



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 112420401 A

(43) 申请公布日 2021.02.26

(21) 申请号 202011124986.5

(22) 申请日 2020.10.20

(71) 申请人 江苏大学

地址 212013 江苏省镇江市京口区学府路  
301号

(72) 发明人 李海涛 储晨 刘运亮 李亚锡  
武如强 李华明 邓沛基

(51) Int.Cl.

H01G 11/86 (2013.01)

H01G 11/46 (2013.01)

H01G 11/24 (2013.01)

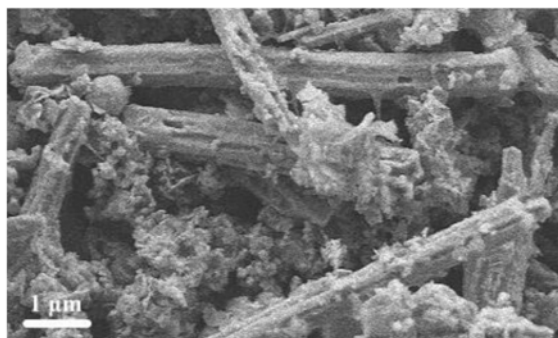
权利要求书1页 说明书4页 附图4页

### (54) 发明名称

一种氧化铍/氧化锰复合型超级电容器及其制备方法

### (57) 摘要

本发明提供了一种氧化铍/氧化锰复合型超级电容器及其制备方法,属于材料制备技术领域;本发明中,选用介孔二氧化硅作为模板,将离子传导率高的氧化铍和比电容高的氧化锰进行结合,形成了电化学性能更加优异的复合型超级电容器;制备的超级电容器在保证电极材料稳定的前提下拥有较高的比电容和能量密度,并且制备方法所需的原料廉价,工艺简单,反应温和,且在工业上可实现循环使用。



1. 一种氧化铋/氧化锰复合型超级电容器,其特征在于,所述氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的正极材料由氧化铋和氧化锰复合而成;所述超级电容器的正极材料以树枝状的氧化铋为主体,膜状的氧化锰包覆在氧化铋上。

2. 一种氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的制备方法,其特征在于,包括:

将硝酸铋、硝酸锰、介孔二氧化硅、无水乙醇超声混合均匀,然后搅拌、干燥得粉末,接着将干燥后的粉末退火、洗涤、干燥,得到氧化铋/氧化锰复合型超级电容器。

3. 根据权利要求2所述的氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的制备方法,其特征在于,所述硝酸铋、硝酸锰、介孔二氧化硅的用量比为0.1~1:0.1~1:0.1~1。

4. 根据权利要求2所述的氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的制备方法,其特征在于,所述硝酸铋和无水乙醇用量比为0.1~1g:30ml。

5. 根据权利要求2所述的氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的制备方法,其特征在于,所述超声的条件为:超声功率100~800W,超声时间10~60min。

6. 根据权利要求2所述的氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的制备方法,其特征在于,所述搅拌的条件为:搅拌速率200~900rpm,搅拌时间10~300min。

7. 根据权利要求2所述的氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的制备方法,其特征在于,两次干燥的条件均为:干燥温度30~80℃,干燥时间1~10h。

8. 根据权利要求2所述的氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的制备方法,其特征在于,所述退火的条件为:退火温度200~800℃,退火时间为10~600min。

9. 根据权利要求2所述的氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的制备方法,其特征在于,所述洗涤为采用氢氧化钠和去离子水分别洗涤。

10. 根据权利要求9所述的氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的制备方法,其特征在于,所述氢氧化钠的浓度为1~5M。

## 一种氧化铍/氧化锰复合型超级电容器及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于材料制备技术领域,具体涉及一种氧化铍/氧化锰复合型超级电容器及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 超级电容器作为21世纪新兴发展的储能材料,凭借着体积小、能量大、成本低、寿命长的特点,成为了可持续性发展能源研究的重要目标。然而,目前制备的超级电容器由于材料的限制,超级电容器较高的能量密度和较强的电化学稳定性并没有得到很好的展示和实现,即难以在保证电极材料在稳定的前提下拥有较高的比电容,这阻碍了超级电容器的应用及发展。

