



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 108075128 B

(45)授权公告日 2020.01.07

(21)申请号 201810012852.0

(22)申请日 2018.01.06

(65)同一申请的已公布的文献号  
申请公布号 CN 108075128 A

(43)申请公布日 2018.05.25

(73)专利权人 福州大学  
地址 350108 福建省福州市闽侯县福州地  
区大学新区学园路2号

(72)发明人 陈奇倮 苗晋康 蔡道平 詹红兵

(74)专利代理机构 福州元创专利商标代理有限  
公司 35100

代理人 蔡学俊 林文弘

(51)Int.Cl.

H01M 4/36(2006.01)

H01G 11/32(2013.01)

(56)对比文件

CN 106328947 A,2017.01.11,

CN 106876158 A,2017.06.20,

CN 102903533 A,2013.01.30,

KR 20170094872 A,2017.08.22,

审查员 户爱敏

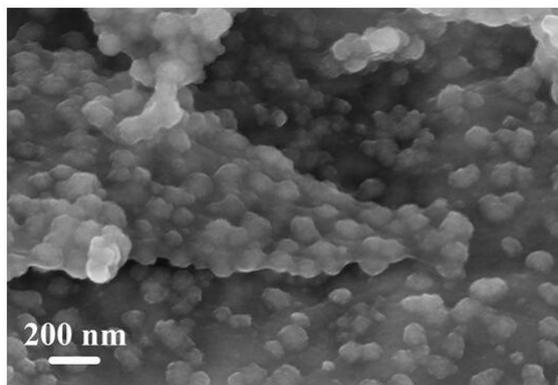
权利要求书1页 说明书4页 附图5页

(54)发明名称

一种氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合  
电极材料

(57)摘要

本发明公开了一种氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料及其制备方法,属于超级电容器用电极材料的制备领域。该制备方法包括以下过程:将氧化石墨烯(GO)加入到乙二醇溶液中,超声分散,使GO在乙二醇溶液中均匀分散;将聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、四水合醋酸钴、四水合醋酸镍加入到上述配置的GO分散液中,超声分散溶解后转移至圆底烧瓶进行油浴反应并离心洗涤干燥;将油浴后离心洗涤干燥的产物与硫脲进行煅烧得到氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料。制备的电极材料微观形貌上大小均一的钴镍硫化物颗粒外包覆有氮掺杂碳,并且均匀的负载在石墨烯基底上,同时具有较高的比电容、优良的倍率性能和循环稳定性。



1. 一种氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料,其特征在于,其制备方法包括以下步骤:

(1) 将氧化石墨烯加入到乙二醇溶液中,超声分散,使得氧化石墨烯在乙二醇溶液中均匀分散;

(2) 将聚乙烯吡咯烷酮、四水合醋酸钴、四水合醋酸镍加入到步骤(1)溶液中,超声充分溶解后将得到的混合液转移到圆底烧瓶中并置于油浴锅上油浴反应,接着待其自然冷却到室温后,用无水乙醇离心洗涤多次,最后将洗涤后的产物烘干;

(3) 将步骤(2)离心干燥的产物和硫脲混合平铺在瓷舟中,然后将瓷舟置于氩气保护的管式炉中煅烧进行一步的碳化和硫化处理,最后待其自然冷却到室温后即制备得到氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料。

2. 根据权利要求1所述的氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料,其特征在于:其制备方法包括如下具体步骤:

(1) 称取5~30 mg氧化石墨烯加入到30~100 mL乙二醇溶液中,超声分散30分钟,使氧化石墨烯在乙二醇溶液中分散均匀;

(2) 称取0.1~0.5 g的聚乙烯吡咯烷酮,60~250 mg的四水合醋酸钴和60~250 mg的四水合醋酸镍加入到步骤(1)溶液中,超声溶解,接着将得到混合液转移到圆底烧瓶中并置于油浴锅上100~300 °C油浴反应1~5小时,接着待其自然冷却到室温后,用无水乙醇离心洗涤4~5次,最后将洗涤后的产物烘干;

