



## (12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 108597898 A

(43)申请公布日 2018.09.28

(21)申请号 201810316955.6

(22)申请日 2018.04.10

(71)申请人 宁波大学

地址 315200 浙江省宁波市江北区风华路  
818号

(72)发明人 陶凯 韩雪 韩磊

(74)专利代理机构 宁波元为知识产权代理事务  
所(特殊普通合伙) 33291

代理人 单英

(51) Int. Cl.

H01G 11/30(2013.01)

B82Y 40/00(2011.01)

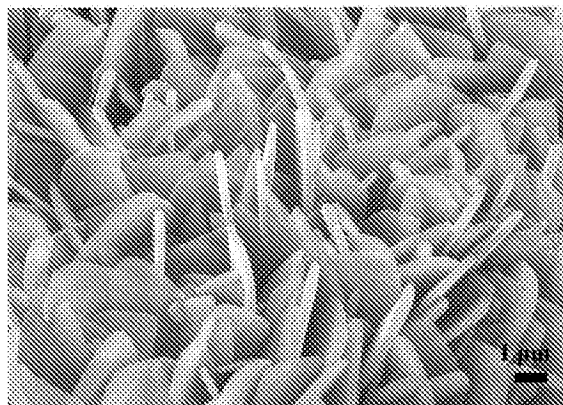
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

### (54)发明名称

一种硫化钴锌纳米材料的制备方法

### (57)摘要

本发明提供了一种硫化钴锌纳米材料的制备方法。该方法采用锌盐、钴盐与有机配体反应形成金属有机框架材料作为纳米前驱体,然后将该前驱体与含硫物质发生硫化反应,形成中空的硫化钴锌纳米材料;在前驱体形成过程中,加入基底材料,使片状结构的前驱体反应生成在该基底表面,有效降低了前驱体之间的相互堆叠,从而有助于硫化反应充分发生,使纳米前驱体材料的骨架结构保持良好,从而大大增加了硫化钴锌材料的表面积,有利于作为电极材料应用时提高电化学性能。



1. 一种硫化钴锌纳米材料的制备方法,包括如下步骤:
  - (1) 采用锌盐、钴盐与有机配体,反应形成金属有机框架材料作为纳米前驱体;
  - (2) 将该前驱体与含硫物质发生硫化反应,形成中空的硫化钴锌纳米材料;其特征是:在所述步骤(1)的反应过程中,加入块体材料作为基底,纳米片状前驱体生成在该基底表面。
2. 如权利要求1所述的硫化钴锌纳米材料的制备方法,其特征是:所述的基底材料包括镍和/或碳。
3. 如权利要求1所述的硫化钴锌纳米材料的制备方法,其特征是:所述的基底材料呈多孔结构。
4. 如权利要求3所述的硫化钴锌纳米材料的制备方法,其特征是:所述的基底材料是泡沫镍、碳布、碳纸、碳纳米管、石墨烯中的一种或者几种。
5. 如权利要求1所述的硫化钴锌纳米材料的制备方法,其特征是:所述的锌盐包括醋酸锌、硝酸锌、氯化锌中的一种或几种;  
作为优选,所述的钴盐包括醋酸钴、氯化钴、硝酸钴、硫酸钴、碳酸钴中的一种或多种;  
作为优选,所述的有机配体包括2-甲基咪唑、苯并咪唑、2-硝基咪唑、对苯二甲酸中的一种或多种。
6. 如权利要求1所述的硫化钴锌纳米材料的制备方法,其特征是:所述的步骤(1)中,前驱体呈片状结构,其厚度为250-300nm。
7. 如权利要求1所述的硫化钴锌纳米材料的制备方法,其特征是:所述的步骤(1)中,前驱体纳米片垂直生成在基底表面,形成阵列排布。
8. 如权利要求1至7中任一权利要求所述的硫化钴锌纳米材料的制备方法,其特征是:所述的步骤(1)中,取一定量的锌盐与钴盐溶于第一溶剂形成第一溶液,将有机配体溶于第二溶剂形成第二溶液;将第一溶液与第二溶液混合均匀形成混合溶液,加入基底材料,发生反应形成纳米前驱体;  
作为优选,混合溶液中,锌盐与钴盐、有机配体与溶剂的摩尔比为1:(3-8):(0.5-6);  
作为优选,锌盐与钴盐的摩尔比为1:(0.2-5),进一步优选为1:(0.5-3)。
9. 如权利要求1至7中任一权利要求所述的硫化钴锌纳米材料的制备方法,其特征是:所述的步骤(2)中,将前驱体放入含有硫源的有机溶剂中进行反应;  
作为优选,硫源包括硫代乙酰胺、硫化钠、硫脲中的一种或多种;  
作为优选,有机溶剂包括甲醇、乙醇、DMF、DMA中的一种或多种;  
作为优选,含硫溶剂的浓度为0.003-0.04g/mL。
10. 如权利要求9所述的硫化钴锌纳米材料的制备方法,其特征是:所述的步骤(2)中,反应温度为100-200℃;  
作为优选,所述的步骤(2)中,反应时间在3h-10h。

