



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108831750 A

(43)申请公布日 2018.11.16

(21)申请号 201810507833.5

(22)申请日 2018.05.24

(71)申请人 天津大学

地址 300350 天津市津南区海河教育园雅  
观路135号天津大学北洋园校区

(72)发明人 刘恩佐 温帅伟 秦凯强 赵乃勤  
师春生 马丽颖 何春年 何芳

(74)专利代理机构 天津市北洋有限责任专利代  
理事务所 12201

代理人 程毓英

(51)Int.Cl.

H01G 11/24(2013.01)

H01G 11/30(2013.01)

H01G 11/86(2013.01)

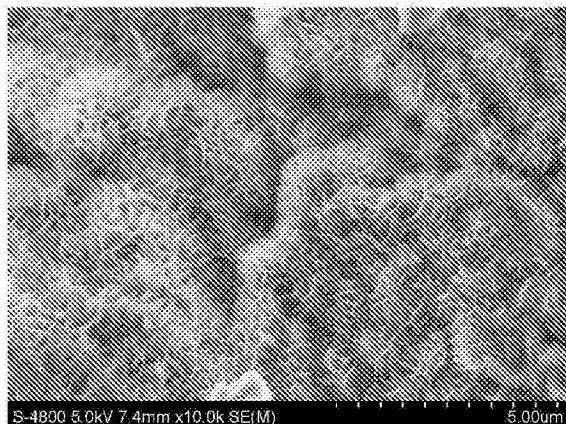
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料的制  
备方法

(57)摘要

本发明涉及一种三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料的制备方法，包括：1)制备三维纳米多孔Ni-Co薄膜；2)制备三维多孔Ni-Co薄膜；3)制备三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>电极材料：配制适当浓度的硝酸钴和钼酸钠混合液，将混合液移至反应釜中；然后将步骤2所得的自支撑三维多孔Ni-Co薄膜放入反应釜中，静止1~3小时；然后放入真空干燥箱中加热到100~200℃，反应3~8小时，待反应釜冷却至室温，将反应釜内衬中的薄膜取出，清洗并干燥；将薄膜在Ar气氛下350℃煅烧2h得三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料。



1. 一种三维多孔Ni-Co薄膜/CoMo04复合材料的制备方法,包括下列步骤:

1) 制备三维纳米多孔Ni-Co薄膜

选用80-120 $\mu\text{m}$ 厚的NiCoMn合金箔片,在硫酸铵溶液中并在Ar保护下腐蚀,将腐蚀后的薄膜清洗干净后进行真空干燥,得到三维纳米多孔Ni-Co薄膜。

2) 制备三维多孔Ni-Co薄膜

将步骤1制得的纳米多孔Ni-Co薄膜放入石英舟中,然后把装有纳米多孔Ni-Co薄膜的石英舟置于反应管炉膛外部区域;先通入一定比例的氩气和氢气,此时将炉温升至700-1000℃,待炉温升至指定温度后将石英舟快速移至反应管中部恒温区,在此温度下煅烧1-60分钟;煅烧完毕后将石英舟快速从反应管中部恒温区移至炉膛外部,在Ar气氛下将样品快速降至室温,然后将样品从管式炉中取出,即得到自支撑三维多孔Ni-Co薄膜。

3) 制备三维多孔Ni-Co薄膜/CoMo04电极材料

配制适当浓度的硝酸钴和钼酸钠混合液,将混合液移至反应釜中;然后将步骤2所得的自支撑三维多孔Ni-Co薄膜放入反应釜中,静止1~3小时;然后放入真空干燥箱中加热到100-200℃,反应3~8小时,待反应釜冷却至室温,将反应釜内衬中的薄膜取出,清洗并干燥;将薄膜在Ar气氛下350℃煅烧2h得三维多孔Ni-Co薄膜/CoMo04复合材料。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,在0.5-2M硫酸铵溶液中并在Ar保护下50℃腐蚀15-25h。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,按照1mmol:1mmol:70-90ml的配比,配制硝酸钴和钼酸钠混合液。

