



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 110164708 A

(43)申请公布日 2019.08.23

(21)申请号 201910410862.4

(22)申请日 2019.05.17

(71)申请人 杭州求实新材料科技有限公司
地址 310018 浙江省杭州市经济技术开发区学源街258号中国计量大学东区逸夫科技楼12层1211室

(72)发明人 牛棱渊 于世彦 张小美

(51) Int. Cl.
H01G 11/30(2013.01)
H01G 11/86(2013.01)

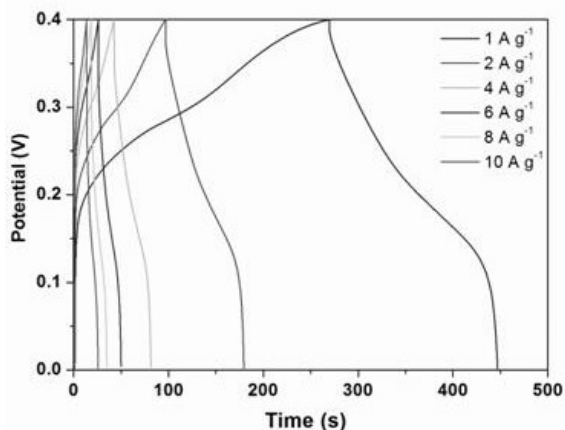
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

(54)发明名称

一种超级电容器用 $MnCo_2S_4$ 及其制备方法

(57)摘要

本发明属于超级电容器电极材料领域,具体提供了一种新型无粘结剂 $MnCo_2S_4$ 极片的制备技术。主要步骤如下:首先,对泡沫镍进行预处理以除去表面杂质;然后,加入一定比例锰源、钴源和尿素,采用水热合成法在泡沫镍基底原位生长 $MnCo_2O_4$ 前驱体;最后,将该前驱体硫化生成 $MnCo_2S_4$ 。相比于 $MnCo_2O_4$ 前驱体,所制备的 $MnCo_2S_4$ 电极材料具有良好的导电性、高比容量及优异的倍率性能。本发明通过原位生长技术,避免了有机粘结剂的使用,大大提高了极片的电化学性能,并简化了涂布法制备极片这一工艺;同时,所采用的原料廉价易得、成本低、反应条件绿色温和、简单易行。



1. 一种超级电容器用 MnCo_2S_4 的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 分别采用稀盐酸、丙酮和去离子水清洗市售泡沫镍,去除表面的有机和无机杂质,80℃真空干燥备用;

2) 将锰源、钴源、尿素溶解在去离子水中,然后置于高压反应釜中,并将预处理的泡沫镍放入其中,在100~180℃进行水热反应6~12h,获得在泡沫镍表面生长的 MnCo_2O_4 前驱体;

3) 将 MnCo_2O_4 前驱体通过去离子水清洗,然后在反应釜中加入硫源,于120~180℃下水热反应4~8h,去离子水清洗,80℃真空干燥后得到在泡沫镍原位生长的 MnCo_2S_4 。

2. 如权利要求1所述的一种超级电容器用 MnCo_2S_4 的制备方法,其特征在于,步骤2)中锰源:钴源:尿素的摩尔比为1:2:6-10。

3. 如权利要求1所述的一种超级电容器用 MnCo_2S_4 的制备方法,其特征在于,步骤3)中,硫源加入的量以硫化钠计为0.1-0.2 molL^{-1} 。

4. 如权利要求1所述的一种超级电容器用 MnCo_2S_4 的制备方法,其特征在于,步骤2)中水热反应的条件为于120℃反应8h。

5. 如权利要求1所述的一种超级电容器用 MnCo_2S_4 的制备方法,其特征在于,步骤3)中水热反应的条件为于140℃反应6h。

6. 如权利要求1所述的一种超级电容器用 MnCo_2S_4 的制备方法,其特征在于,在泡沫镍基底生成 MnCo_2S_4 的质量密度为2.5~3.2 mg cm^{-2} 。

一种超级电容器用 MnCo_2S_4 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领域,尤其涉及一种新型无粘结剂 MnCo_2S_4 极片的制备技术。

