



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109534412 A

(43)申请公布日 2019.03.29

(21)申请号 201811354394.5

(22)申请日 2018.11.14

(71)申请人 龙岩学院

地址 364012 福建省龙岩市新罗区东肖北路1号

(72)发明人 黄田富 周江聪 丘则海 胡志彪

(74)专利代理机构 北京慕达星云知识产权代理
事务所(特殊普通合伙)
11465

代理人 崔自京

(51)Int.Cl.

C01G 53/00(2006.01)

C01G 45/12(2006.01)

H01G 11/24(2013.01)

H01G 11/46(2013.01)

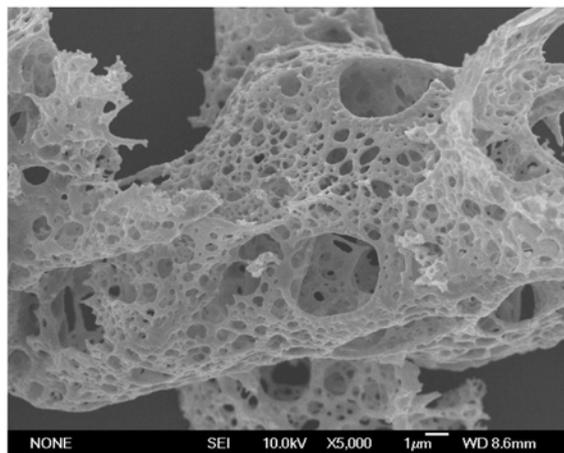
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

一种三维多孔NiMn₂O₄的制备方法及其在超级电容器正极材料中的应用

(57)摘要

本发明公开了一种三维多孔NiMn₂O₄的制备方法及其在超级电容器中的应用,采用简单易操作的自牺牲模板法,模板剂为NH₄HCO₃,产生Ni、Mn元素的共沉淀前驱体,煅烧时产生H₂O和CO₂,从而产生三维多孔,既可以提高电极材料的比表面积,又可以促进电解液在电极材料孔道内的扩散,制备过程所需原料丰富,方便易得,工艺操作简单,适合大规模生产,具有良好的应用前景,所制备的三维多孔NiMn₂O₄制备成超级电容器的正极材料,通过电化学性能综合测试,在50mVs⁻¹的扫描速率下,比电容高,达到539.75F/g,在充放电循环4000次后,还能保持到83.27%,循环稳定性好。



1. 一种三维多孔 NiMn_2O_4 , 其特征在于, 由以下步骤制备得到:
步骤一, 称取四水合乙酸镍和四水合乙酸锰溶解于去离子水中, 搅拌得到均匀溶液, 备用;
步骤二, 称取络合剂加入至步骤一的均匀溶液中, 搅拌得到混合溶液, 备用;
步骤三, 称取碳酸氢铵溶于去离子水中搅拌均匀, 形成碳酸氢铵溶液;
步骤四, 将步骤三的碳酸氢铵溶液加入至步骤二得到的混合溶液中, 加入过程中不断搅拌, 得到共沉淀前驱体;
步骤五, 将共沉淀前驱体经过滤、洗涤、干燥后, 在空气气氛中煅烧, 自然冷却, 得到三维多孔 NiMn_2O_4 。
2. 根据权利要求1所述的一种三维多孔 NiMn_2O_4 , 其特征在于, 步骤一和/或步骤二和/或步骤三中所述搅拌为超声搅拌分散。
3. 根据权利要求2所述的一种三维多孔 NiMn_2O_4 , 其特征在于, 步骤一中所述超声搅拌分散的时间为20-40min, 步骤二中所述超声搅拌分散的时间为20-40min, 步骤三中所述超声搅拌分散的时间为20-40min。
4. 根据权利要求1所述的一种三维多孔 NiMn_2O_4 , 其特征在于, 步骤一中所述四水合乙酸镍和四水合乙酸锰的物质的量之比为1:1-4; 所述去离子水的加入量为每1mmol四水合乙酸镍加入30-120mL去离子水。
5. 根据权利要求1所述的一种三维多孔 NiMn_2O_4 , 其特征在于, 步骤二中所述络合剂为乳酸, 乳酸的与四水合乙酸镍的物质的量之比为1.5-6:1。
6. 根据权利要求1所述的一种三维多孔 NiMn_2O_4 , 其特征在于, 步骤三中所述去离子水的加入量为每1mmol碳酸氢铵加入8-12mL去离子水。
7. 根据权利要求1所述的一种三维多孔 NiMn_2O_4 , 其特征在于, 所述步骤四中将步骤三的碳酸氢铵溶液加入至步骤二得到的混合溶液中的操作为加入至溶液中碳酸氢铵与四水合乙酸镍的物质的量之比为2-8:1。
8. 根据权利要求1所述的一种三维多孔 NiMn_2O_4 , 其特征在于, 步骤四中所述的加入为逐滴加入, 所述搅拌为磁力搅拌, 搅拌的转速为60r/min。
9. 根据权利要求1所述的一种三维多孔 NiMn_2O_4 , 其特征在于, 所述干燥为80℃鼓风干燥箱, 干燥6h; 所述在空气气氛中煅烧, 自然冷却的操作为将共沉淀前驱体放进石英舟中, 置于可控升温速率的电阻炉中, 在空气气氛中, 电阻炉以5℃/min升温, 升到350-500℃煅烧6-10h, 自然冷却到20-30℃。
10. 一种如权利要求1至9任一项所述的三维多孔 NiMn_2O_4 在制备超级电容器正极材料中的应用。

