

CuO/Cu_xS_y 八面体核壳结构的合成及其电化学性能

Synthesis and electrochemical performance of CuO/Cu_xS_y octahedral core-shell structure

王振威, 杨晓闪, 郑亚云, 张迎九, 徐 洁
(郑州大学 物理工程学院 材料物理教育部
重点实验室, 郑州 450001)

WANG Zhen-wei, YANG Xiao-shan, ZHENG Ya-yun,
ZHANG Ying-jiu, XU Jie
(Key Laboratory of Material Physics (Ministry of
Education), School of Physics and Engineering,
Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China)

摘要: 在室温下通过离子交换过程, 快速制备双壳层中空氧化铜/硫化铜(CuO/Cu_xS_y)八面体材料。通过调节硫化时间, 双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体的形貌和硫化物/氧化物组成发生改变, 进而影响其电化学性能。通过 XRD, SEM, TEM 和 XPS 对该八面体的形貌结构进行测试分析。测试表明该中空结构具有相互交叉的 Cu_xS_y 纳米片构成的外壳和位于八面体内部的 CuO 核层部分。双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体的独特结构和 CuO, Cu_xS_y 之间的协同效应有利于材料的电化学过程。当硫化时间为 6 h 时双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体在 1 A · g⁻¹ 的电流密度下具有高达 413.6 F · g⁻¹ 的比电容, 并且其在 20 A · g⁻¹ 的电流密度下具有较好的倍率性能和循环稳定性。

关键词: 超级电容器; 氧化铜; 硫化铜; 核壳结构

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2019.000381

中图分类号: O646 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2020)06-0098-08

Abstract: A copper oxide/copper sulphide (CuO/Cu_xS_y) composite was simply synthesized through an ion-exchange process just at room temperature, owning a unique octahedral core-shell structure. By adjusting reaction time of sulfuration, the morphology and composition of CuO/Cu_xS_y octahedral core-shell material were changed, which has an important influence on the electrochemical performance. XRD, SEM, TEM and XPS were conducted to analyze the morphology and structure of CuO/Cu_xS_y composite. It shows the hollow composite possesses a shell layer with the interconnected Cu_xS_y nanosheets and a CuO core-layer in the octahedron. The unique core-shell octahedral structure and the synergy between CuO and Cu_xS_y are beneficial for the electrochemical process. When the reaction time is 6 h, as-obtained CuO/Cu_xS_y core-shell octahedral material has a high specific capacity of 413.6 F · g⁻¹ at a current density of 1 A · g⁻¹, and better rate performance and stability even at a higher current density of 20 A · g⁻¹.

Key words: supercapacitor; copper oxide; copper sulfide; core-shell structure

超级电容器因其具有更高的功率密度, 更快的充/放电效率和更长的循环寿命成为电子设备和电动汽车等领域研究的焦点^[1-2]。超级电容器可分为双电层超级电容器和赝电容超级电容器。考虑到赝电容器可以提供比典型双电层电容器更高的比电容和能量密度, 大量研究工作一直专注于探索赝电容电极材料^[3-4], 如 NiO^[5], CuO^[6], CoS₂^[7], NiS₂^[8] 和 CuS^[9] 等。特别是,

CuO 具有优异的赝电容性能、储量丰富、环境友好、结构多样、成本低廉等优势, 引起了人们的广泛关注^[6]。到目前为止, 已经制备了许多不同结构的 CuO 纳米材料作为超级电容器的电极材料。例如, Chen 等通过有效的室温化学转化途径生长 CuO 纳米线, 当电流密度为 1 A · g⁻¹ 时, 其比电容为 118 F · g⁻¹^[10]。Dubal 等通过温和的化学方法合成了微玫瑰和微羊毛结构的

CuO 纳米片,并将其用于高性能超级电容器^[11]。但是,CuO 电极材料的比电容、速率性能和循环稳定性并没有得到很好的提高。此外,硫化铜(Cu_xS_y)具有类金属电子传导性(1×10^{-3} S/cm)和高理论容量引起了人们的关注^[9]。因此,合成独特结构的双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体有望获得较高的电化学性能,在超级电容器中有一定的应用前景。核壳结构的复合材料可以使不同类型的材料有效复合,充分发挥不同材料之间的协同效应,有利于电化学反应过程的进行。中空结构表现出较大的比表面积和更多的电化学活性位点^[12];同时多级结构为电解质离子提供了更多的空间,并缩短了离子/电子的转移路径^[13]。然而,已报道的文章中大多为一种材料多级中空结构^[14-15],而对具有异质结双壳层中空材料的制备鲜见报道。

材料的微观形貌、尺寸以及形貌分布等对 CuO/Cu_xS_y 八面体材料的电化学性能具有极大的影响。改进材料制备方法,获得具有特定形貌的材料通常显示出优异的电化学性能。本工作采用化学浴沉积(chemical bath deposition,CBD)法和搅拌法,首先得到铜的前驱体,然后室温搅拌获得具有双壳层中空结构的八面体 CuO/Cu_xS_y,并研究其电化学性能。