背景技术

[0002] 随着世界经济的不断发展,全球资源和能源日渐短缺,特别是化石燃料日益耗尽以及由其使用带来的环境污染等问题已严重威胁人类的生存。开发经济、环保、高效、高性能可再生储能系统成为解决这一问题的有效途径。超级电容器因其功率密度高、循环性能好、充电速度快等优点,有望应用于电动汽车、风能发电、航空航天以及消费类电子产品等诸多领域。

[0003] 电极材料是决定储能器件性能的核心因素,兼具高比容量、高能量密度、良好倍率性能及循环稳定性的电极材料一直是超级电容器研究的重点。目前,超级电容器用电极材料主要包括碳材料、金属氧化物、导电聚合物三大类。金属氧化物,如 NiO , Co_3O_4 , MnO_2 , MnO , NiCo_2O_4 等由于能够发生法拉第赝电容反应而具有远高于碳材料的比电容和比能量,有望作为未来超级电容器的主要材料。然而,金属氧化物材料的倍率性能和循环稳定性仍落后于碳材料,这成为限制其实际应用的瓶颈因素。金属硫化物与其相对应的金属氧化物相比具有更高的电导率和优异的电化学性能;同时,二元复合金属硫化物与单金属硫化物相比,可以结合两种金属离子的贡献,提供更多的氧化还原反应位点,因而高电导率二元复合金属硫化物是超级电容器电极材料的理想选择。

[0004] 除去电极材料的影响,极片制备工艺对材料电化学性能的影响也不可忽视。传统的极片都以涂布法制备,但该过程中需要使用有机粘结剂,而粘结剂的存在严重影响了极片的电导率、比容量和倍率性能;为了减少粘结剂的影响,通常需要加入一定量的导电剂,但导电剂仅起导电的作用,对材料比容量没有贡献;此外,导电剂的存在又会影响器件的振实密度和体积,这对于实际应用极为不利。

发明内容

[0005] 本发明的目的是针对现有技术中存在的问题,提供一种在泡沫镍基底原位制备高电导率 MnCo_2S_4 的方法,成功避免了有机粘结剂和无机导电剂的使用,克服了由于低电导率导致的氧化物材料倍率性能差的缺点。

[0006] 本发明所述的一种超级电容器用 MnCo_2S_4 的制备方法,首先,对泡沫镍进行预处理以除去表面杂质,然后加入一定比例的锰源、钴源和尿素,采用水热合成法在泡沫镍基底原位生长 MnCo_2O_4 前驱体,最后将该前驱体硫化生成 MnCo_2S_4 。

[0007] 进一步,步骤如下:

1) 分别采用稀盐酸、丙酮和去离子水清洗市售泡沫镍,去除表面的有机和无机杂质,80℃真空干燥备用;

2) 将锰源、钴源、尿素在去离子水中充分溶解得到反应液,然后置于高压反应釜中,并

将预处理的泡沫镍放入反应液中,100~180℃进行水热反应6~12h,获得泡沫镍表面生长 MnCo_2O_4 前驱体;

3)将 MnCo_2O_4 前驱体通过去离子水清洗,然后在反应釜中加入硫源,于120~180℃下水热反应4~8h,清洗干燥后得到在泡沫镍表面生长的 MnCo_2S_4 。

[0008] 进一步,步骤2)中锰源:钴源:尿素的摩尔比为1:2:6-10。其中锰源可以是锰盐类物质,钴源可以是钴盐类物质。其中,锰源在溶液中的摩尔浓度为0.01-0.1 molL^{-1} 。

[0009] 进一步,步骤3)中,硫源加入的量以硫化钠计为0.1-0.2 molL^{-1} 。

[0010] 更进一步,步骤2)中水热反应的条件为于120℃反应8h。

[0011] 更进一步,步骤3)中水热反应的条件为于140℃反应6h。

[0012] 该制备方法制备在泡沫镍基底生成 MnCo_2S_4 的质量密度为2.5~3.2 mg cm^{-2} 。

[0013] 本发明与现有技术相比,具有如下优点:1、本发明公开了一种制备过程简便、成本低廉的超级电容器用 MnCo_2S_4 的制备方法;2、通过水热合成法,在泡沫镍基底原位生长高电导率 MnCo_2S_4 ,成功避免了粘结剂和导电剂的使用,可有效提高极片的电导率和倍率性能,并减小器件的体积;3、所制备的 MnCo_2S_4 与 MnCo_2O_4 相比,导电性更好,比电容更高,倍率性能优良。