一种三维多孔NiMn₂O₄的制备方法及其在超级电容器正极材料中的应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种NiMn₂O₄的制备方法及应用,具体涉及一种三维多孔NiMn₂O₄的制备方法及其在超级电容器中的应用,属于电极材料领域。

背景技术

[0002] 超级电容器是介于传统电容器与化学电源之间的一种新型储能元件,又称为电化学电容器。与电池相比,超级电容器具有充放电时间短、循环寿命长以及比功率大等优点,有望应用于电动汽车、军事以及消费类电子产品等领域。超级电容器电极材料的优劣是影响其功率性能的重要因素,目前研究较多的电极材料主要有碳基材料、金属氧化物和导电聚合物等。

[0003] 与碳材料相比,金属氧化物电极是利用活性材料表面以及体相中发生氧化还原反应来储存能量,具有较高的比容量和能量密度。目前的研究主要集中在简单的二元过渡金属氧化物和三元过渡金属氧化物。NiMn₂O₄是一种具有尖晶石结构的三元过渡金属氧化物,具有比容量高、工作电压范围宽、循环稳定性好的特点,有希望成为下一代最有潜力的高性能超级电容器电极材料之一。

[0004] 对材料的形貌和比表面积的控制已成为研究与开发高性能电极材料的重要途径。三维多孔结构形貌,使得其具有更大的比表面积,从而为氧化还原反应提供了连续的网络和更多的活性位点,因此三维多孔材料拥有更高的比电容,一直是研究的热点。传统制备三维多孔NiMn₂O₄采用模板法。采用模板法,通常借助表面活性剂作为软模板来诱导孔结构的形成,或者通过向反应体系中添加硬模板占据空间再通过后续模板的脱除来产生孔洞。显而易见,采用模板法制备多孔材料或存在步骤繁琐、需要大量使用有机物等诸多缺点,不适合大规模工业化生产和环境保护的要求。因此,如何利用快速简单的方法制备三维多孔纳米NiMn₂O₄,是提高材料储能的重点和难点。

发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明提供了一种三维多孔NiMn₂O₄的制备方法及其在超级电容器中的应用,采用简单易操作的自牺牲模板法,模板剂为NH₄HCO₃,产生Ni、Mn元素的共沉淀前驱体,煅烧时产生H₂O和CO₂,从而产生三维多孔,既可以提高电极材料的比表面积,又可以促进电解液在电极材料孔道内的扩散。

[0006] 为了实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0007] 一种三维多孔NiMn₂O₄由以下步骤制备得到:

[0008] 步骤一,称取四水合乙酸镍和四水合乙酸锰溶解于去离子水中,超声搅拌分散20-40min,优选30min得到均匀溶液,备用;

[0009] 步骤二,称取络合剂加入至步骤一的均匀溶液中,超声搅拌分散20-40min,优选30min得到混合溶液,备用;