1 实验材料与方法

1.1 实心八面体前驱体微粒的合成

通过简单的化学浴沉积方法合成铜的前驱体(Cu-pre)。首先将 0.3 g CuCl₂ · 2H₂O,0.77 g 尿素溶解在 80 mL 去离子水中,加入表面活性剂(0.1 g 十六烷基三甲基溴化铵,CTAB),磁力搅拌 30 min 后得到透明溶液确保反应物完全溶解。然后,将所得混合物密封并浸入 90 °C 的恒温水浴中保持 6 h。冷却至室温后,通过离心收集绿色的前驱体粉末(Cu-pre),并用乙醇和去离子水洗涤数次,然后在真空中 60 °C 下干燥 12 h。

1.2 双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体材料的合成

首先将 30 mL 乙醇和 0.1 g Cu-pre 超声混合均匀。然后,将 20 mL Na₂S 溶液(0.1 mmol/mL)缓慢滴入上述混合液中,并分别在室温下搅拌 2,4,6,8 h 和 12 h。之后,通过离心收集所得的黑色沉淀物,并用乙醇和去离子水洗涤数次。最后,将所需产物在真空中 60 °C 下干燥 12 h,标记为 CuO@Cu_xS_y。

1.3 材料表征

使用具有 CuK α 辐射($\lambda = 1.5406$ nm)的 X 射线衍射(XRD,PhilipX'Pert)来分析合成产物在 $10^\circ \sim$

80° 之间的晶格信息。扫描电子显微镜(SEM,JEOL-JSM-6700F),X 射线能量散射谱(EDS,JXA-840),透射电子显微镜(TEM)和高分辨率透射电子显微镜(HRTEM,JEM-2100)用于表征所制备样品的微观特征。X 射线光电子能谱(XPS,Thermo Scientific ESCALAB 250XI)用于分析材料表面的化学组成、元素含量以及价态等信息。

1.4 电化学测试

将 CuO@Cu_xS_y 复合物、乙炔黑(AB)和聚四氟乙烯(PTFE)以 80 : 15 : 5 的质量比充分混合以形成浆料。将该浆料均匀涂在 1 cm × 1 cm 的泡沫 Ni 上,之后,在 60 °C 下真空干燥 12 h,制成工作电极。在 $2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ KOH 水溶液的电解质中,Pt 片为对电极、饱和甘汞(SCE)为参比电极,与工作电极组成三电极系统。通过电化学工作站(CHI760E)进行循环伏安法(CV),恒电流充放电(GCD)和电化学阻抗谱(EIS)测试。理论上,样品电极的比电容(C_s)可以根据以下公式通过 GCD 曲线计算:

$$C_s = I \times \Delta t / (m \times \Delta V) \quad (1)$$

式中: C_s 是活性物质的比电容, $\text{F} \cdot \text{g}^{-1}$; I 是充放电实验中的恒电流,A; m 是活性材料的质量,g; Δt 是放电测试的时间差值,s; ΔV 是充电-放电循环期间的电压范围,V。

2 结果与分析

2.1 双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体的形貌与结构分析

为了确定双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体的化学组成,对该实验中制备的所有样品进行 XRD 测试分析,结果如图 1 所示。图 1(a)为用 CTAB 作为表面活性剂制备的 Cu-Pre 的 XRD 图谱。结果表明 Cu 前驱体的 X 射线衍射峰与 Cu₄₆Cl₂₄(OH)₆₈(H₂O)₄ 晶体的标准衍射峰一致(JCPDS No. 23-0950)。图 1(b)是在不同反应时间获得的 CuO/Cu_xS_y 样品的 XRD 图谱。当反应时间为 2 h 和 4 h 时得到纯六方相 Cu₇S₄ (JCPDS No. 23-0958)。而反应时间为 6 h 时,制备的样品的衍射峰中含有许多六方 Cu₇S₄ 相对应的特征峰以外,在 29.2° 和 47.6° 处出现了几个对应于单斜晶相 Cu₉S₈ 的衍射峰(JCPDS No. 36-0379);在 35.5° 和 38.6° 的两个峰对应于单斜相 CuO 结构中的 ($\bar{1}11$) 和 (111) 晶面(JCPDS No. 89-5896)。随着反应时间的进一步增加,与 Cu₇S₄ 相对应的一些特征峰消失,而 CuO 和 Cu₉S₈ 化合物的特征峰越来越多。特别是当反应时间达到 12 h 时,在 35.5° , 38.6° , 58.2° 和 61.5° 附近出现了许多明显的 CuO 特征峰。因此,XRD 测

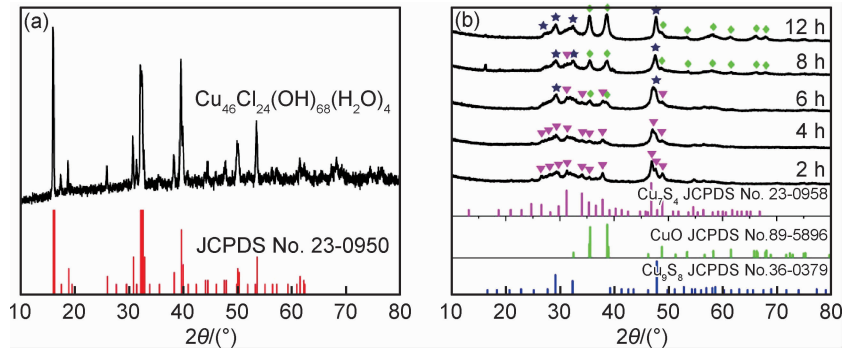
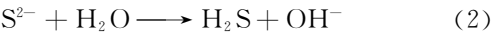


