0125] (3) 比电容测试:以此电极作为负电极,以铂片为对电极,饱和甘汞电极为参比电极,组成三电极体系,以1M KOH为电解液,采用CHI660D电化学测试系统,在不同扫描速率下测试循环伏安(CV)曲线,其电压窗口为0~0.6V。

[0126] 实施例1和对比例2的镍铁双金属氢氧化物BET测试曲线如图12所示,a为氮气吸附-解析等温线,b为孔径分布曲线,两者在不同扫描速率下的比电容如图13所示。

[0127] 表2

组别	平均孔径	最可几孔径	比表面积	最大比电容
[0128] 实施例 1	10.3nm	2.5nm	265.9 m <sup>2</sup> /g	1565F/g
实施例 2	15.6nm	2.9nm	183.3 m <sup>2</sup> /g	1194F/g

[0129]	实施例 3	17.3nm	2.7nm	245.5 m <sup>2</sup> /g	1361F/g
	实施例 4	17.6nm	2.9nm	170.3 m <sup>2</sup> /g	1168F/g
	实施例 5	18.3nm	3.0nm	225.5 m <sup>2</sup> /g	1284F/g
	对比例 1	23.0nm	2.6nm	94.4 m <sup>2</sup> /g	844 F/g
	对比例 2	28.1nm	2.8nm	74.4 m <sup>2</sup> /g	633 F/g
	对比例 3	20.3nm	2.5nm	155.5 m <sup>2</sup> /g	961F/g
	对比例 4	24.1nm	2.7nm	64.4 m <sup>2</sup> /g	544 F/g
	对比例 5	24.7nm	2.8nm	70.1 m <sup>2</sup> /g	567 F/g

[0130] 从反应温度来看,对比实施例1~3和对比例1~2,从扫描电镜的形貌图中可以看出,相比于反应温度为100℃,反应温度为80℃时,形成的纳米线更细更短,而反应温度为110℃时,镍铁双金属氢氧化物仍以纳米线结构为主,但会产生很少量的纳米片结构,进一步随着温度的增加,当反应温度达到120℃时,镍铁双金属氢氧化物则转变成以纳米片结构为主,当反应温度进一步达到140℃时,则完全为纳米片结构。这是由于温度增加导致尿素分解速度增快,金属离子会首先和尿素水解产生的碳酸根和氢氧根相互作用形成晶种,尿素分解缓慢的情况下会成长为纳米线结构,而当尿素分解速度过快时,其中大部分会快速形成晶种,最终生长为片状结构。

[0131] 从压强来看,对比实施例1和对比例3~4,从扫描电镜的形貌图中可以看出,1bar压强下镍铁双金属氢氧化物产物呈纳米线状结构,压力升高到5bar时,部分纳米线结构消失,片状结构产生;当压力升高到10bar时,纳米线完全变为片状结构。这是由于随着压力增大,会导致尿素分解速度增加,使产物由纳米状结构变为片状结构。

[0132] 从络合剂及其加入量来看,对比实施例1、4、5和对比例5,从扫描电镜的形貌图中可以看出,三乙醇胺对产物镍铁双金属氢氧化物的相貌结构也有影响。当三乙醇胺加入量为0mM时,产物镍铁双金属氢氧化物呈现纳米线状结构,但产生的纳米线较细且短;加入量为2.5mM时,纳米线状结构呈现最好状态;加入量为5mM时,部分纳米线状结构向片状结构转化,但仍以纳米线状结构为主;而当加入量达到10mM时,纳米线状结构消失,转变为小的片状结构。这是由于少量三乙醇胺在加热之前充当络合剂,可以防止形成不溶的氢氧化物,在加热过程中,过量的三乙醇胺与尿素的作用类似,也会在加热过程中分解,并于尿素协同作用,形成片状结构。

[0133] 从表2可知,相比于对比例1~5的层状镍铁双金属氢氧化物,实施例1~5的网状镍铁双金属氢氧化物具有更大的比表面积、最可几孔径和比电容。从图12可以看出,网状镍铁双金属氢氧化物的比表面积远远大于层状镍铁双金属氢氧化物的比表面积。从图13可以看出,网状镍铁双金属氢氧化物的比电容也远远高于层状镍铁双金属氢氧化物的比电容,实施例1的镍铁双金属氢氧化物的比电容几乎可以达到对比例2层状镍铁双金属氢氧化物比电容的两倍。