(3) 称取5~30 mg步骤(2)离心干燥的产物和10~60 mg硫脲,混合均匀后平铺在瓷舟中,然后将瓷舟置于氩气保护的管式炉中煅烧进行一步的碳化和硫化处理,煅烧温度为200~500 °C,升温速率为1 °C/分钟,保温1~5小时,最后待其自然冷却到室温,制备得到氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料。

## 一种氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料

### 技术领域

[0001] 本发明属于超级电容器用电极材料的制备领域,具体涉及一种氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 超级电容器由于其具有较高的功率密度、优异的倍率性能、快速充电/放电速率、超长的循环寿命、快速的电荷传输速率以及低维护成本等优异的特点,可应用在储能装置、动力电源系统以及诸多电子设备上,已经吸引了来自工业界和学术界的广泛关注。超级电容器的性能与其所用的电极材料密切相关,目前常用的三种电极材料(碳材料、金属氧化物/氢氧化物、导电聚合物)各有优缺点:碳材料生产工艺简单、价格低廉、循环性能好,但比容量较低;金属氧化物/氢氧化物和导电聚合物比容量高,但成本高、循环稳定性不好。研究表明,将上述不同种类的电极材料进行复合不仅可以弥补单一材料的缺点,同时还可以实现材料性能的优势互补,获得兼有高容量、优异循环性与倍率性能的超级电容。

[0003] 碳材料具有比表面积大,导电和导热性能优异,化学稳定性好,成本低等特点,是超级电容器最早研究的电极材料,其技术最为成熟。用于超级电容器的碳材料主要有:活性炭、碳黑、碳纤维、碳纳米管、碳气凝胶、石墨烯等。过渡金属硫化物具有很高的理论比容量以及良好的循环稳定性,同时导电性是氧化物的百倍,是一种具有广阔前景的超级电容器电极材料。利用石墨烯作为过渡金属硫化物复合的基底材料可以利用两者的协同作用制备出高性能的超级电容器的电极材料。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料及其制备方法。为了进一步提高钴镍硫化物/石墨烯的电化学性能,在一步碳化和硫化过程中,将有机配体碳化形成碳,硫化中将氮元素掺杂到有机配体形成的碳中,提升电极材料导电性和缺陷,从而提高电化学性能。制备的电极材料微观形貌上大小均一的钴镍硫化物颗粒外包覆有氮掺杂碳,并且均匀的负载在石墨烯基底上,同时具有较高的比电容、优良的倍率性能和循环稳定性。

[0005] 为实现上述目的,本发明采用如下技术方案:

[0006] 一种氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料的制备方法,包括如下步骤:

[0007] (1) 将定量的氧化石墨烯(GO)加入到乙二醇溶液中,超声分散,使得氧化石墨烯(GO)在乙二醇溶液中均匀分散;

[0008] (2) 将定量的聚乙烯吡咯烷酮(PVP)、四水合醋酸钴( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、四水合醋酸镍( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )加入到步骤(1)溶液中,超声充分溶解后将以上混合液转移到圆底烧瓶中并置于油浴锅上油浴反应,接着待其自然冷却到室温后,用无水乙醇离心洗涤多次,最后将洗涤后的产物置于烘干;

[0009] (3) 将定量的步骤(2)离心干燥的产物和定量的硫脲混合平铺在瓷舟中,然后将瓷

舟置于氩气保护的管式炉中煅烧进行一步的碳化和硫化处理,最后待其自然冷却到室温后即制备得到氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料。

[0010] 本发明所制得的电极材料,钴镍硫化物颗粒外包覆有氮掺杂碳,大小均一,均匀的负载在石墨烯基底上。

[0011] 一步法同时碳化和硫化,有机配体碳化形成碳,硫化过程中硫脲中的氮元素掺杂到有机配体形成的碳中,形成氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料,提升了电极材料的电化学性能。

