

# Cu-Co 金属硫化物作为超级电容器电极材料的性能研究

杨旭光<sup>1\*</sup>, 陈攀<sup>2</sup>, 郭宇航<sup>2</sup>

(1. 连云港职业技术学院医药与化学工程学院, 江苏连云港 222000;  
2. 江苏科技大学材料科学与工程学院, 江苏镇江 212003)

**摘要:**通过改变溶剂热反应的液体环境,探究了所制备超级电容器电极材料  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  的形貌、粒径以及作为电极材料的比容量。利用 XRD、SEM 等测试手段对所制备的活性材料  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  的形貌和粒径进行分析,利用循环伏安测试(CV)、恒电流充放电测试(GCD)和电化学阻抗(EIS)等测试手段对电极的电化学性能进行分析。结果表明,丙三醇溶剂环境比乙二醇溶剂环境所制备  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  的粒径更小、质量比容量更大,同时  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  颗粒粒径随着油浴保温时间延长而变大。在溶剂环境中加入丙三醇、油浴时间为 10 h 条件下制备的  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  电极材料具有最优的电化学性能,在电流密度为 2 A/g 时,质量比容量可达 659 F/g。

**关键词:**硫化物;  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ ; 比容量; 超级电容

中图分类号: TQ174.74

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2020)11-0113-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn 0253-4320.2020.11.023

## Study on properties of copper-cobalt sulfide as electrode materials for supercapacitors

YANG Xu-guang<sup>1\*</sup>, CHEN Pan<sup>2</sup>, GUO Yu-hang<sup>2</sup>

(1. Department of Medicine and Chemical Engineering, Lianyungang Technical College, Lianyungang 222000, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Jiangsu University of Science and Technology, Zhenjiang 212003, China)

**Abstract:** Morphology and particle size of  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ , and its specific capacitance as electrode material are investigated through changing the liquid environment of solvent thermal reaction. Morphology and particle size of the prepared  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  are analyzed by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM), and the electrochemical performances are characterized by cyclic voltammetry (CV), current charge and discharge test (GCD) and electrochemical impedance (EIS). It is indicated that  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  prepared in a glycerol solvent environment has a smaller particle size and a larger specific capacitance than that prepared in an ethylene glycol solvent environment. The particle size of  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  increases with the prolongation of oil bath time.  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  that is prepared in a glycerol solvent environment for 10 h of oil bath holds the best electrochemical performances, it can achieve a specific capacitance of 659  $\text{F}\cdot\text{g}^{-1}$  at a current density of 2  $\text{A}\cdot\text{g}^{-1}$ .

**Key words:** sulfides;  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ ; specific capacitance; supercapacitors

金属硫化物作为超级电容器电极材料近来得到了广泛地关注<sup>[1]</sup>。与金属氧化物相比,金属硫化物表现出较小的光学带隙和较高的导电性<sup>[2]</sup>。此外,硫的低电负性有助于通过减少结构膨胀来维持结构完整性。Co 硫化物如  $\text{CoS}$ <sup>[3]</sup>、 $\text{Co}_9\text{S}_8$ <sup>[4]</sup>、 $\text{CoS}_2$  和  $\text{Co}_3\text{S}_4$  表现出用于电荷转移的各种氧化态,使其成为用于超级电容应用的潜在电极材料。但同时也表现出低导电性和差循环稳定性等问题,导致其在充放电过程中比容量下降。与  $\text{NiS}_x$ 、 $\text{MnS}_x$  和  $\text{CoS}_x$  相

比,双金属硫化物如  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ <sup>[5]</sup>、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4$ <sup>[6]</sup>、 $\text{MnCo}_2\text{S}_4$ <sup>[7]</sup> 充分的氧化还原反应以及更快的电荷转移速度使其具有更高的电容<sup>[8]</sup>。

双金属硫化物的研究大都以 Ni 基硫化物为基础,部分在尖晶石结构中用低价和温和的元素 Co 取代 Ni 可以降低费用<sup>[9]</sup>。笔者利用价态丰富的 Co 元素进行硫化,选取 Cu 元素进行掺杂,形成稳定的尖晶石结构,并且通过引入 Cu 元素有效提高整体材料的导电性。探究改变溶剂热反应的液体环境和