[0134] 综上可知,实施例1~5制备的镍铁双金属氢氧化物是具有网状多孔结构更大的比表面积,因此可以为氧化还原反应提供更多的活性位点,更有利于离子扩散的孔径,促进电

解质在电极中的扩散。实施例1~5制备的镍铁双金属氢氧化物作为电极材料可以具有更高的比电容。

[0135] 以上所述实施例的各技术特征可以进行任意的组合,为使描述简洁,未对上述实施例中的各个技术特征所有可能的组合都进行描述,然而,只要这些技术特征的组合不存在矛盾,都应当认为是本说明书记载的范围。

[0136] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并不能因此而理解为对发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

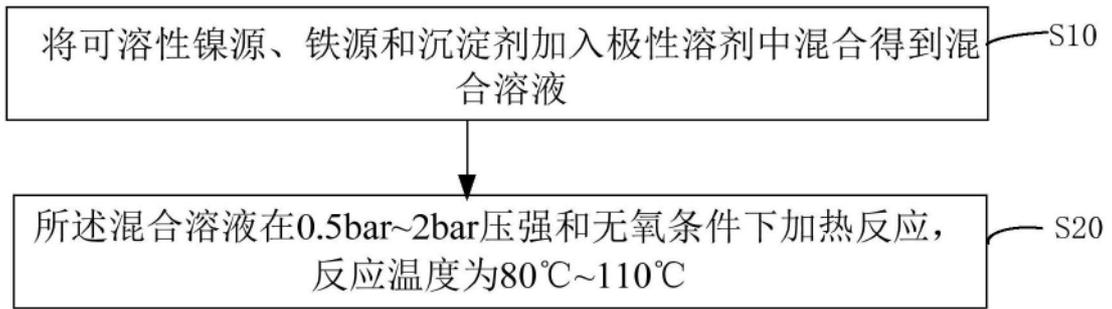


图1

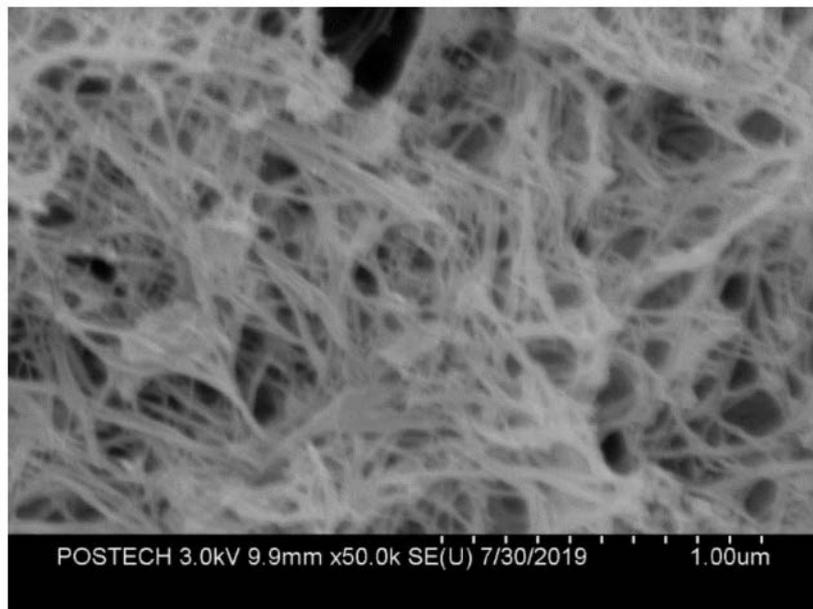


图2

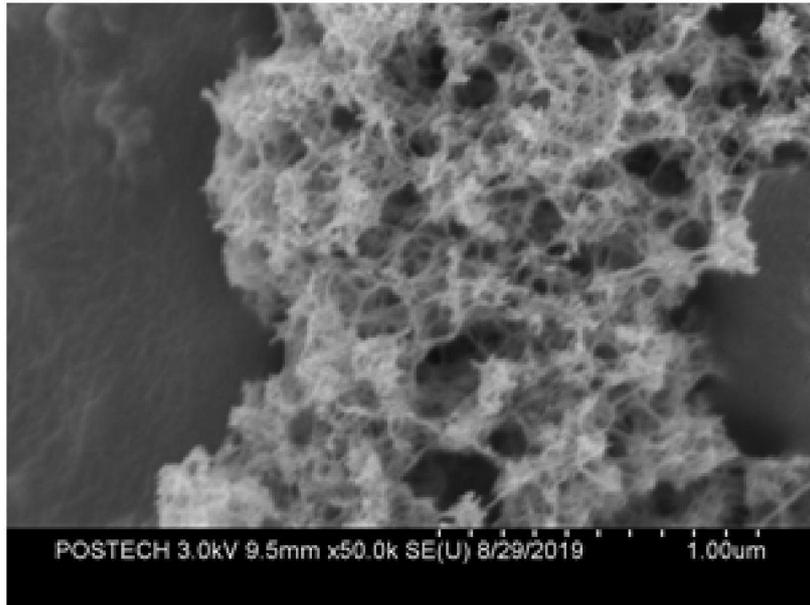


