

水热法合成硫化铜微米花及其电化学性能

曲佳伟¹, 陈秀娟^{1,2}, 范影强¹

(1. 兰州理工大学 材料科学与工程学院, 甘肃 兰州 730050; 2. 兰州理工大学 机电工程学院, 甘肃 兰州 730050)

摘要:以氯化铜($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)为铜源, 硫脲($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$)为硫源, 聚乙二醇(PEG)为表面活性剂, 采用水热法于 $150\text{ }^\circ\text{C}$ 反应 10 h 成功制备出由纳米片组成的硫化铜(CuS)微米花, 利用 X 射线衍射仪、扫描电子显微镜、透射电子显微镜对样品的组成和形貌进行表征, 利用倍率充放电、循环伏安法(CV)以及电化学交流阻抗测试对样品的电化学性能进行研究, 讨论了 $\text{Cu}_7.2\text{S}_4$ 的存在对材料电化学性能的影响。分析结果表明:通过水热法制备得到的 CuS 微米花的首次放电比容量为 765.2 mAh/g , 首次充电比容量为 318.9 mAh/g , 库仑效率为 41.68% ; $\text{CuS/Cu}_7.2\text{S}_4$ 材料的首次放电比容量为 817 mAh/g , 首次充电比容量为 477.2 mAh/g , 库仑效率为 58.41% , 相较而言, $\text{CuS/Cu}_7.2\text{S}_4$ 材料的电化学性能比纯相 CuS 略有提升。

关键词:水热法; 锂离子电池; CuS 电极材料

中图分类号: TM 912.9

文献标识码: A

文章编号: 1002-087 X(2021)04-0429-04

DOI: 10.3969/j.issn.1002-087X.2021.04.001

Synthesis of copper sulfide microflowers by hydrothermal method and its electrochemical properties

QU Jiawei¹, CHEN Xiujuan^{1,2}, FAN Yingqiang¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu 730050, China;

2. School of Mechanical and Electrical Engineering, Lanzhou University of Technology, Lanzhou Gansu 730050, China)

Abstract: By using copper chloride ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) as the copper source, thiourea ($\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, Tu) as the sulfur source, and polyethylene glycol (PEG) as the surfactant, the copper sulfide (CuS) microflowers composed of the nanosheets were successfully prepared by hydrothermal method at $150\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 h. X-ray diffractometer, scanning electron microscope, and transmission electron microscope were used to characterize the composition and morphology of the sample, and the electrochemical performance of the sample was measured by rate charge-discharge, cyclic voltammetry (CV), and electrochemical AC impedance test. The influence of the presence of $\text{Cu}_7.2\text{S}_4$ on the electrochemical performance of the material was discussed. The analysis results show that the first discharge and charge specific capacity of CuS microflowers prepared by hydrothermal method are 765.2 and 318.9 mAh/g , and the coulomb efficiency is 41.68% . The first discharge and charge specific capacity of $\text{CuS/Cu}_7.2\text{S}_4$ material are 817 and 477.2 mAh/g , and the coulomb efficiency is 58.41% . In comparison, the electrochemical performance of $\text{CuS/Cu}_7.2\text{S}_4$ material is slightly better than pure phase CuS.

Key words: hydrothermal method; lithium ion battery; CuS electrode material

锂离子电池(LIBs)作为一种相对成熟的储能方式具有优越的电化学性能和绿色环保的优势, 在移动电子应用中扮演着重要角色, 并已大规模用于移动电话、笔记本电脑和其他电子产品中。目前锂离子电池材料正被研究者广泛研究, 以获得适用于所有类型电池系统的新型电极材料。在锂离子电池负极材料中, 传统石墨材料具有循环稳定性高、使用安全、循环寿命长等优点, 但其能量密度低, 理论比容量低(仅 372 mAh/g)^[1-3], 难以满足日益增长的电池容量和快速充放电循环的要求。相对而言, 过渡金属化合物, 特别是过渡金属硫化物作为锂离子电池的负极材料, 具有能量密度高、理论

容量大等优点, 受到了科学界的广泛关注^[4-5]。Sonia^[6]使用一种低温工艺合成了由纳米钉组成的 3D 硫化镍结构, 其制备的材料具有极高的纯度, 电化学测试表明材料的比容量为 550 mAh/g , 显示出了优良的电化学性能。