[0003] 锰作为地壳中含量较为充裕的元素,具有丰富的物理及化学性质,在催化、吸附、氧化、电化学等方面具有极其优异的性能,但是在以往的研究报道中,氧化锰电容器制作条件苛刻,其合成原材料高锰酸钾含毒且易爆,而且单一氧化锰材料在制备过程中易发生堆叠,导致其电子及离子传导性能变差,所以很难达到其理论容量。

[0004] 铍在地球上的储量大,其丰度和银相当,同时铍的氧化物是很重要的功能材料,应用广泛,在作为良好的工业催化剂、陶瓷着色剂的同时,也是十分重要的光学材料、电子材料、超导材料等。近年来,氧化铍在超级电容器领域的应用引起业界的关注,但是单一的氧化铍结构不稳定,易发生还原或者晶型的转变,将其用于电容器则需要进一步提高其稳定性。

### 发明内容

[0005] 针对现有技术中存在的不足,本发明提供了一种氧化铍/氧化锰复合型超级电容器及其制备方法。本发明中,选用介孔二氧化硅作为模板,将离子传导率高的氧化铍和比电容高的氧化锰进行结合,形成了电化学性能更加优异的复合型超级电容器。所制备的超级电容器在保证电极材料稳定的前提下拥有较高的比电容和能量密度,并且制备所需的原料廉价,工艺简单,反应温和,且在工业上可实现循环使用。

[0006] 本发明是通过以下技术手段实现上述技术目的的。

[0007] 一种氧化铍/氧化锰复合型超级电容器的制备方法,包括如下步骤:

将硝酸铍、硝酸锰、介孔二氧化硅、无水乙醇超声混合均匀,然后搅拌、干燥得粉末,接着将干燥后的粉末退火、洗涤、干燥,得到氧化铍/氧化锰复合型超级电容器。

[0008] 进一步的,所述硝酸铍、硝酸锰、介孔二氧化硅的用量比为0.1~1:0.1~1:0.1~1;所述硝酸铍和无水乙醇用量比为0.1~1g:30ml。

[0009] 进一步的,所述超声的条件为:超声功率100~800W,超声时间10~60min。

[0010] 进一步的,所述搅拌的条件为:搅拌速率200~900rpm,搅拌时间10~300min。

[0011] 进一步的,两次干燥的条件均为:干燥温度30~80℃,干燥时间1~10h。

[0012] 进一步的,所述退火的条件为:退火温度200~800℃,退火时间10~600min。

[0013] 进一步的,所述洗涤为采用氢氧化钠和去离子水分别洗涤,其中氢氧化钠的浓度为1~5M。

[0014] 本发明还提供了上述氧化铋/氧化锰复合型超级电容器,所述氧化铋/氧化锰复合型超级电容器正极材料以树枝状的氧化铋为主体,膜状的氧化锰包覆在氧化铋上;所述氧化铋/氧化锰复合型超级电容器在 $1\text{A g}^{-1}$ 的电流密度下,比电容能达到 $1295.6\text{ F g}^{-1}$ ,能量密度能达到 $137.1\text{Wh kg}^{-1}$ 。

[0015] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

本发明中将氧化铋与氧化锰复合,克服了单一金属氧化物材料性能可调控性差的缺陷。本发明通过将氧化锰以膜层的形式负载到氧化铋上,一方面固定了氧化铋的结构,提高了其稳定性,另一方面膜类结构减少了氧化锰材料的团聚,增大了氧化锰与电解液的接触面积,增加了整体材料的氧空位和活性面积,进而提升了材料的离子传导率,有效地增强了其电化学电容性能。

[0016] 本发明中制备得到的氧化铋/氧化锰复合型超级电容器具有优异的充放电性能及循环保持率,以树枝状的氧化铋为中心包覆了氧化锰的薄膜,大大增加了材料的结构稳定性,膜类的外表面还增大了电极与电解液之间的离子交换速率,使得复合物整体拥有极大的能量密度和循环稳定性。制备得到的氧化铋/氧化锰复合型超级电容器在 $1\text{A g}^{-1}$ 的电流密度下,比电容能达到 $1295.6\text{ F g}^{-1}$ ,能量密度能达到 $137.1\text{Wh kg}^{-1}$ 。

[0017] 本发明提供的制备方法中,原料廉价,工艺简单,反应温和,整个工艺基本没有污染,有效的降低了产品成本,适合于工业化大批量生产,具有很高的应用前景和使用价值。

