

基底对 CoS 电极材料电化学性能的影响研究

张建强¹ 张 韵^{1,2} 李小成²

(1.兰州理工大学石油化工学院,兰州 730050;

2.中国科学院兰州化学物理研究所清洁能源化学与材料实验室,兰州 730000)

摘 要 以六水合氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)为钴源、硫脲 $[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]$ 为硫源,采用电化学沉积法分别在泡沫镍(NF)和三维石墨烯(3D GE)/泡沫镍(3D GE/NF)两种基底上制备三维硫化钴/石墨烯/泡沫镍(3D CoS/GE/NF)和硫化钴(CoS)/泡沫镍(CoS/NF)电极。通过考察 NF 与 3D GE/NF 两种基底对电极电化学性能的影响,可知 3D GE/NF 基底由于具有高品质、高导电性的石墨烯,促进了电极与电解液的电荷传输,能够有效提高电极材料的比容量和循环倍率性能。在 1A/g 电流密度下,3D CoS/GE/NF 比容量达到 2320F/g ,高于 CoS/NF 电极的比容量(1269F/g),即使在 20A/g 时,3D CoS/GE/NF 电极比容量仍有 1638F/g ,且在 10A/g 大电流密度下经过 500 次循环后,3D CoS/GE/NF 的比容量保持率为 73.44% ,远远高于 CoS/NF 的比容量保持率(44.69%)。

关键词 硫化钴,泡沫镍,三维石墨烯,超级电容器

Study on the effect of substrate on the electrochemical performance of CoS material

Zhang Jianqiang¹ Zhang Yun^{1,2} Li Xiaocheng²

(1.School of Petrochemical Engineering,Lanzhou University of Technology,Lanzhou 730050;

2.Laboratory of Clean Energy Chemistry and Materials,Lanzhou Institute of Chemical Physics,Chinese Academy of Sciences,Lanzhou 730000)

Abstract CoS materials were prepared via electrodeposition using $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ as cobalt source and $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ as sulfide source.Nickel foam (NF) and 3D graphene/nickel foam (3D GE/NF) were used as substrates,respectively. 3D CoS/GE/NF and CoS/NF electrodes were obtained. The effect of NF and 3D GE/NF substrate on the electrochemical performance of CoS was investigated.The results indicated that 3D GE/NF substrate could promote the charge transfer between electrode and electrolyte due to the existence of high-quality and high-conductivity graphene.At current density of 1A/g ,the specific capacitance of 3D CoS/GE/NF was 2320F/g which was higher than that of CoS/NF (1269F/g).Even at current density of 20A/g ,the specific capacitance was still 1638F/g .The specific capacitance of 3D CoS/GE/NF would remain as 73.44% after 500 cycles at high current density of 10A/g .This value was much higher than that of CoS/NF electrode was 44.69% .

Key words cobalt sulfide,nickel foam,three-dimensional graphene,supercapacitor

超级电容器因其较高的能量密度,较长的使用寿命以及较短的充电时间而得到人们广泛的关注^[1]。根据储能机理的不同,超级电容器可以分为双电层电容器和法拉第赝电容器^[2]。双电层电容器是基于高比表面积的电极材料和溶液间的界面双电层原理来存储电荷,其电极材料主要以碳材料为主^[3];而法拉第赝电容器是基于电化学欠电位沉积或氧化还原反应过程来存储电荷,主要以过渡金属氧化物和导电聚合物为电极材料^[4]。

与过渡金属氧化物不同,过渡金属硫化物并非半导体材料,而具有典型的金属特性,有更高的导电性、热稳定性和机械稳定性^[5],成为非常有发展潜力的超级电容器电极材料之一。

硫化钴(CoS)作为过渡金属硫化物的一种,近年来很多学者都对其进行了研究。水热法是合成 CoS 最常用的方法,研究表明通过改变水热反应中的硫源钴源、反应时间、温度以及反应物的配合比可以制备出多种纳米结构的 CoS,提高了材料的比表