过渡金属硫化物 CuS 作为一种重要的 p 型半导体材料, 因其优良的比容量(560 mAh/g), 优良的电子导电性(10^{-3} S/cm)、相对平坦的放电/充电平台、安全且成本低而成为锂离子电池最有前途的负极材料之一^[7], 引起人们的广泛重视。Li 等利用水热法制备得到纳米棒状 CuS 电极材料, 在高电流速率下, CuS 电极可以保留超过 370 mAh/g 的比容量^[8]。尽管 CuS 负极材料有诸多优点, 但 CuS 负极材料也存在容量衰减严重, 循环性能较差的问题, 这主要是由于充放电过程中电极材料体积变化较大以及锂多硫化物溶解、反应而产生的多硫化物产生穿梭效应导致的, 材料的微米/纳米化可以在一定程度上解决这一问题^[9-11]。近年来, 人们用各种方法制备了具有

收稿日期: 2020-09-13

基金项目: 甘肃省重点研发资助项目(17YF1GA020)

作者简介: 曲佳伟(1994—), 男, 黑龙江省人, 硕士, 主要研究方向为功能材料。

通信作者: 陈秀娟

不同微观结构的 CuS 材料,如纳米颗粒^[12]、纳米棒^[13]、纳米线^[14]、纳米薄片^[15]和空心球^[16]。

本文以 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ 为原料,聚乙二醇(PEG)为表面活性剂,采用操作简单、低成本的水热法成功制备出了由片层结构组装而成的微米花,利用 X 射线衍射光谱法(XRD)、扫描电子显微镜法(SEM)、透射电子显微镜法(TEM)、选区电子衍射法(SAED)、高分辨率透射电镜法(HRTEM)对样品的组成和形貌进行表征,探究了铜源、硫源物质的量的比对产物组成以及形貌的影响,并在此基础上研究了 $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ 的存在对材料电化学性能的影响,实验结果表明, $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ 的存在在一定程度上提高了电池容量的保持能力。

1 实验

1.1 材料的制备

取适量的二水合氯化铜、硫脲以及聚乙二醇分别加入三个装有 20 mL 蒸馏水的烧杯中,磁力搅拌分别得到蓝色均匀氯化铜水溶液,无色均匀硫脲水溶液和聚乙二醇水溶液,将聚乙二醇水溶液与氯化铜水溶液混合搅拌 10 min 后,将硫脲水溶液缓慢滴加入混合溶液中,超声均匀后得到白色乳状液。将混合好的白色乳状液转移至内附聚四氟乙烯内衬的 100 mL 反应釜中,利用水热法在 150 °C 下反应 10 h,待反应结束冷却后,用去离子水和无水乙醇将所得沉淀交替洗涤 5 次,经干燥以及研磨后即可得到黑色粉末。

1.2 样品的表征

采用 X 射线衍射仪对所得材料的物相组成以及晶体结构进行分析;选用冷场发射扫描电子显微镜对所得材料微观下的组成结构和形貌进行分析;采用 JEM-2010 透射电子显微镜对样品的晶体结构进行进一步分析。

将制得的电极材料与乙炔黑以及聚偏氟乙烯(PVDF)按 80:10:10 的质量比经玛瑙研钵研磨均匀,滴入 N-甲基吡咯烷酮(NMP)经玛瑙研钵持续研磨直到混合物成浆状,将混合物均匀涂覆在经预处理的铜箔片上,经过干燥后,使用压片机将铜箔片压成电极片,从而得到工作电极。此后将电极置于充有氩气气氛的手套箱中,以金属锂片为正极,与电解液和隔膜装成纽扣式电池,将电池在室温下静置一段时间后,对电池进行电化学测试。

2 结果与讨论

2.1 物相和形貌分析

图 1 为不同铜源、硫源物质的量的比的混合物在 150 °C、10 h 的水热条件下所得样品的 XRD 图谱。将样品与标准卡片(JCPDS 06-0464、JCPDS 24-0061)对照可知,在铜源、硫源物质的量的比为 1:4 的条件下制得的样品与纯相 CuS 的标准卡片(JCPDS 06-0464)保持一致,样品在 2θ 为 10.8°、27.1°、27.7°、29.3°、31.8°、32.9°、47.9°、52.7°、58.7°、59.3° 处的衍射峰分别对应六方靛铜矿硫化铜的(002)、(100)、(101)、(102)、(103)、(006)、(110)、(108)、(203)及(116)晶面,衍射峰明显,强度高,说明在此条件下制得的样品晶体结晶度高,发育良好。当减少硫源的用量,在铜源、硫源物质的量的比分别为 1:2 和 1:3 时,所得产物为 CuS 与 $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ 的混合物,在 2θ 为 27.7°、32.1°、46.1°、54.6° 存在的衍射峰分别对应 $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ 的(111)、(200)、(220)和(311)晶面,这可能是由于硫源的添加量不足,在