[0010] 步骤三,称取碳酸氢铵溶于去离子水中超声搅拌分散20-40min,优选30min,形成碳酸氢铵溶液;

[0011] 步骤四,将步骤三中的碳酸氢铵溶液用分液漏斗逐滴加入以60r/min的转速磁力搅拌的步骤二中的混合溶液中,得到共沉淀前驱体;

[0012] 步骤五,将共沉淀前驱体经过滤、洗涤、80℃鼓风干燥箱干燥6h后,将共沉淀前驱体放进石英舟中,置于可控升温速率的电阻炉中,在空气气氛中,电阻炉以5℃/min升温,升到350-500℃煅烧6-10h,优选为400℃煅烧8h,自然冷却到20-30℃,得到三维多孔NiMn₂O₄。

[0013] 本发明的有益效果在于,通过选择四水合乙酸镍、四水合乙酸锰、乳酸和自牺牲模板剂碳酸氢铵,经溶解、混合、产生共沉淀前驱体和煅烧,煅烧时产生H₂O和CO₂,从而产生三维多孔NiMn₂O₄,制备过程所需原料丰富,方便易得,工艺操作简单,适合大规模生产,具有良好的应用前景。

[0014] 进一步,络合剂为乳酸。

[0015] 采用上述进一步的有益效果为:乳酸能够更好的络合四水合乙酸镍和四水合乙酸锰,形成稳定均一的溶液,有利于后续反应更好的进行。

[0016] 进一步,步骤一中四水合乙酸镍和四水合乙酸锰的物质的量之比为1:1-4,优选为1:2,去离子水的加入量为每1mmol四水合乙酸镍加入30-120mL,优选为60mL去离子水;步骤二中乳酸的与四水合乙酸镍的物质的量之比为1.5-6:1,优选为3:1;步骤三中去离子水的加入量为每1mmol碳酸氢铵加入8-12mL,优选为10mL去离子水;将步骤三中的碳酸氢铵溶液加入至步骤二中的操作为加入至溶液中碳酸氢铵与四水合乙酸镍的物质的量之比为2-8:1,优选为4:1。

[0017] 采用上述进一步的有益效果为:根据反应机理确定了各反应原料,能使反应充分进行,所产生的副产物少,目标产物纯度高,产物质好,其中,四水合乙酸镍和四水合乙酸锰的物质的量之比最优为1:2,如果比例变化,会导致副产物生成,引入杂质,影响产率和纯度。

[0018] 本发明还提供了上述三维多孔NiMn₂O₄在制备超级电容器正极材料中的应用。

[0019] 以本发明的三维多孔NiMn₂O₄制备成超级电容器的正极材料,通过电化学性能综合测试,在50mVs⁻¹的扫描速率下,比电容高,达到539.75F/g,在充放电循环4000次后,还能保持到83.27%,循环稳定好。

附图说明

[0020] 图1为本发明实施例1所制备的三维多孔NiMn₂O₄的X射线衍射图谱;

[0021] 图2是本发明实施例1所制备的三维多孔NiMn₂O₄的扫描电子显微镜照片;

[0022] 图3是本发明实施例1所制备的三维多孔NiMn₂O₄超级电容器正极材料在50mVs⁻¹的扫描速率下的循环伏安曲线图;

[0023] 图4是本发明实施例1所制备的三维多孔NiMn₂O₄超级电容器正极材料电化学循环稳定测试曲线图。

具体实施方式

[0024] 下面将结合本发明实施例中的附图,对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完

整地描述,显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0025] 实施例1

[0026] 准确称取0.6221g (2.5mmol) 四水合乙酸镍 ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 和1.2255g (5mmol) 四水合乙酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$),溶解在150mL的去离子水中,超声分散使其形成均匀溶液,再加入络合剂0.6756g (7.5mmol) 乳酸,继续超声分散使其形成均匀混合溶液,备用;然后称取0.7906g (10mmol) 碳酸氢铵 (NH_4HCO_3) 溶解在100mL的去离子水中,超声分散使其形成均匀溶液,用分液漏斗逐滴加入磁力搅拌着的前面配好的混合均匀溶液中,得到含Ni、Mn元素的共沉淀前驱体。经过滤、洗涤、烘干,之后在400℃煅烧8h,得到三维多孔 NiMn_2O_4 ,所得到的三维多孔 NiMn_2O_4 的X射线衍射图谱(XRD)如图1,扫描电子显微镜(SEM)照片如图2。

