

A Review on Synthesis and Application of Copper Cobalt Sulfide Nanomaterials

Hao Wang, Weixin Yang, Yahui Liu, Ruona Liu, Xiangrui Guo, Tingting Lin, Yinlu Ye, Dewu Yin*

Wenzhou University, College of Chemistry & Materials Engineering, Wenzhou Zhejiang
Email: *dewuyin@wzu.edu.cn

Received: Mar. 4th, 2018; accepted: Mar. 22nd, 2018; published: Mar. 29th, 2018

Abstract

In recent years, the ternary metal-based sulfide nanomaterials have become the hotspot in material research due to their multiple structures and rich reserves. Because it is difficult to synthesize ternary sulphide with pure phase, there are few researches and reports on nanoscale ternary chalcogenides. This article mainly introduces the conventional synthesis methods of copper, cobalt and sulfur (CuCo_2S_4) nanomaterials and their application in various fields such as photothermal therapy, preparation of high performance supercapacitors, lithium ion batteries and various types of reaction catalysts. Finally, it points out the existing problems of copper, cobalt and sulfur (CuCo_2S_4) nanomaterials and the future development direction.

Keywords

Copper Cobalt Sulfur, Nanomaterials, Synthesis, Performance, Application

铜钴硫纳米材料的合成及应用研究概述

王豪, 杨伟鑫, 刘雅慧, 刘若纳, 郭祥瑞, 林婷婷, 叶寅路, 尹德武*

温州大学化学与材料工程学院, 浙江 温州
Email: *dewuyin@wzu.edu.cn

收稿日期: 2018年3月4日; 录用日期: 2018年3月22日; 发布日期: 2018年3月29日

摘要

近年来, 三元金属基硫化物纳米材料因结构多元和储量丰富的特点, 对其应用的研究已经成为了当今材

*通讯作者。

文章引用: 王豪, 杨伟鑫, 刘雅慧, 刘若纳, 郭祥瑞, 林婷婷, 叶寅路, 尹德武. 铜钴硫纳米材料的合成及应用研究概述[J]. 材料科学, 2018, 8(3): 245-252. DOI: 10.12677/ms.2018.83026

料研究的热点。因尺寸纯相的三元硫化物合成较为困难，目前对于纳米级三元硫族化合物的研究及报道较少。本文主要介绍了铜钴硫(CuCo_2S_4)纳米材料的常规合成方法以及在光热疗法、制备高性能的超级电容器、锂离子电池和各类反应催化剂等各个领域的应用。最后指出了铜钴硫(CuCo_2S_4)纳米材料目前存在的问题以及今后的发展方向。

关键词

铜钴硫, 纳米材料, 合成, 性能, 应用

Copyright © 2018 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

相比于二元硫化物，三元硫族化合物晶体具有结构复杂，成分多样化的特点，在新型纳米材料领域显示了出众的研究价值。而在三元硫化物纳米材料中， CuCo_2S_4 具有尖晶石结构，Cu 占据四面体位置，Co 占据八面体位置，表现出一些有趣的电学和磁学方面的性质[1]。 CuCo_2S_4 也因为其成本较低、制备方法简便和应用面广的特点，已被视为一种具有发展前景的新型材料。 CuCo_2S_4 作为纳米材料的应用十分广泛，这和其具有的独特结构和性质是密不可分的。 CuCo_2S_4 纳米材料具有较好的光热性能，光稳定性[2]，较好的生物相容性和磁共振成像能力[3]，被证明了在新型高效光热疗法中应用的可行性[2] [3]。良好的催化性能和电化学性能也让 CuCo_2S_4 纳米材料在催化反应和能源转换装置材料中显示出竞争力，从而也在环境治理以及新能源开发等全球热点问题中崭露头角。

2. CuCo_2S_4 纳米材料的合成方法

多功能纳米复合材料的开发往往受到复杂的合成工艺的限制，因此，三元硫化物由于其在制备和应用上的优势而成为热点领域[4]。一方面相比一般纳米复合材料，精确合成 CuCo_2S_4 纳米材料只需要一些简单的合成步骤，而不需要复杂程序。另一方面与二元硫化物相比， CuCo_2S_4 纳米材料又结合了 Cu 和 Co 两种金属硫化物的优点，展示出性能上的优势。迄今为止，科研工作者们已经运用这些方法合成了不同形貌的 CuCo_2S_4 纳米材料。

