



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 110211817 B

(45) 授权公告日 2021.05.18

(21) 申请号 201910522759.9

H01G 11/30 (2013.01)

(22) 申请日 2019.06.17

H01G 11/22 (2013.01)

H01G 11/28 (2013.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 110211817 A

(56) 对比文件

CN 107195485 A, 2017.09.22

CN 106058243 A, 2016.10.26

CN 105097299 A, 2015.11.25

CN 107195471 A, 2017.09.22

CN 107527752 A, 2017.12.29

JP 5447452 B2, 2014.03.19

(43) 申请公布日 2019.09.06

(73) 专利权人 河南师范大学

地址 453007 河南省新乡市牧野区建设东路46号

审查员 李慧

(72) 发明人 常玖利 臧仕琦 高志永 郭玉明

王一凡 武大鹏 蒋凯

(74) 专利代理机构 新乡市平原智汇知识产权代

理事务所(普通合伙) 41139

代理人 路宽

(51) Int. Cl.

H01G 11/86 (2013.01)

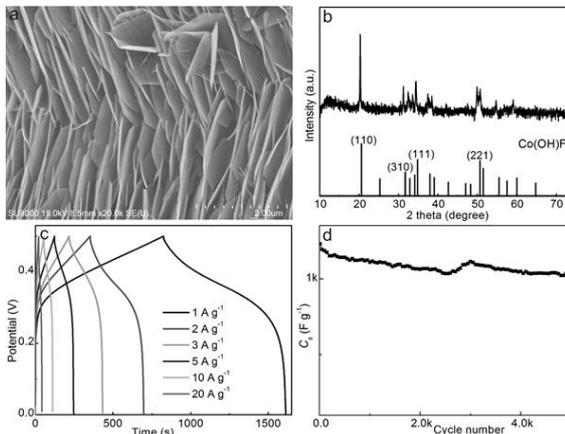
权利要求书2页 说明书5页 附图2页

(54) 发明名称

一种铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法

(57) 摘要

本发明公开了一种铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法,通过一步水热反应在预先洗涤处理的泡沫镍集流体表面沉积铝掺杂碱式氟化钴活性层,该活性材料呈现超薄纳米片阵列结构,能提供快速电子、离子扩散传输通道,材料中F⁻离子的引入可调节活性材料的晶相,并能提高材料表面极性和亲水性,有助于电极和电解质的充分接触,获得较高电极表面利用率。本发明所制作的铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列法拉第电极可借助Al³⁺和F⁻离子的双掺杂有效调节活性层的物相,电子离子扩散传输通道,表面极性和法拉第活性,从而有效提高电极法拉第电容性能。该电极制作方法简单快捷,电容性能优越,可用于组装高性能超级电容器。



1. 一种铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法,其特征具体过程为:

步骤S1:泡沫镍集流体的清洗处理

将泡沫镍裁切成边长为2 cm的正方形小片,再将裁切后的泡沫镍放置在 1 mol L^{-1} 的盐酸溶液中浸泡处理1 h,去除泡沫镍表面的氧化物杂质,然后依次用去离子水和丙酮清洗得到泡沫镍集流体备用;

步骤S2:表面沉积 Al-Co(OH)F 超薄纳米片阵列活性层的泡沫镍电极的制作

将可溶性钴盐和可溶性铝盐用去离子水溶解,再加入尿素和氟化铵或六亚甲基四铵和氟化铵,然后将得到的混合溶液转移至水热反应釜中,再将清洗处理的泡沫镍集流体置入反应溶液中,密封反应釜,于 $80\sim 120^\circ\text{C}$ 水热反应2~12 h,在泡沫镍表面均匀沉积浅紫色活性层,然后经过去离子水超声清洗去除未能牢固沉积的部分,再放入烘箱中于 60°C 干燥12 h得到表面沉积 Al-Co(OH)F 超薄纳米片阵列活性层的泡沫镍电极;