## 附图说明

[0018] 图1为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的扫描电镜图。

[0019] 图2为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的透射电镜图(a)及元素分布图(b~d),其中b为锰元素,c为铋元素,d为氧元素。

[0020] 图3为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的XRD图。

[0021] 图4为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的XPS图,其中a为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的全谱图,b为Bi 4f图,c为Mn 2p图,d为O 1s图。

[0022] 图5为氧化铋、氧化锰、氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的XPS图。

[0023] 图6为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的循环伏安图。

[0024] 图7为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的恒流充放电图。

[0025] 图8为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的循环保持率(a)和库伦效率(b)图。

## 具体实施方式

[0026] 下面结合附图以及具体实施例对本发明作进一步的说明,但本发明的保护范围并不限于此。

[0027] 实施例1:

称取0.4g硝酸铋,0.2g硝酸锰,0.3g介孔二氧化硅溶于20ml无水乙醇中搅拌3小时,30℃干燥10h后将样品放入管式炉500℃退火3小时,然后用氢氧化钠和去离子水溶液反复洗涤,最后离心,30℃下干燥10h得到氧化铋/氧化锰。

[0028] 图1为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的扫描电镜图,图中以树枝状结构为主体的氧化铋被膜状的氧化锰所包覆,膜状氧化锰提高整体结构比表面积的同时,增加了许多活性位点和氧空位,有效提升了材料的电化学电容性能。

[0029] 图2为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的透射电镜(a)及元素分布图(b~d),其中b为锰元素,c为铋元素,d为氧元素。图中清晰的显示出Bi元素均匀地分布在整个粒子上,氧元素大部分聚集在粒子上,而Mn元素则是小部分聚集,表明复合结构主要由氧化铋构成,而氧化锰薄膜则是成功的与其复合,均匀的分散在环境中。

[0030] 实施例2:

称取0.1g硝酸铋,0.3g硝酸锰,0.1g介孔二氧化硅溶于10ml无水乙醇中搅拌2小时,60℃干燥5h后将样品放入管式炉600℃退火2小时,然后用氢氧化钠和去离子水溶液反复洗涤,最后离心,60℃下干燥5h得到氧化铋/氧化锰。

[0031] 图3为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的X射线衍射图,检测结果与标准比对卡比对吻合说明氧化铋与氧化锰的成功复合。

[0032] 图4为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的XPS图,全谱图显示出复合物确实有锰、氧、铋元素的存在,Bi 4f显示两个特征峰,分别为164.1eV处的 $4f_{5/2}$ 和158.8eV处的 $4f_{7/2}$ ,指示出Bi的+3价态。Mn 2p图谱在653.3eV和641.9 eV处有两个解谱峰,分别对应于Mn  $2p_{1/2}$ 和Mn  $2p_{3/2}$ 自旋轨道峰,表明了+2价Mn离子的存在。

[0033] 图5为氧化铋、氧化锰和氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的XPS图,从图中可以看出,氧化铋与氧化锰的成功复合有效地增加了材料的氧空位,促进了离子吸附和交换,从而进一步提升了材料的电化学性能。

[0034] 实施例3:

称取1g硝酸铋,0.5g硝酸锰,1g介孔二氧化硅溶于50ml无水乙醇中搅拌5小时,80℃干燥1h后将样品放入管式炉300℃退火5小时,然后用氢氧化钠和去离子水溶液反复洗涤,最后离心,80℃下干燥1h得到氧化铋/氧化锰。

[0035] 图6为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的循环伏安图,以本复合物为工作电极,铂片电极为对电极,银/氯化银为参比电极构成了三电极体系,在氢氧化钾电解液中以 $1 \text{ mV s}^{-1}$ , $10 \text{ mV s}^{-1}$ , $50 \text{ mV s}^{-1}$ , $100 \text{ mV s}^{-1}$ 的扫速进行循环伏安测试,所有CV曲线具有相似的形状,法拉第氧化还原峰的电位范围为-0.2V至0.5V,图中显示的CV曲线有较大的封闭面积,表示具有较高的容量。

