



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106531456 B

(45)授权公告日 2018.08.24

(21)申请号 201610992215.5

H01G 11/86(2013.01)

(22)申请日 2016.11.11

H01G 11/24(2013.01)

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 106531456 A

(43)申请公布日 2017.03.22

(73)专利权人 郑州大学

地址 450001 河南省郑州市高新区科学大道100号

(72)发明人 徐洁 张妍 张迎九 郑亚云

杨晓闪

(74)专利代理机构 郑州红元帅专利代理事务所

(普通合伙) 41117

代理人 杨妙琴

(51)Int.Cl.

H01G 11/30(2013.01)

(56)对比文件

CN 105948139 A,2016.09.21,

CN 105355919 A,2016.02.24,

CN 105869911 A,2016.08.17,

CN 104979098 A,2015.10.14,

Seyyed Ebrahim

Moosavifard.Hierarchical CuCo2S4 hollow nanoneedle arrays as novel binder-free electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors.《Chemical Communications》.2016,第52卷(第24期),第4517-4520页.

审查员 丁立贞

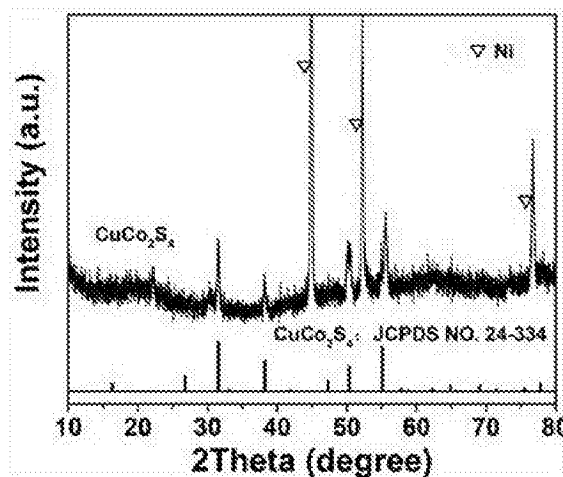
权利要求书1页 说明书6页 附图4页

(54)发明名称

一种基于CuCo2S4的超级电容器材料及其制备和应用

(57)摘要

本发明属于超级电容器技术领域,特别涉及一种基于CuCo2S4的超级电容器材料及其制备和应用。先对泡沫镍进行预处理,然后采用水热法在泡沫镍表面生成CuCo2S4前驱体,再将前驱体硫化生成CuCo2S4纳米片结构获得基于CuCo2S4的超级电容器材料。本发明开发了新的基于CuCo2S4的超级电容器材料,具有优异的电化学性能。在其制备过程中,原材料廉价易得,反应条件温和、时间短、成本低、低能耗、低毒、简单易行,并且无模板和无表面活性剂,以乙二醇作为辅助溶剂,更易应用于工业生产。基于CuCo2S4的超级电容器材料组装的非对称超级电容器,能量密度高、循环稳定性好。



1. 一种基于 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的超级电容器材料的制备方法,其特征在于,先对泡沫镍进行预处理,然后采用水热法在泡沫镍表面生成 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 前驱体,再将前驱体硫化生成 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 纳米片结构获得基于 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的超级电容器材料;

步骤如下:

1) 清洗泡沫镍,去除表面的有机、无机杂质;

2) 将铜源、钴源、尿素溶解在乙二醇和水的混合液中充分反应得反应液,之后将预处理后的泡沫镍置于反应液中,然后于反应釜中 $100\sim 180^\circ\text{C}$ 进行水热反应 $10\sim 14\text{h}$ ,之后清洗干燥获得泡沫镍表面生长 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 前驱体的纳米片;

3) 在反应釜中加入硫源,于 $120\sim 180^\circ\text{C}$ 下水热反应 $4\sim 8\text{h}$ ,清洗干燥后得到在泡沫镍表面生长花状 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的纳米片阵列,即所述基于 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的超级电容器材料。

2. 如权利要求1所述的基于 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的超级电容器材料的制备方法,其特征在于,步骤2)中,铜源:钴源:尿素的摩尔比为 $1:2:4\sim 8$ ;水与乙二醇的体积比为 $1:1\sim 4:1$ 。

3. 如权利要求1所述的基于 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的超级电容器材料的制备方法,其特征在于,步骤3)中,硫源加入的量以硫化钠计为 $0.1\sim 0.2\text{ molL}^{-1}$ 。

4. 如权利要求1所述基于 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的超级电容器材料的制备方法,其特征在于,步骤2、3)中水热反应的条件分别为于 $120^\circ\text{C}$ 反应 $12\text{h}$ 和 $160^\circ\text{C}$ 反应 $6\text{h}$ 。

5. 权利要求1-4制备方法获得的基于 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的超级电容器材料。

6. 如权利要求5所述的基于 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的超级电容器材料,其特征在于,在泡沫镍表面生成花状 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 纳米片的质量密度为 $0.8\sim 1.5\text{ mg cm}^{-2}$ 。

7. 如权利要求5所述的基于 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的超级电容器材料作为电极材料在超级电容器中的应用。

