

谷胱甘肽辅助水热合成 NiCo_2S_4 电极材料及其电化学性能

郑佳红, 申嘉钧

(长安大学材料科学与工程学院, 西安 710021)

摘 要: 超级电容器作为一种新型储能器件, 凭借其高功率密度和超长的使用寿命等优点, 已被实际应用于多个领域。在超级电容器组成部件中, 电极材料对器件性能优劣起着关键作用, 因此制备电化学性能优异的电极材料具有重要意义。采用乙酸镍、乙酸钴为原料, 还原型谷胱甘肽(GSH)为形貌控制剂和硫源, 通过水热法制备 NiCo_2S_4 电极材料, 并研究了水热反应时间对 NiCo_2S_4 微观结构、形貌、电化学性能的影响。结果表明: 在 GSH 作用下制备的 NiCo_2S_4 材料呈现“蛋黄-蛋壳”结构; 当电流密度为 0.5 A/g 时, 比电容为 1 552.7 F/g; 在电流密度为 10 A/g 条件下可以保持 61.3% 的比电容; 经过 2 000 次循环后, NiCo_2S_4 电极材料的比电容保持率可以维持在 79.3%。分别以 NiCo_2S_4 与活性炭为正负电极组装一个混合型超级电容器, 在功率密度为 800 W/kg 时可以提供 33.9 W·h/kg 能量密度, 在 2 000 次充放电循环后样品的比电容保持率为 89%。

关键词: 谷胱甘肽; 蛋黄-蛋壳结构; 过渡族双金属硫化物; 超级电容器; 电化学性能

中图分类号: TM53 文献标志码: A 文章编号: 0454-5648(2023)01-0133-12

网络出版时间: 2022-11-29

Glutathione-Assisted Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Performance of NiCo_2S_4 Electrode Material

ZHENG Jiahong, SHEN Jiajun

(School of Materials Science and Engineering, Chang'an University, Xi'an 710061, China)

Abstract: As an energy storage device, supercapacitors are practically used in many fields due to their high power density and long service life. Among the components of supercapacitors, electrode materials play a key role in the performance of the device, it is thus of great significance to prepare electrode materials with superior electrochemical performance. NiCo_2S_4 was prepared by a hydrothermal method using nickel acetate and cobalt acetate as raw materials, glutathione as a morphology control agent and a sulfur source. The effect of hydrothermal reaction time on the microstructure, morphology and electrochemical performance of NiCo_2S_4 was investigated. The results show that the NiCo_2S_4 material prepared under the action of glutathione has a yolk-shell structure. The specific capacitance is 1 552.7 F/g when the current density is 0.5 A/g, and the specific capacitance can be maintained at 61.3% at 10 A/g. After 2 000 cycles, the specific capacitance retention of the material can be maintained at 79.3%. A supercapacitor can be assembled with NiCo_2S_4 and activated carbon as positive and negative electrodes, respectively. This hybrid supercapacitor can provide 33.9 W·h/kg energy density when the power density is 800 W/kg. After 2 000 charge and discharge cycles, the specific capacitance retention rate is 89%.

Keywords: glutathione; yolk-shell structure; transitional bimetallic sulfide; supercapacitor; electrochemical performance

能源是社会发展的基础。随着各行业对能源需求的急剧增加, 超级电容器凭借无记忆效应、充放

电快、使用寿命长、短时功率高等优点, 在储能设备领域备受瞩目, 已被广泛应用于新能源汽车、光

收稿日期: 2022-08-16。 修订日期: 2022-09-15。

基金项目: 陕西省自然科学基金项目(2020JM-221); 陕西省重点研发项目(2022GY-358); 国家自然科学基金项目(21607013, 51902028); 长安大学中央高校基本科研业务费专项资金资助(300102310203, 300102311405, 300102312405, 300102312406); 大学生创新创业训练计划项目(S202210710247)。

第一作者: 郑佳红(1983—), 女, 博士, 副教授。

Received date: 2022-08-16. Revised date: 2022-09-15.

First author: ZHENG Jiahong (1983—), female, Ph.D., Associate Professor.

E-mail: jhzheng@chd.edu.cn

伏发电、轨道交通等项目^[1]。电极作为超级电容器的核心部件,性能的优劣直接影响到整体的使用性能^[2]。因此开发各项表现优异的电极材料对于储能领域的发展具有深远的意义。

迄今为止,市面上常见的超级电容器多以碳为原料制备电极材料,较低的比电容限制了它的进一步发展^[3]。与之相对的是,过渡族双金属硫化物凭借反应过程中氧化还原反应的发生,可以提供优越的比电容,吸引了众多科研人员的青睐^[4–5]。由于硫元素的电负性低于氧、磷等元素,从而使硫化物内部层与层之间有一定程度的延伸,电子传导更快。并且在双金属的协同作用下,活性物质具有更加丰富的氧化还原活性位点,可以显著提升材料比电容^[6]。例如:Yu 等^[7]通过简单的退火过程将金属有机骨架材料(NiCo-MOF-74)转为二元金属氧化物(NiCo-O)管状结构,然后分别通过热处理和溶剂热过程得到磷酸盐(NiCo-P)和硫化物(NiCo-S)结构。当电流密度为 1 A/g 时,3 种衍生物中的 NiCo-S 具有最高的比电容(930.4 F/g),在 10 A/g 时具有良好的速率能力,保留率约为 80%,性能显著优于 NiCo-P (410 F/g, 78.8%)和 NiCo-O (305 F/g, 71.5%)。

过渡族双金属硫化物通过氧化还原反应存储/释放电荷的方式在提供高比电容的同时,不可忽略的体积变化会使活性材料发生不可逆转的结构性破坏,进而导致它从集流体上脱落,对电容器的倍率性能和使用寿命造成严重影响^[8]。这一现象可通过构建具有中空结构的活性材料来缓解。与实心纳米颗粒相比,中空结构不仅可以缓解化学反应过程中由于体积变化造成的机械应力,还可以提供更多的活性位点^[9–11]。例如:Wang 等^[12]以自制的碳球为模板,探究溶剂的 pH 值、反应温度、退火条件等因素对最终产物形貌的影响,制备出具有多种壳层结构的 Mn_2O_3 。结果表明,具有三壳层中空结构的 Mn_2O_3 活性材料比电容最高,在 0.5 A/g 的电流密度下可达 1 651 F/g,经过 2 000 次循环充放电后仅有 7.8% 的电容损失。相比之下, Mn_2O_3 纳米粒子的比电容为 581.7 F/g,同等条件下循环后比电容损失量为 35.3%。

制备中空材料的方法主要有模板法、刻蚀法、乳液法等,其中模板法由于操作简单,形貌易控制等优点被广泛使用^[13]。根据实验反应原理及模板种类,又可将其分为硬模板法、软模板法和自模板法。硬模板法的主要步骤包括模板制备、壳层沉积、去除模板等过程,理想情况下最终产物可保持模板的

孔道形貌。然而,复杂的操作程序不仅会造成生产中材料和能量的浪费,而且在去除模板时,壳层结构会不可避免地受到破坏,对最终形貌造成一定的影响^[14]。基于以上硬模板法的不足之处,相应的软模板的概念被提及。软模板的去除与硬模板相比较为容易,得到的产物壳层通常具有较多的孔隙通道,利于溶液的浸润。但是其缺点也很明显,模板不易获得,且效率低、对工艺水平要求高,难以大规模应用^[13]。更重要的是,软/硬模板外表面的性质与溶剂、原料之间的相互作用对最终产物的形貌具有决定性作用^[15]。自模板法的出现有效避免了这一弊端,模板材料直接参与中空结构的形成过程,反应步骤少且无需额外模板,独特的作用机制使自模板法在结构的设计上具有显著的优势^[16]。

在本工作中,利用谷胱甘肽(GSH)作为形貌控制剂,在水热条件下制备出具有“蛋黄-蛋壳”结构的 NiCo_2S_4 材料,并调整 Ni、Co 摩尔比达到最佳电化学性能。当电流密度为 0.5 A/g 时,比电容可以达到 1 552.7 F/g,在 10 A/g 电流密度下仍可以保持 61.3% 的比电容。同时,经过 2 000 次循环后, NiCo_2S_4 的比电容保持率可以维持在 79.3%。用活性炭(AC)作为负极,组装成混合型超级电容器,在功率密度为 800 W/kg 时可提供 33.9 W·h/kg 能量密度,2 000 次充放电循环后保持 89% 的比电容。

