

水热法合成 $\text{rGO}/\text{Mo}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{S}_2$ 超级电容器电极复合材料

马金环 魏智强 梁家浩 卢强 李超 李玲

Hydrothermal method of $\text{rGO}/\text{Mo}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{S}_2$ nanocomposites for high-performance supercapacitor electrodes

MA Jinhuan, WEI Zhiqiang, LIANG Jiahao, LU Qiang, LI Chao, LI Ling

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211028.001>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

用于超级电容器的还原氧化石墨烯/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ 复合材料的电化学性能

Electrochemical properties of reduced graphene oxide/ $\text{Ni}_x\text{Mn}_{1-x/2}\text{O}_2$ composites for supercapacitors

复合材料学报. 2018, 35(5): 1260–1268 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170620.001>

NiS_2 /三维多孔石墨烯复合材料作为超级电容器电极材料的电化学性能

Electrochemical performance of NiS_2 /3D porous reduce graphene oxide composite as electrode material for supercapacitors

复合材料学报. 2020, 37(2): 422–431 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190508.001>

静电纺丝法 ZrO_2 /PVDF–PAN超级电容器隔膜的制备及其电化学性能

Preparation of electrospun ZrO_2 /PVDF–PAN membrane and its electrochemical performance as separators in supercapacitors

复合材料学报. 2017, 34(8): 1660–1666 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170517.001>

电化学法原位合成 Zn/Co –ZIF材料及电容性能

Electrochemical synthesis of Zn/Co –ZIF material and capacitive properties

复合材料学报. 2021, 38(5): 1543–1550 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20200831.001>

超级电容器用 CeO_2 – MnO /3D石墨烯复合材料的制备

Synthesis of CeO_2 – MnO /3D graphene composite for supercapacitors

复合材料学报. 2017, 34(2): 423–429 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20160420.001>

碳化氧化石墨烯/壳聚糖超级电容器电极复合材料的制备及表征

Preparation of carbonized graphene oxide/chitosan composites and their application as electrode composites for supercapacitors

复合材料学报. 2018, 35(3): 661–667 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20170601.004>

DOI: 10.13801/j.cnki.fhclxb.20211028.001

水热法合成 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂
超级电容器电极复合材料



分享本文

马金环, 魏智强*, 梁家浩, 卢强, 李超, 李羚

(兰州理工大学 理学院, 有色金属先进加工与回收国家重点实验室, 兰州 730050)

摘要: 氧化石墨烯 (rGO) 以广泛的比表面积 (SSA)(2 630 m²/g)、高电导率和化学稳定性及优异的力学、热和光学性能成为超级电容器中的佼佼者, 但是氧化石墨烯本身导电性较差, 因此本文通过 rGO 与 Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 复合改善其性能, 采用简单的水热法成功合成了 rGO 与 Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 不同质量比的纳米复合材料 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂。通过 XRD、SEM、HRTEM、EDS 等手段对其物理结构进行表征。以泡沫镍为基底, 聚偏氟氯乙烯为粘结剂, N-甲基吡咯烷酮作为辅助剂制作电极, 在 KOH 为电解液的三电极电化学工作站上测试其电化学性能。实验结果表明, rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料为六方结构, 结晶良好, 形貌主要为纳米花状微球结构, Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米颗粒表面被一层纱似的 rGO 包裹着。rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料表现出明显的赝电容行为, 特别是 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 电极 (rGO 的含量为 30wt%) 表现出最大的比电容和最小的扩散阻抗, 在电流密度 5 A·g⁻¹ 下循环 3 000 次后 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 电极 (rGO 的含量为 30wt%) 的比电容值由 1 377.00 F·g⁻¹ 降为 1 307.87 F·g⁻¹, 库伦效率为 95%, 这可能是由于 Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 与 rGO 之间发生的耦合效应。

关键词: 二硫化钼; Co 掺杂; 氧化石墨烯; 高比电容; 电化学性能; 超级电容器

中图分类号: TM53; TB332 **文献标志码:** A **文章编号:** 1000-3851(2022)10-4580-10

Hydrothermal method of rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ nanocomposites for high-performance
supercapacitor electrodes

MA Jinhuan, WEI Zhiqiang*, LIANG Jiahao, LU Qiang, LI Chao, LI Ling

(School of Science, State Key Laboratory of Advanced Processing and Recycling of Non-ferrous Metals, Lanzhou
University of Technology, Lanzhou 730050, China)

Abstract: Graphene oxide (rGO) has become a leader in supercapacitors with a wide specific surface area (SSA) (2 630 m²/g), high electrical conductivity and chemical stability, and excellent mechanical, thermal and optical properties. However, rGO itself has poor electrical conductivity, so in this paper, rGO is combined with Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ to improve its performance. This paper was successfully synthesized different mass ratios of rGO and Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ by a simple hydrothermal method. The microstructure was characterized by XRD, SEM, HRTEM, EDS. The electrode is made by using foamed nickel as the substrate, polyvinylidene chlorofluoride as the binder, and N-methyl pyrrolidone as the auxiliary agent. The electrochemical performance was tested on a three-electrode electrochemical workstation with KOH as the electrolyte. The experimental results show that all samples exhibit hexagonal system structure with good crystallization, the morphologies are flower-like microsphere shape with a certain degree of agglomeration. The surface of Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ nanoparticles is wrapped by a layer of rGO like yarn. rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ nanocomposite exhibits pseudo-capacitance behavior and excellent electrochemical performance, especially the Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ electrode (30wt% rGO content) exhibits the largest specific capacitance and smallest impedance, and the Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ electrode (30wt% rGO content) electrode reduced from 1 377.00 F·g⁻¹ to 1 307.87 F·g⁻¹ after 3 000 cycles at a current density of 5 A·g⁻¹, the coulombic efficiency is 95%, which may be due to the Coupling effect

收稿日期: 2021-08-20; 修回日期: 2021-10-08; 录用日期: 2021-10-13; 网络首发时间: 2021-10-28 15:25:58

网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211028.001>

基金项目: 国家自然科学基金 (51261015); 甘肃省自然科学基金 (1308RJZA238); 兰州理工大学红柳一流学科发展项目

通信作者: 魏智强, 博士, 教授, 博士生导师, 研究方向纳米材料 E-mail: qianweizuo@163.com

引用格式: 马金环, 魏智强, 梁家浩, 等. 水热法合成 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 超级电容器电极复合材料 [J]. 复合材料学报, 2022, 39(10): 4580-4589.

MA Jinhuan, WEI Zhiqiang, LIANG Jiahao, et al. Hydrothermal method of rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ nanocomposites for high-performance supercapacitor electrodes[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2022, 39(10): 4580-4589(in Chinese).

between Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ and rGO.

