



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 107393726 A

(43)申请公布日 2017. 11. 24

(21)申请号 201710508546.1

(22)申请日 2017.06.28

(71)申请人 江苏科技大学

地址 212003 江苏省镇江市梦溪路2号

申请人 江苏科技大学海洋装备研究院

(72)发明人 蔡星伟 赵玉媛 高延敏 陆君
左银泽 郭永春 黄翠萍 周真
张毅

(74)专利代理机构 北京一格知识产权代理事务
所(普通合伙) 11316

代理人 滑春生

(51) Int. Cl.

H01G 11/30(2013.01)

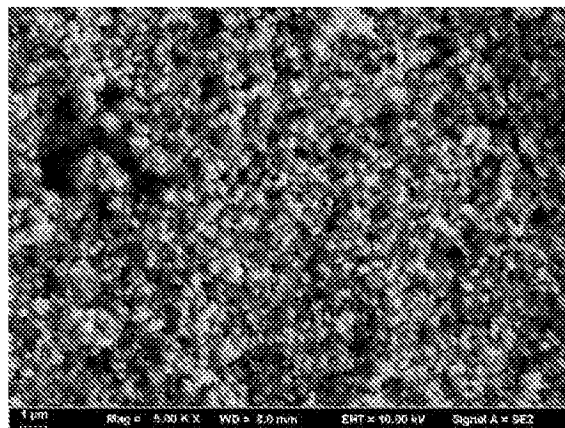
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54)发明名称

一种用于超级电容的CuCo₂S₄活性物质稀释液及其制备方法

(57)摘要

本发明涉及一种用于超级电容的CuCo₂S₄活性物质稀释液及其制备方法,在合成活性物质的过程中先将铜源与钴源投入丙三醇中快速搅拌,等待铜源与钴源完全溶解后,加入用去离子水溶解的硫源,经过充分搅拌后转移至高压反应釜进行溶剂热反应。待反应结束后倒出含有纳米晶体的混合液,经过去离子水稀释并离心的过程后,进行干燥即可获得活性物质——CuCo₂S₄纳米晶体。然后将CuCo₂S₄活性物质投进乙醇溶剂中的,配以聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂,即可获得活性物质稀释液。本发明的优点在于:本发明可克服现有技术的缺陷,获得一种具有高比电容活性、高分散性、稳定性良好、易于工业化制作超级电容的活性物质。



1. 一种用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液,其特征在于:所述 CuCo_2S_4 活性物质稀释液是由铜源、钴源、丙三醇、硫源、乙醇溶剂以及分散剂聚乙烯吡咯烷酮制备而成,其中,铜源、钴源、丙三醇以及硫源反应形成活性物质,再将活性物质投进乙醇溶剂中,形成混合液,并向该混合液中加入分散剂聚乙烯吡咯烷酮;且铜源、钴源以及硫源的摩尔比1:2:4,丙三醇的用量是铜源与钴源总质量的20~25倍,乙醇溶剂的用量是活性物质质量的20~25倍,分散剂聚乙烯吡咯烷酮的加入量为混合液总质量的10%。

2. 根据权利要求1所述的用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液,其特征在于:所述铜源为氯化铜、硫酸铜或醋酸铜中的任一种。

3. 根据权利要求1所述的用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液,其特征在于:所述钴源为氯化钴、硝酸钴或醋酸钴中的任一种。

4. 根据权利要求1所述的用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液,其特征在于:所述硫源为硫脲或硫化钠中的任一种。

5. 根据权利要求1所述的用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液,其特征在于:所述聚乙烯吡咯烷酮,其K值为30。

6. 一种权利要求1所述的用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液的制备方法,其特征在于:所述制备方法包含以下步骤:

(1) 将铜源与钴源按照摩尔比为1:2加入进丙三醇中,丙三醇的用量是铜源与钴源总质量的20~25倍,快速搅拌直到铜源与钴源完全溶解在丙三醇里为止;