附图说明

[0014] 为了更清楚地说明本发明中的技术方案,下面将对现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍。

[0015] 图1为本发明实施例1中所制备的 MnCo_2S_4 在不同扫描速率下的循环伏安(CV)曲线图;

图2为本发明实施例1中所制备的 MnCo_2S_4 在不同电流密度下的恒电流充放电曲线图;

图3为本发明实施例1中所制备的 MnCo_2S_4 不同电流密度下比容量值图;

图4为本发明实施例1中所制备的 MnCo_2S_4 循环稳定性图;

图5为本发明实施例1中所制备的 MnCo_2S_4 的电化学阻抗谱图;

图6为本发明实施例1中所制备的 MnCo_2O_4 在不同电流密度下的恒电流充放电曲线图;

图7为本发明实施例1中所制备的 MnCo_2O_4 不同电流密度下比容量值图。

具体实施方式

[0016] 以下以具体实施例来说明本发明的技术方案,但是本发明的保护范围不限于此:

实施例1

一种超级电容器用 MnCo_2S_4 ,通过下列步骤制得:

1)清洗泡沫镍:将泡沫镍裁剪成1 cm *2 cm,先用3M稀盐酸浸泡20min超声清洗30min除去表面氧化层,再用丙酮浸泡20min超声清洗30min除去表面的有机杂质,最后反复用去离子水清洗3次,放入干燥箱中80℃烘干5h,备用;

2)采用水热法在泡沫镍表面生长 MnCo_2O_4 前驱体:将1mmol 氯化锰、2mmol氯化钴,8mmol尿素溶解在37.5mL去离子水中,接着将其倒入高压反应釜中,再将一片预处理过的泡沫镍放入其中,最后将高压反应釜充分拧紧,置于炉中在120℃加热反应8h,得到生长在泡沫镍表面的 MnCo_2O_4 前驱体;

3) 采用水热法在泡沫镍表面原位生长 MnCo_2S_4 :将50mL 0.1molL^{-1} 的硫化钠溶液转移到反应釜中,密封,140℃反应6h。待反应釜冷却至室温时,取出负载有活性物质的泡沫镍,无水乙醇洗涤3次,去离子水清洗3次,80℃条件下干燥 8h,得到在泡沫镍表面生长的 MnCo_2S_4 ,并且 MnCo_2S_4 在泡沫镍表面的质量密度为 3.1 mg cm^{-2} 。

[0017] 将上述电极材料剪裁成合适的大小,组成三电极体系进行测试,测试该超级电容器电极的循环伏安特性、比容量、倍率性能、交流阻抗和循环稳定性能。所用电解液为 2mol L^{-1} 的KOH 溶液,参比电极选用饱和甘汞电极,辅助电极选择铂电极。

[0018] 电化学结果分析:图1为材料在不同扫描速率下的循环伏安(CV)曲线图,该图中能够明显看到 $10\sim 100\text{ mVs}^{-1}$ 的范围内,每个封闭曲线都有一对较明显的氧化还原峰,说明发生了可逆的氧化还原反应;在扫描速率不断增大的情况下,CV 曲线并没有发生明显的变形,这说明了其快速的充放电性能。图2为不同电流密度下的恒电流充放电曲线图,由图可见其充放电曲线的充电和放电部分基本对称,并且当电流密度发生变化时,也并没有很明显的电压降,则说明了该电极材料具有良好的可逆性和库伦效率;根据放电时间,算出不同电流密度下的比电容,如图3所示。在电流密度为 1,2,4,6,8 和 10 A g^{-1} 时,计算所得比容量分别为444.8,413.5,388.5,358.2,332.8 和 301 F g^{-1} ,证明该材料具有较大的电容量和优良的倍率性能。电极材料的循环稳定性如图4所示,在电流密度为 6 A g^{-1} 下对电极材料进行了2000次连续的充放电循环,比电容保持率约92%,表明其具有良好的电化学循环稳定性。图5为 MnCo_2S_4 的电化学阻抗谱,其中高频区的半圆表示其电荷转移阻抗(R_{ct}),半圆直径越小说明其电荷转移阻抗较小,半圆弧起点在横轴上的截距是本征阻抗(R_b),在低频区域上的斜率表示了它的扩散阻抗,斜率越高,扩散阻抗越低;由图可知,由于无粘结剂极片的高电导率,该 MnCo_2S_4 扩散电阻较低。