8. 如权利要求7所述的应用,其特征在于,以 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 为正极,活性炭为负极,滤纸作为隔膜, $1\sim 6\text{molL}^{-1}\text{ KOH}$ 作为电解液,得到 $\text{CuCo}_2\text{S}_4//\text{AC}$ 水系非对称超级电容器。

9. 如权利要求8所述的应用,其特征在于,制作AC负极时,将活性炭、乙炔黑、粘合剂进行混合,搅拌,均匀涂覆在泡沫镍表面, $60\sim 90^\circ\text{C}$ 真空干燥 $12\text{h}$ 即得;其中,活性炭、乙炔黑、粘合剂按照 $80\sim 85:10\sim 15:5$ 的质量比混合。

## 一种基于CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的超级电容器材料及其制备和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于超级电容器技术领域,特别涉及一种基于CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的超级电容器材料及其制备和应用。

### 背景技术

[0002] 随着环境污染的日益增长和化石燃料的快速消耗,人们对能源的需求量越来越大,为了满足人类对能源的需求,研究人员开始关注新电极材料的研究和开发来改善电化学能量存储装置的性能。在众多电化学能量存储装置中,超级电容器由于具有比电池更高的功率密度和更短充电时间以及比传统电容器具有更高的能量密度而备受关注。能量密度值是由电压窗口和比电容值决定的,为了满足超级电容器高能量密度的需求,需要在不降低功率密度和循环稳定性的前提下提高其能量密度,一种有效的方法是开发非对称超级电容器,非对称超级电容器的性能是由双电层电容和法拉第氧化还原反应存储机制共同产生的,然后通过两种不同电极材料的电压窗口来增大电压窗口来提高能量密度。

[0003] 由于添加有粘合剂和导电剂的薄膜电极会降低电极的导电性进而严重影响其电化学性能,故为了进一步提高超级电容器的电化学性能,近年来开发了无粘合剂和无导电剂的超级电容器。将活性物质直接生长在衬底表面不需要添加任何导电剂和粘合剂而直接作为超级电容器电极材料可以提高超级电容器的电化学性能。其中三维泡沫镍衬底可以提供高表面积用于负载活性物质并且可以促进活性物质与集电极之间电子的快速转移进而提高电化学性能。

[0004] 电极材料是决定超级电容器性能的关键因素之一,超级电容器电极材料包括过渡金属硫化物、过渡金属氧化物和聚合物;金属硫化物作为超级电容器电极材料与碳材料相比具有更高的比容量、与RuO<sub>2</sub>相比具有更低的成本,金属硫化物与其相应的金属氧化物相比具有更高的热稳定性、机械稳定性和导电性并且具有优异的电化学性能。在金属硫化物中,三元金属硫化物与二元金属硫化物相比可以结合两种金属离子贡献提供更多的氧化还原反应位点并且具有更高的导电性。硫化物中的金属基较为常见的有镍、钴、铜、铁、锰、锌等,与其他金属基相比较,铜、钴都更廉价。但是铜基物质作为超级电容器电极材料的电化学性能不是很好,所以如何利用CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>这种重要的三元金属硫化物以应用于开发高比容量、高能量密度、高循环稳定性的超级电容器电极材料,为解决能源紧缺问题作贡献具有很好的研究意义。

### 发明内容

[0005] 本发明的目的是提供一种基于CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>非对称超级电容器及其制备方法,以克服目前超级电容器能量密度低、循环稳定性差等问题,进一步提高超级电容器的电化学性能。

[0006] 为解决上述技术问题,本发明提供一种采用的技术方案如下:

[0007] 一种基于CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的超级电容器材料,通过下述方法获得:先对泡沫镍进行预处理,然后采用水热法在泡沫镍表面生成CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>前驱体,再将前驱体硫化生成CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米片结

构获得基于CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的超级电容器材料。

[0008] 进一步,步骤如下:

[0009] 1)清洗泡沫镍,去除表面的有机、无机杂质;

[0010] 2)将铜源、钴源、尿素溶解在乙二醇和水的混合液中充分反应得反应液,之后将预处理后的泡沫镍置于反应液中,然后于反应釜中100~180℃进行水热反应10~14h,之后清洗干燥获得泡沫镍表面生长CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>前驱体的纳米片;

[0011] 3)在反应釜中加入硫源,于120~180℃下水热反应4~8h,清洗干燥后得到在泡沫镍表面生长花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的纳米片阵列,即所述基于CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的超级电容器材料。

[0012] 进一步,步骤2)中,铜源:钴源:尿素的摩尔比为1:2:4-8;水与乙二醇的体积比为1-4:1。其中铜源可以是铜盐类物质,钴源可以是钴盐类物质。其中,铜源在溶液中的摩尔浓度为0.01-0.1molL<sup>-1</sup>。

[0013] 进一步,步骤3)中,硫源加入的量以硫化钠计为0.1-0.2 molL<sup>-1</sup>。

[0014] 所述的硫源为硫化钠、硫脲或硫粉等。

[0015] 更进一步,步骤2)、3)中水热反应的条件分别为于120℃反应12h和160℃反应6h。

[0016] 具体的,本发明基于CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的超级电容器材料的制备步骤如下:

[0017] 1)清洗泡沫镍:将泡沫镍放入1~3 molL<sup>-1</sup>的HCl溶液中超声清洗20~40 min以去除掉泡沫镍表面的氧化层,再用去离子水清洗3~5次,无水乙醇清洗3~5次,40~80℃下真空干燥3~6h,备用;

[0018] 2)采用水热法在泡沫镍表面生长花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>前驱体纳米片阵列:0.5~3 mmol 硝酸铜、1~6mmol硝酸钴以及4~12 mmol尿素溶解在20 mL去离子水和10mL乙二醇混合溶液中,搅拌10~40 min后,将一片步骤1)中预处理好的泡沫镍放入反应釜内胆中,密封,然后将反应釜放入鼓风干燥箱中100~180℃反应10~14h;待反应釜冷却后,去离子水清洗5次,在40~80℃下真空干燥3~8h,得到在泡沫镍表面生长CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>前驱体纳米片物料;

[0019] 3)采用水热法在泡沫镍表面生长花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米片阵列:将30 mL 0.1 mol L<sup>-1</sup>的硫化钠溶液转移到50 mL的反应釜中,密封,放入鼓风干燥箱中,120~180℃下反应4~8h;待反应釜冷却至室温后,去离子水清洗5次,在40~80℃下真空干燥3~8h,得到在泡沫镍表面生长花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米片阵列,即超级电容器材料。

[0020] 在泡沫镍表面生成花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米片的质量密度为0.8~1.5 mg cm<sup>-2</sup>。其中,花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>由纳米片组成,而组成硫化物的纳米片是由无数窄的纳米片构成。

[0021] 上述基于CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的超级电容器材料作为电极材料在超级电容器中有很好的应用。

[0022] 其中,以CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>为正极,活性炭为负极,滤纸作为隔膜,2molL<sup>-1</sup> KOH作为电解液,得到CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>//AC水系非对称超级电容器。

[0023] 其中,制作AC负极时,将活性炭、乙炔黑、粘合剂进行混合,搅拌,均匀涂覆在泡沫镍表面,60~90℃真空干燥12h即得;其中,活性炭、乙炔黑、粘合剂按照85:10:5的质量比混合。

[0024] 本发明在制备基于CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的超级电容器材料时,先预处理泡沫镍,再采用两步水热法首先在泡沫镍表面生成CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>前驱体,再将前驱体硫化生成CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米片结构。原材料廉价易得,反应条件温和、时间短、成本低、低能耗、低毒、简单易行,并且无模板和无表面活性剂,以乙二醇作为辅助溶剂,更易应用于工业生产。

[0025] 制得的基于 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的超级电容器材料,其结构具有许多孔结构,能够增大活性物质与电解液的接触面积,提供更多的电化学反应活性位点进而提高比电容性能。同时, $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 纳米片阵列直接生长在泡沫镍表面,作为不需要添加导电剂和粘合剂的超级电容器电极能增加活性物质和集电极之间的导电性进而提高其电化学性能。该电极材料具有优异的循环稳定性,在三电极体系中,30  $\text{mA cm}^{-2}$ 下循环2000次后剩余原比电容值的91.1 %。

[0026] 进一步组装 $\text{CuCo}_2\text{S}_4//\text{AC}$ 非对称超级电容器后,电压窗口为1.5V,得到了高的电容性能(1 $\text{mAcm}^{-2}$ 下的比电容值为93.5 $\text{Fg}^{-1}$ ),高的能量密度(29  $\text{Wh kg}^{-1}$ )和优异的循环稳定性(2000次循环后剩余原比电容值的126.4%)。

[0027] 本发明与现有技术相比,具有如下优点:

[0028] 本发明开发了新的基于 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的超级电容器材料,具有优异的电化学性能。在其制备过程中,原材料廉价易得,反应条件温和、时间短、成本低、低能耗、低毒、简单易行,并且无模板和无表面活性剂,以乙二醇作为辅助溶剂,更易应用于工业生产。基于 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的超级电容器材料组装的非对称超级电容器,能量密度高、循环稳定性好。

## 附图说明

[0029] 图1为实施例1生成的泡沫镍表面生长花状铜钴双金属硫化物纳米片阵列的X射线衍射图;

[0030] 图2为实施例1生成的在泡沫镍表面生成的花状铜钴双金属硫化物-纳米片阵列不同倍率下的扫描电子显微镜照片;

[0031] 图3为实施例1生成的在泡沫镍表面生成的花状铜钴双金属硫化物纳米片阵列扫描电子显微镜照片;

[0032] 图4为实施例1生成的在泡沫镍表面生成的花状铜钴双金属硫化物纳米片阵列作为超级电容器电极在不同电流密度下的恒流充放电曲线图,横坐标从大到小依次对应5 $\text{mA/cm}^2$ 、10  $\text{mA/cm}^2$ 、15  $\text{mA/cm}^2$ 、20  $\text{mA/cm}^2$ 、25  $\text{mA/cm}^2$ 、30  $\text{mA/cm}^2$ ;