图 1 用 CTAB 作为表面活性剂制备 Cu-Pre(a)和不同反应时间下双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体(b)的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of Cu-Pre prepared with CTAB as a surfactant(a) and double-shell hollow CuO/Cu_xS_y octahedron at different reaction time(b)

试表明不同反应时间下样品中 CuO 和 Cu_xS_y 共存,在室温下离子交换过程中成功制备了双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体材料。这可能是随着硫化时间增长,铜原子与硫原子比(Cu/S)逐渐降低;如式(2)所示随着 S²⁻ 水解过程的进行,OH⁻ 的含量增加,前驱体可能转化成 Cu(OH)₂ 而分解成 CuO。



实验制备的前驱体和双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体材料的形貌结构如图 2 和图 3 所示。在化学浴沉积过程,前驱体为典型的八面体结构且表面光滑(图 2)。随后在室温下的 Na₂S 水溶液中,前驱体经过离子交换过程转化成 CuO/Cu_xS_y。在图 3(a)~(c)中,当硫化时间 2 h 时,可以看出双壳层中空 CuO/Cu_xS_y

为八面体结构。CuO/Cu_xS_y 八面体尺寸约为 2~5 μm(图 3(a)),表面粗糙且具有中空结构。进一步观察发现,这些单分散八面体表面由厚度约为 15~30 nm 的交错纳米片状结构组成(图 3(b),(c))。当反应时间达到 4,6,8 h 和 12 h 时,复合材料仍保持八面体结构,但是表面的硫化物纳米片厚度增加;随着反应时间增加,八面体结构外壳层增厚而尺寸变大。在反应 12 h(图 3(m))时,单个八面体骨架的直径约为 5~6 μm。如图 3(o)所示,单个交错的纳米片厚度约为 90 nm。这可能是由于离子交换过程中前驱体不断被刻蚀,与硫离子反应生成硫化物而沉积在其表面;随着反应时间的增加,内部被刻蚀而向外迁移形成中空结构。外层的硫化物纳米片随着反应进行而进一步生长成致密的外层。

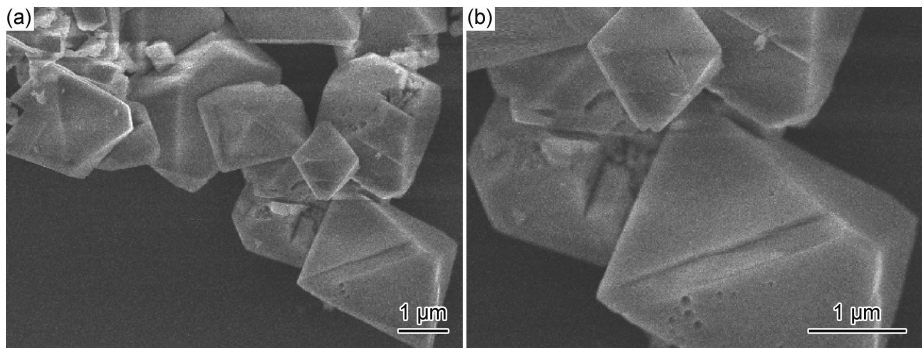


图 2 水浴法制备的前驱体的 SEM 图 (a)低倍;(b)高倍

Fig. 2 SEM images of precursor prepared by chemical bath deposition (CBD) (a)low magnification;(b)high magnification

由于八面体尺寸过大不能在 TEM 中完整分析,只对其表面纳米片状结构进行测试。图 4(a)为硫化时间为 6 h 时,制备的双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体外层材料的 TEM 图。可以发现,八面体表面的片状结构的厚度相对均匀,大约为 15~28 nm,与 SEM 的结果一致(图 3(i))。图 4(b),(c)分别为不同衍射方向的 HRTEM 图片,经过测量发现晶格条纹的晶格间

距分别为 0.322 nm 和 0.3 nm,分别对应于 Cu₉S₈ 晶体的(0 0 21)晶面和 Cu₇S₄ 晶体的(804)晶面,该结果也与 XRD 的分析相符。图 4(d)为铜前驱体(Cu-pre)和硫化时间为 6 h 时制备的 CuO/Cu_xS_y 的 EDS 图谱,前驱体含有 C, O, Cu 和 Cl 元素,这与 XRD 的 Cu₄₆Cl₂₄(OH)₆₈(H₂O)₄ 结果一致。而复合物的 EDS 中发现没有 Cl 元素的存在,进一步证实前驱体转化为