所述 Al-Co(OH)F 超薄纳米片阵列活性层呈薄片状整齐垂直排列在泡沫镍集流体表面,具有较高的电化学活性面积,其垂直片层和孔道能够满足电解质离子及电子快速传输,同时 F^- 和 Al^{3+} 的掺入引起Co氧化值的升高,使法拉第活性Co元素发生更充分、快速氧化还原反应,从而有效提高电极的法拉第电容性能;

所述可溶性钴盐为硝酸钴、氯化钴、硫酸钴或醋酸钴,所述可溶性铝盐为硝酸铝、氯化铝或硫酸铝,所述可溶性钴盐和可溶性铝盐的总摩尔量为 2 mmol 、尿素或六亚甲基四铵的摩尔量为 $1\sim 15 \text{ mmol}$,氟化铵的摩尔量为 $2\sim 15 \text{ mmol}$ 。

2. 根据权利要求1所述的铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法,其特征具体步骤为:将 1 mmol 醋酸钴和 1 mmol 硝酸铝溶解于 80 mL 去离子水中,加入 10 mmol 尿素和 8 mmol 氟化铵,充分搅拌溶解形成反应溶液,将该反应溶液转移至 100 mL 反应釜中,把预先洗涤处理的边长为 2 cm 正方形泡沫镍集流体浸泡在反应溶液中,密封反应釜后于 80°C 水热反应5 h,冷却、超声洗涤、干燥,在泡沫镍表面沉积 Al-Co(OH)F 超薄纳米片阵列活性层,将该电极作为工作电极,氧化汞和铂片电极分别作为参比电极和辅助电极,浸没在 1 mol L^{-1} 的KOH电解质中测试其法拉第电容性能,该电极在 1 Ag^{-1} 电流密度下的比容为 318 Fg^{-1} ,经5000次充放电之后初始比容保持率为47%。

3. 根据权利要求1所述的铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法,其特征具体步骤为:将 1.8 mmol 硝酸钴和 0.2 mmol 硝酸铝溶解于 80 mL 去离子水中,加入 10 mmol 尿素和 8 mmol 氟化铵,充分搅拌溶解形成反应溶液,将该反应溶液转移至 100 mL 反应釜中,把预先洗涤处理的边长为 2 cm 正方形泡沫镍集流体浸泡在反应溶液中,密封反应釜后于 90°C 条件下水热反应2 h,冷却、超声洗涤、干燥,在泡沫镍表面沉积 Al-Co(OH)F 超薄纳米片阵列活性层,将该电极作为工作电极,氧化汞和铂片电极分别作为参比电极和辅助电极,浸没在 2 mol L^{-1} 的KOH电解质中测试其法拉第电容性能,该电极在 5 Ag^{-1} 电流密度下的比容为 1230 Fg^{-1} , $1\sim 20 \text{ Ag}^{-1}$ 范围内的比容维持率为53%,经5000次循环充放电之后初始比容保持率为84%。

4. 根据权利要求1所述的铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法,其特征具体步骤为:将 1.8 mmol 氯化钴和 0.2 mmol 硝酸铝溶解于 80 mL 去离子水中,加入 15 mmol 六亚甲基四铵和 4 mmol 氟化铵,充分搅拌溶解形成反应溶液,将该反应溶液转移到 100 mL 反应釜中,把预先洗涤处理的边长为 2 cm 正方形泡沫镍集流体浸泡在反应溶液中,密封

反应釜后于90 °C条件下水热反应3 h,冷却、超声洗涤、干燥,在泡沫镍表面沉积Al-Co(OH)F超薄纳米片阵列活性层,将该电极作为工作电极,氧化汞和铂片电极分别作为参比电极和辅助电极,浸泡在2 molL⁻¹的KOH电解质中测试其法拉第电容性能,该电极在1 Ag⁻¹电流密度下的比容为1140 Fg⁻¹,经5000次循环充放电之后初始比容保持率为92%。

