



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 109950055 B

(45) 授权公告日 2021.02.02

(21) 申请号 201910221325.5

H01G 11/32 (2013.01)

(22) 申请日 2019.03.22

B82Y 30/00 (2011.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

B82Y 40/00 (2011.01)

申请公布号 CN 109950055 A

审查员 纪婉雪

(43) 申请公布日 2019.06.28

(73) 专利权人 电子科技大学

地址 611731 四川省成都市高新区(西区)

西源大道2006号

(72) 发明人 慕春红 冉奥 宋远强 彭自如

甘洪庆 康铭文

(74) 专利代理机构 成都正华专利代理事务所

(普通合伙) 51229

代理人 李蕊

(51) Int. Cl.

H01G 11/30 (2013.01)

权利要求书1页 说明书6页 附图3页

(54) 发明名称

一种二硒化钴复合材料、制备方法及其应用

(57) 摘要

本发明公开了一种二硒化钴复合材料、制备方法及其应用,属于无机纳米材料技术领域。其制备方法包括:(1)将钴盐和二氧化硒加入到亮黑溶液中混合均匀,得到混合溶液,然后向混合溶液中加入络合剂进行反应,得到络合溶液;(2)将络合溶液进行保温处理后,进行离心和清洗,得到黑色沉淀;(3)将黑色沉淀先干燥处理后再退火处理,得到二硒化钴复合材料。通过本发明的制备方法制备的二硒化钴复合材料,且该二硒化钴复合材料在制备电容电极的应用。本发明通过水热法合成二硒化钴复合材料,其合成步骤少,操作方法的简单,在合成过程对于亮黑的加载量具有可控性,并且制备得到的二硒化钴复合材料电化学性能优异。

1. 一种二硒化钴复合材料的制备方法,其特征在于,其包括:

(1) 将钴盐和二氧化硒加入到亮黑溶液中混合均匀,得到混合溶液,然后向混合溶液中加入络合剂进行反应,得到络合溶液;

(2) 将络合溶液通过水热反应进行保温处理后,然后进行离心和清洗,得到黑色沉淀;所述保温设定条件为:温度:160℃~240℃;保温时间:20h~24h;

(3) 将黑色沉淀先干燥处理后再退火处理,得到二硒化钴复合材料;所述退火处理设定条件为:在氩气气体保护下,从室温升温至400℃~600℃后保温1 h ~3 h,然后自然冷却。

2. 根据权利要求1所述的二硒化钴复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述钴盐为乙酸钴、六水合氯化钴、碳酸钴、硝酸钴或硫酸钴。

3. 根据权利要求1所述的二硒化钴复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中,所述络合剂为乙二胺、乙醇胺、二乙醇胺或三乙醇胺。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的二硒化钴复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1),钴盐中的钴原子和二氧化硒中的硒原子的摩尔比为1:1~4。

5. 根据权利要求1-3任一项所述的二硒化钴复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1),亮黑溶液的浓度为10 mg/ml ~30 mg/ml,且亮黑溶液的加入量为混合溶液的1wt%~7 wt%。

6. 根据权利要求5所述的二硒化钴复合材料的制备方法,其特征在于,步骤(1),亮黑溶液由亮黑与无水乙醇或与去离子水配置而成。

7. 权利要求1-6任一项所述的二硒化钴复合材料的制备方法制备的二硒化钴复合材料。

8. 权利要求7所述的二硒化钴复合材料在制备电容电极的应用。

## 一种二硒化钴复合材料、制备方法及其应用

### 技术领域

[0001] 本发明涉及无机纳米材料技术领域,具体涉及一种二硒化钴复合材料、制备方法及其应用。

### 背景技术

[0002] 随着现代工业的快速发展,能源问题和环境问题日益严重。由于电能是能源利用的最终形式,能技术因此受到广泛关注。超级电容器因具有高比功率、特别长的使用寿命、较快的充放电特性、对环境无污染等优点而得到重点研究。

[0003] 根据储能的不同机理,通常将超级电容器区分为基于静电吸附的双电层电容器和基于氧化还原反应的赝电容器。研究表明,在比电容方面赝电容器较双电层电容器有更好的性能表现。现在超级电容器的电极材料一般分为3种:碳材料、导电聚合物和金属化合物材料。碳材料的储能机理主要是根据电极和电解液形成的双电层,由于碳材料制得的双电层电容其自身决定了它较低的能量密度。导电聚合物材料的储能机理主要是根据电极表面和体相中都可以发生可逆的氧化还原反应而产生赝电容,而金属化合物材料的储能机能与导电聚合物材料的储能机理一致,但是金属化合物材料产生的赝电容要比碳材料的双电层电容大很多,并且比导电聚合物材料产生的赝电容循环稳定性更好,因而金属化合物材料已成为超级电容电极材料的研究重点。