面积及与电解液的有效接触面积,进一步提高了比容量^[6]。但是,电极材料在不断充放电过程中,随着时间的延长,其结构稳定性降低,循环寿命与碳材料相比明显下降,同时材料的导电性也不足以支持快速的电荷传输,从而影响材料的倍率性能。较差的倍率性和循环稳定性会制约 CoS 材料的实际应用。为了克服上述不足,Lin 等^[7]采用阴极电化学沉积法在泡沫镍(NF)基底上生长 CoS 纳米片,该材料在 4A/g 时,比容量可达到 1471F/g,即使在 40A/g 的大电流密度下比容量仍为 1306F/g。经过 250 次循环测试后,该材料的比容量保持率近乎 100%。Xia 等^[8]采用阴离子交换法在碳纤维布上合成了 CoS 纳米线,并将其与活性炭组装成非对称电容器,经过测试,该电容器在 2A/g 电流密度下经历 16000 次循环后容量保持率仍有 79%。上述研究表明,在导电基底上直接生长的 CoS,不仅对材料本身不会产生负面效应,而且可以加快电极材料与电解液之间的电荷传输速率,有利于电解液的渗透,大大提升了材料的导电性、倍率性和循环稳定性。此外,电化学沉积法与水热法相比,具有工艺简单、成本较低、避免高温高压环境等优势,已逐渐成为在导电基底上合成 CoS 的主要方法^[9]。

尽管学术界对 CoS 电极材料已有不少研究成果,但不同基底对 CoS 性能影响的研究鲜有报道。基于此,在前期研究的基础上^[10-11],本研究采用电化学沉积方法,分别在 NF 和三维石墨烯/泡沫镍(3D GE/NF)两种基底上沉积 CoS,重点研究了这两种基底对 CoS 材料电化学性能的影响。

1 实验部分

1.1 原料

六水合氯化钴(分析纯),汕头市西陇化工厂有限公司;硫脲(分析纯),天津市科密欧化学试剂有限公司;氢氧化钾(分析纯),四川西陇化工有限公司;无水乙醇[99.7%(质量分数),分析纯],利安隆博华医药化学试剂有限公司;NF(600mm×600mm×16mm),深圳利飞信环保器材有限公司。

1.2 3D GE/NF 的制备

采用化学气相沉积法(CVD)在 NF 基底上制备出三维石墨烯。首先,将 NF 分别在盐酸、去离子水及无水乙醇中采用超声波清洗器(KQ2200DE 型,昆山市超声仪器有限公司)超声一定时间后烘干,然后将 NF 置于管式炉(OTF-1200X 型,合肥科晶材料技术有限公司)中部,抽真空至一定真空度下,通

入氩气至常压,重复上述步骤降低含氧量。其次将氩气流量设置为 100sccm,氢气为 20sccm,并保持不变,以 10℃/min 的速率升温至 1000℃,保温预热 10min,预热结束后,氩气流量设置为 200sccm,将乙醇注入石英管并保持反应时间 30min,反应完毕后,迅速降温,即制得 3D GE/NF 基底。

1.3 3D CoS/GE/NF 及 CoS/NF 的制备

称取 5mmol/L 六水合氯化钴,0.75mol/L 硫脲溶解于 50mL 去离子水中,并加入少量稀氨水调节溶液 pH=6。以 3D GE/NF 为工作电极,饱和甘汞电极(SCE)为参比电极,1cm×1cm×0.1mm 的铂电极为对电极,利用循环伏安法电沉积 CoS,电压窗口为-1.24~0.16V,扫描圈数为 5 圈,沉积完成之后,将电极片放入去离子水中浸泡 1h,除去其他不必要的组分。之后,将样品置于真空干燥箱(DZF-6020 型,上海一恒科学仪器有限公司)中 80℃干燥 12h,即制得 3D CoS/GE/NF 电极材料。以 NF 为基底,将 NF 分别在盐酸、去离子水和无水乙醇中采用超声波清洗器(KQ2200DE 型,昆山市超声仪器有限公司)超声烘干后,以相同的电沉积条件在 NF 上沉积 CoS,即制得 CoS/NF 电极材料。