收稿日期:2020-07-01;修回日期:2020-09-08

基金项目:国家自然科学基金青年基金(51702132)

作者简介:杨旭光(1979-),男,硕士,讲师,研究方向为电化学与腐蚀材料,通讯联系人 justyangxg@163.com。

反应时间合成出活性物质的形貌与粒径,探讨最优的合成条件。

## 1 实验

### 1.1 材料与试剂

称取质量 15 g 丙三醇、0.1 g PVP、1 mmol 二水合氯化铜( $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )和 2 mmol 的六水合硝酸钴( $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )的混合物并通过磁力搅拌进行搅拌混合;称取 1 g 去离子水和 8 mmol 硫脲的混合物,并将称量好的混合物放入温度为  $60^\circ\text{C}$  的烘箱中加热约 5 min;将上述所称取反应物溶液混合并转移至反应釜内胆中密封,将反应釜放置于  $140^\circ\text{C}$  油浴环境下保温 10 h,然后自然冷却到室温,最后将反应釜中所获得的黑色沉淀物进行过滤和多次清洗后干燥备用,所获得的样品记为  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -1。同理,采用相同的制备工艺,将油浴时间延长至 20 h,所获得样品记为  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -2;使用乙二醇作反应溶剂反应 10 h 所获得的样品记为  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -3。

### 1.2 材料的表征

利用岛津 XRD-6000(LabX XRD-6000)X 射线衍射仪对所制备样品进行物相分析;利用德国 ZEISS Merlin Compact 场发射扫描电镜(FESEM)观察样品粉末的微观形貌。

### 1.3 电极制备和电化学测试

将上述所制备的  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  粉末与导电剂(Super P)、粘结剂(PVDF)按质量比 80:10:10 充分研磨混合,再加入 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)溶剂调制成浆料,把混合浆料均匀涂抹在泡沫镍集流体上,干燥后用 10 MPa 压制获得测试工作电极。采用三电极测试体系在 AUTOLAB-AUT86742(Wantong, Switzerland)电化学工作站上进行电化学测试。电化学测试所采用的电解液为 6 mol/L 的 KOH 溶液,Pt 片电极为对电极, $\text{Hg}/\text{HgO}$  电极作为参比电极。

质量比容量( $\text{F/g}$ )可以根据充放电曲线进行计算:

$$C = (I \times \Delta t) / (m \times \Delta V)$$

式中: $C$  为质量比容量, $\text{F/g}$ ; $I$  为充放电电流, $\text{A}$ ; $\Delta t$  为放电时间, $\text{s}$ ; $\Delta V$  为电位窗口, $\text{V}$ ; $m$  为活性物质质量, $\text{g}$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 样品的形貌分析

所制备电极材料  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  的场发射扫描电镜图

如图 1 所示。由图 1(a)中可以看出,当反应溶剂为丙三醇且油浴时间为 10 h 时,所获得  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  样品形貌为扁平的颗粒状。从图 1(b)中可以看出,当油浴时间延长至 20 h,所获得的  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  样品的颗粒尺寸增大。同时,从图 1(c)中可以看出,在反应溶液由丙三醇替换为乙二醇且油浴时间为 10 h 情况下,获得的  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  样品颗粒尺寸比丙三醇环境下反应 10 h 的大。

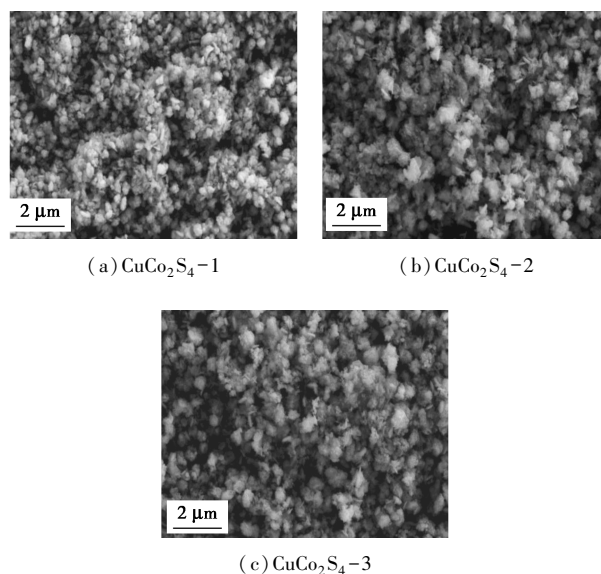
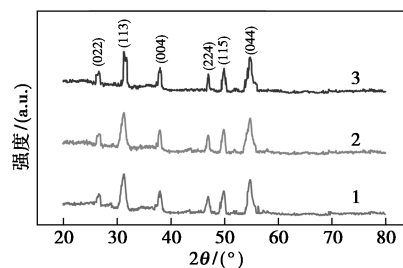