[0004] 其中,作为金属硫族化合物材料中的一员,二硒化钴现在已被用作超级电容电极材料进行了研究。然而,由于二硒化钴较差的循环稳定性和较低的导电性限制了它们在能量存储领域中的实际应用。为改善二硒化钴稳定性差和导电性低,现在都是利用碳材料具有循环寿命好、比表面积高和导电性优良的特点,使其与二硒化钴相合成得到二硒化钴和碳布的复合材料来提高其超级电容性能,其中其合成步骤主要是通过两步法将二硒化钴生长在碳布上,其整个操作步骤过于复杂,且不好控制。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种二硒化钴复合材料、制备方法及其应用,以解决现有二硒化钴复合材料制备方法中制备步骤复杂且不好控制的问题。

[0006] 本发明解决上述技术问题的技术方案如下:

[0007] 一种二硒化钴复合材料的制备方法,其包括:

[0008] (1) 将钴盐和二氧化硒加入到亮黑溶液中混合均匀,得到混合溶液,然后向混合溶液中加入络合剂进行反应,得到络合溶液;

[0009] (2) 将络合溶液进行保温处理后,然后进行离心和清洗,得到黑色沉淀;

[0010] (3) 将黑色沉淀先进行干燥后再进行退火处理,得到二硒化钴复合材料。

[0011] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,上述步骤(1)中,所述钴盐为乙酸钴、六水合氯化钴、碳酸钴、硝酸钴或硫酸钴。

[0012] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,上述步骤(1)中,所述络合剂为乙二胺、乙醇

胺、二乙醇胺或三乙醇胺。

[0013] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,上述步骤(2),所述保温设定条件为:温度:160℃~240℃;保温时间:20h~24h。

[0014] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,上述步骤(3)中,所述退火处理设定条件为:从室温升温至400℃~600℃后保温1h~3h,然后自然冷却。

[0015] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,上述步骤(1),钴盐中的钴原子和二氧化硒中的硒原子的摩尔比为1:1~4。

[0016] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,上述步骤(1),亮黑溶液的浓度为10mg/ml~30mg/ml,且亮黑溶液的加入量为混合溶液的1wt%~7wt%。

[0017] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,上述步骤(1),亮黑溶液由亮黑与无水乙醇或去离子水配置而成。

[0018] 上述的二硒化钴复合材料的制备方法制备的二硒化钴复合材料。

[0019] 上述的二硒化钴复合材料在制备电容电极的应用。

[0020] 本发明具有以下有益效果:

[0021] 1、本发明通过水热法合成二硒化钴复合材料,其合成步骤少,操作方法的简单,在合成过程对于亮黑的加载量具有可控性,并且制备得到的二硒化钴复合材料电化学性能优异。

[0022] 2、本发明采用的亮黑的分子式为 $C_{28}H_{17}N_5Na_4O_{14}S_4$ ,其分子结构中包括5个苯环,其中亮黑中的苯环在退火处理过程中的高温高压条件下易转化成超微纳米石墨烯片,为二硒化钴粒子附着提供支撑骨架,使得二硒化钴粒子能均匀分布在亮黑上,且更倾向于在亮黑上凝聚成较大的团簇从而形成具有三维结构的二硒化钴复合材料,进而也增大了二硒化钴复合材料的比表面积,使得二硒化钴复合材料能暴露出更多的用于氧化还原的活性位点,其活性位点越多,氧化还原反应越彻底,其氧化还原反应转移电荷就越多,电容能够存储的电就能越大,最终测出的赝电容也就越大。其次,亮黑形成的石墨烯片,其层状结构为钴离子扩散时提供了更大的流通通道,也降低了钴离子传输的阻力,提高了钴离子的传输速率从而提高了氧化还原反应速率,从而电容单位时间内能够存储的电就能越大,最终测出的赝电容也就越大。

[0023] 3、本发明采用的亮黑分子结构中还包括4个磺酸基,其硫元素的加入可提升复合材料的电导率,电导率越大,电荷的转移速度更快,单位时间内存储的电就能越多,从而提升了复合材料的电化学性能。

