

doi:10.11835/j.issn.1000-582X.2016.06.012

镍钴硫化物的制备及其反应温度对形貌和超级电容器性能的影响

廖明佳¹, 乔雷², 陈海岸³, 揭芳芳¹

(1.重庆化工职业学院 化学工程系, 重庆 400020; 2.重庆环境科学研究院, 重庆 400020;
3.重庆大学 化学化工学院, 重庆 400044)

摘要:采用一步溶剂热合成法制备了镍钴硫化物纳米微球,利用 X 射线衍射光谱(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)和 X 光电子能谱(XPS)对制备的材料进行了表征。采用循环伏安和恒电流充放电等电化学方法考察了镍钴硫化物用作超级电容器的电极材料的性能。160 ℃制备的材料在 2 mA/cm²的电流密度下,测得的质量比电容和面积比电容分别为 1 298 F/g 和 1.13 F/cm²。在电流密度为 10 mA/cm²下,经过 10 000 圈的循环稳定性测试后,比电容保持了原来的 70.8%。此外,通过对反应温度的控制,研究了反应温度对其超级电容器性能的影响。结果表明,反应温度对生成物的形貌几乎没有什么影响,对其电化学性能有一定的影响。

关键词:镍钴硫化物;溶剂热;温度;超级电容器

中图分类号:O646

文献标志码:A

文章编号:1000-582X(2016)06-095-06

Preparation of Ni-Co sulfide and the influence of reaction temperature on the morphology and the properties of supercapacitor

LIAO Mingjia¹, QIAO Lei², CHEN Haian³, JIE Fangfang¹

(1. Department of Chemical Engineering, Chongqing Chemical Industry Vocational College, Chongqing 400020, P.R.China; 2. Chongqing Environmental Science Research Institute, Chongqing 400020, P.R.China;
3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, P.R.China)

Abstract: Nickel cobalt sulfide nanospheres was synthesized by facile solvothermal synthesis method. The properties of the as-prepared Ni-Co sulfide powders were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and X-ray photoelectron spectroscopy (XPS). Cyclic voltammetry (CV), galvanostatic charge-discharge measurement were also employed to test the electrochemical performances of nickel cobalt sulfide as electrode material of supercapacitor. The mass specific capacitance and the area specific capacitance of the electrode prepared under 160 ℃ was 1 298 F/g and 1.13 F/cm² respectively at charge and discharge current density of 2 mA/cm². After a 10 000 cycle test at current density of 10 mA/cm², the specific capacitance retains 70.8% of its initial capacitance. In addition, the influence of reaction temperature on the performance of the supercapacitor was studied by controlling the reaction temperature. The results show that the reaction temperature have little influence on its morphologies, but a certain impact on electrochemical performance.

Keywords: nickel-cobalt sulfides; solvothermal; temperature; supercapacitor

收稿日期:2016-07-20

基金项目:中央高校重点项目(106112015CDJZR305501)。

Supported by Key Project of Central Universities (106112015CDJZR305501).

作者简介:廖明佳(1983-),女,讲师,主要从事新型无机材料的制备与应用研究,(E-mail)liaomj1983@163.com。

乔雷(联系人),男,高级工程师,博士,主要从事污染控制技术、环境友好及新能源材料的开发,(E-mail) cquqiaolei@163.com。

超级电容器是一种介于静电电容器和传统化学电源之间的新型储能装置,按照储能方式分为双电层电容器和法拉第赝电容器^[1]。超级电容器作为一种新型储能元件具有以下特点:高功率密度;充电速度快,使用寿命长;使用温度范围宽;对环境友好;安全可靠高等,但是其存在能量密度低、价格相对高、自放电大等不足^[2],而电极材料对其性能的改善具有重要意义^[3]。