## 一种硫化钴锌纳米材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及纳米材料技术领域,具体涉及一种硫化钴锌纳米材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 电化学超级电容器简称超级电容器,是一种介于传统电容器与电池之间的一种储能器件,是将能源与环保相结合的一项绿色技术,由于具有充电时间短,功率性能高,循环稳定性好,使用寿命长,并且无污染,经济环保等优异特性,在应用时不仅能够提供持续性的能源,还能起到环境保护的作用,因此,近些年受到广泛关注,具有广泛的应用领域,在通信、电力、电子产品、新能源汽车等领域具有广泛的应用前景。

[0003] 作为一种重要的半导体过渡双金属硫化物,硫化钴锌表现出了优异的电化学性能,普遍应用于电催化和超级电容器领域,是一种理想的电极材料。因此,提高硫化钴锌材料的电化学性能对电催化以及超级电容器领域具有重要意义。

### 发明内容

[0004] 本发明的技术目的在于提供一种硫化钴锌纳米材料的制备方法,利用该方法制得的硫化钴锌能够提高电化学性能。

[0005] 为了实现上述技术目的,本发明人采用将过渡金属离子与有机配体形成具有有机骨架的金属有机框架材料作为前驱体材料,然后将前驱体材料与含硫物质发生硫化反应形成中空的过渡金属硫化物的方法,发现在制备前驱体的过程中,如果加入块体材料作为基底,则纳米前驱体反应生成在该基底表面,能够有效避免纳米前驱体材料之间的相互堆叠,从而有助于硫化反应充分发生,使纳米材料的骨架结构保持良好。

[0006] 即,本发明的技术方案为:一种硫化钴锌纳米材料的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 采用锌盐、钴盐与有机配体,反应形成金属有机框架材料作为纳米前驱体;

[0008] (2) 将该前驱体与含硫物质发生硫化反应,形成中空的硫化钴锌纳米材料;

[0009] 其特征是:在所述步骤(1)的反应过程中,加入块体材料作为基底,纳米片状前驱体生成在该基底表面。

[0010] 所述的基底材料不与锌盐、钴盐以及有机配体发生反应,其材料不限,包括镍、碳等。为了提高基底的表面积,优选具有多孔状的基底材料,例如泡沫镍、碳布、碳纸、碳纳米管,石墨烯。

[0011] 作为一种实现方式,所述的步骤(1)中,取一定量的锌盐与钴盐溶于第一溶剂形成第一溶液,将有机配体溶于第二溶剂形成第二溶液;将第一溶液与第二溶液混合均匀形成混合溶液,加入基底材料,发生反应形成纳米前驱体。作为优选,混合溶液中,锌盐与钴盐、有机配体与溶剂的摩尔比为1:(3-8):(0.5-6)。其中,作为优选,锌盐与钴盐的摩尔比为1:(0.2-5),进一步优选为1:(0.5-3)。

[0012] 所述的锌盐不限,包括醋酸锌、硝酸锌、氯化锌等中的一种或几种。

[0013] 所述的钴盐不限,包括醋酸钴、氯化钴、硝酸钴、硫酸钴、碳酸钴等中的一种或多

种。

[0014] 所述的有机配体不限,包括2-甲基咪唑、苯并咪唑、2-硝基咪唑、对苯二甲酸等中的一种或多种。

[0015] 所述的第一溶剂不限,包括水与有机溶剂,所述有机溶剂不限,包括甲醇、乙醇、DMF、DMA等中的一种或多种。

[0016] 所述的第二溶剂不限,包括水与有机溶剂,所述有机溶剂不限,包括甲醇、乙醇、DMF、DMA等中的一种或多种。

[0017] 作为优选,所述步骤(1)中,反应时间为3h-24h。

[0018] 所述的步骤(1)中,前驱体呈片状结构,其厚度优选为250-300nm。

[0019] 作为一种优选的实现效果,前驱体纳米片垂直生成在基底表面,形成阵列排布,从而最大限度避免了纳米前驱体材料之间的相互堆叠,有助于硫化反应充分发生,使纳米材料的骨架结构保持良好。

[0020] 作为一种实现方式,所述的步骤(2)中,将前驱体放入含有硫源的有机溶剂中,进行水热反应,得到位于基底表面的中空纳米硫化钴锌材料。

[0021] 所述的步骤(2)中,硫源不限,包括硫代乙酰胺、硫化钠、硫脲等中的一种或多种。

[0022] 所述的步骤(2)中,有机溶剂不限,包括甲醇、乙醇、DMF、DMA等中的一种或多种。

[0023] 所述的步骤(2)中,作为优选,含硫溶液的浓度为0.003-0.04g/mL。

[0024] 作为优选,所述的步骤(2)中,水热反应的温度为100-200℃。

[0025] 作为优选,所述的步骤(2)中,水热反应的时间在3h-10h。

[0026] 与现有技术相比,本发明采用过渡金属离子与有机配体形成具有有机骨架的金属有机框架材料作为前驱体的过程中,加入基底材料,使纳米片状结构的前驱体反应生成在该基底表面,具有如下有益效果:

[0027] (1)片状结构的前驱体生成在该基底表面,有效降低了二维片状纳米前驱体之间的相互堆叠,有助于硫化反应充分发生,得到中空纳米片阵列结构的硫化钴锌材料,使纳米前驱体材料的骨架结构保持良好,从而大大增加了硫化钴锌材料的表面积。这有利于硫化钴锌材料作为电极材料应用时与电解质溶液的有效接触面积增大,缩短离子传输路径,提高电子转移的速率,提高比电容,从而提高电化学性能。