1.4 样品表征与电化学性能测试

采用扫描电子显微镜(JSM-6701F 型,日本电子株式会社)观察样品的表面形貌。采用激光拉曼光谱仪(Renishaw invia 型,Thermo Fisher Scientific)对制备的石墨烯进行表征。采用 X 射线衍射仪(XRD,D/MAX-2400 型,日本理学公司)对样品进行测试,测试条件:管电压为 40.0kV,管电流为 150mA,扫描速率 5°/s,10~80°。以 3D CoS/GE/NF(CoS/NF)为工作电极,SCE 为参比电极,铂电极(0.5cm×0.5cm×1.0mm)为对电极。1mol/L 氢氧化钾溶液为电解液组成三电极体系,采用电化学工作站(CHI660 型,上海辰华公司)对电极材料进行电化学性能测试。

2 结果与讨论

2.1 3D GE/NF 基底的分析

2.1.1 3D GE/NF 基底的 SEM 分析

3D GE/NF 基底的 SEM 图见图 1。从图可以看出,经过高温后石墨烯非常均匀的覆盖在 NF 的表面,同时保持着三维多孔网状骨架结构;而从图中小图的高倍数的图可以看到,石墨烯表面有褶皱,这主要是由于冷却过程中 NF 和石墨烯的热膨胀系数不同所导致。

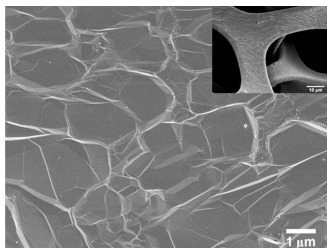


图 1 3D GE/NF 基底的 SEM 图

2.1.2 3D GE/NF 基底的拉曼光谱分析

3D GE/NF 基底的拉曼光谱图见图 2。从图可以看出,有两处明显的波峰分别对应 sp^2 杂化碳原子的面内振动的 G 峰(1580cm^{-1})和双振动拉曼散射的 2D 峰(2700cm^{-1});其中 G 峰反映了石墨烯晶格对称性和有序性,而根据 G 峰和 2D 峰的位置和峰强可以判断石墨烯样品的层数,图中 2D 峰对称性较好,且峰的强度明显高于 G 峰,这与大块石墨明显不同,说明生长的石墨烯只有 2、3 层;而 D 峰(1350cm^{-1})的强度主要反映生长的石墨烯表面和边缘的缺陷程度;图中没有明显的 D 峰,说明生长出来的石墨烯没有明显的缺陷,具有较高的品质^[10]。

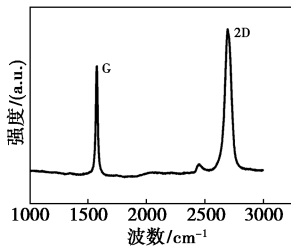


图 2 3D GE/NF 基底的拉曼光谱图

2.2 3D CoS/GE/NF 的分析

2.2.1 3D CoS/GE/NF 的 SEM 分析

3D CoS/GE/NF 的 SEM 图见图 3。从图可以看出,基底上由很多相互交错的 CoS 纳米片组成,片层厚度 30nm 左右,具有良好的多孔结构。

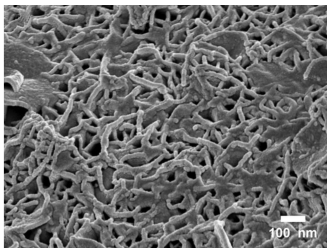


图 3 3D CoS/GE/NF 的 SEM 图

2.2.2 CoS 的 XRD 分析

为了排除基底中镍的 XRD 峰的干扰,将 CoS 材料用相同的电沉积方法负载在碳布上。CoS 的 XRD 谱图见图 4。从图可以看出,除了 26° 和 43° 的碳布基底峰,其他峰的位置均与 CoS 标准卡片