[0027] 从图1可知,图谱出峰的位置和峰高与JCPDS01-1110相符,说明合成出的物质是 NiMn_2O_4 ,图谱的峰,峰尖锐,没有杂峰,说明是物相纯,没有杂质;从图2可知, NiMn_2O_4 的微观形貌,三维多孔结构清晰,分布广,有较高的比表面积。

[0028] 实施例2

[0029] 准确称取0.4977g (2mmol) 四水合乙酸镍 ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 和0.9804g (4mmol) 四水合乙酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$),溶解在120mL的去离子水中,超声分散使其形成均匀溶液,再加入络合剂0.5404g (6mmol) 乳酸,继续超声分散使其形成均匀混合溶液,备用;然后称取0.6325g (8mmol) 碳酸氢铵 (NH_4HCO_3) 溶解在100mL的去离子水中,超声分散使其形成均匀溶液,用分液漏斗逐滴加入磁力搅拌着的前面配好的混合均匀溶液中,得到含Ni、Mn元素的共沉淀前驱体。经过滤、洗涤、烘干,之后在400℃煅烧8h,得到三维多孔 NiMn_2O_4 。

[0030] 实施例3

[0031] 准确称取0.4977g (2mmol) 四水合乙酸镍 ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 和1.9608g (8mmol) 四水合乙酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$),溶解在240mL的去离子水中,超声分散使其形成均匀溶液,再加入络合剂1.0810g (12mmol) 乳酸,继续超声分散使其形成均匀混合溶液,备用;然后称取1.2650g (16mmol) 碳酸氢铵 (NH_4HCO_3) 溶解在100mL的去离子水中,超声分散使其形成均匀溶液,用分液漏斗逐滴加入磁力搅拌着的前面配好的混合均匀溶液中,得到含Ni、Mn元素的共沉淀前驱体。经过滤、洗涤、烘干,之后在400℃煅烧8h,得到三维多孔 NiMn_2O_4 。

[0032] 实施例4

[0033] 准确称取0.7465g (3mmol) 四水合乙酸镍 ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 和1.2255g (5mmol) 四水合乙酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$),溶解在150mL的去离子水中,超声分散使其形成均匀溶液,再加入络合剂0.9008g (10mmol) 乳酸,继续超声分散使其形成均匀混合溶液,备用;然后称取0.9487g (12mmol) 碳酸氢铵 (NH_4HCO_3) 溶解在100mL的去离子水中,超声分散使其形成均匀溶液,用分液漏斗逐滴加入磁力搅拌着的前面配好的混合均匀溶液中,得到含Ni、Mn元素的共沉淀前驱体。经过滤、洗涤、烘干,之后在400℃煅烧8h,得到三维多孔 NiMn_2O_4 。

[0034] 实施例5

[0035] 准确称取1.4930g (6mmol) 四水合乙酸镍 ($\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 和1.4706g (6mmol) 四水合乙酸锰 ($\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$),溶解在200mL的去离子水中,超声分散使其形成均匀溶液,再

加入络合剂0.9909g (11mmol) 乳酸,继续超声分散使其形成均匀混合溶液,备用;然后称取1.1859g (15mmol) 碳酸氢铵 (NH_4HCO_3) 溶解在100mL的去离子水中,超声分散使其形成均匀溶液,用分液漏斗逐滴加入磁力搅拌着的前面配好的混合均匀溶液中,得到含Ni、Mn元素的共沉淀前驱体。经过滤、洗涤、烘干,之后在400℃煅烧8h,得到三维多孔 NiMn_2O_4 。

[0036] 实施例6

[0037] 将三维多孔 NiMn_2O_4 、乙炔黑和聚四氟乙烯按质量比85:10:5的比例混合,混合均匀,然后涂覆在泡沫镍上,10MPa下压片,80℃下真空干燥,制成超级电容器的正极。采用三电极体系,铂电极为对电极,Hg/HgO电极作为参比电极,三维多孔 NiMn_2O_4 制成的电极为工作电极,在0~0.6V电压范围内进行综合电化学性能测试,在50 mVs^{-1} 的扫描速率下的循环伏安曲线图如图3;电化学循环稳定测试曲线图如图4。

