

# 用于超级电容器电极材料的 $\text{MoS}_2/\text{CoS}_2$ 二元复合材料

李海燕<sup>1</sup>, 韩耀<sup>2</sup>, 陈林辉<sup>1</sup>, 汪长安<sup>1</sup>

(1. 清华大学 新型陶瓷与精细工艺国家重点实验室, 北京 100084)

(2. 航天特种材料及工艺技术研究所, 北京 100074)

**摘要:** 采用“一步水热法”合成了不同原料配比的  $\text{MoS}_2/\text{CoS}_2$  二元复合材料, 并研究了其用作超级电容器电极材料的电化学性能。研究结果显示, 当原料中  $\text{Mo}:\text{Co}$  (摩尔比) = 2:1 时, 该复合材料具有最优的循环稳定性和最高的比电容, 在 2 mV/s 扫描速度下, 比电容为 549 F/g; 或 1 A/g 电流密度下, 比电容为 434 F/g。微观结构分析表明, 该复合材料主要由八面体形状的  $\text{CoS}_2$  和花状的  $\text{MoS}_2$  组成。综合分析可知, 优异的电化学性能主要归因于 2 种组元材料的协同效应、大的比表面积以及可调控的组分含量等因素。

**关键词:**  $\text{MoS}_2/\text{CoS}_2$  二元复合材料; 超级电容器; 电极材料; 电化学性能

中图分类号: TB332; TM910.4

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2020)02-0605-06

化石能源的日益枯竭以及带来的环境污染问题, 迫使人们不得不寻找无污染、可再生的新能源, 如: 太阳能、风能、潮汐能等。然而这些能源都是间歇性的, 必须将其储存起来以便需要时随时调用。为了达到这一目的, 开发高效的、高容量的、高安全性的能量储存系统变得尤为重要。目前常用的储能器件主要为锂离子电池和超级电容器, 其中超级电容器在高功率密度及循环稳定性方面优于传统的锂离子电池, 因此成为能源领域的研究热点之一<sup>[1-3]</sup>。

电极作为超级电容器的一个重要组成部分, 其研究工作在近年来得到了迅猛发展。目前常用的电极材料主要分为 3 类: 碳基材料、导电聚合物材料、过渡金属氧化物材料<sup>[4]</sup>。作为工业化生产最广泛的碳基材料, 其成本低, 性能稳定<sup>[5]</sup>, 但其能量密度低<sup>[6]</sup>。导电聚合物具有高比电容、高电导率、合成简便等优点, 但导电聚合物的实际比电容比理论值低很多, 长循环稳定性很差等也限制了其在一些领域的应用<sup>[7]</sup>。因此, 人们将更多的目光转向了过渡金属氧化物材料, 尤其是导电性能更优的过渡金属硫化物<sup>[8-10]</sup>。本实验基于元素本身的特性及工业化生产的可能性, 优先选取了钴元素和钼元素。钴和钼均具有多种化合价态 (钴为 +1~+5 价, 钼为 +2~+6 价), 且硫化钴的种类众多 (如:  $\text{CoS}$ <sup>[11]</sup>、 $\text{CoS}_2$ <sup>[12]</sup>、 $\text{Co}_2\text{S}_3$ <sup>[13]</sup>、 $\text{Co}_4\text{S}_3$ <sup>[14]</sup>、 $\text{Co}_3\text{S}_4$ <sup>[15]</sup>、 $\text{Co}_8\text{S}_9$ <sup>[16]</sup>

等), 形态各异 (有球型、八面体形状等), 电化学性能好; 硫化钼具有特殊的层片状结构及比表面积大等优点<sup>[17]</sup>。同时考虑到元素的耦合作用使得多元硫化物的性能优于单一硫化物<sup>[18]</sup>, 本工作的目的是合成性能优异的钼-钴-硫多元化合物。

当前文献中, 有关  $\text{Mo}_x\text{Co}_y\text{S}$  的性能研究仅限于催化领域<sup>[19,20]</sup>, 而  $\text{Mo}_x\text{Co}_y\text{S}$  用作超级电容器电极材料的电化学性能还未见报道。本研究采用“一步水热法”合成了  $\text{MoS}_2/\text{CoS}_2$  复合材料用于超级电容器中的电极材料, 并研究了不同原料配比 (主要是钼和钴的加入量) 对  $\text{MoS}_2/\text{CoS}_2$  复合材料的微观结构及电化学性能的影响, 揭示了微观结构、比表面积与电化学储能特性之间的关系, 为新一代电极材料的研制提供参考。