2.1. 溶液法

早期研究者曾使用高温固态反应来合成 CuCo_2S_4 ，但这种方法产生的颗粒呈现聚集态，不具备太高的比表面积，因而不适用于非均相催化的应用。鉴于此，Alex M 等[1]针对 CuCo_2S_4 纳米材料表面积低的特点，设计了一种在 200℃条件下，基于溶液合成 CuCo_2S_4 胶体纳米颗粒的方法。以三正辛基氧化磷(tri-n-octylphosphine oxide)、油酸、 $\text{Cu}(\text{Ac})_2$ 、 $\text{Co}(\text{Ac})_3$ 和油胺为原料，真空条件下将混合物在 110℃下维持 30 分钟，然后在氩气保护下加入溶解在油胺中的硫，并将混合物加热至 200℃维持 1 小时，得到了 CuCo_2S_4 胶体纳米颗粒。而最后合成的产物也充分印证了这一方法合成的 CuCo_2S_4 纳米材料具有尺寸小、分散性高的特点，更有利于发挥其在电催化方面的性能。

2.2. 水热合成法

水热合成法是以高压釜为反应容器，运用均相成核及非均相成核机理，在高温高压条件下合成新化

合物的方法。其具有操作简单、产品形貌较好的特点,在所有合成 CuCo_2S_4 的方法中有着最广泛的应用。Zhu 等[6]以 $\text{Cu}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{Ac})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 为原料,溶于乙二醇和蒸馏水的混合溶剂中并搅拌 30 min。随后,在剧烈磁力搅拌下向溶液中加入硫脲。在 180°C 条件下反应 24 小时,成功制得了由许多纳米片组成的 CuCo_2S_4 颗粒(图 1(a))。Rakesh 等[7]则将 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和硫脲溶于 50 ml 去离子水/乙二醇混合溶剂中,在 90°C 条件下反应 48 小时,也得到了颗粒均匀的 CuCo_2S_4 纳米材料(图 1(b))。Nie 等[8]则将 Cu 源、Co 源和 S 源换成了 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$,以乙二醇为溶剂,将混合物加热至 200°C 保持 12 小时。得到平均尺寸为 5 微米的类花状 CuCo_2S_4 颗粒(图 1(c))。You 等[9]以 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 为原料溶解在乙二醇和异丙醇的溶液中,以硫脲作为硫源。在 180°C 加热 12 h,并将前体在 350°C 下退火 2 小时得到了分层 CuCo_2S_4 空心球(图 1(d))。

3. CuCo_2S_4 纳米材料的应用

3.1. 光热疗法方面的应用

近年来,医学的快速发展提高了对疾病的检测和治疗能力,显著提高了人们的健康水平。但仍有许多难以克服的健康问题,癌症就是其中之一。如何有效地诊断并治疗癌症已经成为了当今医学界亟待解决的难题。光热疗法(Photothermal therapy)具有微创性,高选择性和副作用小的优点,因此成为了一项很有研究前景的肿瘤治疗方法。而 CuCo_2S_4 作为一种新型多功能纳米材料的出现,结合光热疗法也为癌症的诊断和治疗提供了一条新途径。

光热疗法要求光热剂材料具有较高的光热性能,这能使光热剂在适当的激光照射下产生局部温度升高,从而达到杀死癌细胞的治疗效果。其中铜基硫化物纳米材料引起了广泛关注,它具有成本低、光热转化效率高、光稳定性好和吸收能力好的特点。已有的实验数据表明,纳米尺寸的二元铜基硫化物在光热方面表现出强烈的近红外(NIR, 700~1400 nm)吸收,而 CuCo_2S_4 纳米材料作为一种三元铜基硫化物