Keywords: MoS₂; Co doping; graphene oxide; high specific capacitance; electrochemical properties; supercapacitor

几十年来，随着科学技术的不断进步和社会的飞速发展，能源危机已成为全球亟待解决的问题^[1-2]。因此，许多研究人员致力于探索可再生能源以减少化石燃料燃烧的排放^[3-4]。与传统的可充电电池和电解电容器相比，超级电容器具有更好的循环稳定性、高功率密度、高充放电率和宽工作温度范围等^[5]。作为一种电化学储能装置，超级电容器受到了极大的关注^[6-7]。迄今为止，一些用于超级电容器的电极材料已经引起了广泛关注，如碳材料、过渡金属氧化物、过渡金属硫化物和导电聚合物等^[8-9]。

近年来，MoS₂作为一种窄带隙 (1.2~1.9 eV) 半导体，因其独特的二维层状结构有广阔的应用前景而备受关注^[10-11]。如作为固体润滑剂、催化剂、传感材料和电极材料等^[12-13]。MoS₂是由两个硫层之间夹着钼层组成，其中 S—Mo—S 原子通过原子层间的范德华力相互作用堆叠在一起形成密堆积的六边形结构^[14-15]。然而，纯 MoS₂固有的电导率差且容易聚集、电化学性能不优而导致其在实际应用中大大受限^[16-17]。因此，人们采用了离子掺杂、贵金属负载、异质结构建等表面的改性方法来调整 MoS₂的微观结构以进一步提高电化学性能，但是，以往的研究大多只采用单一方法来调控 MoS₂的结构，以达到提高其电化学性能的目的^[18-19]。

rGO 具有 sp² 杂化碳原子的独特二维的六方蜂窝晶格结构，这种结构具有比表面积大、电导率高、化学稳定性良好及优异的力学、热学和光学等性能^[20-21]。但由于自身的导电性较差，rGO 只能作为载体与半导体结合促进电子迁移，从而增

强其电化学性能^[22-24]。

利用层间工程和原子掺杂优化微观结构和能级，通过协同效应进一步提高 MoS₂ 的电化学性能^[25]。一方面，引入金属元素取代 MoS₂ 晶格中的 Mo 原子可能会破坏二维层状结构，但是能引起主体材料的电子和表面结构的变化^[26-28]；另一方面，选择 rGO 构建异质结可以提供更多的反应位点，提高离子电导率和电子转移速率，因此通过异质结的协同作用明显提高了 MoS₂ 的电化学性能^[29-30]。

迄今为止，关于 Co 掺杂 MoS₂ 与 rGO 复合材料的微观结构和电化学性能的研究很少。因此，本研究的主要目的是通过过渡金属掺杂和 rGO 的复合来优化 MoS₂ 的微观结构和能级，以提高其电化学性能。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

实验所用试剂如表 1 所示且为分析纯，另外实验所用的去离子水由实验室制备所得。

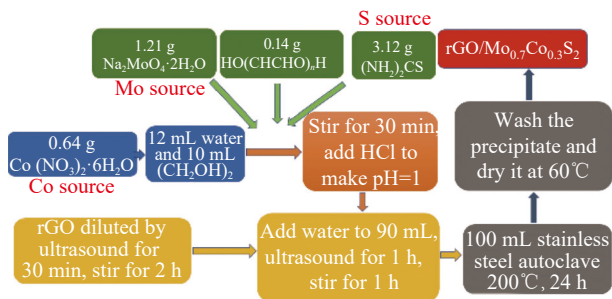
1.2 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料的制备

通过简单的水热法制备了不同质量分数 rGO(0wt%~30wt%) 和 Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料。rGO 是通过使用改进的 Hummers 方法制备^[31]。rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料的合成过程如图 1 所示。

按照化学式 Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 和 Mo : Co : S 的摩尔比 0.7 : 0.3 : 2 称取 Na₂MoO₄·2H₂O、(CH₂OH)₂、Co(NO₃)₂·6H₂O 和 (NH₂)₂CS。第一步将一定量的 Na₂MoO₄·2H₂O、聚乙二醇和 (NH₂)₂CS 分别溶解在 30 mL 乙二醇中，磁力搅拌 30 min 形成均匀溶液。将一定量的 Co(NO₃)₂·6H₂O 溶解在 12 mL 去

表 1 实验试剂
Table 1 Experimental reagents

Reagent	Molecular formula	Molecular weight	Manufacturer
Sodium molybdate	Na ₂ MoO ₄ ·2H ₂ O	241.95	Sinopharm Chemical Reagent CO., LTD.
Thiourea	(NH ₂) ₂ CS	76.12	Shanghai Aladdin Biochemical Technology CO., LTD.
Hydrochloric acid	HCl	36.5	Shanghai Aladdin Biochemical Technology CO., LTD.
Graphite powder	C	12	Sinopharm Chemical Reagent CO., LTD.
Concentrated sulfuric acid	H ₂ SO ₄	98	Shanghai Aladdin Biochemical Technology CO., LTD.
Potassium permanganate	KMnO ₄	158.03	Sinopharm Chemical Reagent CO., LTD.
Cobalt nitrate	Co (NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	291.05	Shanghai Aladdin Biochemical Technology CO., LTD.
Ethylene glycol	(CH ₂ OH) ₂	62.068	Shanghai Aladdin Biochemical Technology CO., LTD.
Hydrogen peroxide	H ₂ O ₂	34.01	Shanghai Aladdin Biochemical Technology CO., LTD.

图1 制备 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品的流程Fig. 1 Process of preparing rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ samples

离子水和 10 mL 乙二醇后, 充分搅拌 30 min, 加 HCl 溶液调整悬浮液的 pH 值为 1。随后按质量比称取不同量的 rGO, 然后将 rGO 用 30 mL 去离子水稀释, 并用超声波清洗器处理 30 min 后充分搅拌 2 h 致均匀分散。然后将上述三种溶液混合在一起加水至 90 mL 后超声搅拌各 1 h, 最后将所得混合溶液转移至 100 mL 聚四氟乙烯内衬的不锈钢高压釜中, 密封放入干燥箱, 条件设置在 200°C 下加热 24 h。待反应完成后, 自然冷却至室温。对得到的沉淀分别用去离子水和无水乙醇反复多次离心洗涤, 最后在 60°C 下真空干燥 12 h, 即可得到 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料。用上述方法制备 rGO 质量分数为 0wt%、10wt%、20wt% 和 30wt% 的 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料, 样品分别记为 0wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂、10wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂、20wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂、30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂。

1.3 样品表征技术

利用 X 射线粉末衍射仪 (日本理学, D/Max-2400) 测定样品的晶体结构。通过扫描电子显微镜 (日本电子株式会社, JEOL JSM-6701F) 和高分辨率透射电子显微镜 (日本电子株式会社, JEM-2010) 观察样品的形貌。通过 X 射线能量色散光谱 (日本电子株式会社, JEM-2010) 评估样品的化学成分。