1 实验

1.1 样品制备

所有化学试剂均购于国药集团化学试剂有限公司,未经进一步纯化直接使用。按化学计量比将 0.6 mmol/L 乙酸镍、1.2 mmol/L 乙酸钴和 2.4 mmol/L 的硫脲加入 30 mL 的去离子水中,搅拌溶解均匀后加入 0.05 g GSH。继续搅拌 30 min 后,将溶液转移至 80 mL 反应釜中,160 °C 反应 12 h。待反应釜冷却至室温,分别用去离子水和乙醇离心洗涤数次,60 °C 真空干燥至质量不变。为了找到最佳的反应条件,分别研究了不同 Ni、Co 摩尔比 [$n(\text{Ni}):n(\text{Co})=3:0, 2:1, 1.5:1.5, 1:2, 0:3$]、水热反应时间(1, 4, 8, 12, 16, 20, 24 h)、GSH 用量(0, 0.025, 0.050, 0.075, 0.100 g)对样品形貌及电化学性能的影响。

1.2 样品表征

样品物相组成通过德国 Bruker D8AA25 型 X 射线衍射仪(XRD)定性分析,使用 Cu K_α 射线(40 kV, 60 mA)。样品的微观形貌通过日本日立 S-4800 型扫描电子显微镜(SEM)和 Tecnai F30G2 型透射电子显

显微镜(TEM)进行观察。样品的元素组成价态通过英国赛默飞 ESCALAB Xi+型 X 射线光电子能谱仪(XPS)进行分析。

1.3 电化学测试

电极制备: 将泡沫镍裁剪至 $1\text{ cm} \times 2\text{ cm}$, 分别置于 2 mol/L 盐酸、去离子水中超声 20 min 以去除表面氧化物和杂质, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥 12 h 。将样品、乙炔黑、聚四氟乙烯分散液(PTFE)以质量比 $8:1:1$ 的混合均匀, 涂覆于泡沫镍表面, $60\text{ }^\circ\text{C}$ 真空干燥至质量不变。

三电极体系采用铂片为对电极, 饱和甘汞为参比电极。双电极体系以活性炭为负极, 制备的双金属硫化物为正极, 正负极之间用无纺布隔开。所有测试使用上海辰华 CHI660E 电化学工作站, 在 6 mol/L KOH 电解液中进行。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

图 1 为具有不同镍钴比例样品的 XRD 谱。当 $n(\text{Ni}):n(\text{Co})=3:0$ 时, 4 个强衍射峰分别位于 30.1° 、 34.7° 、 46.0° 、 53.5° 处, 对应着 NiS (JCPDS 02-1280) 的(100)、(101)、(102)、(110) 4 个晶面^[1], 峰形较尖锐, 表明合成的样品具有较好的结晶性且无其他杂相。随着钴元素的引入, 位于 33.0° 、 38.3° 和 55.33° 的衍射峰与 NiCo_2S_4 (JCPDS 20-0782) 相匹配, 分别对应(222)、(400)、(440)晶面^[6-7, 17]。同时还可以看出随着钴含量的增加, 样品衍射峰整体向高角度方向有微小的偏移, 且衍射峰高度降低。这种现象是因为 GSH 与镍离子($-1\ 023.8\text{ kJ/mol}$)、钴离子(-929.3 kJ/mol)的结合能不同, GSH 与镍离子

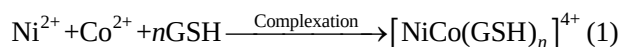
生成的络合物更加稳定, 在高温阶段转化的硫化物结晶度更高^[18]。通过 XRD 结果可知, Ni 和 Co 的比例虽然不同, 但是均可以制备出 NiCo_2S_4 。当 $n(\text{Ni}):n(\text{Co})=0:3$ 时, 强衍射峰分别位于 31.5° 、 55.1° 处, 对应着 Co_3S_4 (JCPDS 47-1738) 的(311)、(440) 2 个晶面^[6]。结合后续电化学性能结果可知 $n(\text{Ni}):n(\text{Co})=1:2$ 是制备电极材料的最优比。因此后续 SEM 照片和 TEM 照片, 均选择 $n(\text{Ni}):n(\text{Co})=1:2$ 的样品进行观察。

2.2 微观形貌分析

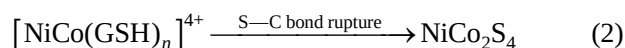
研究生长时间对于 NiCo_2S_4 形貌的影响如图 2 所示。当水热时间为 1 h (图 2a) 时, NiCo_2S_4 形貌为表面光滑的圆球, 直径约为 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$ 。水热反应时间增加到 4 h 和 8 h (图 2b 和图 2c) 时, NiCo_2S_4 由实心球转变为“蛋黄-蛋壳”结构, 腔体逐渐形成, 但空腔较小, 腔体内“蛋黄”较大。随着水热反应时间的不断延长, 空腔部分变大, “蛋黄”逐渐变小。当反应时间为 12 h (图 2d) 时, “蛋壳”微米球依然保持在 $2\sim 3\text{ }\mu\text{m}$, 从图 2d 右上角插入的局部放大图可以看出, 微米球是中空结构, “蛋壳”层厚度约为 100 nm 。增加水热反应时间至 16 h (图 3e)、 20 h (图 3f) 会使蛋壳结构坍塌, 当水热反应时间为 24 h 时 (图 3g) 蛋壳完全破碎, 不再保持“蛋黄-蛋壳”结构。因此, 最佳水热反应时间为 12 h 。

基于上述实验中样品的形态和“蛋黄”尺寸随时间变化的反应过程, Oswald 熟化机制^[16]可以很好地解释“蛋黄-蛋壳”结构的形成, 将其生长过程划分为以下 3 个阶段:

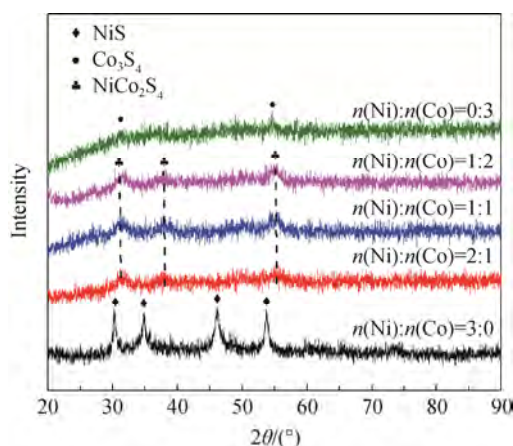
络合物生成阶段: 由于 GSH 含有丰富的官能团, 其中巯基($-\text{SH}$)对于金属离子具有较强的吸附作用, 两者会自发结合生成络合物 $[\text{NiCo}(\text{GSH})_n]^{4+}$, 并在低于 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下稳定存在^[19-20]。化学式为:



硫化物生成阶段: 随反应温度逐渐升高, GSH 表面官能团的 $\text{S}-\text{C}$ 键断裂, 硫化物颗粒开始生成。同时, 不断有 GSH 包裹在初生硫化物颗粒表面, 从而使次生的硫化物颗粒沿初生颗粒表面生长, 最终形成尺寸较大的实心球^[19], 化学式为:



Oswald 德熟化阶段: 实心球内部 NiCo_2S_4 晶粒与表面晶粒相比具有较大的曲率端点, 表面能较高, 相同温度下更易溶解^[16]。内部颗粒溶解为金属离子和 S^{2-} , 在浓度差作用下通过壳层之间的孔隙被传输到溶液中并重新沉积在壳层或溶液中, 最终形成中空结构^[21-22]。



n is mole.