[0028] (2)作为优选,当选用导电性基底时,该基底可以直接用作电极基底,从而减少当硫化钴锌材料作为电极材料应用时非导电性粘合剂的加入,能够大大降低电阻,提高导电性。

[0029] (3)本发明的制备方法简单,制得的中空纳米片阵列结构的硫化钴锌材料具有优异的电化学性能,作为电极材料应用时表现出良好的氧化还原峰,并且具有高效的充放电过程,优异的比电容性能和良好的循环稳定性,其中循环1000次后电化学循环稳定性可保持在75%以上,因此在超级电容器技术领域具有良好的应用前景。

## 附图说明

[0030] 图1是本发明实施例1中步骤(2)制得的以泡沫镍为基底的前驱体的扫描电镜图;

[0031] 图2是图1中的局部放大图;

[0032] 图3是本发明实施例1中步骤(3)制得的以泡沫镍为基底的硫化钴锌材料的扫描电

镜图；

[0033] 图4是本发明实施例1制得的以泡沫镍为基底的硫化钴锌材料以及对比实施例1制得的硫化钴锌材料的XRD图；

[0034] 图5是本发明实施例1制得的中空纳米片阵列结构的硫化钴锌材料在1M KOH电解质溶液中的电化学性能图；其中，图a是在不同扫速下的循环伏安曲线图；图b是不同电流密度下计时电流分析图；图c是比电容性能图，图d是循环稳定性；

[0035] 图6是对比实施例1中步骤(2)制得的前驱体的扫描电镜图；

[0036] 图7是对比实施例1中步骤(3)制得的硫化钴锌材料的扫描电镜图。

### 具体实施方式

[0037] 下面结合附图与实施例对本发明作进一步详细描述，需要指出的是，以下所述实施例旨在便于对本发明的理解，而对其不起任何限定作用。

[0038] 实施例1：

[0039] 本实施例中，中空硫化钴锌纳米材料的制备方法如下：

[0040] (1) 取0.49g  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ，0.24g  $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ 溶解于50mL水中，取1.6g二甲咪唑溶于50mL水中；将上述两种溶液混合，搅拌5min，得到前驱体反应溶液；锌盐和钴盐、有机配体、水的摩尔比为1:4:2.8，其中锌盐、钴盐的摩尔比为1:0.5。

[0041] (2) 将洁净的泡沫镍加入上述前驱体反应溶液中，在25℃下静置4h；然后，取出泡沫镍用水洗涤三次，于75℃的真空干燥箱中干燥24h，得到泡沫镍为基底的前驱体。

[0042] (3) 将上述步骤中得到的前驱体加入到含有0.003g/ml 硫代乙酰胺的乙醇溶液中，得到反应溶液；将反应溶液加入聚四氟乙烯反应釜内衬中，在120℃下反应4h；取出泡沫镍，分别用水和乙醇洗涤三次后置于65℃的真空干燥箱中干燥12h，得到泡沫镍为基底的硫化钴锌材料。

[0043] 上述步骤(2)制得的泡沫镍为基底的前驱体的扫描电镜图如图1、2所示，步骤(3)制得的硫化钴锌纳米片材料的扫描电镜图如图3所示。可以看出，步骤(2)制得的前驱体呈纳米片状结构，尺寸均一，厚度在250-300nm左右，并且垂直生长在泡沫镍上，各纳米片呈现阵列状规则排布；经步骤(3)硫化后呈中空状，纳米片状结构保持良好。

[0044] 图4是本实施例中步骤(3)制得的硫化钴锌纳米片材料及下述对比实施例1中步骤(3)制得的硫化钴锌的XRD图。在图4中，对比实施例1中制得的硫化钴锌材料表示为Zn-Co-S-P，其中P表示粉体，即没有加入基底材料的情况下制得的粉体前驱体，然后经过硫化后得到的硫化钴锌粉体材料；实施例1中制得的硫化钴锌材料表示为Zn-Co-S-NF，其中NF是指基底泡沫镍(Nickel foam)，即加入基底NF制得的以NF为基底的前驱体，然后经过硫化后得到的以NF为基底的硫化钴锌材料。从图4中可以看出，Zn-Co-S-NF与Zn-Co-S-P有明显的衍射峰，说明该材料有很好的结晶性。

[0045] 将上述制得的硫化钴锌纳米材料置于1M KOH电解质溶液中，以饱和甘汞作为参比电极，Pt丝作为对电极，以该硫化钴锌纳米材料作为工作电极组成三电极系统，测试该硫化钴锌纳米材料的电化学性能，结果如图4所示。

[0046] 图5中，a图是该材料在不同扫速下的循环伏安曲线，显示闭合的循环伏安曲线有明显的氧化还原峰，表明该材料属于赝电容电极材料。

[0047] 图5中,b图是该材料在不同电流密度下的充放电曲线。根据比电容计算公式 $C = (I \cdot \Delta t) / (m \cdot \Delta V)$ ,结合充放电曲线图,计算出不同电流密度下的比电容值,如图5中c图所示,显示在 $0.5 \text{ A g}^{-1}$ 时,比电容值高达 $2354.3 \text{ F g}^{-1}$ 左右。

[0048] 图5中,d图是该电极材料在电流密度为 $10 \text{ A g}^{-1}$ 时的循环稳定性,在循环1000次后,材料的循环稳定性保持在83.3%左右。