(2) 按照铜源、钴源、硫源摩尔比为1:2:4称取硫源,并在硫源中缓慢滴加去离子水,边滴加边搅拌直到硫源完全溶解;

(3) 将上两步所获得的溶液进行混合,并搅拌10~20min使离子分散均匀,然后倒入进高压反应釜中密封;

(4) 将高压反应釜放置在175~190℃的烘箱中保温10~15h后取出,待完全冷却后倒出含有纳米晶体的混合液,经过3~5次去离子水稀释并离心的过程后,在60~75℃的真空干燥箱中保温12~20h,即可获得纯化的活性物质—— CuCo_2S_4 纳米晶体;

(5) 然后将纯化的 CuCo_2S_4 活性物质投进乙醇溶剂中的,乙醇的用量是活性物质质量的15~20倍,为确保活性物质在溶液中的分散性,还需要加入混合溶液总质量10%的聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂。

一种用于超级电容的CuCo₂S₄活性物质稀释液及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于储能材料领域,具涉及一种能够发生高度可逆氧化还原反应的电容活性物质,特别涉及一种用于超级电容的CuCo₂S₄活性物质稀释液及其制备方法。

背景技术

[0002] 进入21世纪以来,随着科学技术的不断进步和经济社会的不断发展,人类对于煤炭、燃油、天然气等不可再生资源的需求越来越大,随之而来的全球气候变暖和环境污染也越来越严重。这触发了科学家们对于新一代能源物质的研究热潮,光伏电池、燃料电池、锂离子电池等应运而生。为了更好的发挥新一代清洁能源的作用,设计出能够快速存储和释放电能和设备显得十分重要。超级电容器就是为了满足在短时间内快速完成充放电过程,达到超高输出功率密度的储能器件。超级电容器根据储能机理的不同,能够被分为双电层超级电容和法拉第赝电容。双电层超级电容是利用活性物质表面的微孔吸附特性进行储能的,本身并不会发生电化学反应。而法拉第赝电容是依靠表面活性物质发生高度可逆的氧化还原反应进行能量存储的,使用寿命虽不及双电层超级电容,但是储能密度却能够达到前者数十倍之多。

[0003] 对于法拉第赝电容的研究,学者们主要是将研究重点集中于过渡金属氧化物上。目前比较常见的电容活性材料包括:氧化钨、氧化锰、氧化钒、氧化钴、氧化镍等一些含有多价态金属离子的活性物质。近期研究人员发现,过渡金属的硫化物不仅比相应金属的氧化物具备更好的导电性,此外过渡金属经过硫化之后储电量会得到显著提高。同时大量的研究表明,双金属硫化物的电容活性要比单一金属硫化物的活性高。这就促使了研究者们将目光集中到了新型活性物质——CuCo₂S₄纳米晶体上。CuCo₂S₄纳米晶体是一种尖晶石结构的硫铜钴矿,不久前Tang 等人首次利用溶剂热法制备出了CuCo₂S₄纳米晶体,并用作为电容的活性物质[J H Tang, Y C Ge, J F Shen and M X Ye, Chem. Commun., 2016, 52, 1509-1512]。Moosavifard 等人利用两步溶剂热法,首次在泡沫镍上直接生长出了空心的CuCo₂S₄纳米针[S E Moosavifard, S Fanib and M Rahmanian, Chem. Commun., 2016, 52, 4517-4520]。Nie 等人在合成步骤中加入了石墨烯,促使了花状CuCo₂S₄纳米晶片的出现[L Y Nie, H J Wang, Y Q Chai, S Liu and R Yuan, RSC Adv., 2016, 6, 38321-38327]。

[0004] 虽然近期CuCo₂S₄纳米晶体的溶剂热制备方法已经有了一些研究成果,但是目前合成出来的纳米晶体颗粒任然较大,或者是分散不均;其次如何与集流体有效的结合、活性物质在制备出来之后又要如何保证原有电容活性与形貌特征,都是迫切需要解决的问题。