5. 根据权利要求1所述的铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法,其特征在于具体步骤为:所述铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法,其特征在于具体步骤为:将1.8 mmol硝酸钴和0.2 mmol硝酸铝溶解于80 mL去离子水中,加入8 mmol尿素和15 mmol氟化铵,充分搅拌溶解形成反应溶液,将该反应溶液转移至100 mL反应釜中,把预先洗涤处理的边长为2 cm正方形泡沫镍集流体浸泡在反应溶液中,密封反应釜后于100 °C条件下水热反应10 h,冷却、超声洗涤、干燥,在泡沫镍表面沉积Al-Co(OH)F超薄纳米片阵列活性层,将该电极作为工作电极,氧化汞和铂片电极分别作为参比电极和辅助电极,浸泡在2 molL⁻¹的KOH电解质中测试其法拉第电容性能,该电极在1 Ag⁻¹电流密度下的比容为920 Fg⁻¹。

一种铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法

技术领域

[0001] 本发明属于超级电容器电极的制作技术领域,具体涉及一种铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法。

背景技术

[0002] 超级电容器是一类安全高效的能量储存和管理器件,具有优越的功率密度、充放电倍率、循环寿命及良好的操作安全性,在不间断电源、插电或混合动力汽车、电磁脉冲设施以及便携电子产品方面有广泛的应用前景。超级电容器的能量储存方式主要包括双电层电容和法拉第电容两种方式,前者主要通过电解质离子在多孔电极表面的物理吸附储存电荷,由于电解质离子之间的静电斥力,其比容较低。法拉第电容主要通过电极材料的氧化还原反应储存电荷,其储能机理与电池类似,具有更高比容和能量密度。

[0003] 电极材料是超级电容器电荷储存和传输的主体,其比表面积、电子离子扩散传输通道及法拉第活性直接决定相应超级电容器的储能性能。过渡金属元素具有多种氧化值,可以通过不同氧化值物种之间的多电子氧化还原反应提供较高比容,因此,人们设计合成出各种不同法拉第活性和不同结构的过渡金属化合物电极材料,用以提高超级电容器比容及能量密度。改善电极法拉第活性的传统思路主要包括法拉第活性元素氧化值的调节、不同法拉第活性材料的复合以及表面缺陷的引入等途径。异质元素掺杂是一类提高电极材料法拉第活性的全新方法,可以通过异质元素的引入调节电极材料结构、表面极性及氧化值,从而有效提高电容性能。F元素具有较高电负性和电子亲和能,将其掺入法拉第活性材料晶格当中能有效调节相邻金属元素的氧化值、材料晶相及表面极性,从而显著提高电极法拉第活性。 Al^{3+} 离子具有较高离子势(较高电荷及较小离子半径),不仅能调节法拉第活性过渡金属元素的氧化值,而且能与过渡金属形成层状双金属氢氧化物,提高电极法拉第活性并构建高效电子、离子传输通道,获得更高电容性能。由此可见,通过 F^- 和 Al^{3+} 对法拉第过渡金属化合物进行双掺杂,有望通过调控法拉第活性和结构特性双重途径提高法拉第材料电容性能,制作出较高比容和能量密度的超级电容器。

[0004] 基于上述设计思路,本发明采用 F^- 和 Al^{3+} 调节Co前驱体的水解和组装,在泡沫镍集流体表面沉积 Al-Co(OH)F 超薄纳米片阵列状活性层,通过两种异质元素离子调控活性层的晶相、表面亲水性及电子、离子传输通道,制作出高性能法拉第电极,用于超级电容器电极展示出良好电容性能。本发明所述的电极制作工艺简便实用,设计新颖,法拉第电容性能优越,可为高性能超级电容器电极的设计提供新的思路。

发明内容

[0005] 本发明解决的技术问题是提供了一种铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法,该方法经过 F^- 和 Al^{3+} 双掺杂调控电极活性材料晶相、形貌以及法拉第活性,一步水热法便可制作出不含粘结剂的超级电容器电极。所制作的 Al-Co(OH)F 超薄纳米片阵列状电极是在固定钴盐和铝盐前驱体总用量的情况下,通过调控两者的比例、氟化铵的用量、反

