

球状 NiCo_2S_4 的制备及其在KOH溶液中的电化学行为

龙升 刘依 邹攀 杨泛明 贺国文

Preparation of spherical NiCo_2S_4 and the electrochemical behavior in KOH solution

LONG Sheng, LIU Yi, ZOU Pan, YANG Fanming, HE Guowen

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240626.002>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

NiCo_2O_4 纳米线/SiC复合纤维制备及其电化学性能

Preparation and electrochemistry properties of NiCo_2O_4 nanowire/SiC composite fiber

复合材料学报. 2020, 37(7): 1684–1694 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20191121.001>

水热法合成 $\text{rGO}/\text{Mo}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{S}_2$ 超级电容器电极复合材料

Hydrothermal method of $\text{rGO}/\text{Mo}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{S}_2$ nanocomposites for high-performance supercapacitor electrodes

复合材料学报. 2022, 39(10): 4580–4589 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20211028.001>

三维多级钴酸镍结构的形貌调控及其电化学性能

Morphology control and electrochemical properties of three-dimensional hierarchical NiCo_2O_4 structure

复合材料学报. 2024, 41(1): 281–292 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230511.005>

新型复合 $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ 异质结的制备及其光催化性能

Preparation and photocatalytic properties of novel composite $\text{CdIn}_2\text{S}_4/\text{ZnIn}_2\text{S}_4$ heterojunction

复合材料学报. 2023, 40(12): 6649–6659 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20230321.001>

NiS_2 /三维多孔石墨烯复合材料作为超级电容器电极材料的电化学性能

Electrochemical performance of NiS_2 /3D porous reduce graphene oxide composite as electrode material for supercapacitors

复合材料学报. 2020, 37(2): 422–431 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20190508.001>

生物质炭@ MnO_2 基超级电容器电极材料研究进展

Research progress of biomass carbon@ MnO_2 -based electrode materials for supercapacitors

复合材料学报. 2023, 40(7): 3812–3823 <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20221109.001>



扫码关注微信公众号，获得更多资讯信息

球状 NiCo_2S_4 的制备及其在 KOH 溶液中的电化学行为



分享本文

龙升, 刘依, 邹攀, 杨泛明*, 贺国文*

(湖南城市学院 材料与化学工程学院, 低碳与环境功能材料湖南省普通高校重点实验室, 益阳 413000)

摘要: NiCo_2S_4 中 Ni 和 Co 元素可以同时参与充放电过程, 获得较高的放电比容量和能量密度。对 NiCo_2S_4 中双电层电容和赝电容的贡献率进行分析, 有助于推动电极材料的深入开发。以乙酸钴为 Co 源、乙酸镍为 Ni 源、硫代乙酰胺为沉淀剂, 通过水热合成法制备具有优异电化学性能的球状电极材料硫钴酸镍 (NiCo_2S_4)。采用 X 射线衍射、X 射线光电子能谱、扫描电子显微镜、透射电子显微镜、Mapping 和 N_2 吸附-脱附技术对 NiCo_2S_4 的物相、形貌、组成和孔结构进行分析, 并对其在 KOH 电解液中的充放电行为进行探究。结果表明: 球状 NiCo_2S_4 制备成功, 并且 Ni、Co 和 S 的摩尔比为 1 : 2.1 : 4.2。 NiCo_2S_4 为立方相多晶体, 晶格常数为 0.9387 nm。 Ni 和 Co 分别以 $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ 和 $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ 的形式存在于 NiCo_2S_4 的晶格之中。 NiCo_2S_4 的孔体积为 $0.402\text{ cm}^3/\text{g}$, 并且介孔比例为 90.6%。 NiCo_2S_4 在 KOH 溶液中同时产生双电层电容和赝电容, 两者所占比例分别为 60.6%、39.4%。电流密度为 0.2 A/g 时, 放电比容量为 409.7 F/g , 能量密度为 $14.2\text{ W}\cdot\text{h/kg}$ 。循环 10 000 次, 容量保持率为 90.3%。

关键词: NiCo_2S_4 ; KOH; 球状; 电容器; 充放电; 双电层; 赝电容

中图分类号: TQ152; TB333 文献标志码: A 文章编号: 1000-3851(2025)04-2248-09

Preparation of spherical NiCo_2S_4 and the electrochemical behavior in KOH solution