发明内容

[0005] 本发明要解决的技术问题是提供一种用于超级电容的CuCo₂S₄活

性物质稀释液及其制备方法,可克服现有技术的缺陷,获得一种具有高比电容活性、高分散性、稳定性良好、易于工业化制作超级电容的活性物质。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明的技术方案为:一种用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液,其创新点在于:所述 CuCo_2S_4 活性物质稀释液是由铜源、钴源、丙三醇、硫源、乙醇溶剂以及分散剂聚乙烯吡咯烷酮制备而成,其中,铜源、钴源、丙三醇以及硫源反应形成活性物质,再将活性物质投进乙醇溶剂中,形成混合液,并向该混合液中加入分散剂聚乙烯吡咯烷酮;且铜源、钴源以及硫源的摩尔比1:2:4,丙三醇的用量是铜源与钴源总质量的20~25倍,乙醇溶剂的用量是活性物质质量的20~25倍,分散剂聚乙烯吡咯烷酮的加入量为混合液总质量的10%。

[0007] 进一步地,所述铜源为氯化铜、硫酸铜或醋酸铜中的任一种。

[0008] 进一步地,所述钴源为氯化钴、硝酸钴或醋酸钴中的任一种。

[0009] 进一步地,所述硫源为硫脲或硫化钠中的任一种。

[0010] 进一步地,所述聚乙烯吡咯烷酮,其K值为30。

[0011] 一种上述用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液的制备方法,其创新点在于:所述制备方法包含以下步骤:

(1)将铜源与钴源按照摩尔比为1:2加入进丙三醇中,丙三醇的用量是铜源与钴源总质量的20~25倍,快速搅拌直到铜源与钴源完全溶解在丙三醇里为止;

(2)按照铜源、钴源、硫源摩尔比为1:2:4称取硫源,并在硫源中缓慢滴加去离子水,边滴加边搅拌直到硫源完全溶解;

(3)将上两步所获得的溶液进行混合,并搅拌10~20min使离子分散均匀,然后倒入进高压反应釜中密封;

(4)将高压反应釜放置在175~190℃的烘箱中保温10~15h后取出,待完全冷却后倒出含有纳米晶体的混合液,经过3~5次去离子水稀释并离心的过程后,在60~75℃的真空干燥箱中保温12~20h,即可获得纯化的活性物质—— CuCo_2S_4 纳米晶体;

(5)然后将纯化的 CuCo_2S_4 活性物质投进乙醇溶剂中的,乙醇的用量是活性物质质量的15~20倍,为确保活性物质在溶液中的分散性,还需要加入混合溶液总质量10%的聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂。

[0012] 本发明的优点在于:本发明用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液的制备方法,通过该制备方法制备出来的活性物质颗粒较小,粒径小于1 μm ;并将制备出来的活性物质保存在乙醇中,形成了 CuCo_2S_4 活性物质稀释液,进而保证了活性物质的长期有效,在使用时只需离心出来即可;此外,电容容量作为超级电容最重要的参数,目前用常规溶剂热法制备出的活性物质容量在600F/g左右;本专利所介绍的活性物质容量在800F/g以上,超出常规活性物质容量33%;且在经过2000次充放电循环之后,容量能够保持在原有的80%以上。

附图说明

[0013] 下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

[0014] 图1为本发明专利制备的 CuCo_2S_4 活性物质的电子显微镜照片。

[0015] 图2为实施例1~6制备出的活性物质电容容量与循环寿命的对比图。

具体实施方式

[0016] 下面的实施例可以使本专业的技术人员更全面地理解本发明,但并不因此将本发

明限制在所述的实施例范围之内。

[0017] 本发明用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液,该 CuCo_2S_4 活性物质稀释液是由铜源、钴源、丙三醇、硫源、乙醇溶剂以及分散剂聚乙烯吡咯烷酮制备而成,其中,铜源、钴源、丙三醇以及硫源反应形成活性物质,再将活性物质投进乙醇溶剂中,形成混合液,并向该混合液中加入分散剂聚乙烯吡咯烷酮;且铜源、钴源以及硫源的摩尔比1:2:4,丙三醇的用量是铜源与钴源总质量的20~25倍,乙醇溶剂的用量是活性物质质量的20~25倍,分散剂聚乙烯吡咯烷酮的加入量为混合液总质量的10%。