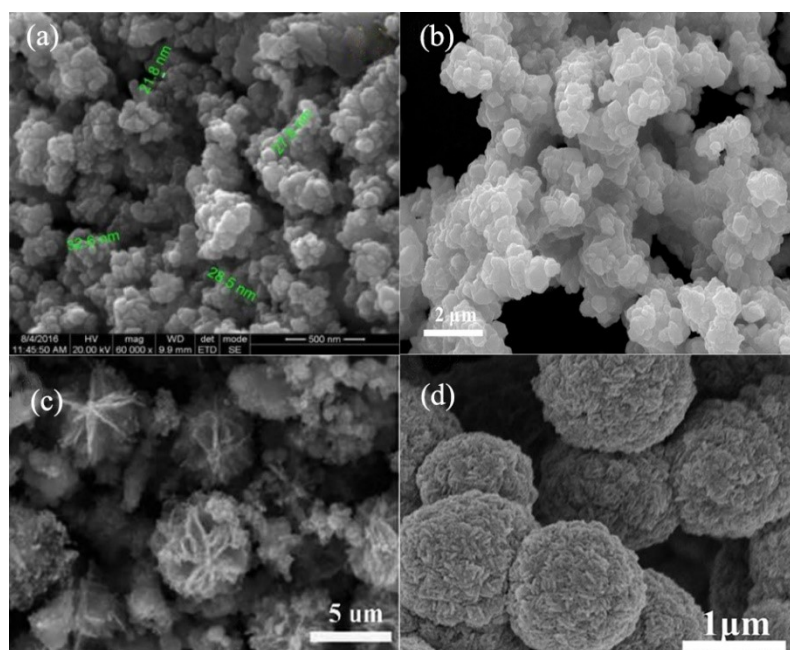


Figure 1. SEM of (a) and (b) is nanomaterial [6] [7]; (c) are particles like flower [8]; (d) is hollow ball [9]

图 1. (a), (b)为纳米颗粒; (c)为类花状颗粒; (d)为空心球的扫描电镜图

纳米材料, 也很好继承了基体的这一性质[9] [10] [11], 光热转换效率高达 73.4% [2], 具有良好的光热性能和光稳定性。同时, 材料的成像能力也是至关重要的。优良的成像能力能确定肿瘤的准确位置、大小和形状, 从而达到好的诊断和治疗效果。而作为医疗用材料, 为了避免光热试剂浓度过高而对身体产生毒性作用, 治疗上选用成像试剂浓度相对较低的磁共振(MR)成像。而 CuCo_2S_4 纳米材料中, 因为 Co 中不成对的 3d 电子, 提供了磁性, 因而 CuCo_2S_4 纳米材料具有 MR 成像能力。除此之外, CuCo_2S_4 纳米材料还具有较好的生物相容性和光声(PA)成像能力[4]。同时控制 CuCo_2S_4 纳米材料的尺寸小于 10 nm, 还能避免纳米颗粒在重要器官中的积累而导致的急性毒性和长期炎症反应。以上诸多性质都证明了合适尺寸的 CuCo_2S_4 纳米材料在应用新型高效光热疗法热消融 HeLa 肿瘤中能提供一个良好的诊断和治疗平台[2] [4]。

3.2. 催化方面的应用

CuCo_2S_4 纳米材料由于其自身独特的纳米结构、电子结构[12] [13]、光电[14]和机械等性能, 能作为氧还原、氧演变和氢析出等众多反应中的催化剂, 已被报道在催化方面具有广泛的应用[14] [15] [16]。

3.2.1. 电催化下的氧还原和氧演变

CuCo_2S_4 作为一种混合金属硫化物, 在氧演化(OER)中表现出低的 Tafel 斜率、高耐久性和较低质量下的高周转频率负荷等优点, 在氧还原(ORR)也表现出高的催化活性, 显示出优异的双功能催化性能。这主要归功于 Cu^{2+} 位点实现了对 OH、O 和 OOH 活性物质的有效吸附[15]并提供了一个高度活跃的高自旋状态的八面体 Co^{3+} 催化。Shulin Zhao 等[14]合成的 CuCo_2S_4 纳米片(厚度 10~13 nm)在 ORR 反应中, 起始还原电位和半波电位分别为 0.90 和 0.74 V。Meenakshi 等[15]利用水热合成法得到的 CuCo_2S_4 纳米片(厚度 8~15 nm), 此纳米片在 $10 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 电流密度下可提供 310 mV 的超电势值, 而且循环 10,000 圈后超电势值变化不大。在 $10 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 扫速下可持续 12 小时的氧气释放, 而没有任何活性降解, 优于 Co_3S_4 和 $\text{Cu}_0.5\text{Co}_2.5\text{S}_4$ 。说明了 CuCo_2S_4 纳米片对于电催化下的氧还原和氧演变反应具备优秀的催化活性和稳定性。