## 1 实验

本实验所用原料均为商业购买的  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (纯度  $\geq 99.0\%$ , 国药集团化学试剂有限公司),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (纯度  $\geq 99.0\%$ , 阿拉丁试剂) 和  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  水溶液 (浓度 40%~48%, 阿拉丁试剂)。设定  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  的质量为 1.0 g, 根据  $\text{Mo}:\text{Co}$  的摩尔比为 2:1、1:1 和 1:2 称取不同质量的  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  分别为 0.8242、1.6486 和 3.2973 g。分别将  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  和 3 种不同质量的

收稿日期: 2019-02-22

基金项目: 国家自然科学基金 (51572145, 51872159)

作者简介: 李海燕, 女, 1989 年生, 博士, 清华大学材料学院, 北京 100084, 电话: 010-62785645, E-mail: 13116356@bjtu.edu.cn

$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  溶于 40 mL 去离子水中, 制得 M2C1、M1C1 及 M1C2 溶液。磁力搅拌 10 min 后, 分别加入 2.5、3.1 和 5.2 g 的  $(\text{NH}_4)_2\text{S}$  溶液, 磁力搅拌 5 min。再将 3 种溶液分别倒入 100 mL 的反应釜中, 180 °C 下反应 48 h, 冷却到室温后, 抽滤, 无水乙醇清洗, 最后在真空干燥箱中 50 °C 干燥 24 h。

用 X 射线衍射仪 (D8 ADVANCE A25, Bruker, Germany) 以步速为 4°/min, 入射 Cu K $\alpha$  射线 ( $\lambda=0.154\ 178\ \text{nm}$ ), 扫描范围为 10°~80° 分析样品的物相组成, 用扫描电镜 (SEM) (Merlin, Zeiss, Germany) 观察材料的微观形貌。使用美国赛默飞 (Thermo Scientific Escalab) 公司的 ESCALAB 250 Xi 电子能谱仪测定材料的 XPS 图谱, 在 300 W Al K $\alpha$  辐照下, 设定分析室的压力为  $3 \times 10^{-7}\ \text{Pa}$ 。

采用三电极测试系统: 将制备的  $\text{MoS}_2/\text{CoS}_2$  复合材料涂覆在镍片上, 作为工作电极, 饱和甘汞电极 (R0232, 天津艾达公司) 为参比电极, 铂丝电极 (Pt160, 天津艾达公司) 为对电极。采用 3 mol/L KOH 为电解质, 在 CHI 760E 电化学工作站 (辰华, 上海) 上测定循环伏安曲线及恒电流充放电曲线。此外, 利用 Arbin 仪器 (美国) 测定循环稳定性。用美国康塔 (Quantachrome) 仪器公司的 Autosorb-iQ2-MP 进行  $\text{N}_2$  吸附脱附测试, 得到材料的比表面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 物相分析

图 1 为 3 种复合材料的 XRD 图谱。可以看出, 所制备的 3 种复合材料的主要衍射峰均为  $\text{CoS}_2$ , 但 M1C2 样品中出现了少量的  $\text{Co}_3\text{S}_4$  的衍射峰。图 2a~2c 是 3 种材料的 XPS 谱图。从图中可以看出, M2C1 和 M1C1 的 Mo 3d, Co 2p 和 S 2p 的峰出现在相同的位置, 说明 Mo、Co 和 S 元素在这 2 种复合材料中的价态相同。结合前期工作<sup>[21]</sup>可知, 3 种元素分别为  $\text{Mo}^{4+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{S}_2^{2-}$  及  $\text{S}^{2-}$ 。而 M1C2 相对于其它 2 种样品, 其 Mo 3d 和 Co 2p 的峰发生了偏移, 对其进行分峰拟合 (如图 2d~2f) 发现, M1C2 中元素 Mo 主要以  $\text{Mo}^{2+}$  和  $\text{Mo}^{4+}$  的形式存在, Co 2p<sub>3/2</sub> (778.9 和 781.9 eV 处) 和 Co 2p<sub>1/2</sub> (793.1 和 797.8 eV) 的光电子谱峰分别对应  $\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{3+}$ , 而 S 元素在复合材料中仍以  $\text{S}_2^{2-}$  (164.2 eV) 和  $\text{S}^{2-}$  (163.06 eV) 的形式存在<sup>[22]</sup>。但由于结晶的不完全性, 3 种复合材料的 XRD 结果中  $\text{MoS}_2$  衍射峰均不明显。