[0038] 从图3可知,通过电化学性能综合测试,在50 mVs^{-1} 的扫描速率下,比电容高,达到539.75F/g;从图4可知,在充放电循环4000次后,还能保持到83.27%,循环稳定性特别好。

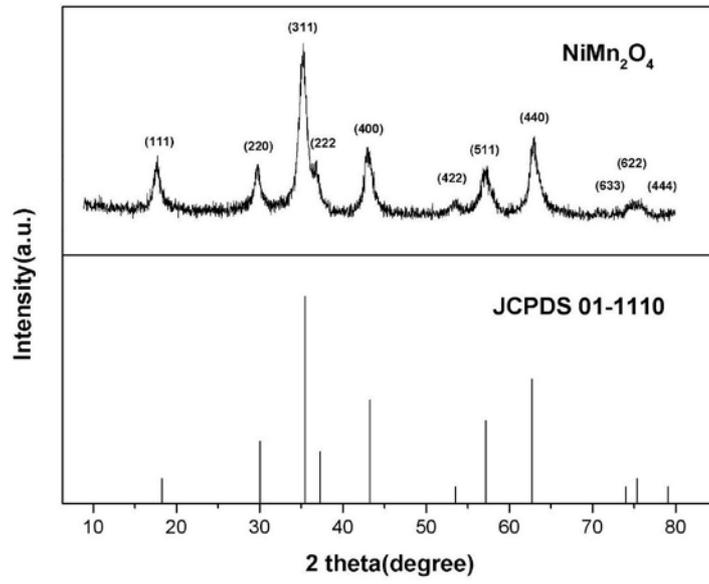