3.2.2. 菌头耦合反应

菌头耦合(Sonogashira)反应应用于许多天然产物的合成, 烯二炔类抗生素以及工程材料的制备。与以往报道的催化剂相比, Roghayeh 等[13]发现 CuCo_2S_4 纳米材料和 $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{RGO}$ 纳米杂化材料显示出对芳基氯化物衍生物的高度改进催化活性。尤其是在较短反应时间(20 分钟)和较低的 Cu 负载量(0.4 mol%), $\text{CuCo}_2\text{S}_4/\text{RGO}$ 纳米杂化材料具有显著的催化活性。

3.2.3. 芬顿反应

现今含有有机染料的废水已经成为近年来困扰人们的一个环境问题, 在这种大背景下, Fenton 反应(使用 $\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$ 产生 $\cdot\text{OH}$)因其成本节约和环境友好的特点脱颖而出。Zhang 等[17]实验发现, CuCo_2S_4 是一种有效的催化剂用以替代 Fenton 反应常用的铁盐, 在保证催化效率的同时, 能规避使用铁盐产生的大量污泥。Zhang 等用两步法制备的碳纳米管包覆的 CuCo_2S_4 纳米颗粒, 不仅表现出比 CuS 和 CoS 更高的催化速率, 而且在 pH 值 3~12 内表现出一定的催化活性。同时提高了催化速率和极端 pH 值下的催化性能, 提高了重复使用性, 是有前景的 Fenton 反应催化剂。

3.2.4. 氢析出反应

同样是在环境保护的大背景下, 清洁能源的开发同样受到人们重视, 其中氢能源被认为是最干净的化学燃料。而 CuCo_2S_4 纳米材料也被发现在氢析出反应中显示出有良好的活性和稳定性。Ge 等[16]用简便的一锅法制备了 CuCo_2S_4 团簇, 应用于氢析出反应后发现其具有良好的催化活性。这主要归功于

CuCo₂S₄ 独特的纳米结构增强了电导率和电化学表面积，可以说为设计三元硫化物氢析出催化剂开辟了一个潜在机会。

3.3. 超级电容器中的应用

能源危机和环境问题同为二十一世纪人类投入巨大心血亟待解决的问题，为了应对能源危机，许多新型的能源转换装置应运而生。近年来，超级电容器由于其优异的循环稳定性和出色的功率密度而受到越来越多的关注[18] [19]。研究发现[20] CuCo₂S₄ 及其复合材料可以作为赝电容器的活性电极材料，三元硫化物 CuCo₂S₄ 电极因其优秀的机械性能和 Cu, Co 之间的协同作用[3]，表现出电化学活性面积大和电荷转移电阻低[21]的特点。更直接地表现为高的比电容、能量密度、倍率性能、库伦效率和循环稳定性[3] [22]-[27]。

Abu 等[3]用简单的水热法合成 CuCo₂S₄ 电极膜，在 10 A·g⁻¹ 的电流密度下达到 516.3 F·g⁻¹ 的最大电容，并在 6.64 kW·kg⁻¹ 的功率密度下可获得 35.15 Wh·kg⁻¹ 的高能量密度。CuCo₂S₄ 电极在非常高的电流密度 50 A·g⁻¹ 下进行 10,000 次充电/放电循环稳定性测试，显示出 66% 的优异保持率，库伦效率约为 99%。Zhang 等[5]以花状 CuCo₂S₄ 纳米颗粒作为电极材料，在电流密度为 5 mA·cm⁻² 时，电极的电容可达 908.9 F·g⁻¹。在 30 mA·cm⁻² 时，循环稳定性出色，2000 次循环后与其初始容量相比，保持了 91.1% 的循环稳定性。Xu 等[28]合成的 CuCo₂S₄ 纳米颗粒表现出宽工作电压和优异的电化学性能，即：在 3 mA·cm⁻² 的电流密度下的面积电容为 274.5 mF·cm⁻²，能量密度高达 15.0 Wh·kg⁻¹，功率密度为 422.5 W·kg⁻¹，循环稳定性极佳，在 5000 次循环后的电容保持率为 94.7%。