[0036] 图7为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的恒流充放电图,图中给出了氧化铋/氧化锰在不同电流密度( $1 \text{ A g}^{-1}$ , $2 \text{ A g}^{-1}$ , $5 \text{ A g}^{-1}$ , $10 \text{ A g}^{-1}$ )下的GCD曲线,在0~0.47V的电位区间下,在 $1 \text{ A g}^{-1}$ 电流密度时,放电比电容可达到 $1295.6 \text{ F g}^{-1}$ 。

[0037] 图8为氧化铋/氧化锰复合型超级电容器的循环保持率(a)和库伦效率(b)图。将氧化铋/氧化锰复合型超级电容器在 $10 \text{ A g}^{-1}$ 的高电流密度环境中进行循环保持率及库伦效率的测试,结果表明,电极在充放电5000圈后,库伦效率依然保持在100%左右,循环保持率在98%左右,性能优异。

[0038] 对比例1:

称取1g硝酸铋,1g介孔二氧化硅溶于40ml无水乙醇中搅拌3小时,80℃干燥1h后将样品放入管式炉500℃退火5小时后,用氢氧化钠和去离子水溶液反复洗涤,最后离心,80℃下

干燥1h得到氧化铍。

[0039] 称取1g硝酸锰，介孔1g二氧化硅溶于40ml无水乙醇中搅拌3小时，80℃干燥1h后将样品放入管式炉500℃退火5小时后，用氢氧化钠和去离子水溶液反复洗涤，最后离心，80℃下干燥1h得到氧化锰。

[0040] 所制得的氧化铍、氧化锰和氧化铍/氧化锰材料在相同条件下制成电极进行测试，在1 A g<sup>-1</sup>的电流密度下，氧化锰电极的比电容仅为661.63 F g<sup>-1</sup>，氧化铍电极的比电容仅为497.4 F g<sup>-1</sup>，其性能远不如本发明的氧化铍/氧化锰复合材料。

[0041] 所述实施例为本发明的优选的实施方式，但本发明并不限于上述实施方式，在不背离本发明的实质内容的前提下，本领域技术人员能够做出的任何显而易见的改进、替换或变型均属于本发明的保护范围。