[0033] 图5为实施例1生成的在泡沫镍表面生成的花状铜钴双金属硫化物纳米片阵列作为超级电容器电极在不同电流密度下的比电容值图;

[0034] 图6为实施例1生成的在泡沫镍表面生成的花状铜钴双金属硫化物纳米片阵列作为超级电容器电极材料的循环稳定性测试图;

[0035] 图7A为实施例1中生成的花状铜钴双金属硫化物纳米片阵列组装成的非对称超级电容器在不同电流密度下的比电容值图;

[0036] 图7B为实施例1生成的花状铜钴双金属硫化物纳米片阵列组装成的非对称超级电容器的能量密度vs.功率密度图;

[0037] 图8为实施例1生成的花状铜钴双金属硫化物纳米片阵列组装成的非对称超级电容器的循环稳定性测试图。

## 具体实施方式

[0038] 以下以具体实施例来说明本发明的技术方案,但本发明的保护范围不限于此:

[0039] 实施例1

[0040] 一种基于 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 的超级电容器材料,通过下列步骤制得:

[0041] 1) 清洗泡沫镍: 将切好的泡沫镍 (1 cm × 4 cm) 放入 3M 的 HCl 溶液中超声清洗 20 min 去掉泡沫镍表面的氧化层, 再用去离子水和无水乙醇分别清洗 3 次, 60 °C 下真空干燥 6 h, 备用;

[0042] 2) 采用水热法在泡沫镍表面生长花状 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 前驱体纳米片阵列: 1 mmol 硝酸铜, 2 mmol 硝酸钴, 6 mmol 尿素溶解在 20 mL 去离子水和 10 mL 乙二醇的混合溶液中, 搅拌 30 min 后, 将一片步骤 1) 清洗好的泡沫镍放入反应釜内胆中, 密封, 然后将反应釜放入鼓风干燥箱中 120 °C 反应 12 h。待反应釜冷却后, 去离子水清洗 5 次, 在 60 °C 下真空干燥 3 h, 得到在泡沫镍表面生长 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 前驱体纳米片物料;

[0043] 3) 采用水热法在泡沫镍表面生长花状 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片阵列, 将 30 mL 0.1 mol L<sup>-1</sup> 的硫化钠溶液转移到 50 mL 的反应釜中, 密封, 放入鼓风干燥箱中, 160 °C 下反应 6 h。待反应釜冷却至室温后, 去离子水清洗 5 次, 在 60 °C 下真空干燥 3 h, 得到在泡沫镍表面生长花状的 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片阵列, 并且 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 在泡沫镍表面的质量密度为 1.1 mg cm<sup>-2</sup>。

[0044] 组装非对称超级电容器:

[0045] 将活性炭、乙炔黑、粘合剂以 85:10:5 质量比进行混合, 搅拌, 均匀涂覆在泡沫镍表面, 60 °C 真空干燥 12 h, 得到 AC 负极材料。再以花状 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片阵列作为正极, AC 作为负极材料, 滤纸作为隔膜, 2 mol L<sup>-1</sup> KOH 作为电解液, 得到 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>//AC 水系非对称超级电容器。

[0046] 以下结合附图对本发明实施例制备的在泡沫镍表面生成花状 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片阵列及其组装非对称超级电容器的性能测试说明:

[0047] 1、对制备的在泡沫镍表面生成的花状 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片阵列进行 X 射线衍射测试和扫描电镜形貌测试:

[0048] 如图 1 所示, 图 1 是通过实施例 1 在泡沫镍表面制备的花状 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片阵列, 说明该条件下 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 已经可在泡沫镍表面生成。

[0049] 如图 2A 所示, 图 2A 是通过实施例 1 在泡沫镍表面制备的花状 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片阵列, 说明在泡沫镍表面已经大面积的生成花状 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片阵列结构。

[0050] 如图 2B 所示, 图 2B 是通过实施例 1 在泡沫镍表面制备的花状 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片阵列, 由图中可以看出花状 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 是由纳米片组成的, 而组成硫化物的纳米片是由无数窄的纳米片构成, 纳米片的厚度约为 76-153 nm, 长度为几个微米左右。

[0051] 如图 3 所示, 图 3 为实施例 1 制得的在泡沫镍表面制备的花状 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片的透射扫描电镜图; 从图中可以看出该条件下制备的纳米片由许多窄的纳米片构成。

[0052] 2、对实施例 1 中在泡沫镍表面制备的花状 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片阵列应用在超级电容器电极材料的性能测试:

[0053] 如图 4 所示, 图 4 为在泡沫镍表面制备的花状 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片阵列直接采用三电极体系作为超级电容器电极材料进行恒流充放电测试, 该材料的放电曲线有明显的平台, 说明是氧化还原反应产生的赝电容, 所以具有良好的赝电容行为。