(PDF NO. 65-0407)对应,同时没有明显的杂峰出现。这说明运用上述方法制得的样品纯净,结晶良好。

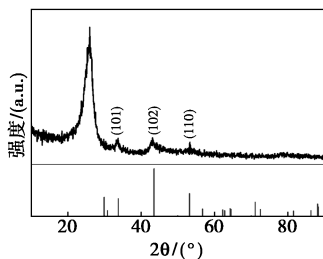


图 4 CoS 的 XRD 谱图

2.3 电化学性能分析

2.3.1 循环伏安(CV)分析

5mV/s 条件下 3D CoS/GE/NF、CoS/NF 的 CV 曲线见图 5。从图可以看出,两种电极材料均有两对氧化还原峰,由于 3D CoS/GE/NF 电极的 P_7/P_8 峰强度较强,抑制了 P_5/P_6 峰,因此图中 P_5/P_6 峰并不明显, P_7/P_8 峰强度是 P_3/P_4 峰强度的 2 倍,表明 3D CoS/GE/NF 电极具有更好的赝电容特性。研究结果表明石墨烯激发了 CoS 潜在的赝电容,提升了电极材料的比容量^[9]。

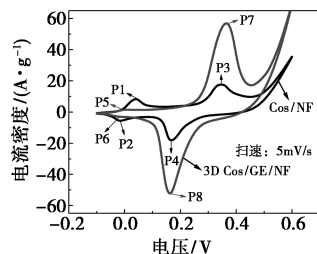


图 5 5mV/s 条件下 3D CoS/GE/NF、CoS/NF 的 CV 曲线图

2.3.2 恒电流充放电分析

1A/g 电流密度条件下 3D CoS/GE/NF、CoS/NF 的恒电流充放电曲线见图 6。从图可以看出,3D CoS/GE/NF 的放电时间大于 CoS/NF,在 1A/g 电流密度,0.4V 条件下:3D CoS/GE/NF 的放电时间达到 1160s,而 CoS/NF 为 635s。

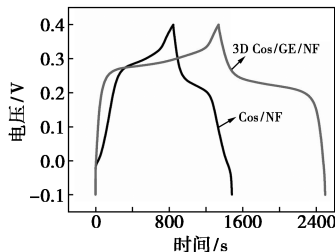


图 6 1A/g 电流密度条件下 3D CoS/GE/NF、CoS/NF 的恒电流充放电曲线图

2.3.3 比容量分析

3D CoS/GE/NF、CoS/NF 不同电流密度下的比容量见图 7。从图可以看出,在不同电流密度下,3D CoS/GE/NF 的比容量都要高于 CoS/NF,在 20 A/g 电流密度条件下,3D CoS/GE/NF 电极的比容量为 1640 F/g,比容量保持率为 70.70%,CoS/NF 电极的比容量为 830 F/g,比容量保持率为 65.40%;在 1 A/g 电流密度条件下,3D CoS/GE/NF 电极的比容量为 2320 F/g,而 CoS/NF 电极的比容量为 1269 F/g。研究结果表明:3D CoS/GE/NF 具有优异的储存电荷的能力;石墨烯的存在增强了电极材料与电解液之间的电荷传输,使得电极材料的比容量得到提升。

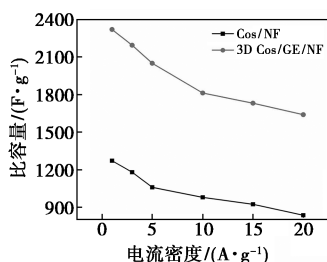


图 7 3D CoS/GE/NF、CoS/NF 不同电流密度下的比容量

2.3.4 循环稳定性分析

10 A/g 电流密度条件下 3D CoS/GE/NF、CoS/NF 电极的循环稳定性曲线见图 8。从图可以看出,两种电极材料在大电流密度(10 A/g)条件下,经过 500 次循环后,3D CoS/GE/NF 的比容量保持率为 73.44%,比容量为 1331 F/g;而 CoS/NF 的比容量保持率仅为 44.69%,比容量衰减至 438 F/g。该结果也说明石墨烯的存在提高了材料的导电性,同时也证明 3D CoS/GE/NF 电极具有优异的大电流充放电能力。