图1

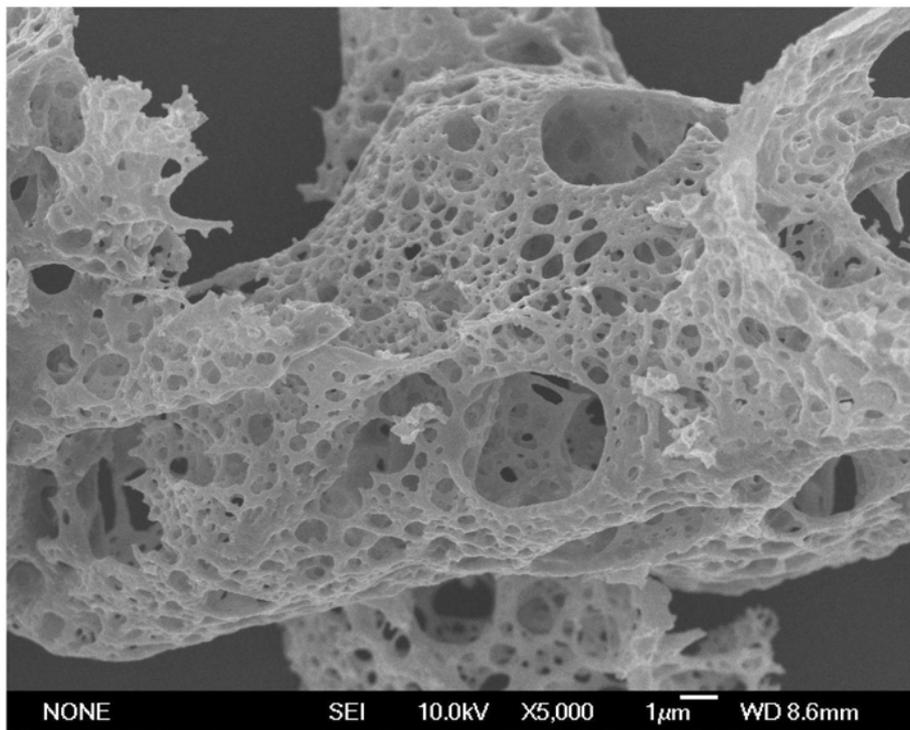


图2

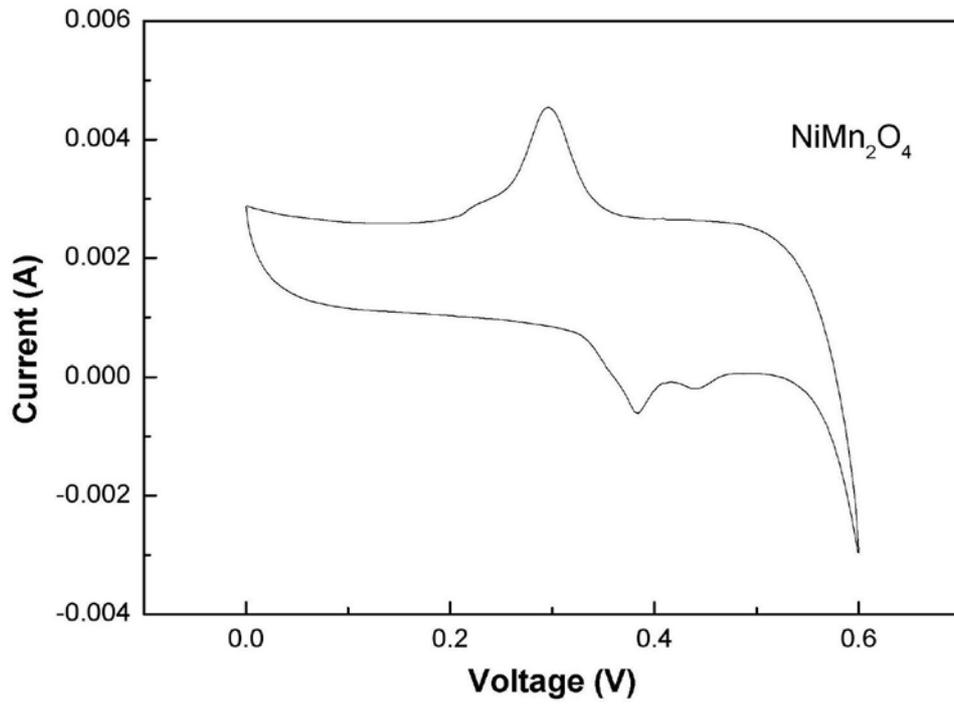


图3

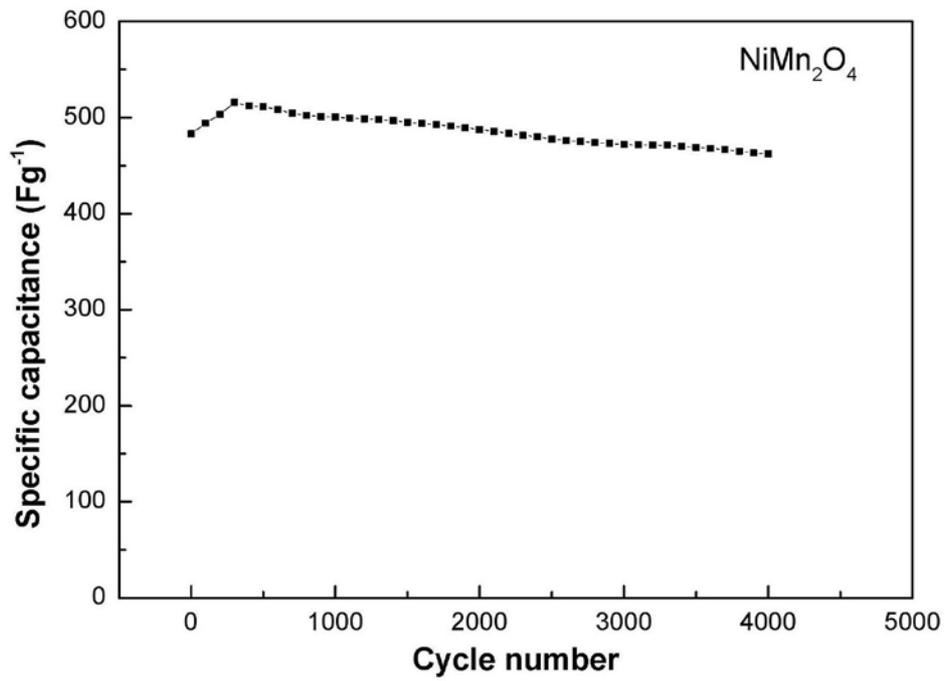


图4