[0054] 如图 5 所示, 该电极在三电极体系中电流密度为 5、10、15、20、25 和 30 mA cm<sup>-2</sup> 下的比电容值分别为 908.9 Fg<sup>-1</sup>、821.0 Fg<sup>-1</sup>、726.3 Fg<sup>-1</sup>、683.5 Fg<sup>-1</sup>、674.9 Fg<sup>-1</sup>、635.8 Fg<sup>-1</sup>。从 5 mA cm<sup>-2</sup> 到 30 mA cm<sup>-2</sup>, 比电容值仍然剩余大约 70.0%。说明在泡沫镍表面制备的花状 CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub> 纳米片阵列作为超级电容器电极材料具有很好的倍率性能。

[0055] 如图 6 所示, 在三电极体系中 30 mA cm<sup>-2</sup> 下进行 2000 次恒流充放电循环性能测试, 得到在 2000 次循环后, 比电容值剩余约为原来的 91.1%, 由此可以看出, 在泡沫镍表面制备

的花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米片阵列作为超级电容器电极材料具有优异的循环稳定性。

[0056] 如图7A所示,在CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>//AC非对称超级电容器中得到在1,2,5,10,15,25 mAcm<sup>-2</sup>下的比电容值分别为93.5 Fg<sup>-1</sup>,85.3 Fg<sup>-1</sup>,74.3 Fg<sup>-1</sup>,64.9 Fg<sup>-1</sup>,56.9 Fg<sup>-1</sup>,50.0 Fg<sup>-1</sup>,说明该电极材料组装成非对称超级电容器具有高的电容性能。图7B为CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>//AC非对称超级电容器在127 W kg<sup>-1</sup>功率密度下的能量密度为29 Wh kg<sup>-1</sup>,说明了该电极材料组装成非对称超级电容器具有高的能量密度。

[0057] 如图8所示,在CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>//AC非对称超级电容器中,在电流密度为25 mA cm<sup>-2</sup>下,进行2000次恒流充放电循环性能测试后剩余原比电容值的126.4%,进一步证明了泡沫镍表面生成的花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米片阵列组装成超级电容器具有优异的循环稳定性。

[0058] 实施例2

[0059] 一种基于CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的超级电容器材料,通过下列步骤制得:

[0060] 1) 清洗泡沫镍:将切好的泡沫镍(1cm×4cm)放入2M的HCl溶液中超声清洗30min去掉泡沫镍表面的氧化层,再用去离子水和无水乙醇分别清洗4次,60℃下真空干燥5h,备用;

[0061] 2) 采用水热法在泡沫镍表面生长花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>前驱体纳米片阵列:0.5 mmol硝酸铜,1 mmol硝酸钴,3 mmol尿素溶解在20mL去离子水和10mL乙二醇的混合溶液中,搅拌30min后,将一片步骤1)清洗好的泡沫镍放入反应釜内胆中,密封,然后将反应釜放入鼓风干燥箱中150℃反应12h。待反应釜冷却后,去离子水清洗5次,在60℃下真空干燥3h,得到在泡沫镍表面生长CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>前驱体纳米片物料;

[0062] 3) 采用水热法在泡沫镍表面生长花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米片阵列,将30 mL 0.1 mol L<sup>-1</sup>的硫化钠溶液转移到50 mL的反应釜中,密封,放入鼓风干燥箱160℃下反应6h。待反应釜冷却至室温后,去离子水清洗5次,在60℃下真空干燥3h,得到在泡沫镍表面生长花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米片阵列;并且CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>在泡沫镍表面的质量密度为1.2 mg cm<sup>-2</sup>。

[0063] 组装非对称超级电容器:

[0064] 将活性炭、乙炔黑、粘合剂以85:10:5质量比进行混合,搅拌,均匀涂覆在泡沫镍表面,80℃真空干燥12h,得到AC负极材料。再以花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米片阵列作为正极,AC作为负极材料,滤纸作为隔膜,2molL<sup>-1</sup> KOH作为电解液,得到CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>//AC水系非对称超级电容器。

[0065] 实施例3

[0066] 一种基于CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>的超级电容器材料,通过下列步骤制得:

[0067] 1) 清洗泡沫镍:将切好的泡沫镍(1cm×4cm)放入3M的HCl溶液中超声清洗30min去掉泡沫镍表面的氧化层,再用去离子水和无水乙醇分别清洗5次,60℃下真空干燥6h,备用;

[0068] 2) 采用水热法在泡沫镍表面生长花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>前驱体纳米片阵列:将1mmol硝酸铜,2mmol硝酸钴,6mmol尿素溶解在20mL去离子水和10mL乙二醇的混合溶液中,搅拌30min后,再将一片步骤1)清洗好的泡沫镍放入反应釜内胆中,密封,然后将反应釜放入鼓风干燥箱中150℃反应14h。待反应釜冷却后,去离子水清洗5次,在60℃下真空干燥3h,得到在泡沫镍表面生长的CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>前驱体纳米片物料;

[0069] 3) 采用水热法在泡沫镍表面生长花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米片阵列,将30 mL 0.1 mol L<sup>-1</sup>的硫化钠溶液转移到50 mL的反应釜中,密封,放入鼓风干燥箱中,160℃下反应6h。待反应釜冷却后,去离子水清洗5次,在60℃下真空干燥4h,得到在泡沫镍表面生长花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米片阵列;并且CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>在泡沫镍表面的质量密度为1.5 mg cm<sup>-2</sup>。