## 附图说明

[0024] 图1为本发明的实施例1~4的工作电极在相同扫描速度下的循环伏安曲线图;

[0025] 图2为本发明的实施例1~4的工作电极在相同电流密度下的恒流充放电曲线图;

[0026] 图3为本发明的实施例3的二硒化钴复合材料和对照例的二硒化钴的XRD图;

[0027] 图4为本发明的实施例3的二硒化钴复合材料和对照例的二硒化钴SEM图;其中,图中(a)为对照例的二硒化钴SEM图;(b)为实施例3的二硒化钴复合材料SEM图;

[0028] 图5为本发明的实施例3和对照例的工作电极在相同扫描速度下的循环伏安曲线图;

[0029] 图6为本发明的实施例3和对照例的工作电极在相同电流密度下的恒流充放电曲线图。

### 具体实施方式

[0030] 以下结合实施例对本发明的原理和特征进行描述,所举实例只用于解释本发明,并非用于限定本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0031] 实施例1:

[0032] 本实施例的二硒化钴复合材料的制备方法,其包括:

[0033] (1) 将钴盐和二氧化硒加入到亮黑溶液中混合均匀,得到混合溶液,然后向混合溶液中加入络合剂进行反应,得到络合溶液。其中,钴盐中的钴原子和二氧化硒中的硒原子的摩尔比为1:1;亮黑溶液的浓度为10mg/ml,且亮黑溶液的加入量为混合溶液的1wt%;络合剂的加入量为钴盐和二氧化硒总质量的1500%。

[0034] (2) 将络合溶液进行保温处理后,然后进行离心和清洗,得到黑色沉淀。其中,保温设定条件为:温度:160℃;保温时间:20h。

[0035] (3) 将黑色沉淀先干燥处理后再退火处理,得到二硒化钴复合材料。其中,干燥处理设定条件为:真空干燥箱中70℃条件下,干燥过夜;退火处理设定条件为:在氩气气体保护下,从室温升温至400℃后保温3h,然后自然冷却。

[0036] 在本实施例中亮黑溶液由亮黑与去离子水配置而成。且本实施例采用的钴盐为六水合氯化钴,采用的络合剂为乙醇胺。

[0037] 制备工作电极:加入实施例1得到的二硒化钴复合材料、聚偏二氟乙烯和导电炭黑,其各自加入的比例按照质量比为8:1:1,然后再加入3滴N-甲基吡咯烷酮,进行充分研磨至混合均匀,制备得到料浆,用小毛刷将料浆均匀涂抹在泡沫镍基底上,浆料负载量为3mg/cm<sup>2</sup>,将负载有活性材料的泡沫镍放在真空干燥箱内在70℃条件下干燥6h,最后取出干燥好的电极片,使用压片机在10Mpa压力下进行压片2min,最终得到工作电极。

[0038] 实施例2:

[0039] 本实施例的二硒化钴复合材料的制备方法,其包括:

[0040] (1) 将钴盐和二氧化硒加入到亮黑溶液中混合均匀,得到混合溶液,然后向混合溶液中加入络合剂进行反应,得到络合溶液。其中,钴盐中的钴原子和二氧化硒中的硒原子的摩尔比为1:2;亮黑溶液的浓度为20mg/ml,且亮黑溶液的加入量为混合溶液的3wt%;络合剂的加入量为钴盐和二氧化硒总质量的1800%。

[0041] (2) 将络合溶液进行保温处理后,然后进行离心和清洗,得到黑色沉淀。其中,保温设定条件为:温度:180℃;保温时间:21h。

[0042] (3) 将黑色沉淀先干燥处理后再退火处理,得到二硒化钴复合材料。其中,干燥处理设定条件为:真空干燥箱中80℃条件下,干燥过夜;退火处理设定条件为:在氩气气体保护下,从室温升温至500℃后保温2h,然后自然冷却。

[0043] 在本实施例中亮黑溶液由亮黑与去离子水配置而成。且本实施例采用的钴盐为碳酸钴,采用的络合剂为二乙醇胺。

[0044] 制备工作电极:加入实施例2得到的二硒化钴复合材料、聚偏二氟乙烯和导电炭

黑,其各自加入的比例按照质量比为8:1:1,然后再加入4滴N-甲基吡咯烷酮,充分研磨至混合均匀,制备得到料浆,然后用小毛刷将料浆均匀涂抹在泡沫镍基底上,浆料负载量为 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ ,将负载有活性材料的泡沫镍放在真空干燥箱内在 $80^\circ\text{C}$ 条件下干燥8h,最后取出干燥好的电极片,使用压片机在 $10\text{Mpa}$ 压力下进行压片2min,最终得到工作电极。