[0018] 实施例中,具体的实施方式为铜源为氯化铜、硫酸铜或醋酸铜中的任一种,钴源为氯化钴、硝酸钴或醋酸钴中的任一种,硫源为硫脲或硫化钠中的任一种,聚乙烯吡咯烷酮,其K值为30。

[0019] 本发明用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液的制备方法,该制备方法包含以下步骤:

(1) 将铜源与钴源按照摩尔比为1:2加入进丙三醇中,丙三醇的用量是铜源与钴源总质量的20~25倍,快速搅拌直到铜源与钴源完全溶解在丙三醇里为止;

(2) 按照铜源、钴源、硫源摩尔比为1:2:4称取硫源,并在硫源中缓慢滴加去离子水,边滴加边搅拌直到硫源完全溶解;

(3) 将上两步所获得的溶液进行混合,并搅拌10~20min使离子分散均匀,然后倒入进高压反应釜中密封;

(4) 将高压反应釜放置在175~190℃的烘箱中保温10~15h后取出,待完全冷却后倒出含有纳米晶体的混合液,经过3~5次去离子水稀释并离心的过程后,在60~75℃的真空干燥箱中保温12~20h,即可获得纯化的活性物质—— CuCo_2S_4 纳米晶体;

(5) 然后将纯化的 CuCo_2S_4 活性物质投进乙醇溶剂中的,乙醇的用量是活性物质质量的15~20倍,为确保活性物质在溶液中的分散性,还需要加入混合溶液总质量10%的聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂。

[0020] 将本发明获得纯化的活性物质—— CuCo_2S_4 纳米晶体通过电子显微镜观察,由图1可以看出,活性物质均为粒径小于1 μm 的颗粒。

[0021] 下面由以下实施例对该种用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液的制备方法进行详细举例和说明:

实施例1

本实施例用于制备 CuCo_2S_4 活性物质的铜源、钴源、硫源分别为:氯化铜、氯化钴、硫脲;用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液的制备方法,包含以下步骤:

第1步,将铜源与钴源按照摩尔比为1:2加入进丙三醇中,丙三醇的用量是铜源与钴源总质量的20倍,快速搅拌直到铜源与钴源完全溶解在丙三醇里为止;

第2步,按照铜源、钴源、硫源摩尔比为1:2:4称取硫源,在硫源中缓慢滴加去离子水,边滴加边搅拌直到硫源完全溶解;

第3步,将上两步所获得的溶液进行混合,并搅拌15min使离子分散均匀,然后倒入进高压反应釜中密封;

第4步,将高压反应釜放置在175℃的烘箱中保温15h后取出,待完全冷却后倒出含有纳米晶体的混合液,经过3次去离子水稀释并离心的过程后,在65℃的真空干燥箱中保温12h,

即可获得活性物质—— CuCo_2S_4 纳米晶体；

第5步，然后将纯化的 CuCo_2S_4 活性物质投进乙醇溶剂中的，乙醇的用量是活性物质质量的20倍，为确保活性物质在溶液中的分散性，还需要加入混合溶液总质量10%的聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂。

[0022] 实施例2

本实施例用于制备 CuCo_2S_4 活性物质的铜源、钴源、硫源分别为：硫酸铜、硝酸钴、硫脲，用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液的制备方法，包含以下步骤：