[0049] 显示该泡沫镍为基底的中空纳米片阵列硫化钴锌材料可作为超级电容器电极材料。

[0050] 对比实施例1:

[0051] 本实施例是上述实施例1的对比实施例。

[0052] 本实施例中,中空硫化钴锌纳米材料的制备方法如下:

[0053] (1) 与实施例1中的步骤(1)完全相同;

[0054] (2) 与实施例1中的步骤(2)基本相同,所不同的是,在前驱体反应溶液中不加入洁净的泡沫镍,述前驱体反应溶液在 $25^\circ\text{C}$ 下静置4h,得到前驱体;

[0055] (3) 与实施例1中的步骤(3)完全相同,由于前驱体没有泡沫镍作为基底,因此得到硫化钴锌材料。

[0056] 上述步骤(2)制得的前驱体的扫描电镜图如图6所示,步骤(3)制得的中空硫化钴锌纳米片的扫描电镜图如图7所示。可以看出,步骤(2)制得的前驱体有完整的树叶片形状,但是片与片之间相互堆叠;经步骤(3)硫化后,树叶片状结构完全被破坏掉。

[0057] 测试该硫化钴锌纳米材料,测试方法与实施例1中的方法完全相同,结果显示,相同条件下的三电极系统测试的电化学性能为:电流密度在 $0.5 \text{ A g}^{-1}$ 时,比电容值在 $355.3 \text{ F g}^{-1}$ 左右;电流密度在 $10 \text{ A g}^{-1}$ 时的电化学性能循环稳定性保持在75.8%。

[0058] 与上述对比实施例1对比,说明实施例1中,以泡沫镍为基底,对材料的形貌保持有很大的好处。另外,以泡沫镍为基底不仅能保持形貌,作为电极材料时,还有利于提高电化学性能。

[0059] 实施例2:

[0060] 本实施例中,中空硫化钴锌纳米材料的制备方法如下:

[0061] (1) 取 $0.49 \text{ g}$ 硝酸锌, $0.59 \text{ g}$ 醋酸钴溶解于 $10 \text{ mL}$ 甲醇中,取 $1.58 \text{ g}$ 二甲基咪唑溶于 $5 \text{ mL}$ 甲醇中;将上述两种溶液混合,搅拌 $30 \text{ min}$ ,得到前驱体反应溶液,其中钴盐、有机配体、溶剂的摩尔比为 $1:4:5$ ,锌盐、钴盐的摩尔比为 $1:2$ 。

[0062] (2) 将干净的泡沫镍加入到上述前驱体反应溶液中, $25^\circ\text{C}$ 下静置 $24 \text{ h}$ ;然后,取出泡沫镍用乙醇洗涤三次,于 $75^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 $24 \text{ h}$ ,得到泡沫镍为基底的前驱体。

[0063] (3) 将上述制得的前驱体加入到含有 $0.039 \text{ g/mL}$ 硫化钠的乙醇溶液中,得到反应溶液;将反应溶液加入聚四氟乙烯反应釜内衬中,置于烘箱中 $100^\circ\text{C}$ 下反应 $5 \text{ h}$ ;取出泡沫镍,分别用水和乙醇洗涤三次后置于 $80^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 $12 \text{ h}$ ,得到泡沫镍为基底的硫化钴锌材料。

[0064] 上述步骤(2)制得的泡沫镍为基底的前驱体的扫描电镜图类似图1、2所示,步骤(3)制得的硫化钴锌的扫描电镜图类似图3所示,显示制得的前驱体呈纳米片状结构,并且生长在泡沫镍上,各纳米片形成阵列排布,之间未形成堆叠;经步骤(3)硫化后,纳米片状结构保持良好。

[0065] 测试该泡沫镍为基底的硫化钴锌纳米材料,测试方法与实施例1中的方法完全相同,结果显示,相同条件下的三电极系统测试的电化学性能为:电流密度在 $0.5\text{A g}^{-1}$ 时,比电容值为 $1580.5\text{F g}^{-1}$ ,循环稳定性保持在80%左右。

[0066] 实施例3:

[0067] 本实施例中,中空硫化钴锌纳米材料的制备方法如下:

[0068] (1)取 $0.14\text{g}$ 氯化锌, $0.29\text{g}$   $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 $20\text{mL}$ 甲醇中,取 $1.31\text{g}$ 二甲基咪唑溶于 $20\text{mL}$ 甲醇中;将上述两种溶液混合,搅拌 $15\text{min}$ ,得到前驱体反应溶液,其中锌盐和钴盐、有机配体、溶剂的摩尔比为 $1:8:0.99$ ,锌盐、钴盐的摩尔比为 $1:1$ 。

[0069] (2)将干净的泡沫镍放入上述反应溶液中,室温下静置 $24\text{h}$ ;然后,取出泡沫镍,用甲醇洗涤三次,得到泡沫镍为基底的前驱体。

[0070] (3)将上述制得的前驱体放入溶有 $0.04\text{g}$ 硫脲的水溶液中,得到反应溶液;

[0071] 将反应溶液加入聚四氟乙烯反应釜内衬中,烘箱中 $150^\circ\text{C}$ 下反应 $8\text{h}$ ;取出泡沫镍,分别用水和乙醇洗涤三次后置于 $65^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 $20\text{h}$ ,得到泡沫镍为基底的硫化钴锌材料。