图3

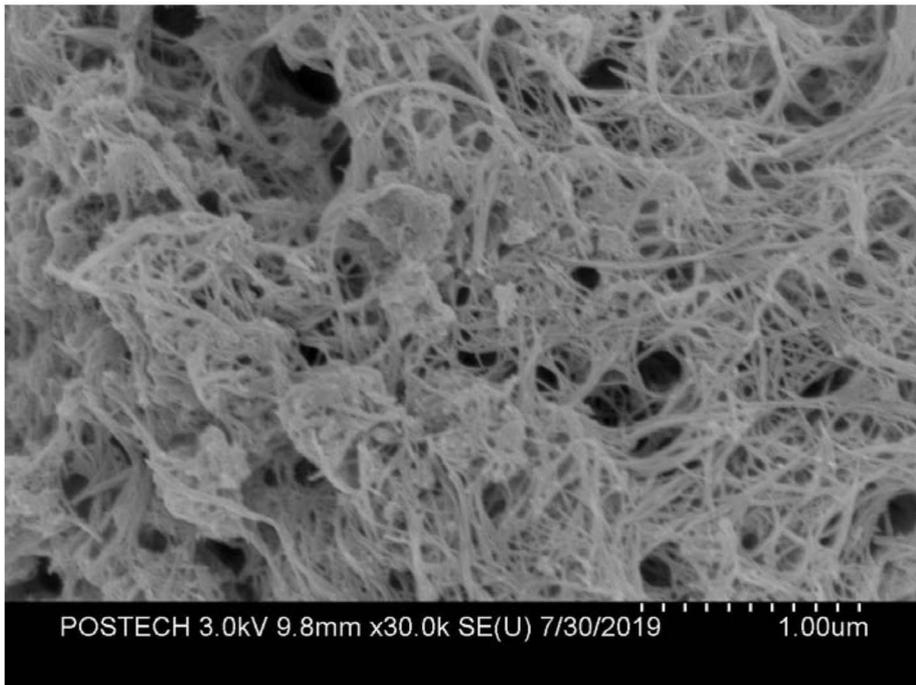


图4

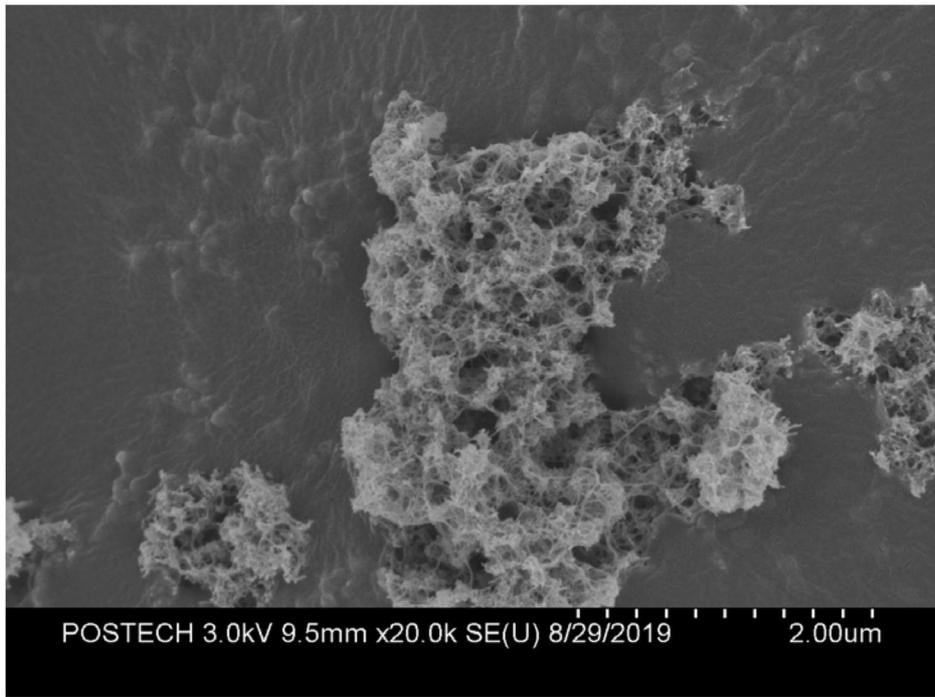


图5

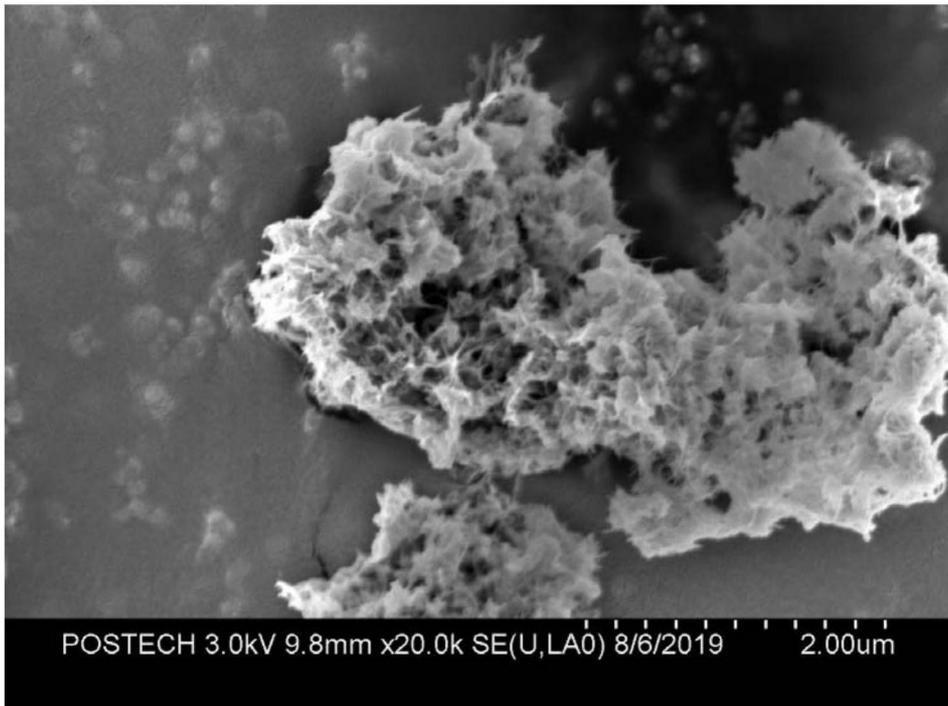


图6