[0012] 本发明的显著优点在于:

[0013] (1) 本发明以硫脲为硫源,采用煅烧的方式进行硫化,在硫化过程中同时发生有机配体的碳化反应,整个过程硫化和碳化同时进行,制备工艺简单,操作可控性强。

[0014] (2) 有机配体碳化形成碳,提高电极材料的导电性。

[0015] (3) 硫化过程中,硫脲中的氮元素可以掺杂到有机配体形成的碳中,有利于提高电极材料的电化学性能。

[0016] (4) 本发明制备的电极材料在1 A/g电流密度充放电下比电容为1028 F/g,10 A/g电流密度充放电下比电容保持率(倍率性)为89.3%,6 A/g电流密度充放电循环1500次,比电容保持率(循环稳定性)为93.6%,表明所制备的电极材料具有较高的比电容,优良的倍率性能和循环稳定性。

## 附图说明

[0017] 图1为实施例1制得的氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料的XRD衍射图谱。

[0018] 图2为实施例1制得的氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料的扫描电镜图;从图中可以看出氮掺杂碳包覆的钴镍硫化物纳米晶大小均一,粒径尺寸在80~100 nm,均匀的负载在石墨烯基底上。

[0019] 图3为实施例1制得的氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料的EDS图;从图中可以看出所制备电极材料主要含有Co、Ni、S、C、N等元素,其中N含量达25%,表明通过此方法成功将N元素掺杂到电极材料中。

[0020] 图4为实施例1制得的氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料的高分辨TEM图;从图中可以看出所制备的钴镍硫化物包裹在碳(Carbon)中。

[0021] 图5为实施例1制得的氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料的GCD图;从图中可以看出所制备电极材料在不同电流密度下充放电都表现出较高的库伦效率。

## 具体实施方式

[0022] 本发明用下列实施例来进一步说明本发明,但本发明的保护范围并不限于下列实施例。

[0023] 实施例1

[0024] 一种氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料的制备方法,具体步骤为:

[0025] (1) 称取10 mg氧化石墨烯(GO,自制)加入到50 mL乙二醇中,超声分散30分钟,使GO在乙二醇中分散均匀;

[0026] (2) 称取0.3 g的聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 125 mg的四水合醋酸钴( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )和124 mg的四水合醋酸镍( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )加入到步骤(1)溶液中, 超声充分溶解, 接着将以上混合液转移到圆底烧瓶中并置于油浴锅上150 °C油浴反应5小时。最后, 待其自然冷却到室温后, 用无水乙醇离心洗涤4-5次, 将洗涤后的产物置于电热鼓风干燥箱中烘干;

[0027] (3) 称取15 mg步骤(2)离心干燥的产物和35 mg硫脲, 手工均匀混合后平铺在瓷舟中, 然后将瓷舟置于氩气保护的管式炉中煅烧进行一步的碳化和硫化处理, 煅烧温度为250 °C, 升温速率为1 °C每分钟, 保温5小时。最后待其自然冷却到室温后即可得到产物。

[0028] 实施例2

[0029] 一种氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料的制备方法, 具体步骤为:

[0030] (1) 称取5 mg氧化石墨烯(GO, 自制)加入到30 mL乙二醇中, 超声分散30分钟, 使GO在乙二醇中分散均匀;

[0031] (2) 称取0.5 g的聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 250 mg的四水合醋酸钴( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )和250 mg的四水合醋酸镍( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )加入到步骤(1)溶液中, 超声充分溶解, 接着将以上混合液转移到圆底烧瓶中并置于油浴锅上250 °C油浴反应1小时。最后, 待其自然冷却到室温后, 用无水乙醇离心洗涤4-5次, 将洗涤后的产物置于电热鼓风干燥箱中烘干;

[0032] (3) 称取30 mg步骤(2)离心干燥的产物和50 mg硫脲, 手工均匀混合后平铺在瓷舟中, 然后将瓷舟置于氩气保护的管式炉中煅烧进行一步的碳化和硫化处理, 煅烧温度为300 °C, 升温速率为1 °C每分钟, 保温4小时。最后待其自然冷却到室温后即可得到产物。