## 三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于纳米材料的制备技术领域,具体涉及一种可控孔结构的三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料的制备方法及其在超电容方面的应用。

### 背景技术

[0002] 随着化石能源的枯竭及环境问题变得日益突出,关于清洁、高效、新型、可再生能源材料和储能装置已成为当前新能源领域的研究热点。超级电容器以其高的功率密度、快速充放电过程、高的循环寿命和环境友好等优点已经成为了最有希望的能源存储装置。由于现在电子设备逐渐变得越来越小,所以如何提高材料的体积比容量及其器件的体积能量密度是近年来研究的热点。

[0003] 电极材料是影响超级电容器电容性能的主要因素,开发高比电容的电极材料对于提高超级电容器电容性能具有关键作用。RuO<sub>2</sub>、MXene等材料表现出极佳的体积比电容,但其价格昂贵,制备工艺复杂,限制了实际应用。目前,双金属氧化物是一种备受关注的储能材料。由于双金属氧化物多的氧化态使其具有比单金属氧化物更高的比容量,同时这些双金属氧化物还具有来源广泛、价格低廉、容易制备等优点。尤其是CoMoO<sub>4</sub>材料,它同时具有氧化钴高理论比容量和氧化钼可逆的小离子存储等优点,是一种非常理想的赝电容材料。现在,为了来双金属氧化物的增加导电性,一般都用泡沫金属、碳布和三维石墨烯泡沫作为集流体。然而,这些集流体大的孔径和低的比电容等缺点一直导致整体电极低的空间利用率和差的体积比电容。

[0004] 纳米多孔金属是由一种或多种金属骨架相互连接而组成的一种具有三维连续多孔结构的材料。因其三维连续多孔结构特点,使其具有较大的比表面积、高的导热导电性和高的化学稳定性等优点,在储能,催化、传感器等领域都有广泛的应用。相比于泡沫金属、碳布和三维石墨烯泡沫等大孔径的材料,纳米多孔金属不仅具有三维网状连续的孔结构和高的比电容,而且其孔结构还可以在一定的尺度上进行调节。这些优点说明纳米多孔金属是一种制备复合材料的理想集流体。

### 发明内容

[0005] 本发明拟解决的技术问题是,提供一种简单且具有高体积比容的可控孔结构的三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合电极材料制备方法。该制备方法所得的自支撑电极材料具有三维孔结构和高的整体电极空间利用率,大幅度提高电极材料的电化学性能,可直接应用,简化工艺流程,节约了成本,适合工业化的生产。技术方案如下。

[0006] 一种三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料的制备方法,包括下列步骤:

[0007] 1) 制备三维纳米多孔Ni-Co薄膜

[0008] 选用80-120μm厚的NiCoMn合金箔片,在硫酸铵溶液中并在Ar保护下腐蚀,将腐蚀后的薄膜清洗干净后进行真空干燥,得到三维纳米多孔Ni-Co薄膜。

[0009] 2) 制备三维多孔Ni-Co薄膜

[0010] 将步骤1制得的纳米多孔Ni-Co薄膜放入石英舟中,然后把装有纳米多孔Ni-Co薄膜的石英舟置于反应管炉膛外部区域;先通入一定比例的氩气和氢气,此时将炉温升至700-1000℃,待炉温升至指定温度后将石英舟快速移至反应管中部恒温区,在此温度下煅烧1-60分钟;煅烧完毕后将石英舟快速从反应管中部恒温区移至炉膛外部,在Ar气氛下将样品快速降至室温,然后将样品从管式炉中取出,即得到自支撑三维多孔Ni-Co薄膜。