[0019] 一种超级电容器用 MnCo_2O_4 的制备方法,与一种超级电容器用 MnCo_2S_4 的区别仅在于:步骤3)将步骤2)获得的负载有 MnCo_2O_4 前驱体的泡沫镍在80℃下干燥8 h,之后将其置入马弗炉中300℃退火2 h,其余条件及参数相同。

[0020] MnCo_2S_4 在不同电流密度下的恒电流充放电曲线如图2所示, MnCo_2O_4 在不同电流密度下的恒电流充放电曲线如图6所示,结合图2和图6可知,在相同电流密度下, MnCo_2S_4 比起对应的氧化物具有更长的充放电时间,证明 MnCo_2S_4 更高的比容量和更优异的电荷储存能力。

[0021] MnCo_2S_4 不同电流密度下比容量值如图3所示, MnCo_2O_4 在不同电流密度下比容值如图7所示,结合图3和图7可知,在相同条件下, MnCo_2S_4 具有更优异的倍率性能,证明硫化物具有更高的电导率。

[0022] 实施例2

一种超级电容器用 MnCo_2S_4 ,通过下列步骤制得:

1) 清洗泡沫镍:将泡沫镍裁剪成 $1\text{cm}\times 2\text{ cm}$:先用3M稀盐酸浸泡20min超声清洗30min除去表面氧化层,再用丙酮浸泡20min超声清洗30min除去表面的有机杂质,最后反复用去离子水清洗3次,放入干燥箱中80℃烘干5h,备用;

2) 采用水热法在泡沫镍表面生长 MnCo_2O_4 前驱体:将 0.5mmol 氯化锰、 1mmol 氯化钴, 4mmol 尿素溶解在 37.5mL 去离子水中,接着将其倒入高压反应釜中,再将一片预处理过的泡沫镍放入其中,最后将高压反应釜充分拧紧,置于炉中在 120°C 加热反应8h,得到生长在泡

沫镍表面的锰钴氧化物前驱体；

3) 采用水热法在泡沫镍表面生长 MnCo_2S_4 : 将25mL 0.1molL^{-1} 的硫化钠溶液转移到反应釜中, 密封, 140°C 反应6h。待反应釜冷却至室温时, 取出负载有活性物质的泡沫镍, 无水乙醇洗涤3次, 去离子水清洗3次, 80°C 条件下干燥8h, 得到在泡沫镍表面原位生长的 MnCo_2S_4 , 并且 MnCo_2S_4 在泡沫镍表面的质量密度为 2.9 mg cm^{-2} 。

[0023] 实施例3

1) 清洗泡沫镍: 将泡沫镍裁剪成 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$: 先用稀盐酸浸泡20min超声清洗30min除去表面氧化层, 再用丙酮浸泡20min超声清洗30min除去表面的有机杂质, 最后反复用去离子水清洗3次, 放入干燥箱中 80°C 烘干5h, 备用;

2) 采用水热法在泡沫镍表面生长 MnCo_2O_4 前驱体: 将1mmol 硝酸锰、2mmol硝酸钴, 6mmol尿素溶解在 37.5mL去离子水中, 接着将其倒入高压反应釜中, 再将一片预处理过的泡沫镍放入其中, 最后将高压反应釜充分拧紧, 置于炉中在 100°C 加热反应12h, 得到生长在泡沫镍表面的锰钴氧化物前驱体;