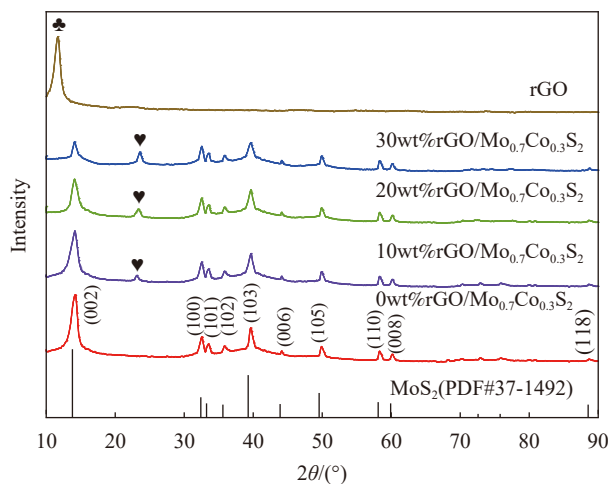
采用典型的三电极系统和电化学工作站 (CS350, 武汉科思特仪器股份有限公司) 在室温下测试样品的电化学性能。电极和参比电极分别为铂片电极和饱和的甘汞电极, 以 5 mol/L KOH 水溶液为电解质, 将活性物质、乙炔黑和聚偏氟乙烯 (PVDF) 以 8 : 1 : 1 的质量比混合成浆液制成工作电极, 将浆料均匀涂覆在泡沫镍基体表面, 在真空烘箱中 60°C 干燥 12 h, 然后在 10 MPa 压强下压制得到工作电极。通过循环伏安法 (CV)、交流阻抗 (EIS)、恒电流充放电 (GCD) 和循环稳定

性测试等对所制备样品的电化学性能进行测试。

2 结果与讨论

2.1 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料的物相

图 2 是 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米材料的 XRD 图谱。可以明显看出, 复合样品的衍射峰与 Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 衍射峰都出现在 $2\theta=14.37^\circ$ 、 32.67° 、 33.50° 、 35.87° 、 39.53° 、 44.15° 、 49.78° 、 58.33° 、 60.14° 和 88.70° 的位置, 分别对应六方晶体结构 MoS₂ 的标准卡片 (No.37-1492) 的 (002)、(100)、(101)、(102)、(103)、(006)、(105)、(110)、(008) 和 (118) 晶面。表明 Co 离子成功占据了 MoS₂ 基体的部分 Mo 离子位置, 而且复合过程中并没有引起 MoS₂ 晶体结构的变化。0wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 的 (002) 晶面衍射峰强度远高于其他峰, 说明合成的 Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米材料具有良好的结晶性并沿 (002) 晶面生长。值得注意的是, 与 0wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 相比, rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 复合材料的 XRD 图谱在 $2\theta=23.2^\circ$ 位置出现了一个明显的特征峰, 这可能与 rGO 的 (001) 晶面对应, 并且随着样品中 rGO 含量的增加, 复合样品中 rGO(001) 衍射峰强度随之增强, 而 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 的 (002) 晶面衍射峰强度逐渐减弱, 表明 rGO 的加入减弱了 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 的堆积程度, 抑制 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 沿着 (002) 晶面的层状生长。

图2 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品的 XRD 图谱Fig. 2 XRD patterns of rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ samples

2.2 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料的微观形貌

从 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 的 SEM 图像 (图 3(a)) 中可以看出样品的形貌主要为形状不规则的纳米颗粒, 表面粗糙, 边缘模糊。直径大约在 150 nm

左右，颗粒大小比较均匀，如图 3(c) 所示。另外从图 3(b) 观察到样品是由许多纳米颗粒堆叠在一起，颗粒表面似乎盖了一层薄纱而形成花状微球结构，因此与 rGO 的复合增大了 0wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 的表面积，Co 的成功掺入，改变了 Mo—S 之间的化学键，导致纳米颗粒发生了团聚现象^[32]。

为了进一步探究 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品

各元素的分布情况，进一步对 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品进行了 SEM-能谱面扫描，发现 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品中 Mo、Co、S 和 C 元素均匀分布在 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米片结构的整个区域(图 3(d)~3(g))，没有出现明显的化学偏析。进一步证明 Co 离子成功掺杂到 MoS₂ 基体中，在水热反应过程中 rGO 均匀地覆盖在 Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米颗粒的表面。

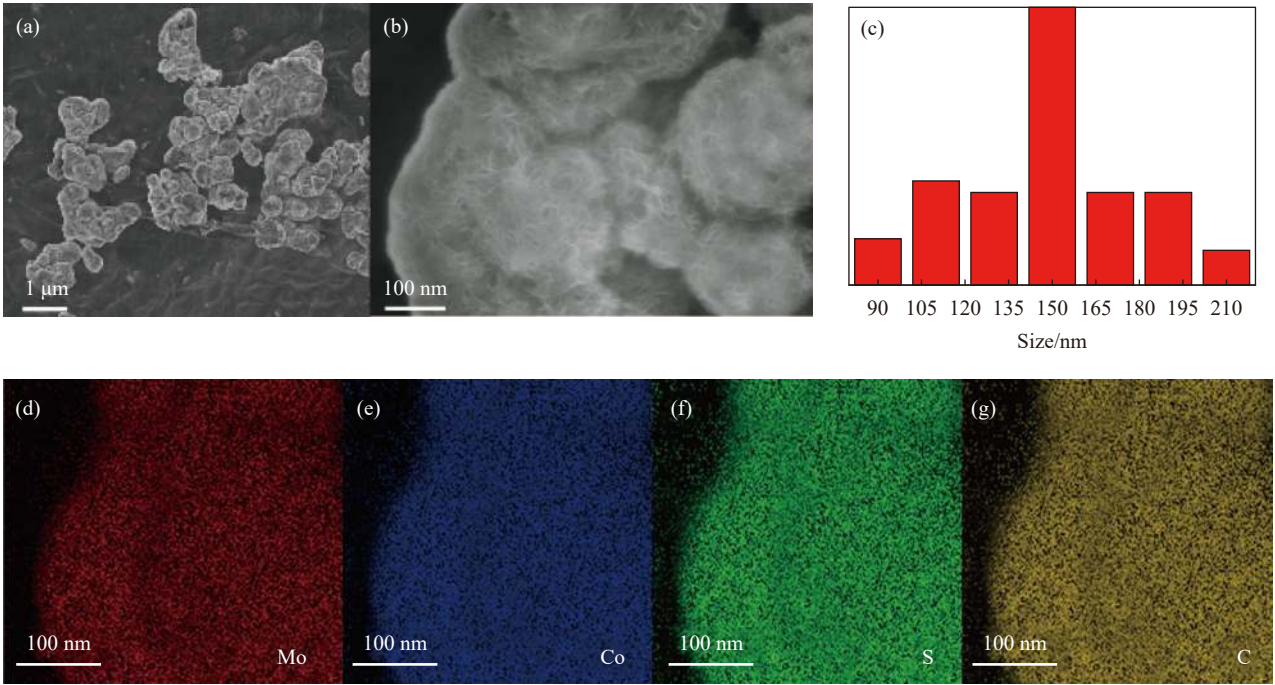


图 3 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品的 SEM 图像 ((a), (b))、粒径分布图 (c) 和元素 SEM-能谱面扫描图像 ((d)-(g))

