

镍钴硫化物/碳微球电极的制备与电化学性能测试

蔡婷婷 刘榕玮 王媛媛 翟永星 段 泽 张 建

(吕梁学院化学化工系, 吕梁 033000)

摘 要 采用水热法通过设置反应物的不同比例制备了不同镍钴比的硫化物, 利用 X 射线衍射仪与扫描电子显微镜对制备产物进行表征。以制备产物为活性物质、碳微球为导电剂、泡沫镍为基体制备出可测电极。通过循环伏安法(CV)与恒电流充放电等电化学方法分析测试了不同电极的电化学性能。反应物中镍含量为 50%(质量分数)的电极, 其 CV 曲线表现出较大的氧化还原电流密度, 且在测试条件下具有最高的比电容 938.7F/g。

关键词 镍钴硫化物, 碳微球, 水热法, 超级电容器

Preparation and electrochemical performance test of nickel cobalt sulfide/carbon microsphere electrode

Cai Tingting Liu Rongwei Wang Yuanyuan Zhai Yongxing Duan Ze Zhang Jian

(Department of Chemistry and Chemical Engineering, Lvliang University, Lvliang 033000)

Abstract Nickel cobalt sulfide was prepared by hydrothermal synthesis with different Ni/CO ratios of reactants. The products were characterized by X ray diffractometer and scanning electron microscope. The measurable electrode was prepared by using the prepared product as the active substance, the carbon microsphere as the conductive agent and the nickel foam as the matrix. The electrochemical properties of different electrodes were tested by cyclic voltammetry and constant current charge discharge. The electrode CV curve with a nickel content of 50% in the reactants showed a larger redox current density and the highest specific capacitance of 938.7F/g.

Key words nickel cobalt sulfide, carbon microsphere, hydrothermal method, supercapacitor

超级电容器因具有较高的功率密度、优良的循环稳定性和快速充放电能力而得到广泛关注, 有望在军工领域、电动汽车储能领域得到广泛应用。但是, 超级电容器相较于成熟应用的二次电池, 存在能量密度低、自放电大、价格相对高等缺点, 新型电极材料的研究有助于改善与解决这一问题, 同时也是目前很多学者的研究重点^[1-3]。

超级电容器的储能原理主要有基于双电层效应与赝电容两种。前者是依靠吸附粒子在活性电极表面的可逆吸附与脱附储存或释放电荷, 而后者是基于活性电极表面发生的氧化还原反应传递电荷。赝电容电容器包含赝电容和双电层两种储能机理, 表现出了高的比容量特性。世界上首次进行商业应用的赝电容型超级电容器的电极材料为 RuO_2 , 因其昂贵的价格, 后续研究集中在过渡金属氧化物、氢氧化物与硫化物等, 包括 Fe_3O_4 、 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ 、 FeOOH 、 FeS_2 、 MnO_2 、 SnO_2 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 NiS_2 、 CoS_2 等^[1-4], 并

且采取纳米化、碳化、球形化、中空化、柔性化等手段^[5-6]对材料进行多种改性处理, 使得电极的电化学性能有了很大改善。随着石墨烯、碳纳米管等新型碳材料的量产化, 碳材料以及碳材料与过渡金属化合物的复合材料等^[7-12]在超级电容器中的应用得到了很多学者的关注。

过渡金属硫化物^[13-17]具有较正的电极电位, 较好的导电性与热稳定, 同时成本低、原料丰富并且环境友好。其中 CoS_2 、 NiS_2 等材料具有多种可变价态, 在氧化还原反应中可发生多电子转移反应, 使得电极具有较高的电化学活性。并且有研究发现, 将两种或两种以上的金属元素复合成多元金属氧化物或硫化物, 能减小材料的禁带宽度, 提高电导率, 同时也可提高其氧化还原性能。因此, 双金属二硫化物材料^[18-19]如 CuFeS_2 、 $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$ 、 $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}\text{S}_2$ 在电极材料领域具有很大潜力。同时, 碳微球具有导电率高、机械强度高、装填性能好、流体流动性能优