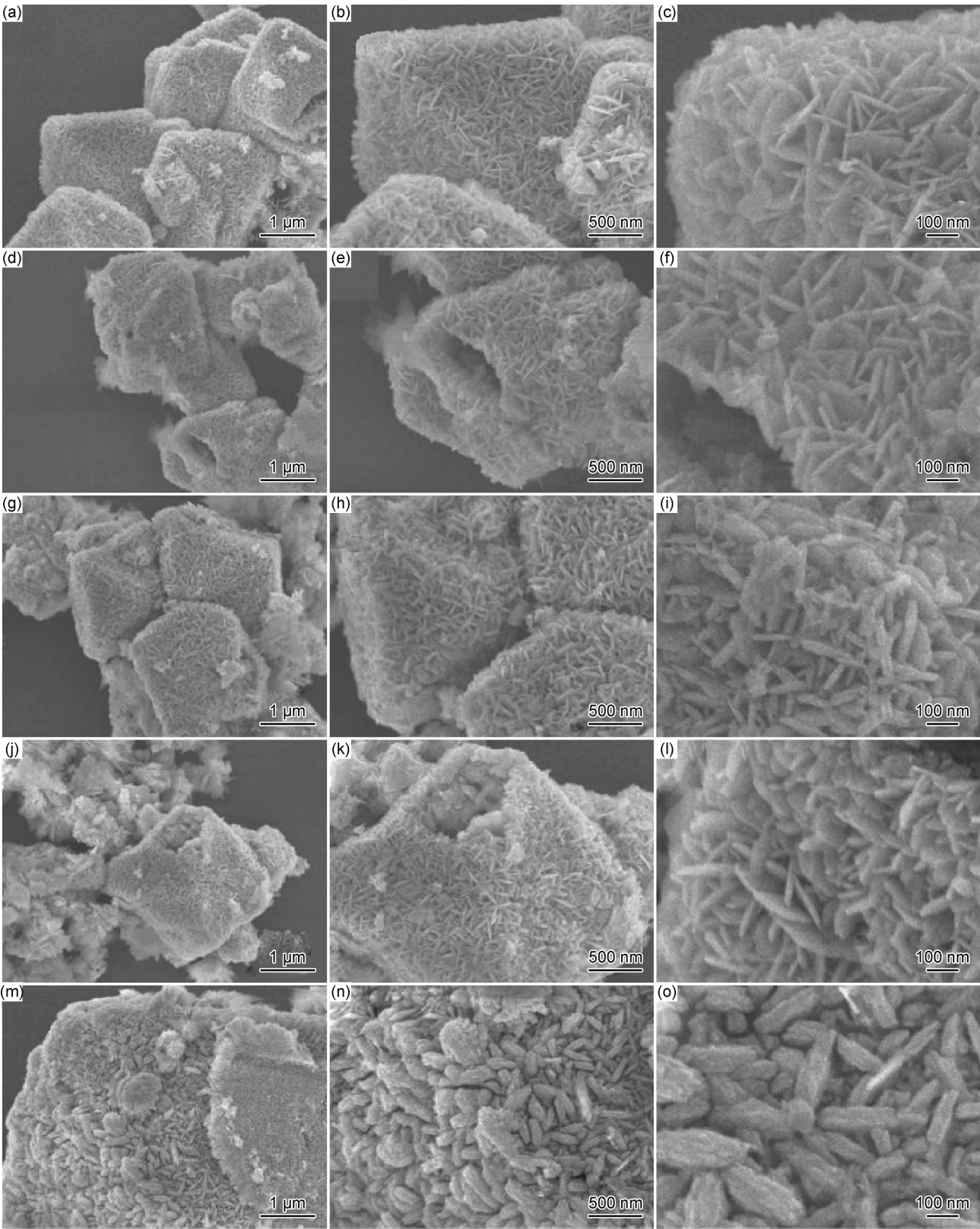


图 3 在不同反应时间下制备的双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体材料的 SEM 图像
(a)~(c) 2 h; (d)~(f) 4 h; (g)~(i) 6 h; (j)~(l) 8 h; (m)~(o) 12 h

Fig. 3 SEM images of double-shell hollow CuO/Cu_xS_y octahedron at different reaction time
(a)-(c) 2 h; (d)-(f) 4 h; (g)-(i) 6 h; (j)-(l) 8 h; (m)-(o) 12 h

