



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108963225 B

(45) 授权公告日 2021.07.23

(21) 申请号 201810779629.9

H01M 4/48 (2010.01)

(22) 申请日 2018.07.16

H01M 4/505 (2010.01)

H01M 10/36 (2010.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108963225 A

(43) 申请公布日 2018.12.07

(73) 专利权人 山东大学

地址 250199 山东省济南市历城区山大南路27号

(72) 发明人 杨剑 张隽殊 张大鹏

(74) 专利代理机构 济南金迪知识产权代理有限公司

公司 37219

代理人 张宏松

(56) 对比文件

CN 104201380 A, 2014.12.10

张润梅等. Mn/NiO@Ni3S2复合材料的制备及性能研究.《功能材料与器件学报》.2018,

Zeying Yan等. Cliff-like NiO/Ni3S2 Directly Grown on Ni Foam for Battery-type Electrode with High Area Capacity and Long Cycle Stability.《Electrochimica Acta》.2017,

审查员 王天昊

(51) Int. Cl.

H01M 4/36 (2006.01)

H01M 4/58 (2010.01)

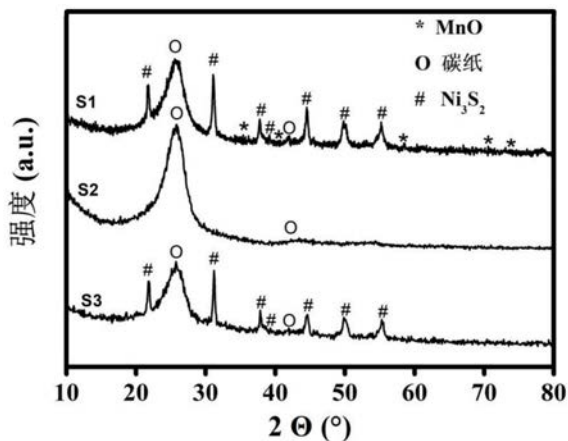
权利要求书1页 说明书6页 附图5页

(54) 发明名称

一种Ni₃S₂/MnO复合材料及其制备方法与在水系碱性电池中的应用

(57) 摘要

本发明涉及一种Ni₃S₂/MnO复合材料及其制备方法与在水系碱性电池中的应用,所述的Ni₃S₂/MnO复合物为碳纸上负载有Ni₃S₂/MnO活性物质, Ni₃S₂/MnO活性物质外形为花椰菜形,活性物质负载量为1.5~8mgcm⁻²。通过简单的电沉积方法,在碳纸上一步生成了前驱体,然后煅烧后得到最终产物Ni₃S₂/MnO复合物。得到的复合材料比表面积大,促进了材料的倍率性能和循环稳定性。在水系碱性电池应用测试中, Ni₃S₂/MnO复合材料展现了优异的倍率性能,在15A g⁻¹的电流密度下仍有30mAh g⁻¹的质量比容量;在长循环充放电测试过程中显示出良好的循环稳定性,在2A g⁻¹的电流密度下充放电450次后,比容量仍可保持85.1mAh g⁻¹,相当于初始比容量的97.5%,并且在整个过程中维持了接近百分之百的库伦效率。



1. 一种 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料,所述的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料为碳纸上负载有 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 活性物质, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 活性物质外形为花椰菜形,活性物质负载量为 $1.5\sim 8\text{mgcm}^{-2}$ 。

2. 根据权利要求1所述的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料,其特征在于,活性物质负载量为 4mgcm^{-2} 。

3. 权利要求1所述的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料的制备方法,包括步骤如下:

以 NiCl_2 、 MnCl_2 和硫脲的混合溶液为电解液,通过电沉积方法,使碳纸表面电沉积活性物质,洗涤干燥后,得前驱产物,然后于惰性气氛下高温煅烧,得到 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料。

4. 根据权利要求3所述的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,混合溶液中 NiCl_2 的浓度为 $3\sim 15\text{ mmol L}^{-1}$, MnCl_2 的浓度为 $2.5\sim 10\text{ mmol L}^{-1}$,硫脲的浓度为 $0.25\sim 1\text{ mol L}^{-1}$ 。

5. 根据权利要求3所述的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,电沉积电压为 $-0.8\text{ V}\sim -0.9\text{ V}$ 的恒定电压,电沉积时间为 $30\text{ min}\sim 120\text{ min}$,在电沉积的过程中,碳纸为工作电极,铂网电极为对电极,甘汞电极为参比电极。

6. 根据权利要求5所述的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,电沉积电压为 -0.85 V 的恒定电压,电沉积时间为 60 min 。

7. 根据权利要求3所述的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,所述的惰性气氛为Ar气,高温煅烧温度为 $350\sim 550^\circ\text{C}$,煅烧时间为 $1\sim 3$ 小时。

8. 根据权利要求3所述的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料的制备方法,其特征在于,碳纸的碳纤维直径为 $7\sim 9\mu\text{m}$ 。

9. 一种 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料的制备方法,包括步骤如下:

以 NiCl_2 、 MnCl_2 和硫脲的混合溶液为电解液,在 -0.85 V 的恒定电位下对碳纸进行电沉积,使碳纸表面电沉积活性物质,洗涤干燥后,得前驱产物,然后于Ar气氛下,在 400°C 下煅烧 2 小时,得到 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料。

10. 权利要求1所述的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料的应用,应用于水系碱性电池中,作为正极材料使用。

一种 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料及其制备方法与在水系碱性电池中的应用

技术领域：

[0001] 本发明涉及一种 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料及其制备方法与在水系碱性电池中的应用，属于电化学技术领域。

背景技术：

[0002] 锂离子电池由于容量大、效率高，大大提高了人们的生活品质，带来了许多便利。随之而来的是越来越多电池爆炸、燃烧的新闻，人们开始对锂离子电池的安全性产生担心和质疑。易燃易爆的电解液，严苛的装配条件和高昂的原料价格，都迫使人们开始把目光投向其他类型的储能设备。水系电池利用水溶液取代现广泛使用的有机电解液，水系电池具有低成本、高安全性能等优势，能够有效地解决以上问题。由于水溶液拥有更好的离子传导性能，这使得水系电池可以获得更高的功率密度。