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划项目(201710812003); 吕梁学院青年基金项目(ZRQN201618)

作者简介: 蔡婷婷(1989-), 女, 工学硕士, 助教, 主要研究方向为金属材料、储能材料。

异等特点,已被广泛用于催化剂载体、吸附材料、打印墨水、橡胶增强剂和电极材料等领域。因此,本研究分别制备了镍钴硫化物和碳微球,并将二者作为电极材料涂覆在泡沫镍基体上组装成可测电极,并对其电化学性能进行了测试。

1 实验部分

1.1 镍钴硫化物的水热法制备与表征

将 $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 按不同的摩尔比(0:1、1:9、3:7、1:1、7:3、9:1、1:0)共取 42mmol,溶解于 350mL 蒸馏水中,再加入 84mmol $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,将搅拌均匀的溶液置于 500mL 高压反应釜中,置于 180℃ 电阻炉中保温 24h,通过离心机分离出釜底黑色沉淀物,依次用 CS_2 、稀盐酸、无水乙醇、蒸馏水各清洗两次,最后置于 80℃ 真空干燥器中干燥 6h,取出样品后用玛瑙研钵进行研磨。7 种摩尔比下所制样品依次命名为 S1、S2、S3、S4、S5、S6 和 S7,其中镍的含量分别为 0%(wt,质量分数,下同)、10%、30%、50%、70%、90%、100%。

所制样品使用 X 射线衍射仪(XRD, XD2 型,北京普析通用仪器有限责任公司,36kV, 20mA)和扫描电子显微镜(SEM, JSM-6010PLUS/LV 型, JEOL 公司)进行表征。

1.2 碳微球的制备

分别以葡萄糖、果糖、蔗糖、 β -环糊精为反应物合成碳微球,探究碳源对产物形貌结构、粒径尺寸和表面官能团的影响。具体制备过程与结果见文献[9]。

1.3 工作电极的制备

将制备的镍钴硫化物粉末、碳微球与聚四氟乙烯分散液(PTFE)以 8:1:1 的质量比在玛瑙研钵中混合均匀,然后将此混合物均匀涂覆于泡沫镍基体上,于 5MPa 压力下压片,并置于 80℃ 真空干燥箱中干燥处理 6h。称量涂覆前与干燥后的质量变化情况,记录数据。所得电极分别记做电-S1、电-S2、电-S3、电-S4、电-S5、电-S6 和电-S7。

1.4 电化学测试体系与测试方法

采用电化学工作站(DHZ-1 型,南京桑力电子设备厂)通过循环伏安法(CV)与恒电流充放电等电化学方法对样品进行测试,使用三电极体系,工作电极即为制备的镍钴硫化物电极,对电极为铂片电极,参比电极采用 Hg/HgO 电极,电解液为 3mol/L KOH 溶液。

2 结果与讨论

2.1 XRD 与 SEM 分析

S1、S2、S3、S4、S5、S6 和 S7 的 XRD 谱图见图 1。

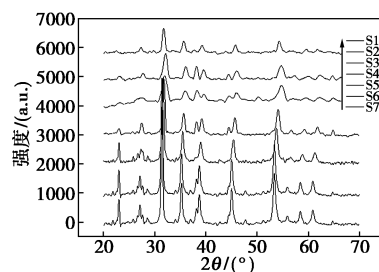


图 1 S1、S2、S3、S4、S5、S6 和 S7 的 XRD 谱图

由图可知, S1 对应的产物为 CoS_2 , 而 S7 对应的产物为 NiS_2 , 二者分别为方硫钴矿与方硫镍矿, 均为黄铁矿型结构, 且原子序数仅相差 1, 因此二者谱图接近, 各个晶面的衍射峰分布类似, 三主峰位置有 1° 左右的偏差。其他样品的 XRD 衍射峰均位于 CoS_2 和 NiS_2 之间, 且从上到下统一向左偏移, 此时的衍射峰经分析为二者的叠加峰, 说明此时的产物为 CoS_2 与 NiS_2 的混合物而非化合物。从各主衍射峰的峰值来看, S4、S5、S6 和 S7 的峰值较尖锐, 说明结晶度较好, 反应进行得较彻底。