[0070] 组装非对称超级电容器：

[0071] 将活性炭、乙炔黑、粘合剂以85:10:5质量比进行混合,搅拌,均匀涂覆在泡沫镍表面,90℃真空干燥12h,得到AC负极材料。再以花状CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>纳米片阵列作为正极,AC作为负极材料,滤纸作为隔膜,2molL<sup>-1</sup> KOH作为电解液,得到CuCo<sub>2</sub>S<sub>4</sub>//AC水系非对称超级电容器。

[0072] 要说明的是,上述实施例是对本发明技术方案的说明而非限制,所属技术领域普通技术人员的等同替换或者根据现有的技术而做的其它修改,只要没有超出本发明技术方案的思路和范围,均应包含在本发明所要求的权利范围之内。



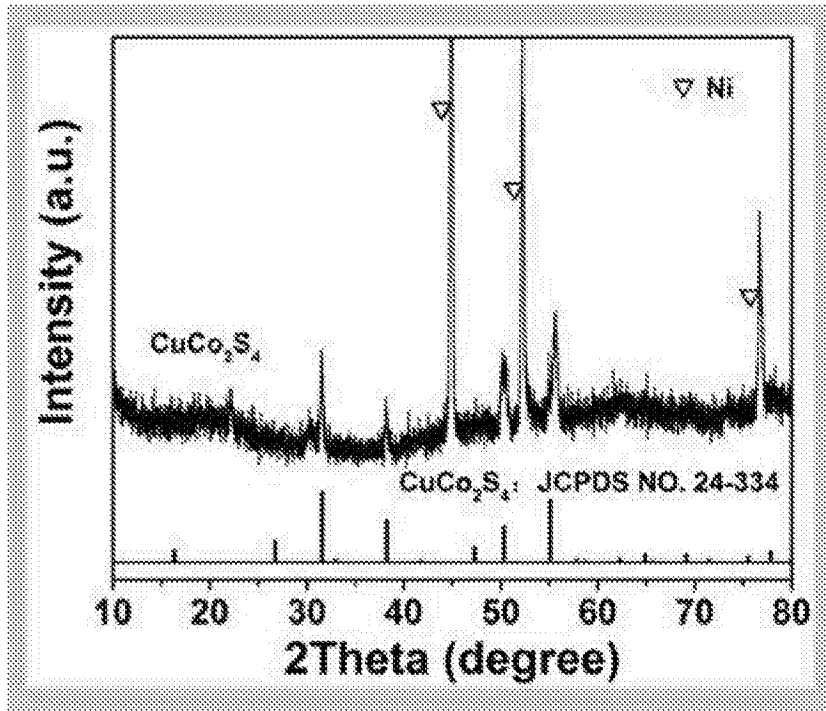


图1

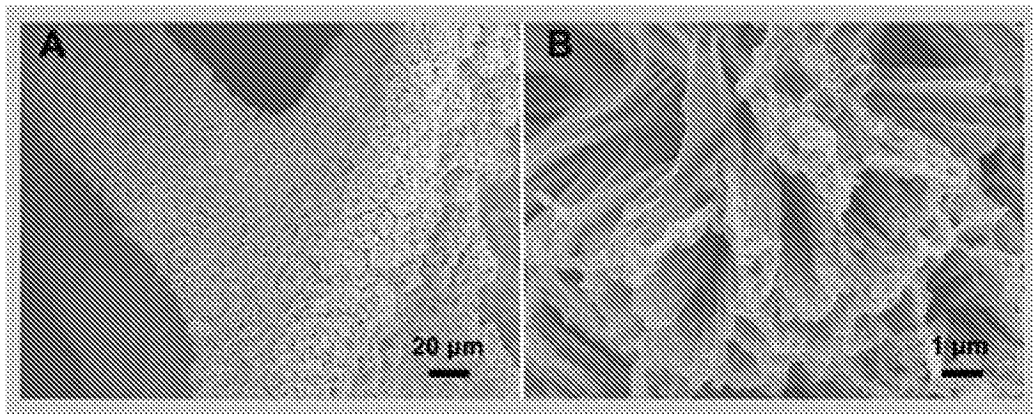


图2

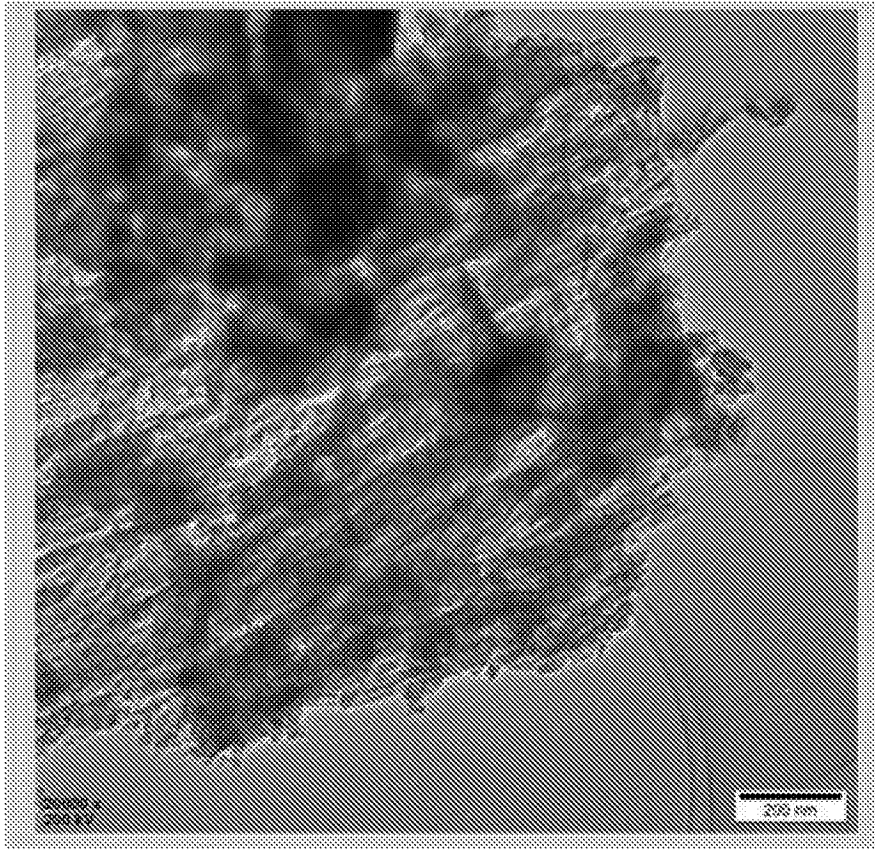