[0003] 自1994年首款以 LiMn_2O_4 为正极活性物质， VO_2 为负极活性物质的水系锂离子电池的研究报道问世以来，人们在水系锂/钠离子电池方面做出了巨大的努力，也实现了巨大的突破。近年来，研究者们陆续发现了 LiFePO_4 ， $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ ， $\text{Na}_{0.44}\text{MnO}_2$ 等水系电极材料，但这些材料不能大规模生产利用，距离实现大规模商业应用还有很长的距离。因此，不少研究者又把目光转回到了已实现商业化的电池中。

[0004] 在目前已有的商用水系电池中，市场占有率最高的是铅酸电池和Ni-Zn电池。铅酸电池由于成熟的制备工艺，在世界电池市场上始终保持着领军者姿态。而碱性Ni-Zn电池由于输出电压高达1.8V，在能量密度和功率密度上比铅酸电池更有竞争力。但是现有的商业Ni-Zn电池，通常采用 $\beta\text{-Ni}(\text{OH})_2$ 作为正极材料，它在循环寿命、能量密度等方面还无法满足人们的需求，这也是碱性Ni-Zn电池落后于铅酸电池的最主要原因。

[0005] 近些年来除了针对 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的改性研究外，也有研究者将目光投向了其他材料，镍基硫化物就是其中的佼佼者。这主要是因为相比氧化物，镍基硫化物拥有更好的电子传导率，尤其是 Ni_3S_2 。但是，目前 Ni_3S_2 在超级电容器等方面研究较多，作为水系碱性电池正极材料的报道非常少。尽管 Ni_3S_2 的导电性较好，但是该材料的电化学性能无法与碳材料及金属导体相比，目前，通常将其与碳材料、泡沫镍等具有高电导率的材料进行复合；或是通过构筑特殊的形貌等手段以进一步提高 Ni_3S_2 的电化学性能。（参见ElectrochimicaActa 2017, 251, 235; Adv. Energy Mater. 2017, 7, 1700983; J. Mater. Chem. A 2015, 3, 16150），虽然通过复合能一定程度上能提高电化学性能，但电化学性能仍然不高，并且目前的复合方法复杂，得到的复合材料不稳定。

发明内容：

[0006] 针对现有技术的不足，本发明提供一种 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料及其制备方法与在水系碱性电池中的应用。

[0007] 发明概述：

[0008] 本发明通过简单的电沉积方法,在碳纸上一步生成了Ni-Mn前驱体,再进一步煅烧后得到 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合物, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合物为碳纸上负载有 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 活性物质, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 活性物质为花椰菜形,将该复合物在水系碱性电池应用测试中, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料展现了优异的倍率性能,在 15Ag^{-1} 的电流密度下仍有 30mAh g^{-1} 的质量比容量;在长循环充放电测试过程中显示出良好的循环稳定性,在 2A g^{-1} 的电流密度下充放电450次后,比容量仍可保持 85.1mAh g^{-1} ,相当于初始比容量的97.5%,并且在整个过程中维持了接近百分之百的库伦效率。

[0009] 本发明的技术方案如下:

[0010] 一种 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料,所述的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合物为碳纸上负载有 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 活性物质, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 活性物质外形为花椰菜形,活性物质负载量为 $1.5\sim 8\text{mgcm}^{-2}$ 。

[0011] 进一步优选的,活性物质负载量为 4mgcm^{-2} 。

[0012] 本发明的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料是通过电镀方法将材料前驱体负载于碳纸导电集流体上,然后进行高温烧结,得到碳纸上负载有花椰菜形貌的活性物质,无导电炭黑和粘结剂加入。减少了材料颗粒与颗粒之间,颗粒和导电集流体之间的界面电阻;减少了电极无用质量的比重,增加了材料商业化的可能性。

[0013] 上述 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料的制备方法,包括步骤如下:

[0014] 以 NiCl_2 、 MnCl_2 和硫脲的混合溶液为电解液,通过电沉积方法,使碳纸表面电沉积活性物质,洗涤干燥后,得前驱产物,然后于惰性气氛下高温煅烧,得到 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料。

[0015] 根据本发明优选的,混合溶液中 NiCl_2 的浓度为 $3\sim 15\text{mmol L}^{-1}$, MnCl_2 的浓度为 $2.5\sim 10\text{mmol L}^{-1}$,硫脲的浓度为 $0.25\sim 1\text{mol L}^{-1}$ 。

[0016] 进一步优选的,混合溶液中 NiCl_2 的浓度为 7.5mmol L^{-1} , MnCl_2 的浓度为 5mmol L^{-1} ,硫脲的浓度为 0.5mol L^{-1} 。

[0017] 根据本发明优选的,电沉积电压为 $-0.8\text{V}\sim -0.9\text{V}$ 的恒定电压,电沉积时间为 $30\text{min}\sim 120\text{min}$ 。

[0018] 最为优选的,电沉积电压为 -0.85V 的恒定电压,电沉积时间为 60min 。

[0019] 根据本发明优选的,在电沉积的过程中,碳纸为工作电极,铂网电极为对电极,甘汞电极为参比电极。

[0020] 根据本发明优选的,所述的惰性气氛为Ar气,高温煅烧温度为 $350\sim 550^\circ\text{C}$,煅烧时间为 $1\sim 3$ 小时。

[0021] 进一步优选的,高温煅烧温度为 400°C ,煅烧时间为2小时。

[0022] 本发明优选的一个技术方案, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料的制备方法,包括步骤如下:

[0023] 以 NiCl_2 、 MnCl_2 和硫脲的混合溶液为电解液,在 -0.85V 的恒定电位下对碳纸进行电沉积,使碳纸表面电沉积活性物质,洗涤干燥后,得前驱产物,然后于Ar气氛下,在 400°C 下煅烧2小时,得到 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料。

