



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 105869911 A

(43)申请公布日 2016.08.17

(21)申请号 201610405694.6

(22)申请日 2016.06.08

(71)申请人 中国科学院福建物质结构研究所
地址 350002 福建省福州市杨桥西路155号

(72)发明人 陶有胜 刘立乐

(74)专利代理机构 北京知元同创知识产权代理
事务所(普通合伙) 11535
代理人 刘元霞 牛艳玲

(51)Int. Cl.

H01G 11/30(2013.01)

H01G 11/32(2013.01)

H01G 11/86(2013.01)

B82Y 30/00(2011.01)

B82Y 40/00(2011.01)

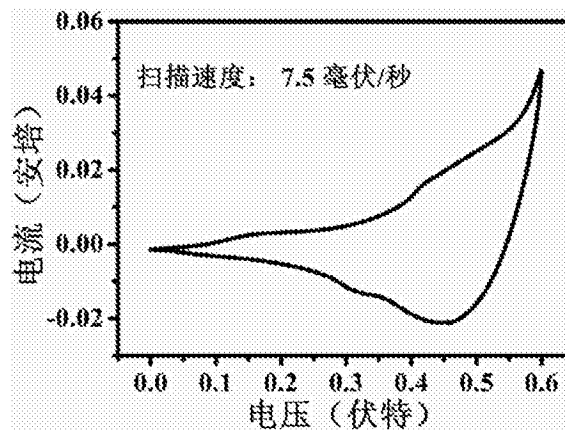
权利要求书1页 说明书4页 附图1页

(54)发明名称

一种用于超级电容器的多孔硫化物/石墨烯复合电极材料及其制备方法

(57)摘要

一种用于超级电容器的多孔硫化物/石墨烯复合电极材料及其制备方法,本发明涉及一种纳米带状多孔的 CuCo_2S_4 /石墨烯复合材料及其制备方法。所述制备方法包括:1)将含Cu金属盐、含Co金属盐、氧化石墨烯或还原氧化石墨烯或石墨烯分散液、弱碱性物质和胺混合,然后将上述混合液进行水热反应,得到石墨烯-铜钴氢氧化物前驱体;2)将步骤1)中得到的石墨烯-铜钴氢氧化物前驱体在高温下加热,得到石墨烯-铜钴氧化物前驱体;3)将步骤2)得到的石墨烯-铜钴氧化物前驱体溶于水中,与 $\text{NaS} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 进行水热反应,得到 CuCo_2S_4 /石墨烯复合材料。该复合材料用作超级电容器的电极材料,具有良好的电化学储能性能。



1. 一种CuCo₂S₄/石墨烯的复合材料,其特征在于,所述复合材料为多孔的纳米带状或纳米片状结构。

2. 根据权利要求1所述的复合材料,其中,所述复合材料具有层次孔结构,即具有微孔和介孔(中孔)。

3. 根据权利要求2所述的复合材料,其中,所述复合材料具有小于2nm微孔和2-50nm介孔,更优选具有0.7-1.2nm微孔和2-10nm介孔。

4. 根据权利要求1-3任一项所述的复合材料,其中,所述复合材料的总孔容为0.01-10cm³g⁻¹,更优选为0.05-5cm³g⁻¹,例如总孔容为0.1cm³g⁻¹。

5. 根据权利要求1-4任一项所述的复合材料,其中,所述复合材料的比表面积为15-100m²g⁻¹,更优选20-90m²g⁻¹或30-80m²g⁻¹,例如比表面积约为40m²g⁻¹。

6. 权利要求1-5任一项所述的复合材料的制备方法,包括:

1) 将含Cu金属盐、含Co金属盐、氧化石墨烯或还原氧化石墨烯或石墨烯分散液、弱碱性物质和胺混合,然后将上述混合液进行水热反应,得到石墨烯-铜钴氢氧化物前驱体;

2) 将步骤1)中得到的石墨烯-铜钴氢氧化物前驱体在高温下加热,得到石墨烯-铜钴氧化物前驱体;