[0045] 实施例3:

[0046] 本实施例的二硒化钴复合材料的制备方法,其包括:

[0047] (1) 将钴盐和二氧化硒加入到亮黑溶液中混合均匀,得到混合溶液,然后向混合溶液中加入络合剂进行反应,得到络合溶液。其中,钴盐中的钴原子和二氧化硒中的硒原子的摩尔比为1:3;亮黑溶液的浓度为 $20\text{mg}/\text{ml}$ ,且亮黑溶液的加入量为混合溶液的5wt%;络合剂的加入量为钴盐和二氧化硒总质量的225%。

[0048] (2) 将络合溶液进行保温处理后,然后进行离心和清洗,得到黑色沉淀。其中,保温设定条件为:温度: $200^\circ\text{C}$ ;保温时间:22h。

[0049] (3) 将黑色沉淀先干燥处理后再退火处理,得到二硒化钴复合材料。其中,干燥处理设定条件为:真空干燥箱中 $80^\circ\text{C}$ 条件下,干燥过夜;退火处理设定条件为:在氩气气体保护下,从室温升温至 $500^\circ\text{C}$ 后保温2h,然后自然冷却。

[0050] 在本实施例中亮黑溶液由亮黑与无水乙醇配置而成。且本实施例采用的钴盐为乙酸钴,采用的络合剂为乙二胺。

[0051] 制备工作电极:加入实施例3得到的二硒化钴复合材料、聚偏二氟乙烯和导电炭黑,其加入的比例为质量比为8:1:1,然后再加入4滴N-甲基吡咯烷酮,进行充分研磨至混合均匀,制备得到料浆,用小毛刷将料浆均匀涂抹在泡沫镍基底上,浆料负载量为 $4\text{mg}/\text{cm}^2$ ,将负载有活性材料的泡沫镍放在真空干燥箱内在 $80^\circ\text{C}$ 条件下干燥10h,最后取出干燥好的电极片,使用压片机在 $10\text{Mpa}$ 压力下进行压片2min,最终得到工作电极。

[0052] 实施例4:

[0053] 本实施例的二硒化钴复合材料的制备方法,其包括:

[0054] (1) 将钴盐和二氧化硒加入到亮黑溶液中混合均匀,得到混合溶液,然后向混合溶液中加入络合剂进行反应,得到络合溶液。其中,钴盐中的钴原子和二氧化硒中的硒原子的摩尔比为1:4;亮黑溶液的浓度为 $30\text{mg}/\text{ml}$ ,且亮黑溶液的加入量为混合溶液的7wt%;络合剂的加入量为钴盐和二氧化硒总质量的250%。

[0055] (2) 将络合溶液进行保温处理后,然后进行离心和清洗,得到黑色沉淀。其中,保温设定条件为:温度: $240^\circ\text{C}$ ;保温时间:24h。

[0056] (3) 将黑色沉淀先干燥处理后再退火处理,得到二硒化钴复合材料。其中,干燥处理设定条件为:真空干燥箱中 $90^\circ\text{C}$ 条件下,干燥过夜;退火处理设定条件为:在氩气气体保护下,从室温升温至 $600^\circ\text{C}$ 后保温1h,然后自然冷却。

[0057] 在本实施例中亮黑溶液由亮黑与无水乙醇配置而成。且本实施例采用的钴盐为硫酸钴,采用的络合剂为三乙醇胺。

[0058] 制备工作电极:加入实施例4得到的二硒化钴复合材料、聚偏二氟乙烯和导电炭黑,其加入的比例为质量比为8:1:1的比例,然后再加入5滴N-甲基吡咯烷酮,进行充分研磨至混合均匀,制备得到料浆,用小毛刷将料浆均匀涂抹在泡沫镍基底上,浆料负载量为 $5\text{mg}/\text{cm}^2$ ,将负载有活性材料的泡沫镍放在真空干燥箱内在 $90^\circ\text{C}$ 条件下干燥12h,最后取出干燥

好的电极片,使用压片机在10Mpa压力下进行压片2min,最终得到工作电极。

#### [0059] 结果分析1

[0060] 将实施例1~4制备的工作电极在电化学工作站在3mol/L KOH电解液中,以相同扫描速度下(25mV/s)进行循环伏安测试,得到实施例1~4的工作电极在相同扫描速度下的循环伏安曲线图,如图1所示。

