(19)国家知识产权局

(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 113506689 B
(45)授权公告日 2022.08.02

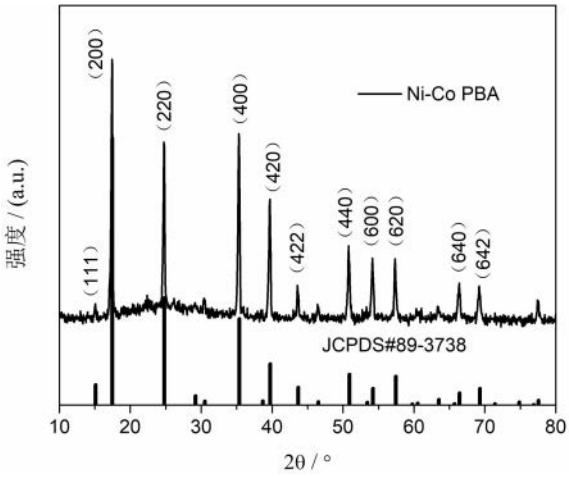
(21)申请号 202110617566.9
(22)申请日 2021.06.03
(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 113506689 A
(43)申请公布日 2021.10.15
(73)专利权人 中北大学
地址 030051 山西省太原市尖草坪区学院路3号
(72)发明人 张惠芳 赵河明 戚俊成 周春桂 王文琪 韩晶 彭志凌 张冬梅
(74)专利代理机构 太原新航路知识产权代理事务所(特殊普通合伙) 14112
专利代理师 王勇
(51)Int.Cl.
H01G 11/86(2013.01)
(56)对比文件
CN 106966443 A,2017.07.21
CN 112259730 A,2021.01.22
CN 107464936 A,2017.12.12
US 2012153887 A1,2012.06.21
US 2013321983 A1,2013.12.05
高明刚."基于金属有机配合物分解制备(光)电催化剂及其水分解性能研究".《中国优秀博硕士学位论文全文数据库(硕士) 工程科技I辑》.2018,(第01期),
Yang, W;Pang, XX;Chen, SZ;et al.."Synthesis of Metal Oxides@C (Metal = Ni, Fe) Based Prussian Blue Analogs as a High-performance Anode Material for Lithium-ion Battery".《ACTA METALLURGICA SINICA-ENGLISH LETTERS》.2021,第34卷(第3期),
Li, ZT;Qiao, N;Yao, SW;et al.."NiO/NiFe2O4 nanocubes derived from Prussian blue as anode materials for Li-ion batteries".《MATERIALS LETTERS》.2020,第275卷
审查员 何欢
权利要求书1页 说明书5页 附图10页

(54)发明名称

一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法

(57)摘要

本发明具体是一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法,解决了现有NiO电极材料的制备方法制备样品量较少、易发生团聚的问题。一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法,该方法是采用如下步骤实现的:S1:将六水合硝酸镍溶解于去离子水;S2:在溶液中加入二水合柠檬酸钠得溶液A;S3:将钴氰化钾溶解于去离子水中得溶液B;S4:将溶液B倒入溶液A中,搅拌、静置得到沉淀物C;S5:用去离子水、无水乙醇洗涤沉淀物,得到洗涤后的沉淀物C;S6:干燥得到粉末C;S7:将粉末C热处理,制得NiO超级电容器电极材料。本发明以NiCo-PBA为前驱体,直接煅烧得到性能良好的NiO超级电容器电极材料,本发明操作过程简单,生产成本低,能够实现大批量制备。



CN 113506689 B

1.一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法,其特征在于:该方法是采用如下步骤实现的:

S1:将六水合硝酸镍溶解于去离子水中,磁力搅拌均匀,其中,去离子水的使用量为足以使六水合硝酸镍溶解;

S2:在步骤S1所述的六水合硝酸镍的去离子水溶液中加入二水合柠檬酸钠,使六水合硝酸镍与二水合柠檬酸钠的摩尔比为1:1-1:3,磁力搅拌均匀,制得溶液A;

S3:将钴氰化钾溶解于去离子水中,磁力搅拌均匀,制得溶液B;其中,去离子水的使用量为足以使钴氰化钾溶解;

S4:将溶液B倒入溶液A中,使六水合硝酸镍与钴氰化钾的摩尔比为3:2,磁力搅拌10min-30min;搅拌完成后静置12h-36h,收集得到沉淀物C;

S5:依次用去离子水、无水乙醇洗涤沉淀物C,离心法收集,得到洗涤后的沉淀物C;

S6:将洗涤后的沉淀物C放置于烘箱中干燥,得到粉末C;

S7:将粉末C放入瓷舟中,并将盛有粉末C的瓷舟放置于管式炉中,在通氩气的条件下进行热处理,热处理条件为:升温速度为2℃/min-5℃/min,热处理温度为300℃-400℃,热处理时间为2h-3h;由此制得NiO超级电容器电极材料。

2.根据权利要求1所述的一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法,其特征在于:步骤S1中去离子水与步骤S3去离子水的体积比为1:1。

3.根据权利要求2所述的一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法,其特征在于:溶液A中六水合硝酸镍的浓度为0.015mmol/mL-0.06mmol/mL。

4.根据权利要求1所述的一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法,其特征在于:步骤S5中去离子水洗涤的次数、无水乙醇洗涤的次数均为3-6次;步骤S5中离心转速为5000转/分钟-8000转/分钟、离心时间为5min-10min。

5.根据权利要求1所述的一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法,其特征在于:步骤S6中烘箱设定温度为40℃-80℃、干燥时间为4h-12h。

6.根据权利要求1所述的一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法,其特征在于:所述沉淀物C呈蓝白色。

一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种超级电容器电极材料的制备方法，具体是一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法。

背景技术

[0002] 氧化镍(NiO)具有成本低、环境友好、电化学活性高的优点，其理论比电容高达2584 F/g，被认为是一种很有潜力的超级电容器电极材料。目前，合成NiO电极材料的方法有化学沉淀、水热、溶剂热、电沉积等。

[0003] 然而实践表明，现有NiO电极材料的制备方法在应用中存在以下问题：一是化学沉淀法制备的NiO容易团聚，不利于发挥其电化学性能；二是水热、溶剂热和电沉积方法一次制备出的样品量较少。基于此，有必要发明一种全新的NiO超级电容器电极材料的制备方法，能够制备较大量的NiO材料，并且有效防止其团聚的问题。

发明内容

[0004] 本发明为了解决现有NiO电极材料的制备方法制备样品量较少、易发生团聚的问题，提供了一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法。

[0005] 本发明是采用如下技术方案实现的：

[0006] 一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法，该方法是采用如下步骤实现的：

[0007] S1：将六水合硝酸镍溶解于去离子水中，磁力搅拌均匀，其中，去离子水的使用量为足以使六水合硝酸镍溶解；

[0008] S2：在步骤S1所述的六水合硝酸镍的去离子水溶液中加入二水合柠檬酸钠，使六水合硝酸镍与二水合柠檬酸钠的摩尔比为1:1-1:3，磁力搅拌均匀，制得溶液A；

[0009] S3：将钴氰化钾溶解于去离子水中，磁力搅拌均匀，制得溶液B；其中，去离子水的使用量为足以使钴氰化钾溶解；

[0010] S4：将溶液B倒入溶液A中，使六水合硝酸镍与钴氰化钾的摩尔比为3:2，磁力搅拌10min-30min；搅拌完成后静置12h-36h，收集得到沉淀物C；

