



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109904001 A

(43)申请公布日 2019.06.18

(21)申请号 201910287008.3

(22)申请日 2019.04.10

(71)申请人 蚌埠学院

地址 233030 安徽省蚌埠市龙子湖区曹山路1866号

(72)发明人 吕长鹏 吴中 张现峰 宋奕
张丽园 王传虎

(74)专利代理机构 青岛科通知桥知识产权代理
事务所(普通合伙) 37273

代理人 张晓

(51)Int.Cl.

H01G 11/24(2013.01)

H01G 11/30(2013.01)

H01G 11/46(2013.01)

H01G 11/86(2013.01)

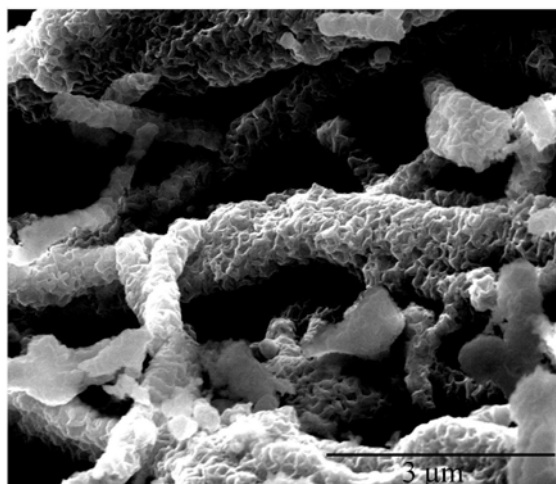
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54)发明名称

一种氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料及其制备方法

(57)摘要

本发明具体涉及一种氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料及其制备方法。制备过程如下:二价无机镍盐水溶液在极性溶剂异丙醇的作用下,与氮川三乙酸经过溶剂热反应制得前驱体,将前驱体在空气中一定条件下退火,即可得到氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料。本发明利用氮川三乙酸与二价镍离子螯合形成前驱体,再经空气退火过程直接得到氧化镍/镍纳米线复合物,所得复合物中金属镍的存在提高了整体的导电性,作为超级电容器电极材料时,展现出优异的性能。



1. 一种氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料的制备方法,其特征在于,将二价无机镍盐水溶液与氮川三乙酸和异丙醇进行混合,利用溶剂热法得到氧化镍/镍纳米线的前驱体,在空气中再经退火处理,即得到具有纳米线结构的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料,该制备方法具体包括以下步骤:

(1) 将二价无机镍、氮川三乙酸、去离子水和异丙醇混合后,在室温下搅拌0.5-1h后,得到混合溶液;所述异丙醇和去离子水的体积比为5:1-1:5,所述异丙醇和去离子水的体积和为15-30mL,所述氮川三乙酸的用量为0.1-0.9g,所述二价无机镍盐溶液浓度为0.06-0.27mol/L;

(2) 将上述混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬反应釜中,在150-200℃下,反应12-30h后得到反应产物;

(3) 待反应产物自然冷却至室温,经离心、洗涤后得到沉淀物,在60-80℃下干燥12h后,在空气中以1-10℃/min的升温速率加热至350-550℃,恒温1-4h,即制得所述氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料。

2. 根据权利要求1所述的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料的制备方法,其特征在于,所述二价无机镍盐为醋酸镍、氯化镍、硝酸镍和硫酸镍中的一种。

3. 如权利要求1或2所述的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料的制备方法制备得到的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料。

4. 如权利要求3所述的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料的应用,其特征在于,所述氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料应用于超级电容器电极。

5. 根据权利要求4所述的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料的应用,其特征在于,所述超级电容器电极的制备过程包括以下步骤:

(1) 按(7-8):(2-1):1的质量比混合权利要求3所述的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料、导电剂和粘结剂,并加入N-甲基吡咯烷酮,超声分散后,制得浆料;

(2) 将浆料均匀涂布在基底上,在120℃下,真空干燥12h后,以8MPa的压力进行压片处理后即得到超级电容器电极。

6. 根据权利要求5所述的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料的应用,其特征在于,所述导电剂为乙炔黑、导电石墨和Super P中的一种。