[0072] 上述步骤(2)制得的泡沫镍为基底的前驱体的扫描电镜图类似图1、2所示,步骤(3)制得的硫化钴锌的扫描电镜图类似图3所示,显示制得的前驱体呈纳米片状结构,并且生长在泡沫镍上,各纳米片形成阵列排布,之间未形成堆叠;经步骤(3)硫化后,纳米片状结构保持良好。

[0073] 测试该泡沫镍为基底的硫化钴锌纳米材料,测试方法与实施例1中的方法完全相同,结果显示,相同条件下的三电极系统测试的电化学性能为:电流密度在 $0.5\text{A g}^{-1}$ 时,比电容值在 $856.2\text{F g}^{-1}$ 左右,循环稳定性保持在78.3%。

[0074] 实施例4:

[0075] 本实施例中,中空硫化钴锌纳米材料的制备方法如下:

[0076] (1)取 $0.04\text{g}$   $\text{Zn}(\text{COOH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , $0.12\text{g}$   $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于 $40\text{mL}$ 甲醇中,取 $0.08\text{g}$ 苯并咪唑溶于 $40\text{mL}$ 甲醇中;将上述两种溶液混合,搅拌 $60\text{min}$ ,得到前驱体反应溶液,其中钴盐、有机配体、溶剂的摩尔比为 $1:4:1.86$ ,锌盐、钴盐的摩尔比为 $1:2.5$ 。

[0077] (2)将干净的泡沫镍放入上述反应溶液中,室温下静置 $10\text{h}$ ;然后,取出泡沫镍,用甲醇、乙醇分别洗涤三次,得到泡沫镍为基底的前驱体。

[0078] (3)将上述制得的前驱体放入溶有 $0.028\text{g/ml}$   $\text{Na}_2\text{S}$ 的乙醇溶液中,得到反应溶液;将反应溶液加入聚四氟乙烯反应釜内衬中,烘箱中 $120^\circ\text{C}$ 下反应 $8\text{h}$ ;取出泡沫镍,分别用水和乙醇洗涤三次后置于 $65^\circ\text{C}$ 的真空干燥箱中干燥 $20\text{h}$ ,得到泡沫镍为基底的硫化钴锌材料。

[0079] 上述步骤(2)制得的泡沫镍为基底的前驱体的扫描电镜图类似图1、2所示,步骤(3)制得的硫化钴锌的扫描电镜图类似图3所示,显示制得的前驱体呈纳米片状结构,并且生长在泡沫镍上,各纳米片形成阵列排布,之间未形成堆叠;经步骤(3)硫化后,纳米片状结构保持良好。

[0080] 测试该泡沫镍为基底的硫化钴锌纳米材料,测试方法与实施例1中的方法完全相同,结果显示,相同条件下的三电极系统测试的电化学性能为:电流密度在 $0.5\text{A g}^{-1}$ 时,比电容值在 $698.3\text{F g}^{-1}$ 左右,循环稳定性保持在80%。

[0081] 实施例5:

[0082] 本实施例中,中空硫化钴锌纳米材料的制备方法如下:

[0083] (1)取0.23g无水氯化锌,1.5g  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解于60mL乙醇中,取2.4g二甲基咪唑溶于20mL乙醇中;将上述两种溶液混合,搅拌15min,得到前驱体反应溶液,其中钴盐、有机配体、溶剂的摩尔比为:1:4.3:1.87,锌盐、钴盐的摩尔比为1:3。

[0084] (2)将干净的泡沫镍放入上述前驱体反应溶液中,室温下静置5h;然后,取出泡沫镍,用甲醇洗涤三次,得到泡沫镍为基底的前驱体。

[0085] (3)将上述制得的前驱体放入溶有0.014g/ml硫代乙酰胺的水溶液中,得到反应溶液;将反应溶液加入聚四氟乙烯反应釜内衬中,烘箱中150℃下反应8h;取出泡沫镍,分别用水和乙醇洗涤三次后置于65℃的真空干燥箱中干燥20h,得到泡沫镍为基底的硫化钴锌材料。

[0086] 上述步骤(2)制得的泡沫镍为基底的前驱体的扫描电镜图类似图1、2所示,步骤(3)制得的硫化钴锌的扫描电镜图类似图3所示,显示制得的前驱体呈纳米片状结构,并且生长在泡沫镍上,各纳米片形成阵列排布,之间未形成堆叠;经步骤(3)硫化后,纳米片状结构保持良好。

[0087] 测试该泡沫镍为基底的硫化钴锌纳米材料,测试方法与实施例1中的方法完全相同,结果显示,相同条件下的三电极系统测试的电化学性能为:电流密度在 $0.5\text{A g}^{-1}$ 时,比电容值在 $583.4\text{F g}^{-1}$ 左右,循环稳定性保持在76.2%。

[0088] 以上所述的实施例对本发明的技术方案进行了详细说明,应理解的是以上所述仅为本发明的具体实施例,并不用于限制本发明,凡在本发明的原则范围内所做的任何修改、补充或类似方式替代等,均应包含在本发明的保护范围之内。