[0011] S5：依次用去离子水、无水乙醇洗涤沉淀物C，离心法收集，得到洗涤后的沉淀物C；

[0012] S6：将洗涤后的沉淀物C放置于烘箱中干燥，得到粉末C；

[0013] S7：将粉末C放入瓷舟中，并将盛有粉末C的瓷舟放置于管式炉中，在通氩气的条件下进行热处理，热处理条件为：升温速度为2℃/min-5℃/min，热处理温度为300℃-400℃，热处理时间为2h-3h；由此制得NiO超级电容器电极材料。

[0014] 进一步地，步骤S1中去离子水与步骤S3去离子水的体积比为1:1。

[0015] 进一步地，溶液A中六水合硝酸镍的浓度为0.015mmol/mL-0.06mmol/mL。

[0016] 进一步地，步骤S5中去离子水洗涤的次数、无水乙醇洗涤的次数均为3-6次；步骤S5中离心转速为5000转/分钟-8000转/分钟、离心时间为5min-10min。

[0017] 进一步地，步骤S6中烘箱设定温度为40℃-80℃、干燥时间为4h-12h。

[0018] 进一步地，所述沉淀物C呈蓝白色。

[0019] 本发明中所利用的金属有机框架化合物(MOFs)是由无机金属离子和有机配体通过自组装得到的一种具有周期性结构的多孔材料，具有比表面积高，孔隙可调的优点。基于其结构优势，MOFs及其衍生物在超级电容器、锂离子电池、电催化、药物载体、气体存储与分离等方面都有广阔的应用前景。因此发展以MOFs为前驱体的衍生物材料的制备及其应用，是一项很有意义的工作。

[0020] 本发明采用NiCo-PBA(即粉末C)为前驱体，通过直接煅烧得到NiO纳米颗粒(即NiO超级电容器电极材料)，提供了一种操作过程简单，生产成本低的制备方法。相对比于现有的NiO电极材料的制备方法，本发明具有以下优点：(1)采用NiCo-PBA作为前驱体，通过一步煅烧法制备NiO超级电容器电极材料，工艺简单，容易操作；(2)本发明所用设备简单，对设备要求低，节约成本的同时，实现了NiO纳米颗粒的大批量制备，有效克服了现有NiO电极材料制备方法所得样品量较少的问题；(3)本发明所制备的NiO纳米颗粒具有立方体形貌，分散性良好，不易团聚，有效克服了现有NiO电极材料制备方法所得样品易团聚的问题；(4)本发明所制备的NiO纳米颗粒能够作为超级电容器电极材料，具有较高的比电容和倍率性能，在超级电容器电极材料领域具有应用潜力。

附图说明

[0021] 图1是本发明实施例1中粉末C的X射线衍射图；

[0022] 图2是本发明实施例1中NiO超级电容器电极材料的X射线衍射图；

[0023] 图3是本发明实施例1中粉末C在高放大倍数下的扫描电子显微镜图片；

[0024] 图4是本发明实施例1中粉末C在低放大倍数下的扫描电子显微镜图片；

[0025] 图5是本发明实施例1中NiO超级电容器电极材料在高放大倍数下的扫描电子显微镜图片；

[0026] 图6是本发明实施例1中NiO超级电容器电极材料在低放大倍数下的扫描电子显微镜图片；

[0027] 图7是本发明实施例1中NiO工作电极在6 M KOH电解液中分别在1 mV/s、5 mV/s、10mV/s、20 mV/s、40 mV/s、60 mV/s的扫描速率下的循环伏安曲线图；

[0028] 图8是本发明实施例1中NiO工作电极在6 M KOH电解液中分别在1A/g、2A/g、5A/g、10A/g、20A/g、30A/g的电流密度下的恒电流充放电曲线图；

[0029] 图9是本发明实施例1中NiO工作电极在6 M KOH电解液中比电容随电流密度的变化曲线；

[0030] 图10是本发明实施例1中以NiO超级电容器电极材料为正极、以活性炭为负极组装非对称电容器的功率密度与对应能量密度的对数关系图。

具体实施方式

[0031] 实施例1

[0032] 一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法，该方法是采用如下步骤实现的：

[0033] S1：溶液A的配制：首先称取2.4mmol六水合硝酸镍溶解于80mL去离子水中，并磁力搅拌均匀；然后称取3.6mmol二水合柠檬酸钠溶解于上述溶液中，并磁力搅拌均匀，由此得

到溶液A；

[0034] S2：溶液B的配制：称取1.6mmol钴氰化钾溶解于80mL去离子水中，并磁力搅拌均匀，由此得到溶液B；

[0035] S3：沉淀物C的制备：将溶液B倒入溶液A中，磁力搅拌25min；搅拌完成后静置30h，收集得到蓝白色沉淀物C；

[0036] S4：沉淀物C的洗涤：首先用去离子水洗涤沉淀物C三次，接着用无水乙醇洗涤沉淀物C三次，然后以6000转/分钟的速度离心8min，得到洗涤后的沉淀物C；

[0037] S5：干燥：将洗涤后的沉淀物C放置于60℃烘箱中干燥6h，由此得到粉末C(即前驱体NiCo-PBA)；而后用制得的前驱体NiCo-PBA分别进行X射线衍射测试与扫描电子显微镜表征，结果如下：前驱体NiCo-PBA的X射线衍射图如附图1所示，NiCo-PBA的衍射峰归属于$Ni_3[Co(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$，与标准卡片(JCPDS卡号89-3738)相对应；前驱体NiCo-PBA(即粉末C)在不同放大倍数下的扫描电子显微镜图片如附图3、附图4所示，结果显示前驱体NiCo-PBA为颗粒均匀的圆角化立方体形貌。

[0038] S6：热处理：将粉末C放入瓷舟中，并将盛有粉末C的瓷舟放置于管式炉中，通氩气保护条件下，以2℃/min的速度升温至350℃，并保持该温度热处理2h，由此制得NiO超级电容器电极材料；而后用制得的NiO超级电容器电极材料分别进行X射线衍射测试与扫描电子显微镜表征，结果如下：NiO超级电容器电极材料的X射线衍射图如附图2所示，NiO的衍射峰与NiO标准卡片(JCPDS卡号74-1049)相对应；NiO超级电容器电极材料在不同放大倍数下的扫描电子显微镜图片如附图5、附图6所示，结果显示NiO超级电容器电极材料(即NiO纳米颗粒)保持了前驱体NiCo-PBA的立方体形貌，且立方体的六个表面凹进去一部分。

[0039] 用本实施例所得的NiO超级电容器电极材料制备工作电极，以铂片为辅助电极、汞/氧化汞为参比电极，采用三电极装置在6 M KOH电解液中对本实施例中所得的NiO超级电容器电极材料的电化学性能室温下进行测试，测试结果如下：

[0040] (1)NiO工作电极在6 M KOH电解液中，在1 mV/s、5 mV/s、10mV/s、20 mV/s、40 mV/s、60 mV/s的扫描速率下的循环伏安曲线图如附图7所示，结果显示，电位窗口为0-0.45V时，出现明显的氧化还原峰，说明NiO工作电极具有赝电容储能特征。