应的温度以及时间,优化所制作电极的电容性能,获得了较高比容和良好的循环稳定性。

[0006] 本发明为解决上述技术问题采取如下技术方案,一种铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法,其特征在于具体过程为:

[0007] 步骤S1:泡沫镍集流体的清洗处理

[0008] 将泡沫镍裁切成边长为2 cm的正方形小片,再将裁切后的泡沫镍放置在1 mol L⁻¹的盐酸溶液中浸泡处理1 h,去除泡沫镍表面的氧化物杂质,然后依次用去离子水和丙酮清洗得到泡沫镍集流体备用;

[0009] 步骤S2:A1-Co(OH)F超薄纳米片阵列电极的制作

[0010] 将可溶性钴盐和可溶性铝盐用去离子水溶解,再加入尿素和氟化铵或六亚甲基四铵和氟化铵,然后将得到的混合溶液转移至水热反应釜中,再将清洗处理的泡沫镍集流体置入反应溶液中,密封反应釜,于80~120℃水热反应2~12 h,在泡沫镍表面均匀沉积浅紫色活性层,然后经过去离子水超声清洗去除未能牢固沉积的部分,再放入烘箱中于60℃干燥12 h得到表面沉积A1-Co(OH)F超薄纳米片阵列活性层的泡沫镍电极;

[0011] 所述A1-Co(OH)F活性层呈薄片状整齐垂直排列在泡沫镍集流体表面,具有较高的电化学活性面积,其垂直片层和孔道能够满足电解质离子及电子快速传输,同时F⁻和Al³⁺的掺入引起Co氧化值的升高,使法拉第活性Co元素发生更充分、快速氧化还原反应,从而有效提高电极的法拉第电容性能。

[0012] 优选的,步骤S2中所述可溶性钴盐为硝酸钴、氯化钴、硫酸钴或醋酸钴。

[0013] 优选的,所述S2中所述可溶性铝盐为硝酸铝、氯化铝或硫酸铝。

[0014] 优选的,步骤S2中所述可溶性钴盐和可溶性铝盐的总摩尔量为2 mmol、尿素或六亚甲基四铵的摩尔量为1~15 mmol,氟化铵的摩尔量为2~15 mmol。

[0015] 优选的,所述铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法,其特征在于具体步骤为:将1 mmol醋酸钴和1 mmol硝酸铝溶解于80 mL去离子水中,加入10 mmol尿素和8 mmol氟化铵,充分搅拌溶解形成反应溶液,将该反应溶液转移至100 mL反应釜中,把预先洗涤处理的边长为2 cm正方形泡沫镍集流体浸泡在反应溶液中,密封反应釜后于80℃水热反应5 h,冷却、超声洗涤、干燥,在泡沫镍表面沉积A1-Co(OH)F超薄纳米片状活性层,将该电极作为工作电极,氧化汞和铂片电极分别作为参比电极和辅助电极,浸没在1 molL⁻¹的KOH电解质中测试其法拉第电容性能,该电极在1 Ag⁻¹电流密度下的比容为318 Fg⁻¹,经5000次充放电之后初始比容保持率为47%。

[0016] 优选的,所述铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法,其特征在于具体步骤为:将1.8 mmol硝酸钴和0.2 mmol硝酸铝溶解于80 mL去离子水中,加入10 mmol尿素和8 mmol氟化铵,充分搅拌溶解形成反应溶液,将该反应溶液转移至100 mL反应釜中,把预先洗涤处理的边长为2 cm正方形泡沫镍集流体浸泡在反应溶液中,密封反应釜后于90℃条件下水热反应2 h,冷却、超声洗涤、干燥,在泡沫镍表面沉积A1-Co(OH)F超薄纳米片阵列状活性层,将该电极作为工作电极,氧化汞和铂片电极分别作为参比电极和辅助电极,浸没在2 molL⁻¹的KOH电解质中测试其法拉第电容性能,该电极在5 Ag⁻¹电流密度下的比容为1230 Fg⁻¹,1~20 Ag⁻¹范围内的比容维持率为53%,经5000次循环充放电之后初始比容保持率为84%。