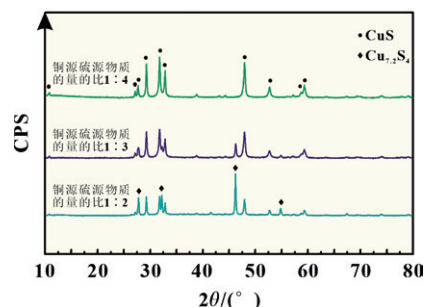
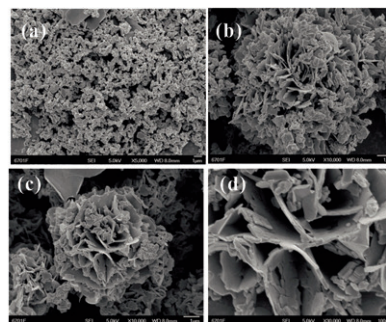


图 1 不同铜源、硫源物质的量的比的样品的 XRD 图谱
反应过程中生成的产物 CuS 逐渐分解,生成 $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ ^[17], 相比而言,铜源、硫源物质的量的比为 1:2 条件下制得的样品 $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ 相衍射峰更明显,结晶度更高。

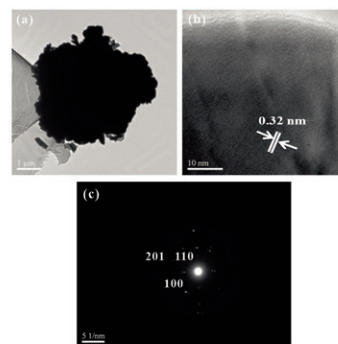
图 2 为不同铜源、硫源物质的量的比的混合物在 150 °C、10 h 的水热条件下所得样品的 SEM 图谱。由图 2(a)可知,在铜源、硫源物质的量的比为 1:2 时, CuS 与 $\text{Cu}_{7.2}\text{S}_4$ 的混合物的形貌为大小不一的不规则颗粒,其大小约为 100~900 nm。随着硫源的增加,样品形貌变为由纳米片组成的微米花,所形成的微米花大小约为 3~5 μm,如图 2(b)~(c)所示。在铜源、硫源物质的量的比为 1:4 时形成的微米花形貌较完整均匀,组成微米花花瓣的片层结构明显,厚度较薄,约为 50 nm,如图 2(d)所示。



(a)铜源、硫源物质的量的比为1:2; (b)铜源、硫源物质的量的比为1:3; (c)~(d)铜源、硫源物质的量的比为1:4

图 2 不同铜源、硫源物质的量的比下样品的 SEM 图谱

为了进一步观察 CuS 微米花的晶体结构,使用透射电镜对铜源、硫源物质的量的比为 1:4 的样品进行了分析,如图 3 所示。图 3(a)为 CuS 微米花样品的 TEM 图,可以观察到 CuS 样品大体为花形,大小为 3~5 μm;图 3(b)为 CuS 微米花的 HRTEM 图像,可以清楚地看到晶体内部的晶格条纹,这说明 CuS 微米花具有良好的结晶度,晶体结构完整,经过测量发



(a)TEM图; (b)HRTEM图; (c)SAED图
图 3 铜源、硫源物质的量的比为 1:4 的样品的 TEM、HRTEM 和 SAED 图

现, HRTEM 图像中晶面间距为 0.32 nm, 对应着六方 CuS 的 (101) 晶面; 图 3(c) 为 CuS 微米花的 SAED 图, 经分析可知, 样品的衍射花样分别对应立方 CuS 的 (201)、(110) 以及 (100) 晶面, 所得分析结果与 XRD 分析结果一致。