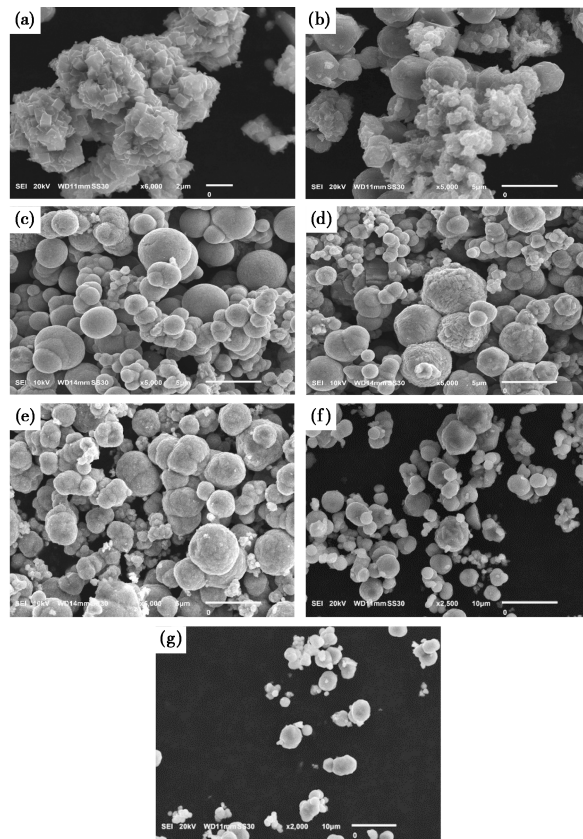


图 2 S1(a)、S2(b)、S3(c)、S4(d)、S5(e)、S6(f) 和 S7(g) 的 SEM 图

S1、S2、S3、S4、S5、S6 和 S7 的 SEM 图见图 2。由图可知,产物 CoS_2 为立方结构,生长团聚现象明显;S1 主要为立方结构晶体,但开始有球形结构出现,继续放大可以观察到球形结构内部有细小的层片状结构;随着镍含量增加,产物中球形颗粒逐渐增多,球形度整体呈现越来越高的趋势,同时,产物颗粒中分布的球形结构有大有小,直径最大可达 $5\mu\text{m}$,最小仅为 $0.5\mu\text{m}$,这与生长条件有很大关系;S7 中全部为 NiS_2 颗粒,呈球状,颗粒大小集中在 $3\sim 4\mu\text{m}$ 。因此,当反应物为钴盐与镍盐的混合物时,获得的产物为 CoS_2 与 NiS_2 的混合物,此结论印证了 XRD 分析结果。

2.2 碳微球测试结果

由之前的工作^[20]可知,葡萄糖、果糖、蔗糖和 β -环糊精 4 种不同糖类碳化后得到的样品在 $2\theta=23^\circ$ 左右形成一个很宽的驼峰,说明产物以无定形碳形式存在,不同原料制备的碳微球谱图变化不大,但以单糖为原料制备的碳微球的碳化程度比二糖高。红外分析表明,水热反应过程中发生了脱水缩合和芳环化两个过程,碳球的官能团主要以 $-\text{OH}$ 、 $\text{C}=\text{O}$ 、 $-\text{COOH}$ 含氧官能团为主,这些含氧官能团会提高碳微球的亲水性和在水溶液中的稳定性、分散性。

2.3 电化学性能分析

电-S4 在不同扫速下的 CV 曲线见图 3,电位窗口为 $-0.2\sim 0.6\text{V}$ 。由图可知, CV 曲线上存在明显的氧化还原峰,表明该物质作为电极活性物质主要以赝电容为主。氧化部分曲线持续增高,而还原部分则出现规则的还原峰,说明该物质作为电极材料的可逆性较差。随着扫描速率的增大, CV 曲线逐渐变形,但仍保持基本的形状,氧化峰和还原峰分别向右、向左偏移,说明高扫描速率下电子传输性能差,导致了反应不充分,部分电子未能很好的传输。