图 1 不同样品的 XRD 谱

Fig. 1 XRD patterns of different samples

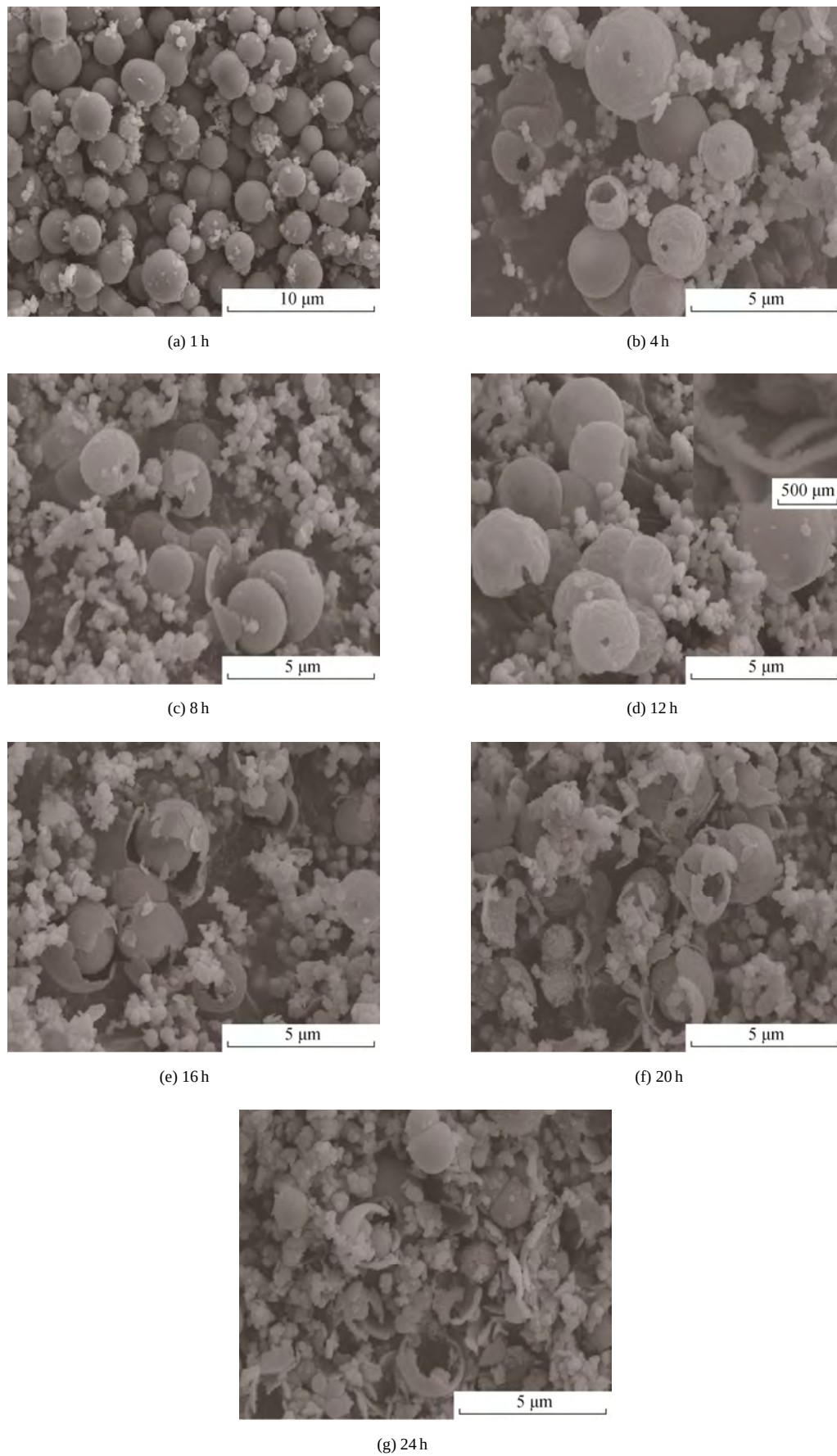


图 2 不同水热生长时间样品的 SEM 照片

Fig. 2 SEM images of samples with different hydrothermal growth times

在其它制备条件均相同的情况下, 选取最佳反应时间 12 h, 分别制备水热过程中只是不添加硫脲、只是不添加 GSH 的 2 个样品, 研究硫脲和 GSH 在结构生长过程中所起的作用, SEM 照片如图 3 所示。由图 3a 可见, 在反应过程中不添加硫脲即只添加 GSH 时, 有少量微米球形成, 大部分样品为尺寸不规则的颗粒的团聚体。此外, 图 3b 为不添加 GSH 即只添加硫脲时样品的 SEM 照片, 可以看出样品的

形貌不规则, 主要由棒状、片状形貌组成, 看不到微米球的存在。综合上述分析表明 GSH 在本实验中主要起到球形形貌控制的作用, 及促进中空结构形成。硫脲作为无机阴离子, 部分可以作为硫源, 部分用来稳定表面层结构^[23]。

图 4 为 Ni、Co 摩尔比为 1:2, 反应时间为 12 h 的 NiCo_2S_4 TEM 照片。从图 4a 可以看出, NiCo_2S_4 为“蛋黄-蛋壳”结构。图 4b 为 NiCo_2S_4 的 TEM 局部