所有这些结果表明 CuCo₂S₄ 纳米材料在超级电容器中的应用是成功的。也证明了 CuCo₂S₄ 电极满足了超级电容器快速充电[29]、长周期寿命[30]、稳定性优异和性能安全[31] [32]的要求，而且材料及合成成本较低，是优秀的超级电容器电极材料。

3.4. 锂离子电池中的应用

电池和超级电容器被认为是同等重要的能量储备设施。作为储能设备，锂离子电池的性能很大程度上受到电极材料的影响[33] [34]。电极材料不仅被要求有高的比容量，而且要尽量保证电池的高速率和循环寿命。在这些性质方面，CuCo₂S₄ 纳米材料因其独特的物理和化学性质受到了极大的关注。

3.4.1. 优良的循环稳定性和循环寿命

Nie 等[8]提出将过渡金属氧化物作为阳极材料时，在充放电过程中发生了体积膨胀，从而导致了电极材料循环性能的衰减。而 Cu 元素能在这个过程中提供缓冲基质，同时 Cu 和 Co 之间良好的协同作用也改善了离子扩散和电子传输，这都使 CuCo₂S₄ 纳米材料电极的循环稳定性和循环寿命得到了提升。

3.4.2. 高的比容量甚至“超容量”

Co 元素为材料提供了一个高的理论容量[35]，电化学检测也表明纳米结构的 CuCo₂S₄ 颗粒具有高的比容量[6]。不仅如此，CuCo₂S₄ 纳米材料在循环 10 圈后还表现出容量不减反而增加的“超容量”现象，这是因为 Co 元素对“超容量”现象的产生具有催化作用。

与此同时，CuCo₂S 纳米材料具有相对更高的比表面积[6]，其颗粒直径小，接触更好，这直接使 CuCo₂S₄ 电极在比容量、倍率性、循环稳定性方面得到了提升。而作为金属硫化物电极，CuCo₂S₄ 电极相比金属氧化物电极具有更好的电子电导率、机械性能和热稳定性。不仅如此，CuCo₂S₄ 和碳材料的复合材料也展现出电化学性能方面的潜力。Rakesh 等[7]合成了 CuCo₂S₄ 原位碳包裹复合材料，并发现与纯 CuCo₂S₄ 相比其具有更低的电荷转移电阻，在 0.2 C(电流密度为 137 mA·g⁻¹)的速率下循环 30 次后 CuCo₂S₄ 原位

碳包裹复合材料高出了 $195 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的容量。而 Nie 等[8]合成出花状 CuCo_2S_4 纳米片/石墨烯(CCS-G)复合材料, 不仅全方面地表现出更高的可逆容量、循环稳定性等优越性能, 而且在 1C 的高电流密度下, CCS-G 在 500 次循环后仍保持高达 $866.3 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比容量。

综上所述, CuCo_2S_4 电极在电化学检测中表现出高比容量、高倍率性、高循环寿命等特点, 证明了它作为高性能储能电极材料的巨大潜力。

3.5. 太阳能电池中的应用

在传统能源的消耗和全球环境问题日益增长的大背景下, 再生能源的研究引起了全球范围内科研工作者的研究兴趣。而太阳能电池由于其优越的优势, 被认为是最有前景的能源转换装置之一。Luo 等[36]发现以三元钴基硫化物可以作为传统太阳能电池反电极的有效替代物。用 CuCo_2S_4 替代了传统的太阳能电池反电极, 在与多硫化物电解质结合使用时, 发现其就有高度的催化活性, 性能上能和 Cu_2S 媲美并超越了 Co_3S_4 。同时, 考虑在实际生产中 CuCo_2S_4 纳米材料制备成本较低, 也证明了其在太阳能电池应用方面有好的前景。

4. 展望

CuCo_2S_4 纳米材料在制备上克服了传统多功能纳米复合材料复杂的合成工艺的限制, 摒弃了传统的固相法而运用简单的水热法就能制备各种形貌的 CuCo_2S_4 纳米颗粒, 降低了合成条件的同时提高了安全性, 在制备方法上取得了突破性的进展。同时, 在应用方面, CuCo_2S_4 纳米材料价格经济, 性能稳定, 而在超级电容器、锂离子电池和各类反应催化剂等各个领域都展现出强的竞争力, 兼具优异的物理和化学性能, 是材料科学领域开辟新材料的研究热点之一。尽管 CuCo_2S_4 纳米材料在各个领域都有巨大的发展潜力, 但就目前而言, 仍存在不少问题亟待解决:

1) 纯相的 CuCo_2S_4 纳米材料较难合成, 针对不同的用途, CuCo_2S_4 纳米材料的合成方法和提纯手段有待简化。

2) CuCo_2S_4 纳米颗粒在肿瘤治疗过程中可能会在重要器官中的积累而没有及时从身体清除导致急性毒性或长期炎症反应, 而尺寸过小会影响对肿瘤判断, 因此目前只能中和性的选择治疗方式。

3) CuCo_2S_4 纳米材料用于电容器时电导率较氧化物更高, 且经济实用, 但它的电容性能仍然有限。由于形貌和大小在确定其电化学性能方面起着至关重要的作用, 目前已有的主要解决办法在于改善其纳米结构, 发展为 3 维, 今后时候能否发展为多维化, 提高比表面积有待探究。

基金项目

国家自然科学基金(21601138); 浙江省自然科学基金(LY17E020003); 浙江省教育厅项目(Y201533284); 浙江省新苗计划(2017R426021); 温州市科技局项目(W20170011); 温州大学科技项目(DC2017067、17SK47)。

参考文献

- [1] Wiltrout, A.M., Read, C.G., Spencer, E.M., *et al.* (2015) Solution Synthesis of Thiospinel CuCo_2S_4 Nanoparticles. *Inorganic Chemistry*, **55**, 221-226. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.5b02158>
- [2] Li, B., Yuan, F., He, G., *et al.* (2017) Ultrasmall CuCo_2S_4 Nanocrystals: All-in-One Theragnosis Nanoplatform with Magnetic Resonance/Near-Infrared Imaging for Efficiently Photothermal Therapy of Tumors. *Advanced Functional Materials*, **27**, 1606218. <https://doi.org/10.1002/adfm.201606218>
- [3] Ahmed, A.T.A., Chavan, H.S., Jo, Y., *et al.* (2017) One-Step Facile Route to Copper Cobalt Sulfide Electrodes for Supercapacitors with High-Rate Long-Cycle Life Performance. *Journal of Alloys & Compounds*, **724**. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.07.076>