[0017] 优选的,所述铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法,其特征在于具

体步骤为:将1.8 mmol氯化钴和0.2 mmol硝酸铝溶解于80 mL去离子水中,加入15 mmol六亚甲基四铵和4 mmol氟化铵,充分搅拌溶解形成反应溶液,将该反应溶液转移到100 mL反应釜中,把预先洗涤处理的边长为2 cm正方形泡沫镍集流体浸泡在反应溶液中,密封反应釜后于90 °C条件下水热反应3 h,冷却、超声洗涤、干燥,在泡沫镍表面沉积Al-Co(OH)F超薄纳米片阵列状活性层,将该电极作为工作电极,氧化汞和铂片电极分别作为参比电极和辅助电极,浸泡在2 molL⁻¹的KOH电解质中测试其法拉第电容性能,该电极在1 Ag⁻¹电流密度下的比容为1140 Fg⁻¹,经5000次循环充放电之后初始比容保持率为92%。

[0018] 优选的,所述铝掺杂碱式氟化钴超薄纳米片阵列电极的制作方法,其特征在于具体步骤为:将1.8 mmol硝酸钴和0.2 mmol硝酸铝溶解于80 mL去离子水中,加入8 mmol尿素和15 mmol氟化铵,充分搅拌溶解形成反应溶液,将该反应溶液转移至100 mL反应釜中,把预先洗涤处理的边长为2 cm正方形泡沫镍集流体浸泡在反应溶液中,密封反应釜后于100 °C条件下水热反应10 h,冷却、超声洗涤、干燥,在泡沫镍表面沉积Al-Co(OH)F超薄纳米片阵列状活性层,将该电极作为工作电极,氧化汞和铂片电极分别作为参比电极和辅助电极,浸泡在2 molL⁻¹的KOH电解质中测试其法拉第电容性能,该电极在1 Ag⁻¹电流密度下的比容为920 Fg⁻¹。

[0019] 本发明所述Al-Co(OH)F超薄纳米片阵列电极的电容性能测试过程为:将沉积纳米片活性层的泡沫镍作为工作电极,氧化汞和铂片电极分别作参比电极和辅助电极,浸没在0.5~5 molL⁻¹的KOH电解液中,构成三电极体系测试所制作Al-Co(OH)F电极的电容性能。

[0020] 本发明制作的Al-Co(OH)F超薄纳米片阵列电极以可溶性钴盐为原料,在尿素反应介质中加入一定量的可溶性铝盐和氟化铵作为掺杂物质,在特定温度下水热反应,将F⁻和Al³⁺双掺杂的Al-Co(OH)F超薄纳米片阵列活性层牢固沉积在集流体表面形成法拉第电极,有效降低活性层与集流体之间的界面电阻,同时避免了电极制作过程中导电剂和粘结剂的使用,其较高活性表面暴露比率有助于获得较高电容性能。所制备的Al-Co(OH)F活性层呈薄片状整齐垂直排列在集流体表面,具有较高的电化学活性面积,其垂直片层和孔道可满足电解质离子及电子快速传输,同时F⁻和Al³⁺的掺入引起Co氧化值的升高,使法拉第活性Co元素发生更充分、快速氧化还原反应,从而有效提高电极的法拉第电容性能。该电极制作工艺简单,同时具有优越电容性能,可为高性能法拉第电容电极的设计提供可行、有效的方案。

附图说明

[0021] 图1为本发明实施例1所制作Al-Co(OH)F电极的扫描电镜图(SEM)和活性材料X射线衍射图(XRD)。由图可知该Al-Co(OH)F活性层在较高Al³⁺含量情况下呈现出弯曲超薄片状形貌,交联沉积在泡沫镍集流体表面形成多孔结构,该活性层呈现氟化铝晶相。