2.2 电化学性能分析

图 4 为微米花状 CuS 电极材料在电压为 0.01 ~ 3.0 V、扫描速率 0.1 mV/s 下的循环伏安曲线(CV)。在第一次扫描过程中, 在 1.55 和 1.9 V 存在两个还原峰, 在 1.89 和 2.42 V 存在两个氧化峰。其中在 1.9 V 附近的还原峰主要归因于从 CuS 到 Li_xCuS 的可逆过程; 在 1.55 V 的还原峰主要归因于 Li_xCuS 分解为金属 Cu 和 Li_2S ^[18-19]。在随后的循环中, 氧化峰有轻微移动, 还原峰转移到更高电势, 在 1.9 V 的还原峰减小并逐渐消失, 这主要是因为 SEI 膜和 Li_2S 的形成以及电解质的分解。三次扫描的形状大部分重叠, 这表明锂离子的嵌入/脱出过程具有高度可逆性。CuS 电极的电化学反应过程如下:

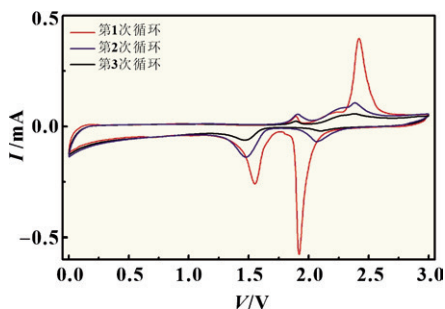
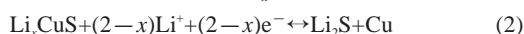


图 4 CuS 微米花在扫描速率为 0.1 mV/s 时的循环伏安曲线

图 5 为 CuS 和 CuS/Cu_{7.2}S₄ 电极材料在 0.1 C、0.01 ~ 3.0 V 电压下前三次充放电曲线。在放电过程中, 两电极均在 1.6 和 2.0 V 附近存在两个放电平台, 这主要是 Li_xCuS 相的形成导致的。在第一次充电过程中, 两电极均在 1.9 和 2.4 V 附近

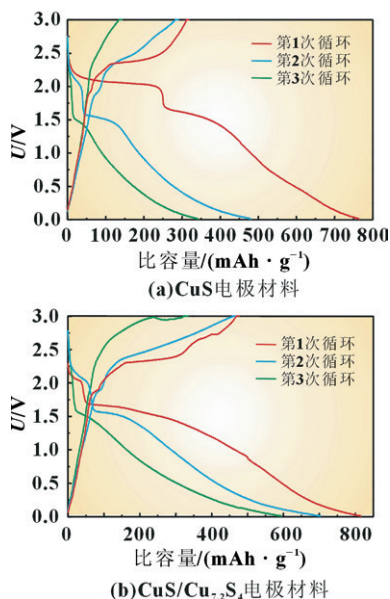


图 5 CuS 和 CuS/Cu_{7.2}S₄ 电极材料在 0.1 C 时的充放电曲线

存在两个充电平台, 随着循环的继续进行, 2.4 V 附近的平台变短, 并在放电过程中逐渐消失。CuS/Cu_{7.2}S₄ 材料的首次充放电比容量及库仑效率分别为 477.2、817 mAh/g 和 58.41%, 略高于纯相 CuS 的首次充放电比容量及库仑效率 (318.9、765.2 mAh/g 和 41.68%), 电解质的分解和 SEI 层的形成是电池容量不可逆损失的主要原因。相比而言, CuS/Cu_{7.2}S₄ 电极材料性能略高于纯相 CuS 电极材料。

图 6 为 CuS 和 CuS/Cu_{7.2}S₄ 电极材料在 0.1 C~2.0 C 下的倍率性能曲线。随着测试倍率的不断增加, 样品的比容量呈现阶梯状减少趋势, 这是由于测试倍率的增加减短了电极材料充放电时间, 从而导致锂离子发生不完全迁移。在 0.1 C~2.0 C 下, CuS 电极材料的放电比容量分别为 98.7、73.8、58.6、49.3、41.9 mAh/g; CuS/Cu_{7.2}S₄ 电极材料的放电比容量分别为 86.7、65.8、50.3、41.9、31.1 mAh/g。两种材料的放电比容量经前十次循环均有较大的衰减, 这可能是因为在第一次充放电时形成了 SEI 膜以及活性物质存在损耗所致。