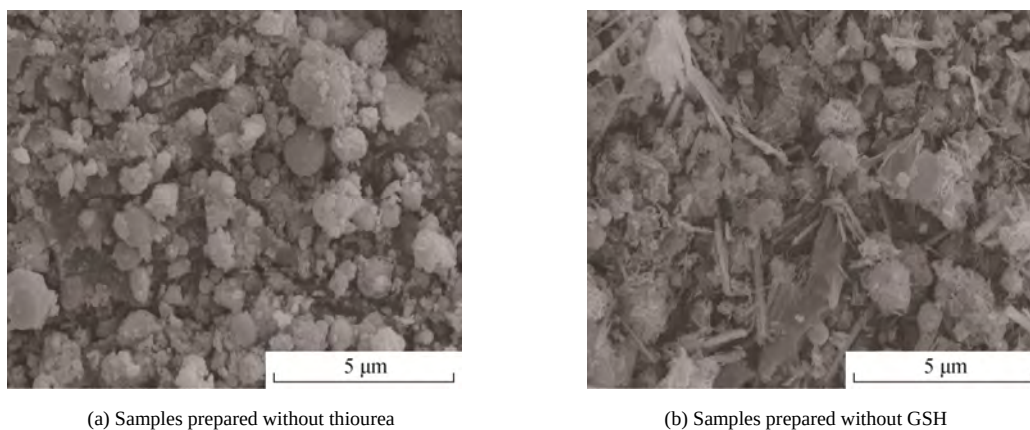


图 3 水热反应时间为 12 h 不同样品的 SEM 照片

Fig. 3 SEM images of different samples with hydrothermal reaction time of 12 h

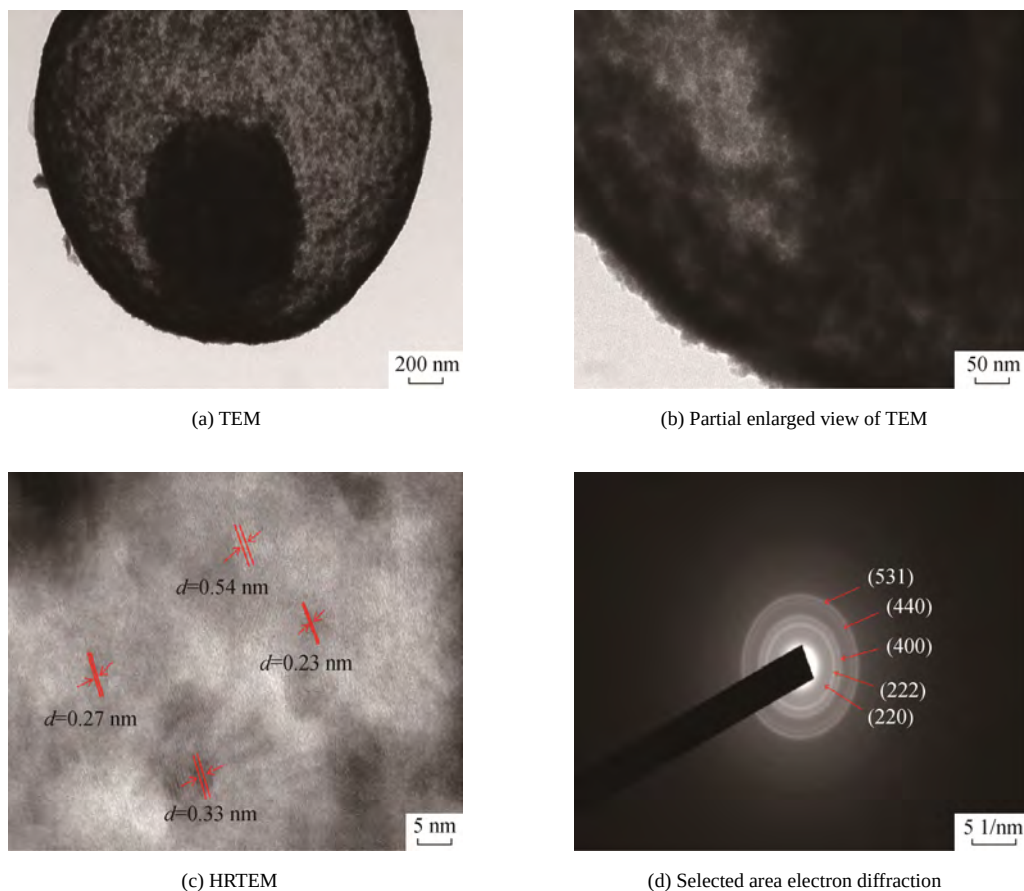


图 4 NiCo_2S_4 的 TEM 照片

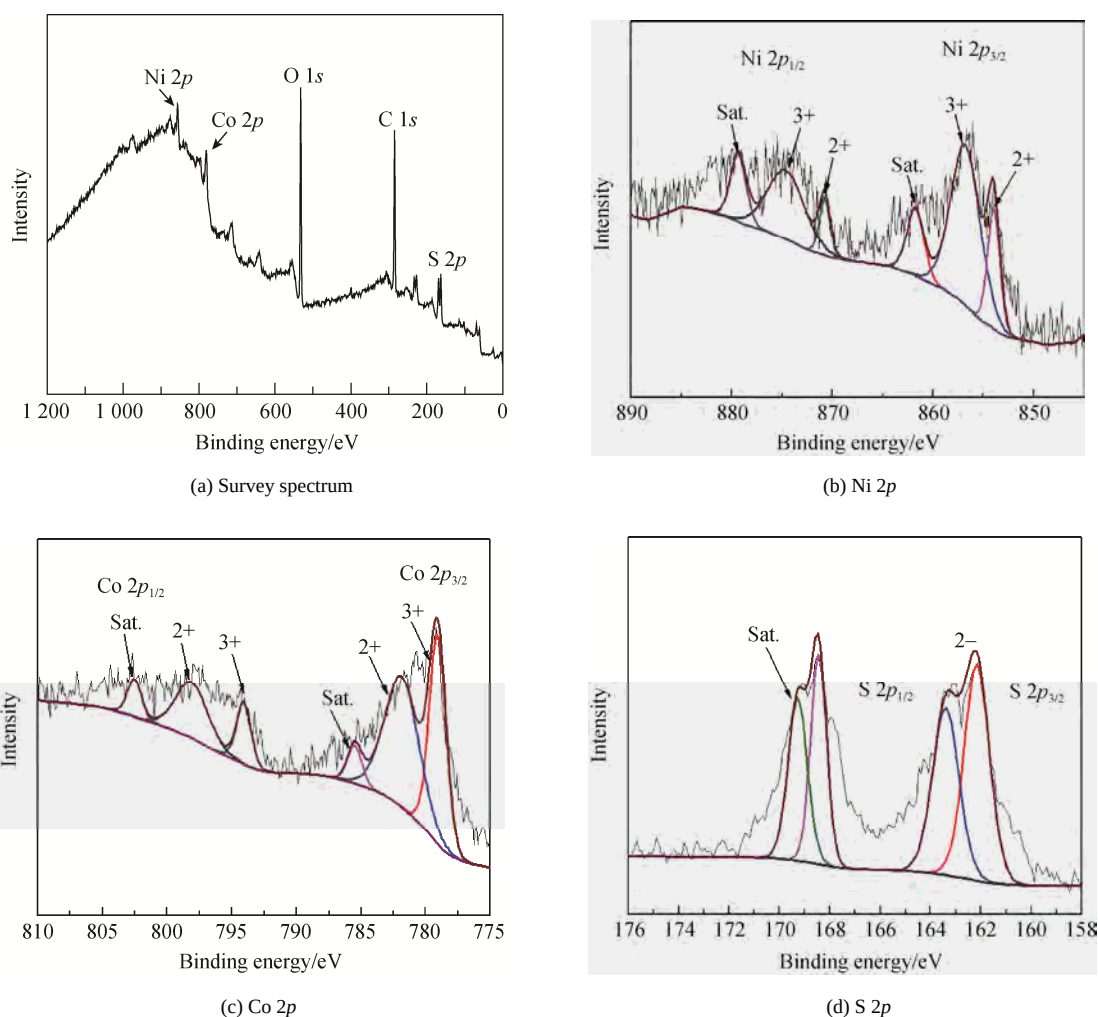
Fig. 4 TEM images of NiCo_2S_4

放大照片, NiCo_2S_4 微米球外壳直径为 $2.2\ \mu\text{m}$, 壳层厚度为 $100\ \text{nm}$, 内核直径约为 $0.9\ \mu\text{m}$, 与 SEM 结果相一致。图 4c 为 NiCo_2S_4 的高分辨电镜透射 (HRTEM) 照片, 分析可知晶面间距 $d=0.54$ 、 0.33 、 0.27 、 $0.23\ \text{nm}$, 分别对应 NiCo_2S_4 (JCPDS 20-0782) 的 (111)、(220)、(222) 和 (400) 晶面, 与前述 XRD 测试结果吻合^[6-7, 17]。环状选区电子衍射图 (SADE) 如图 4d, 表明 NiCo_2S_4 是多晶结构^[24]。

2.3 XPS 分析

图 5 为最佳 Ni 和 Co 比例, 最佳反应时间下 NiCo_2S_4 的 XPS 谱。从图 5a 可以看出, 样品具有 Ni、Co、S、O、C 5 种元素, C 和 O 元素的出现是由于样品表面与空气接触引起碳污染及氧化^[25]。能

谱中 $845\sim 890\ \text{eV}$ 区间 (图 5b) 是 Ni 2p 高分辨能谱, 由自旋-轨道分裂峰和对应的卫星峰 (Sat.) 组成, 其中位于 $853.5\ \text{eV}$ (Ni $2p_{3/2}$) 和 $870.8\ \text{eV}$ (Ni $2p_{1/2}$) 处的特征峰是 Ni^{2+} 的自旋轨道特征, 位于 $856.9\ \text{eV}$ (Ni $2p_{3/2}$) 和 $874.9\ \text{eV}$ (Ni $2p_{1/2}$) 处的特征峰是 Ni^{3+} 的自旋轨道特征, 且通过比较两者特征峰强度可看出, 元素镍主要呈现出 +3 价^[26-27]。图 5c 为 Co 2p 的高分辨能谱, 类似的, 钴元素主要分为 Co^{2+} (在 $778.8\ \text{eV}$ 和 $793.8\ \text{eV}$) 和 Co^{3+} (在 $781.9\ \text{eV}$ 和 $798.1\ \text{eV}$), 且主要以 +3 价形式存在^[26]。图 5d 为 S 2p 的高分辨能谱, $162.0\ \text{eV}$ (S $2p_{3/2}$) 和 $163.3\ \text{eV}$ (Ni $2p_{1/2}$) 处的峰来自金属-硫键, 全部呈现出 S^{2-} 价态, 这之前文献^[28] 叙述的 NiCo_2S_4 结论相一致。



Sat. is satellite.

图 5 NiCo_2S_4 的 XPS 谱
Fig. 5 XPS spectra of NiCo_2S_4

2.4 电化学性能分析

在三电极体系下对 NiCo_2S_4 电极材料进行测试研究其电化学性能, 结果如图 6 所示。选取 GSH 添

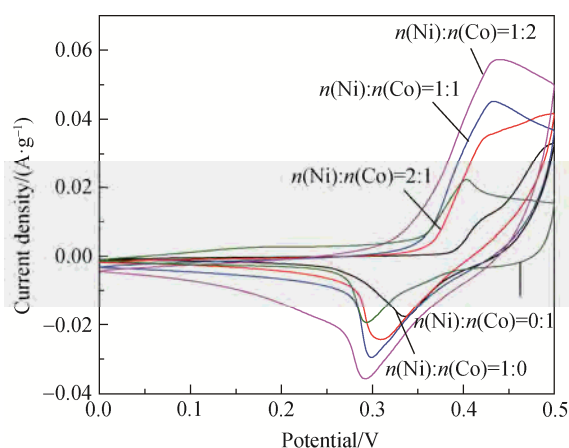
加量 $0.1\ \text{g}$, 水热反应时间 $12\ \text{h}$, 以确定 Ni、Co 离子的最佳比例。当扫描速率为 $5\ \text{mV/s}$ 时, 不同 $n(\text{Ni}):n(\text{Co})$ 样品的循环伏安曲线 (CV) 如图 6a 所示, 曲线