Fig. 3 SEM images ((a), (b)), particle size distribution chart (c) and SEM-mapping scanning images ((d)-(g)) of 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ samples

图 4 是 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品的 HRTEM 图像。由图 4(a) 发现 rGO 呈现出薄薄的褶皱结构，但其层数很少，整体可以看出颗粒形态不规则的 Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 部分被薄纱状 rGO 包裹，部分镶嵌在 rGO 表面。这种结构增大了 Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料的比表面积，提供了更多的反应活性位点，提

高了粒子转移速率，从而提高了样品的电化学性能。图 4(b) 可以明显观察到有清晰有序的晶格条纹，测量其间距约为 0.283 nm 和 0.622 nm，这与六方晶体结构 MoS₂ 的 (100) 和 (002) 晶面相对应，这表明 MoS₂ 晶体沿 (002) 晶面选择性生长，这个结果与 XRD 结果一致。

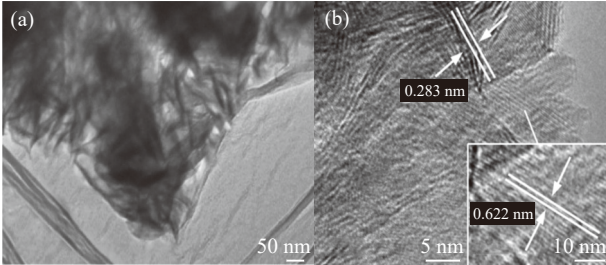


图 4 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品的 HRTEM 图像

Fig. 4 HRTEM images of 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂

图 5 是 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 的 EDS 图谱。可以看出样品中除了 Mo 和 S 以外，还主要含有 C 与 Co 元素。根据测试结果，元素的质量和原子百分比与标准化学计量吻合，可见此方法合成的样品纯度很高，结构致密。EDS 结果进一步验证了 Co 成功掺杂 MoS₂ 并与 rGO 复合成功。

2.3 电化学性能

2.3.1 循环伏安测试

图 6(a)~6(d) 是样品在扫描速率为 5~100 mV·s⁻¹、

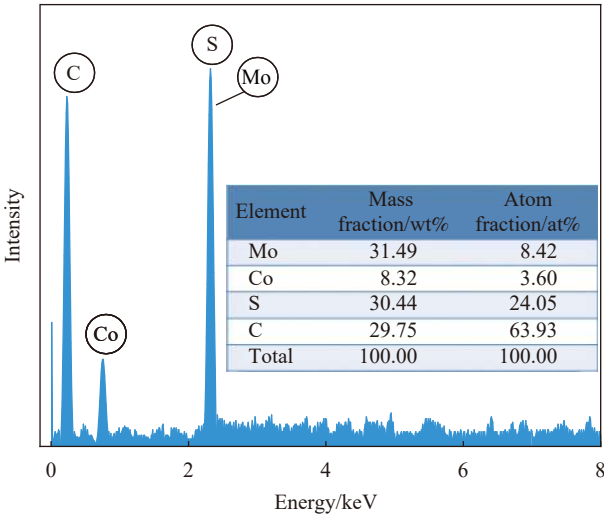


图5 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 的EDS 图谱
Fig. 5 EDS diagram of 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂

电位区间为-0.2~0.6 V 下测得的循环伏安 (CV) 曲线。可以看出，每个电极对应的曲线都有明显的氧化-还原峰，这表明与 rGO 复合后，仍保持赝电容行为。而且同一样品的相对应曲线所包围的面积随着扫描速率的增加而逐渐增大，表明其比容量也在升高，电容行为更加优异。

将所有 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品在 50 mV·s⁻¹ 扫描速率下的 CV 曲线进行对比 (图 7(a))。随着 rGO 含量的增加，电极的氧化峰和还原峰越来越明显，说明电容行为越来越优异。当 rGO 的含量为 30wt% 时的 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 电极的氧化峰和还原峰最明显，且曲线所围的面积最大，说明 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 的电容行为最优异。这是由于 Co 掺杂 MoS₂ 样品 Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米颗粒会