### 2.2 电化学性能

图 3 显示了 M2C1、M1C1 和 M1C2 3 种复合材料的电化学性能。图 3a, 3b 是这 3 种复合材料的比电容随扫描速率和电流密度变化的关系图。由图可知, 随

着扫描速率升高或是电流密度的增大, 3 种复合材料的比电容均下降。这是由于在低速充/放电时, 电解液离子能够充分地活性物质进行氧化/还原反应, 活性材料的利用率高, 则比电容值大。相反地, 在快速充/放电过程中, 电解液离子没有足够的时间与活性物质充分地进行氧化/还原反应, 活性材料的利用率低, 相应的比电容值也小。此外, 对比图 3a, 3b 可知, 在相同的扫描速率或电流密度下, M2C1 拥有最高的比电容值, 而 M1C2 的比电容值最低。图 3c 为 3 种复合材料的 CV 曲线。在 2 mV/s 低扫描速率下, 当电压为 0.21 和 0.26 V 时, M1C1 和 M2C1 的 CV 曲线均出现了 2 个峰, 这说明这 2 种电极材料在充/放电过程中发生了相同的氧化/还原反应。而在 M1C2 的 CV 曲线中, 其氧化还原峰相对于其它 2 种复合材料均出现了偏移, 这是因为 M1C2 中存在少量的  $\text{Co}_3\text{S}_4$ 。根据文献报道<sup>[21]</sup>可知, 3 种电极材料在充/放电过程中均发生了  $\text{Co}(\text{II}) \leftrightarrow \text{Co}(\text{III}) \leftrightarrow \text{Co}(\text{IV})$  和  $\text{Mo}(\text{II}) \leftrightarrow \text{Mo}(\text{III}) \leftrightarrow \text{Mo}(\text{IV})$  的氧化/还原反应。

材料的比电容可由以下公式计算:

$$C = \frac{\int IdV}{vmV} \quad (1)$$

$$C = \frac{I\Delta t}{\Delta Vm} \quad (2)$$

式中:  $C$  为比电容 (F/g),  $I$  为电流密度 (A/g),  $V$  为电压窗口 (V),  $\Delta V$  为电压差 (V),  $\Delta t$  为放电时间 (s),  $v$  为电压扫描速率 (V/s),  $m$  为电极活性物质的质量 (g)。

由比电容计算公式(1)和(2)可算得在 2 mV/s 的扫描速度或者 1 A/g 的电流密度下, M2C1 均具有最高的比电容, 分别为 549 和 434 F/g。