形状不同, 这是因为 2 种金属在电化学反应中传递电荷的数量和快慢不同造成的^[29]。在图 6a 中, 位于电压 0.4 V 处的氧化峰和 0.3 V 处的还原峰, 以及图 6b 中放电曲线段于 0.3 V 处的电压平台, 都是赝电容超级电容器的主要特征^[29], 因此, 可以确定 NiCo_2S_4 具有赝电容特性。CV 曲线围成的面积越大, 恒电流充放电测试(GCD)曲线放电时间越长, 意味着材料电化学性能优越^[30], 因此, 从图 6a 和图 6b 均可以看出, $n(\text{Ni}):n(\text{Co})=1:2$ 的 NiCo_2S_4 电化学性能最优, 说明 Ni:Co 的最佳摩尔比为 1:2。在此基础上调节 GSH 的添加量, 图 6c 为当电流密度为 1 A/g 时, 不同 GSH 添加量下, 样品的 GCD 曲线。从图 6c 可以看出, GSH 添加量为 0.05 g 时, 样品放电时间最长, 因此, GSH 添加量为 0.05 g 为最优添加量。

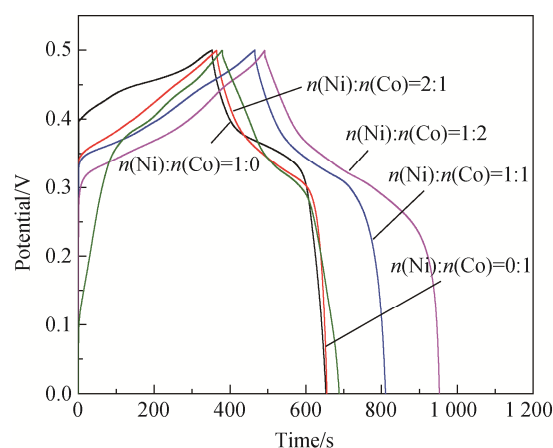
进一步研究水热反应时间对电化学性能的影响, 本测试是在 $n(\text{Ni}):n(\text{Co})=1:2$, 反应时间为 12 h,

GSH 的添加量为 0.05 g 条件下, 改变反应时间, 研究样品的电化学性能。图 6d 为不同反应时间样品的 GCD 曲线。如图 6d 所示, 测试过程中发现反应 1、4 h 的样品与 KOH 电解液存在反应, 这是由于其组分大多数还是络合物的形式存在, 因此, 此部分数据不准确, 在这里不给出。对比反应时间为 8、12、16、20、24 h 发现, 反应时间为 12 h 的样品的放电时间最长, 即电化学性能最优。结合 SEM 结果分析, “蛋黄-蛋壳”结构有利于活性物质与电解液的充分接触, 反应时间为 12 h 的样品电化学性能最优。当反应时间超过 12 h, “蛋黄-蛋壳”结构陆续坍塌, 相互堆积在一起, 阻碍了活性物质与电解液之间的接触, 从而影响了电化学性能。

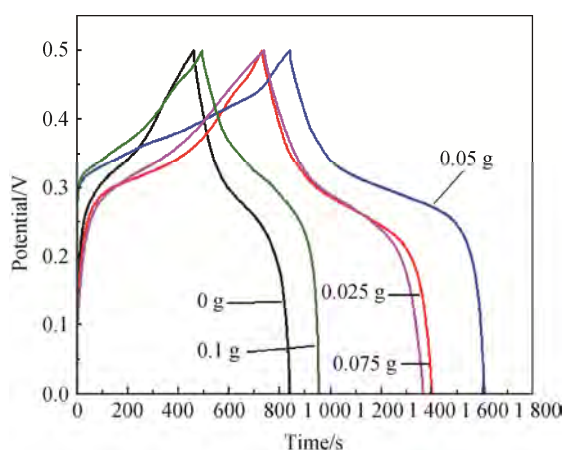
综合上述反应条件样品测试结果表明: Ni:Co 的摩尔比为 1:2, GSH 添加量为 0.05 g, 水热反应时间为 12 h 样品的电化学性能最优。



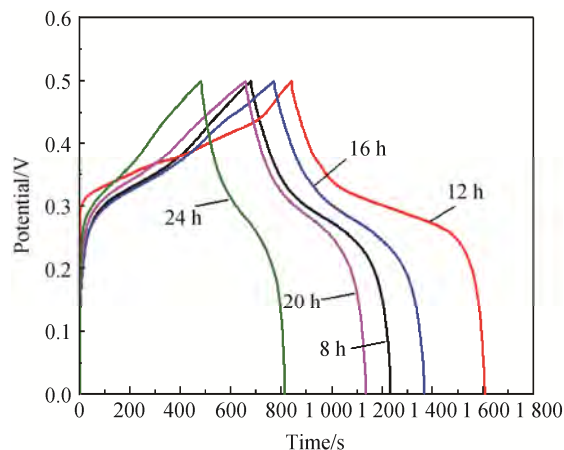
(a) Cyclic voltammetry (CV) curves with different Ni:Co molar ratios



(b) Galvanostatic charge-discharge (GCD) curves with different Ni:Co molar ratios



(c) GCD curves with different GSH addition

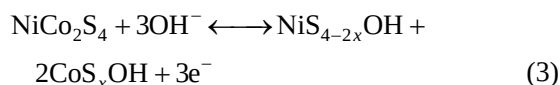


(d) GCD curves with different hydrothermal times

图 6 不同 Ni:Co 摩尔比、不同 GSH 添加量及不同水热时间电极的电化学性能

Fig. 6 Electrochemical performance of samples with different Ni:Co molar ratios, different GSH addition and different hydrothermal times

对最优反应条件下制备的 NiCo_2S_4 做电化学性能研究, 如图 7 所示。观察 CV 曲线(图 7a), 发现当扫速为 5 mV/s 时, 曲线具有明显的氧化还原峰, 相应的反应式如式(3)~式(5)所示^[31]:



随着扫速逐渐加快, 曲线围成的面积逐渐增大且形状逐渐变为梭形, 这种现象可归因于充电电流过快导致^[32]。 NiCo_2S_4 的 GCD 曲线图如图 7b 所示, 充电和放电曲线具有良好的对称性, 意味着氧化还原反应具有良好的可逆性。根据放电时间, 经过公式(6)计算电极材料比电容^[33]:

$$C = \frac{I \times \Delta t}{M \times \Delta V} \quad (6)$$

其中: I 、 Δt 、 M 和 ΔV 分别代表充放电电流(A)、放电时间(s)、活性物质质量(g)和工作电压窗口(V)。

在电流密度为 0.5、1.0、2.0、3.0、5.0、10.0 A/g 的条件下, NiCo_2S_4 的比电容分别为 1552.7、1412.4、1297.7、1236.3、1138.1、952.1 F/g。与 0.5 A/g 电流密度下的比电容相比, 10 A/g 下 NiCo_2S_4 的保持率为 61.3%。同时, 为了验证 GSH 和硫脲所起的作用, 分别测试了最佳反应条件、最佳反应条件下只是不添加硫脲、最佳的反应条件下只是不添加 GSH 的 3 个样品电化学性能, 3 个样品分别记为 A、B 和 C, 并将三者比电容及倍率性能作比较(图 7c)。结果表明, A(1412.4 F/g)和 B(1183.7 F/g)在 1 A/g 电流密度下的比电容远远大于 C(757.8 F/g), 并且 A(69.4%)和 C(68.3%)在 10 A/g 下比电容保持率比 B(50.3%)的大。可以推断: GSH 作为形貌控制剂和硫源, 可以为最终产物提供较大的比电容, 然而其倍率性能较差, 而硫脲作为硫源, 它可以在稳定结构的同时提供给材料良好的倍率性能, 这之前所述的 SEM 结果相吻合。

最佳反应条件(A)、最佳反应条件下只是不添加硫脲(B)、最佳的反应条件下只是不添加 GSH (C)的 3 种样品的电化学阻抗谱(EIS)如图 7d 所示, 测试频率设定为 $10^{-2} \sim 10^4 \text{ Hz}$, 振幅为 5 mV , 并通过 Z-view 软件设计拟合等效电路确定阻值^[34]。等效电路图(图 7d 插图)中的等效串联电阻(R_s)包括电解液中离子电阻、电极的固有电阻和各元件之间的接触界面电阻, 其数值与图中曲线和横轴的交点相关, 分别为 0.54、

0.57 Ω 和 1.40 Ω ; 电荷通过电极材料和电解液界面的难易程度归结为电荷转移电阻(R_{ct}), 与低频区半圆直径相关, 半径越小意味着电阻率越低; Warburg 阻抗(Z_w)与电化学反应中的离子扩散有关, 表现为低频区域接近 45° 角倾斜的直线, 从图 7 可看出样品 A 曲线更相近^[34], 结合以上几点分析, 可认为样品 A 的电化学性能最优。