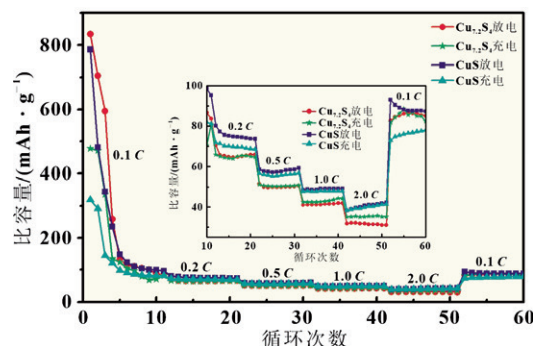


图 6 CuS 和 CuS/Cu_{7.2}S₄ 电极材料的倍率性能曲线

图 7 为 CuS 和 CuS/Cu_{7.2}S₄ 电极材料在 0.1 C 下、电压为 0.01 ~ 3.0 V 时的循环性能曲线与库仑效率图。CuS 和 CuS/Cu_{7.2}S₄ 电极材料比容量均有较大的衰减, 经 100 次循环后, 两种电极材料的放电比容量分别为 54.7 和 67.6 mAh/g, 这可能是由于电极材料在放电/充电过程中粉化和体积膨胀等原因造成的。相对而言, CuS/Cu_{7.2}S₄ 电极材料经 100 次循环后放电比容量略高于纯相 CuS, 这可能是因为 CuS/Cu_{7.2}S₄ 电极材料在循环过程中的体积变化比纯相 CuS 低。

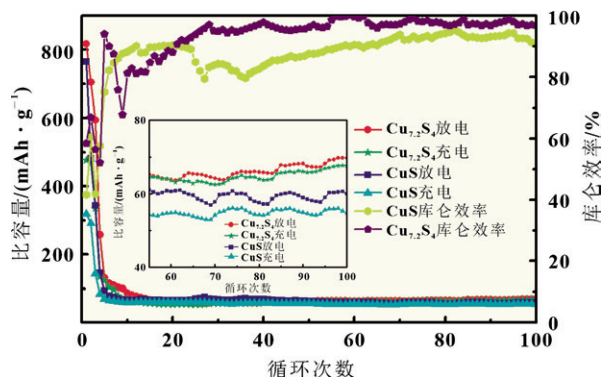


图 7 CuS 和 CuS/Cu_{7.2}S₄ 电极材料在 0.1 C 时的循环性能曲线

图 8 为 CuS 和 CuS/Cu_{7.2}S₄ 电极材料的电化学交流阻抗谱。曲线由一个凹陷的半圆与一条直线组成, 凹陷的半圆表示电极和电解质之间的电荷转移电阻。直线表示锂离子的扩散过程。CuS/Cu_{7.2}S₄ 电极材料的半圆要小于纯相 CuS 电极, 这说明 CuS/Cu_{7.2}S₄ 电极材料的电子导电性更好。

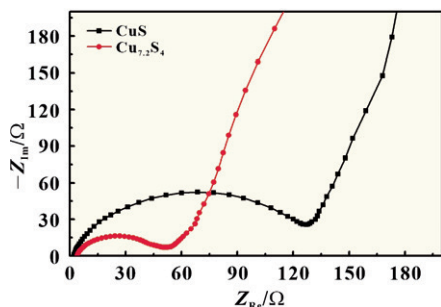


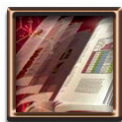
图8 CuS和CuS/Cu_{7.2}S₄电极材料电化学交流阻抗曲线

3 结论

实验采用水热法以简单、低成本的方法合成了CuS和CuS/Cu_{7.2}S₄材料,并对材料的物相组成、形貌以及电化学性能进行了研究。电化学结果表明,CuS/Cu_{7.2}S₄材料的首次充放电比容量及库仑效率分别为477.2、817 mAh/g和58.41%,略高于纯相CuS的首次充放电比容量及库仑效率(318.9、765.2 mAh/g和41.68%),且CuS/Cu_{7.2}S₄材料的循环稳定性比纯相CuS好,经100次循环后,其放电比容量比纯相CuS略高,这说明该材料具有较好的研究前景。

参考文献:

- [1] KIM T H, PARK J S, CHANG S K, et al. The current move of lithium ion batteries towards the next phase[J]. *Adv Energy Mater*, 2012, 2: 860-872.
- [2] XIE D, YUAN W W, DONG Z M, et al. Facile synthesis of porous NiO hollow microspheres and its electrochemical lithium-storage performance[J]. *Electrochim Acta*, 2013, 92: 87-92.
- [3] ZHANG L, LOU X W. Hierarchical MoS₂ shells supported on carbon spheres for highly reversible lithium storage[J]. *Chem Eur*, 2014, 20: 5219-5223.
- [4] ZHOU J, QIN J, ZHANG X, et al. 2D space-confined synthesis of few-layer MoS₂ anchored on carbon nanosheet for lithium-ion battery anode[J]. *ACS*, 2015, 9: 3837-3848.
- [5] WAN H, PENG G, YAO X, et al. Cu₂ZnSnS₄ / graphene nanocomposites for ultrafast, long life all-solid-state lithium batteries using lithium metal anode[J]. *Energy Storage Mater*, 2016, 4: 459-465.
- [6] SONIA T S, ANJALI P, JAGAN R, et al. Nano/micro-hybrid NiS cathodes for lithium ion batteries[J]. *Ceramics International*, 2014, 40: 8351-8356.
- [7] ZHAO J J, LIU D X, GU C P, et al. A facile synthesis of CuS@reduced graphene oxide nanocomposite and its energy storage property[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2018, 217: 102-110.
- [8] LI X, HE X Y, SHI C M, et al. Synthesis of one-dimensional copper sulfide nanorods as high-performance anode in lithium ion batteries[J]. *Chem Sus Chem*, 2014, 7: 3328-3333.
- [9] WANG X X, WANG Y H, LI X, et al. A facile synthesis of copper sulfides composite with lithium-storage properties[J]. *J Power Sources*, 2015, 281: 185-191.
- [10] REN Y R, WEI H M, YANG B, et al. Double-sandwich-like CuS@reduced graphene oxide as an anode in lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance[J]. *Electrochim Acta*, 2014, 145: 193-200.
- [11] FENG C H, ZHANG L, YANG M H, et al. One-pot synthesis of copper sulfide nanowires/reduced graphene oxide nanocomposites with excellent lithium-storage properties as anode materials for lithium-ion batteries[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2015, 7: 15726-15734.
- [12] PENG J, HAN X X, ZHANG Q C, et al. Copper sulfide nanoparticle-decorated graphene as a catalytic amplification platform for electrochemical detection of alkaline phosphatase activity[J]. *Anal Chim Acta*, 2015, 878: 87-94.
- [13] DHASADE S S, PATIL J S, HAN S H, et al. Copper sulfide nanorods grown at room temperature for photovoltaic application[J]. *Mater Lett*, 2013, 90: 138-141.
- [14] FENG C, ZHANG L, WANG Z, et al. Synthesis of copper sulfide nanowire bundles in a mixed solvent as a cathode material for lithium ion batteries[J]. *J Power Sources*, 2014, 269: 550-555.
- [15] HUANG K J, ZHANG J Z, FAN Y. One-step solvothermal synthesis of different morphologies CuS nanosheets compared as supercapacitor electrode materials[J]. *Alloys Compd*, 2015, 625: 158-163.
- [16] HUANG K J, ZHANG J Z, LIU Y. Synthesis of reduced graphene oxide wrapped-copper sulfide hollow spheres as electrode material for supercapacitor[J]. *Int Hydrog Energy*, 2015, 40: 10158-10167.
- [17] HAN D G, ZHANG Y J, NIU L. Fast and facile preparation of superhigh aspect-ratio Cu-thiourea nanowires in large quantity[J]. *Materials Letters*, 2007, 61: 3632-3634.
- [18] ZHENG Q Y, LIU Y Y, GUO H T, et al. Synthesis of hierarchical 1D NiO assisted by microwave as anode material for lithium-ion batteries[J]. *Mater Res Bull*, 2018, 98: 155-159.
- [19] TAWALE J S, KUMAR A, DHAKATE S R, et al. Facile synthesis of bulk SnO₂ and ZnO tetrapod based graphene nanocomposites for optical and sensing application[J]. *Mater Chem Phys*, 2017, 201: 372-383.



新书介绍

《燃料电池基础》

燃料电池(MFC)是21世纪最有希望的新一代绿色能源动力系统,有助于解决能源危机和环境污染等问题。本书是一本浅显易懂的教材和专业入门书籍,涵盖了关于燃料电池的基础科学与工程学。本书侧重于基本原理,简单明了地描述了燃料电池是如何工作的、为什么它可以产生如此高效的潜能,以及如何最佳地利用其独特的优势等。