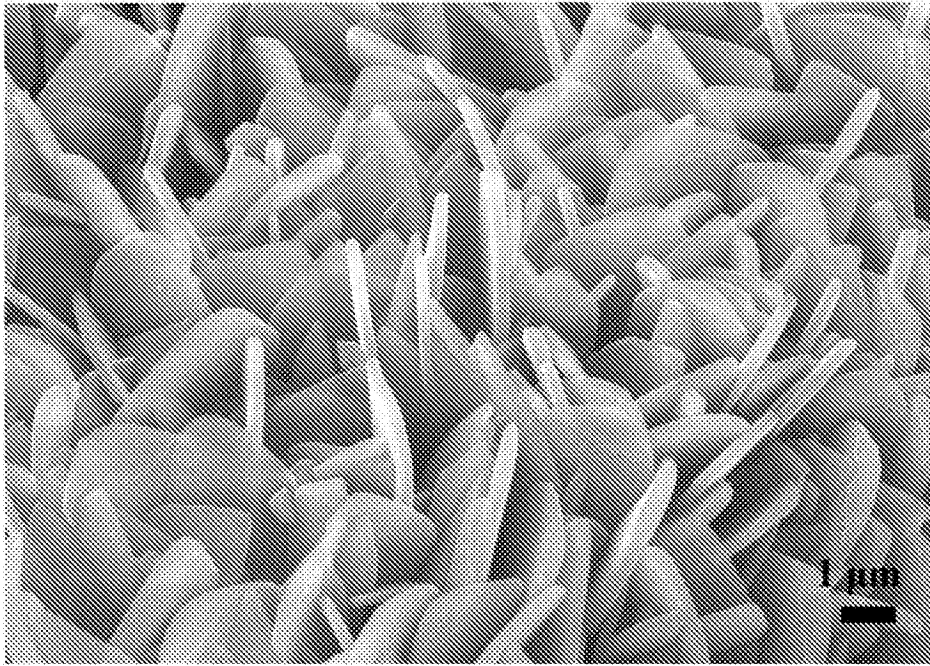


图1

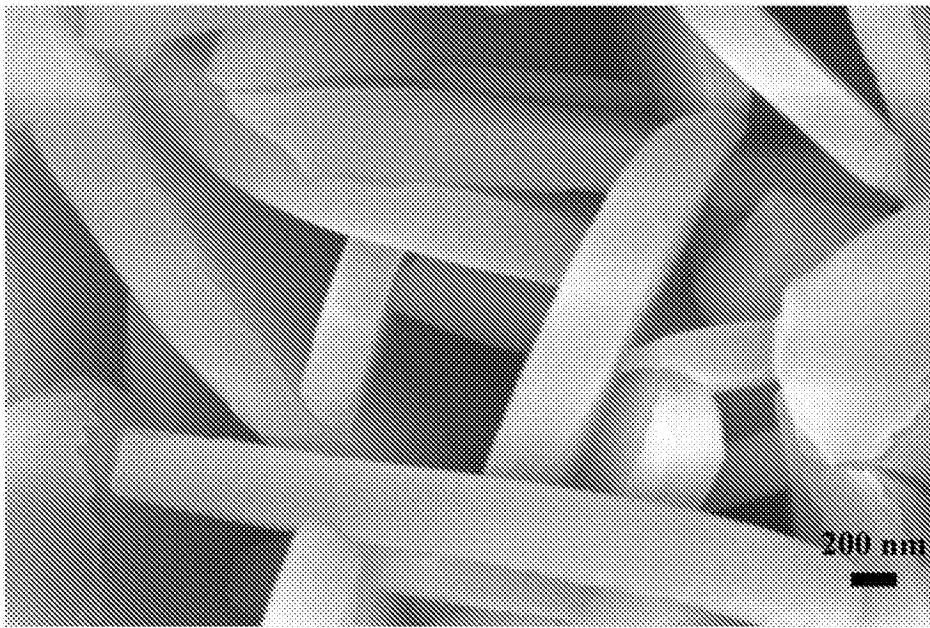


图2