CuO/Cu_xS_y。总的来说,通过 TEM 分析证实了双壳层八面体具有 Cu_xS_y 纳米片组成的外层,而未发现的

CuO 位于其内部。
图 5 显示了硫化反应 6 h 合成的双壳层中空

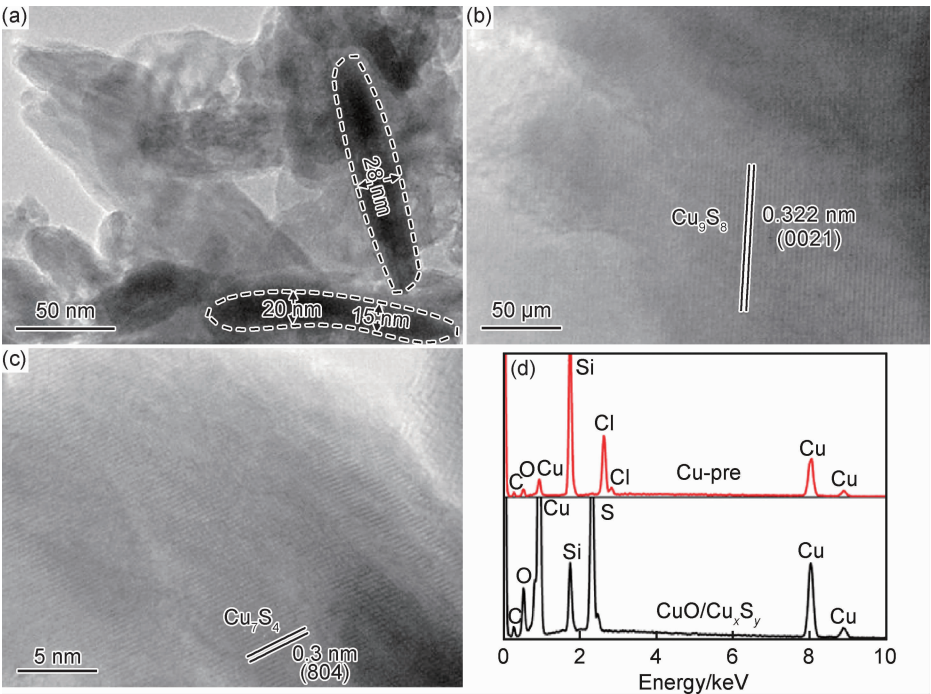


图 4 双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体的 TEM 图和 EDS 图谱

(a) 八面体 CuO/Cu_xS_y 的 TEM 图; (b), (c) 不同衍射方向上八面体 CuO/Cu_xS_y 的 HRTEM 图; (d) 前驱体和 CuO/Cu_xS_y 的 EDS 图谱

Fig. 4 TEM images and EDS spectra of double-shell hollow CuO/Cu_xS_y octahedron

(a) TEM images of octahedral CuO/Cu_xS_y; (b), (c) HRTEM images of octahedral CuO/Cu_xS_y in

different diffraction directions; (d) EDS spectra of precursors and CuO/Cu_xS_y

CuO/Cu_xS_y 八面体的 XPS 光谱。很明显, 复合材料中存在 Cu, O 和 S 元素(图 5(a))。图 5(b)为 Cu2p 光

谱, 在 933.6 eV 和 953.8 eV 观察到的峰归属于 Cu²⁺ 的 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2}, 931.6 eV 和 951.5 eV 处的峰对

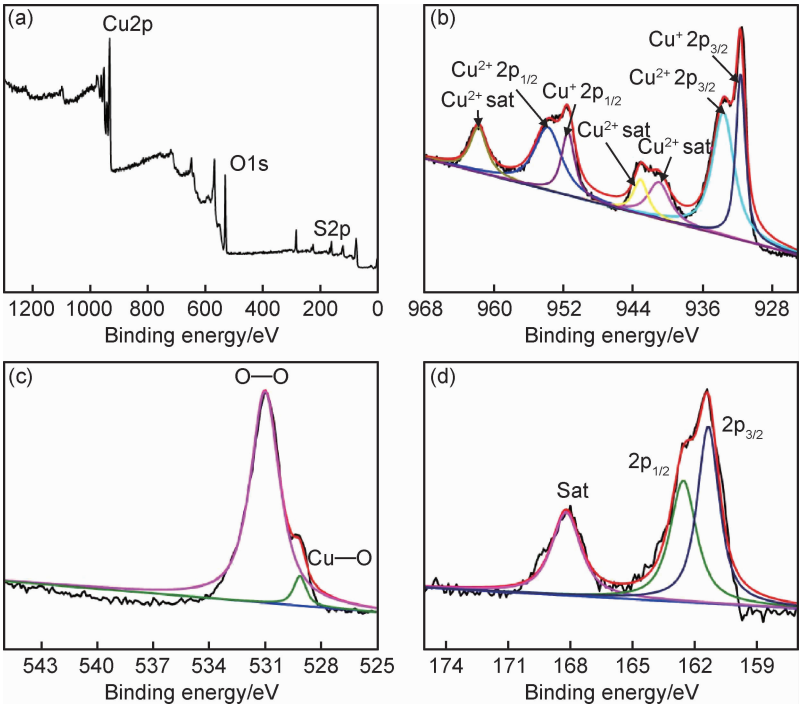


图 5 CuO/Cu_xS_y 八面体的 XPS 谱图 (a) 总谱图; (b) Cu2p; (c) O1s; (d) S2p

Fig. 5 XPS spectra of CuO/Cu_xS_y octahedron (a) total spectrum; (b) Cu2p; (c) O1s; (d) S2p

应于 Cu⁺ 的 Cu2p_{3/2} 和 Cu2p_{1/2}, 这证实了样品中存在多价 Cu 原子^[15-16]。此外, 941, 943.1 eV 和 961.8 eV 处是 3 个卫星峰^[17]。图 5(c) 显示了 O 元素的光谱, 它可以在 531.0 eV 和 529.1 eV 处拟合成两个峰, 分别对应于 O—O 和 Cu—O 的振动峰, 证实了 CuO 的存在^[15-17]。S 元素的高分辨率光谱显示在图 5(d) 中, 162.5 eV 处的峰对应于金属硫化物中 M—S 键(Cu—S 键)的典型峰^[18-19]。根据 XPS 分析, 进一步证明复合物由 CuO 和 Cu_xS_y 组成。