[0041] (2)NiO工作电极在6 M KOH电解液中，在1A/g、2A/g、5A/g、10A/g、20A/g、30A/g的电流密度下的恒电流充放电曲线图如附图8所示，结果显示，电流密度为1A/g时比电容可以达到190.56F/g；电流密度为30A/g时比电容仍然可以达到133.67F/g；

[0042] (3)NiO工作电极在6 M KOH电解液中，比电容随电流密度的变化曲线图如附图9所示，结果显示，NiO工作电极具有较好的倍率性能(从1A/g到30A/g，比电容保留70.15%)。

[0043] 用本实施例所得的NiO超级电容器电极材料制备正极，以活性炭作为负极，组装非对称电容器，该非对称电容器的功率密度与对应能量密度的对数关系图如附图10所示，结果显示，该非对称电容器的最大能量密度可以达到22.33Wh/kg，功率密度可以达到5999.1W/kg，说明该非对称电容器具有很好的应用潜力。

[0044] 综上所述，本实施例以NiCo-PBA为MOFs源，通过直接高温煅烧的方法，得到一种六个表面凹进去的立方体NiO纳米颗粒，颗粒之间具有很好的分散性。将该NiO材料作为超级电容器电极材料表现出较高的比电容和倍率性能。该NiO作为正极、活性炭作为负极组装的非对称超级电容器，其最大能量密度可以达到22.33 Wh/kg，功率密度可以达到5999.1 W/

kg。说明本实施例制备得到的NiO超级电容器电极材料可以作为性能良好的超级电容器电极材料。该方法操作过程简单，生产成本低，能够实现大批量制备。

[0045] 实施例2

[0046] 一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法，该方法是采用如下步骤实现的：

[0047] S1：溶液A的配制：首先称取4.5mmol六水合硝酸镍溶解于75mL去离子水中，并磁力搅拌均匀；然后称取4.5mmol二水合柠檬酸钠溶解于上述溶液中，并磁力搅拌均匀，由此得到溶液A；

[0048] S2：溶液B的配制：称取3.0mmol钴氰化钾溶解于75mL去离子水中，并磁力搅拌均匀，由此得到溶液B；

[0049] S3：沉淀物C的制备：将溶液B倒入溶液A中，磁力搅拌10min；搅拌完成后静置12h，收集得到蓝白色沉淀物C；

[0050] S4：沉淀物C的洗涤：首先用去离子水洗涤沉淀物C六次，接着用无水乙醇洗涤沉淀物C六次，然后以8000转/分钟的速度离心5min，得到洗涤后的沉淀物C；

[0051] S5：干燥：将洗涤后的沉淀物C放置于40℃烘箱中干燥12h，由此得到粉末C；

[0052] S6：热处理：将粉末C放入瓷舟中，并将盛有粉末C的瓷舟放置于管式炉中，通氩气保护条件下，以5℃/min的速度升温至400℃，并保持该温度热处理2.5h，由此制得NiO超级电容器电极材料。

[0053] 实施例3

[0054] 一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法，该方法是采用如下步骤实现的：

[0055] S1：溶液A的配制：首先称取3.0mmol六水合硝酸镍溶解于120mL去离子水中，并磁力搅拌均匀；然后称取9.0mmol二水合柠檬酸钠溶解于上述溶液中，并磁力搅拌均匀，由此得到溶液A；

[0056] S2：溶液B的配制：称取2.0mmol钴氰化钾溶解于120mL去离子水中，并磁力搅拌均匀，由此得到溶液B；

[0057] S3：沉淀物C的制备：将溶液B倒入溶液A中，磁力搅拌30min；搅拌完成后静置36h，收集得到蓝白色沉淀物C；

[0058] S4：沉淀物C的洗涤：首先用去离子水洗涤沉淀物C四次，接着用无水乙醇洗涤沉淀物C四次，然后以5000转/分钟的速度离心10min，得到洗涤后的沉淀物C；

[0059] S5：干燥：将洗涤后的沉淀物C放置于80℃烘箱中干燥4h，由此得到粉末C；

[0060] S6：热处理：将粉末C放入瓷舟中，并将盛有粉末C的瓷舟放置于管式炉中，通氩气保护条件下，以3℃/min的速度升温至300℃，并保持该温度热处理3h，由此制得NiO超级电容器电极材料。

[0061] 实施例4

[0062] 一种MOFs衍生的NiO电极材料的制备方法，该方法是采用如下步骤实现的：

[0063] S1：溶液A的配制：首先称取1.5mmol六水合硝酸镍溶解于100mL去离子水中，并磁力搅拌均匀；然后称取1.875mmol二水合柠檬酸钠溶解于上述溶液中，并磁力搅拌均匀，由此得到溶液A；

[0064] S2：溶液B的配制：称取1.0mmol钴氰化钾溶解于100mL去离子水中，并磁力搅拌均匀，由此得到溶液B；

[0065] S3:沉淀物C的制备:将溶液B倒入溶液A中,磁力搅拌20min;搅拌完成后静置25h,收集得到蓝白色沉淀物C;

[0066] S4:沉淀物C的洗涤:首先用去离子水洗涤沉淀物C五次,接着用无水乙醇洗涤沉淀物C六次,然后以7000转/分钟的速度离心6min,得到洗涤后的沉淀物C;

[0067] S5:干燥:将洗涤后的沉淀物C放置于50℃烘箱中干燥10h,由此得到粉末C;

[0068] S6:热处理:将粉末C放入瓷舟中,并将盛有粉末C的瓷舟放置于管式炉中,通氩气保护条件下,以4℃/min的速度升温至380℃,并保持该温度热处理2.4h,由此制得NiO超级电容器电极材料。