3) 将步骤2)得到的石墨烯-铜钴氧化物前驱体溶于水中,与NaS·9H₂O进行水热反应,得到CuCo₂S₄/石墨烯复合材料。

7. 根据权利要求6所述的制备方法,其中,对于步骤1),所述含Cu金属盐为Cu(OAC)·H₂O,含Co金属盐为Co(OAC)·4H₂O、Co(NO₃)₂·6H₂O;

优选的,将含Cu金属盐、含Co金属盐溶于溶剂中,然后将上述金属盐溶液与氧化石墨烯或还原氧化石墨烯或石墨烯分散液混合;所述溶剂可为醇类溶剂,如乙醇、乙二醇等;所述氧化石墨烯或还原氧化石墨烯或石墨烯分散液为水分散液;

优选的,所述步骤1)中水热反应的温度为100-300℃,更优选在120-250℃(例如180℃),加热时间为4-20h(例如12h);

优选的,对于步骤1),所述弱碱性物质为碳酸钠、尿素、碳酸钾或碳酸氢钠等;所述胺为三乙胺、六亚甲基四胺、三乙醇胺或二异丙胺等。

8. 根据权利要求6所述的制备方法,其中,对于步骤2),所述加热温度为100-450℃(例如300℃),保温时间优选为4-10h(例如6h);所述加热可以在任意气体氛围下进行,例如在空气、氧气、二氧化碳、或惰性气体(如氮气、氩气等)等氛围下加热。

优选的,对于步骤3),所述水热反应的温度优选为100-300℃,更优选120-250℃(例如180℃),反应时间优选为4~20h(例如8~12h)。

9. 权利要求1-5任一项所述的复合材料的用途,其用于超级电容器电极材料中。

10. 一种电容器,其包括权利要求1-5任一项所述的复合材料。

一种用于超级电容器的多孔硫化物/石墨烯复合电极材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及一种多孔硫化物/石墨烯复合电极材料及其制备方法,该材料用于超级电容器,还可以用于电池和催化剂,属于材料、电化学、储能、化工、环保领域。

背景技术

[0002] 超级电容器是一种可以存储高能量的新型能源存储装置,其充放电速度快,功率密度大,循环寿命长和稳定性好而引起越来越多的关注。一般,超级电容器根据其能量储存机制可以分为电化学双电层超级电容器和法拉第赝电容器。在这两种类型的电容器中,具有赝电容特性的金属氧化物、金属硫化物和导电聚合物等可以提供更高的理论比电容和能量密度。具有赝电容特性的过渡金属氧化物、氢氧化物和导电聚合物应用在超级电容器电极材料的研究已经很多。目前金属硫化物逐渐引起了人们的关注,这类化合物的理论比容量高、价格便宜、安全性高、电化学活性高,在催化剂、传感器、太阳能电池和锂电池等领域有广泛的应用。然而,绝大多数的金属硫化物导电性不好,在连续循环过程中体积会发生改变。一些金属硫化物可以通过水热法进行合成,但该方法很难控制离子交换反应速率而易使晶体快速生长,从而很难控制其纳米结构。在双金属硫化物中,Moosavifard等人在泡沫镍上合成纳米针状 CuCo_2S_4 作为非对称超级电容器的电极材料。在以 Hg/HgO 、 Pt 分别为参比电极和对电极的三电极体系,3M KOH电解液中,6mA cm^{-2} 的扫描速率下电容量为2163F g^{-1} (6.5F cm^{-2}),而在电流密度为60A g^{-1} (180mA cm^{-2})时电容量保持65%。虽然该材料以不同的方法计算出的比电容量较高,但该现有技术采用了对人体及生态环境有毒性的硫代乙酰胺(TAA)作为合成原料。另一方面,该现有技术局限于只能在泡沫镍基底或模板上合成固定形式的电极材料(S.E.Moosavifard,S.Fani,M.Rahmanian,Hierarchical CuCo_2S_4 hollow nanoneedle arrays as novel binder-free electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors.Chemical Communications,2016,52,4517-4520.)。

[0003] Shen等人制备了 CuCo_2S_4 /碳纳米管/石墨烯复合材料,从其报道和电镜图片分析可知,该材料的形貌结构为粉末状或颗粒状,该材料用作超级电容器电极,10A g^{-1} 时电容量为504F g^{-1} ,2000次循环后保持初始容量的92.3%。该现有技术中也做了石墨烯/ CuCo_2S_4 电极材料,据其报道该电极材料的比表面积很低,仅为12.849 m^2g^{-1} ,而且该电极材料的电化学性能比石墨烯/碳纳米管/ CuCo_2S_4 复合材料更差、电容量也更低(J.Shen,J.Tang,P.Dong,Z.Zhang,J.Ji,R.Baines,M.Ye,Construction of Three-Dimensional CuCo_2S_4 /CNT/graphene Nanocomposite for High Performance Supercapacitors,RSC Advances.,2016,6,13456-13460.)