[0024] 根据本发明优选的,碳纸的碳纤维直径为 $7\sim 9\mu\text{m}$ 。

[0025] 上述 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料的应用,应用于水系碱性电池中,作为正极材料使用。

[0026] 本发明的原理:

[0027] 本发明选用碳纸为集流体,碳纸的基本组成结构—碳纤维,其直径约为 $8\mu\text{m}$ 。其表面较为粗糙,在电沉积过程中可以和电解液充分接触,并且提供较大的表面积以便 $\text{Ni}_3\text{S}_2/$

MnO 附着。而碳纤维优异的导电性,有利于电荷在电解液和碳纸表面的传递,使得电沉积过程中的电化学反应顺利进行。另外,没有粘结剂的阻碍也使得电子在集流体和活性物质之间的传递效率更高,使得电池倍率性能和循环稳定性的全面提升。同时MnO的存在使得前驱材料在电镀过程中的形貌变得蓬松并紧紧包裹于碳纤维表面,降低裸露碳纤维与水溶液的直接接触,减少了电池析氧的速率,保证了电池循环过程中的高库伦效率。

[0028] 本发明的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料具有以下几个显著的特点:

[0029] (1) 本发明通过简单的电沉积方法,在碳纸上一步生成了前驱体,再进一步煅烧后得到最终产物 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合物。在水系碱性电池应用测试中, $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料展现了优异的倍率性能,在 15A g^{-1} 的电流密度下仍有 30mAh g^{-1} 的质量比容量;在长循环充放电测试过程中显示出良好的循环稳定性,在 2A g^{-1} 的电流密度下充放电450次后,比容量仍可保持 85.1mAh g^{-1} ,相当于初始比容量的97.5%,并且在整个过程中维持了接近百分之百的库伦效率。

[0030] (2) 本发明材料通过一步电镀反应,将前驱材料直接负载于集流体上,然后经过短暂高温的烧结,简便易操作。

[0031] (3) 本发明的形貌为颗粒状花椰菜形貌,比表面积大,表现在了电池测试中优异的倍率性能和循环稳定性。

[0032] (4) 本发明无导电炭黑和粘结剂的加入,减少了材料颗粒与颗粒之间,颗粒和导电集流体之间的界面电阻;减少了电极无用质量的比重,增加了材料商业化的可能性。

附图说明:

[0033] 图1是本发明实施例1制得的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料(S1)与对比例1未经烧结的前驱体材料(S2)以及对比例2电镀液不含 Mn^{2+} 所制得的纯 Ni_3S_2 材料(S3)的XRD对比图。

[0034] 图2是本发明实施例1制得的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料(S1)与对比例1未经烧结的前驱体材料(S2)以及对比例2电镀液不含 Mn^{2+} 所制得的纯 Ni_3S_2 材料(S3)扫描电镜照片。其中,a、b图为花椰菜形貌 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料(S1)的扫描电镜照片,c、d图为对比例1未经烧结的前驱体材料(S2)材料的扫描电镜照片,e、f图为对比例2电镀液不含 Mn^{2+} 所制得的纯 Ni_3S_2 材料(S3)的扫描电镜照片。

[0035] 图3是本发明实施例1制得的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料(S1)与对比例1未经烧结的前驱体材料(S2)的元素映射图。其中,a为花椰菜形貌 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料(S1)的元素映射图,b为未经烧结的前驱体材料(S2)的元素映射图。

[0036] 图4是本发明实施例1制得的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料(S1)循环伏安曲线、充放电曲线、倍率性能和在 2A g^{-1} 电流密度下的循环性能图。其中,a图为循环伏安曲线图,b图为充放电曲线图,c图为倍率性能图,d图为电流密度为 2A g^{-1} 时的循环性能图。

[0037] 图5是对比例1未经烧结的前驱体材料(S2)循环伏安曲线、充放电曲线、倍率性能和在 2A g^{-1} 电流密度下的循环性能图。其中,a图为循环伏安曲线图,b图为充放电曲线图,c图为电流密度为 10A g^{-1} 时的循环性能图。

[0038] 图6是对比例2电镀液不含 Mn^{2+} 所制得的纯 Ni_3S_2 材料(S3)循环伏安曲线、充放电曲线、倍率性能和在 2A g^{-1} 电流密度下的循环性能图。其中,a图为循环伏安曲线图,b图为充放电曲线图,c图为倍率性能图,d图为电流密度为 2A g^{-1} 时的循环性能图。

具体实施方式：

[0039] 下面结合附图和实施例对本发明进行更详细的说明。

[0040] 实施例中的原料均为市购产品。

[0041] 实施例1

[0042] $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料的制备方法,包括步骤如下:

[0043] 以 NiCl_2 、 MnCl_2 和硫脲的混合溶液为电解液,混合溶液中 NiCl_2 的浓度为 7.5mmol L^{-1} , MnCl_2 的浓度为 5mmol L^{-1} ,硫脲的浓度为 0.5mol L^{-1} ,在 -0.85V 的恒定电位下对碳纸进行电沉积 60min ,使碳纸表面电沉积活性物质,洗涤干燥后,得前驱产物,然后于 Ar 气氛下,在 400°C 下煅烧 2h ,得到 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料(S1)。碳纸上的活性物质质量为 4mg cm^{-2} 。

[0044] 制得的 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料(S1)的XRD图及扫描电镜如图1、图2所示,通过图2可以看出,该材料形貌呈现颗粒状组合花椰菜形状并致密包覆于碳纤维表面,XRD测试分别具有碳纸、 Ni_3S_2 和 MnO 的三种不同特征峰,元素映射可观察到Mn元素。

[0045] 对比例1

[0046] 未经烧结的前驱体材料(S2)的制备方法,包括步骤如下:

[0047] 以 NiCl_2 、 MnCl_2 和硫脲的混合溶液为电解液,混合溶液中 NiCl_2 的浓度为 7.5mmol L^{-1} , MnCl_2 的浓度为 5mmol L^{-1} ,硫脲的浓度为 0.5mol L^{-1} ,在 -0.85V 的恒定电位下对碳纸进行电沉积 60min ,使碳纸表面电沉积活性物质,得前驱体材料(S2)。碳纸上的活性物质质量为 4mg cm^{-2} 。

[0048] 制得的未经烧结的前驱体材料(S2)的XRD图及扫描电镜如图1、图2所示,通过图2可以看出,该材料形貌呈现花椰菜形状并致密包覆于碳纤维表面,XRD测试仅具有碳纸的特征峰,元素映射可观察到Mn元素。

[0049] 对比例2

[0050] 电镀液不含 Mn^{2+} 所制得的纯 Ni_3S_2 材料(S3)的制备方法,包括步骤如下:

[0051] 以 NiCl_2 和硫脲的混合溶液为电解液,混合溶液中 NiCl_2 的浓度为 7.5mmol L^{-1} ,硫脲的浓度为 0.5mol L^{-1} ,在 -0.85V 的恒定电位下对碳纸进行电沉积 60min 。一段时间后,洗涤干燥,得前驱产物,然后于 400°C 煅烧 2h (Ar 氛围),得到最终产物(S3)。碳纸上的活性物质质量为 4mg cm^{-2} 。

[0052] 得到的 Ni_3S_2 材料(S3)的XRD图及扫描电镜如图1、图2所示,通过图2可以看出,该材料形貌呈现纳米花形状并包覆于碳纤维表面,但包覆不够致密,XRD测试分别具有碳纸和 Ni_3S_2 的两种不同特征峰。

[0053] 性能测试

[0054] 一、对实施例1制得的花椰菜形貌 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料(S1)与对比例1未经烧结的前驱体材料(S2)以及对比例2电镀液不含 Mn^{2+} 所制得的纯 Ni_3S_2 材料(S3)样品做XRD测试,其衍射花样如图1所示,由图1中可以看出,三种材料均具有碳纸的特征峰,表明其集流体均为碳纸并在整个过程中没有发生分解或物相改变。而对于S1样品,与其前驱体S2样品对比,在高温处理过程后,前驱进一步反应并重结晶,因此结晶性明显提高。除了碳纸的石墨峰之外,从图中还可以观察到六方晶系 Ni_3S_2 (JCPDS卡片号:30-0863)和立方晶系 MnO (JSPDS卡片号:06-0592)衍射峰。这说明了产物为 Ni_3S_2 和 MnO 的复合物。对于S2样品,只能观察到碳纸的特征峰,说明 Ni_3S_2 和 MnO 在碳纸表面并不是结晶形式存在,对于脱嵌机制材料结晶性差的材

料普遍电化学性能较差,这也与后续电化学测试结果相符。S3样品由于经过高温煅烧,结晶性从XRD测试结果来看也非常好,并具有 Ni_3S_2 的特征峰,但由于原料中不含Mn元素,因此观测不到MnO的特征峰。

[0055] 图2是三种材料的扫描电镜照片,由a图中可以看出,相比于前驱体S2样品的完整花椰菜状形貌(b图),S1样品经过煅烧后基本形貌仍然为花椰菜状,且紧密包裹在碳纤维外表。说明高温处理并不会导致 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 与碳纤维的分离,二者之间的结合较为稳定。但是原本花瓣状的褶皱消失,变成极小的球状颗粒。这是因为随着温度的升高,原本前驱的中的物质进一步反应并团聚,褶皱最终变成球状小颗粒。c图表示的是电镀液不含 Mn^{2+} 所制得的纯 Ni_3S_2 材料(S3)样品。不同于复合物, Ni_3S_2 的形貌是100-200nm的纳米花,并且其花状形貌在煅烧后仍然得以保持。而较低的衬度,表明材料整体较薄。这意味着 Ni_3S_2 在电解液中和 OH^- 的接触面积更大,离子和电子的传输路径也更窄。并且碳纤维生长的纳米花状 Ni_3S_2 ,但包覆不够致密。这均显示了其不好的电化学性能和低的库伦效率。

[0056] 图3是实施例1制得的花椰菜形貌 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料(S1)与未经烧结的前驱体材料(S2)样品的元素映射图。从图中可以清晰的看出Mn元素和O元素在其中有均匀分布,但点的密度比较低,说明MnO在前驱体(S2)和成品(S1)中均有分布,但含量并不高。

[0057] 二、 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料(S1)与未经烧结的前驱体材料(S2)以及电镀液不含 Mn^{2+} 所制得的纯 Ni_3S_2 材料(S3)的比较试验。