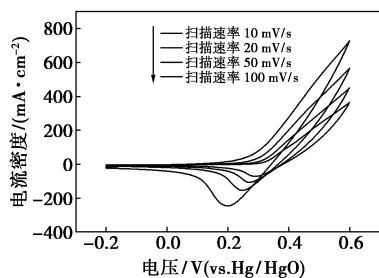


图3 电-S4在不同扫速下的 CV 曲线图

电-S2、电-S3、电-S4、电-S5 和电-S6 的 CV 曲线见图 4。由图可知,电-S2 与电-S3 相似,均出现了两

个还原峰与两个氧化峰,分别对应着镍离子 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 的氧化还原反应与钴离子 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ 的氧化还原反应^[1]。从电-S4 起则出现了很大的变化,电-S5 和电-S6 的氧化还原峰各减少为 1 个,同时氧化峰与还原峰所在位置的电流呈增大趋势,说明镍离子与钴离子的反应峰进行了叠加,反应性增强,但同时电极可逆性变差。因此从反应进行速度与可逆性两方面综合来看,电-S4 性能较好。

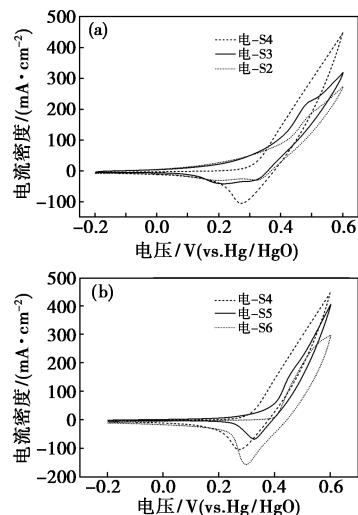


图4 电-S2、电-S3、电-S4、电-S5 和电-S6 的 CV 曲线图
(扫描速率 10mV/s)

[(a) 电-S2、电-S3 和电-S4; (b) 电-S4、电-S5 和电-S6]

电极材料的比电容可根据测得的恒流充放电曲线进行计算,对于单电极片,可按式(1)进行计算。

$$C = it_a / m \Delta V \quad (1)$$

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

电-S2、电-S3、电-S4、电-S5 和电-S6 的充放电曲线见图 5,各电极的比电容计算结果见表 1。由图表可知,各电极的放电时间相差并不大,经计算得到的比电容也相近,但随着镍含量增加大先升高后下降,

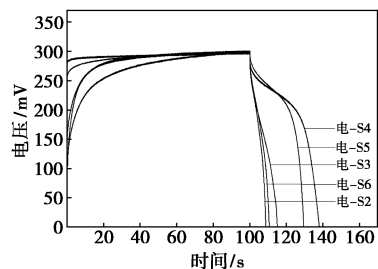


图5 电-S2、电-S3、电-S4、电-S5 和电-S6 的
充放电曲线图
(电压范围 $0\sim 0.3\text{V}$, 恒定电流值 2A/g)

表 1 各电极的比电容计算结果

测试电极	电-S2	电-S3	电-S4	电-S5	电-S6
周期时间/s	108.7	115.0	140.8	129.8	110.6
比电容/(F·g ⁻¹)	724.7	766.7	938.7	860.0	737.3

这与 CV 曲线的结果是吻合的。其中当反应物中镍盐成分为 50% 时得到的材料比电容最大,为 938.7F/g。

3 结论

采用一步水热法制备出了镍钴硫化物,研究了反应物中镍盐与钴盐在不同比例时所获产物的物相、微观形貌与电化学特性,结论如下:

(1)采用水热法在该实验条件下获得的反应产物为 NiS₂ 与 CoS₂ 的混合物。

(2)随着镍元素含量增加,产物由立方结构向球形结构转变,球形颗粒大小为 0.5~5μm,其中含有层片状的细小结构。

(3)CV 测试结果表明产物的电化学可逆性较差,当反应物中镍盐含量在 30% 及以下时,CV 曲线上显示两个氧化与还原峰,镍盐含量在 50% 及以上时,仅有一个氧化峰与一个还原峰,且还原峰对应的电流值增大。