[0033] 实施例3

[0034] 一种氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料的制备方法, 具体步骤为:

[0035] (1) 称取20 mg氧化石墨烯(GO, 自制)加入到100 mL乙二醇中, 超声分散30分钟, 使GO在乙二醇中分散均匀;

[0036] (2) 称取0.1 g的聚乙烯吡咯烷酮(PVP), 60 mg的四水合醋酸钴( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )和70 mg的四水合醋酸镍( $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )加入到步骤(1)溶液中, 超声充分溶解, 接着将以上混合液转移到圆底烧瓶中并置于油浴锅上200 °C油浴反应1小时。最后, 待其自然冷却到室温后, 用无水乙醇离心洗涤4-5次, 将洗涤后的产物置于电热鼓风干燥箱中烘干;

[0037] (3) 称取5 mg步骤(2)离心干燥的产物和10 mg硫脲, 手工均匀混合后平铺在瓷舟中, 然后将瓷舟置于氩气保护的管式炉中煅烧进行一步的碳化和硫化处理, 煅烧温度为500 °C, 升温速率为1 °C每分钟, 保温1小时。最后待其自然冷却到室温后即可得到产物。

[0038] 电化学性能测试

[0039] 将以上方法制备的氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料、乙炔黑(导电剂)和聚偏氟乙烯(PVDF, 粘结剂)按8:1:1(质量比)的比例添加混合后均匀涂在泡沫镍上作为工作电极, 以铂丝作为对电极, 以汞氧化汞电极作为参比电极, 以3 mol/L KOH溶液作为电解液, 测得实施例1、2、3制得的电极材料三电极体系下在1 A/g电流密度下比电容分别为1028、987、968 F/g, 10 A/g电流密度下比电容保持率(倍率性)分别为89.3、87.5、88.4%, 6 A/g电流密度充放电循环2000次, 比电容保持率(循环稳定性)分别为93.6、91.5、90.3%。

[0040] 表明实施例1制备的电极材料电化学性能最佳。

[0041] 对比例1

[0042] 制备钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料的方法：

[0043] 称取40 mg实施例1中步骤(2)离心干燥的产物和120 mg硫代乙酰胺,加入到30 mL乙醇溶液中,超声充分溶解后转移到50 mL的不锈钢反应釜中,置于烘箱中170 °C水热反应6小时。最后待其自然冷却到室温后,用无水乙醇离心洗涤4-5次,将洗涤后的产物置于电热鼓风干燥箱中烘干。

[0044] 将以上方法制备的钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料按照上述同样的方法进行电化学性能测试,测得对比例1制得的电极材料三电极体系下在1 A/g电流密度下比电容为952 F/g,10 A/g电流密度下比电容保持率(倍率性)仅为73.7%,6 A/g电流密度充放电循环2000次,比电容保持率(循环稳定性)仅为53.8%。

[0045] 由于本发明的制备方法引入氮掺杂碳包覆在钴镍硫化物表面,引入更多的缺陷和增加电极材料导电性,相比于对比例1,本发明制备的氮掺杂碳包覆钴镍硫化物/石墨烯复合电极材料具有更好的倍率性能和循环稳定性。