[0058] 分别以上述花椰菜形貌 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料(S1)与未经烧结的前驱体材料(S2)以及电镀液不含 Mn^{2+} 所制得的纯 Ni_3S_2 材料(S3)为工作电极,用三电极测试系统表征电化学性能。由于材料直接电镀于集流体碳纸上,省去了制备工作电极的步骤。三电极测试系统的组装是以银氯化银电极为参比电极,以铂网电极为对电极,1M KOH水溶液为电解液组装的。电池的循环伏安曲线测试是在辰华CHI760E电化学工作站上测试的,充放电测试是在蓝电Land CT-2001A测试系统上进行的,电压区间均为0~0.6V(vs. Ag/AgCl)。图4是实施例1制得的椰菜形貌 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 复合材料(S1)的循环伏安测试、充放电曲线、倍率性能和在 2A g^{-1} 电流密度下的循环性能图。由a图可以看出,S1材料在0.4V处有一个尖锐的还原峰,相应的氧化峰位于0.47V处,两峰之间的极化电压仅有0.07V,证明了该氧化还原反应具有良好的可逆性。图b也在相应的电位有着较为平稳的电化学平台。较小极化的原因是因为作为集流体的碳纸提供了大比表面积的碳纤维以供 $\text{Ni}_3\text{S}_2/\text{MnO}$ 附着,良好的导电性和没有粘结剂的阻碍也使得电子在集流体和活性物质之间的传递效率更高。c图表明了S1样品循环稳定性非常出色, 2A g^{-1} 时的初始比容量为 87.3mAh g^{-1} ,在完成450圈的充放电循环之后,比容量仍然保持在 85.1mAh g^{-1} ,保持率高达97.5%。在整个过程中,库伦效率始终接近100%,这也说明了该氧化还原反应高度可逆。将电池在不同的电流密度下进行倍率测试, 4A g^{-1} 、 8A g^{-1} 、 10A g^{-1} 、 15A g^{-1} 电流密度下材料的比容量分别为 75mAh g^{-1} 、 60mAh g^{-1} 、 50mAh g^{-1} 和 30mAh g^{-1} ;当电流回到 2A g^{-1} 后,比容量也随之恢复到了 83mAh g^{-1} ,说明材料在在较高电流密度下仍能维持结构和电化学性能的稳定。图5是未经烧结的前驱体材料(S2)循环伏安曲线、充放电曲线、倍率性能和在 2A g^{-1} 电流密度下的循环性能图。由其循环伏安曲线(a图)可以看出,还原峰较之氧化峰明显较小,体现了较差的库伦效率,从循环测试中也能得看出(c图),库伦效率一直在60~100%波动,这对于电池的稳定性和安全性是非常不利的。b图可以看出S2的还原电位较之S1略有下降,这对于全电池的输出电压也是降低的,也会导致全电池功

率密度和能量密度的丢失。图6是电镀液不含 Mn^{2+} 所制得的纯 Ni_3S_2 材料(S3)循环伏安曲线、充放电曲线、倍率性能和在 $2A\ g^{-1}$ 电流密度下的循环性能图。于S2相比,其库伦效率进一步下滑,虽然有着良好的初始容量,但不能很好的保持住,还原电位也更加下降,表明了尽管MnO的含量非常少,但仍能对 Ni_3S_2 的电化学性能有着巨大提升。

[0059] 实施例2

[0060] 同实施例1所述的 Ni_3S_2/MnO 复合材料的制备方法,不同之处在于:

[0061] 混合溶液中 $NiCl_2$ 的浓度为 $2.5\text{mmol}\ L^{-1}$, $MnCl_2$ 的浓度为 $7.5\text{mmol}\ L^{-1}$,硫脲的浓度为 $0.5\text{mol}\ L^{-1}$,电沉积时间为30min,高温煅烧时间为1小时,得到 Ni_3S_2/MnO 复合材料,碳纸上的活性物质质量为 $1.5\text{mg}\ \text{cm}^{-2}$ 。

[0062] 该材料形貌呈现颗粒状组合花椰菜形状并致密包覆于碳纤维表面,XRD测试分别具有碳纸、 Ni_3S_2 和MnO的三种不同特征峰,元素映射可观察到Mn元素。

[0063] 实施例3

[0064] 同实施例1所述的 Ni_3S_2/MnO 复合材料的制备方法,不同之处在于:

[0065] 混合溶液中 $NiCl_2$ 的浓度为 $15\text{mmol}\ L^{-1}$, $MnCl_2$ 的浓度为 $10\text{mmol}\ L^{-1}$,硫脲的浓度为 $1\text{mol}\ L^{-1}$,电沉积时间为120min,高温煅烧时间为3小时,得到 Ni_3S_2/MnO 复合材料,碳纸上的活性物质质量为 $8\text{mg}\ \text{cm}^{-2}$ 。

[0066] 该材料形貌呈现颗粒状组合花椰菜形状并致密包覆于碳纤维表面,XRD测试分别具有碳纸、 Ni_3S_2 和MnO的三种不同特征峰,元素映射可观察到Mn元素。

[0067] 实施例4

[0068] 同实施例1所述的 Ni_3S_2/MnO 复合材料的制备方法,不同之处在于:

[0069] 混合溶液中 $NiCl_2$ 的浓度为 $5\text{mmol}\ L^{-1}$, $MnCl_2$ 的浓度为 $10\text{mmol}\ L^{-1}$,硫脲的浓度为 $0.5\text{mol}\ L^{-1}$,电沉积时间为45min,高温煅烧时间为1小时,得到 Ni_3S_2/MnO 复合材料,碳纸上的活性物质质量为 $3\text{mg}\ \text{cm}^{-2}$ 。

[0070] 该材料形貌呈现颗粒状组合花椰菜形状并致密包覆于碳纤维表面,XRD测试分别具有碳纸、 Ni_3S_2 和MnO的三种不同特征峰,元素映射可观察到Mn元素。

[0071] 实施例5

[0072] 同实施例1所述的 Ni_3S_2/MnO 复合材料的制备方法,不同之处在于:

[0073] 混合溶液中 $NiCl_2$ 的浓度为 $10\text{mmol}\ L^{-1}$, $MnCl_2$ 的浓度为 $7.5\text{mmol}\ L^{-1}$,硫脲的浓度为 $0.5\text{mol}\ L^{-1}$,电沉积时间为100min,高温煅烧时间为2小时,得到 Ni_3S_2/MnO 复合材料,碳纸上的活性物质质量为 $6\text{mg}\ \text{cm}^{-2}$ 。

[0074] 该材料形貌呈现颗粒状组合花椰菜形状并致密包覆于碳纤维表面,XRD测试分别具有碳纸、 Ni_3S_2 和MnO的三种不同特征峰,元素映射可观察到Mn元素。