近年来,钴镍过渡金属基氧化物和硫化物作为超级电容器赝电容材料受到了广泛的关注^[4-8],其通过在电极表面及体相中发生快速可逆的吸/脱附和氧化/还原反应而产生法拉第赝电容,即由 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 和 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 之间相互转化的氧化还原反应而具有高理论比电容和能量密度。研究发现镍钴双金属硫化物相比于氧化物具有更高的导电性,因此在制备高比电容、高能量密度超级电容器方面备受关注^[9-11]。其中,采用溶剂热法制备出的纳米材料往往具有物相均匀、纯度高、晶形好、单分散、形状以及尺寸大小可控等特点^[12-14],有利于超级电容器电极材料的制备。Mi 等^[13]通过溶剂热在泡沫镍上合成了具有花状结构的镍硫化物。Rao 等^[14]制备了 CoS 物微球,在 5 mV/s 下,比电容为 363 F/g,且当扫速增大 10 倍时,仍然具有 314 F/g 的比电容。此外,Chen 小组^[15]制备了 CoS 和石墨烯的复合物用作超级电容器电极材料,其比电容在 2 A/g 下为 1 535 F/g,且表现出优异的倍率性能。在这些研究报道中,制备条件对电极材料的电化学性能有着至关重要的影响。笔者采用溶剂热法制备了镍钴硫化物并探究了反应温度对其电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸钴 (AR, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、六水合硝酸镍 (AR, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)、硫脲 (AR, $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$)、无水乙醇,氢氧化钠 (NaOH),石墨纸。场发射扫描电镜 (SEM JSM-7800F, FESEM), X 射线衍射 (shimadzu 2D-3AX, $\text{Cu K}\alpha$, $\lambda=0.15418\text{ nm}$, XRD), X 射线光电子能谱 (ESCALAB 250 Thermo Fisher Scientific, XPS), 上海辰华电化学工作站 (CHI660D), 铂丝, 饱和氯化银电极。

1.2 实验步骤

1.2.1 镍钴硫化物粉末的制备

镍钴硫化物纳米微球采用一步溶剂热合成法制备。具体步骤如下:将 0.6 mmol $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$, 1.2 mmol $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, 2.4 mmol $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ 加入到 18 mL 无水乙醇中,超声处理 20 min。所得混合物移至水热反应釜中,分别在 120 °C、140 °C 和 160 °C 下反应 8 h,自然冷却后得到黑色固体悬浮溶液。用砂芯漏斗抽滤分离,再用去离子水、无水乙醇充分洗涤后收集,并在恒温干燥箱中于 60 °C 条件下干燥 12 h,最后制得黑色粉末备用。

1.2.2 镍钴硫化物电极的制备

将上述产物、乙炔黑、聚四氟乙烯按质量配比为 8:1:1 混合,加入少量无水乙醇,超声波振荡 10~15 min,混合均匀后,涂于规则石墨纸上,60 °C 恒温干燥 12 h 后即制得镍钴硫化物电极,其负载量为 0.87 mg/cm²。

1.2.3 电化学测试

将制得的电极进行电化学性能分析。试验中采用循环伏安、恒电流充放电性能来研究产物作为超级电容器电极材料的电化学性能,所有测试均在三电极体系下测试,由 CHI660D 型电化学工作站完成。三电极体系构成:负载有活性物质的电极作为工作电极,铂丝作为对电极,饱和甘汞 (SCE) 电极作为参比电极,1M 的 NaOH 溶液作为电解液。所有测试均在室温下进行。电极材料的比电容可根据测得的充放电曲线来进行计算,公式如下^[16]:

$$C = \frac{it_a}{m\Delta V},$$

式中: C (F/g)为比电容; i (A)为充放电电流; t_a (s)为放电时间; ΔV (V)为电压范围; m (g)为一个电极上所负载的活性物质的质量。

2 结果与讨论

2.1 产物的表征

图1为分别在3个温度下反应得到的粉末样品的X射线衍射图。比较在不同温度下制备得到的镍钴硫化物粉末的XRD谱图可以发现,在120℃下得到的样品,出现了非常多的杂峰。随着温度的升高,所得到的衍射峰与 NiCo_2S_4 的特征峰完全匹配,说明在较低的温度下,镍钴硫化物还未完全生长,当温度达到140℃时, NiCo_2S_4 生成。

为了进一步表征在140℃和160℃下所得样品构成,采用XPS进行测试,结果如图2所示。图谱表明,在Co和Ni的2p峰中都出现了主峰和卫星峰。相对于在140℃下得到的样品,160℃的样品的Co和Ni 2p的主峰(Co:781.4 eV和796.8 eV; Ni:856.8 eV和874.7 eV)更尖锐,峰的位置说明在此样品中元素的价态主要以 Ni^{2+} , Co^{2+} 和 Co^{3+} 为主。图2(c)为S 2p图谱。