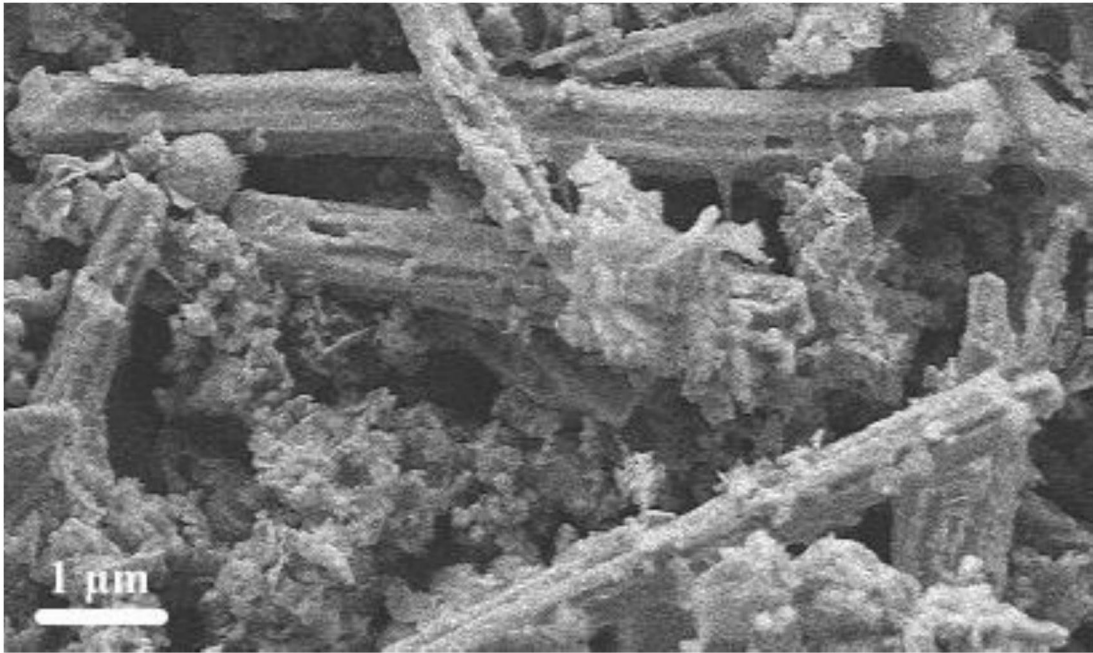


图1

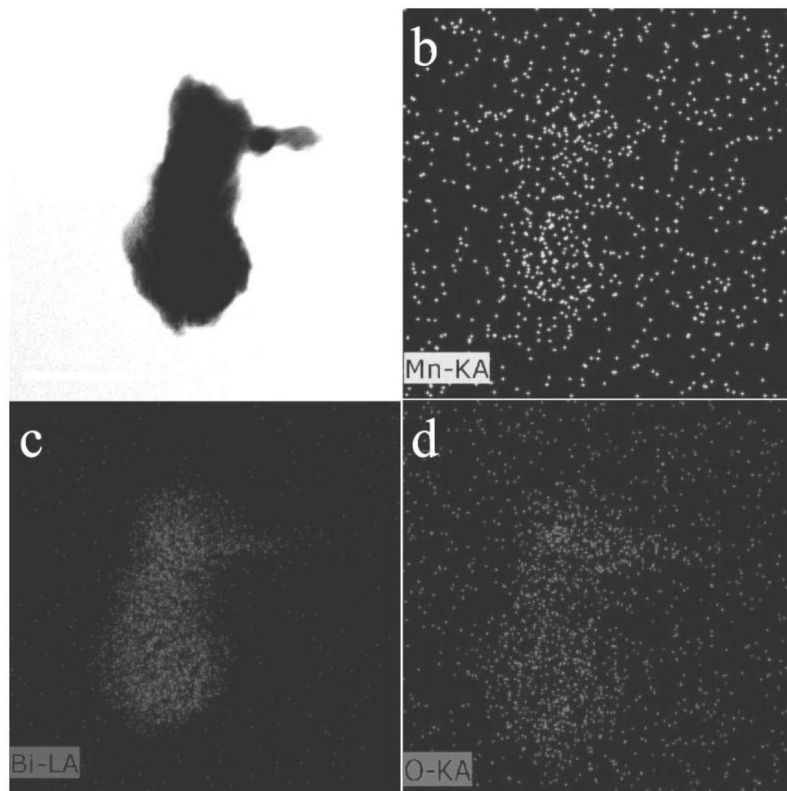


图2