图 1  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  样品的场发射扫描电镜图

### 2.2 样品的 XRD 测试

所制备的电极  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  的 XRD 物相结构分析如图 2 所示。从图 2 中可以看出,在衍射角  $2\theta$  为  $26.6^\circ$ 、 $31.3^\circ$ 、 $38.0^\circ$ 、 $47.0^\circ$ 、 $49.9^\circ$  以及  $54.8^\circ$  所对应的峰值最高,分别对应着  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  (JCPDS 卡片 No. 42-1450) 的 (0 2 2)、(1 1 3)、(0 0 4)、(2 2 4)、(1 1 5) 和 (0 4 4) 晶面。同时发现除了与  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  晶体对应的衍射峰外,并没有其他副产物的衍射峰,即该物相为所需制备  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ 。



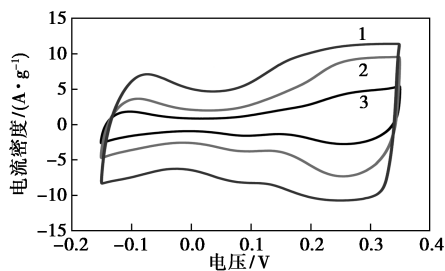
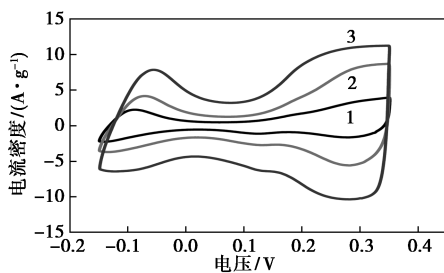
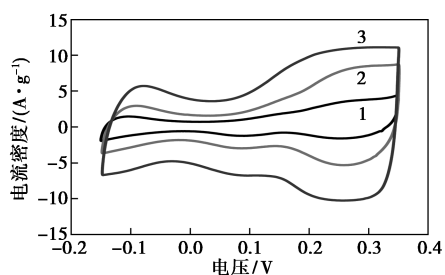
1— $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -1; 2— $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -2; 3— $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -3

图 2  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -1、 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -2、 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -3 的 XRD 图谱

## 2.3 电化学测试分析

### 2.3.1 循环伏安测试

$\text{CuCo}_2\text{S}_4$  样品所制备电极在 5、10、20  $\text{mV/s}$  不同扫描速率下的循环伏安(CV)曲线如图 3 所示,电位窗口为  $-0.15 \sim 0.35 \text{ V}$ 。其氧化还原机制主要来自于  $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$  与  $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$  氧化还原对。从图 3 中可以看出,随着扫描速率的不断增大,活性物质所对应的氧化还原峰的位置并没有发生大幅度的偏移,说明 Cu、Co 和 S 元素组成的尖晶石结构稳定,是作为活性物质的理想结构,电极具有良好的倍率性能<sup>[10]</sup>。所制备 3 个样品电极的 CV 曲线形状相似且氧化还原峰位置接近,但是可以明显判断出在相同扫描速率 CV 曲线拥有的面积不一样。在扫描速率为 20  $\text{mV/s}$  时,样品  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -1 所制备电极的 CV 曲线面积最大,表明其拥有最大的比容量。结合 SEM 分析可以判断,当活性物质颗粒尺寸较小时,比表面积较大,可以提供更多的氧化还原活性位点,

(a)  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -1(b)  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -2(c)  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -3

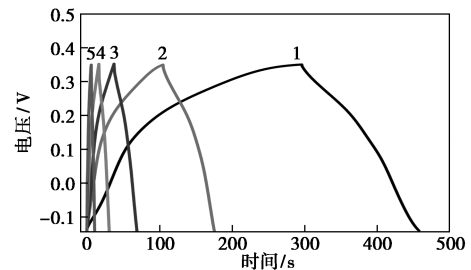
1—5  $\text{mV/s}$ ; 2—10  $\text{mV/s}$ ; 3—20  $\text{mV/s}$