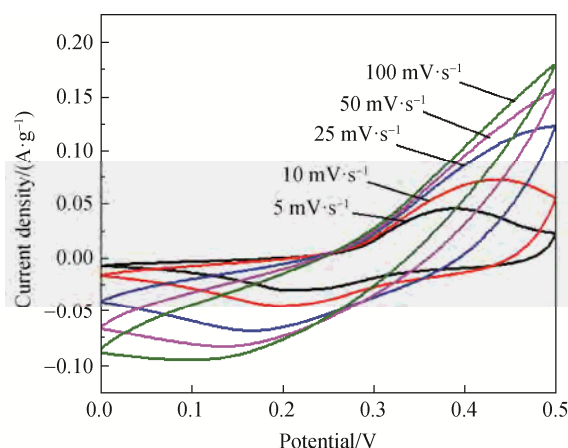
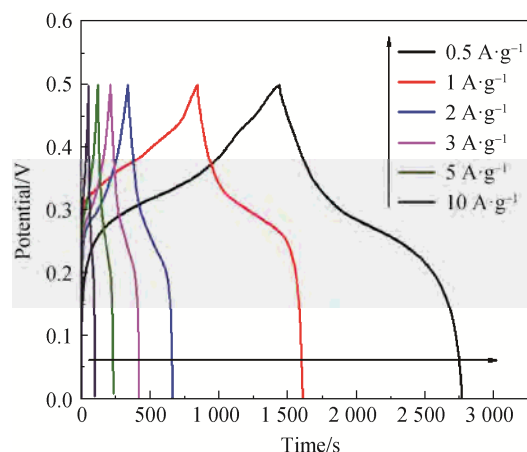
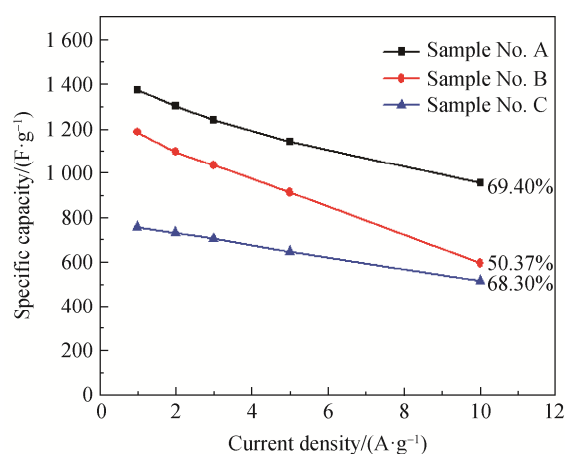
在 20 A/g 的电流密度下对 NiCo_2S_4 进行循环稳定性测试(图 7e)。在前 100 圈循环中, 比电容有一定的上涨趋势, 这种现象可以归因于多次循环充放电使电解液与电极活性物质接触更加充分, 从而有利于性能的释放。随着循环次数的增加, 部分活性材料结构坍塌, 比电容持续降低, 在 2000 次循环后保持率为 79.3%。

利用最佳的反应条件下制备的 NiCo_2S_4 和活性炭(AC)分别作为正极和负极材料, 组装混合型超级电容器 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{AC}(\text{ACS})$, 在 6 mol/L KOH 溶液中进行测试。图 8a 为活性炭(左)和 NiCo_2S_4 (右)在三电极体系中(5 mV/s)的 CV 曲线比较。左侧曲线形状趋近于矩形, 这代表活性炭是依靠双电层作用物理吸附电荷储存电能; 右侧曲线有 1 对氧化还原峰, 表明材料依靠氧化还原反应储存电荷^[32]。更高的电压窗口更有利于电容器性能的释放^[35], 因此设置不同电压窗口, 在 50 mV/s 扫速下进行多次测试(图 8b)。随着电压窗口的增大, 曲线整体形状无明显变化, 不同的是, 在电位为 1.7 V 位置处的曲线相对尖锐, 这是因为较大电势导致极化现象的发生, 由此选定 1.6 V 为工作窗口。图 8c 为不同扫速下($5 \sim 100 \text{ mV/s}$)混合型超级电容器装置的 CV 曲线, 曲线低电位一侧围成面积较小, 高电位一侧面积较大, 证实了混合超级电容器装置是由氧化还原反应和双电层吸附共同作用^[35]。在不同电流密度下进行充放电测试(图 8d), 分别通过式(7)~式(8)计算器件的功率密度、能量密度^[36-37]。

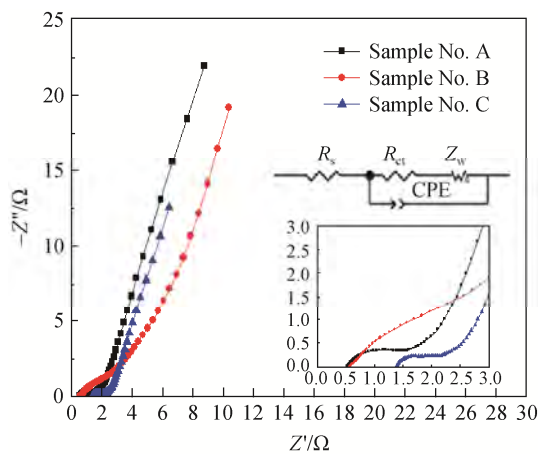
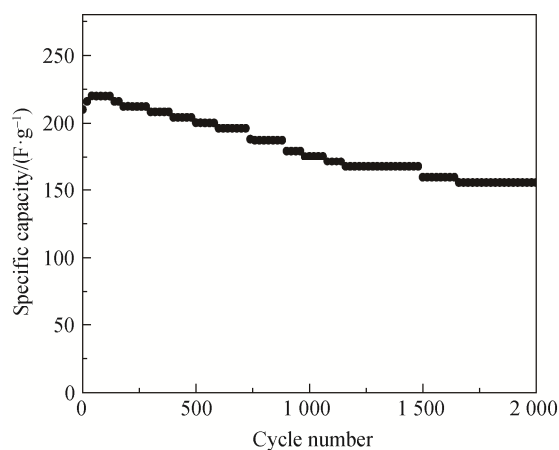
$$E = \frac{C \times \Delta V^2}{7.2} \quad (7)$$

$$P = \frac{E \times 3600}{\Delta t} \quad (8)$$

结果表明最佳的反应条件的 NiCo_2S_4 的混合型超级电容器在功率密度为 800 W/kg 时可以提供 $33.9 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$ 能量密度, 与之前已发表的同类物质研究工作做比较(图 8e): NiCo_2S_4 /植酸改性还原氧化石墨烯(PRGO)/AC(能量密度为 $27.5 \text{ W} \cdot \text{h/kg}$, 功率密度为 446.5 W/kg)^[38]、 NiCo_2S_4 /还原氧化石墨烯(RGO)/

(a) CV curves of NiCo_2S_4 at different scan rate under optimal reaction conditions(b) GCD curves of NiCo_2S_4 at different current density under optimal reaction conditions

(c) Specific capacity and rate capability under optimal reaction conditions

(d) Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of NiCo_2S_4 under optimal reaction conditions(e) Cycle performance of NiCo_2S_4 under optimal reaction conditions

Sample No. A is prepared under the best reaction conditions; Sample No. B is prepared under the best reaction conditions without adding thiourea; Sample No. C is prepared under the best reaction conditions without adding GSH; R_s is a series resistance term; R_{ct} is charge transfer resistance; Z_w is Warburg impedance; CPE is constant phase elements.