[0046] 以上所述仅为本发明的较佳实施例,凡依本发明申请专利范围所做的均等变化与修饰,皆应属本发明的涵盖范围。

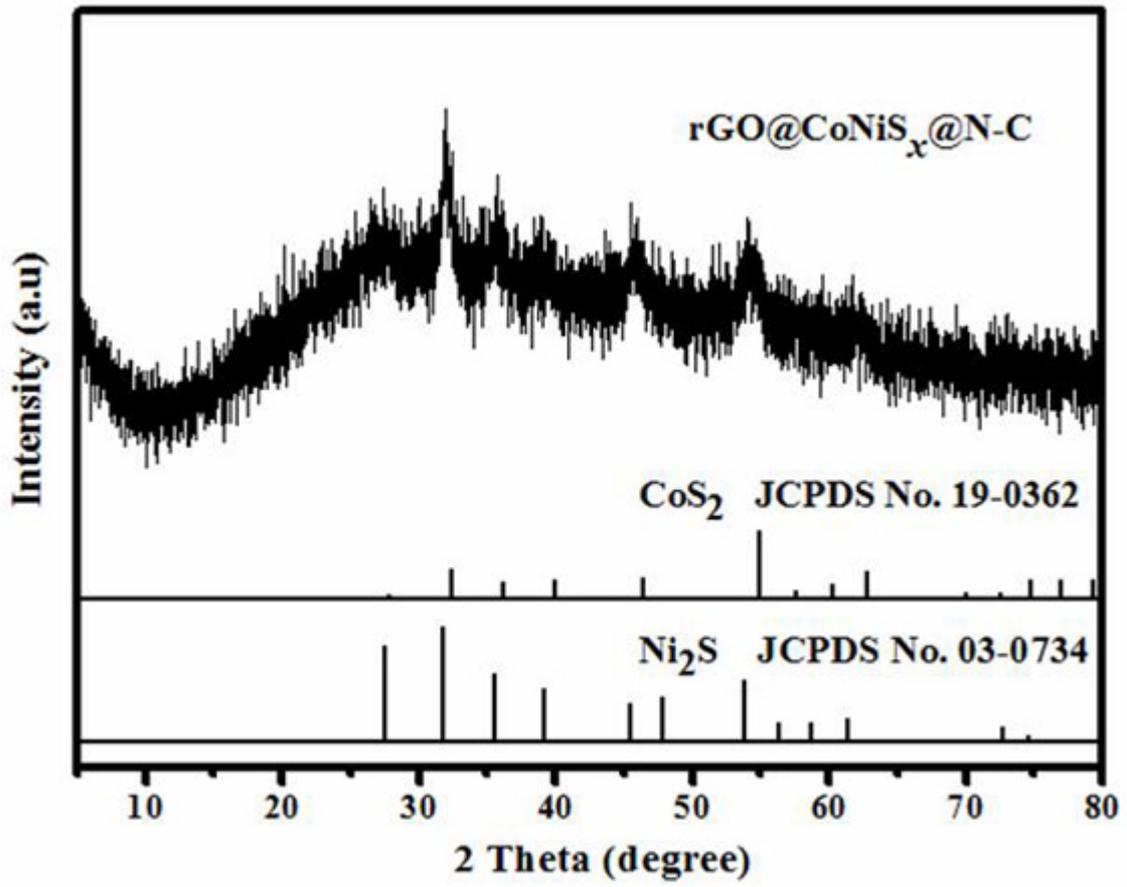


图1

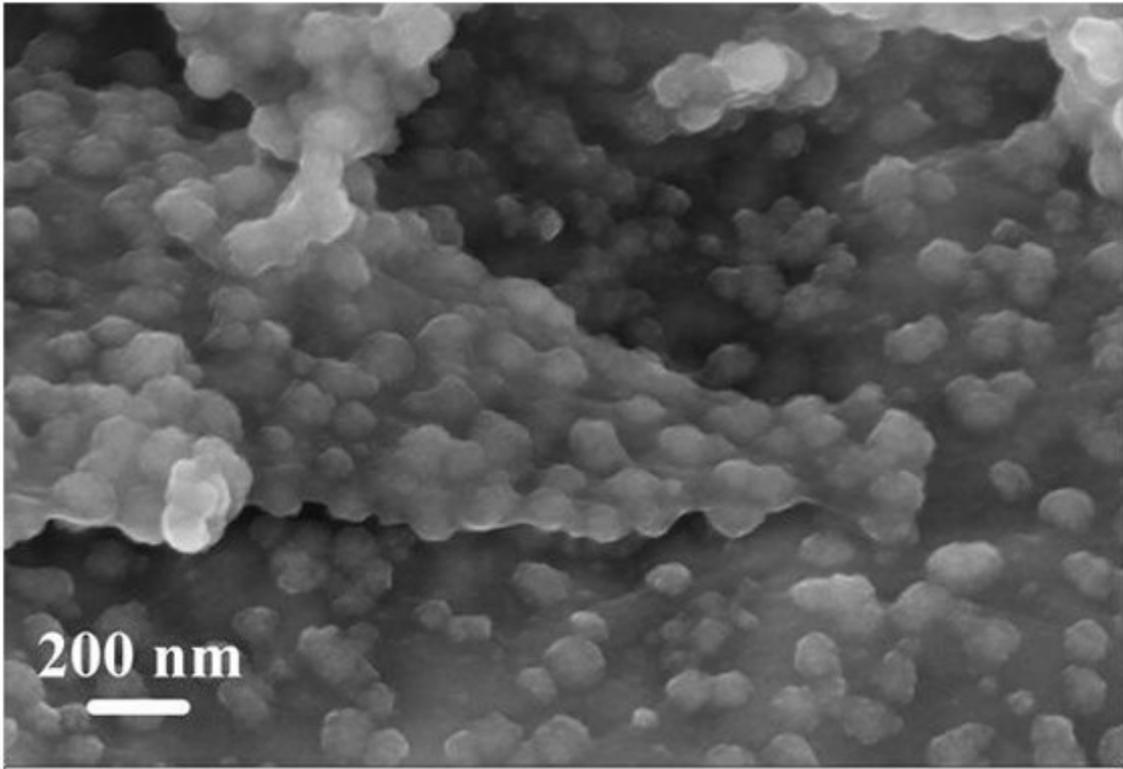