7. 根据权利要求5所述的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料的应用,其特征在于,粘结剂为PVDF、PTFE和CMC中的一种。

8. 根据权利要求5所述的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料的应用,其特征在于,所述基底为泡沫镍、铜箔、碳布和碳纸中的一种。

9. 根据权利要求5所述的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料的应用,其特征在于,所述基底面积1-2.5cm²,负载量2-5mg。

一种氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于超级电容器电极材料技术领域,具体涉及一种氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 超级电容器也叫电化学电容器,是一种可直接储存电荷的二次储能器件,相比于另一种广为人知的储能器件二次电池,其突出的特点是功率密度高,循环寿命长、除此以外还具有充电速度快、能量效率高、工作温度广等特点,在移动终端电子产业、可再生储能系统、新能源汽车等方面有着广泛的应用前景。

[0003] 超级电容器中起到决定性作用的是电极材料,根据电极材料工作原理的不同,可分为两大类:一类是以碳基材料为代表的双电层电极材料,另一类是以过渡金属化合物或导电聚合物为基础的赝电容电极材料。目前,过渡金属氧化物类材料主要是有:水合氧化钨、氧化锰、氧化钒、氧化镍、四氧化三钴等,无定型水合氧化钨是高性能超级电容器最有希望的电极材料,但因其价格昂贵资源匮乏,所用电解质污染环境等问题,严重限制了其在实际生产生活中的应用。氧化镍由于具有高的理论比容量(2935F/g,电压窗口为0.44V)、优异的氧化性、低廉的价格和环境友好等特点而成为理想的电极材料,但是氧化镍作为超级电容器电极材料存在导电性差和纳米颗粒容易团聚两个致命的缺点。因此如何利用现有技术克服导电性能差和颗粒团聚就显得至关重要。目前,解决的思路主要是将氧化镍与导电性能优异的材料进行复合,如专利CN106206058B授权了氧化镍/氧化石墨烯复合超级电容器电极材料的制备方法,专利CN106206082B授权了具有超高电容储能特性的氧化镍/石墨烯复合电极的制备方法及应用,专利CN103560018B授权了一种碳纳米管/氧化镍复合材料及其超级电容器,等等。本发明以金属镍为导电组分原位与氧化镍进行复合,减小电子界面传输电阻、提高导电性,同时形成表面有孔隙的纳米线结构,能有效阻止纳米颗粒团聚,增大比表面积,缩短电子传输距离,提高电化学活性。

发明内容

[0004] 本发明的目的是制备出一种氧化镍/镍纳米复合物;本发明的另一目的是提供该材料作为超级电容器电极的应用,由该材料制成的超级电容器电极具有良好的电化学性能、较高的比电容和稳定的倍率特性。为实现上述目的,本发明提供一种氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料及其制备方法。

[0005] 本发明的技术方案概述如下:

[0006] 一种氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料的制备方法,将二价无机镍盐水溶液与氮川三乙酸和异丙醇进行混合,利用溶剂热法得到氧化镍/镍纳米线的前驱体,在空气中再经退火处理,最终制得具有纳米线结构的氧化镍/镍复合超级电容器电极材料,该制备方法具体包括以下步骤:

[0007] (1) 将二价无机镍盐、氮川三乙酸、去离子水和异丙醇混合后,在室温下搅拌0.5-

1h后,得到混合溶液;所述异丙醇与去离子水的体积比为5:1-1:5,所述异丙醇和去离子水的体积和为15-30mL;所述氮川三乙酸的用量为0.1-0.9g,所述二价无机镍盐溶液浓度为0.06-0.27mol/L;

[0008] (2) 将上述混合溶液转移至聚四氟乙烯内衬反应釜中,在150-200℃下,反应12-30h后得到反应产物;

[0009] (3) 待反应产物自然冷却至室温,经离心、洗涤后得到沉淀物在60-80℃下干燥12h后,再在空气中以1-10℃/min的升温速率加热至350-550℃,恒温1-4h,制得氧化镍/镍纳米复合物,即为所述的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料;通过调整升温速率、加热温度和恒温时间可以改变氧化镍/镍纳米复合物中金属镍的含量。