[0061] 从图1中,可以看出实施例1~4中的工作电极循环伏安曲线图均有明显的氧化还原峰,说明实施例1~4中的工作电极中的二硒化钴复合材料也都表现出赝电容特性。由质量比电容计算公式为 $C_m = (∫idu) / (m \cdot v \cdot \Delta V)$ 可知(式中 $C_m$ 为质量比电容,单位是F/g; $i$ 为电流,单位是A; $m$ 为活性物质质量,单位是g; $v$ 为扫描速度,单位为mV/s; $\Delta V$ 为窗口电压,单位是V),当亮黑溶液的加入量为混合溶液的5wt%,所制备得到的二硒化钴复合材料的比电容最大。

[0062] 将实施例1~4制备的工作电极在电化学工作站在3mol/L KOH电解液中,相同电流密度下(0.5A/g)进行恒流充放电测试,得到实施例1~4的工作电极在相同电流密度下的恒流充放电曲线图,如图2所示。

[0063] 根据图2和质量比电容计算公式为 $C_m = (i \Delta t) / (m \Delta V)$ (式中 $C_m$ 为质量比电容,单位是F/g; $i$ 为充放电电流,单位是A; $\Delta t$ 为放电时间,单位是s; $m$ 为活性物质质量,单位是g; $\Delta V$ 为窗口电压,单位是V),当亮黑溶液的加入量为混合溶液的5wt%,所制备得到的二硒化钴复合材料的比电容最大。

[0064] 从图1和图2的结果均表明和证实,在亮黑溶液的加入量为混合溶液的5wt%时,制备的二硒化钴复合材料的比电容最大。

#### [0065] 对照例

[0066] 本对照例的二硒化钴制备方法,其包括:

[0067] (1)将钴盐和二氧化硒混合,加入络合剂进行反应,得到络合溶液。其中,钴盐中的钴原子和二氧化硒中的硒原子的摩尔比为1:3;络合剂的加入量为钴盐和二氧化硒总质量的2250%。

[0068] (2)将络合溶液进行保温处理后,进行离心和清洗,得到黑色沉淀。其中,保温设定条件为:温度:200℃;保温时间:22h。

[0069] (3)将黑色沉淀先进行干燥后再进行退火处理,得到二硒化钴复合材料。其中,干燥处理设定条件为:真空干燥箱中80℃条件下,干燥过夜;退火处理设定条件为:在氩气气体保护下,从室温升温至500℃后保温2h,然后自然冷却。

[0070] 制备工作电极:本对照例的工作电极制备方法与实施3的工作电极制备方法一致。

#### [0071] 结果分析2

[0072] 将实施例3制备的二硒化钴复合材料和对照例制备的二硒化钴分别进行X射线衍射测试,得到实施例3的二硒化钴复合材料和对照例的二硒化钴XRD图,如图3所示。

[0073] 从图3中,可以看实施例3的二硒化钴复合材料和与对照例的二硒化钴XRD衍射峰几乎一样,同时根据图3中的二硒化钴斜方相的PDF标准对照卡(JCPDS No.53-0449)和立方相的PDF标准对照卡(JCPDS No.89-2002),由此可知二硒化钴和二硒化钴复合材料均是由二硒化钴的斜方相和立方相组成,所以图3的结果表明,二硒化钴复合材料中亮黑的存在对二硒化钴的相形成没有影响。

[0074] 将实施例3制备的二硒化钴复合材料和对照例制备的二硒化钴分别进行扫描电子显微镜测试,得到实施例3的二硒化钴复合材料和对照例的二硒化钴的SEM图,如图4所示,其中,(a)为对照例的二硒化钴SEM图;(b)为实施例3的二硒化钴复合材料的SEM图。

[0075] 从图4(a)中,可以看出对照例通过水热法合成的二硒化钴粒子尺寸很均匀;从图4(b)中,可以看出在二硒化钴复合材料中,二硒化钴纳米粒子分布也很均匀,但更倾向于在亮黑上凝聚成较大的团簇,形成了三维结构的纳米复合物。

[0076] 将实施例3和对照例制备的工作电极在电化学工作站在3mol/L KOH电解液中,相同扫描速度下(25mV/s)进行循环伏安测试,得到实施例3和对照例的工作电极在相同扫描速度下的循环伏安曲线图,如图5所示。