图 3d 为电极材料的恒流充/放电曲线。当电流密度为 10 A/g 时, M2C1 电极材料的放电时间最长, 说明 M2C1 电极材料的电容量最高。

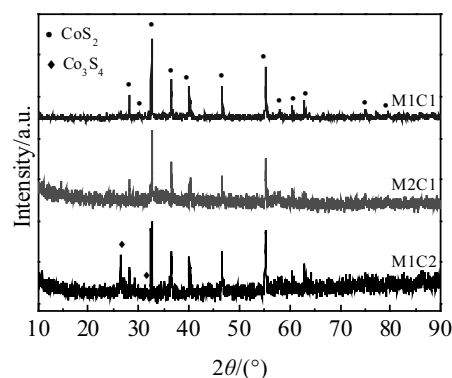


图 1 3 种复合材料的 XRD 图谱

Fig.1 XRD patterns of three composites

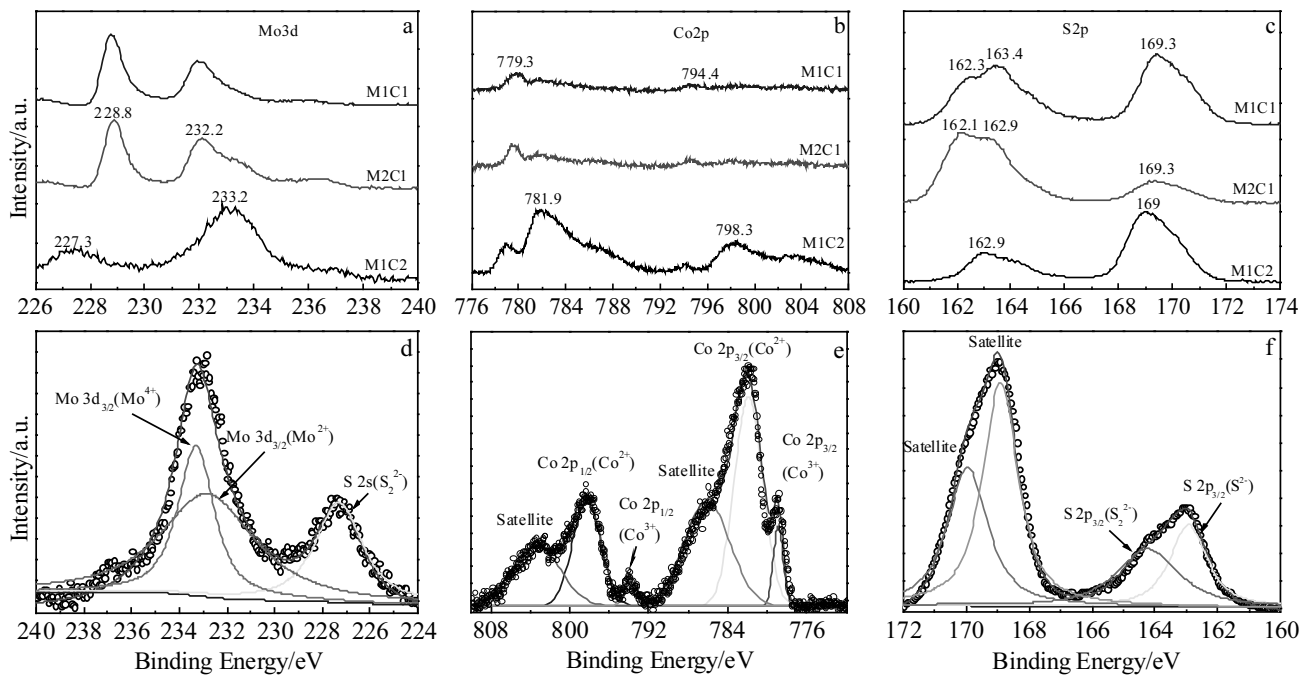


图 2 3 种复合材料的 XPS 图谱；MIC2 的分峰拟合 XPS 图谱

Fig.2 XPS spectra of three composites of Mo 3d (a), Co 2p (b), and S 2p (c); XPS-peak-differentiating and imitating spectra of MIC2 sample (d~f)

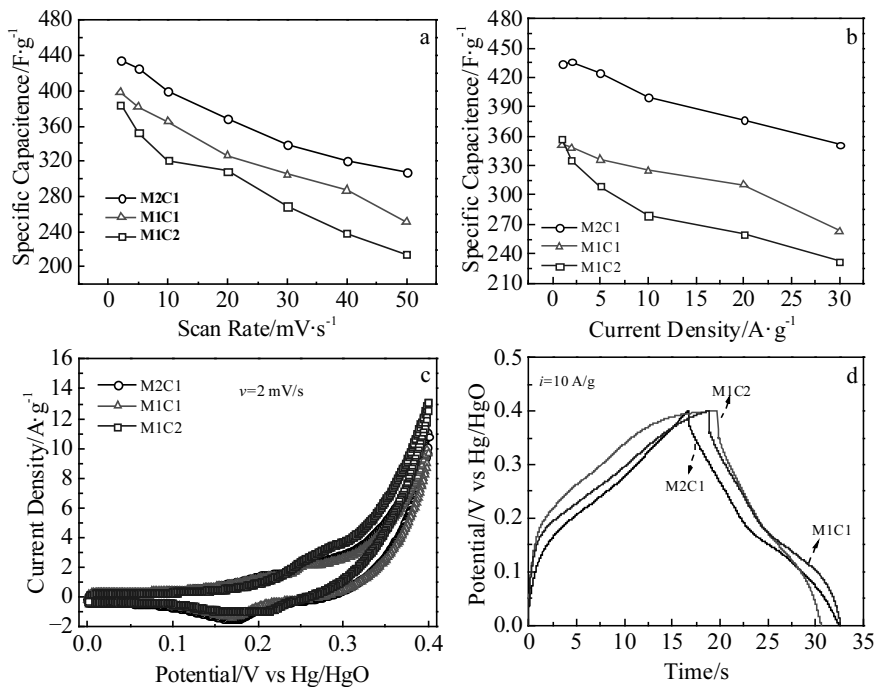


图 3 3 种复合材料的电化学性能：根据 CV 曲线算得的比容量，根据 GCD 曲线算得的比容量，在扫描速率为 2 mV/s 下的 CV 曲线；当电流密度为 10 A/g 时的 GCD 曲线