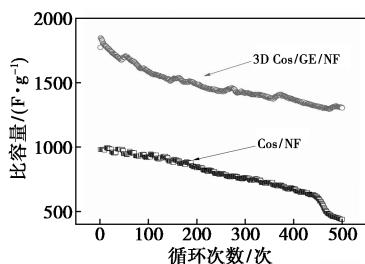


图 8 10 A/g 电流密度条件下 3D CoS/GE/NF、CoS/NF 电极的循环稳定性曲线图

3 结论

采用电化学沉积方法成功制得 3D CoS/GE/

NF 电极和 CoS/NF 电极。研究结果表明:以 3D GE/NF 为基底,高品质、高导电性的石墨烯促进了电极材料与电解液之间的电荷传输,使得 3D CoS/GE/NF 电极具有更高的比容量和更优异的循环倍率性能,在 1 A/g 电流密度条件下,3D CoS/GE/NF 电极的比容量为 2320 F/g,而 CoS/NF 电极的比容量只有 1269 F/g,在 10 A/g 大电流密度下,经过 500 次循环后,3D CoS/GE/NF 电极的比容量保持率为 73.44%,明显高于 CoS/NF 电极比容量保持率(44.69%)。

在导电基底上直接生长的 CoS,不仅对材料本身不会产生负面效应,而且可以加快电极材料与电解液之间的电荷传输速率,有利于电解液的渗透,大大提升了材料的导电性、倍率性和循环稳定性。此外,电化学沉积法与水热法相比,具有工艺简单,成本较低的特点。

参考文献

- [1] Conway B E. Transition from supercapacitor to battery behaviour in electrochemical energy-storage[J]. J Electrochem Soc, 1991, 138(6): 1539-1548.
- [2] Simon P, Gogotsi Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nat Mater, 2008, 7(11): 845-854.
- [3] 常靖, 岳红彦, 张虹, 等. 三维石墨烯材料的制备及在超级电容器中的应用现状[J]. 化工新型材料, 2016, 44(2): 9-11.
- [4] Lang X, Hirata A, Fujita T, et al. Nanoporous metal/oxide hybrid electrodes for electrochemical supercapacitors[J]. Nat Nanotechnol, 2011, 6(4): 232-236.
- [5] Xia C, Li P, Gandhi N A, et al. Is NiCo₂S₄ really a semiconductor[J]. Chem Mater, 2015, 27(19): 6482-6485.
- [6] 李浩楠. 纳米结构硫化钴作为超级电容器电极材料的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(11): 3549-3557.
- [7] Lin J Y, Chou S W. Cathodic deposition of interlaced nanosheet-like cobalt sulfide films for high-performance supercapacitors[J]. Rsc Adv, 2013, 3(6): 2043-2048.
- [8] Xia X, Zhu C, Luo J, et al. Synthesis of free-standing metal sulfide nanoarrays via anion exchange reaction and their electrochemical energy storage application[J]. Small, 2014, 10(4): 766-773.
- [9] Shi J, Li X, He G, et al. Electrodeposition of high-capacitance 3D CoS/graphene nanosheets on nickel foam for high-performance aqueous asymmetric supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2015, 41(3): 20619-20626.
- [10] 郭铁明, 王力群, 李小成, 等. 三维石墨烯/泡沫镍基底上制备 Ni 掺杂 Co(OH)₂ 复合材料及其超电容性能[J]. 兰州理工大学学报, 2015, 41(2): 12-16.
- [11] Wang L Q, Li X C, Guo T M, et al. Three-dimensional Ni(OH)₂ nanoflakes/graphene/nickel foam electrode with high rate capability for supercapacitor applications[J]. Int J Hydrogen Energy, 2014, 39(15): 7876-7884.

收稿日期: 2017-01-03

修稿日期: 2018-01-29