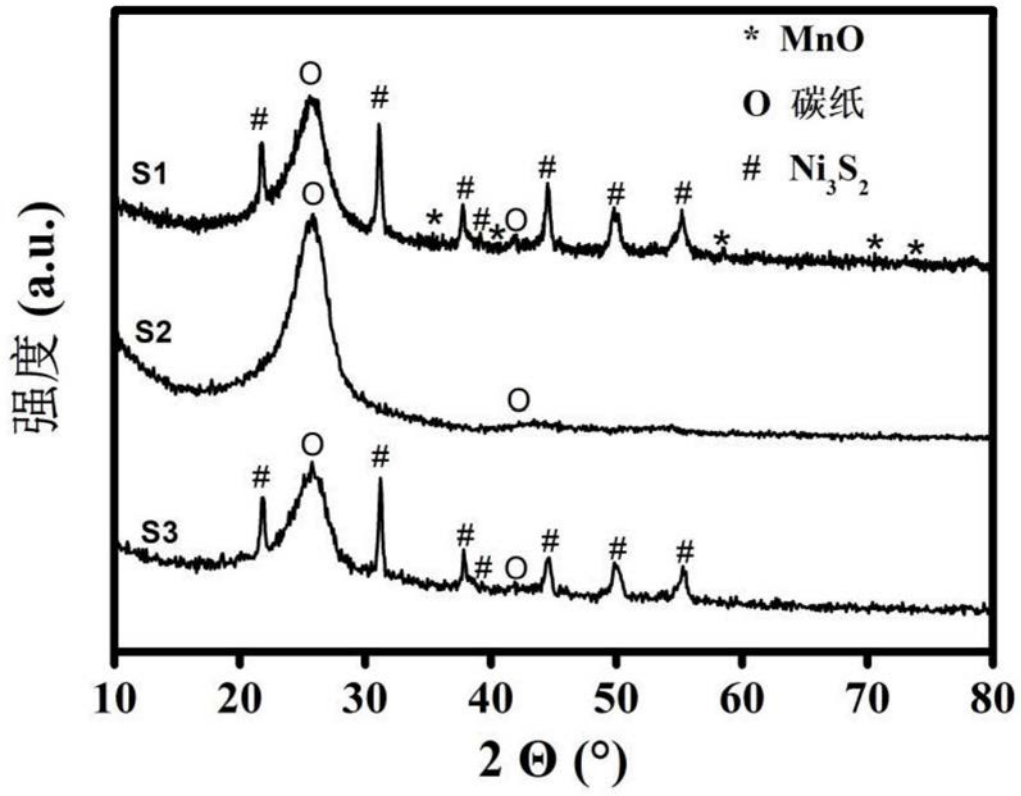


图1

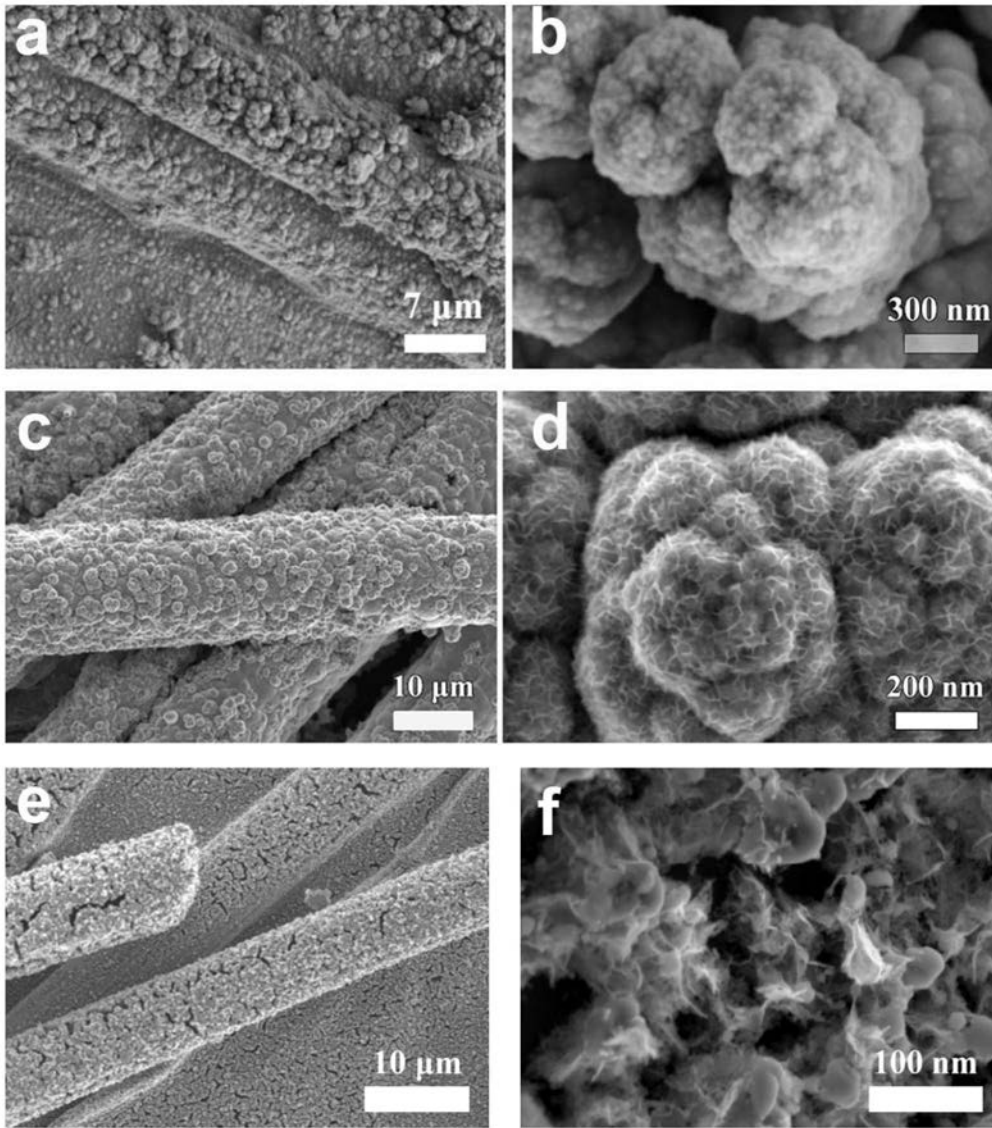


图2