图 3  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -1、 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -2、 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -3 样品不同扫速下的循环伏安曲线

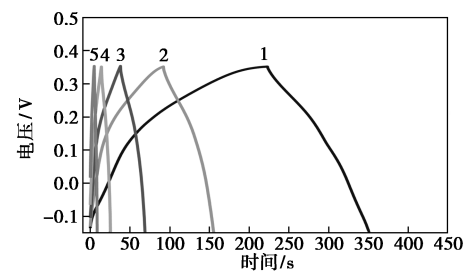
从而获得更高的比容量。

### 2.3.2 恒电流充放电测试

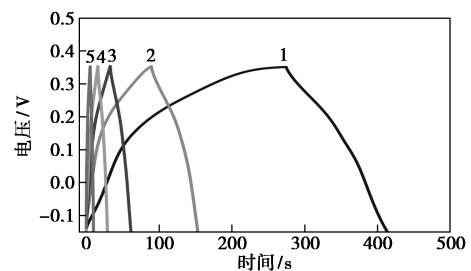
$\text{CuCo}_2\text{S}_4$  样品所制备的电极在不同电流密度下充放电曲线及电流密度为 2  $\text{A/g}$  时 3 个样品质量比容量如图 4 所示。由图 4 中可以看出,在相同电流密度下,利用样品  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -1 所制备的电极具有最长的充放电时间,表明用其所制备电极具有最大的



1—2  $\text{A/g}$ ; 2—4  $\text{A/g}$ ; 3—8  $\text{A/g}$ ; 4—14  $\text{A/g}$ ; 5—40  $\text{A/g}$

(a)  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -1

1—2  $\text{A/g}$ ; 2—4  $\text{A/g}$ ; 3—8  $\text{A/g}$ ; 4—14  $\text{A/g}$ ; 5—40  $\text{A/g}$

(b)  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -2

1—2  $\text{A/g}$ ; 2—4  $\text{A/g}$ ; 3—8  $\text{A/g}$ ; 4—14  $\text{A/g}$ ; 5—40  $\text{A/g}$

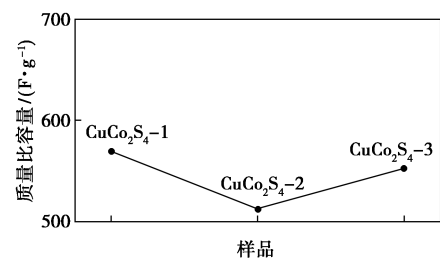
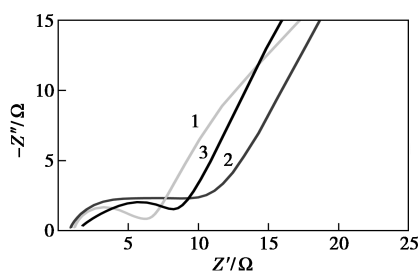
(c)  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -3(d) 电流密度 2  $\text{A/g}$  下样品的比容量

图 4  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -1、 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -2、 $\text{CuCo}_2\text{S}_4$ -3 在不同电流密度下的充放电曲线及在电流密度 2  $\text{A/g}$  下样品的比容量

比容量,这与 CV 曲线结果一致。根据质量比容量计算公式,  $\text{CuCo}_2\text{S}_4-1$  所制备电极在电流密度为 2、4、8、14 A/g 和 40 A/g 下,质量比容量依次为 659、560、496、450、368 F/g。由图 4(d) 可以看出,  $\text{CuCo}_2\text{S}_4-1$  所制备电极的比容量最大,这得益于活性材料的颗粒尺寸较小,具有较大的比表面积。