发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种多孔硫化物/石墨烯复合电极材料及其制备方法。其具有更高的比电容和倍率性能。

[0005] 为实现上述目的,本发明采取的技术方案是:

[0006] 一种 CuCo_2S_4 /石墨烯的复合材料,其特征在于,所述复合材料为多孔的纳米带状或纳米片状结构。

[0007] 根据本发明,所述复合材料中具有微孔和介孔(中孔),即具有层次孔结构。该复合材料优选具有约小于2nm微孔和约2-50nm介孔,更优选0.7-1.2nm微孔和约2-10nm介孔;其总孔容优选为 $0.01-10\text{cm}^3\text{g}^{-1}$,更优选其总孔容约为 $0.05-5\text{cm}^3\text{g}^{-1}$,例如总孔容约为 $0.1\text{cm}^3\text{g}^{-1}$;比表面积优选为 $15-100\text{m}^2\text{g}^{-1}$,更优选为 $20-90\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 或 $30-80\text{m}^2\text{g}^{-1}$,例如比表面积约为 $40\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0008] 本发明还提供了一种制备上述 CuCo_2S_4 /石墨烯的复合材料的方法,包括:

[0009] 1)将含Cu金属盐、含Co金属盐、氧化石墨烯或还原氧化石墨烯或石墨烯分散液、弱碱性物质和胺混合,然后将上述混合液进行水热反应,得到石墨烯-铜钴氢氧化物前驱体;

[0010] 2)将步骤1)中得到的石墨烯-铜钴氢氧化物前驱体在高温下加热,得到石墨烯-铜钴氧化物前驱体;

[0011] 3)将步骤2)得到的石墨烯-铜钴氧化物前驱体溶于水中,与 $\text{NaS} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 进行水热反应,得到 CuCo_2S_4 /石墨烯复合材料。

[0012] 根据本发明,对于步骤1),含Cu金属盐可为 $\text{Cu}(\text{OAc}) \cdot \text{H}_2\text{O}$,含Co金属盐可为 $\text{Co}(\text{OAc}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 等。

[0013] 根据本发明,对于步骤1),将含Cu金属盐、含Co金属盐溶于溶剂中,然后将上述金属盐溶液与氧化石墨烯或还原氧化石墨烯或石墨烯分散液混合。所述溶剂可为醇类溶剂,如乙醇、乙二醇等。所述氧化石墨烯或还原氧化石墨烯或石墨烯分散液为水分散液。优选的,将所述混合液置于密封反应器(如聚四氟乙烯反应釜)中高温加热、进行水热反应。所述温度优选为 $100-300^\circ\text{C}$,更优选为 $120-250^\circ\text{C}$ (例如 180°C),加热时间为4-20h(例如12h)。

[0014] 根据本发明,对于步骤1),所述弱碱性物质例如可为碳酸钠、尿素、碳酸钾或碳酸氢钠等。所述的胺可以与金属离子形成配合物、使得金属硫化物均匀可控生长。例如可为三乙胺、六亚甲基四胺、三乙醇胺或二异丙胺等。

[0015] 根据本发明,对于步骤1),反应后冷却,洗涤(例如用去离子水或无水乙醇洗涤),干燥(例如 70°C),得到石墨烯-铜钴氢氧化物前驱体。

[0016] 根据本发明,对于步骤2),将石墨烯-铜钴氢氧化物前驱体放在石英坩埚中,在管式炉或马弗炉中加热。所述加热温度优选为 $100-450^\circ\text{C}$ (例如 300°C),保温时间优选为4-10h(例如6h)。所述加热可以在任意气体氛围下进行,例如在空气、氧气、二氧化碳、或惰性气体(如氮气、氩气等)等氛围下加热。