3) 采用水热法在泡沫镍表面生长 MnCo_2S_4 : 将50mL 0.15molL^{-1} 的硫化钠溶液转移到反应釜中, 密封, 120°C 反应8h。待反应釜冷却至室温时, 取出负载有活性物质的泡沫镍, 无水乙醇洗涤3次, 去离子水清洗3次, 80°C 条件下干燥8h, 得到在泡沫镍表面生长的 MnCo_2S_4 , 并且 MnCo_2S_4 在泡沫镍表面的质量密度为 2.5 mg cm^{-2} 。

[0024] 实施例4

1) 清洗泡沫镍: 将泡沫镍裁剪成 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$: 先用稀盐酸浸泡20min超声清洗30min除去表面氧化层, 再用丙酮浸泡20min超声清洗30min除去表面的有机杂质, 最后反复用去离子水清洗3次, 放入干燥箱中 80°C 烘干5h, 备用;

2) 采用水热法在泡沫镍表面生长 MnCo_2O_4 前驱体: 将1mmol 硝酸锰、2mmol硝酸钴, 10mmol尿素溶解在 37.5mL去离子水中, 接着将其倒入高压反应釜中, 再将一片预处理过的泡沫镍放入其中, 最后将高压反应釜充分拧紧, 置于炉中在 180°C 加热反应6h, 得到生长在泡沫镍表面的锰钴氧化物前驱体;

3) 采用水热法在泡沫镍表面生长 MnCo_2S_4 : 将50mL 0.2molL^{-1} 的硫化钠溶液转移到反应釜中, 密封, 180°C 反应4h。待反应釜冷却至室温时, 取出负载有活性物质的泡沫镍, 无水乙醇洗涤3次, 去离子水清洗3次, 80°C 条件下干燥8h, 得到在泡沫镍表面生长的 MnCo_2S_4 , 并且 MnCo_2S_4 在泡沫镍表面的质量密度为 2.6 mg cm^{-2} 。