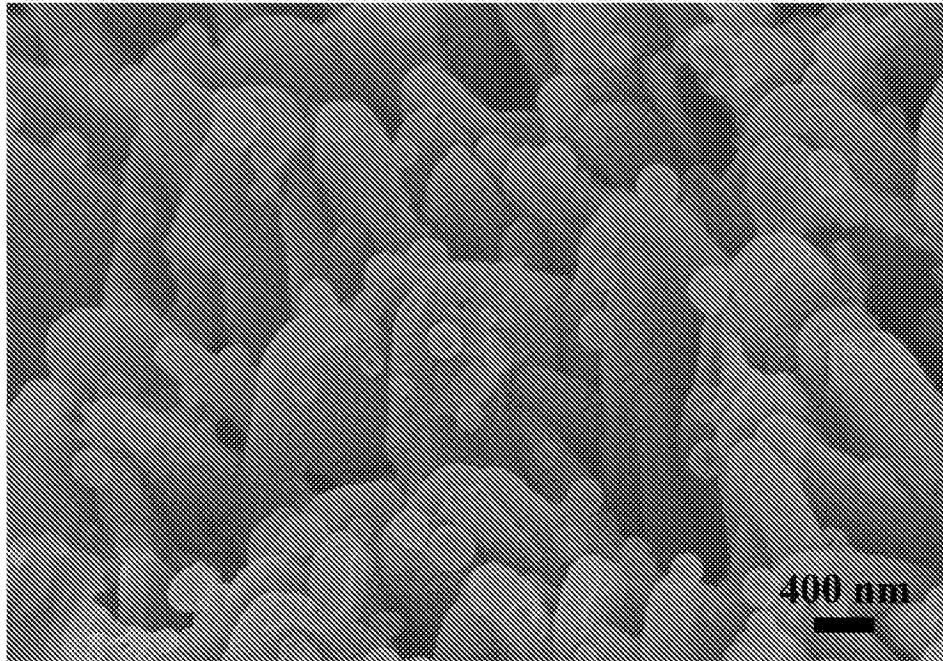


图3

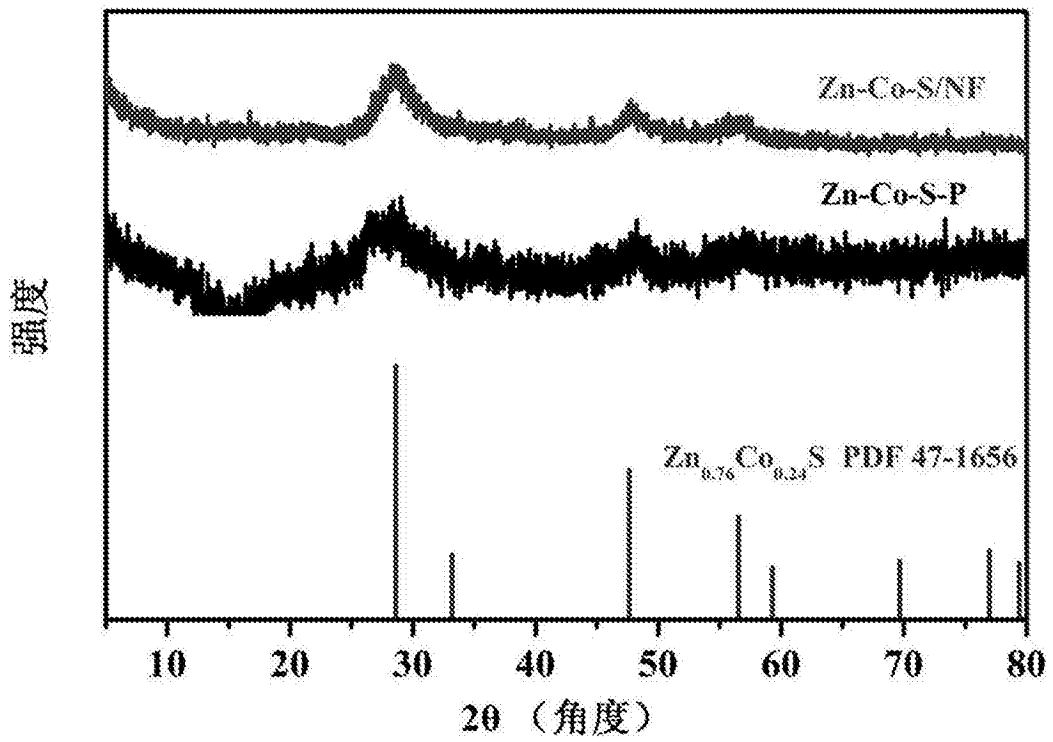


图4

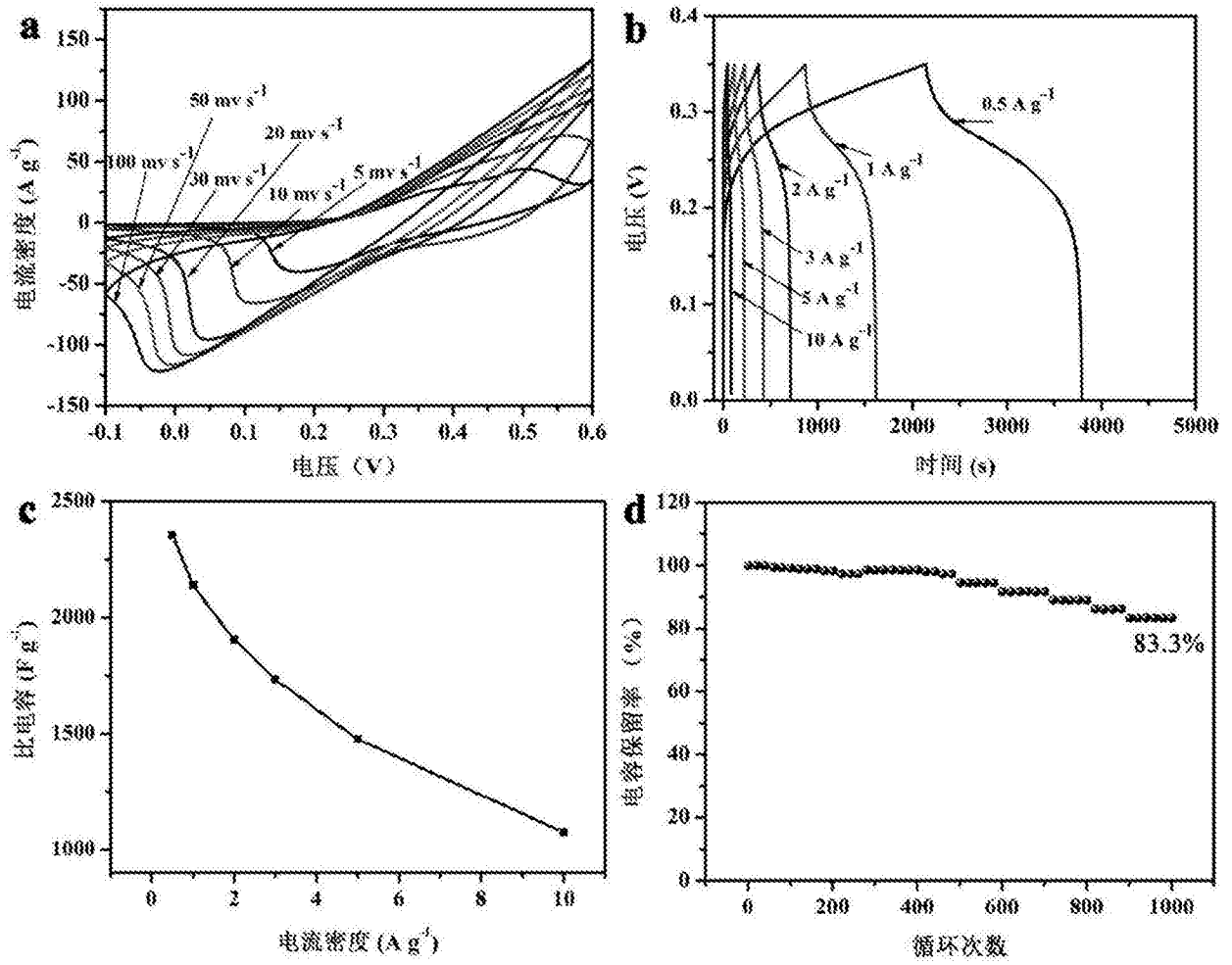