位于162.4 eV左右的峰,代表物质中含有 S^{2-} ,位于168.6 eV左右的峰代表物质中还有硫氧化物,这一结果与其他文献是相符的^[17]。对比两个峰的相对强度也可以发现,160℃下制备的镍钴硫化物中主要以 S^{2-} 形式存在。因此可以看出在160℃下制备的样品为 NiCo_2S_4 。

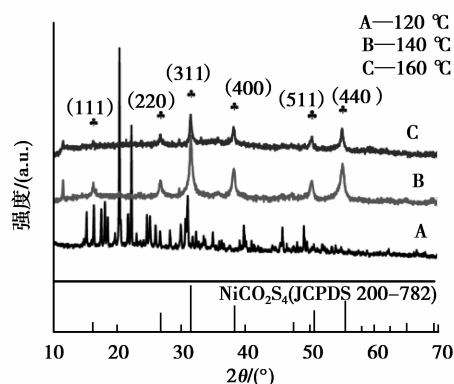


图1 在120℃、140℃、160℃下制备的镍钴硫化物粉末的XRD谱图

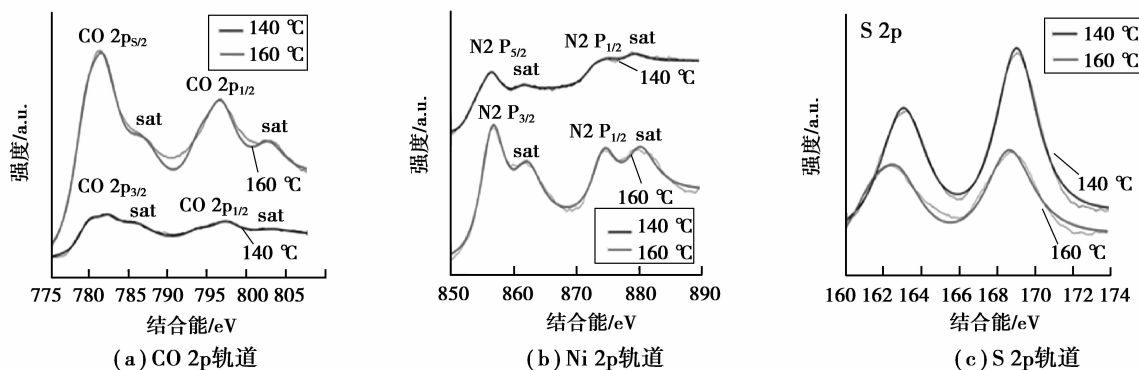


图2 在140℃、160℃下制备的镍钴硫化物粉末的XPS谱图

图3为两种温度条件下所得镍钴硫化物粉末的FESEM图。从图中可以看出,在两个温度下制备的样品都是由颗粒组成的微球,这一结果表明,温度对最终产物的形貌影响不大。但随着温度的升高,小尺寸球体颗粒占比增加,比表面积增大,可以改善电子及质子的传输及扩散路径,有助于提高镍钴硫化物粉末作为电极材料时的利用率。

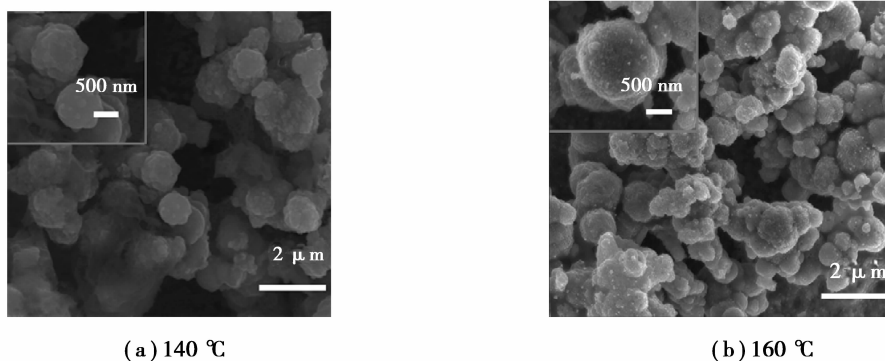


图3 140℃和160℃下制备镍钴硫化物样品的FESEM图

2.2 电化学性能测试

图 4 为不同温度下溶剂热合成的 NiCo_2S_4 电极材料在 10 mV/s 扫速下的循环伏安曲线(CV)。从图中可以看到两个样品都出现明显的氧化还原峰,显示出法拉第赝电容的存在。比较不同温度下的 CV 曲线可以看到, 160°C 下制备的样品 CV 曲线所围的面积比 140°C 下制备的样品更大,表明其具有更高的比电容。