[0010] 优选地,所述二价无机镍盐为醋酸镍、氯化镍、硝酸镍和硫酸镍中的一种。

[0011] 本发明还提供了上述氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料制备方法制备得到的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料。

[0012] 本发明还提供上述氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料的应用,该氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料应用于超级电容器电极。

[0013] 所述超级电容器电极的制备过程包括以下步骤:

[0014] (1) 按(7-8):(2-1):1的质量比混合上述制备得到的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料、导电剂和粘结剂,并加入N-甲基吡咯烷酮,超声分散后,制得浆料;

[0015] (2) 将浆料均匀涂布在基底上,在120℃下,真空干燥12h后,以8MPa的压力进行压片处理后即得到超级电容器电极。

[0016] 优选地,所述导电剂为乙炔黑、导电石墨和Super P中的一种。

[0017] 优选地,所述粘结剂为PVDF、PTFE和CMC中的一种。

[0018] 优选地,所述基底为泡沫镍、铜箔、碳布和碳纸中的一种。

[0019] 优选地,所述基底面积1-2.5cm²,所述基底中氧化物/镍纳米复合物的负载量为2-5mg。

[0020] 在本发明中:无特别说明,Super P为导电炭黑的简称;PVDF为聚偏氟乙烯的简称;PTEE为聚四氟乙烯的简称;CMC为羧甲基纤维素钠的简称。

[0021] 本发明的有益效果:

[0022] (1) 本发明利用溶剂热反应加退火工艺合成出纳米线结构、防止纳米颗粒团聚,同时巧妙地将导电性能优异的金属镍与氧化镍原位复合,使复合物展示出优异的电化学特性;

[0023] (2) 本发明采用一步溶剂热法,不添加任何模板剂、表面活性剂,实验操作简单、反应条件温和、重复性好;

[0024] (3) 本发明是在溶解热条件下形成纳米线结构,再经过退火处理后仍能维持其纳米线结构,通过控制退火条件可以调控氧化镍-镍纳米复合超级电容器电极材料中金属镍的含量;

[0025] (4) 本发明制备的氧化镍-镍纳米复合超级电容器电极材料具有微纳米尺寸效应,同时形成的纳米线结构能有效避免因颗粒过小而造成团聚问题,有利于在储能领域的应用;

[0026] (5) 本发明将金属镍与氧化镍原位复合,减小电子界面传输电阻、提高导电性,利

用复合物制成的超级电容器电极具有良好的电化学性能、较高的比电容和稳定的倍率特性。

附图说明

[0027] 图1为实施例1所制得的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料的X射线衍射谱图(XRD)；

[0028] 图2为实施例1所制得的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料的扫描电镜图(SEM)；

[0029] 图3为实施例1所制得的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极在不同电流密度下的6mol/L的KOH电解液中的恒电流放电曲线图；

[0030] 图4为实施例1所制得的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极在不同电流密度下的比电容图。

具体实施方式

[0031] 下面结合具体实施例和附图对本发明做进一步的详细阐述,以令本领域技术人员参照说明书文字能够据以实施。下述实施例中所述实验方法,如无特殊说明,均为常规方法;所述材料、试剂等,如无特殊说明,均可从商业途径获得。

[0032] 实施例1一种氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料

[0033] 其制备方法为:称取2mmol的氯化镍、0.6g氮川三乙酸溶解于7.5mL去离子水中,再加入7.5mL的异丙醇,搅拌40min至均匀溶液。将上述溶液转移至带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在烘箱180℃下反应24h,自然冷却到室温,经离心、洗涤后得到沉淀物在80℃下干燥12h,再以10℃/min的升温速率加热至450℃,恒温煅烧2h,制得所述纳米线结构的氧化镍-镍纳米复合超级电容器电极材料。