- [4] Huang, X., Deng, G., Liao, L., *et al.* (2017) CuCo₂S₄ Nanocrystals: A New Platform for Multimodal Imaging Guided Photothermal Therapy. *Nanoscale*, **9**, 2626. <https://doi.org/10.1039/C6NR09028A>
- [5] Givalou, L., Antoniadou, M., Perganti, D., *et al.* (2016) Electrodeposited Cobalt-Copper Sulfide Counter Electrodes for Highly Efficient Quantum Dot Sensitized Solar Cells. *Electrochimica Acta*, **210**, 630-638. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.191>
- [6] Zhu, Y., Chen, X., Zhou, W., *et al.* (2017) Controllable Preparation of Highly Uniform CuCo₂S₄ Materials as Battery Electrode for Energy Storage with Enhanced Electrochemical Performances. *Electrochimica Acta*, **249**, 64-71. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.08.003>
- [7] Verma, R., Kothandaraman, R. and Varadaraju, U.V. (2016) *In-Situ* Carbon Coated CuCo₂S₄ Anode Material for Li-Ion Battery Applications. *Applied Surface Science*, **418**, 30-39. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.11.165>
- [8] Nie, L., Wang, H., Chai, Y., *et al.* (2016) *In Situ* Formation of Flower-Like CuCo₂S₄ Nanosheets/Graphene Composites with Enhanced Lithium Storage Properties. *RSC Advances*, **6**, 38321-38327. <https://doi.org/10.1039/C5RA28022B>
- [9] You, H., Zhang, L., Jiang, Y., *et al.* (2018) Bubble-Supported Engineering of Hierarchical CuCo₂S₄ Hollow Spheres for Enhanced Electrochemical Performance. *Journal of Materials Chemistry A*. <https://doi.org/10.1039/C7TA07890K>
- [10] Li, B., Ye, K., Zhang, Y., *et al.* (2015) Photothermal Theragnosis Synergistic Therapy Based on Bimetal Sulphide Nanocrystals Rather than Nanocomposites. *Advanced Materials*, **27**, 1339-1345. <https://doi.org/10.1002/adma.201404257>
- [11] Gou, X., Cheng, F., Shi, Y., *et al.* (2006) Shape-Controlled Synthesis of Ternary Chalcogenide ZnIn₂S₄ and CuIn(S,Se)₂ Nano/Microstructures via Facile Solution Route. *Journal of the American Chemical Society*, **128**, 7222-7229. <https://doi.org/10.1021/ja0580845>
- [12] Yang, L., Xie, L., Ren, X., *et al.* (2017) Hierarchical CuCo₂S₄ Nanoarrays for High-Efficient and Durable Water Oxidation Electrocatalysis. *Chemical Communications*, **54**, 78-81. <https://doi.org/10.1039/C7CC07259G>
- [13] Fath, R.H. and Hoseini, S.J. (2017) Synthesis of Thiospinel CuCo₂S₄ and CuCo₂S₄/Reduced-Graphene Oxide Nanohybrids as Highly Effective Catalysts for the Sonogashira Reaction. *New Journal of Chemistry*, **41**, 3392-3398. <https://doi.org/10.1039/C6NJ02771G>
- [14] Han, M., Zhao, S., Wang, Y., *et al.* (2016) Two-Dimensional Nanostructures of Non-Layered Ternary Thiospinels and Their Bifunctional Electrocatalytic Properties for Oxygen Reduction and Evolution: The Case of CuCo₂S₄ Nanosheets. *Inorganic Chemistry Frontiers*, **3**, 1501-1509. <https://doi.org/10.1039/C6QI00355A>
- [15] Chauhan, M., Reddy, K.P., Gopinath, C.S., *et al.* (2017) Copper Cobalt Sulfide Nanosheets Realizing a Promising Electrocatalytic Oxygen Evolution Reaction. *ACS Catalysis*, **7**, 5871-5879. <https://doi.org/10.1021/acscatal.7b01831>
- [16] Ge, Y., Wu, J., Xu, X., *et al.* (2016) Facile Synthesis of CoNi₂S₄, and CuCo₂S₄, with Different Morphologies as Prominent Catalysts for Hydrogen Evolution Reaction. *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 19847-19854. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.08.096>
- [17] Zhang, M., Annamalai, K.P., Liu, L., *et al.* (2017) Multiwalled Carbon Nanotube-Supported CuCo₂S₄ as a Heterogeneous Fenton-Like Catalyst with Enhanced Performance. *RSC Advances*, **7**, 20724-20731. <https://doi.org/10.1039/C7RA01269A>
- [18] Miller, J.R. and Simon, P. (2008) Materials Science. Electrochemical Capacitors for Energy Management. *Science*, **321**, 651-652. <https://doi.org/10.1126/science.1158736>
- [19] Winter, M. and Brodd, R.J. (2004) What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chemical Reviews*, **35**, 4245-4269. <https://doi.org/10.1002/chin.200450265>
- [20] Zhang, Y., Xu, J., Zhang, Y., *et al.* (2017) Facile Fabrication of Flower-Like CuCo₂S₄, on Ni Foam for Supercapacitor Application. *Journal of Materials Science*, **52**, 9531-9538. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1119-1>
- [21] Wang, Q., Liang, X., Yang, D., *et al.* (2017) Facile Synthesis of Novel CuCo₂S₄ Nanospheres for Coaxial Fiber Supercapacitors. *RSC Advances*, **7**, 29933-29937. <https://doi.org/10.1039/C7RA04532H>
- [22] Cheng, S., Shi, T., Chen, C., *et al.* (2017) Construction of Porous CuCo₂S₄ Nanorod Arrays via Anion Exchange for High-Performance Asymmetric Supercapacitor. *Scientific Reports*, **7**, 6681. <https://doi.org/10.1038/s41598-017-07102-1>
- [23] Liu, L.L., Annamalai, K.P. and Tao, Y.S. (2016) A Hierarchically Porous CuCo₂S₄/Graphene Composite as an Electrode Material for Supercapacitors. *New Carbon Materials*, **31**, 336-342. [https://doi.org/10.1016/S1872-5805\(16\)60017-3](https://doi.org/10.1016/S1872-5805(16)60017-3)
- [24] Zhu, Y., Ji, X., Chen, H., *et al.* (2016) The Investigation of the Electrochemically Supercapacitive Performances of Mesoporous CuCo₂S₄. *RSC Advances*, **6**, 84236-84241. <https://doi.org/10.1039/C6RA20120B>
- [25] Shen, J., Tang, J., Dong, P., *et al.* (2016) Construction of Three-Dimensional CuCo₂S₄/CNT/Graphene Nanocomposite for High Performance Supercapacitors. *RSC Advances*, **6**, 13456-13460. <https://doi.org/10.1039/C5RA25856A>