[0077] 从图5中,可以看出二硒化钴复合材料表现出赝电容特性。由比电容计算公式为 $C = (\int idu) / (m \cdot v \cdot \Delta V)$ 可知,在3mol/L KOH电解液中,25mV/s的扫描速度下,二硒化钴复合材料的比电容的值为329F/g,二硒化钴的比电容值为142F/g,二硒化钴复合材料的比电容明显高于二硒化钴,这是由于二硒化钴复合材料的具有更大的电活性表面积用于氧化还原反应。其次,少数亮黑将积极参与离子的吸收/解吸过程,为双层电容提供额外的贡献,并降低离子传输的阻力。

[0078] 将实施例3的和对照例的工作电极在电化学工作站在3mol/L KOH电解液中,相同电流密度下(0.5A/g)进行恒流充放电测试,得到实施例3和对照例在相同电流密度下的恒流充放电曲线图,如图6所示。

[0079] 从图5中,由比电容计算公式为 $C = (i \Delta t) / (m \Delta V)$ 可知,在3mol/L KOH电解液中,0.5A/g的电流密度下,二硒化钴复合材料的比电容的值为219F/g,二硒化钴的比电容值为99F/g,二硒化钴复合材料的比电容明显高于二硒化钴,这是由于二硒化钴复合材料的具有更大的电活性表面积用于氧化还原反应。其次,少数亮黑将积极参与离子的吸收/解吸过程,为双层电容提供额外的贡献,并降低离子传输的阻力,这和图5分析得到的结果一致。