第1步，将铜源与钴源按照摩尔比为1:2加入进丙三醇中，丙三醇的用量是铜源与钴源总质量的23倍，快速搅拌直到铜源与钴源完全溶解在丙三醇里为止；

第2步，按照铜源、钴源、硫源摩尔比为1:2:4称取硫源，在硫源中缓慢滴加去离子水，边滴加边搅拌直到硫源完全溶解；

第3步，将上两步所获得的溶液进行混合，并搅拌10min使离子分散均匀，然后倒入进高压反应釜中密封；

第4步，将高压反应釜放置在180℃的烘箱中保温13h后取出，待完全冷却后倒出含有纳米晶体的混合液，经过4次去离子水稀释并离心的过程后，在60℃的真空干燥箱中保温20h，即可获得活性物质—— CuCo_2S_4 纳米晶体。

[0023] 第5步，然后将纯化的 CuCo_2S_4 活性物质投进乙醇溶剂中的，乙醇的用量是活性物质质量的15倍，为确保活性物质在溶液中的分散性，还需要加入混合溶液总质量10%的聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂。

[0024] 实施例3

本实施例用于制备 CuCo_2S_4 活性物质的铜源、钴源、硫源分别为：醋酸铜、醋酸钴、硫脲，用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液的制备方法，包含以下步骤：

第1步，将铜源与钴源按照摩尔比为1:2加入进丙三醇中，丙三醇的用量是铜源与钴源总质量的25倍，快速搅拌直到铜源与钴源完全溶解在丙三醇里为止；

第2步，按照铜源、钴源、硫源摩尔比为1:2:4称取硫源，在硫源中缓慢滴加去离子水，边滴加边搅拌直到硫源完全溶解；

第3步，将上两步所获得的溶液进行混合，并搅拌20min使离子分散均匀，然后倒入进高压反应釜中密封；

第4步，将高压反应釜放置在190℃的烘箱中保温10h后取出，待完全冷却后倒出含有纳米晶体的混合液，经过5次去离子水稀释并离心的过程后，在70℃的真空干燥箱中保温15h，即可获得活性物质—— CuCo_2S_4 纳米晶体。

[0025] 第5步，然后将纯化的 CuCo_2S_4 活性物质投进乙醇溶剂中的，乙醇的用量是活性物质质量的18倍，为确保活性物质在溶液中的分散性，还需要加入混合溶液总质量10%的聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂。

[0026] 实施例4

本实施例用于制备 CuCo_2S_4 活性物质的铜源、钴源、硫源分别为：氯化铜、氯化钴、硫化钠，用于超级电容的 CuCo_2S_4 活性物质稀释液的制备方法，包含以下步骤：

第1步，将铜源与钴源按照摩尔比为1:2加入进丙三醇中，丙三醇的用量是铜源与钴源总质量的20倍，快速搅拌直到铜源与钴源完全溶解在丙三醇里为止；

第2步,按照铜源、钴源、硫源摩尔比为1:2:4称取硫源,在硫源中缓慢滴加去离子水,边滴加边搅拌直到硫源完全溶解;

第3步,将上两步所获得的溶液进行混合,并搅拌10min使离子分散均匀,然后倒入进高压反应釜中密封;

第4步,将高压反应釜放置在180℃的烘箱中保温12h后取出,待完全冷却后倒出含有纳米晶体的混合液,经过4次去离子水稀释并离心的过程后,在65℃的真空干燥箱中保温18h,即可获得活性物质——CuCo₂S₄纳米晶体。

[0027] 第5步,然后将纯化的CuCo₂S₄活性物质投进乙醇溶剂中的,乙醇的用量是活性物质质量的20倍,为确保活性物质在溶液中的分散性,还需要加入混合溶液总质量10%的聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂。

[0028] 实施例5

本实施例用于制备CuCo₂S₄活性物质的铜源、钴源、硫源分别为:氯化铜、硝酸钴、硫脲,用于超级电容的CuCo₂S₄活性物质稀释液的制备方法,包含以下步骤:

第1步,将铜源与钴源按照摩尔比为1:2加入进丙三醇中,丙三醇的用量是铜源与钴源总质量的25倍,快速搅拌直到铜源与钴源完全溶解在丙三醇里为止;

第2步,按照铜源、钴源、硫源摩尔比为1:2:4称取硫源,在硫源中缓慢滴加去离子水,边滴加边搅拌直到硫源完全溶解;

第3步,将上两步所获得的溶液进行混合,并搅拌20min使离子分散均匀,然后倒入进高压反应釜中密封;

第4步,将高压反应釜放置在190℃的烘箱中保温10h后取出,待完全冷却后倒出含有纳米晶体的混合液,经过4次去离子水稀释并离心的过程后,在75℃的真空干燥箱中保温15h,即可获得活性物质——CuCo₂S₄纳米晶体。

[0029] 第5步,然后将纯化的CuCo₂S₄活性物质投进乙醇溶剂中的,乙醇的用量是活性物质质量的15~20倍,为确保活性物质在溶液中的分散性,还需要加入混合溶液总质量10%的聚乙烯吡咯烷酮作为分散剂。

[0030] 实施例6

本实施例用于制备CuCo₂S₄活性物质的铜源、钴源、硫源分别为:醋酸铜、硝酸钴、硫脲,用于超级电容的CuCo₂S₄活性物质稀释液的制备方法,包含以下步骤:

第1步,将铜源与钴源按照摩尔比为1:2加入进丙三醇中,丙三醇的用量是铜源与钴源总质量的20倍,快速搅拌直到铜源与钴源完全溶解在丙三醇里为止;

第2步,按照铜源、钴源、硫源摩尔比为1:2:4称取硫源,在硫源中缓慢滴加去离子水,边滴加边搅拌直到硫源完全溶解;

第3步,将上两步所获得的溶液进行混合,并搅拌20min使离子分散均匀,然后倒入进高压反应釜中密封;

第4步,将高压反应釜放置在180℃的烘箱中保温10h后取出,待完全冷却后倒出含有纳米晶体的混合液,经过5次去离子水稀释并离心的过程后,在70℃的真空干燥箱中保温12h,即可获得活性物质——CuCo₂S₄纳米晶体。

[0031] 第5步,然后将纯化的CuCo₂S₄活性物质投进乙醇溶剂中的,乙醇的用量是活性物质质量的15倍,为确保活性物质在溶液中的分散性,还需要加入混合溶液总质量10%的聚乙烯

吡咯烷酮作为分散剂。

[0032] 将实施例1~6活性物质制备成电极后进行测试,结果如图2和下表所示:

	实施例1	实施例2	实施例3	实施例4	实施例5	实施例6
比容量 (F/g)	812	801	816	837	826	842
2000次循环后剩余容量 (%)	86.2	84.9	81.2	80.7	82.3	83.1

由上表可以看出,通过本发明的制备方法,活性物质容量在800F/g以上,超出常规活性物质容量33%;且在经过2000次充放电循环之后,容量能够保持在原有的80%以上。

[0033] 以上显示和描述了本发明的基本原理和主要特征以及本发明的优点。本行业的技术人员应该了解,本发明不受上述实施例的限制,上述实施例和说明书中描述的只是说明本发明的原理,在不脱离本发明精神和范围的前提下,本发明还会有各种变化和改进,这些变化和改进都落入要求保护的本发明范围内。本发明要求保护范围由所附的权利要求书及其等效物界定。