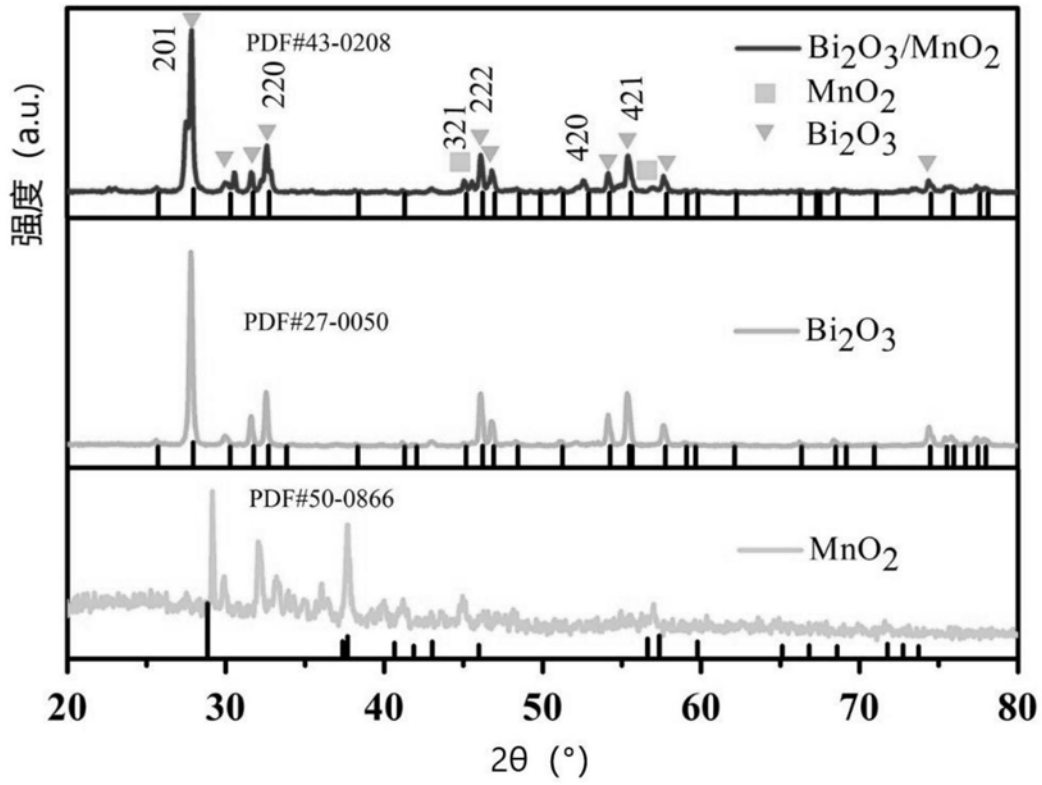


图3

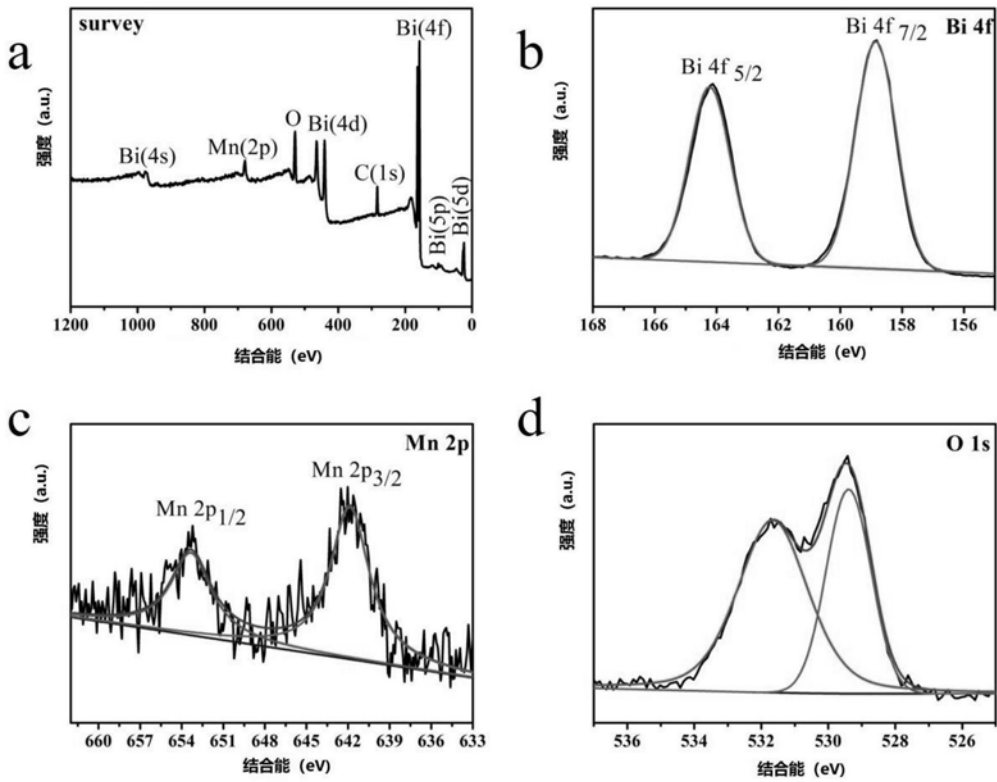


图4