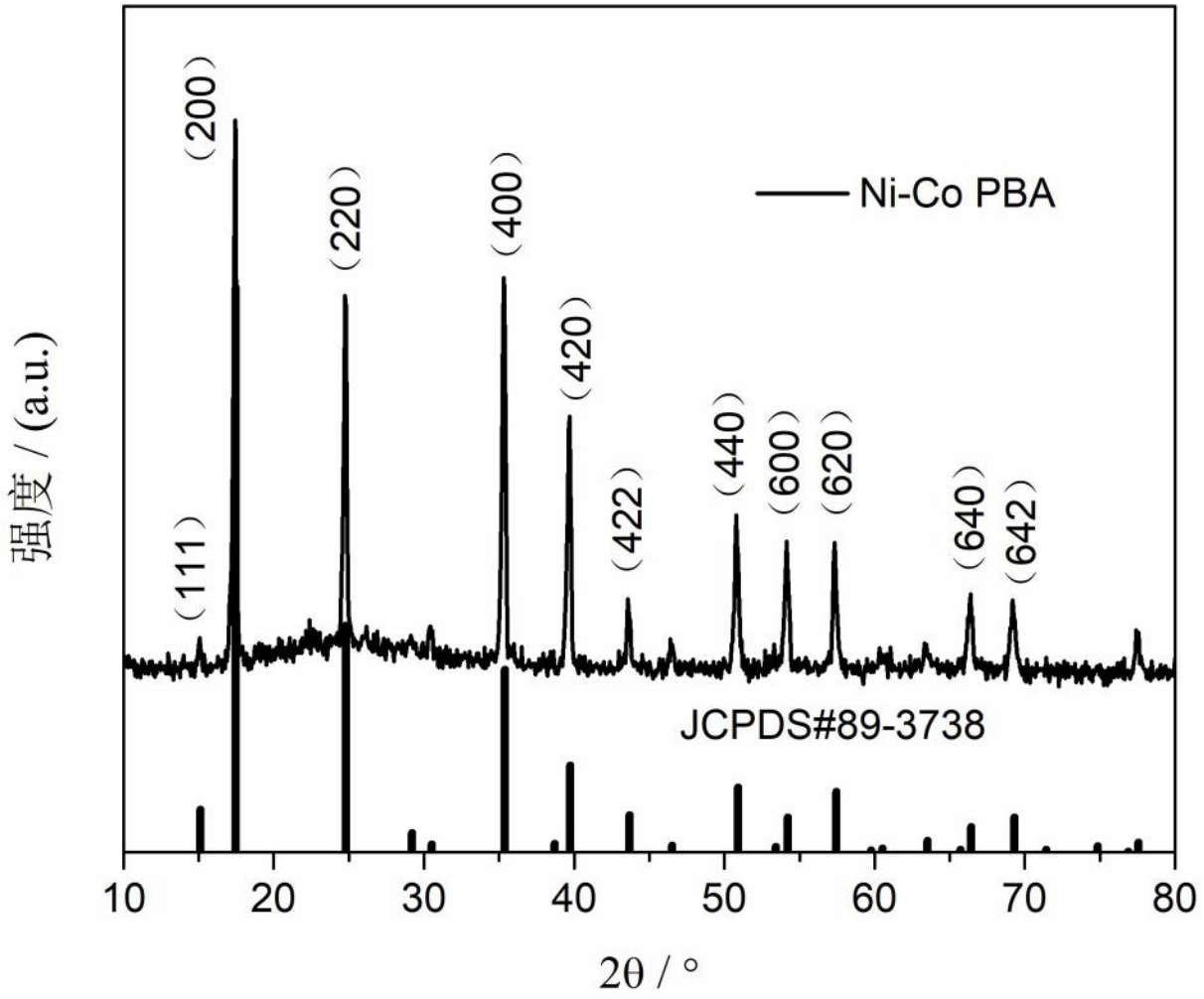

（200）
（220）
（400）
（420）
（422）
（440）
（600）
（620）
（640）
（642）
（111）
Ni-Co PBA
JCPDS#89-3738
强度 / (a.u.)
10
20
30
40
50
60
70
80
2θ / °