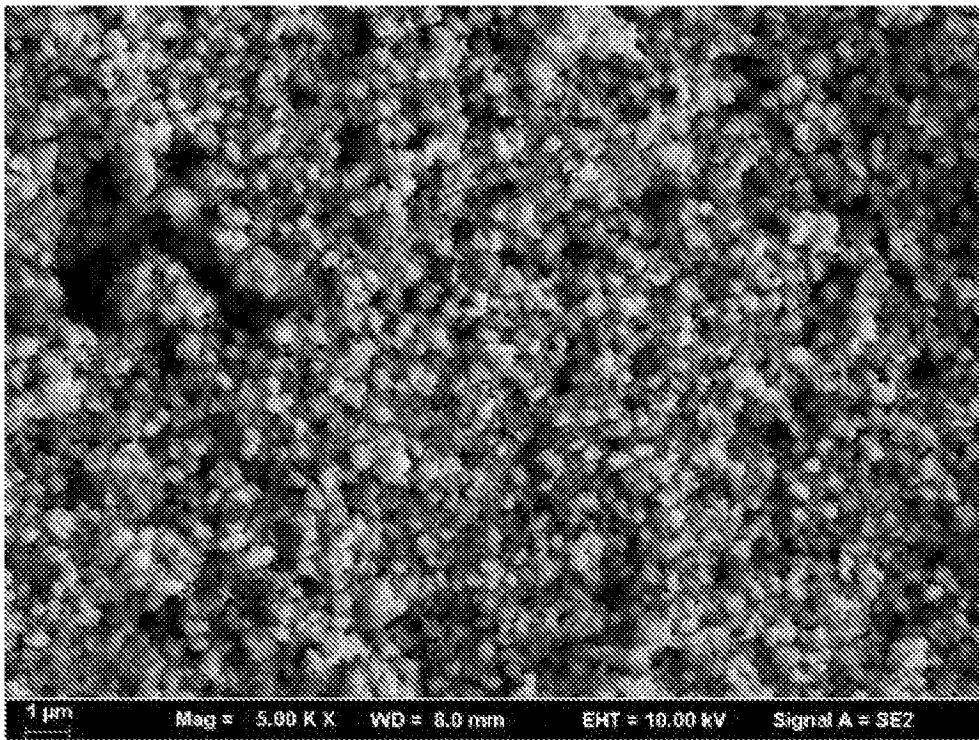


图1

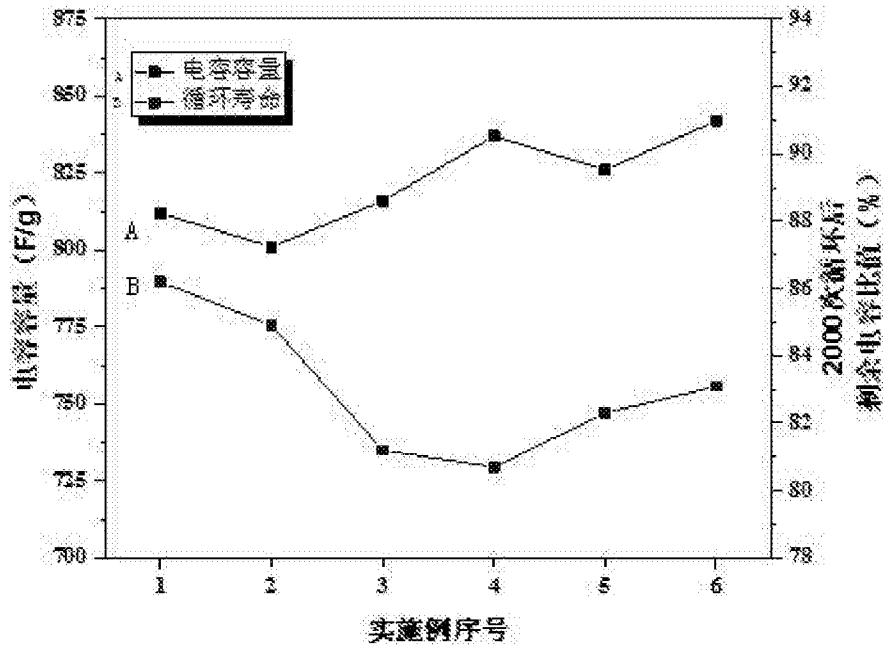


图2