### 2.3.3 交流阻抗测试分析

样品所制备电极的交流阻抗图谱如图 5 所示。高频区半圆在实轴上截距为电极等效电阻,包括离子在电解液中扩散电阻、活性物质内阻和集流体和活性物质接触电阻,从图 5 中可以看出,3 个试样曲线在实轴上截距相差不大,表明具有相同的等效电阻。高频区半圆代表电化学极化控制下由于电极内部电荷传输及双电层所引起的阻抗,半圆的半径越小,说明电极导电性越好。从图 5 中还可以看出,在高频区,  $\text{CuCo}_2\text{S}_4-1$  的曲线具有较小的半圆直径,表明其具有更低的电荷转移电阻,这得益于其较小的粒径尺寸,有利于电化学过程中离子和电子的扩散和转移<sup>[11]</sup>。



1— $\text{CuCo}_2\text{S}_4-1$ ; 2— $\text{CuCo}_2\text{S}_4-2$ ; 3— $\text{CuCo}_2\text{S}_4-3$

图 5 样品  $\text{CuCo}_2\text{S}_4-1$ 、 $\text{CuCo}_2\text{S}_4-2$ 、 $\text{CuCo}_2\text{S}_4-3$  的交流阻抗图谱

## 3 结论

通过控制  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  制备环境,从而改变合成出来的活性物质的粒径大小,并利用各种分析测试方法对  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  结构和性能进行测试和表征,确定了溶剂种类、油浴时间等变量对活性物质所制备电极的电容量的影响。实验结果表明,选择丙三醇作溶剂所制备的  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  比乙二醇作为溶剂制备的  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  的粒径更小,活性物质的比表面积更大,电容量更大。同时油浴时间的长短对  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  的粒径也有一定的影响,在本实验中,在同一变量的情况下,油浴时间 20 h 的试样比油浴时间 10 h 的试样的

粒径更大。在相同的电流密度下,样品  $\text{CuCo}_2\text{S}_4-1$  表现出最佳的电化学性能。在电流密度为 2 A/g 下,质量电容量到达了 659 F/g。

## 参考文献

- [1] Wang F X, Wu X W, Huang W, *et al.* Latest advances in supercapacitors: From new electrode materials to novel device designs [J]. *Chem So Rev*, 2017, 46(22): 6816–6854.
- [2] Wang H, Qiu Z, Sun Y Y, *et al.* Semimetal or semiconductor: The nature of high intrinsic electrical conductivity in  $\text{TiS}_2$  [J]. *J Phys Chem Lett*, 2019, 10(22): 6996–7001.
- [3] Gao R S, Zhang Q G, Liu Q L, *et al.* Novel amorphous nickel sulfide @ CoS double-shelled polyhedral nanocages for supercapacitor electrode materials with superior electrochemical properties [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 237(11): 94–101.
- [4] Rakhi R B, Anjum D H, Alshareef H N, *et al.* Nanostructured cobalt sulfide-on-fiber with tunable morphology as electrodes for asymmetric hybrid supercapacitors [J]. *J Mater Chem A*, 2014, 2(38): 16190–16198.
- [5] Wang Q F, Liang X, Zhang D H, *et al.* Facile synthesis of novel  $\text{CuCo}_2\text{S}_4$  nanospheres for coaxial fiber supercapacitors [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(48): 29933–29937.
- [6] Lin L Y, Hao J H, Wang Z C, *et al.* Growth-controlled  $\text{NiCo}_2\text{S}_4$  nanosheet arrays with self-decorated nanoneedles for high-performance pseudocapacitors [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(34): 17652–17658.
- [7] Elshhawry A, Li X, Wang J, *et al.* Controllable  $\text{MnCo}_2\text{S}_4$  nanostructures for high performance hybrid supercapacitors [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(16): 7494–7506.
- [8] Kulkarni P, Nataraj S K, Reddy M V, *et al.* Nanostructured binary and ternary metal sulfides: Synthesis methods and their application in energy conversion and storage devices [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(42): 22040–22094.
- [9] Li B, Zheng M B, Pang H, *et al.* High performance electrochemical capacitor materials focusing on nickel based materials [J]. *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2016, 3(2): 175–202.
- [10] Augustyn V, Simon P, Dunn B. Pseudocapacitive oxide materials for high-rate electrochemical energy storage [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(5): 1597–1614.
- [11] Boruah B D, Maji A, Misra A. Synergistic effect in the heterostructure of  $\text{ZnCo}_2\text{O}_4$  and hydrogenated zinc oxide nanorods for high capacitive response [J]. *Nanoscale*, 2017, 9(27): 9411–9420. ■