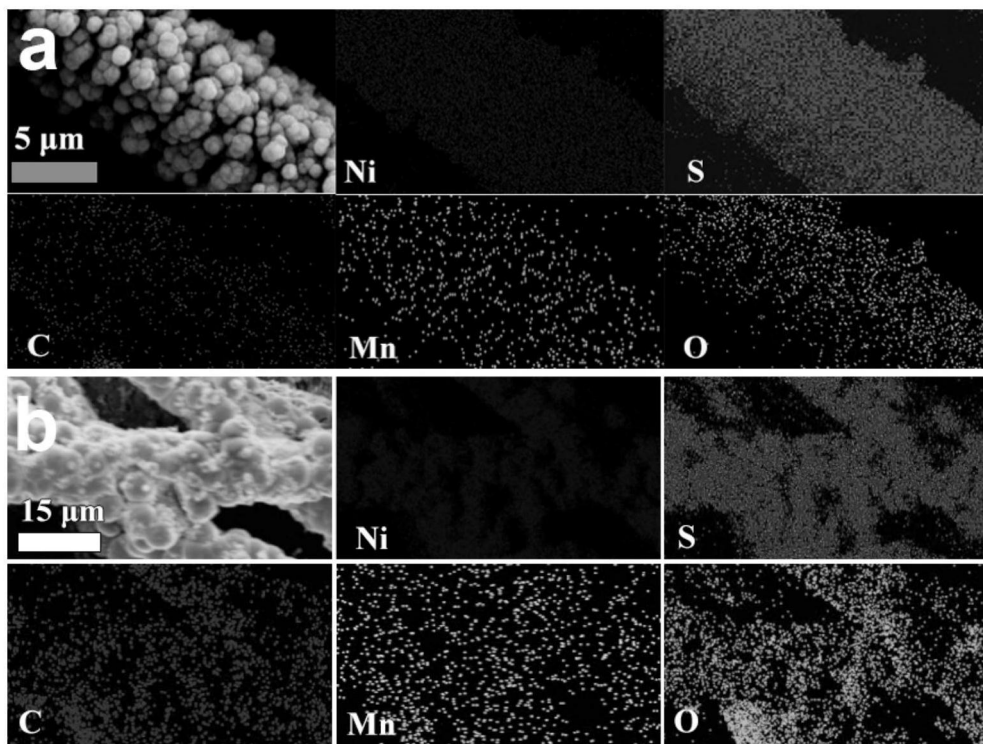


图3

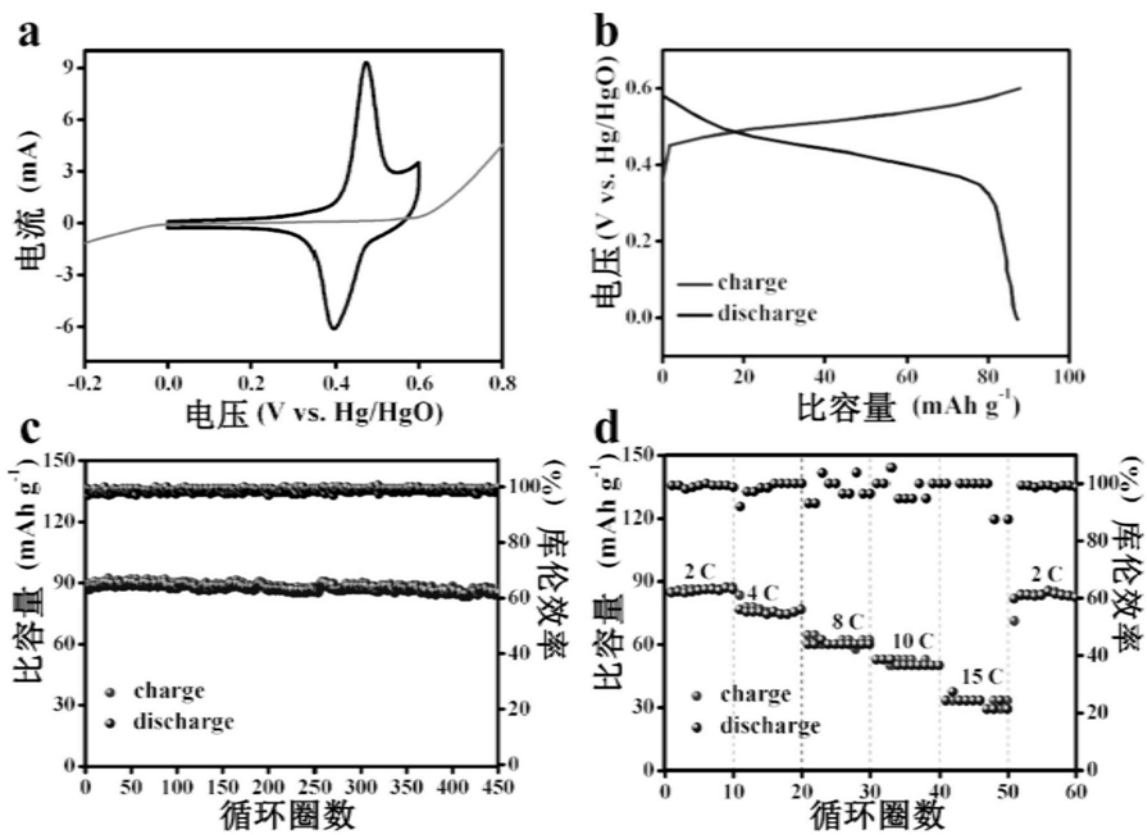


图4