图1

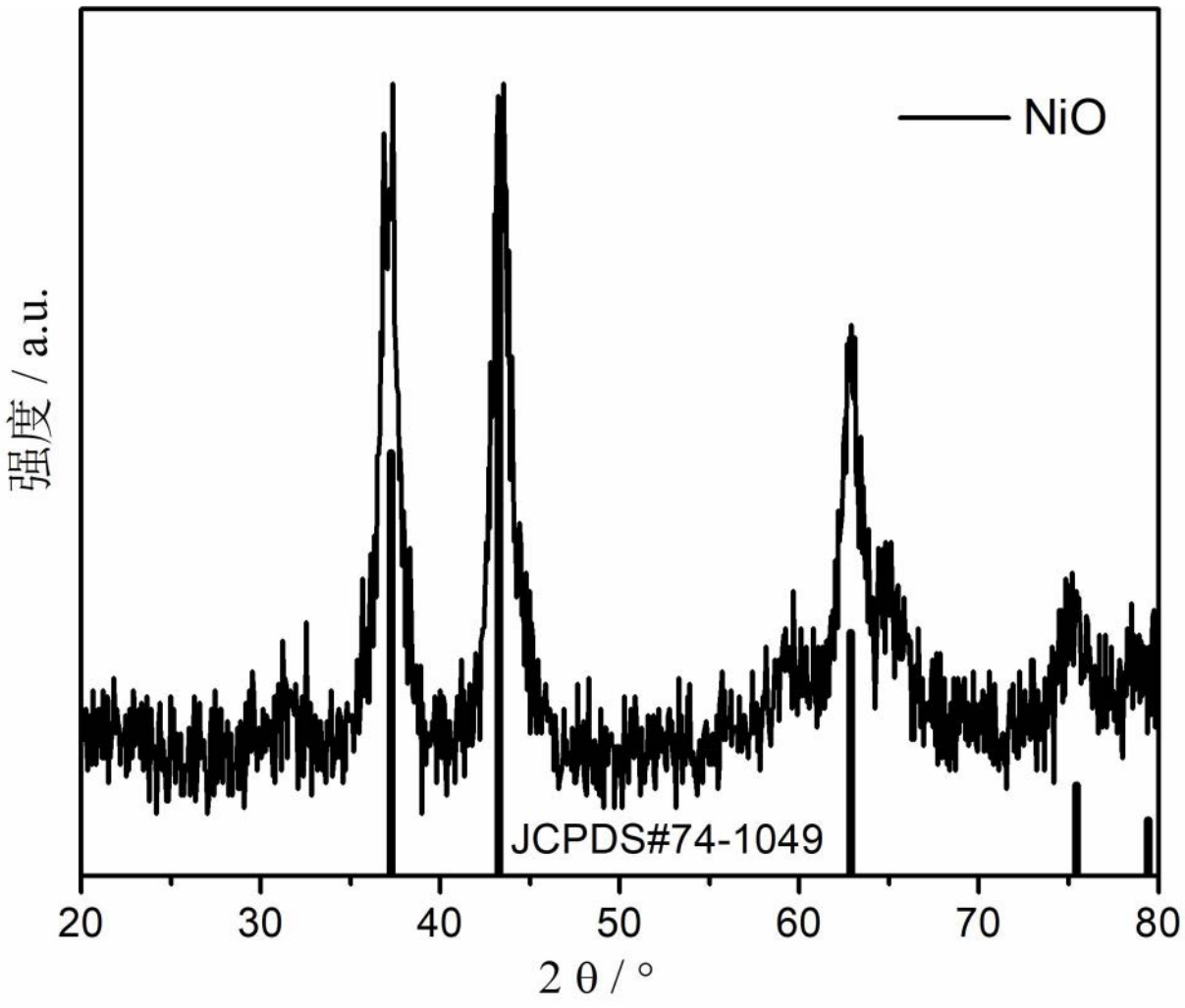


图2

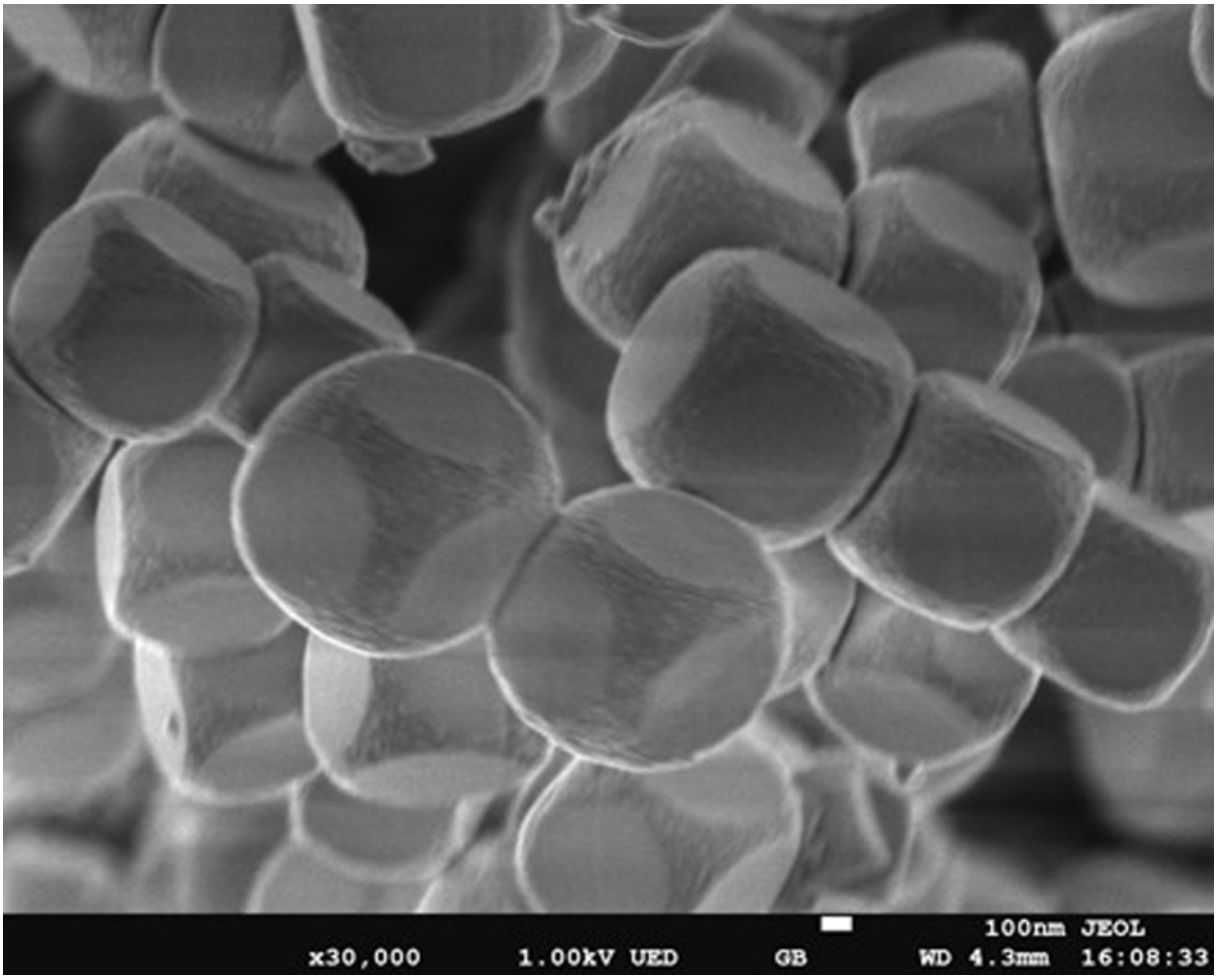


图3

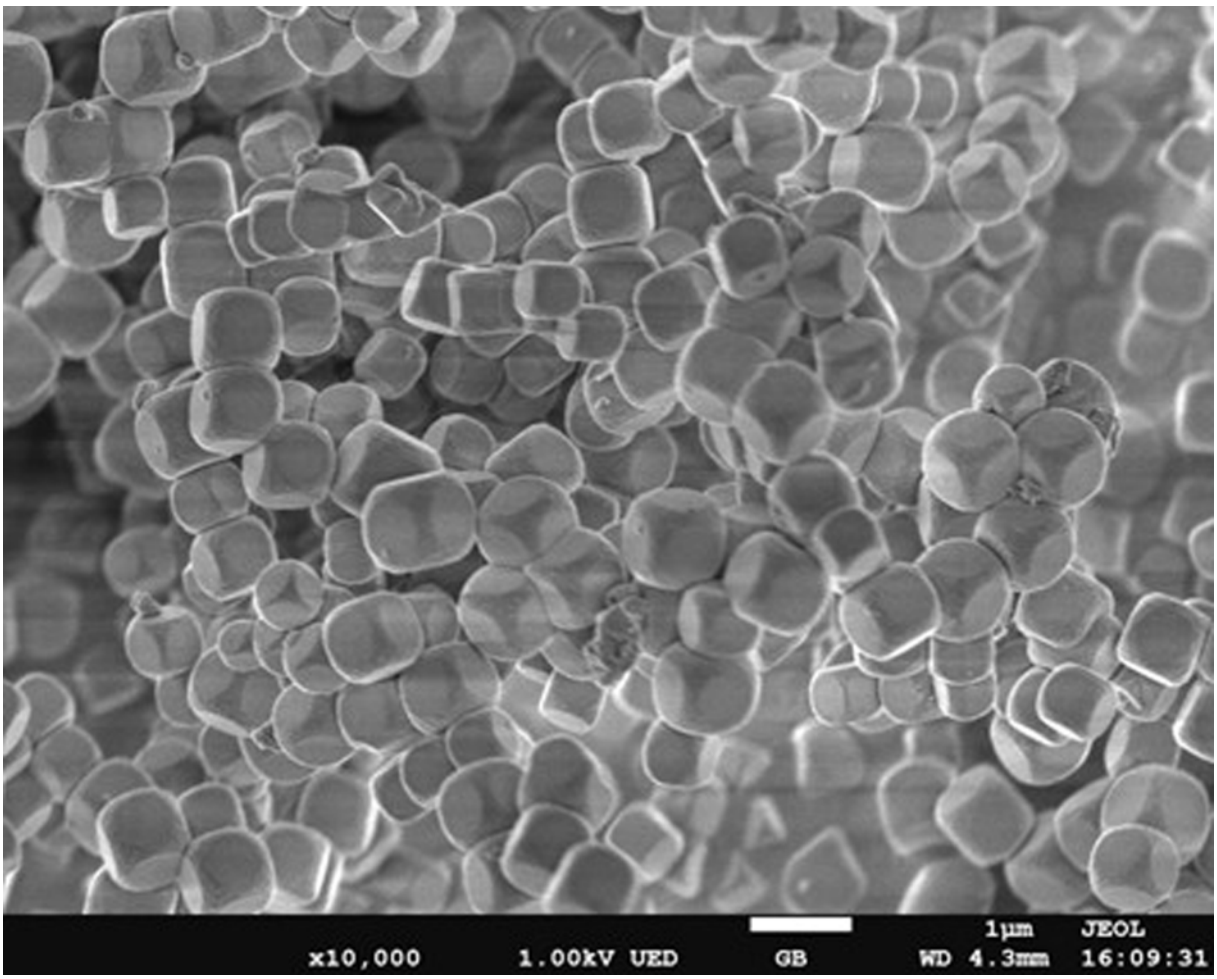


图4

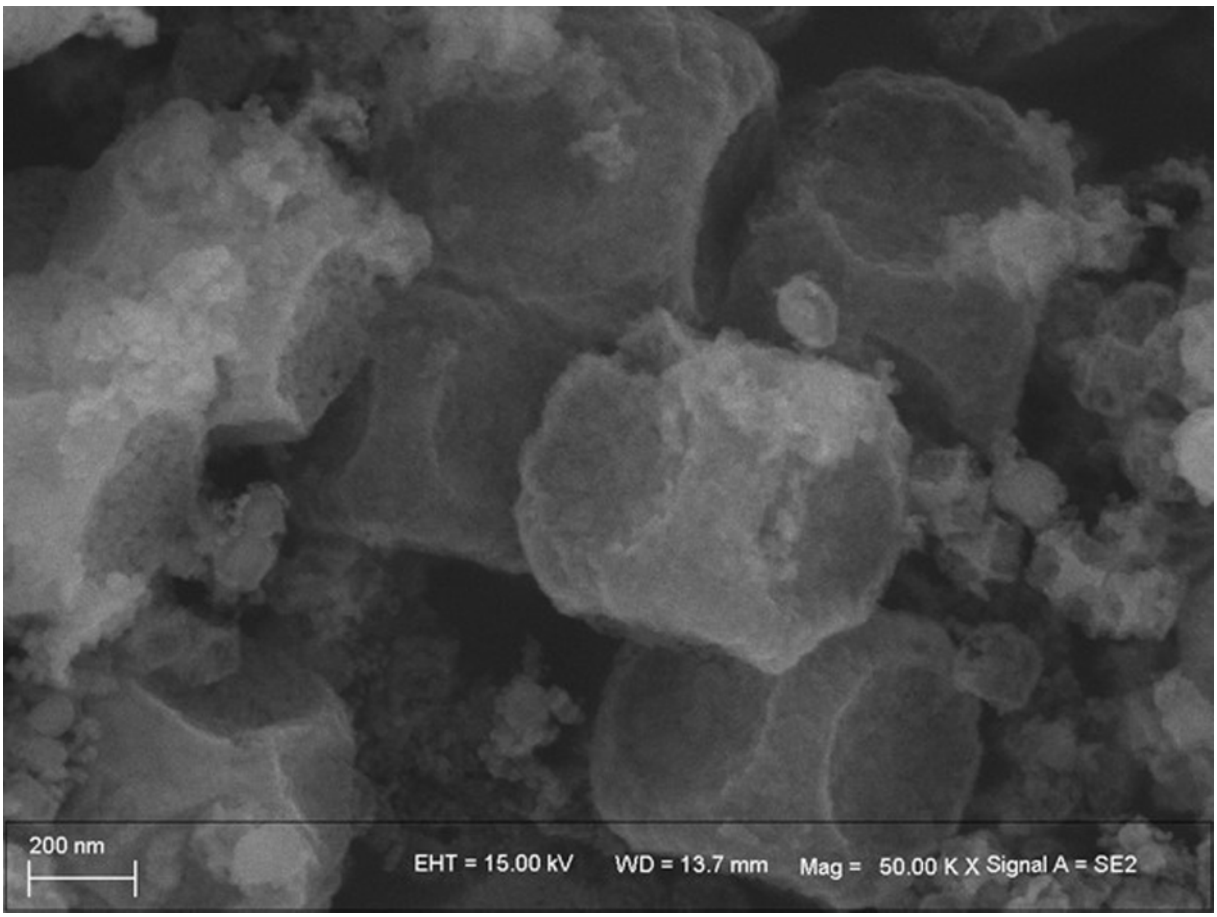


图5