[0011] 3) 制备三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>电极材料

[0012] 配制适当浓度的硝酸钴和钼酸钠混合液,将混合液移至反应釜中;然后将步骤2所得的自支撑三维多孔Ni-Co薄膜放入反应釜中,静止1~3小时;然后放入真空干燥箱中加热到100-200℃,反应3~8小时,待反应釜冷却至室温,将反应釜内衬中的薄膜取出,清洗并干燥;将薄膜在Ar气氛下350℃煅烧2h得三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料。

[0013] 优选地,在0.5-2M硫酸铵溶液中并在Ar保护下50℃腐蚀15-25h。按照1mmol:1mmol:70-90ml的配比,配制硝酸钴和钼酸钠混合液。

[0014] 与现有技术相比,本发明以可控孔结构的三维多孔Ni-Co薄膜为集流体,然后通过水热在其骨架表面均匀沉积一层致密的CoMoO<sub>4</sub>纳米片,然后经过低温煅烧得到三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料。本发明方法具有以下优势:(1)该制备方法简单、产量高、无污染,且制备的三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料能够自支撑,不需要粉末材料的混浆涂覆过程,可不经过任何后期处理直接应用,简化了工艺流程,大大节约了成本;(2)本方法制备的三维多孔Ni-Co薄膜具有高的导电性,可控的孔结构和高的比容量,确保了高的CoMoO<sub>4</sub>沉积量,高的空间利用率和对整体电极高的容量贡献;(3)制备的电极在CoMoO<sub>4</sub>纳米片之间有高度连续的孔通道,确保了高的电解质离子可接触表面积和电子、离子的快速传输;(4)本方法制备的复合材料综合了三维多孔Ni-Co薄膜高导电性和CoMoO<sub>4</sub>高比容的特点,充分发挥了整体电极的结构优势和Ni-Co薄膜与CoMoO<sub>4</sub>之间的协同增效作用,大幅度提高了电极材料的电化学性能。

## 附图说明

[0015] 图1为本发明所用Ni<sub>20</sub>Co<sub>10</sub>Mn<sub>70</sub>合金箔片的宏观照片;

[0016] 图2为本发明所制备的三维纳米多孔Ni-Co薄膜SEM图像;

[0017] 图3为实例1制备的三维多孔Ni-Co薄膜的SEM图像;

[0018] 图4为实例1制备的三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>电极材料的SEM图像;

[0019] 图5为实例1制备的三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>电极材料的TEM图像;

[0020] 图6为实例1制备的三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>电极材料的XRD图谱;

[0021] 图7为实例1制备的三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>电极材料的CV(循环伏安)测试曲线,扫描速率是20mV s<sup>-1</sup>;

[0022] 图8为实例1制备的三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>电极材料的恒电流充放电测试曲线,测试电流密度是2mA/cm<sup>-2</sup>;计算得出三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>电极材料体积比电容为2601F/cm<sup>-3</sup>(根据整体电极的总体积计算)。这说明所制备的三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料具有优异的电化学性能;

[0023] 本发明未述及之处适用于现有技术。

## 具体实施方式

[0024] 以下给出本发明制备方法的具体实施例。这些实施例仅用于详细说明本发明制备方法，并不限制本申请权利要求的保护范围。

[0025] 实施例1

[0026] (1) 制备三维纳米多孔Ni-Co薄膜。

[0027] 选用 $110\mu\text{m}$ 厚的 $\text{Ni}_{20}\text{Co}_{10}\text{Mn}_{70}$ 合金箔片，并将其裁剪成 $1\times 1\text{cm}^2$ 大小；然后将其放入 $1.5\text{M}$ 硫酸铵溶液中并在 $\text{Ar}$ 保护下 $50^\circ\text{C}$ 腐蚀 $20\text{h}$ ，结束后将其依次用去离子水和酒精清洗，然后放入真空干燥箱中室温干燥 $30\text{h}$ ，得到三维纳米多孔Ni-Co薄膜。