[0022] 图2为本发明实施例2所制作Al-Co(OH)F电极的扫描电镜图(SEM),XRD,不同电流密度下的充放电曲线和循环稳定性曲线。由图可知,该Al-Co(OH)F活性层在较低Al³⁺含量情况下呈现垂直纳米片交叉堆叠阵列结构,有利于电解质在片层间隙的快速扩散渗透,提高电极表面利用率,其晶相为Co(OH)F相,同时衍射峰位置稍微向低角度偏移,表明F⁻和Al³⁺的成功掺入并引起晶格膨胀。充放电曲线和循环性能曲线表明该电极具有较高比容和循环稳定性。

具体实施方式

[0023] 下面结合实施例对本发明的上述内容做进一步详细说明。本实施例在以本发明为技术方案为前提下实施,给出了详细的实施方式和操作过程,但本发明的保护范围不限于以下实施例。

[0024] 实施例1

[0025] 将1 mmol醋酸钴和1 mmol硝酸铝溶解于80 mL去离子水中,加入10 mmol尿素和8 mmol氟化铵,充分搅拌溶解形成反应溶液,将该反应溶液转移至100 mL反应釜中,把预先洗涤处理的边长为2 cm正方形泡沫镍集流体浸泡在反应溶液中,密封反应釜后于80 °C水热反应5 h,冷却、超声洗涤、干燥,在泡沫镍表面沉积Al-Co(OH)F超薄纳米片阵列状活性层(图1)。将该电极作为工作电极,氧化汞和铂片电极分别作为参比电极和辅助电极,浸没在1 molL⁻¹的KOH电解质中测试其法拉第电容性能。该电极在1 Ag⁻¹电流密度下的比容为318 Fg⁻¹,经5000次充放电之后初始比容保持率为47%。

[0026] 实施例2

[0027] 将1.8 mmol硝酸钴和0.2 mmol硝酸铝溶解于80 mL去离子水中,加入10 mmol尿素和8 mmol氟化铵,充分搅拌溶解形成反应溶液,将该反应溶液转移至100 mL反应釜中,把预先洗涤处理的边长为2 cm正方形泡沫镍集流体浸泡在反应溶液中,密封反应釜后于90 °C条件下水热反应2 h,冷却、超声洗涤、干燥,在泡沫镍表面沉积Al-Co(OH)F超薄纳米片阵列状活性层(图2)。将该电极作为工作电极,氧化汞和铂片电极分别作为参比电极和辅助电极,浸没在2 molL⁻¹的KOH电解质中测试其法拉第电容性能。该电极在5 Ag⁻¹电流密度下的比容为1230 Fg⁻¹,1~20 Ag⁻¹范围内的比容维持率为53%,经5000次循环充放电之后初始比容保持率为84%。

[0028] 实施例3

[0029] 将1.8 mmol氯化钴和0.2 mmol硝酸铝溶解于80 mL去离子水中,加入15 mmol六亚甲基四胺和4 mmol氟化铵,充分搅拌溶解形成反应溶液,将该反应溶液转移到100 mL反应釜中,把预先洗涤处理的边长为2 cm正方形泡沫镍集流体浸泡在反应溶液中,密封反应釜后于90 °C条件下水热反应3 h,冷却、超声洗涤、干燥,在泡沫镍表面沉积Al-Co(OH)F超薄纳米片阵列状活性层。将该电极作为工作电极,氧化汞和铂片电极分别作为参比电极和辅助电极,浸泡在2 molL⁻¹的KOH电解质中测试其法拉第电容性能。该电极在1 Ag⁻¹电流密度下的比容为1140 Fg⁻¹,经5000次循环充放电之后初始比容保持率为92%。