LONG Sheng, LIU Yi, ZOU Pan, YANG Fanming*, HE Guowen*

(Key Laboratory of Low Carbon and Environmental Functional Materials of College of Hunan Province, College of Materials and Chemical Engineering, Hunan City University, Yiyang 413000, China)

Abstract: In NiCo_2S_4 , Ni and Co will participate in the charging-discharging process at the same time to obtain higher specific discharge capacity and energy density. Moreover, it is helpful to promote the further development of electrode materials by analyzing the contribution rates of double layer capacitance and pseudocapacitance in NiCo_2S_4 . The spherical electrode material of nickel cobaltate (NiCo_2S_4) with excellent electrochemical performance was prepared through hydrothermal synthesis method using cobaltous acetate as Co source, nickel acetate as Ni source and thioacetamide as precipitant. The phase, morphology, composition and pore structure of NiCo_2S_4 were characterized using XRD, XPS, SEM, TEM, mapping and N_2 adsorption-desorption techniques. Besides, the electrochemical behavior in KOH electrolyte was investigated. The results display that the spherical NiCo_2S_4 is successfully prepared and the molar ratio of Ni, Co and S is 1 : 2.1 : 4.2. NiCo_2S_4 is a cubic phase polycrystal and the lattice constant is 0.9387 nm. In the lattice of NiCo_2S_4 , Ni and Co exist in the form of $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni}^{3+}$ and $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. The pore volume of NiCo_2S_4 is $0.402\text{ cm}^3/\text{g}$ and the proportion of mesoporous pores is 90.6%. In KOH solution, both of double layer capacitance and pseudocapacitance are generated and the ratios are 60.6% and 39.4%. When the current density is 0.2 A/g , the specific discharge capacity is 409.7 F/g , energy density is $14.2\text{ W}\cdot\text{h/kg}$. After 10 000 cycles, the

收稿日期: 2024-05-07; 修回日期: 2024-06-06; 录用日期: 2024-06-14; 网络首发时间: 2024-06-28 11:31:04
网络首发地址: <https://doi.org/10.13801/j.cnki.fhclxb.20240626.002>
基金项目: 湖南省自然科学基金 (2019JJ50026); 湖南省教育厅科学研究项目 (18B447)
Natural Science Foundation of Hunan Province (2019JJ50026); Scientific Research Projects of Hunan Education Department (18B447)
通信作者: 杨泛明, 博士, 副教授, 硕士生导师, 研究方向为功能复合材料的开发 E-mail: yichufei@163.com;
贺国文, 博士, 教授, 研究方向为功能复合材料及电化学 E-mail: yfanming0102@163.com
引用格式: 龙升, 刘依, 邹攀, 等. 球状 NiCo_2S_4 的制备及其在 KOH 溶液中的电化学行为 [J]. 复合材料学报, 2025, 42(4): 2248-2256.
LONG Sheng, LIU Yi, ZOU Pan, et al. Preparation of spherical NiCo_2S_4 and the electrochemical behavior in KOH solution[J]. Acta Materiae Compositae Sinica, 2025, 42(4): 2248-2256(in Chinese).

capacity retention is 90.3%.

Keywords: NiCo₂S₄; KOH; globular; capacitor; charge/discharge; double electrode layer; pseudocapacitance

超级电容器是重要的能量储备装置之一, 已经被广泛应用于现代工业领域之中, 如新能源汽车和船舶^[1-2]。超级电容器的性能与电极材料有较大关系。目前, 已有多种固体材料被应用于超级电容器之中, 如碳材料^[3-5]、导电聚合物^[6-8]、MXenes^[9-11]、氧化物^[12-17]及相关复合材料^[18-19]。邢正伟等^[18]通过阳极氧化法制备了一种自支撑多孔硅/改性氧化锌复合材料(Si/ZnO)。电流密度为 1 A/g 时, Si/ZnO 的放电比容量为 15.7 F/g。胡彬等^[19]在 Ar 氛围中通过烧结碳化法制备了一种氧化石墨烯/壳聚糖复合材料(GO/CHI)。电流密度为 1 A/g 时, GO/CHI 复合电极材料的放电比容量为 135 F/g。