[0080] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。



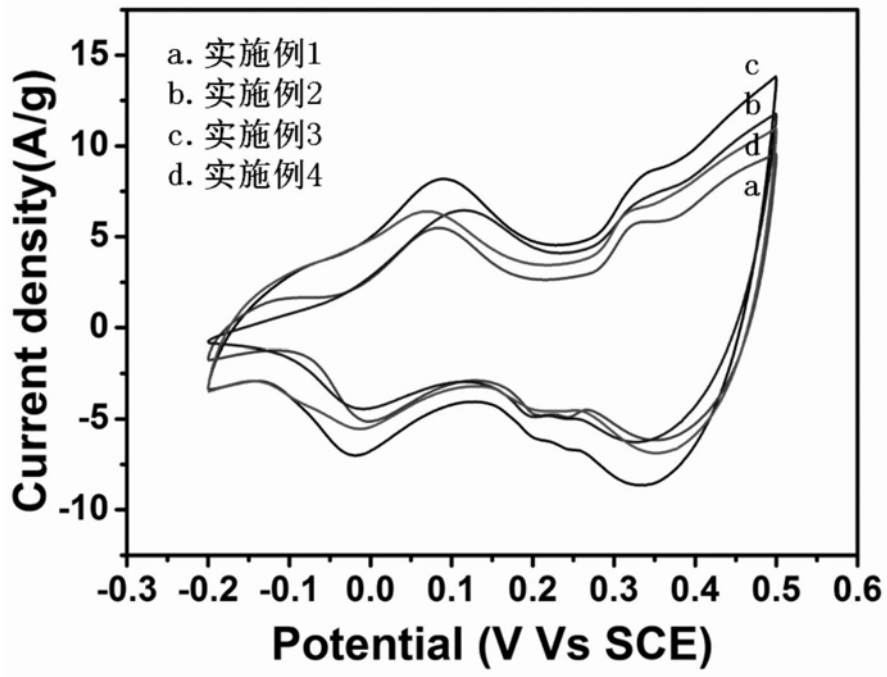


图1

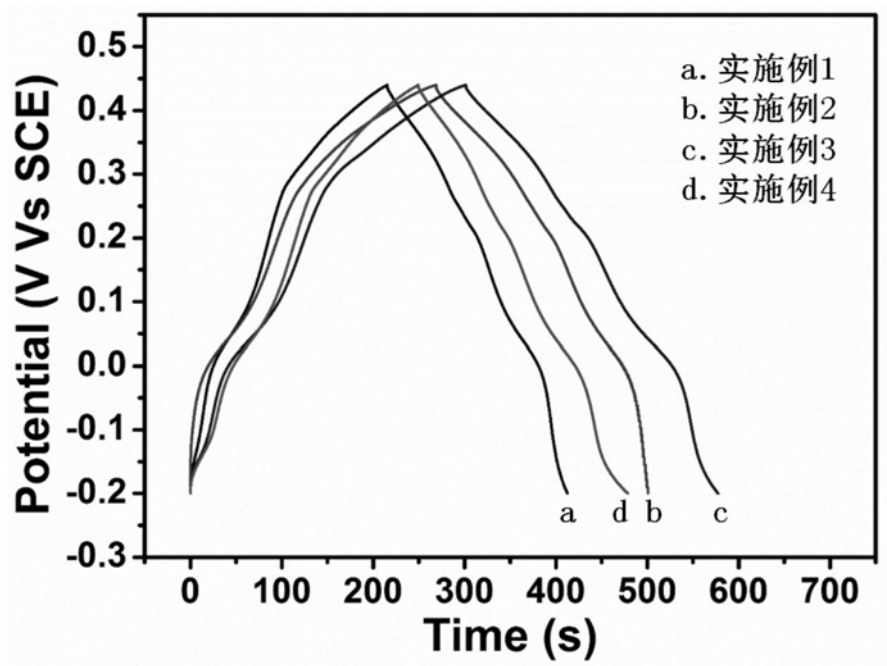


图2