2.2 双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体材料的电化学性能分析

为了研究所制备的不同反应时间的双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体在超级电容器领域的应用价值, 对其进行了三电极体系的电化学性能测试。在图 6(a) 中, 在 10 mV · s⁻¹ 扫描速率下, CuO/Cu_xS_y 的 CV 曲线具有相似的形状, 其中氧化还原峰对应于 Cu²⁺/Cu 在 KOH 中的转化, 说明复合材料具有典型的赝电容过程。通过对比发现, 当反应时间为 6 h 时, CuO/Cu_xS_y 的 CV 曲线所包围的面积最大, 这表明该条件下所制备的双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体电极材料的比电容值最高。图 6(b) 同样也说明了该条件下制备的双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体电极材料在 1 A · g⁻¹ 电流密度下的放电时间最长, 说明硫化 6 h 时的复合物的比电容值最高。根据式(1), CuO/Cu_xS_y

在不同反应时间时在 1 A · g⁻¹ 电流密度下的比电容值如图 6(c) 所示。在 2, 4, 6, 8 h 和 12 h 时, 在 1 A · g⁻¹ 电流密度下比电容分别为 132.6, 236, 413.6, 330.9 F · g⁻¹ 和 263.3 F · g⁻¹。随着反应时间的增加, 比电容值先逐渐增大, 由于硫化物与氧化物相比具有较高的电化学活性位点, 随着硫化物含量逐渐增加, 电化学性能逐渐提高; 并且在 6 h 时出现了 CuO, CuO 与 Cu_xS_y 之间的协同效应提高了电化学性能。当硫化反应进一步进行, 复合物的比电容降低, 原因可能是 CuO 含量的增加; 随着时间的增加, 双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体表面的纳米片状结构的厚度增加, 当硫化时间越久, 反而使双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体结构坍塌, 甚至会使八面体结构消失, 从而引起材料比表面积和活性位点均减少, 最终导致材料电化学性能降低。对硫化时间为 6 h 的 CuO/Cu_xS_y 电化学进一步分析(图 6(d)), 随着扫描速率从 10 mV · s⁻¹ 增加到 50 mV · s⁻¹, CV 曲线仍保持相似的氧化还原峰, 表明复合材料具有准可逆性。图 6(e) 为硫化时间为 6 h 的 CuO/Cu_xS_y 在 0~0.47 V 区间内在 1, 2, 3, 5, 8, 10, 15 A · g⁻¹ 和 20 A · g⁻¹ 电流密度下的充放电曲线。非线性的充放电曲线进一步说明电极材料的赝电容特性。图 6(f) 为 CuO/Cu_xS_y 电流密度从 1 A · g⁻¹ 增加到 20 A · g⁻¹ 时比电容的变化曲线。对比发现硫化时间为 6 h 的 CuO/Cu_xS_y 在 5 种电极材

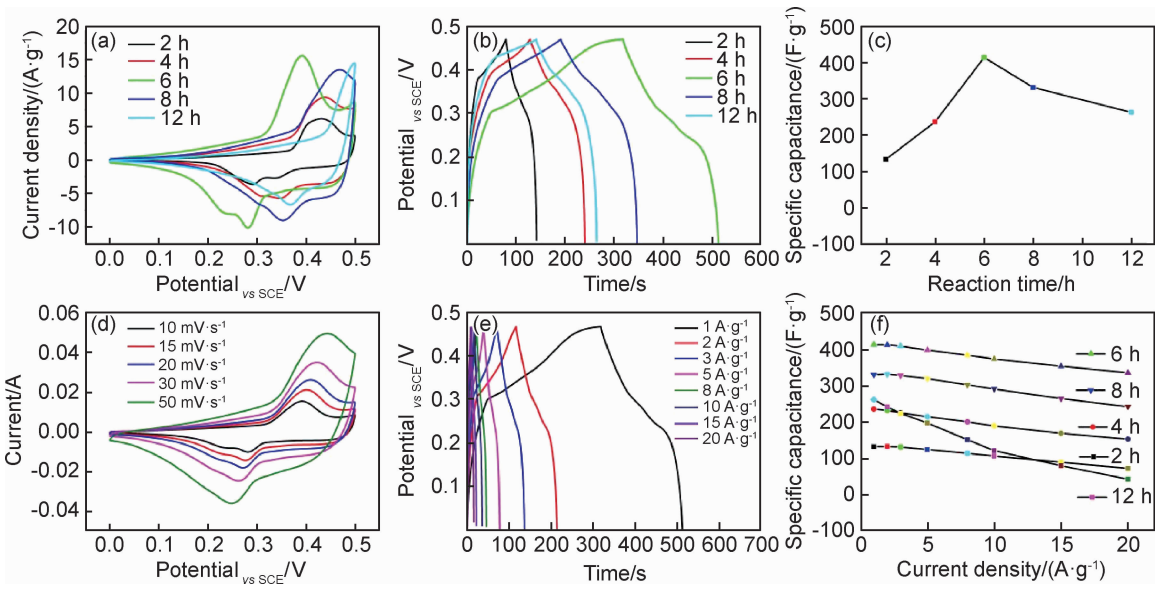


图 6 双壳层中空 CuO/Cu_xS_y 八面体的电化学性能表征图
(a)不同时间对应的 CV 曲线;(b)不同时间对应的 GCD 曲线;
(c)不同反应时间对应的比电容值;(d)不同扫描速率下的 CV 曲线;
(e)在不同电流密度下的 GCD 曲线;(f)在不同电流密度下的比电容值