Fig.3 Electrochemical performance of three composites: specific capacitance as a function of scan rate (a) and current density (b) derived from CV curves and galvanostatic charge-discharge curves, CV curves at a scan rate of 2 mV/s (c), galvanostatic charge-discharge curves at a current density of 10 A/g (d)

图 4 为 3 种复合材料的循环寿命测试曲线。该曲线显示, 当电流密度为 10 A/g 时, 循环 5000 次后, M2C1 电极材料的容量保持率最高, 为 98.8 %, 循环稳定性最优, 而 M1C2 电极材料的容量保持率最低, 为 90.2 %。综上所述, M2C1 复合材料的电化学性能最好。其主要原因如图 5 及表 1 所示。图 5 显示了这 3 个样品的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附曲线。表 1 为 BET 吸附法测定的 3 种复合材料的比表面积。从表 1 可以看出, M2C1 样品的比表面积最大, 为 91.6 m<sup>2</sup>/g, 而 M1C2 的比表面积最小, 为 21.3 m<sup>2</sup>/g。一般而言, 材料的比表面积越大, 在电化学过程中提供的反应活性位点越多, 比

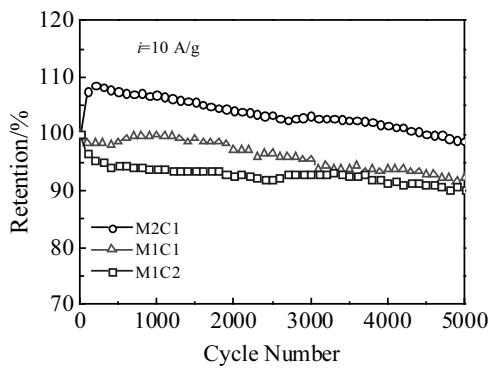


图 4 电流密度为 10 A/g 时, 3 种复合材料的循环寿命曲线  
Fig.4 Cycling performance of three composites at a current density of 10 A/g

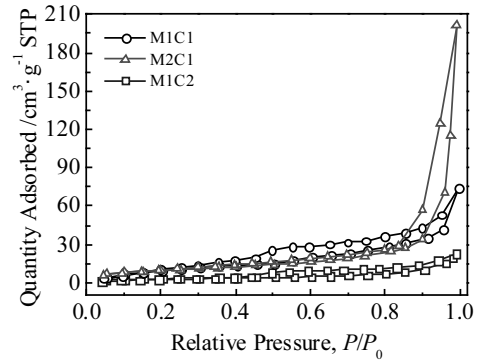


图 5 3 种复合材料的 N<sub>2</sub> 吸附/脱附曲线  
Fig.5 N<sub>2</sub> adsorption/desorption isotherms from BET testing of three composites

表 1 BET 吸附法测定的不同 MoS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> 复合材料的比表面积值  
Table 1 BET test results for the specific surface area of MoS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> samples

Sample	M2C1	M1C1	M1C2
Average specific surface area/m <sup>2</sup> ·g <sup>-1</sup>	91.6	51.3	21.3

电容值就越高, 超级电容器电极材料的电化学性能就越好。据报道 3D 花状结构的 MoS<sub>2</sub> 在 1 mol/L KCl 电解液中的比电容为 168 F/g<sup>[23]</sup>。而八面体形状的 CoS<sub>2</sub> 在电流密度为 1 A/g 下的比电容为 236.5 F/g<sup>[24]</sup>, 所以