[0017] 根据本发明,对于步骤3),所述水热反应的温度优选为 $100-300^\circ\text{C}$,更优选在 $120-250^\circ\text{C}$ (例如 180°C),反应时间优选为4~20h(例如8~12h)。

[0018] 本发明所述的复合材料为结构相对均匀的纳米带状或纳米片状结构,且具有良好的结晶结构。这种纳米结构拥有良好的导电性、热稳定性、以及电解液流动与扩散性能。在复合材料中,石墨烯具有比表面积大、导电性好、易与金属化合物相复合等优异性能。石墨烯可以作为导电基底,并阻止电化学活性物质的团聚。而且,石墨烯和电化学活性物质 CuCo_2S_4 的协同作用可以改善离子的迁移速率,表现出更高的比电容和倍率性能。本发明所述的复合材料具有多孔结构,有利于电解质的快速运输与扩散,较大的比表面积利于更多

的离子吸附,产生高的电容量。

[0019] 本发明进一步提供了CuCo₂S₄/石墨烯复合材料的用途,其可以用于超级电容器电极材料中。

[0020] 本发明还提供了一种电容器,其包括本发明所述的CuCo₂S₄/石墨烯复合材料。

[0021] 本发明和现有技术相比,有如下有益效果:

[0022] 本发明所述的多孔CuCo₂S₄/石墨烯复合电极材料电化学性能优异,具有高的比电容和倍率性能。在7.5mV s⁻¹时容量可以达到664F g⁻¹,4Ag⁻¹循环1000次后容量保持约83%。

[0023] 本发明所述的多孔CuCo₂S₄/石墨烯复合电极材料,以带状或片状结构存在,便于制备薄膜电极,与现有技术在泡沫镍基底或模板上合成固定形式的电极材料相比,有更广泛的用途。

[0024] 本发明的制备方法简单,实现了均一稳定的纳米带状结构复合材料的可控合成。

附图说明

[0025] 图1为实施例1制备的多孔CuCo₂S₄/石墨烯复合电极材料的扫描电镜图。

[0026] 图2为实施例1制备的多孔CuCo₂S₄/石墨烯复合电极材料在7.5mV s⁻¹的循环伏安(CV)曲线图。

具体实施方式

[0027] 实施例1

[0028] 事先准备好氧化石墨烯(或以石墨粉末或氧化石墨先合成氧化石墨烯)或还原氧化石墨烯备用。

[0029] 先将45mg氧化石墨烯分散在15ml去离子水中。0.5mmol Cu(OAc)·H₂O,1mmol Co(OAc)·4H₂O溶解在15ml无水乙醇中,超声波处理30min。将上述金属盐溶液缓慢滴加到氧化石墨烯分散液中。磁力搅拌30min后滴加72mg Na₂CO₃(溶解在2ml去离子水中),继续搅拌30min,再逐滴加1.0~2.0ml(1.5ml为较佳值)三乙胺。1h后,将混合液转移到聚四氟乙烯反应釜中进行水热合成反应,180℃加热12h。待反应釜自然冷却到室温后得到的样品分别用去离子水和无水乙醇洗涤,70℃干燥3h得到石墨烯-铜钴氢氧化物前驱体。

[0030] 称取适量石墨烯-铜钴氢氧化物前驱体放在石英坩埚中,在管式炉或马弗炉中空气氛围下1°/min加热到300℃,保温6h,自然冷却到室温得到石墨烯-铜钴氧化物前驱体。将制得的石墨烯-铜钴氧化物前驱体溶解在去离子水中,与合适比例的Na₂S·9H₂O在180℃水热反应6~20h(以8~12h为较佳时间),自然冷却后通过去离子水洗涤,冷冻干燥机干燥(或直接70℃干燥)后得到多孔的CuCo₂S₄/石墨烯复合材料。

[0031] 通过扫描电镜和透射电镜对合成的多孔硫化物/石墨烯复合物形貌表征研究发现,该材料为结构相对均匀的纳米带状或纳米片状结构,且具有良好的结晶结构。这种纳米结构拥有良好的导电性、热稳定性、以及电解液流动与扩散性能。详见图1:多孔CuCo₂S₄/石墨烯复合电极材料的扫描电镜图。