图 5 为不同温度下制备的样品在不同电流密度下的恒电流充放电曲线。可以看出,相比 140°C 下制备的样品, 160°C 下制备的样品材料在所测量的电流密度范围内具有更高的比电容。这与分析 CV 曲线得到的结果一致。充放电曲线出现了两个变化区间: 0.25 V 左右的平台区域和线性区域。在 0.25 V 左右,充放电曲线变化趋于平缓,这是由于电极表面的电活性物质与电解液发生氧化还原反应所致,出现了放电平台。在线性区域,电压随时间基本呈线性变化,放电曲线变化迅速下降,这是由于双电层电容放电所致,微观表现为 OH^- 等电解液离子在电极/电解液界面发生吸脱附过程。

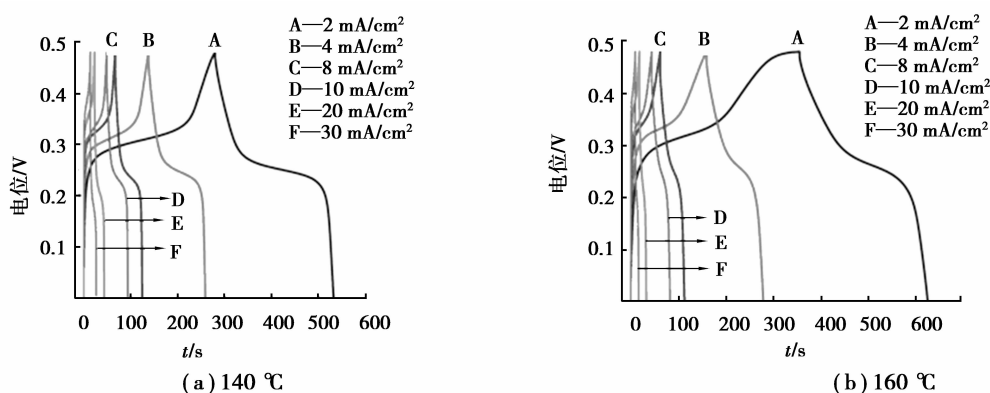


图 5 140°C 和 160°C 下制备的 NiCo_2S_4 电极材料在不同电流密度下的恒电流充放电曲线

图 6 为 140°C 和 160°C 下制备的 NiCo_2S_4 电极材料的比电容随电流密度变化的曲线。从图中可以看出,在低电流密度下, 160°C 下制备得到的样品电容高于 140°C 下制备得到的样品,但是随着电流密度的增大, 140°C 下制备得到的样品所得的电容高于 160°C 所得样品。这与所得到的充放电数据是一致的。这是由于镍钴硫化物的电容主要有两部分贡献,一是与电化学反应有关的可逆反应,二是材料表面的双电层电容贡献。前者主要与离子迁移、扩散速率有关,后者主要与比表面积有关^[18-19]。由此可知,在 160°C 所得样品主要以扩散控制的电容为主,因此也更能利用材料内部的活性物质,在低电流密度下能获得较高的比电容。通过对充放电曲线的计算表明, 160°C 下制备的样品在电流密度为 2 mA/cm^2 下,比电容为 1298 F/g (1.13 F/cm^2)。随着电流密度的增加,对应的比电容是在下降的,这是由于电流越大,就会使参加反应的活性物质的量减少,也就是说,当电流密度较低时,电解液中的离子有充分的时间进入电极材料内部与之反应。但当电流密度从 2 mA/cm^2 增大至 30 mA/cm^2 时,样品仍然可以保持 45% 的比电容。材料的比电容主要来自于其特殊的晶型和形貌结构,由 SEM 得知随着水热合成温度