[0028] (2) 制备三维多孔Ni-Co薄膜。

[0029] 将制得的三维纳米多孔Ni-Co薄膜放入石英舟中，然后把装有纳米多孔Ni-Co薄膜的石英舟置于反应管炉膛外部区域，先通入氩气和氢气(氩气:氢气=500:200sccm)，此时将炉温升至 $900^\circ\text{C}$ ；待炉温升至指定温度后将石英舟快速移至反应管中部恒温区；在此温度下煅烧 $5\text{min}$ 后将石英舟快速从反应管中部恒温区移至炉膛外部，在氩气的气氛下将样品快速降至室温，然后将样品从管式炉中取出，即得到自支撑三维多孔Ni-Co薄膜。

[0030] (3) 制备三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>电极材料

[0031]  $4\text{mmol}$ 六水硝酸钴和 $4\text{mmol}$ 二水钼酸钠放入 $80\text{ml}$ 去离子水中，充分搅拌后将其转移至 $100\text{ml}$ 的聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中；然后将步骤2所制得的自支撑三维多孔Ni-Co薄膜也放入上述反应釜中，静止 $2\text{h}$ ；然后放入真空干燥箱中加热到 $150^\circ\text{C}$ ，保温 $5\text{h}$ ，待反应釜冷却至室温，将反应釜内衬中的自支撑薄膜取出并依次用去离子水和酒精清理并干燥，最后将这个薄膜在 $\text{Ar}$ 气氛下 $350^\circ\text{C}$ 煅烧 $2\text{h}$ 得三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料。

[0032] (4) 三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料超电容性能测试

[0033] 三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料超电容性能在 $6\text{M}$ 的KOH水溶液中进行测试，其中铂片和Hg/HgO电极分别作为对电极和参比电极。

[0034] 所制备三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料存在三维贯通的孔结构，三维多孔Ni-Co薄膜的孔径是 $600\sim 1000\text{nm}$ ，CoMoO<sub>4</sub>纳米片的厚度，长度和负载量分别是 $\sim 5\text{nm}$ 、 $\sim 450\text{nm}$ 和 $3.9\text{mg cm}^{-2}$ 。

[0035] 实施例2

[0036] 与实施例1不同的是：(2)将制得的三维纳米多孔Ni-Co薄膜放入石英舟中，然后把装有纳米多孔Ni-Co薄膜的石英舟置于反应管炉膛外部区域，先通入氩气和氢气(氩气:氢气=500:200sccm)，此时将炉温升至 $900^\circ\text{C}$ ；待炉温升至指定温度后将石英舟快速移至反应管中部恒温区；在此温度下煅烧 $1\text{min}$ 后将石英舟快速从反应管中部恒温区移至炉膛外部，在氩气的气氛下将样品快速降至室温，然后将样品从管式炉中取出，即得到自支撑三维多孔Ni-Co薄膜。其余同实施例1，这里不再赘述。

[0037] 所制备自支撑三维多孔Ni-Co薄膜与实例1得到的相比，孔结构更小，其孔径在 $\sim 200\text{ nm}$ ，并且三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料活性物质负载量为 $7.5\text{mg cm}^{-2}$ 。

[0038] 实施例3

[0039] 与实施例1不同的是：(2)将制得的三维纳米多孔Ni-Co薄膜放入石英舟中，然后把装有纳米多孔Ni-Co薄膜的石英舟置于反应管炉膛外部区域，先通入氩气和氢气(氩气:氢

气=500:200sccm),此时将炉温升至900℃;待炉温升至指定温度后将石英舟快速移至反应管中部恒温区;在此温度下煅烧15分钟后将石英舟快速从反应管中部恒温区移至炉膛外部,在氩气的气氛下将样品快速降至室温,然后将样品从管式炉中取出,得到自支撑三维多孔Ni-Co薄膜。其余同实施例1,这里不再赘述。

[0040] 相比实例1,所制备自支撑三维多孔Ni-Co薄膜与实例1得到的相比,孔结构更大,其孔径在800~1200nm,三维多孔Ni-Co薄膜/CoMoO<sub>4</sub>复合材料活性物质负载量下降,为3.1mg cm<sup>-2</sup>。