[0032] 通过77K氮气吸附等温线测试,对合成的多孔硫化物/石墨烯复合物的纳米孔结构表征分析发现,该复合材料中具有大量的微孔和介孔(中孔),即具有层次孔结构(多级孔结构)。微孔和介孔的孔径分布分析结果表明,该复合材料具有约0.7~1.2nm微孔和约2~10nm

介孔,其总孔容约为 $0.1\text{cm}^3\text{g}^{-1}$,且比表面积约为 $40\text{m}^2\text{g}^{-1}$ 。

[0033] 合成的 CuCo_2S_4 /石墨烯复合电极材料电化学性能研究结果表明,室温下,在 3M KOH 中溶液、 7.5mV s^{-1} 时,比容量可以达到 664F g^{-1} 。 4A g^{-1} 循环1000次后比容量仍能保持初始容量的83%左右。详见附图2:多孔 CuCo_2S_4 /石墨烯复合电极材料在 7.5mV s^{-1} 的循环伏安(CV)图。

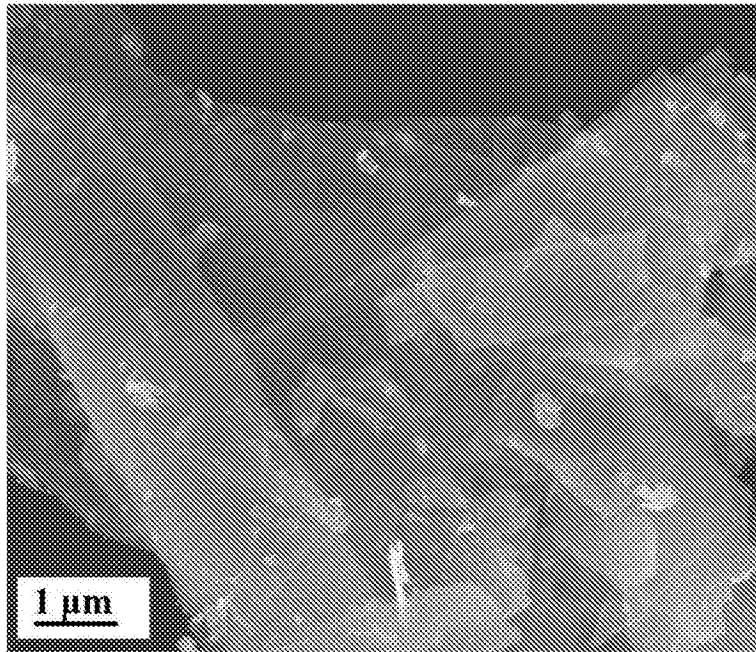


图1

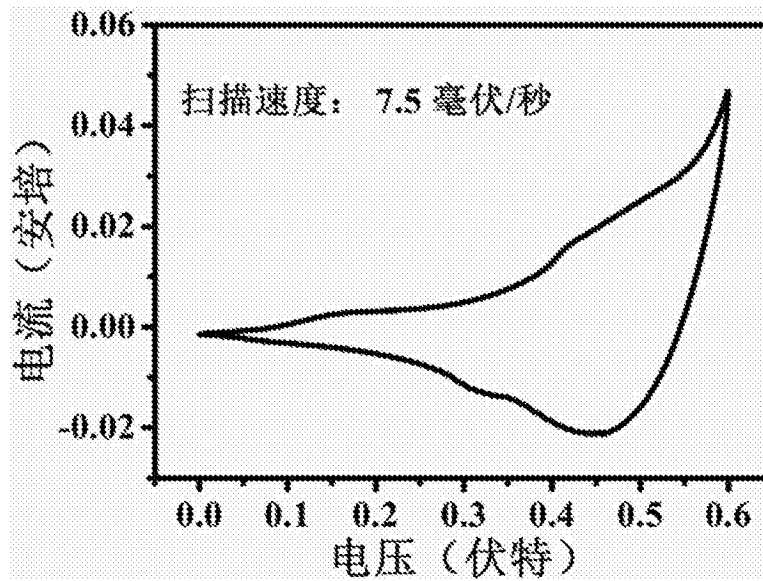


图2