[0030] 实施例4

[0031] 将1.8 mmol硝酸钴和0.2 mmol硝酸铝溶解于80 mL去离子水中,加入8 mmol尿素和15 mmol氟化铵,充分搅拌溶解形成反应溶液,将该反应溶液转移至100 mL反应釜中,把预先洗涤处理的边长为2 cm正方形泡沫镍集流体浸泡在反应溶液中,密封反应釜后于100 °C条件下水热反应10 h,冷却、超声洗涤、干燥,在泡沫镍表面沉积Al-Co(OH)F超薄纳米片阵列状活性层。将该电极作为工作电极,氧化汞和铂片电极分别作为参比电极和辅助电极,浸泡在2 molL⁻¹的KOH电解质中测试其法拉第电容性能。该电极在1 Ag⁻¹电流密度下的比容为920 Fg⁻¹。

[0032] 通过以上实施例可以看出,通过调整钴盐与铝盐的比例、尿素以及氟化铵的用量,水热温度及时间,能显著影响电极材料的物相、形貌和电容性能。

[0033] 以上为本发明的典型实施例,这些实施例描述了本发明的主要特征及特定实施条件下超级电容器电极的电容性能,并非对本发明保护范围的限定,在不脱离本发明的范围内,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进均落入本发明保护的范围内。