Fig. 6 Characterization of electrochemical properties of double-shell hollow CuO/Cu_xS_y octahedron
(a)CV curves at different time;(b)GCD curves at different time;(c)specific capacitance at different time;(d)CV curves at different scanning speeds;(e)GCD curves at different current densities;(f)specific capacitance at different current densities

料中具有最高的比电容。当电流密度增加到 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时,比电容值为 $336.2 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$, 仍然保留 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 时的 81.3% 。硫化时间为 6 h 的 $\text{CuO}/\text{Cu}_x\text{S}_y$ 高比电容和优异的倍率性能,一方面可能是由于该八面体具有中空结构,进而增大了材料的比表面积,从而有利于离子的传输;另一方面可能是源自双壳层中空 $\text{CuO}/\text{Cu}_x\text{S}_y$ 八面体和 CuO , Cu_xS_y 的有效复合,进而提高了材料的电化学位点。

$\text{CuO}/\text{Cu}_x\text{S}_y$ 从 0.01 Hz 到 100 kHz 范围内的阻抗图谱如图 7(a) 所示。阻抗图谱都包含高频区的半圆弧和低频区的直线部分。高频区与 Z' 的交点对应

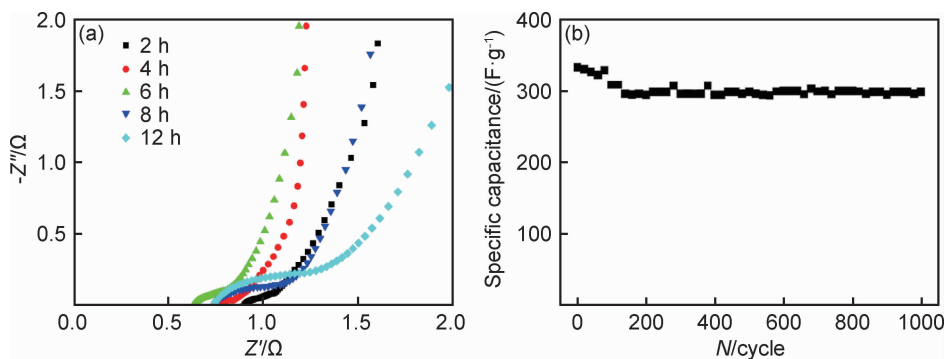


图 7 $\text{CuO}/\text{Cu}_x\text{S}_y$ 的阻抗图谱(a)和硫化时间为 6 h 的 $\text{CuO}/\text{Cu}_x\text{S}_y$ 在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环稳定性曲线(b)
Fig. 7 EIS spectra of $\text{CuO}/\text{Cu}_x\text{S}_y$ (a) and cycle stability curve of $\text{CuO}/\text{Cu}_x\text{S}_y$ at $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ current density(b)

通过上述表征得知,该复合材料在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下具有约 $413.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量。在相同电流密度下,与 Heng 等在同一反应体系中快速合成的 CuO 纳米带和纳米花比电容为 $130 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[21] 以及 Huang 等制备的 CuS 纳米片作为超级电容器电极材料其比电容为 $232.4 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ ^[22] 相比,本实验制备的双壳层中空 $\text{CuO}/\text{Cu}_x\text{S}_y$ 八面体电极材料表现出更为优异的电化学性能。

3 结论

(1)在室温下通过离子交换过程合成了具有优异电化学性能的氧化铜/硫化铜($\text{CuO}/\text{Cu}_x\text{S}_y$)双壳层八面体材料,具有 Cu_xS_y 外层和 CuO 内层。

(2)通过调节反应时间优化核壳结构的微观结构和 Cu_xS_y 与 CuO 的组成,进而影响电化学性能。

(3)当硫化时间为 6 h 时双壳层中空 $\text{CuO}/\text{Cu}_x\text{S}_y$ 八面体材料在 $1 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下具有约 $413.6 \text{ F} \cdot \text{g}^{-1}$ 的高比容量,还具有较好的倍率性能和循环稳定性。

参考文献

[1] GENG P, ZHENG S, TANG H, et al. Transition metal sulfides

于电极材料的等效串联内阻。对比发现双壳层中空 $\text{CuO}/\text{Cu}_x\text{S}_y$ 八面体具有较低的等效电阻和离子扩散电阻,有利于电化学过程的进行^[20]。图 7(b)为硫化时间 6 h 的双壳层中空 $\text{CuO}/\text{Cu}_x\text{S}_y$ 八面体在 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 电流密度下的循环稳定性曲线。在高达 $20 \text{ A} \cdot \text{g}^{-1}$ 的电流密度下,循环 1000 周次后 $\text{CuO}/\text{Cu}_x\text{S}_y$ 的比容量仍保持有 89% ,具有较好的循环稳定性。赝电容复合物比容量的降低可能由于微米级的八面体结构在快速充放电过程发生变化^[4,20]。复合物的稳定性可以通过结构纳米化或引入电化学稳定性的碳材料进一步优化设计。

based on graphene for electrochemical energy storage[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8: 1703259.