图5

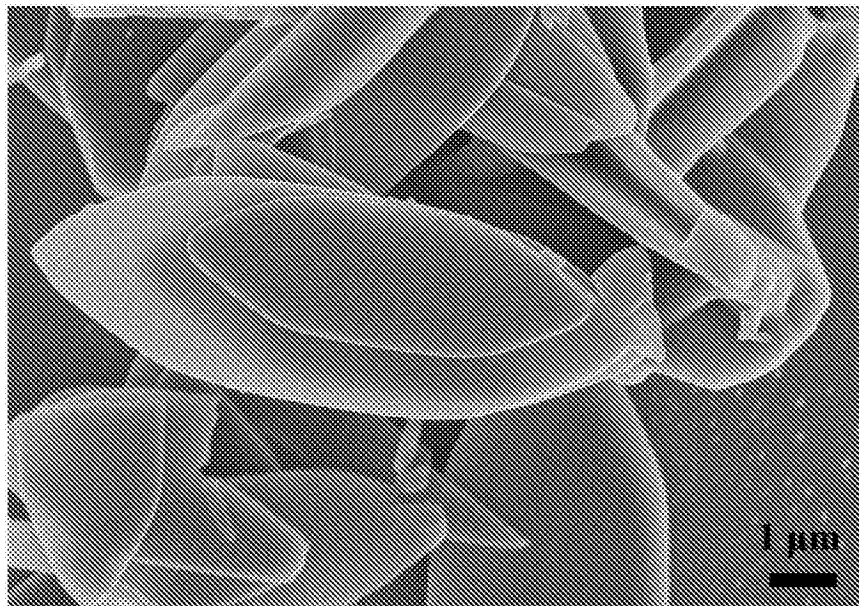


图6

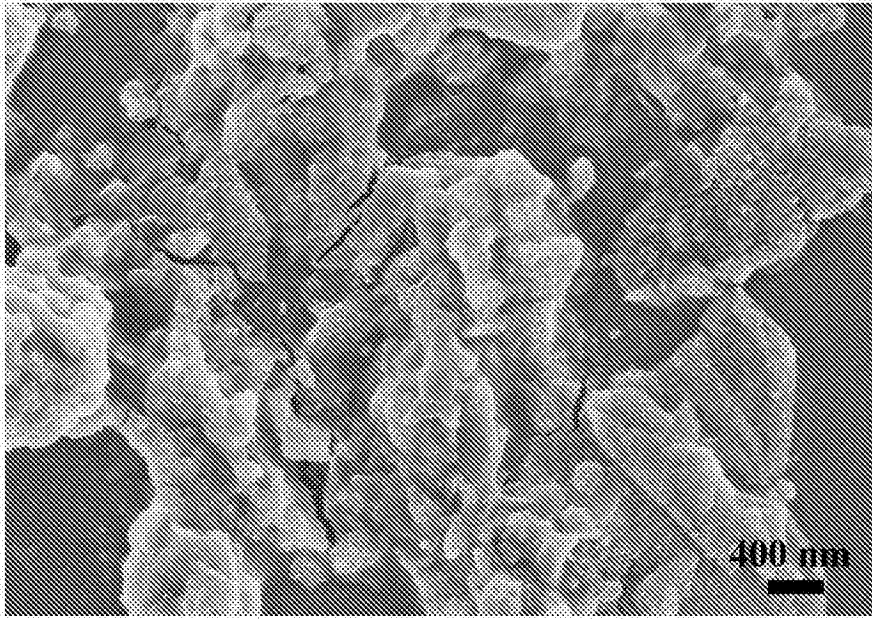


图7