图2

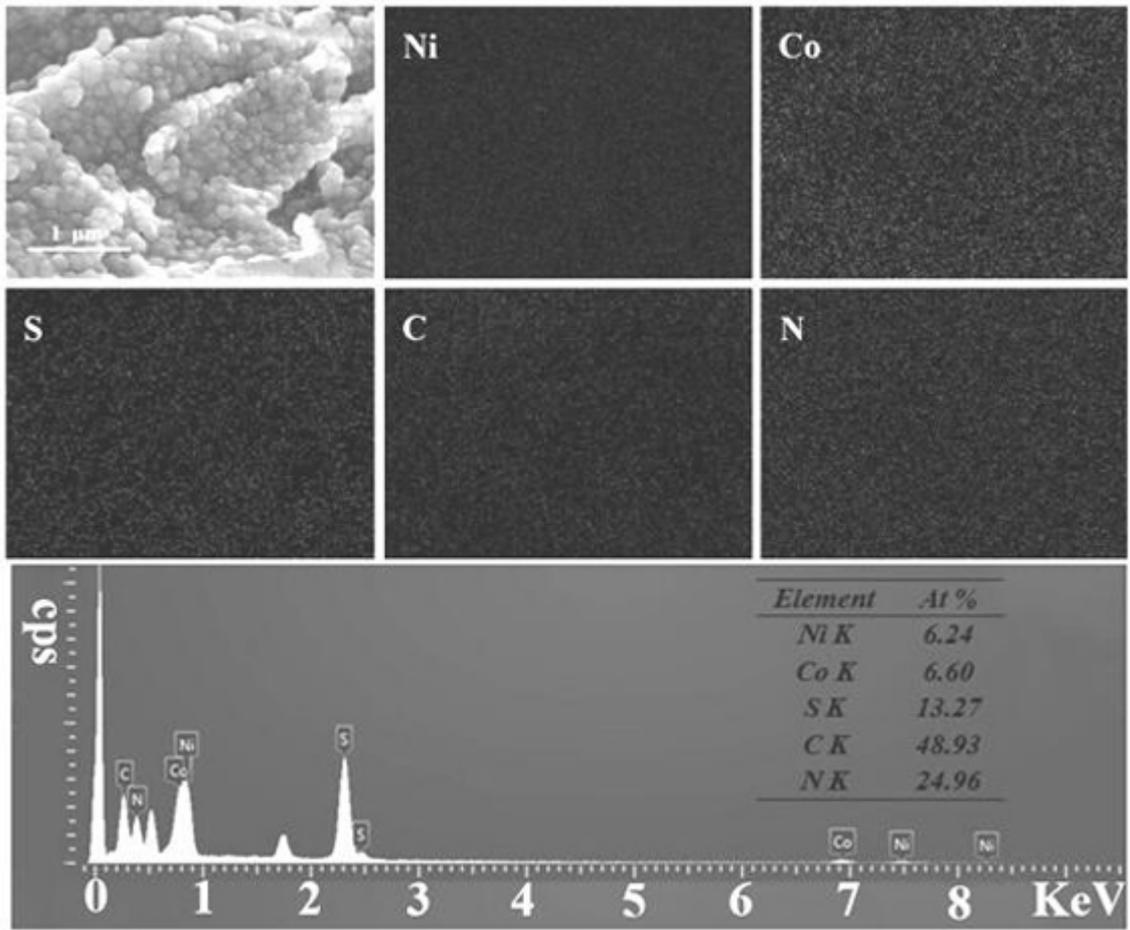


图3