[0041] 实施例4

[0042] (1) 制备CoMoO<sub>4</sub>材料

[0043] 4mmol六水硝酸钴和4mmol二水钼酸钠放入80ml去离子水中,充分搅拌后将其转移至100ml的聚四氟乙烯内衬的不锈钢反应釜中;然后放入真空干燥箱中加热到150℃,保温5小时,待反应釜冷却至室温,然后将制备的反应产物经过真空抽滤干燥,并Ar气氛下350℃煅烧2h得到CoMoO<sub>4</sub>材料

[0044] (2) 制备的CoMoO<sub>4</sub>材料的超电容性能测试。

[0045] 与实例1一样,这里不再赘述。

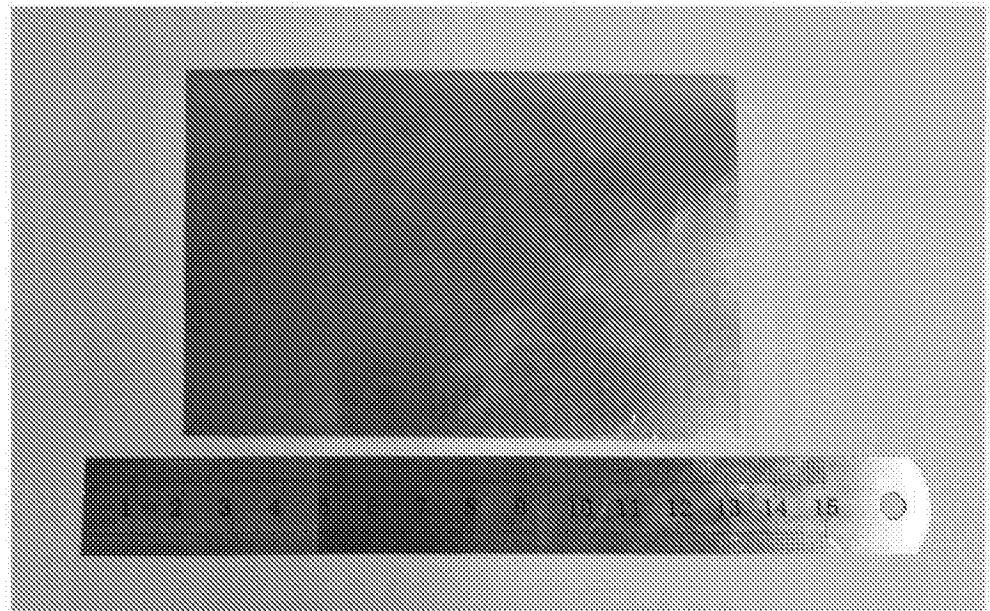


图1