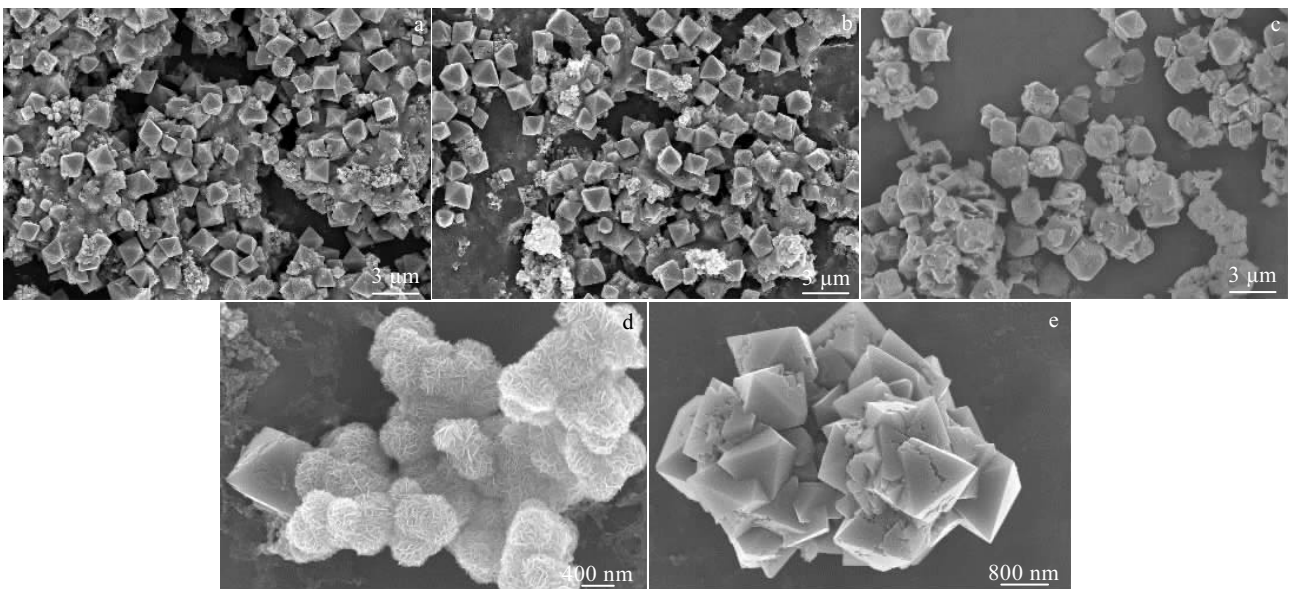


图 6 3 种复合材料的 SEM 图  
Fig.6 SEM images of three composites: (a) M2C1, (b) M1C1, (c) M1C2; (d, e) magnification of Fig.6a, 6c

单一八面体形状的 CoS<sub>2</sub> 的比电容比花状结构的 MoS<sub>2</sub> 高。然而 MoS<sub>2</sub> 由于其特殊的层状结构，其比表面积比致密八面体形状的 CoS<sub>2</sub> 高。但从本实验的结果来看，比表面积对比容量的贡献更大，因此本实验制得的 M2C1 的比电容值最高。且由于元素的耦合作用，3 种 MoS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> 二元复合材料的比电容值均高于单一的硫化物的比电容值。

### 2.3 微观结构分析

图 6 展示出 3 种复合材料的 SEM 图。结合图 6a~6e 及前期工作<sup>[21]</sup>可知，复合材料主要是由花状结构的 MoS<sub>2</sub> 和八面体形状的 CoS<sub>2</sub> 组成。且随着原料中钼含量的减少，复合材料中花状结构的 MoS<sub>2</sub> 含量减少。图 6c、6e 显示 M1C2 样品主要是八面体形状 CoS<sub>2</sub>，且部分 CoS<sub>2</sub> 团聚在一起。根据性能测试结果可知，M2C1 的比容量最高，循环性能最优，其原因是 M2C1 中，花状结构的 MoS<sub>2</sub> 含量最多，材料的比表面积最大，在电化学测试中提供的活性位点更多，因此将产生更高的比电容。

## 3 结论

1) 采用“一步水热法”可以合成不同原料配比的 3 种 MoS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> 复合材料，该复合材料是由八面体形状的 CoS<sub>2</sub> 晶粒和花状的 MoS<sub>2</sub> 组成。