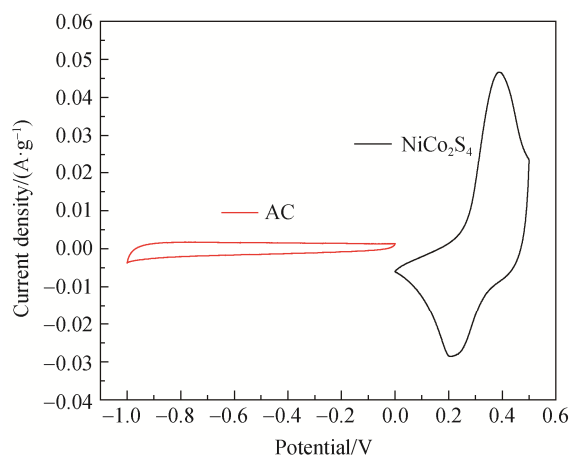
图 7 最优反应条件下 NiCo_2S_4 电极材料的电化学性能Fig. 7 Electrochemical properties of NiCo_2S_4 electrode materials under optimal reaction conditions

碳纳米管(CNT)/AC (21.06 $\text{W}\cdot\text{h/kg}$, 729 W/kg)^[39]、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{AC}$ (17.1 $\text{W}\cdot\text{h/kg}$, 2 250 W/kg)^[40]、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/$

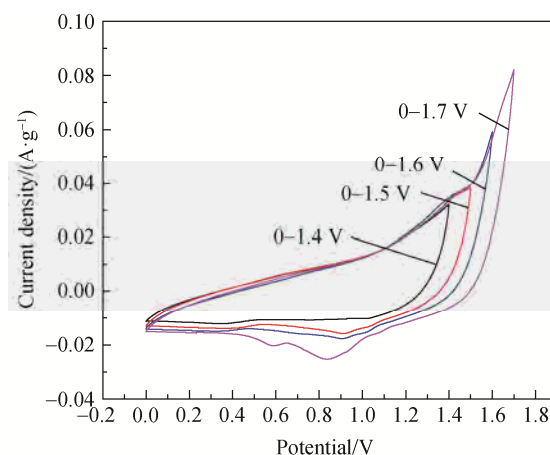
RGO (16.6 $\text{W}\cdot\text{h/kg}$, 2348.5 W/kg)^[41]、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{多孔碳}$ (10.6 $\text{W}\cdot\text{h/kg}$ at 2 470 W/kg)^[42]。在 6 A/g 电流密度

下研究 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{AC}$ 电极的循环性能如图 8f 所示, 在 2 000 次充放电循环后, 比电容保持率为 89%,

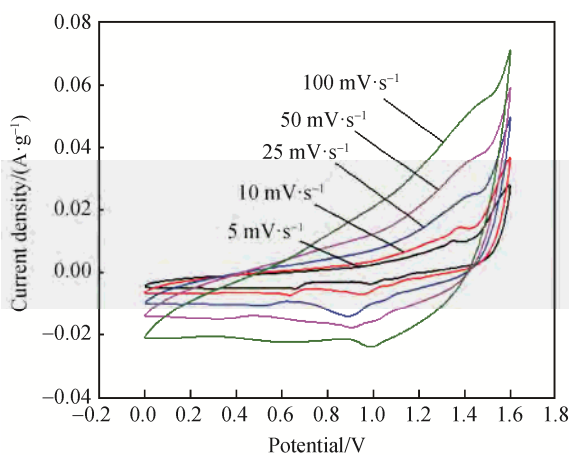
表明通过 GSH 辅助水热合成的 NiCo_2S_4 电极材料在超级电容器方面具有较好的应用前景。



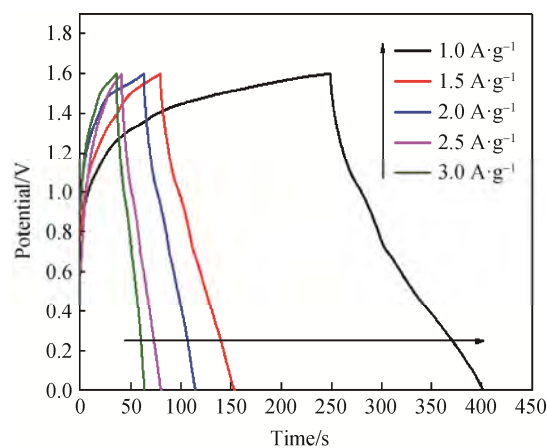
(a) CV curves of three electrode system NiCo_2S_4 and activated carbon (AC) at 5 mV/s



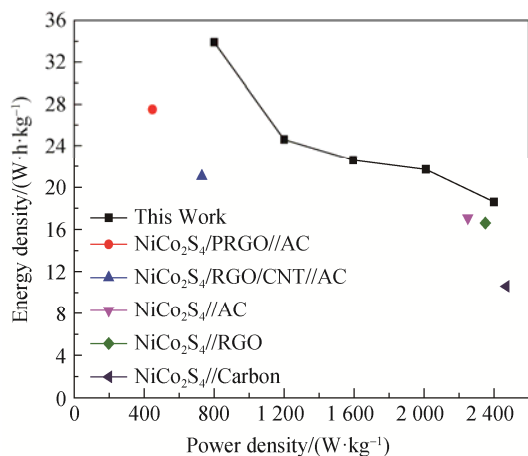
(b) CV curves of ACS under different voltage windows at 50 mV/s



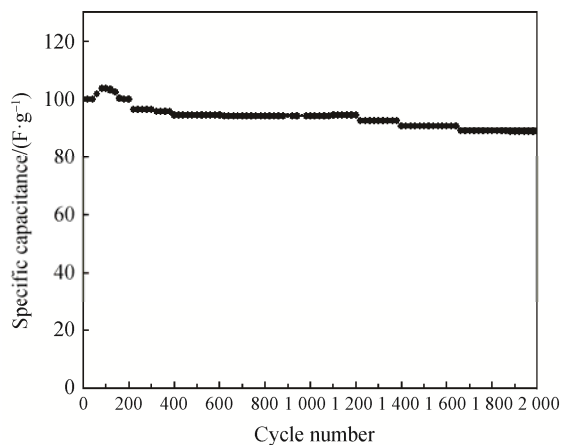
(c) CV curves of ACS at different scanning rates



(d) GCD curves of ACS at different current density



(e) Energy density and power density



(f) Cycle performance of ACS

图 8 混合型超级电容器装置 ACS 的电化学性能

Fig. 8 Electrochemical performance diagrams of $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{AC}$ (ACS)

3 结论

采用一步水热法, 以 GSH 作为形貌控制剂和硫

源, 在硫脲共同作用下成功制备出具有“蛋黄-蛋壳”结构的 NiCo_2S_4 , 并探究 Ni:Co 比例、GSH 添加量、水热反应时间对其电化学性能的影响。结果表明:

$\text{Ni}:\text{Co}$ 摩尔比为 1:2, GSH 添加量为 0.05 g, 水热反应时间为 12 h 的样品电化学性能最佳。在 0.5 A/g 的电流密度下, 比电容可以达到 1 552.7 F/g, 当电流密度增加到 10 A/g 比电容保持率为 61.3%。经过 2 000 次循环后材料的比电容维持在 79.3%。分别以 NiCo_2S_4 与活性炭(AC)为正负极组装混合型超级电容器, 在功率密度为 800 W/kg 时可以提供 33.9 W·h/kg 能量密度, 在 2 000 次充放电循环后比电容保持率为 89%, 表现出优良的电化学性能。

参考文献:

- [1] GUAN B, LI Y, YIN B Y, et al. Synthesis of hierarchical NiS microflowers for high performance asymmetric supercapacitor[J]. *Chem Eng J*, 2017, 308: 1165–1173.
- [2] CHEN H C, JIANG J J, ZHANG L, et al. Highly conductive NiCo_2S_4 urchin-like nanostructures for high-rate pseudocapacitors[J]. *Nanoscale*, 2013, 5(19): 8879–8883.
- [3] DONG L B, XU C J, LI Y, et al. Flexible electrodes and supercapacitors for wearable energy storage: A review by category[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(13): 4659–4685.
- [4] YANG J Q, DUAN X C, QIN Q, et al. Solvothermal synthesis of hierarchical flower-like $\beta\text{-NiS}$ with excellent electrochemical performance for supercapacitors[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1(27): 7880–7884.
- [5] PANG H, WEI C Z, ZHANG J S, et al. Microwave-assisted synthesis of NiS_2 nanostructures for supercapacitors and cocatalytic enhancing photocatalytic H_2 production[J]. *Sci Rep*, 2014, 4: 3577.
- [6] YU L, ZHANG L, WU H B, et al. Formation of $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{S}_4$ hollow nanoprisms with enhanced pseudocapacitive properties[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 126(14): 3711–3714.
- [7] YU J H, GAO X L, CUI Z X, et al. Facile synthesis of binary transition metal sulfide tubes derived from NiCo-MOF-74 for high performance supercapacitors[J]. *Energy Technol*, 2019, 7(6): 1900018.
- [8] TENG W A, HAI C, FENG Y, et al. Boosting the cycling stability of transition metal compounds-based supercapacitors[J]. *Energy Storage Mater*, 2019, 16: 545–573.
- [9] ZHAN G W, ZENG H C. Hydrogen spillover through matryoshka-type $(\text{ZIFs})_{n-1}$ ZIFs nanocubes[J]. *Nat Commun*, 2018, 9: 3778.
- [10] WANG C, WANG F X, LIU Z C, et al. N-doped carbon hollow microspheres for metal-free quasi-solid-state full sodium-ion capacitors[J]. *Nano Energy*, 2017, 41: 674–680.
- [11] BIN D S, CHI Z X, LI Y T, et al. Controlling the compositional chemistry in single nanoparticles for functional hollow carbon nanospheres[J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(38): 13492–13498.
- [12] WANG J Y, TANG H J, REN H, et al. pH-regulated synthesis of multi-shelled manganese oxide hollow microspheres as supercapacitor electrodes using carbonaceous microspheres as templates[J]. *Adv Sci*, 2014, 1(1): 1719–1720.
- [13] 鲍艳, 杨永强, 马建中. 模板法制备中空结构材料的研究进展[J]. *无机材料学报*, 2013, 28(5): 460–468.
BAO Yan, YANG Yongqiang, MA Jianzhong. J Inorg Mater (in Chinese), 2013, 28(5): 460–468.
- [14] WEI C Z, CHENG C, CHENG Y Y, et al. Comparison of NiS_2 and $\alpha\text{-NiS}$ hollow spheres for supercapacitors, non-enzymatic glucose sensors and water treatment[J]. *Dalton Trans*, 2015, 44(39): 17278–17285.
- [15] 张百慧, 樊华, 卞瑾. 自模板法制备介孔空心无机微/纳米结构[J]. *高等学校化学学报*, 2013, 34(1): 14.
ZHANG Baihui, FAN Hua, BIAN Tong. *Chem J Chin Univ (in Chinese)*, 2013, 34(1): 14.
- [16] YU L, WU H B, LOU X W. Self-templated formation of hollow structures for electrochemical energy applications[J]. *Acc Chem Res*, 2017, 50: 293–301.
- [17] HAN Q, CHEN J S, LIU K, et al. Hydrogen evolution reaction of the electrodeposited amorphous Ni-S-Co alloy in alkaline medium[J]. *Acta Metal Sin*, 2004, 40(1): 331–336.
- [18] LIU J H, LIU H X, LI Y, et al. Probing the coordination properties of glutathione with transition metal ions (Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Hg^{2+}) by density functional theory[J]. *J Biol Phys*, 2014, 40(4): 313–323.
- [19] LI C L, YUAN J, HAN B Y, et al. Synthesis and photochemical performance of morphology-controlled CdS photocatalysts for hydrogen evolution under visible light[J]. *Int J Hydrog Energy*, 2011, 36(7): 4271–4279.
- [20] 曾绍汉, 阮湘元, 蔡明招. 谷胱甘肽与金属离子相互作用研究进展[J]. *中国公共卫生*, 2009, 25: 882–884.
ZENG Shaohan, RUAN Xiangyuan, CAI Mingzhao. *Chin J Public Health (in Chinese)*, 2009, 25: 882–884.
- [21] ZHENG Y H, YAO C, WANG Y S, et al. Metastable $\gamma\text{-MnS}$ hierarchical architectures: Synthesis, characterization, and growth mechanism[J]. *J Phys Chem B*, 2006 110(16): 8284–9289.
- [22] LI B X, RONG G X, XIE Y, et al. Low-temperature synthesis of $\alpha\text{-MnO}_2$ hollow urchins and their application in rechargeable Li^+ batteries[J]. *Inorg Chem*, 2006, 45(16): 6404–6410.
- [23] WANG J H, ZHENG Y H, LIANG X H, et al. P-doped NiCo_2S_4 nanotubes as battery-type electrodes for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. *Dalton T*, 2018, 47(26): 8771–8778.
- [24] ZHANG X Z, SHANG C Q, WANG X. Constructing Co_3S_4 nanosheets coating N-doped carbon nanofibers as freestanding sulfur host for high-performance lithium sulfur batteries[J]. *Adv Sci*, 2020, 7(22): 2002037.
- [25] 田中青, 王丹丹, 孟范成. $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{g-C}_3\text{N}_4$ 柔性叉指型超级电容制备与电化学性能[J]. *硅酸盐学报*, 2022, 50(7): 1899–1908.
TIAN Zhongqing, WANG Dandan, MENG Fancheng. *J Chin Ceram Soc*, 2022, 50(7): 1899–1908.
- [26] WU X K, WANG Z C, HAN Y, et al. Chemically coupled NiCoS/C nanocages as efficient electrocatalysts for nitrogen reduction reactions[J]. *J Mater Chem A*, 2020(8): 543–547.
- [27] WAN H, JIANG J, YU J, et al. NiCo_2S_4 porous nanotubes synthesis via sacrificial templates: High-performance electrode materials of supercapacitors[J]. *Cryst Eng Commun*, 2013, 15(38): 7649–7651.
- [28] ZHOU Y, JIA Z X, ZHAO S Y, et al. Construction of triple-shelled hollow nanostructure by confining amorphous $\text{Ni-Co-S/crystalline MnS}$ on/in hollow carbon nanospheres for all-solid-state hybrid

- supercapacitors[J]. Chem Eng J, 2021, 416(11): 129500.
- [29] RAJU G, PAVITRA E, NAGARAJU G, et al. Rational design of forest-like nickel sulfide hierarchical architectures with ultrahigh areal capacity as a binder-free cathode material for hybrid supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2018, 27: 13178–13190.
- [30] BREZESINSKI T, WANG J, POLLEUX J, et al. Templated nanocrystal-based porous TiO₂ films for next-generation electrochemical capacitors[J]. J Am Chem Soc, 2009, 131(8): 1802–1809.
- [31] CHENG J W, LIN L Y, HONG W L, et al. Rational design of nickel cobalt sulfide/cobalt sulfide sheet-on-sheet structure for asymmetric supercapacitors[J]. Electrochim Acta, 2018, 283: 1245–1252.
- [32] SIMON P, GOGOTSI Y. Materials for electrochemical capacitors[J]. Nat Mater, 2008, 7(11): 845.
- [33] HAN X R, CHEN Q, ZHANG H, et al. Template synthesis of NiCo₂S₄/Co₉S₈ hollow spheres for high-performance asymmetric supercapacitors[J]. Chem Eng J, 2019, 368: 513–524.
- [34] BREDAR A, CHOWN A L, BURTON A R, et al. Electrochemical impedance spectroscopy of metal oxide electrodes for energy applications[J]. ACS Appl Energy Mater, 2020, 3(1): 66–98.
- [35] LI T, LI G, LI L, et al. Large-scale self-assembly of 3D flower-like hierarchical Ni/Co-LDHs microspheres for high-performance flexible asymmetric supercapacitors[J]. ACS Appl Mater Interfaces, 2016, 8(4): 2562–2572.
- [36] CAI D, LIU B, WANG D, et al. Enhanced performance of supercapacitors with ultrathin mesoporous NiMoO₄ nanosheets[J]. Electrochim Acta, 2014, 125(12): 294–301.
- [37] CHENG Q, TANG J, SHINYA N, et al. Polyaniline modified graphene and carbon nanotube composite electrode for asymmetric supercapacitors of high energy density[J]. J Power Sources, 2013, 241(1): 423–428.
- [38] ZHENG Y, WANG X, ZHAO X, et al. Phytic acid-assisted synthesis of ultrafine NiCo₂S₄ nanoparticles immobilized on reduced graphene oxide as highperformance electrode for hybrid supercapacitors[J]. Chem Eng J, 2018, 333: 603–612.
- [39] XIONG X, WALLER G, DING D, et al. Controlled synthesis of NiCo₂S₄ nanostructured arrays on carbon fiber paper for high-performance pseudocapacitors[J]. Nano Energy, 2015, 16: 71–80.
- [40] HOU L R, HUA H, BAO R Q, et al. Anion-exchange formation of hollow NiCo₂S₄ nanoboxes from mesocrystalline nickel cobalt carbonate nanocubes towards enhanced pseudocapacitive properties[J]. ChemPlusChem, 2016, 81(6): 557–563.
- [41] CHEN H, JIANG 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]. J Power Sources, 2014, 254: 249–257.
- [42] WEI K, LU C, WU Z, et al. Homogeneous core-shell NiCo₂S₄ nanostructures supported on nickel foam for supercapacitors[J]. J Mater Chem A, 2015, 3: 12452–12460.