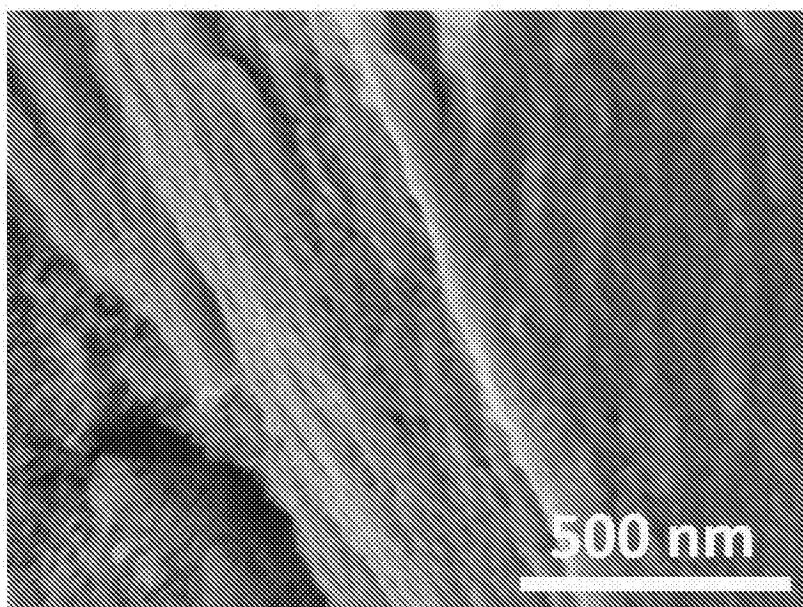


图2

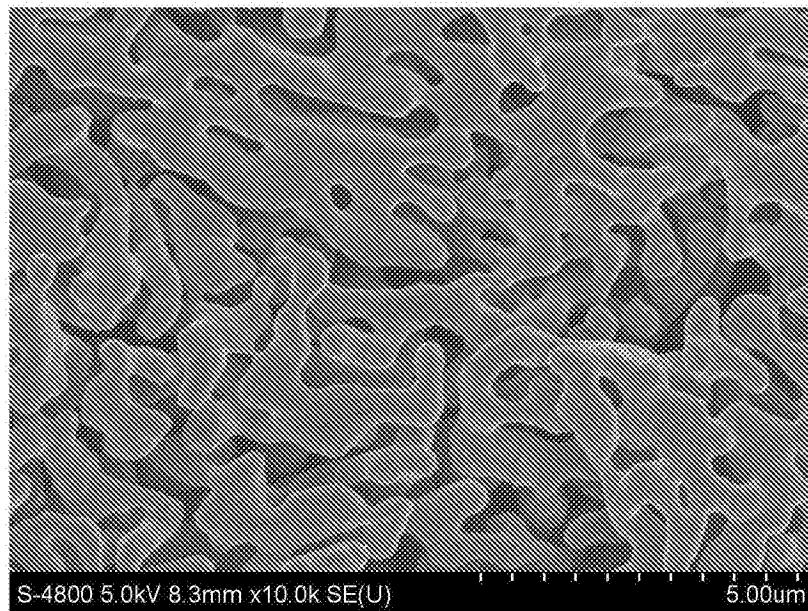


图3

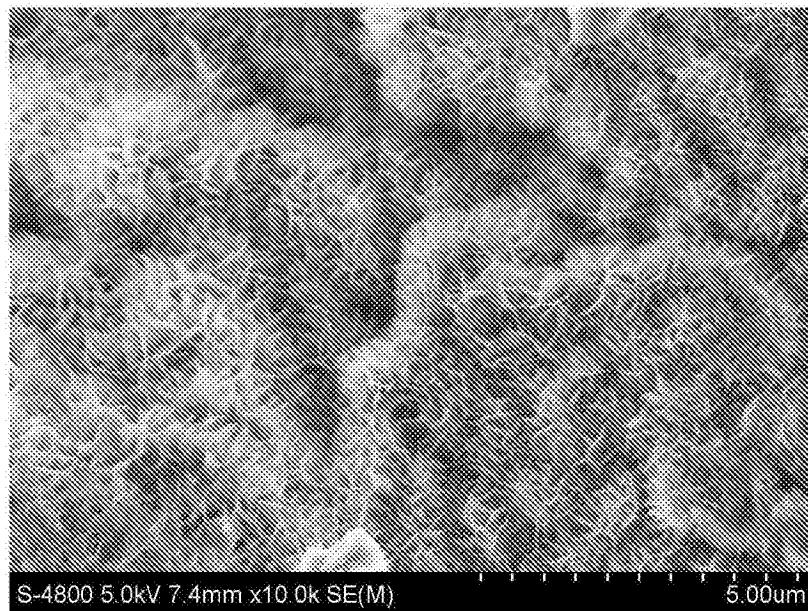


图4

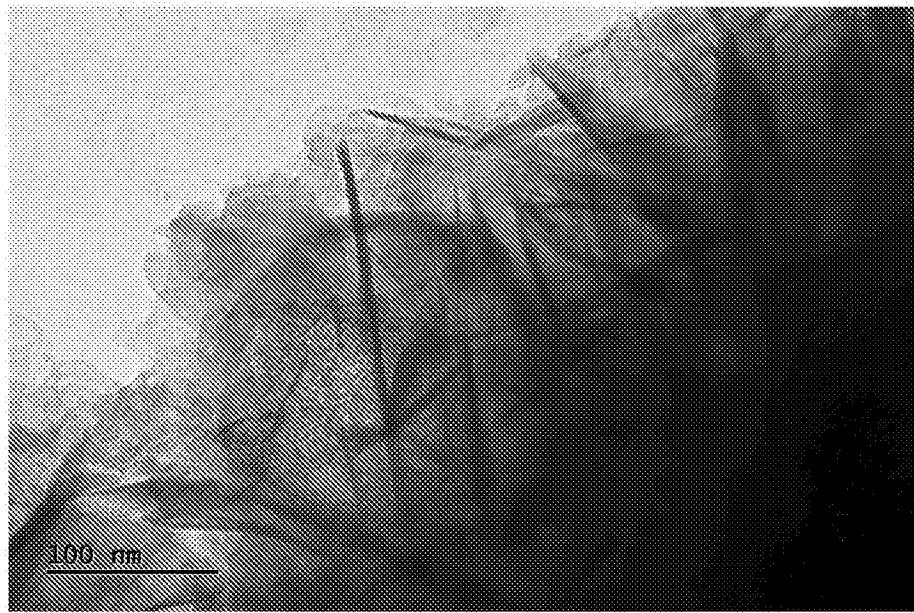