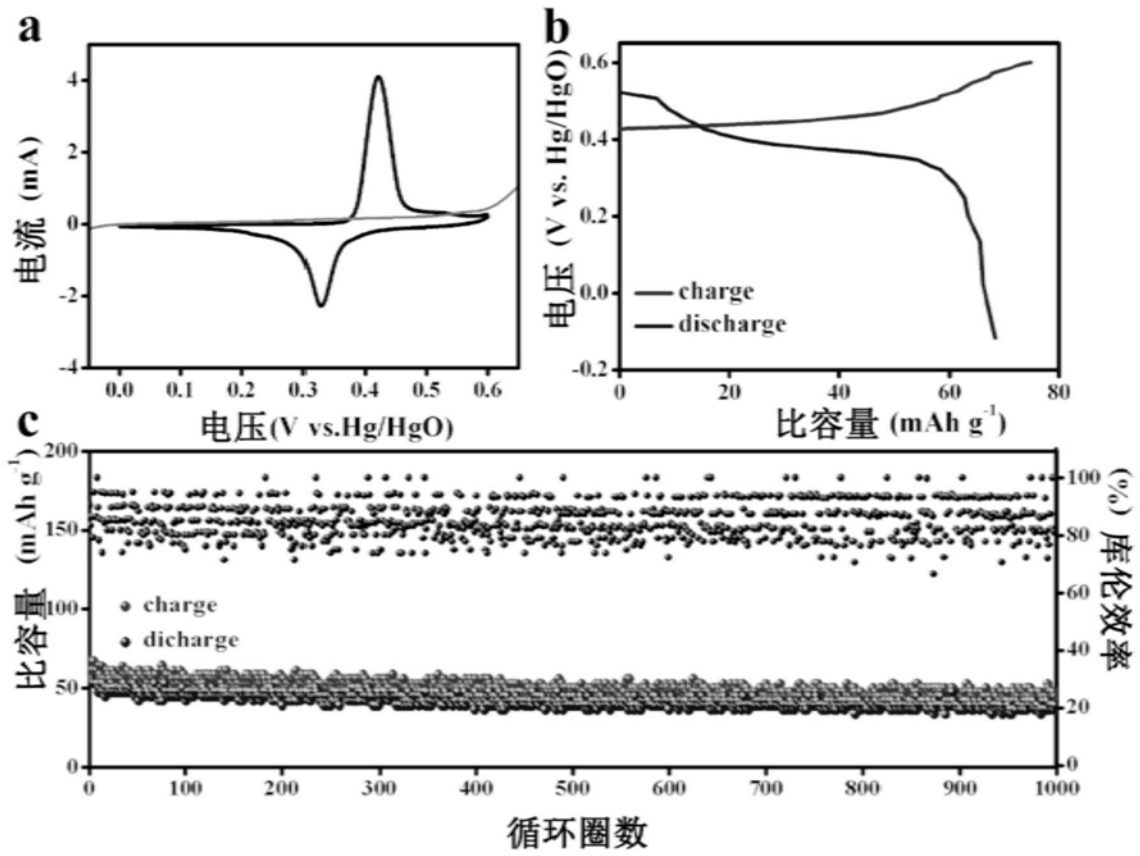


图5

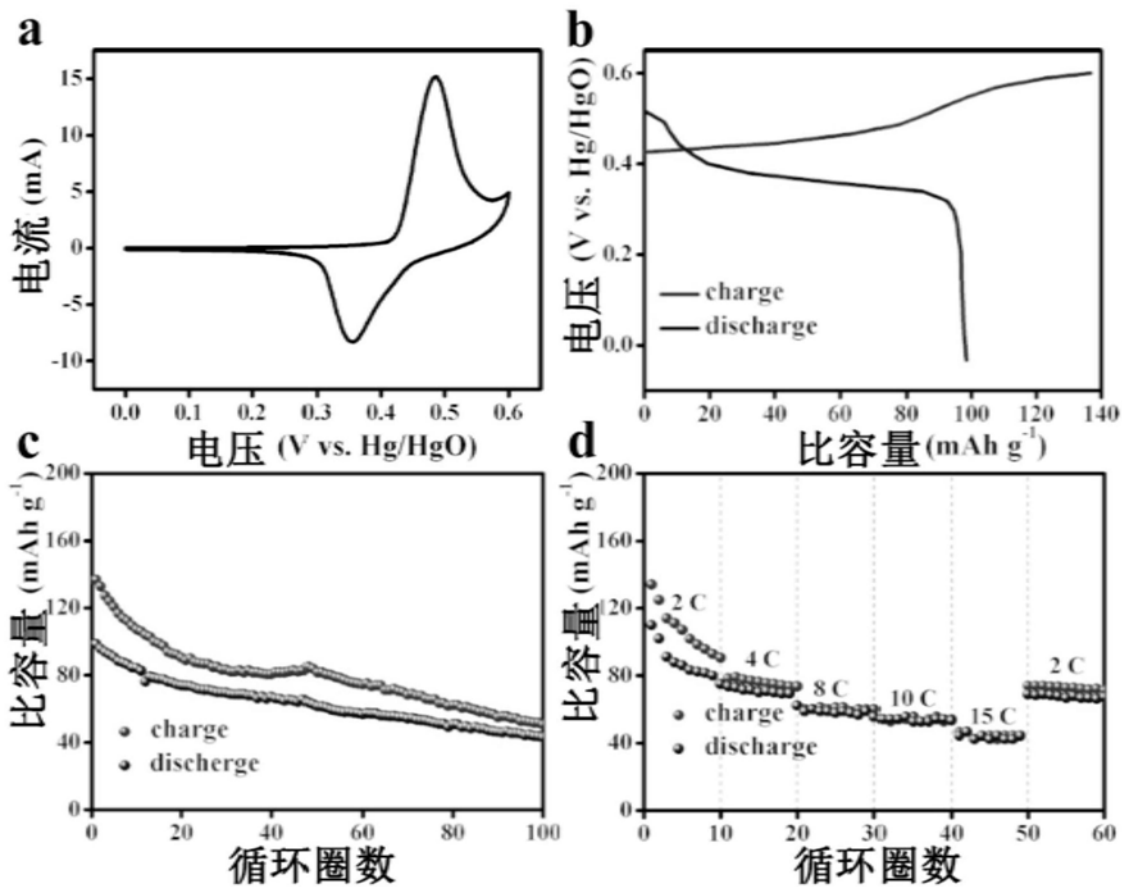


图6