(4)充放电测试表明在电流为 2A/g、电压范围为 0~0.3V 时,各产物的比电容相差不大,其中镍含量为 50% 时获得最大的比电容 938.7F/g。

参考文献

- [1] Wu T H, Li X Y, Li L. Research review of composite electrode materials for super capacitor[J]. Applied Mechanics and Materials, 2016, 4278(851): 13-16.
- [2] 焦琛, 张卫珂, 苏方远, 等. 超级电容器电极材料与电解液的研究进展[J]. 新型炭材料, 2017, 32(2): 106-115.
- [3] 万厚钊, 缪灵, 徐葵, 等. MnO₂ 基超级电容器电极材料[J]. 化工学报, 2013, 64(3): 801-813.
- [4] Bonu V, Gupta B, Chandra S, et al. Electrochemical supercapacitor performance of SnO₂ quantum dots[J]. Electrochimica Acta, 2016, 203: 230-237.
- [5] 肖富强, 袁大庆, 朱升云, 等. 超级电容器用镍钴硫化物电极材料的研究进展[J]. 功能材料, 2017, 48(9): 9001-9006.
- [6] 叶星柯, 周乾隆, 万中全, 等. 柔性超级电容器电极材料与器件研究进展[J]. 化学通报, 2017, 80(1): 10-33, 76.
- [7] 朱红艳, 赵建国, 庞明俊, 等. 石墨烯/δ-MnO₂ 复合材料的制备及其超级电容器性能[J]. 化工学报, 2017, 68(12): 4824-4832.
- [8] Ajay K M, Dinesh M N. Influence of various activated carbon based electrode materials in the performance of super capacitor[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2018, 310(1): 1-8.
- [9] Jamil A, Mustafa F, Aslam S, et al. Structural and optical properties of thermally reduced graphene oxide for energy devices[J]. Chinese Physics B, 2017, 26(8): 346-352.
- [10] 李雪芹, 常琳, 赵慎龙, 等. 基于碳材料的超级电容器电极材料的研究[J]. 物理化学学报, 2017, 33(1): 130-148.
- [11] 于美, 李新杰, 马玉骁, 等. 石墨烯基复合超级电容器材料研究进展[J]. 材料工程, 2016, 44(5): 101-111.
- [12] 孙刚伟. 碳基超级电容器正负极不对称电容行为研究[D]. 上海: 华东理工大学, 2012.
- [13] 尤春琴, 罗民, 阚夏梅, 等. 皱褶表面介孔镍钴硫化物微球的制备及其超电性能[J]. 应用化学, 2015, 32(12): 1455-1461.
- [14] 高阳. 多元金属硫化物电极材料的制备及其超级电容器性能的研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2015.
- [15] 余大江. 多元镍钴化合物电极材料的制备及其电化学储能研究[D]. 杭州: 浙江理工大学, 2015.
- [16] 纪莹. 锰/钴/镍基硫族化合物的合成及其电化学性质的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2015.
- [17] 廖明佳, 乔雷, 陈海岸, 等. 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[J]. 重庆大学学报, 2016, 39(6): 95-100.
- [18] Li Guilin, Xu Cailing. Hydrothermal synthesis of 3D Ni_xCo_{1-x}S₂ particles/graphene composite hydrogels for high performance supercapacitors[J]. Carbon, 2015, 90(3): 44-52.
- [19] Zhu Yirong, Wu Zhibin, Jing Mingjun, et al. Mesoporous NiCo₂S₄ nanoparticles as high-performance electrode materials for supercapacitors[J]. Journal of Power Sources, 2015, 273: 584-590.
- [20] 蔡婷婷, 张梦莹, 刘镭玮, 等. 碳微球的水热法制备与表征[J]. 信息记录材料, 2017, 18(8): 49-50.

收稿日期: 2018-04-04

欢迎登陆《化工新型材料》投稿系统, www.hgxx.org