[0034] 将上述得到的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料与导电剂乙炔黑和粘结剂PVDF按质量比8:1:1混合,分散于N-甲基吡咯烷酮中形成浆料,将浆料均匀涂在面积1cm²泡沫镍基底上,每一片泡沫镍上复合物的负载量为2mg,在干燥箱中120℃干燥12h,之后进行压片处理后,压力设置为8MPa,即得到超级电容器电极。使用电化学工作站(Vertex One)进行测试,以制备的电极为工作电极,铂片电极(2cm²)为对电极,Hg/HgO电极为参比电极,在6M KOH水溶液的三电极体系中进行电化学测试。

[0035] 图1为实施例1所制得的氧化镍/镍纳米复合物电极材料的XRD谱图,证明复合物中只存在氧化镍(PDF#44-1159)和镍单质(PDF#04-0850)。

[0036] 图2为实施例1所制得的氧化镍/镍纳米复合物电极材料的SEM图,从图中可以看出制备的纳米线表面凹凸不平具有孔隙结构,直径约300-500nm。

[0037] 图3为实施例1所制得的超级电容器电极在6mol/L的KOH电解液中,电势窗口范围在0-0.54V,不同电流密度下的恒电流放电曲线图。由图可知,根据比容器计算公式

$$C_S = \frac{I \times \Delta t}{m \times \Delta V}$$
,当电流密度为1A/g时,电极的比电容达到775.5F/g,说明该材料具有优异的超级电容器性能。

[0038] 图4为实施例1所制得的超级电容器电极的比电容图。从图中可知,在电流密度分

别为1A/g、2A/g、3A/g、4A/g、5A/g、7A/g、10A/g时,比电容分别为775.5F/g、725.2F/g、704.1F/g、682.4F/g、666F/g、636.3F/g、589F/g,当电流密度从1A/g增大到10A/g时,本发明所制备出超级电容器电极比电容保持率高达76%。

[0039] 实施例2一种氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料

[0040] 其制备方法为:称取2mmol的醋酸镍、0.1g氮川三乙酸溶解于5mL去离子水中,再加入25mL的异丙醇,搅拌40min至均匀溶液。将上述溶液转移至带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在烘箱150℃下反应12h,自然冷却到室温,经离心、洗涤后得到沉淀物在80℃下干燥12h,再以1℃/min的升温速率加热至350℃,恒温煅烧4h,制得所述纳米线结构的氧化镍-镍纳米复合超级电容器电极材料。

[0041] 将上述得到的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料与导电剂导电石墨和粘结剂PTFE按质量比7:2:1混合,分散于N-甲基吡咯烷酮中形成浆料,将浆料均匀涂在面积1.5cm²铜箔基底上,每一片铜箔上复合物的负载量为3mg,在干燥箱中120℃干燥12h,之后进行压片处理后,压力设置为10MPa,即得到超级电容器电极。使用电化学工作站(Vertex One)进行测试,以制备的电极为工作电极,铂片电极(2cm²)为对电极,Hg/HgO电极为参比电极,在6M KOH水溶液的三电极体系中进行电化学测试。

[0042] 实施例3一种氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料

[0043] 其制备方法为:称取8mmol的硝酸镍、0.9g氮川三乙酸溶解于25mL去离子水中,再加入5mL的异丙醇,搅拌40min至均匀溶液。将上述溶液转移至带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在烘箱200℃下反应30h,自然冷却到室温,经离心、洗涤后得到沉淀物在80℃下干燥12h,再以5℃/min的升温速率加热至550℃,恒温煅烧1h,制得所述纳米线结构的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料。

[0044] 将上述得到的氧化镍/镍纳米复合超级电容器电极材料与导电剂Super P和粘结剂CMC按质量比7.5:1.5:1混合,分散于N-甲基吡咯烷酮中形成浆料,将浆料均匀涂在面积为2.5cm²碳纸基底上,每一片碳纸上复合物的负载量为5mg,在干燥箱中120℃干燥12h,之后进行压片处理后,压力设置为8MPa,即得到超级电容器电极。使用电化学工作站(Vertex One)进行测试,以制备的电极为工作电极,铂片电极(2cm²)为对电极,Hg/HgO电极为参比电极,在6M KOH水溶液的三电极体系中进行电化学测试。