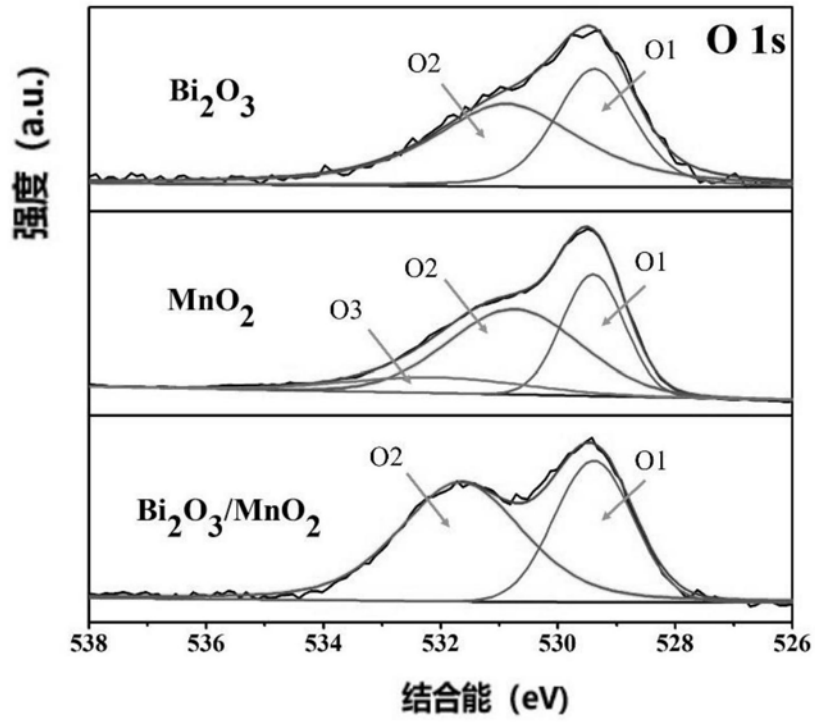


图5

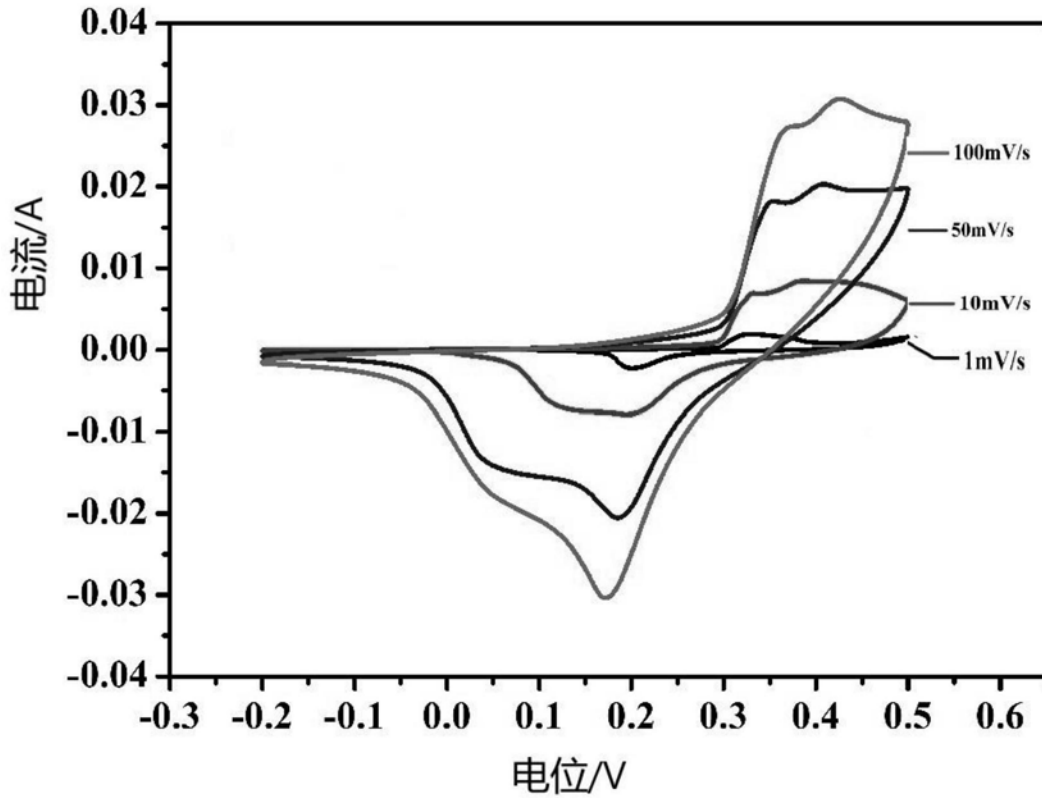