图5

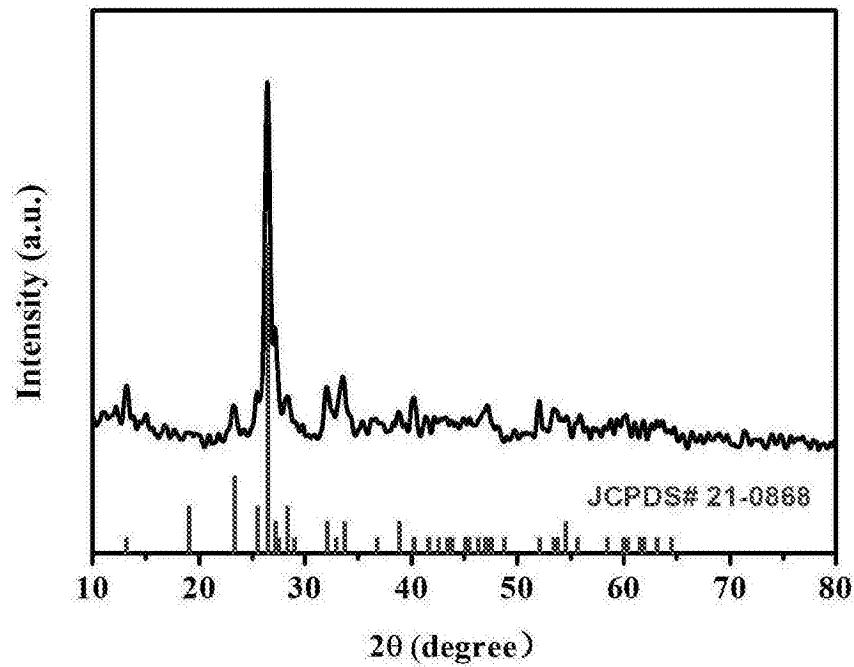


图6

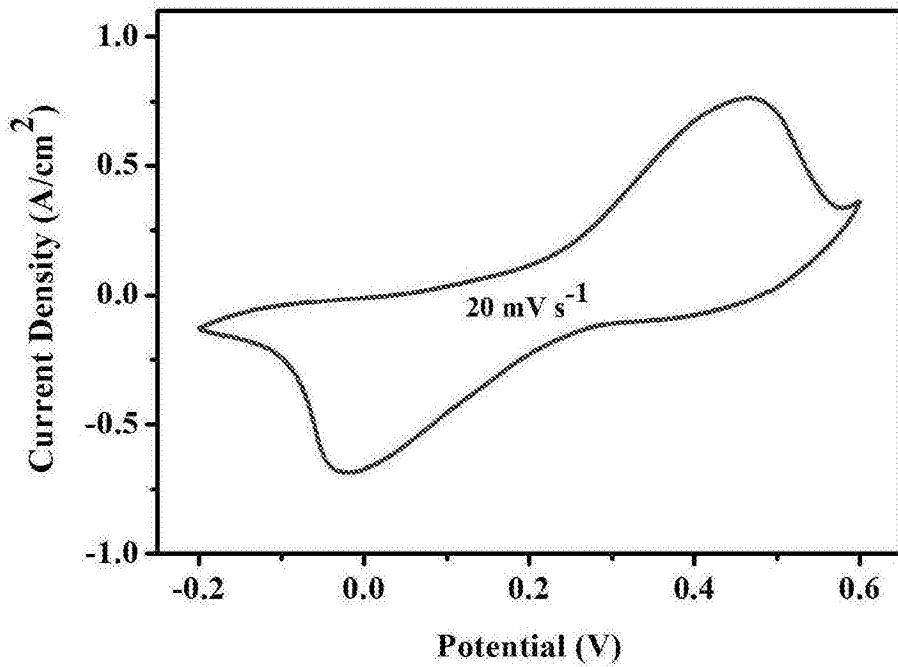


图7

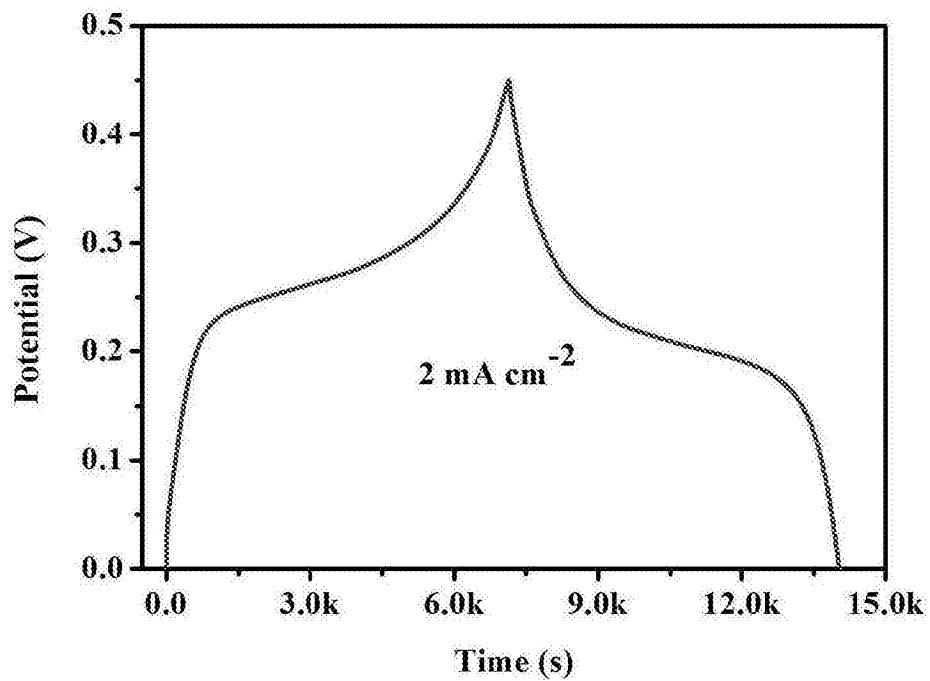


图8