[0045] 对比例1一种超级电容器电极材料

[0046] 其制备方法为:称取4mmol的氯化镍、0.6g氮川三乙酸溶解于15mL去离子水中,再加入15mL的异丙醇,搅拌40min至均匀溶液。将上述溶液转移至带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,在烘箱180℃下反应24h,自然冷却到室温,经离心、洗涤后得到沉淀物在80℃下干燥12h,制得所述超级电容器电极材料。

[0047] 将上述得到的超级电容器电极材料与导电剂乙炔黑和粘结剂PVDF按质量比8:1:1混合,分散于N-甲基吡咯烷酮中形成浆料,将浆料均匀涂在面积1cm²泡沫镍基底上,每一片泡沫镍上复合物的负载量为2mg,在干燥箱中120℃干燥12h,之后进行压片处理后,压力设置为8MPa,即得到超级电容器电极。使用电化学工作站(Vertex One)进行测试,以制备的电极为工作电极,铂片电极(2cm²)为对电极,Hg/HgO电极为参比电极,在6M KOH水溶液的三电极体系中进行电化学测试。

[0048] 上述实施例1-3和对比例1制备得到的超级电容器电极在6mol/L的KOH电解液中,

电势窗口范围在0-0.54V,当电流密度为1A/g时,电极的比电容(F/g),和当电流密度从1A/g增大到10A/g时,电极的比电容保持率(%),如下表所示:

[0049]

	比电容(F/g)	比电容保持率(%)
实施例1	775.5	76%
实施例2	705.4	72%
实施例3	689.4	74%
对比例1	125.6	76%

[0050] 尽管本发明的实施方案已公开如上,但其并不仅仅限于说明书和实施方式中所列运用,它完全可以被适用于各种适合本发明的领域,对于熟悉本领域的人员而言,可容易地实现另外的修改,因此在不背离权利要求及等同范围所限定的一般概念下,本发明并不限于特定的细节。