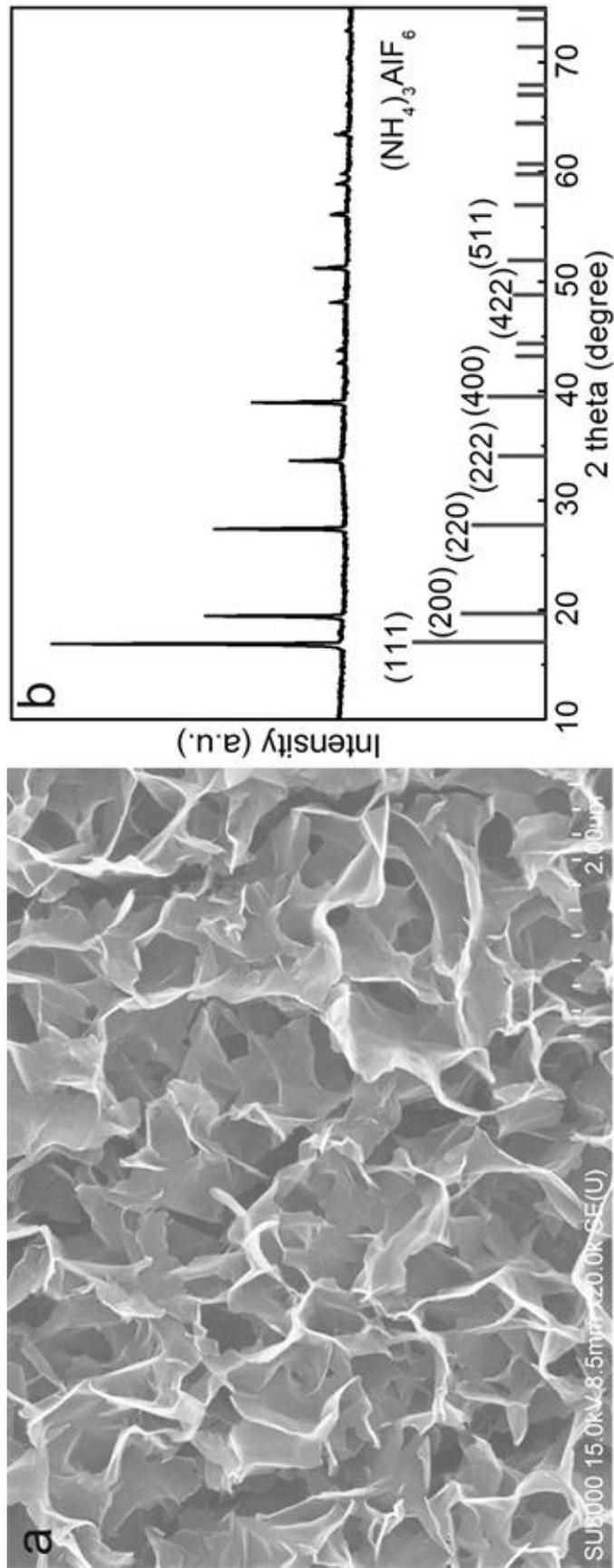


图1

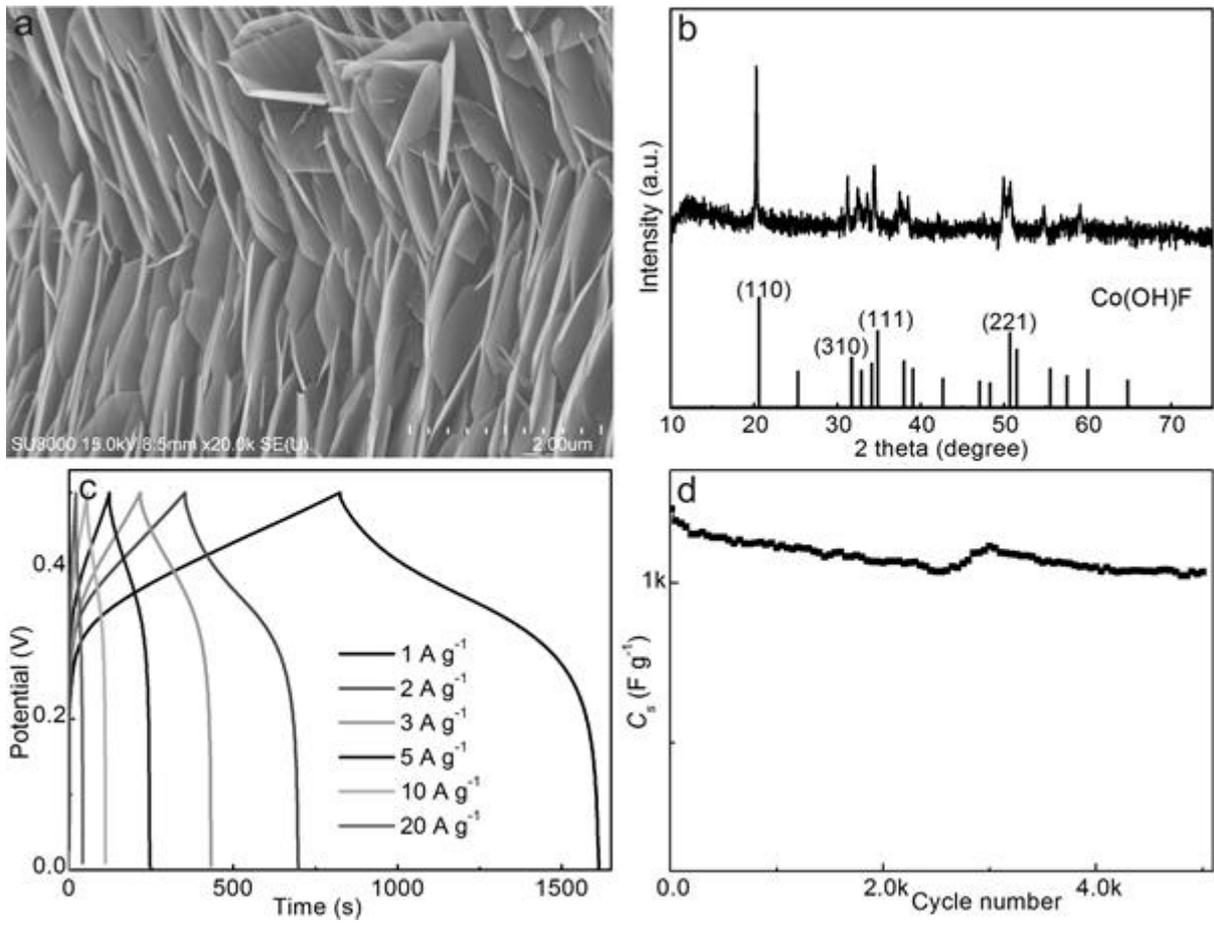


图2