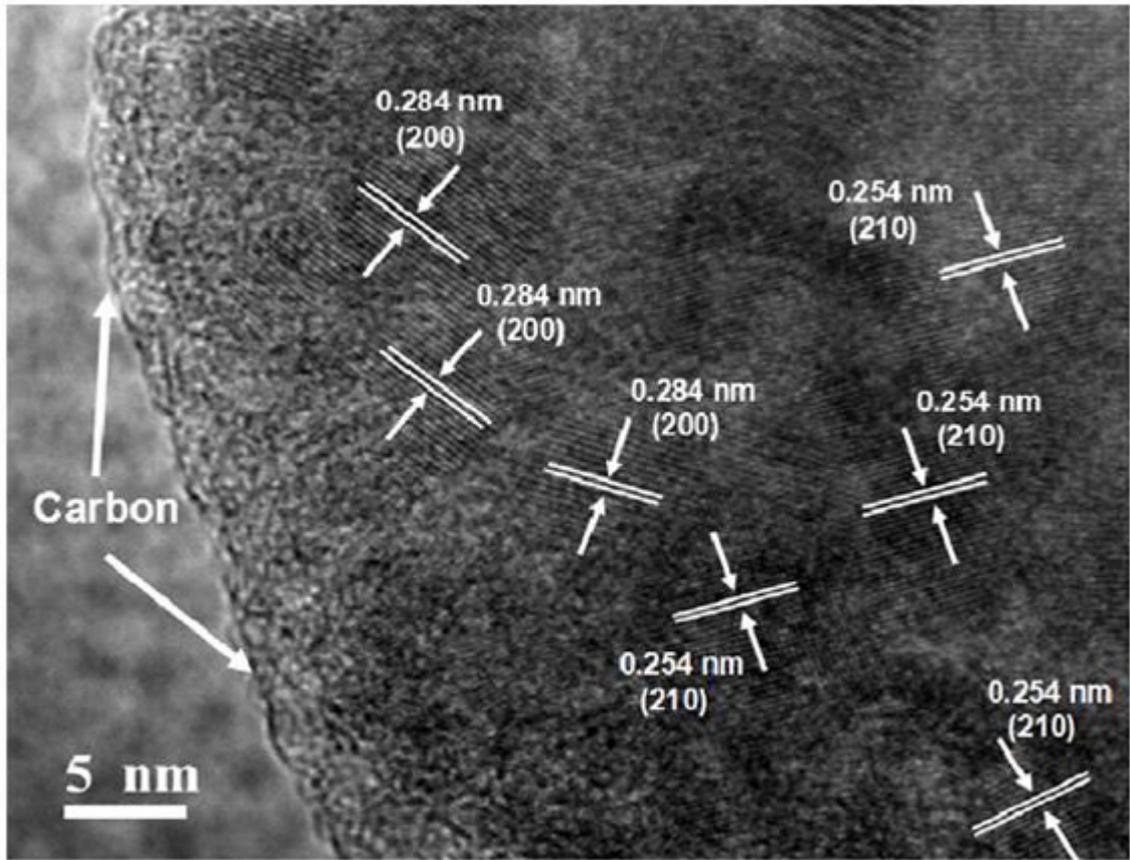


图4

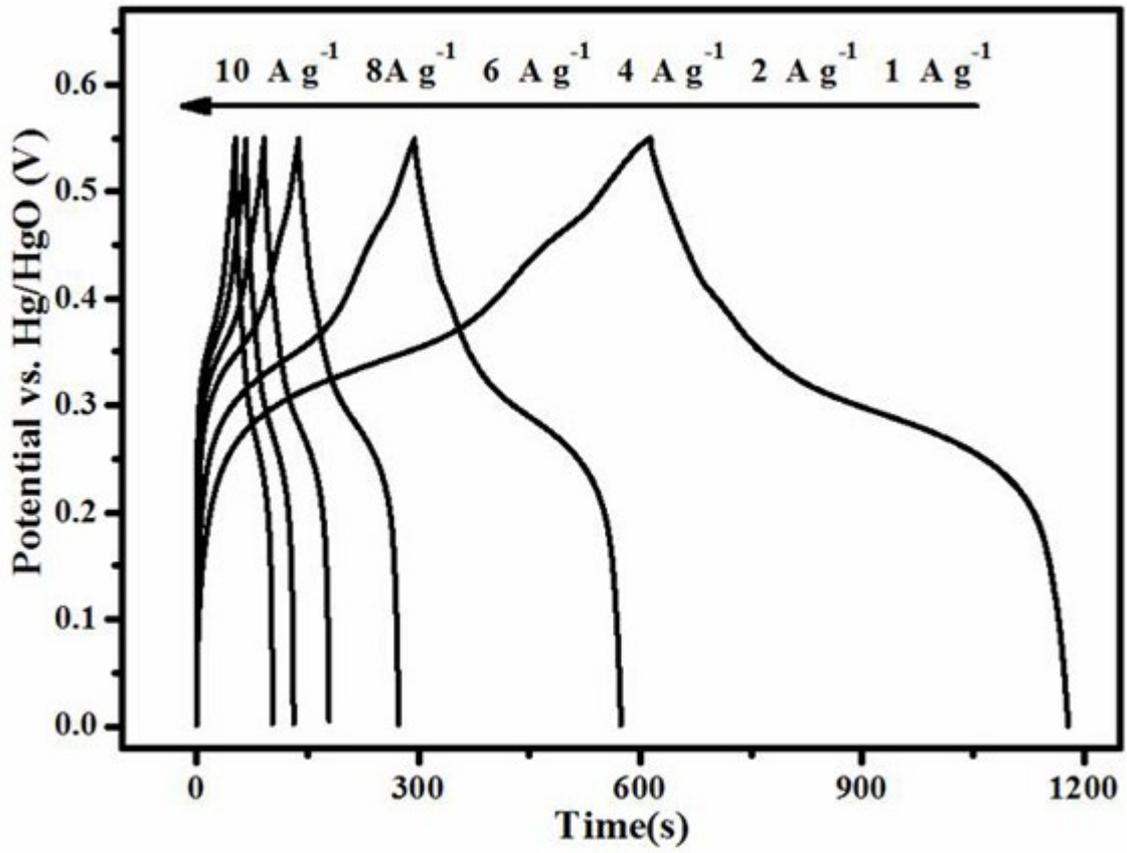


图5