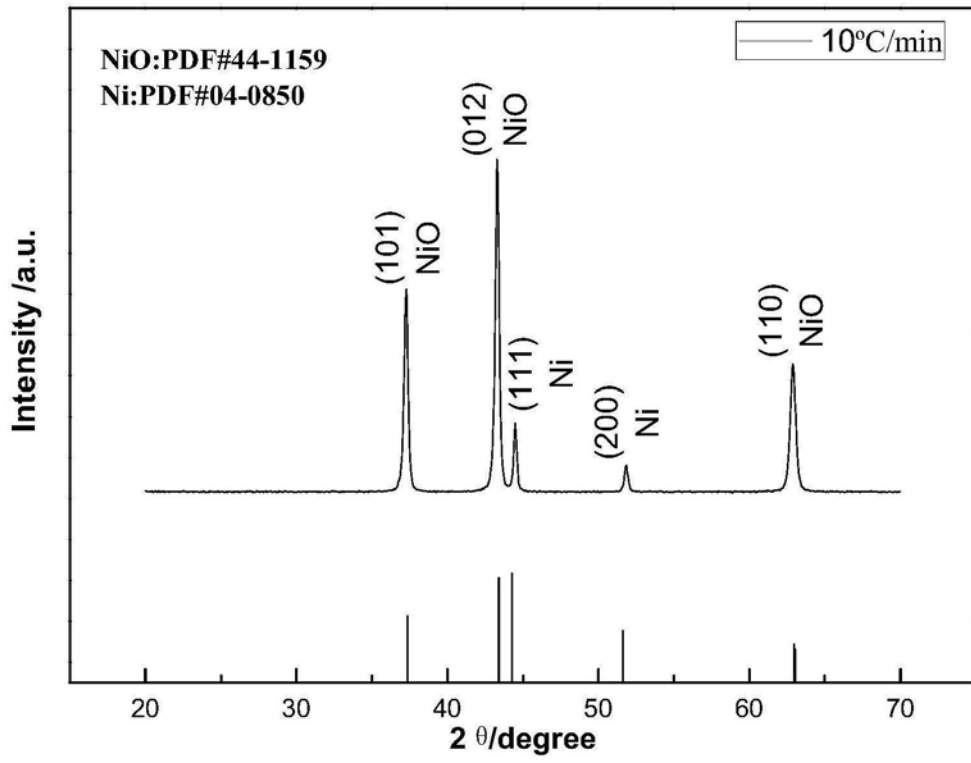


图1

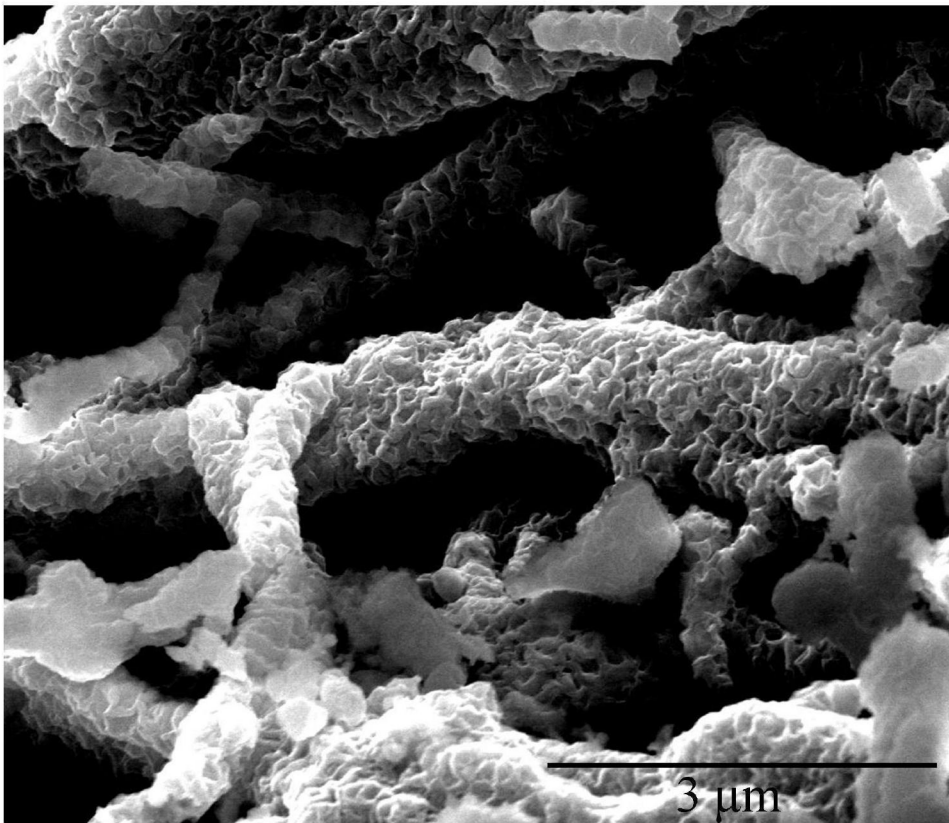


图2