图6

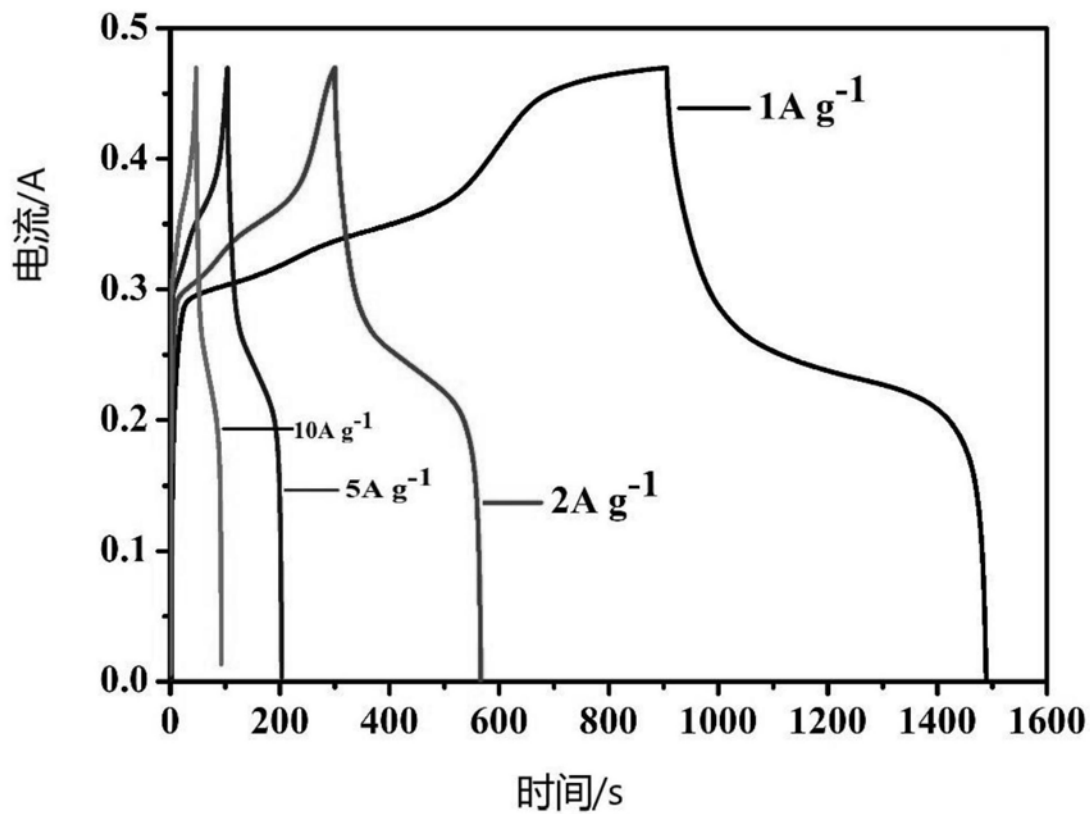


图7

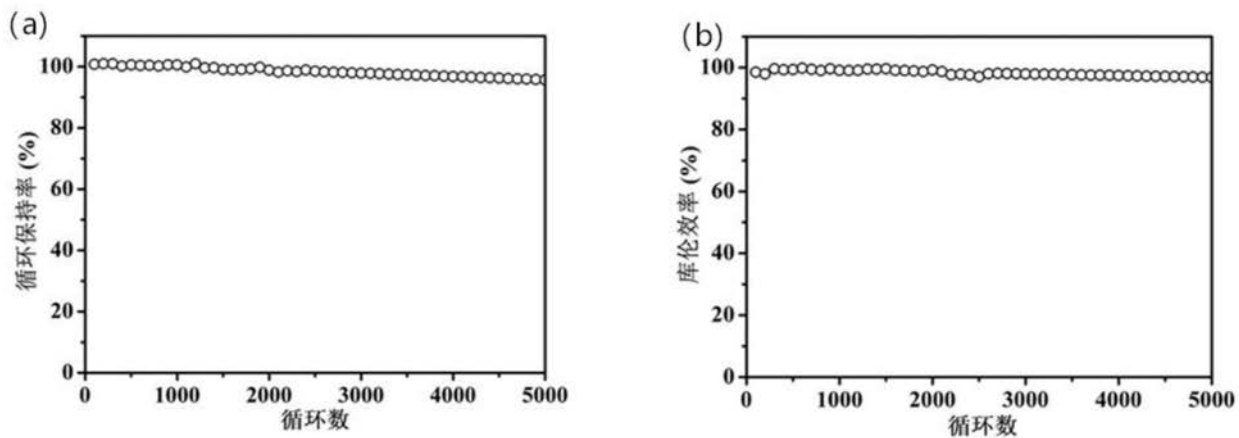


图8