2) 当原料中 Mo:Co (摩尔比) = 2:1 时，该复合材料具有最优的循环稳定性和最高的比电容。

3) 由于 2 种组元材料的协同效应，大的比表面积以及可调控的组分含量等因素使得 M2C1 兼具高功率、高能量、长寿命的优点。

### 参考文献 Reference

- [1] Simon P, Gogotsi Y. *Nature Materials*[J], 2008, 7: 845
- [2] Qi Jianquan (齐健全), Guo Rui(郭瑞), Han Xiumei(韩秀梅) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(S1): 236
- [3] Wu Baozhen(吴宝珍), Jin Huixin(金会心), Wu Fuzhong(吴复忠) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(8): 2600
- [4] Wang G, Zhang L, Zhang J. *Chemical Society Reviews*[J], 2012, 41(2): 797
- [5] Novoselov K S, Geim A K, Morozov S V et al. *Science*[J], 2004, 306(5696): 666
- [6] He Y, Chen W, Gao C et al. *Nanoscale*[J], 2013, 5(19): 8799
- [7] Kobayashi T, Yoneyama H, Tamura H. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*[J], 1984, 177(1-2): 293
- [8] Sun Peng(孙朋), Liang Jicai(梁继才), Chen Guangyi(陈广义) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2018, 47(5): 1359
- [9] Da Silveira Firmiano E G, Rabelo A C, Dalmascio C J et al. *Advanced Energy Materials*[J], 2014, 4: 1301380
- [10] Xing Fangkai(邢方凯), Ren Haoqi(任昊琦), Ji Chenchen(季辰辰) et al. *Rare Metal Materials and Engineering*(稀有金属材料与工程)[J], 2017, 46(11): 3253
- [11] Bao S J, Li C M, Guo C X et al. *Journal of Power Sources*[J], 2008, 180: 676
- [12] Yang Z, Chen C Y, Chang H T. *Journal of Power Sources*[J], 2011, 196(18): 7874
- [13] Justin P, Rao G R. *International Journal of Hydrogen Energy* [J], 2010, 35(18): 9709
- [14] Luo F, Li J, Yuan H et al. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 123: 183
- [15] Xing J C, Zhou Q W, Zhu Y L et al. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 136: 550
- [16] Wan H, Ji X, Jiang J et al. *Journal of Power Sources*[J], 2013, 243: 396
- [17] Mark A Bissett, Ian A Kinloch, Robert A W Dryfe. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7: 17388
- [18] Chen H, Jiang J, Zhang L et al. *Nanoscale*[J], 2013, 5(19): 8879
- [19] Lauritsen J V, Besenbacher F. *Journal of Catalysis*[J], 2015, 328: 49
- [20] Krebs E, Silvi B, Daudin A et al. *Journal of Catalysis*[J], 2008, 260(2): 276
- [21] Li H Y, Zhao Y C, Wang C A. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*[J], 2018, 29(16): 13703
- [22] Jayaraman Balamurugan, Li C, Shaik Gouse Peera et al. *Nanoscale*[J], 2017, 9(36): 13747
- [23] Wang X H, Ding J J, Yao S W et al. *J Mater Chem A*[J], 2014, 2(38): 15958
- [24] Xing J C, Zhu Y L, Zhou Q W et al. *Electrochimica Acta*[J], 2014, 136: 550

## MoS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> Binary Composites for Supercapacitor Electrode Materials

Li Haiyan<sup>1</sup>, Han Yao<sup>2</sup>, Chen Linhui<sup>1</sup>, Wang Chang'an<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of New Ceramics and Fine Processing, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(2. Aerospace Institute of Advanced Materials & Processing Technology, Beijing 100074, China)

**Abstract:** MoS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> binary composites with different raw material ratios was prepared by a facile one-step hydrothermal process as electrode material for supercapacitors. Results of electrochemical performance show that MoS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> binary composites exhibit the highest specific capacitance (549 F/g at 2 mV/s or 434 F/g at 1 A/g) and excellent cycling stability as the molar ratio of Mo:Co is 2:1 in raw materials. And microstructure and morphology analyses reveal that the MoS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> binary composites are composed of octahedron-shaped CoS<sub>2</sub> and flower-liked MoS<sub>2</sub>. Above all, due to the coupling of two components, large surface areas and tunable composition, the obtained MoS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> binary composite electrodes possess the best electrochemical properties.

**Key words:** MoS<sub>2</sub>/CoS<sub>2</sub> binary composites; supercapacitors; electrode materials; electrochemical properties

---

Corresponding author: Wang Chang'an, Professor, School of Materials Science and Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, P. R. China, Tel: 0086-10-62785488, E-mail: wangca@tsinghua.edu.cn