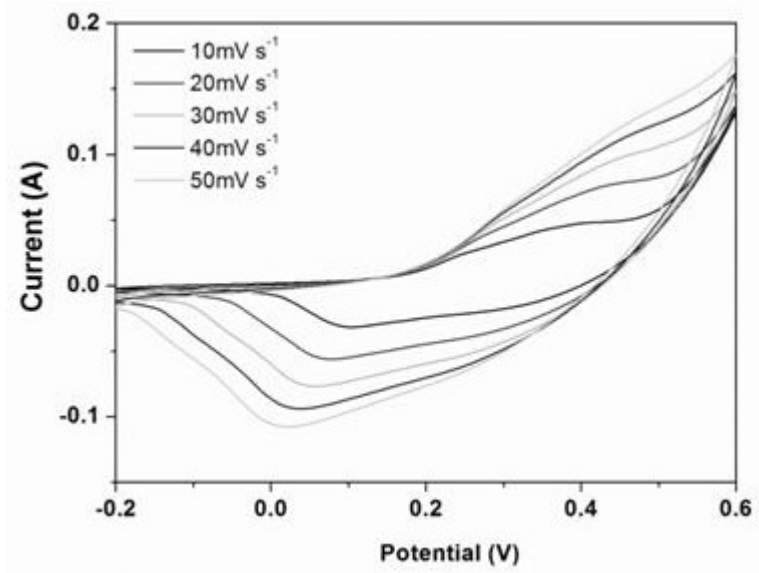


图1

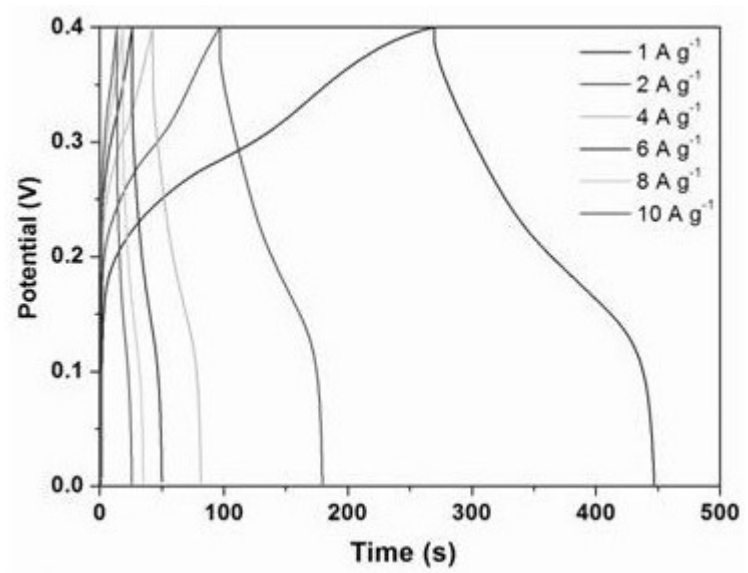


图2

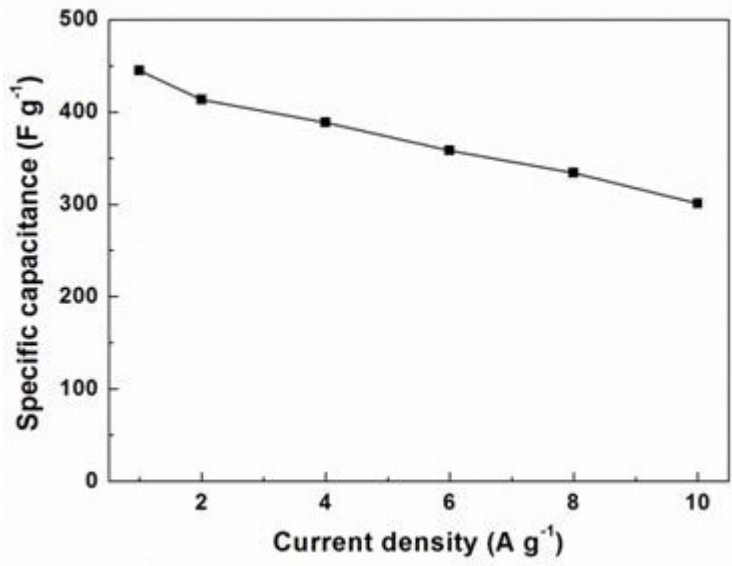


图3

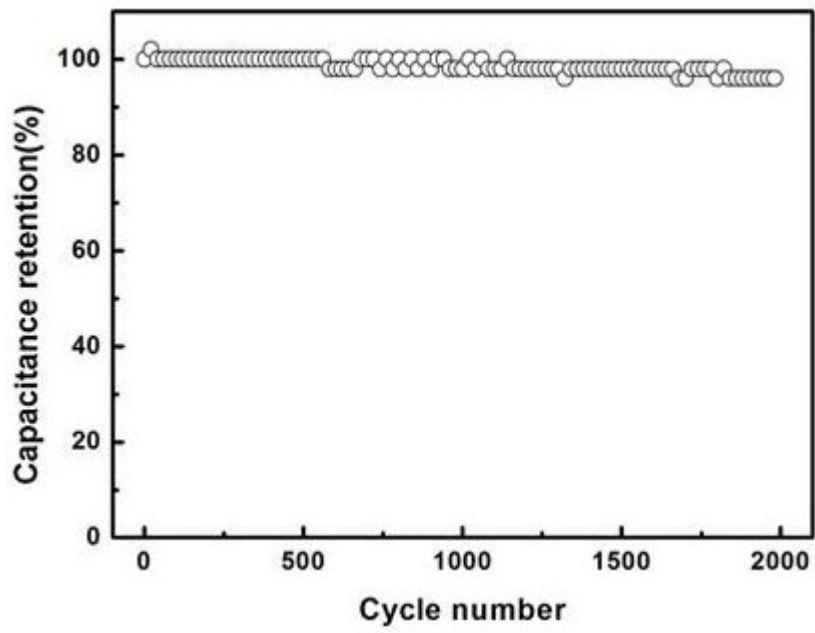