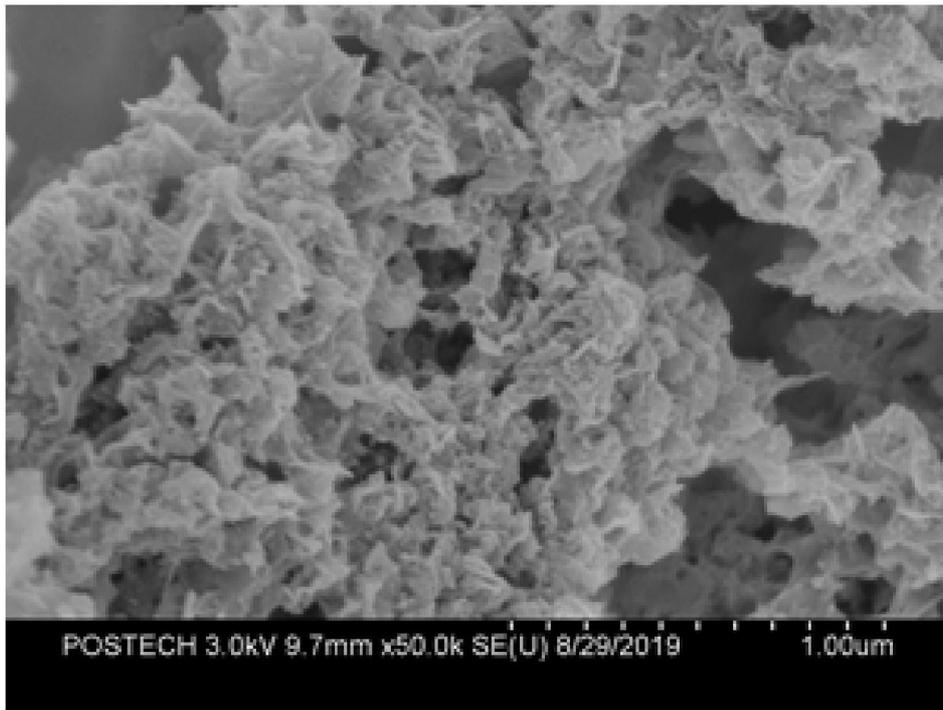


图7

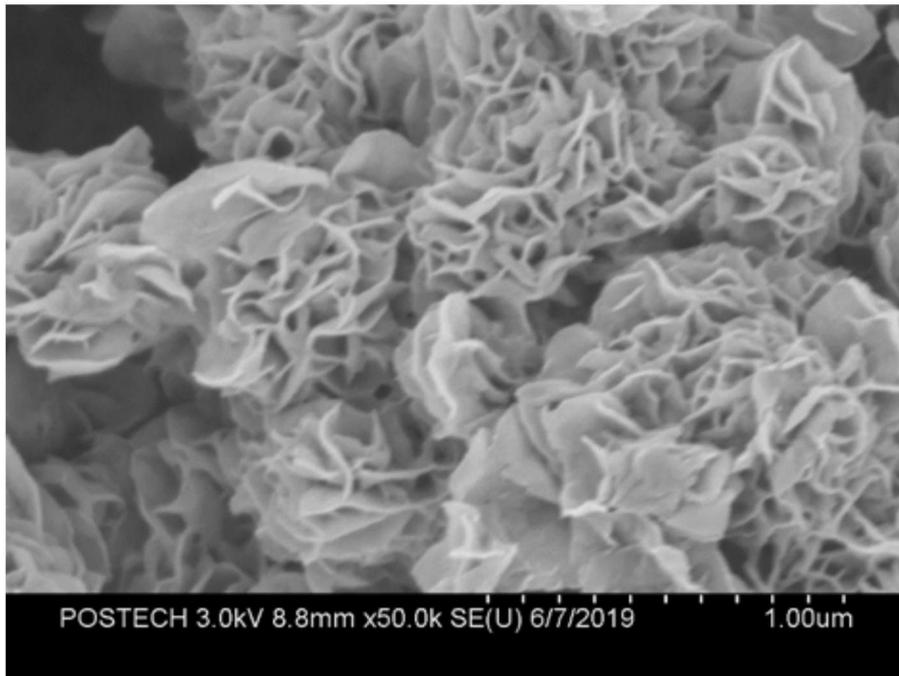


图8

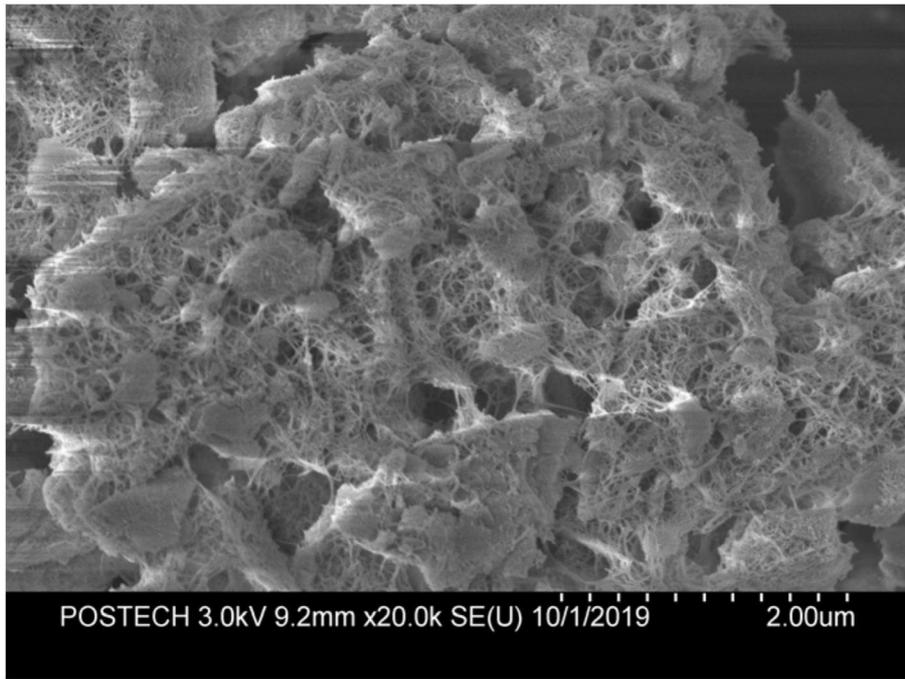


图9

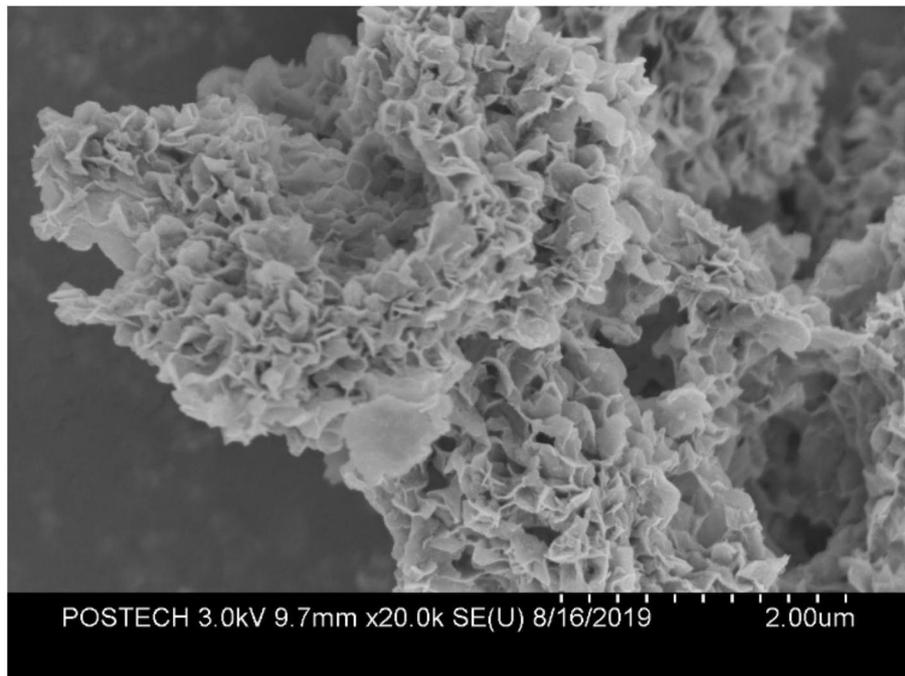