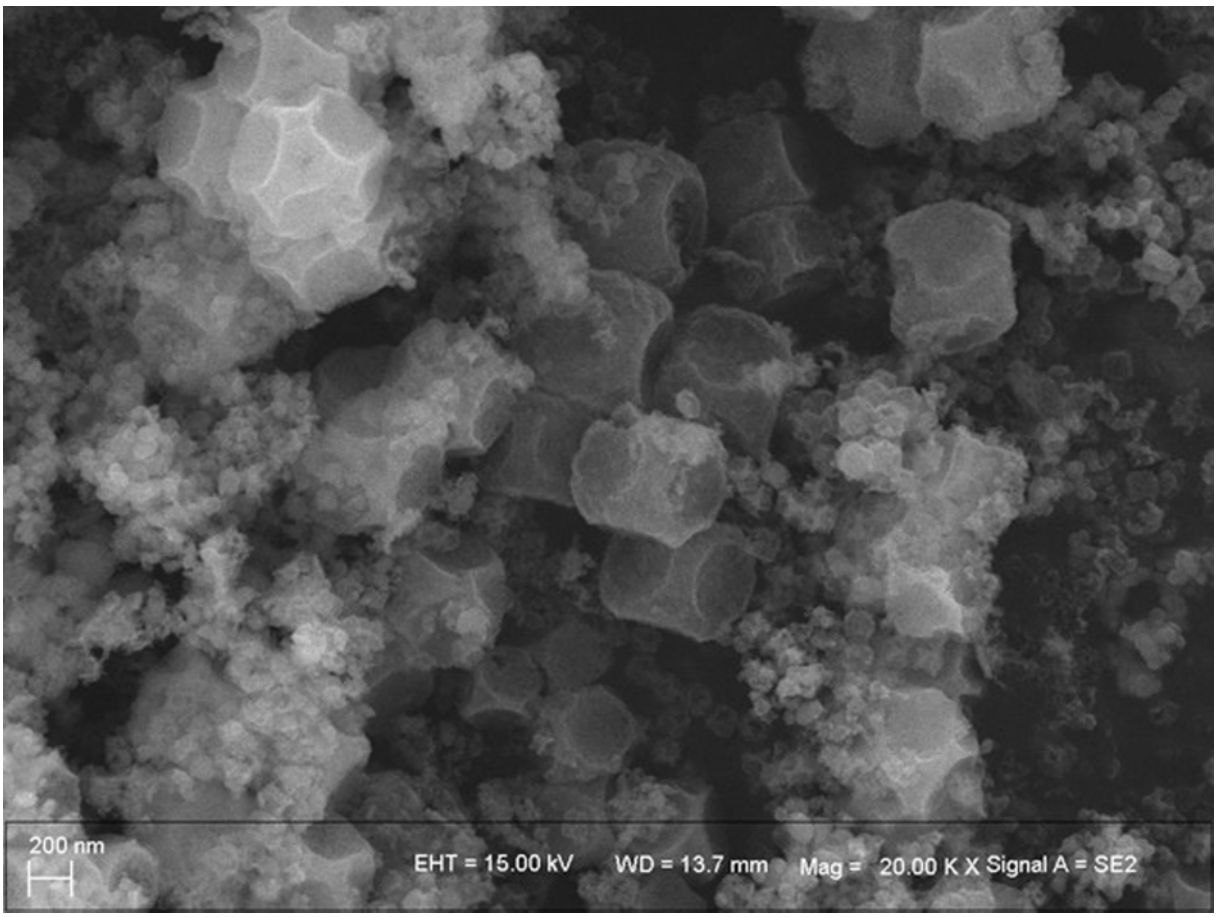


图6

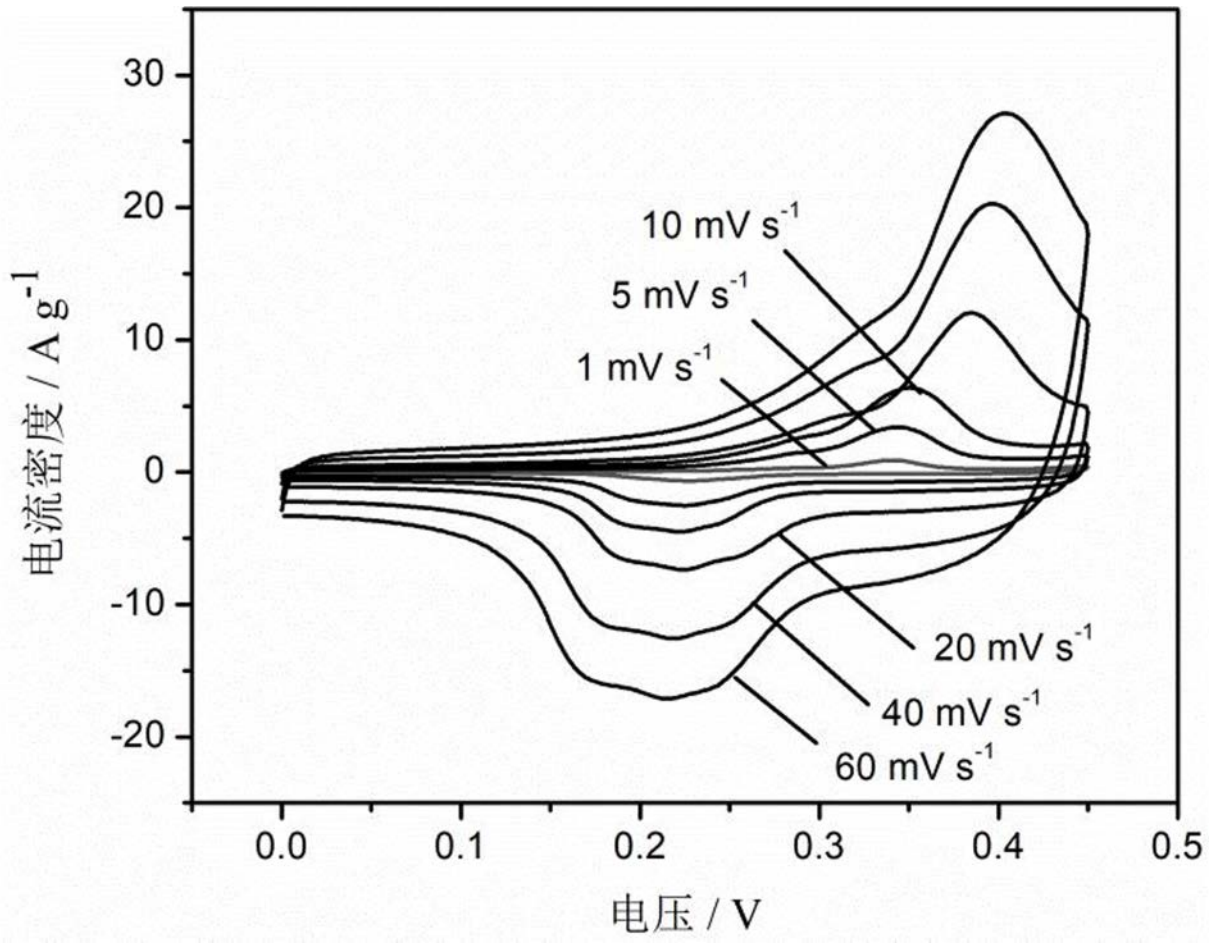

30
20
10
0
-10
-20
电流密度 / A g-1
10 mV s-1
5 mV s-1
1 mV s-1
20 mV s-1
40 mV s-1
60 mV s-1