- [26] Moosavifard, S.E., Fani, S. and Rahmanian, M. (2016) Hierarchical CuCo_2S_4 Hollow Nanoneedle Arrays as Novel Binder-Free Electrodes for High-Performance Asymmetric Supercapacitors. *Chemical Communications*, **52**, 4517-4520. <https://doi.org/10.1039/C6CC00215C>
- [27] Tang, J., Ge, Y., Shen, J., *et al.* (2016) Facile Synthesis of CuCo_2S_4 as a Novel Electrode Material for Ultrahigh Supercapacitor Performance. *Chemical Communications*, **52**, 1509-1512. <https://doi.org/10.1039/C5CC09402J>
- [28] Xu, Y., Zhou, T., Cao, X., *et al.* (2017) Low-Cost Synthesis and Electrochemical Characteristics of Ternary Cu-Co Sulfides for High Performance Full-Cell Asymmetric Supercapacitors. *Materials Research Bulletin*, **91**, 68-76. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.03.047>
- [29] Ma, H., He, J., Xiong, D.B., *et al.* (2016) Nickel Cobalt Hydroxide @Reduced Graphene Oxide Hybrid Nanolayers for High Performance Asymmetric Supercapacitors with Remarkable Cycling Stability. *ACS Applied Materials & Interfaces*, **8**, 1992-2000. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b10280>
- [30] Syedvali, P., Rajeshkhanna, G., Umeshbabu, E., *et al.* (2015) *In Situ* Fabrication of Graphene Decorated Microstructured Globe Artichokes of Partial Molar Nickel Cobaltite Anchored on a Ni Foam as a High-Performance Supercapacitor Electrode. *RSC Advances*, **5**, 38407-38416. <https://doi.org/10.1039/C5RA03463A>
- [31] Peng, S., Li, L., Li, C., *et al.* (2013) Growth of NiCo_2S_4 Nanosheets on Graphene for High-Performance Supercapacitors. *Chemical Communications*, **49**, 10178-10180. <https://doi.org/10.1039/c3cc46034g>
- [32] Wang, Q., Xu, J., Wang, X., *et al.* (2014) Core-Shell CuCo_2S_4 @ MnO_2 Nanowires on Carbon Fabrics as High-Performance Materials for Flexible, All-Solid-State. *Electrochemical Capacitors Chemelectrochem*, **1**, 559-564. <https://doi.org/10.1002/celec.201300084>
- [33] Liu, L., Niu, Z. and Chen, J. (2016) Unconventional Supercapacitors from Nanocarbon-Based Electrode Materials to Device Configurations. *Chemical Society Reviews*, **45**, 4340-4363. <https://doi.org/10.1039/C6CS00041J>
- [34] Dai, L., Chang, D.W., Baek, J.B., *et al.* (2012) Carbon Nanomaterials for Advanced Energy Conversion and Storage. *Small*, **8**, 1130-1166. <https://doi.org/10.1002/smll.201101594>
- [35] Prabakar, S.J.R., Babu, R.S., Oh, M., *et al.* (2014) Dense CoO/Graphene Stacks via Self-Assembly for Improved Reversibility as High Performance Anode in Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources*, **272**, 1037-1045. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.044>
- [36] Luo, Q., Gu, Y., Li, J., *et al.* (2016) Efficient Ternary Cobalt Spinel Counter Electrodes for Quantum-Dot Sensitized Solar Cells. *Journal of Power Sources*, **312**, 93-100. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.02.037>

知网检索的两种方式:

1. 打开知网页面 <http://kns.cnki.net/kns/brief/result.aspx?dbPrefix=WWJD>
下拉列表框选择: [ISSN], 输入期刊 ISSN: 2160-7613, 即可查询
2. 打开知网首页 <http://cnki.net/>
左侧“国际文献总库”进入, 输入文章标题, 即可查询

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org