- [2] WANG F, WU X, YUAN X, et al. Latest advances in supercapacitors: from new electrode materials to novel device designs[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46: 6816-6854.
- [3] OUYANG Y, YE H, XIA X, et al. Hierarchical electrodes of NiCo_2S_4 nanosheets anchored sulfur-doped Co_3O_4 nanoneedles with advanced performance for battery-supercapacitor hybrid devices[J]. Journal of Materials Chemistry: A, 2019: 3228-3237.
- [4] ZHENG Y, XU J, YANG X, et al. Decoration NiCo_2S_4 nanoflakes onto PPy nanotubes as core-shell heterostructure material for high-performance asymmetric supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2018, 333: 111-121.
- [5] YANG Z, XU F, ZHANG W, et al. Controllable preparation of multishelled NiO hollow nanospheres via layer-by-layer self-assembly for supercapacitor application [J]. Journal of Power Sources, 2014, 246(3): 24-31.
- [6] DU X, XIA C, LI Q, et al. Facile fabrication of Cu_2O composite nanoarray on nanoporous copper as supercapacitor electrode[J]. Materials Letters, 2018, 233: 170-173.
- [7] PANDIAN A S, KALIYAPPAN K. Single-step microwave mediated synthesis of CoS_2 anode material for high rate hybrid supercapacitors[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(29): 11099-11106.
- [8] PENG S, LI L, TAN H, et al. Hollow spheres: MS_2 ($M = \text{Co}$ and Ni) hollow spheres with tunable interiors for high-performance

- supercapacitors and photovoltaics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2014, 24(15): 2155-2162.
- [9] FU W, HAN W, ZHA H, et al. Nanostructured CuS networks composed of interconnected nanoparticles for asymmetric supercapacitors[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2016, 18(35): 24471-24476.
- [10] CHEN K, XUE D. Room-temperature chemical transformation route to CuO nanowires toward high-performance electrode materials[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2013, 117(44): 22576-22583.
- [11] DUBAL D P, GUND G S, HOLZE R, et al. Mild chemical strategy to grow micro-roses and micro-woolen like arranged CuO nanosheets for high performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 242(35): 687-698.
- [12] YU X Y, YU L, SHEN L, SONG X, et al. General formation of MS(M = Ni, Cu, Mn) box-in-box hollow structures with enhanced pseudocapacitive properties [J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 24(47): 7440-7446.
- [13] DONG Z H, LAI X Y, HALPERT J E, et al. Accurate control of multishelled ZnO hollow microspheres for dye-sensitized solar cells with high efficiency[J]. *Advanced Materials*, 2012, 24(8): 1046-1049.
- [14] GUAN B Y, YU L, WANG X, et al. Formation of onion-like NiCo₂S₄ particles *via* sequential ion-exchange for hybrid supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2016, 29(6): 1605051.
- [15] ZHANG G Q, WU H B, HOSTER H E, et al. Single-crystalline NiCo₂O₄ nanoneedle arrays grown on conductive substrates as binder-free electrodes for high-performance supercapacitors[J]. *Energy & Environmental Science*, 2012, 5(11): 9453.
- [16] HE D, WANG G, LIU G, et al. Construction of leaf-like CuO-Cu₂O nanocomposites on copper foam for high-performance supercapacitors[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(10): 3318-3324.
- [17] DONG H, XING S, SUN B, et al. Design and construction of three-dimensional flower-like CuO hierarchical nanostructures on copper foam for high performance supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 210: 639-645.
- [18] LI Y, XUE W, QI Y, et al. Ultra-fine CuO nanoparticles embedded in three-dimensional graphene network nano-structure for high-performance flexible supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 234: 63-70.
- [19] ZHOU L, HE Y, JIA C, et al. Construction of hierarchical CuO/Cu₂O@NiCo₂S₄ nanowire arrays on copper foam for high performance supercapacitor electrodes[J]. *Nanomaterials*, 2017, 7(9): 273.
- [20] YUAN D, GANG H, ZHANG F, et al. Facile synthesis of CuS/rGO composite with enhanced electrochemical lithium-storage properties through microwave-assisted hydrothermal method [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 203: 238-245.
- [21] HENG B, QING C, SUN D, et al. Rapid synthesis of CuO nanoribbons and nanoflowers from the same reaction system, and a comparison of their supercapacitor performance[J]. *RSC Advances*, 2013, 3(36): 15719.
- [22] HUANG K J, ZHANG J Z, FAN Y. One-step solvothermal synthesis of different morphologies CuS nanosheets compared as supercapacitor electrode materials[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2015, 625: 158-163.

基金项目: 国家自然科学基金青年项目(51602289)

收稿日期: 2019-04-23; 修订日期: 2019-10-22

通讯作者: 徐洁(1991—), 女, 讲师, 博士, 研究方向为复合电极材料的制备及性能研究, 联系地址: 河南省郑州市二七区大学北路郑州大学南校区 5 号教学楼(450001), E-mail: xujie@zzu.edu.cn

(本文责编: 高磊)