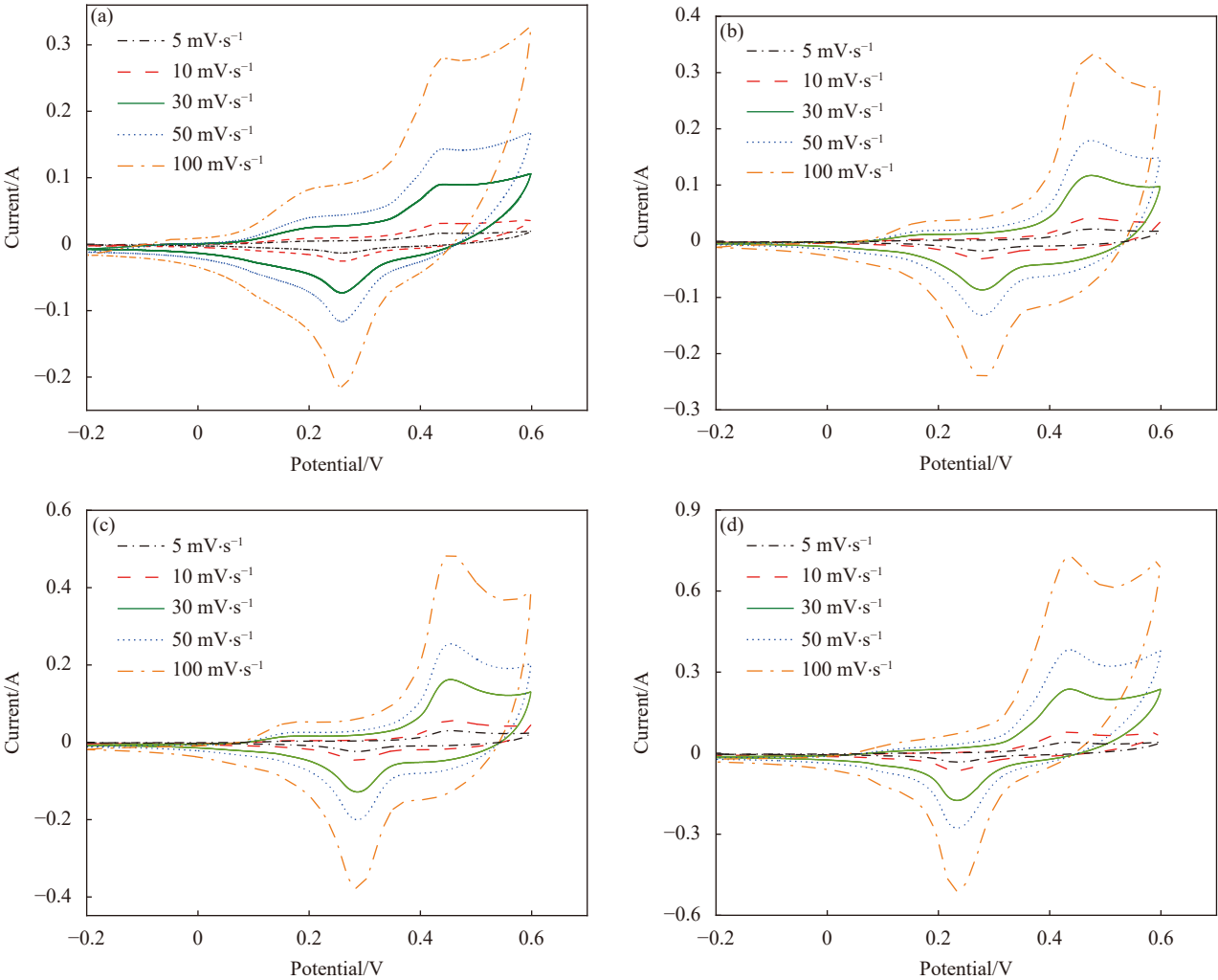


图6 0wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (a)、10wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (b)、20wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (c) 和 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (d) 电极的循环伏安 (CV) 曲线
Fig. 6 Cyclic voltammetry (CV) curves of 0wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (a), 10wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (b), 20wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (c) and 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (d)

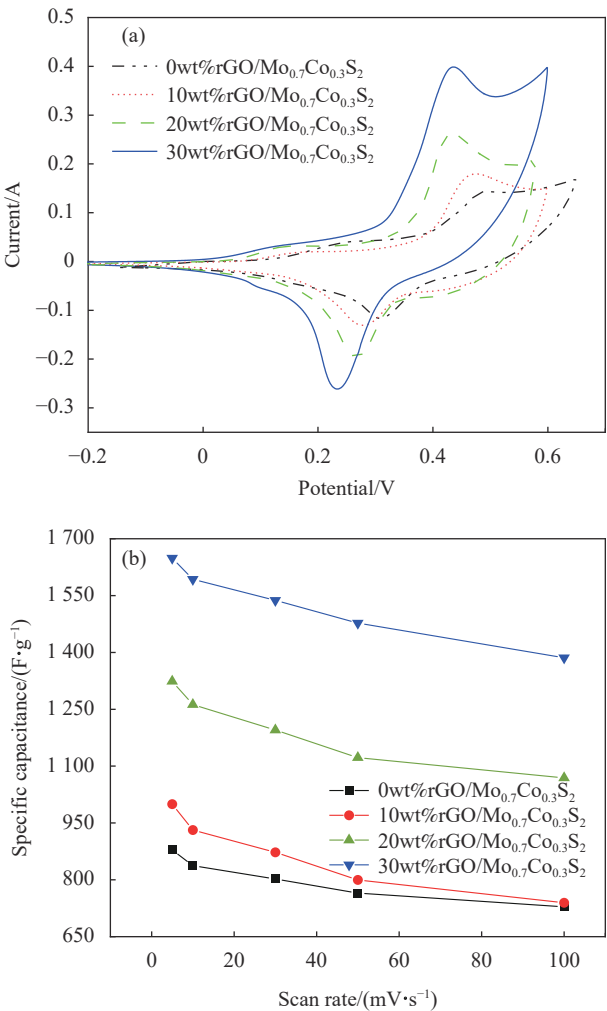


图7 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品的 CV 曲线对比图 (a) 和比电容变化曲线 (b)

Fig. 7 CV comparison diagram (a) and specific capacitance change curves (b) of rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ samples

均匀地分散于 rGO 层状结构之中，通过二者的耦合作用，使得电极的导电性得到显著提高，更有助于粒子在反应过程中的运输。

图 7(b) 为 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品在不同扫描速率下的比电容变化曲线。可知，随着 rGO 含量增加，比电容量也逐渐增大，其中 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 的比容量达到顶峰。另外，所有样品的比电容量均随扫描速率的增加而减小。通过对 0wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂、10wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂、20wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂、30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 电极在扫描速率为 5 mV·s⁻¹ 和 100 mV·s⁻¹ 下计算的比电容值，算出电容的保持率分别为 83%、65%、78% 和 86%，可见加入少量 rGO 后，比电容提高了，电容保持率却下降了。但当复合的 rGO 含量逐渐增加时电容保持率也逐渐增大。这是由于 rGO 的适量加入，增加了原有样品的比表面积，

提高了反应中离子的脱嵌能力，展现出样品电极优异的赝电容行为。

2.3.2 电化学阻抗测试

交流阻抗测试 (EIS) 曲线由低频区的近似直线和高频区的半圆弧组成，其中低频范围直线的斜率表示与离子扩散电阻相关的韦伯阻抗 (W_o) 即充放电过程中离子在电解液中的扩散电阻，高频区域的半圆直径和 Z'' 轴截距分别对应电荷转移电阻 (R_{ct}) 和溶液电阻 (R_s)。本文是将 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品在 0.01 Hz~100 kHz 频率范围内，振幅为 5 mV 条件下测量其交流阻抗。图 8(a) 是在低频区，复合样品的斜率均大于单一 Co 掺杂 MoS₂ 的样品，且斜率随着 rGO 含量的增大而增大，其中 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 电极的斜率最大。说明 rGO/

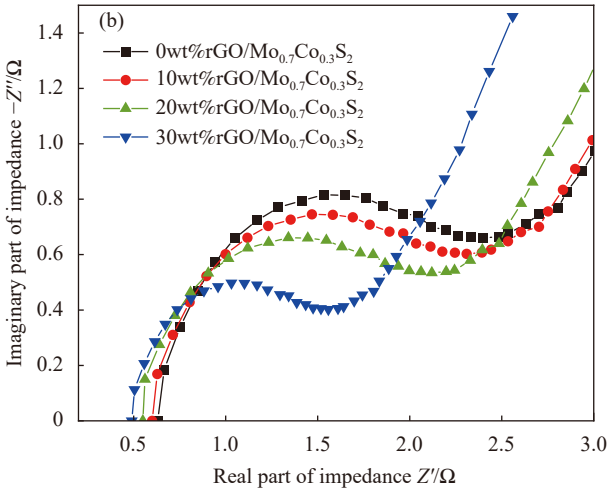
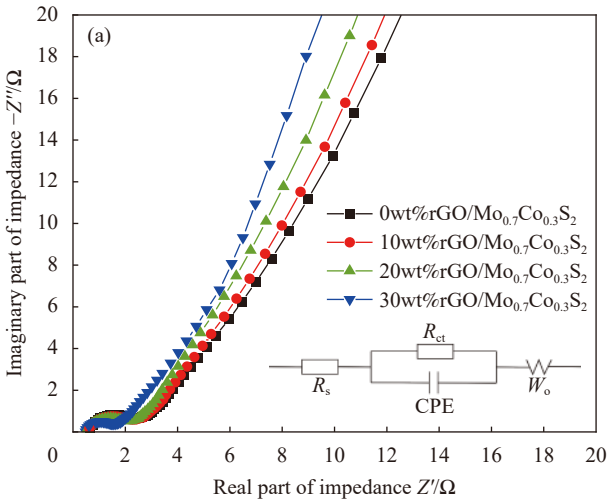