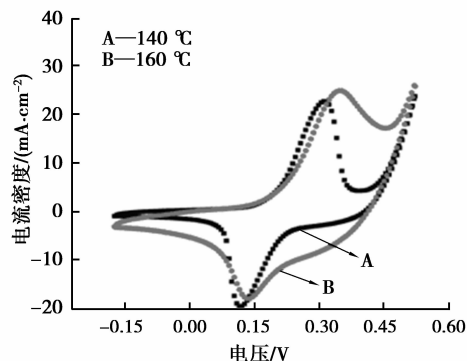


图 4 140°C 和 160°C 下制备的 NiCo_2S_4 电极材料的循环伏安曲线

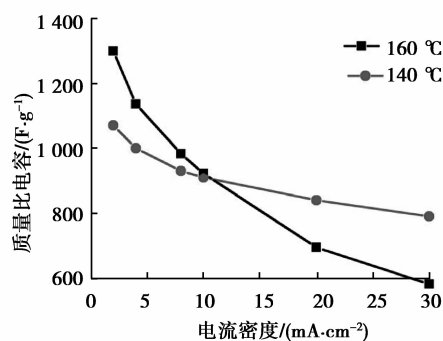


图 6 140°C 和 160°C 下制备的 NiCo_2S_4 电极材料的比电容随电流密度变化的曲线

的上升,产物的微观形貌并没有发生明显的改变,因此在本文中,晶型即材料本身是样品比电容不同的主要因素。仔细比较充放电曲线可以看出,140 °C下制备的样品充放电曲线在线性区域更为陡峭。

超级电容器电极材料的循环寿命对其实际应用是非常关键的。图7是不同温度下制备的样品在10 mA/cm²电流密度下的循环寿命图。从图中可看出,随着循环周数的增大,电极比电容逐渐降低最后达到平台。可以看出在循环10 000圈后,160 °C下制备得到的样品其电容保持为70.8%,高于140 °C下制备得到的样品。比电容的衰减主要是由于随着充放电次数的增加,原本的结构可能发生了改变,最后导致比电容降低。这是因为镍钴硫化物在碱性条件下,会与OH⁻发生可逆反应,中间的产物为镍/钴氢氧化物和镍/钴羟基氧化物,不再是镍钴硫化物,物相已经发生了改变,这一结论已被大量文献所报道^[20-22]。

3 结 论

采用一步溶剂热制备了镍钴硫化物纳米微球,电化学测试表明,作为超级电容器电极材料,NiCo₂S₄电极材料具有较好的电化学电容性能和良好的循环稳定性,在160 °C下制备得到的镍钴硫化物,在电流密度为2 mA/cm²下,比电容为1 298 F/g(1.13 F/cm²),在电流密度增大15倍的情况下,比电容仍然保持了45%。通过制备温度对其结构和电化学性能的影响的研究发现,温度对NiCo₂S₄的形貌影响不大,但是对其电化学性能有一定的影响,升高反应温度有利于NiCo₂S₄电化学性能的提高,有利于超级电容器性能的提升。

参考文献:

- [1] Zhang J T, Zhao X S. On the configuration of supercapacitors for maximizing electrochemical performance [J]. ChemSusChem, 2012, 5(5): 818-841.
- [2] Lee H, Kang J, Mi S C, et al. MnO₂/graphene composite electrodes for supercapacitors: the effect of graphene intercalation on capacitance [J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(45): 18215-18219.
- [3] Wang G P, Zhang L, Zhang J J. ChemInform abstract: a review of electrode materials for electrochemical supercapacitors [J]. Chemical Society Reviews, 2011, 41(2): 797-828.
- [4] Yang J Q, Duan X C, Qin Q, et al. Solvothermal synthesis of hierarchical flower-like β-NiS with excellent electrochemical performance for supercapacitors [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(27): 7880-7884.
- [5] Zhang L, Wu H B, Lou X W. Unusual CoS₂ ellipsoids with anisotropic tube-like cavities and their application in supercapacitors [J]. Chemical Communications, 2012, 48(55): 6912-6914.
- [6] Chen H C, Jiang J J, Xia D D, et al. Highly conductive NiCo₂S₄ urchin-like nanostructures for high-rate pseudocapacitors [J]. Nanoscale, 2013, 5(19): 8879-8883.
- [7] Wu H B, Pang H, Lou X W. Facile synthesis of mesoporous Ni_{0.3}Co_{2.7}O₄ hierarchical structures for high-performance supercapacitors [J]. Energy and Environmental Science, 2013, 6(12): 3619-3626.
- [8] Wei T Y, Chen C H, Hu C C, et al. A cost-effective supercapacitor material of ultrahigh specific capacitances: spinel nickel cobaltite aerogels from an epoxide-driven sol-gel process [J]. Advanced Materials, 2010, 22(3): 347-351.
- [9] Li Y H, Cao L J, Qiao L, et al. Ni-Co sulfide nanowires on nickel foam with ultra high capacitance for asymmetric supercapacitors [J]. J. mater. chem. a, 2014, 2(18): 6540-6548.
- [10] Wan H Z, Jiang J J, Yu J W, et al. NiCo₂S₄ porous nanotubes synthesis via sacrificial templates: high-performance electrode materials of supercapacitors [J]. CrystEngComm, 2013, 15(38): 7649-7651.