图4

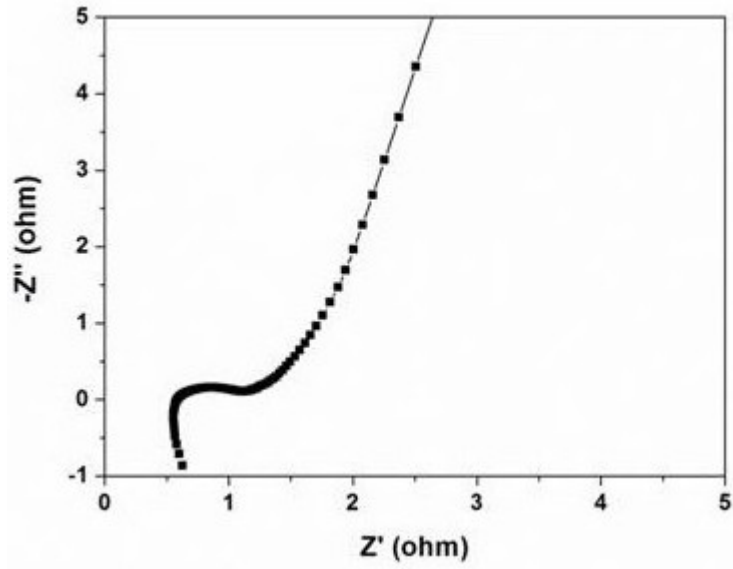


图5

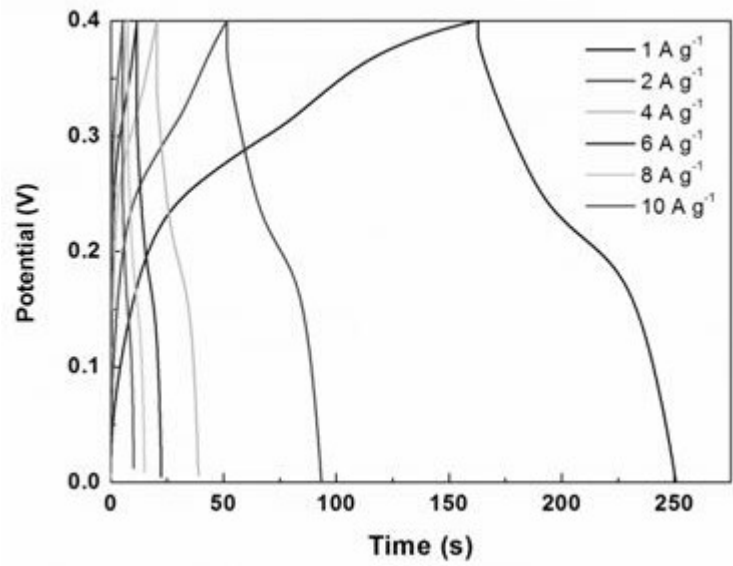


图6

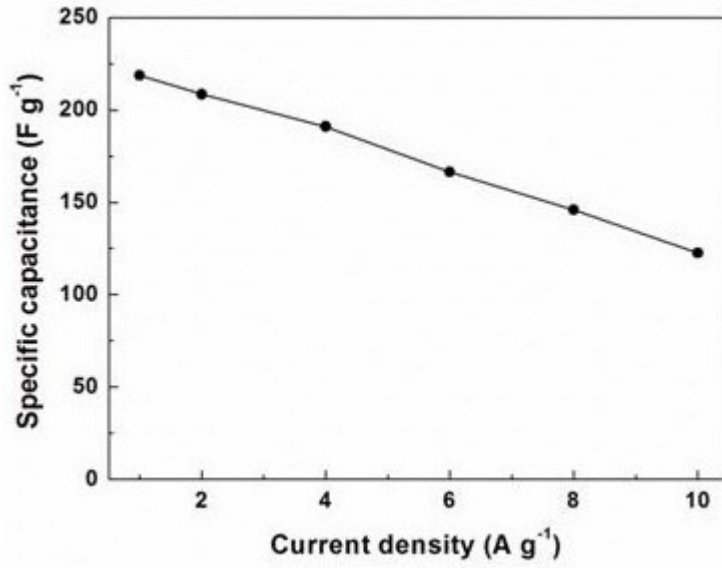


图7