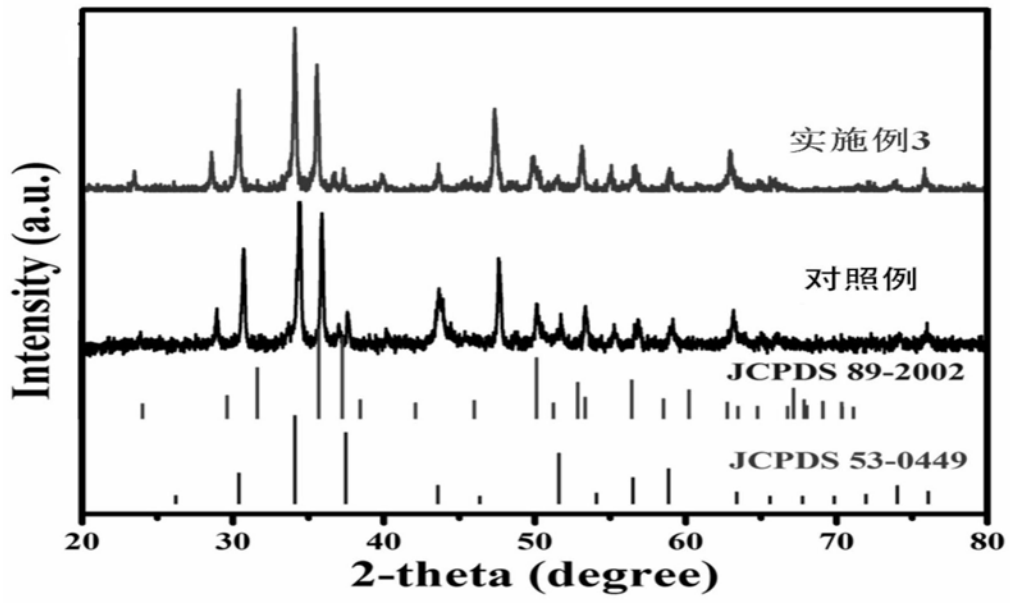


图3

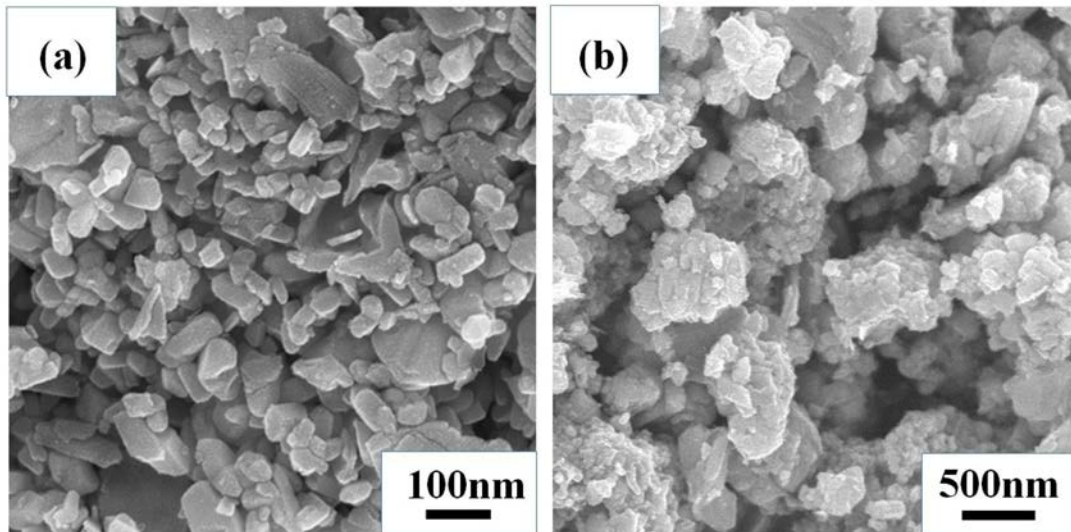


图4

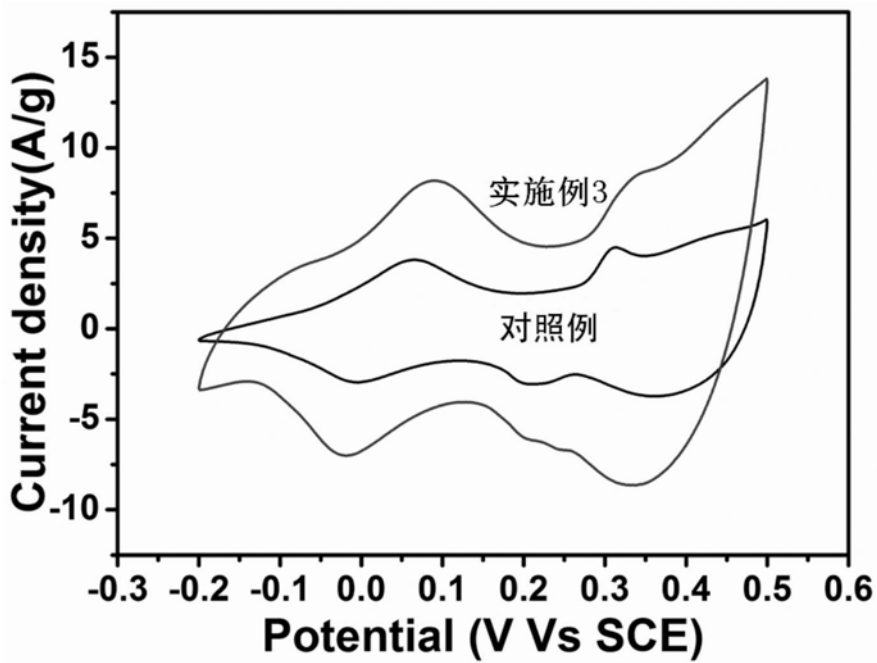


图5

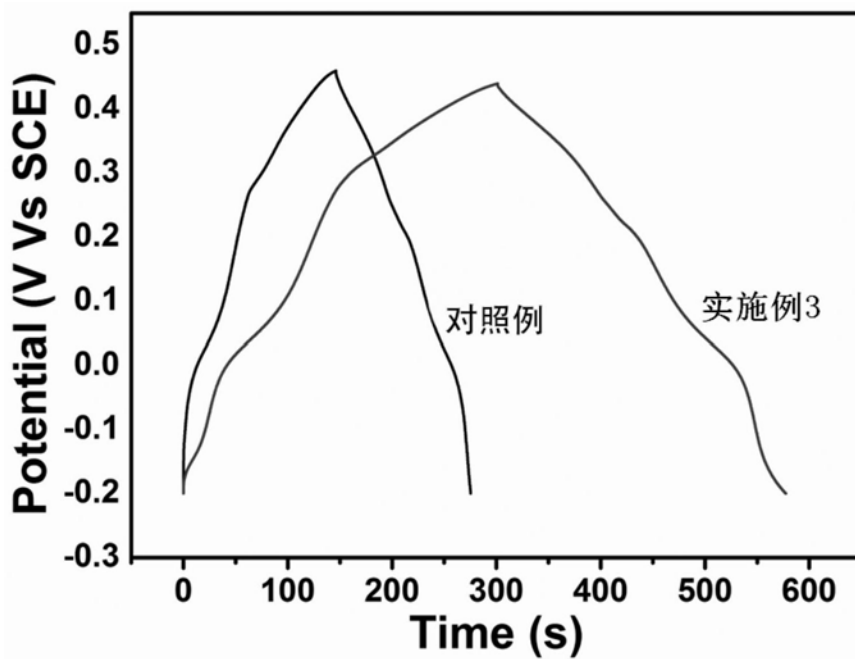


图6