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
电压 / V

图7

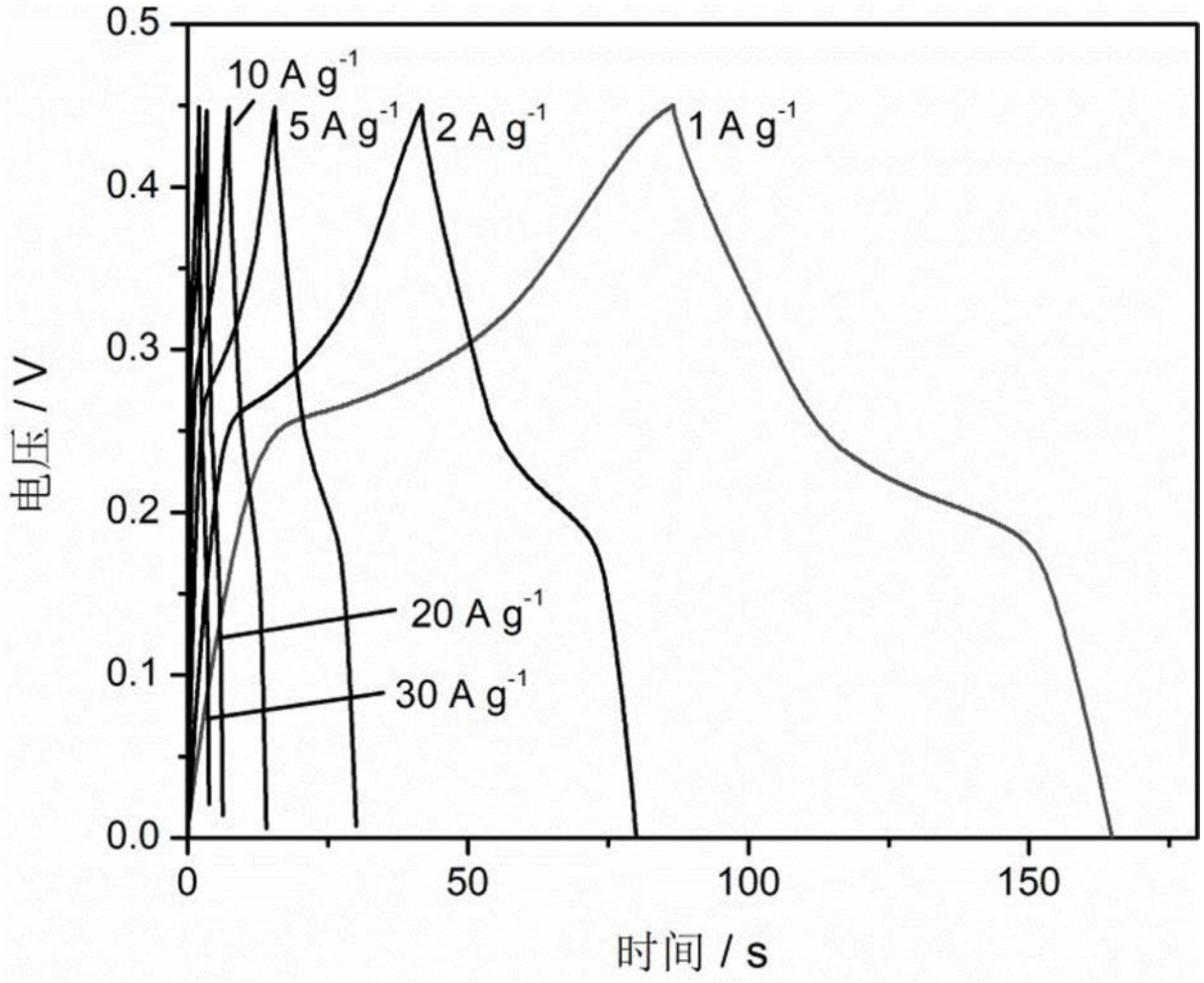

0.5
0.4
0.3
0.2
0.1
0.0
电压 / V
0
50
100
150
时间 / s
10 A g-1
5 A g-1
2 A g-1
1 A g-1
20 A g-1
30 A g-1