图3

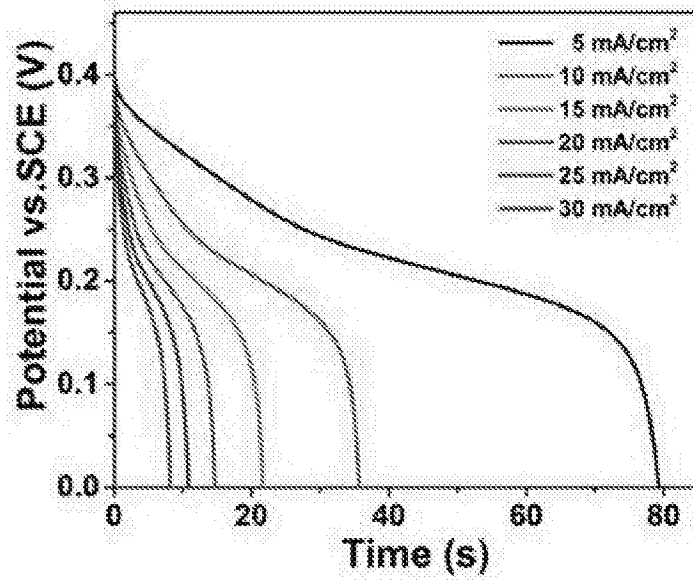


图4

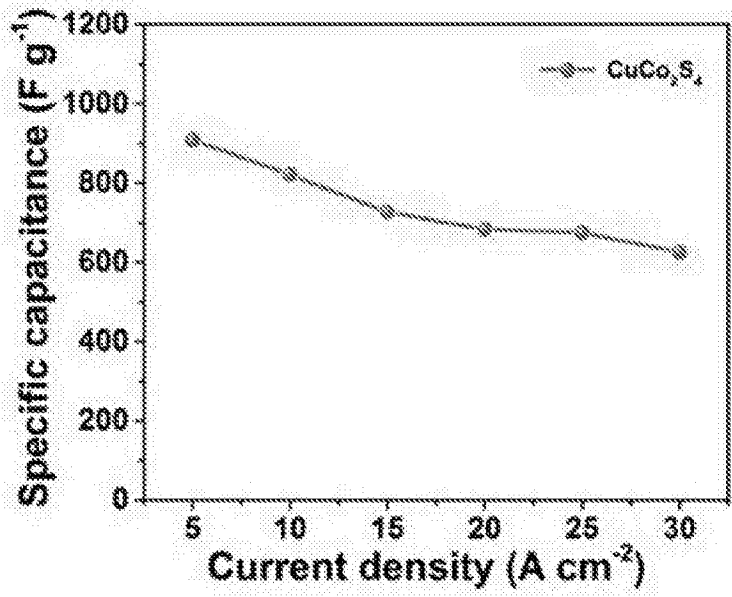


图5

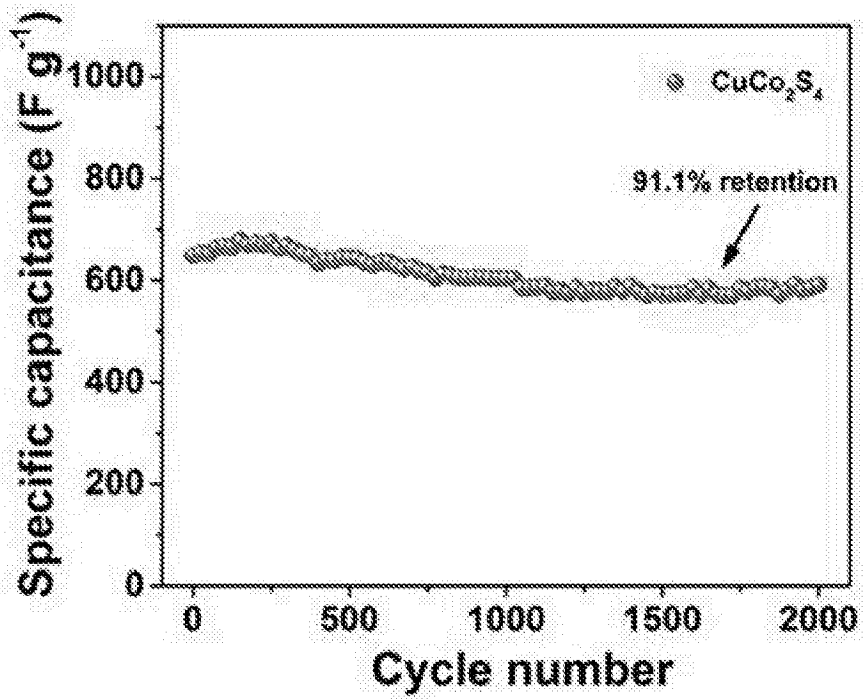


图6

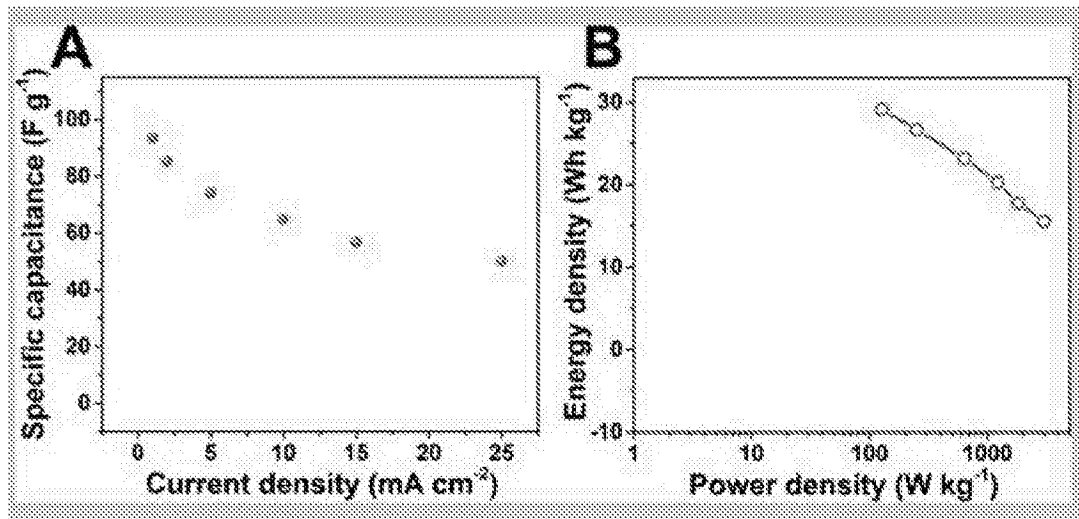


图7

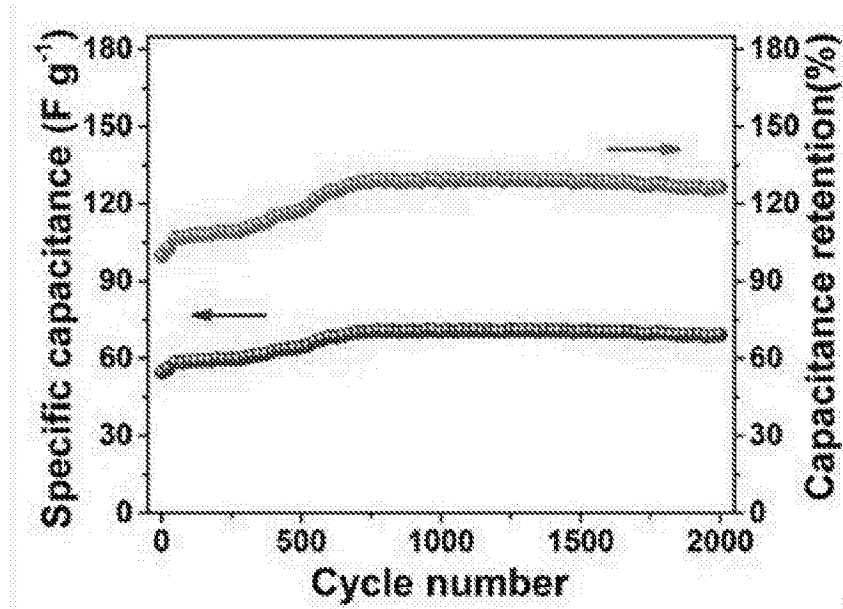


图8