图10

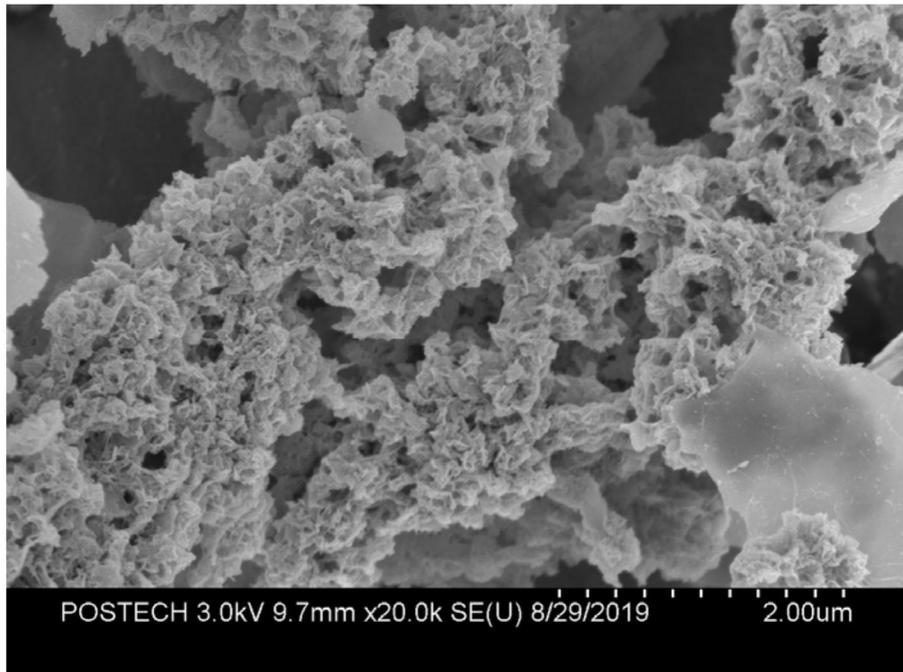


图11

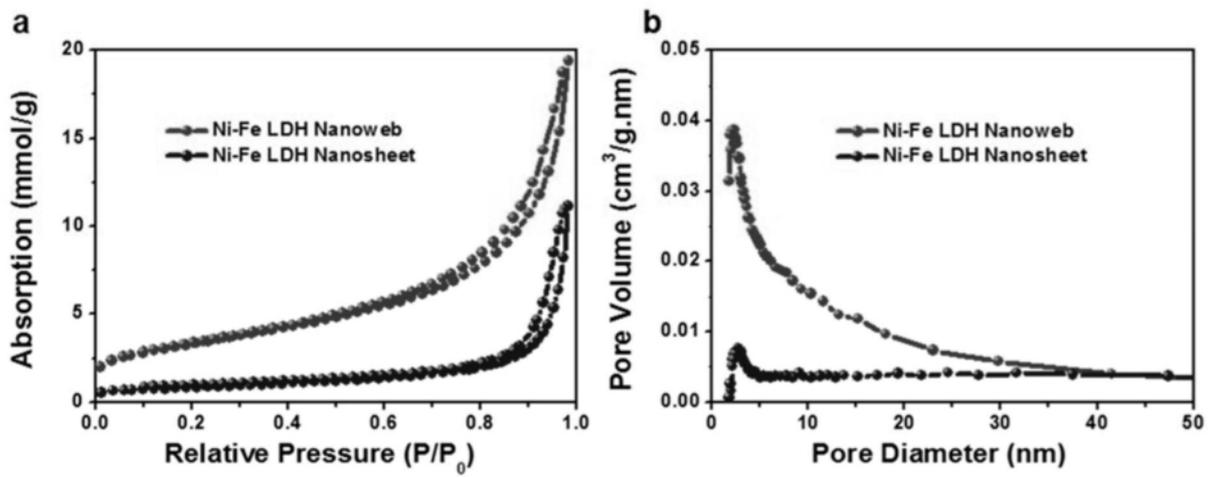


图12

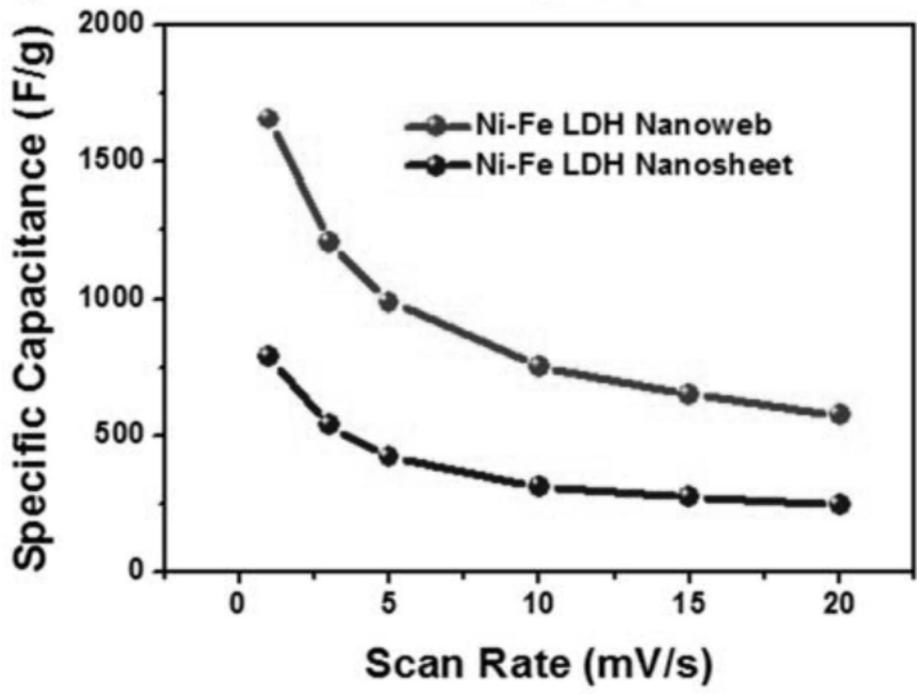


图13