图8 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品在低频区 (a) 和高频区 (b) 的电化学阻抗谱

Fig. 8 Nyquist spectrum of rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ electrodes in low frequency region (a) and high frequency region (b)

R_s —Solution resistance; R_{ct} —Charge transfer resistance; CPE—Constant phase element; W_o —Weber impedance

Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 复合材料电极反应过程扩散阻抗较小, 有利于提高电荷转移和离子扩散。在高频区, 与单一 Co 掺杂 MoS₂ 的样品相比, rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 复合材料电极具有较小的 R_{ct} 和较低的 R_s , 其中 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 电极的 R_{ct} 和 R_s 值最小 (图 8(b)), 这结果与前面的分析一一对应。这是由于 rGO 增强了电极材料的导电性, 复合材料具有更大的比表面积和更多的电化学活性位点, 因此增强了复合材料的电化学行为。

2.3.3 恒电流充放电测试

图 9 为 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品在不同电流密度下的 GCD 曲线。可以看出, 每个样品的充放电时间都随着电流密度的增加而减小。这可能是由于当电流增加时, 电极材料中电子迁移受到抑制,

活性物质不能迅速到达固液界面参与完整的氧化还原反应, 从而导致放电时间缩短^[33]。另外所有样品的 GCD 曲线呈现非线性特征, 不同电流密度下充放电曲线呈准三角形, 每个样品都展现出了明显的电压平台, 尤其是 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 的 GCD 曲线越来越接近对称, 说明其电极的充电时长基本与放电时长相等, 展现出优异的电化学性能。

rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品在相同的电流密度 1 A·g⁻¹ 和电位区间为 0~0.4 V 条件下, 测试其恒电流充放电, 发现随着 rGO 复合含量的增加, 其充放电时长明显上升, 如图 10(a) 可以看出, 尤其是当 rGO 的含量在 30wt% 时, GCD 曲线接近对称, 说明电极的充放电时长最长且充电时长和放电时长基本相等, 电极表现出优异的电容行为。

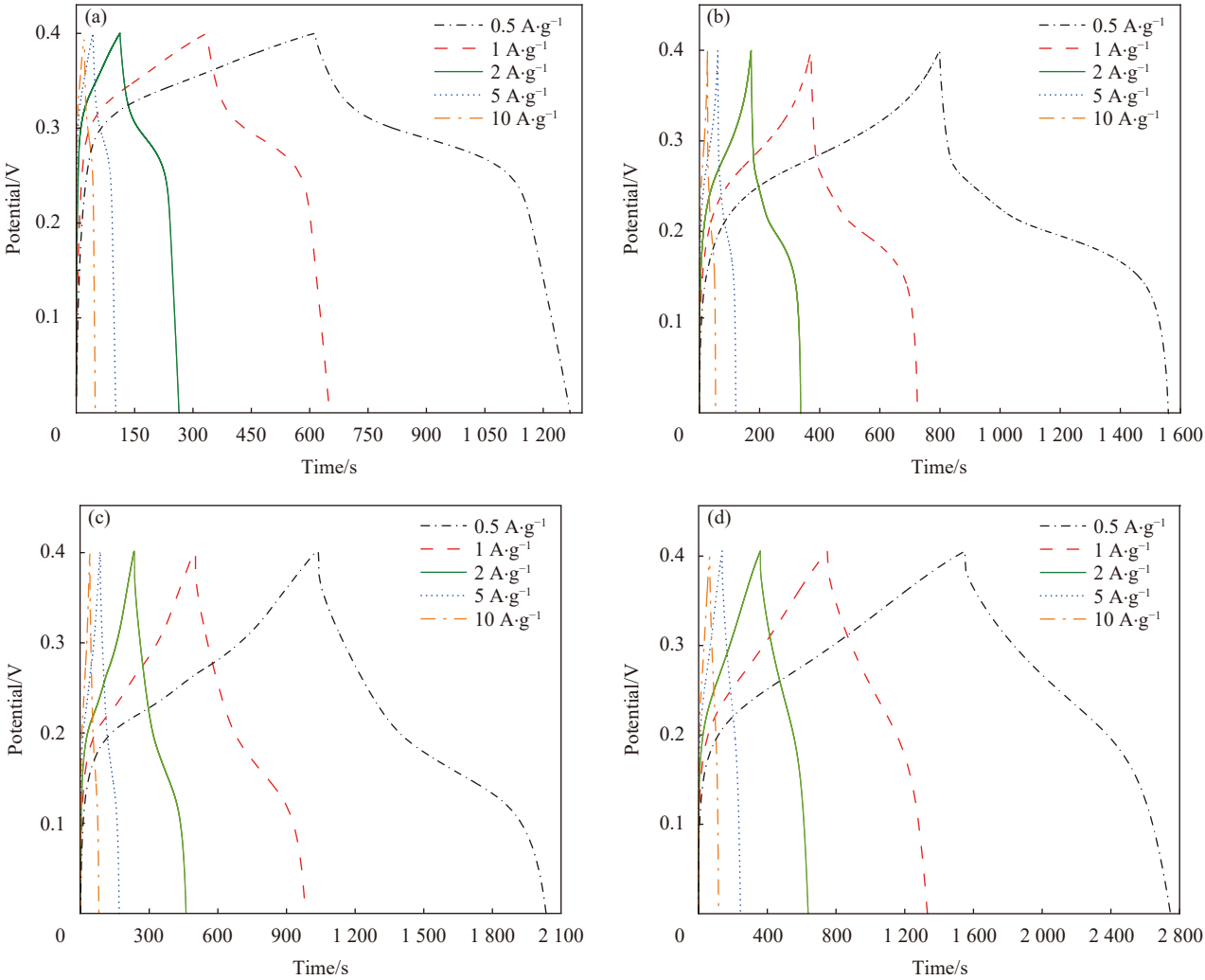


图 9 0wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (a)、10wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (b)、20wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (c) 和 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (d) 电极的恒电流充放电 (GCD) 曲线

Fig. 9 Galvanostatic charge discharge curves of 0wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (a)、10wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (b)、20wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (c) and 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ (d)