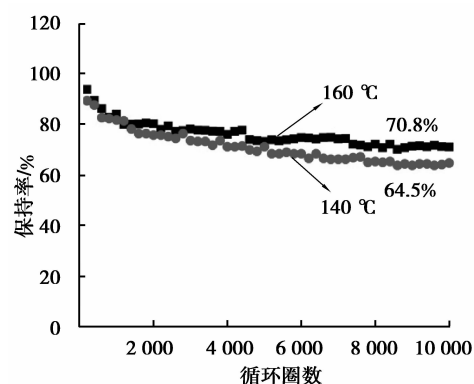


图7 不同温度下制备的NiCo₂S₄电极材料在10 mA/cm²电流密度下的循环寿命图

- [11] Liu Q, Jin J T, Zhang J Y. NiCo₂S₄@graphene as a bifunctional electrocatalyst for oxygen reduction and evolution reactions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(11): 5002-5008.
- [12] Zhuang Z B, Peng Q, Li Y D. Controlled synthesis of semiconductor nanostructures in the liquid phase [J]. Chemical Society Reviews, 2011, 40(11): 5492-5513.
- [13] Jiang Y, Wu Y, Qian Y T, et al. A catalytic-assembly solvothermal route to multiwall carbon nanotubes at a moderate temperature [J]. Journal of the American Chemical Society, 2000, 122(49): 12383-12384.
- [14] Ota J R, Srivastava S K. A new hydrothermal route for synthesis of molybdenum disulphide nanorods and related nanostructures [J]. Journal of Nanoscience & Nanotechnology, 2006, 6(1): 168-174.
- [15] Mi L W, Ding Q, Chen W H, et al. 3D porous nano/micro nickel sulfides with hierarchical structure; controlled synthesis, structure characterization and electrochemical properties [J]. Dalton Trans, 2013, 42(16): 5724-5730.
- [16] Justin P, Rao G R. CoS spheres for high-rate electrochemical capacitive energy storage application [J]. International Journal of Hydrogen Energy, 2010, 35(18): 9709-9715.
- [17] Chen H C, Jiang J J, Zhang L, et al. In situ growth of NiCo₂S₄ nanotube arrays on Ni foam for supercapacitors; Maximizing utilization efficiency at high mass loading to achieve ultrahigh areal pseudocapacitance [J]. Journal Power Sources, 2014, 254(15): 249-257.
- [18] Yuan Y F, Xia X H, Wu J B, et al. Hierarchically porous Co₃O₄ film with mesoporous walls prepared via liquid crystalline template for supercapacitor application [J]. Electrochemistry Communications, 2011, 13(10): 1123-1126
- [19] Yin H H, Song C Q, Wang Y, et al. Influence of morphologies and pseudocapacitive contributions for charge storage in V₂O₅ micro/nano-structures[J]. Electrochimica Acta, 2013, 111(6): 762-770.
- [20] Sankar K V, Selvan R K. The ternary MnFe₂O₄/graphene/polyaniline hybrid composite as negative electrode for supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2015, 275: 399-407.
- [21] Pu J, Cui F L, Chu S B, et al. Preparation and electrochemical characterization of hollow hexagonal NiCo₂S₄ nanoplates as pseudocapacitor materials[J]. Acs Sustainable Chemistry & Engineering, 2014, 2(4): 809-815.
- [22] Wei W T, Mi L W, Gao Y, et al. Partial ion-exchange of nickel-sulfide-derived electrodes for high performance supercapacitors [J]. Chemistry of Materials, 2014, 26(11): 3418-3426.

(编辑 张 苹)