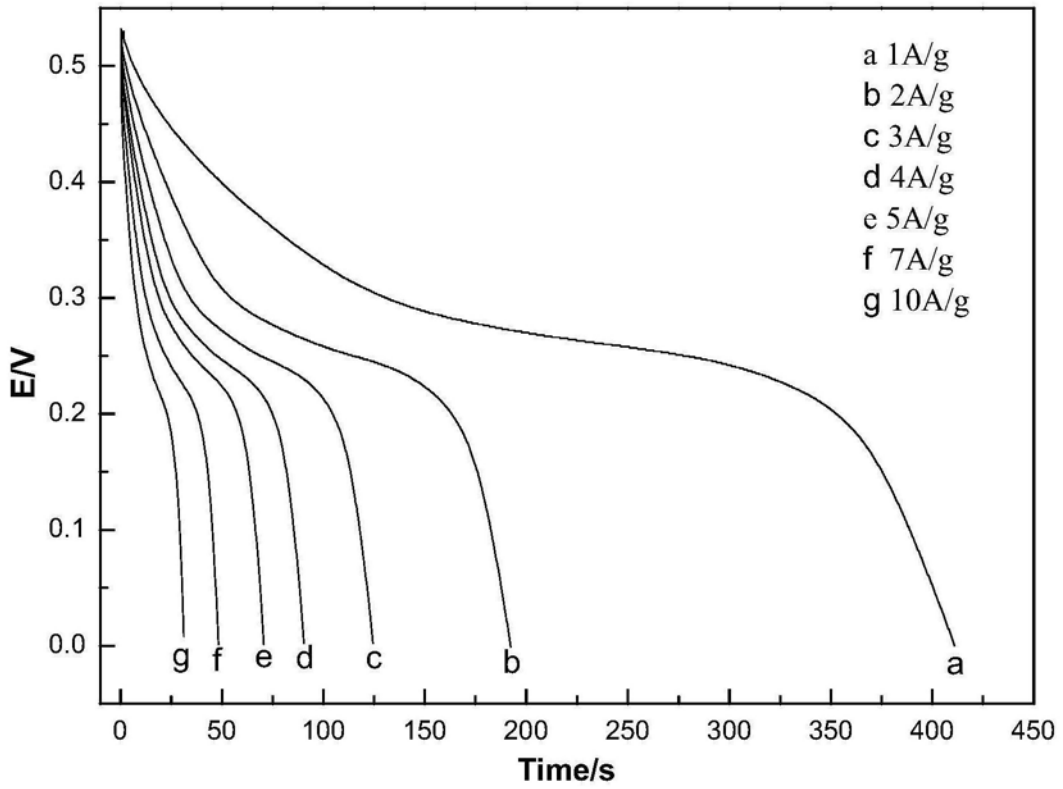


图3

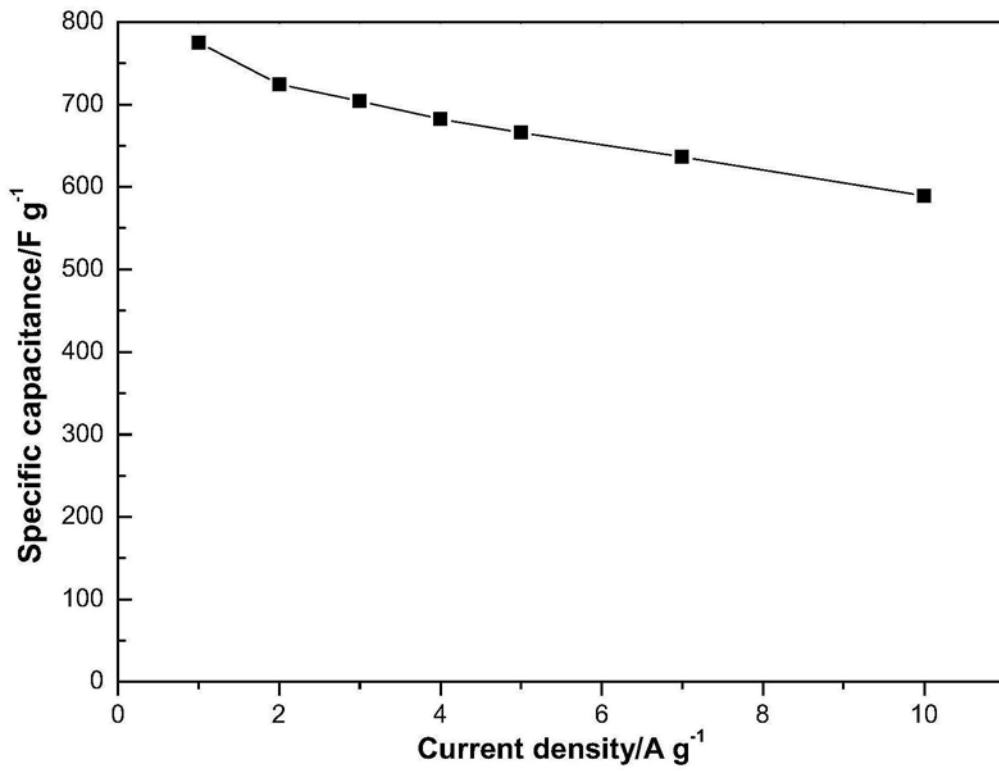


图4