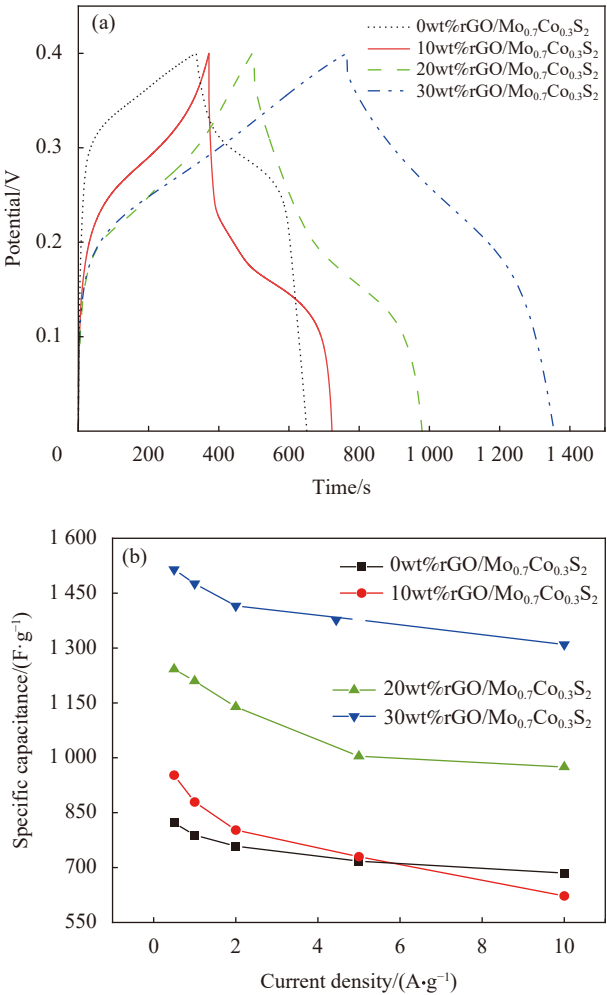


图 10 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品 GCD 曲线对比图 (a) 和电极的倍率曲线图 (b)

Fig. 10 GCD comparison diagram (a) and electrode rate curves (b) of rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ samples

探究 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 电极在不同电流密度下的比电容, 如图 10(b) 所示。测试得到在 0.5 A·g⁻¹ 时的比电容分别为: 822.13 15 F·g⁻¹、952.58 F·g⁻¹、1 242.36 F·g⁻¹ 和 1 514.60 F·g⁻¹, 电容保持率分别为 83%、65%、79% 和 86%, 可见复合样品的比容量随着 rGO 含量的增大而增大, 各电极的比电容随电流密度的增加而减小, 在相同电流密度下 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 的比容量最大、电极电容保持率最高。说明 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料具有良好的电化学性能, 可能是由于 Co 掺杂 MoS₂ 和适量的 rGO 有利于提高电极的比表面积, 从而增加电极与电解液的接触面积, 增强了电导率, 提高了氧化还原反应速率。

2.3.4 恒电流充放电长循环分析

图 11 为 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品在电流密度

5 A·g⁻¹ 下的恒电流充放电循环稳定性测试。可以看出, 经过 3 000 次循环后, rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 电极的比容量分别由 717.50 F·g⁻¹、729.63 F·g⁻¹、1 004.38 F·g⁻¹ 和 1 377.00 F·g⁻¹ 降为 688.80 F·g⁻¹、582.71 F·g⁻¹、884.12 F·g⁻¹ 和 1 307.87 F·g⁻¹, 库伦效率分别为: 96%、80%、88% 和 95%。

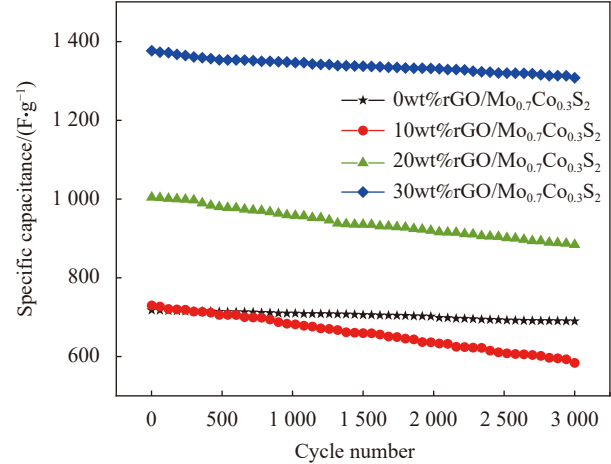


图 11 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品的循环稳定性图

Fig. 11 Comparison diagram of constant current charge/discharge long cycle test

显然 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 复合材料循环稳定性比单一 Co 掺杂 MoS₂ 的样品高, 随着 rGO 含量的提高, 复合材料的循环稳定性也逐渐提升, 其中 30wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 样品具有最大的比电容, 表现出更好的循环稳定性。表明通过 Co 掺杂 MoS₂ 的样品与适量 rGO 的复合, 可以极大提高 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料的电化学性能。而且随着 rGO 含量的增加, 复合材料的循环稳定性和单体 0wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 的相差不是很大, 保留了 0wt%rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 稳定性好的特点。因此, rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料适合作超级电容器电极材料。

3 结论

(1) 采用简单水热法成功合成了不同氧化石墨烯 (rGO) 含量的 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料, 对其微观结构、元素分布和电化学性能进行了研究。

(2) 利用 XRD 分析了 rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料的结晶性能, 从样品的峰位和强度确定 Co 成功掺杂到 MoS₂ 并且掺杂后的 Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 与 rGO 成功复合。从 SEM 图像中观察到样品为六方结构, 结晶度良好, 形貌以纳米花状微球为主。从 EDS 结果可以得出复合样品的元素质量和原子

百分比与标准化学计量吻合。

(3) 通过循环伏安法 (CV) 测试, 结果发现 30wt% rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 的电容性能最优异, 在 5 mV·s⁻¹ 和 100 mV·s⁻¹ 的扫描速率下的比电容分别为 1 648.75 F·g⁻¹ 和 1 386.06 F·g⁻¹, 电容保持率为 86%。电化学阻抗谱 (EIS) 测试结果表明 rGO 优化了电极材料的导电性。从恒电流充电放电 (GCD) 测试的结果可以看出复合样品的比电容值随着 rGO 含量的增加而明显提升, 而且长循环测试发现复合样品电极的稳定性相差不大, rGO/Mo_{0.7}Co_{0.3}S₂ 纳米复合材料保留了基体材料稳定性的优点。

参考文献:

- [1] OUYANG T, HUANG S, WANG X T, et al. Nanostructures for electrocatalytic CO₂ reduction[J]. *Chemistry A European Journal*, 2020, 26(62): 14024-14035.
- [2] 许进博, 董晓珠, 孔存辉, 等. SrTiO₃/TiO₂复合薄膜的制备及其光电化学阴极保护性能[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(8): 3929-3935.
XU Jinbo, DONG Xiaozhu, KONG Cunhui, et al. Preparation of SrTiO₃/TiO₂ composite film and its photoelectrochemical cathodic protection performance [J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2022, 39(8): 3929-3935(in Chinese).
- [3] NAZIR M S, ALI Z M, BILAL M, et al. Environmental impacts and risk factors of renewable energy paradigm—A review[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2020, 27(27): 33516-33526.
- [4] LIPPKE B, PUETTMANN M E, JOHNSON L, et al. Carbon emission reduction impacts from alternative biofuels[J]. *Forest Products Journal*, 2012, 62(4): 296-304.
- [5] HUANG Y, ZHU M S, PEI Z X, et al. Extremely stable polypyrrole achieved via molecular ordering for highly flexible supercapacitors[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(3): 2435-2440.
- [6] CHEN W, XIA C, ALSHAREEF H N. Graphene based integrated tandem supercapacitors fabricated directly on separators[J]. *Nano Energy*, 2015, 15: 1-8.
- [7] DONG L B, XU C J, LI Y, et al. Breathable and wearable energy storage based on highly flexible paper electrodes[J]. *Advanced Materials*, 2016, 28(42): 9313-9319.
- [8] ZHAO C H, ZHOU Y N, GE Z X, et al. Facile construction of MoS₂/RCF electrode for high-performance supercapacitor[J]. *Carbon*, 2018, 127: 699-706.
- [9] UJJAIN S K, AHUJA P, BHATIA R, et al. Printable multi-walled carbon nanotubes thin film for high performance all solid state flexible supercapacitors[J]. *Materials Research Bulletin*, 2016, 83: 167-171.
- [10] LI W, MA Y Q, WANG X L, et al. Electric field effects on the electronic structures of MoS₂/antimonene van der Waals heterostructure.[J]. *Solid State Communications*, 2019, 293: 28-32.
- [11] WANG Y P, HUANG S, ZHAO H, et al. First principles study on properties of monolayer MoS₂ under different strains[J]. *Brazilian Journal of Physics*, 2021, 51(4): 1230-1236.
- [12] 谢杭明, 吴汉卿, 何志伟, 等. MoS₂/MXene纳米复合物的研究进展[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(3): 1005-1016.
XIE Hangming, WU Hanqing, HE Zhiwei, et al. Research progress of MoS₂/MXene nanocomposite [J]. *Acta Materialiae Compositae Sinica*, 2022, 39(3): 1005-1016(in Chinese).
- [13] BAFEKRY A, STAMPFL C, AKGENC B, et al. Control of C₃N₄ and C₄N₃ carbon nitride nanosheets' electronic and magnetic properties through embedded atoms[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2020, 22(4): 2249-2261.
- [14] VU T V, HIEU N V, THAO L T P, et al. Tailoring the structural and electronic properties of an SnSe₂/MoS₂ van der Waals heterostructure with an electric field and the insertion of a graphene sheet[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2019, 21(39): 22140-22148.
- [15] ACERCE M, VOIRY D, CHHOWALLA M. Metallic 1T phase MoS₂ nanosheets as supercapacitor electrode materials[J]. *Nature Nanotechnology*, 2015, 10(4): 313-318.
- [16] KRIVOSHEEVA A V, SHAPOSHNIKOV V L, BORISENKO V E, et al. Theoretical study of defect impact on two-dimensional MoS₂[J]. *Journal of Semiconductors*, 2015, 36(12): 1220021-1220026.
- [17] ZHOU Z B, ZHANG Y H, ZHANG X W, et al. Suppressing photoexcited electron-hole recombination in MoSe₂/WSe₂ lateral heterostructures via interface-coupled state engineering: A time-domainab initio study[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(39): 20621-20628.
- [18] CHEN T T, WANG R, LI L K, et al. MOF-derived Co₉S₈/MoS₂ embedded in tri-doped carbon hybrids for efficient electrocatalytic hydrogen evolution[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2020, 44: 90-96.
- [19] HU J Y, LI Y H, ZHANG S S, et al. MoS₂ supported on hydrogenated TiO₂ heterostructure film as photocathode for photoelectrochemical hydrogen production[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2019, 44(59): 31008-31019.
- [20] MISHRA R K, CHOI G J, SOHN Y, et al. A novel rGO/N-rGO supercapacitor architecture for a wide voltage window, high energy density and long-life via voltage holding tests[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(19): 2893-2896.
- [21] CHITHAIAH P, RAJU M M, KULKARNI G U, et al. Simple synthesis of nanosheets of rGO and nitrogenated rGO[J]. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, 2020, 11: 68-75.

- [22] AHAMED M, AKHTAR M J, KHAN M A M, et al. SnO₂-doped ZnO/reduced graphene oxide nanocomposites: Synthesis, characterization, and improved anticancer activity via oxidative stress pathway[J]. *International Journal of Nanomedicine*, 2021, 16: 89-104.
- [23] HE G P, BAI Y X, HUANG F, et al. Enhanced electrochemical energy storage of rGO@Co_xS_y through nanostructural modulation[J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(10): 13639-13655.
- [24] 叶喜葱, 欧阳宾, 杨超, 等. 石墨烯-碳基铁粉线材的制备及其吸波性能分析[J]. *复合材料学报*, 2022, 39(7): 3292-3302.
- YE Xicong, OUYANG bin, YANG Chao, et al. Preparation of graphene-carbonyl iron powder wire and analysis of its absorbing properties [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2022, 39(7): 3292-3302(in Chinese).
- [25] WEI Y, ZHANG X, ZHAO Z L, et al. Controllable synthesis of P-doped MoS₂ nanopetals decorated N-doped hollow carbon spheres towards enhanced hydrogen evolution[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 297: 553-563.
- [26] GUO S N, MIN Y L, FAN J C, et al. Stabilizing and improving solar H₂ generation from Zn_{0.5}Cd_{0.5}S nanorods@MoS₂/rGO hybrids via dual charge transfer pathway[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(5): 2928-2934.
- [27] ZHAO Y, ZHANG X, WANG T, et al. Fabrication of rGO/CdS@2H, 1T, amorphous MoS₂ heterostructure for enhanced photocatalytic and electrocatalytic activity[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(41): 21409-21421.
- [28] CHE Z Z, LI Y F, CHEN K X, et al. Hierarchical MoS₂@rGO nanosheets for high performance sodium storage[J]. *Journal of Power Sources*, 2016, 331: 50-57.
- [29] JIA Y L, WANG Z H, WANG L Y, et al. Awakening solar hydrogen evolution of MoS₂ in alkaline electrolyte through doping with Co [J]. *ChemSusChem*, 2019, 12(14): 3336-3342.
- [30] CHEN Z Y, YAN H X, LIU T Y, et al. Improved mechanical and tribological properties of bismaleimide composites by surface-functionalized reduced graphene oxide and MoS₂ coated with cyclotriphosphazene polymer[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(118): 97883-97890.
- [31] EL-SHAHAT M, MOKHTAR M, RASHAD M M, et al. Electrical studies on a single, binary, and ternary nanocomposites of Mn₃O₄@TiO₂@rGO [J]. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021, 32(8): 10224-10239.
- [32] KUMAR R. NiCo₂O₄ nano-/microstructures as high-performance biosensors: A review[J]. *Nano-Micro Letters*, 2020, 12(9): 262-313.
- [33] CHENG H, SHAPTER J G, LI Y Y, et al. Recent progress of advanced anode materials of lithium-ion batteries[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2021, 57(6): 451-468.