图8

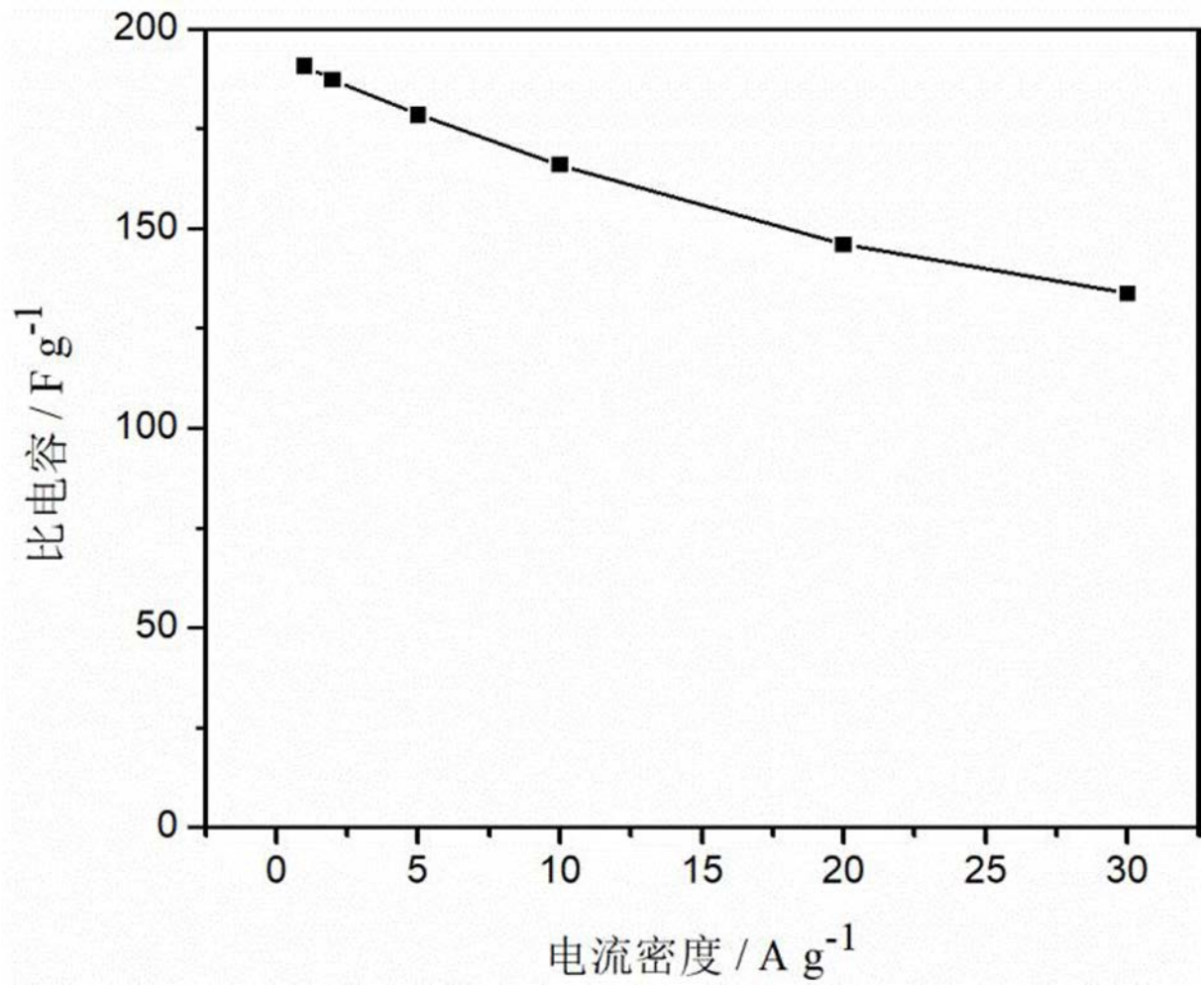


图9

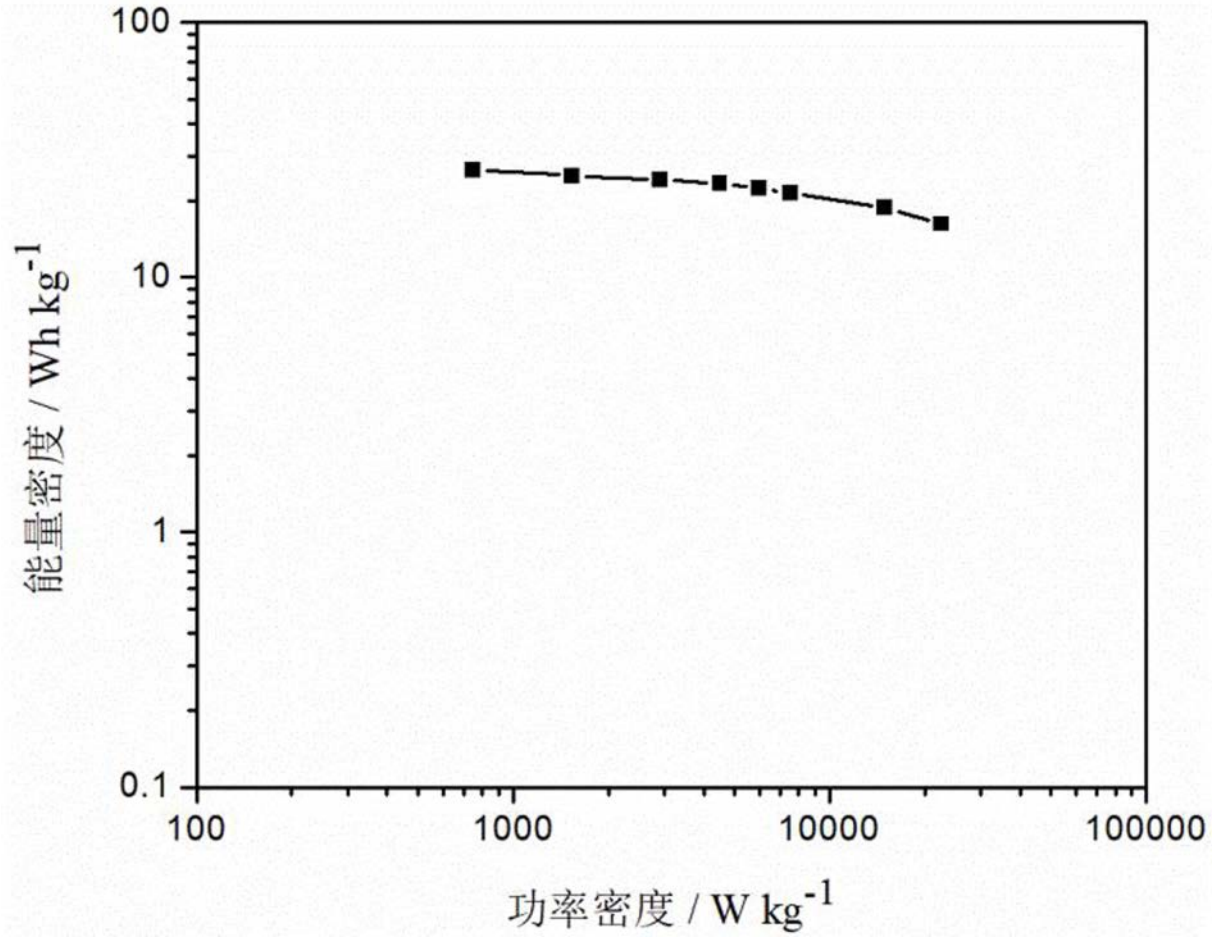


图10