电极材料之中, 多孔氧化物因具有制备方法简单、制备周期较短、放电比容量和能量密度较高等优点备受青睐, 如氧化镍(NiO)^[12-14]、四氧化三钴(Co₃O₄)^[15-17]等。Sethi 等^[13]发现, 以氯化镍(NiCl₂)为 Ni 源, 通过 160℃ 水热处理制得的多孔 NiO 纳米片在 2 mol/L KOH 电解液中具有较大的放电比容量。扫描速率为 5 mV/s 时, 放电比容量为 305 F/g。Arun 等^[17]通过沉淀法制得了一种纳米六边形 Co₃O₄。电流密度为 1 A/g 时, Co₃O₄ 的放电比容量为 718 F/g。KOH 电解液中, NiO 中的 Ni²⁺和 Co₃O₄ 中的 Co²⁺均可与 OH⁻发生反应, 产生赝电容。多孔氧化物在电解液中不仅产生赝电容, 其表面还产生双电层电容。然而, 有关多孔电极材料的报道主要集中于材料结构、形貌、扫描速率、电流密度等因素对其充放电性能的影响, 对其产生的电容类型及所占比例的报道较少。对于多孔型电极材料, 须同时考虑孔结构和元素组成对其充放电性能的影响。

根据文献可知^[12-17], NiO 和 Co₃O₄ 在 KOH 溶液中均具有较好的充放电性能, Ni 和 Co 两种元素均可与 OH⁻反应并产生赝电容。NiCo₂S₄ 中含有 Ni 和 Co 两种过渡金属元素, 并且两种元素可能均显示多种价态。不同价态的 Ni 和 Co 同时存在于 NiCo₂S₄ 之中, 可以促使充放电顺利进行, 获得较好的电化学性能。基于以上信息, 本文分别以乙酸钴和乙酸镍为 Co 源和 Ni 源, 采用水热合成法制备硫钴酸镍(NiCo₂S₄), 并以其为电极材料组装对称型电容器, 探究 NiCo₂S₄ 在 KOH 中的充放电行为。

1 实验材料及方法

1.1 原材料

蔗糖(AR)、四水乙酸镍(Ni(CH₃COO)₂·4H₂O, AR)、四水乙酸钴(Co(CH₃COO)₂·4H₂O, AR)、硫代乙酰胺(CH₃CSNH₂, AR)、N-甲基吡咯烷酮(AR)、聚偏二氟乙烯(AR), 购自国药集团化学试剂有限公司; 导电炭黑(电池级)、泡沫镍(电池级), 购自上海赛博化工有限公司; KOH(AR), 购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

1.2 NiCo₂S₄ 的制备

将 1.000 g 蔗糖、1.635 g 乙酸钴、0.815 g 乙酸镍溶于 60 mL 去离子水中, 剧烈搅拌 1 h, 得到澄清溶液。将 1.970 g 硫代乙酰胺加入到上述溶液中, 继续搅拌 30 min。将所得溶液转移到 100 mL 聚四氟乙烯内衬中, 加盖密封, 并将其置于不锈钢反应釜中, 在 160℃ 环境中水热处理 24 h。利用去离子水对所得产物进行洗涤, 直至 pH 为 7, 并将所得固体产物置于 100℃ 烘箱(秋佐科技, 101-OS)中干燥 12 h, 得到粗产物。将粗产物置于马弗炉(秋佐科技, YTH-8-10)中, 以 5℃/min 的速率升温至 350℃, 保持 2 h, 再以相同的速率降至室温, 得到 NiCo₂S₄。

实验中, 蔗糖的作用如下: 蔗糖在溶液中水解为葡萄糖和果糖。葡萄糖和果糖分子中均含有较多羟基。因此葡萄糖和果糖之间可以形成氢键, 形成与表面活性剂相似的小团簇, 并将水分子隔开。经过 350℃ 高温焙烧后, 小团簇被移除, 形成孔洞, 可能获得比表面积较大、孔隙率较高的多孔电极材料 NiCo₂S₄, 促进 NiCo₂S₄ 与电解液中正负离子更好地接触, 获得优异的充放电性能。

为了成功制得 NiCo₂S₄: (1) 选取 0.815 g Ni(CH₃COO)₂·4H₂O 和 1.635 g Co(CH₃COO)₂·4H₂O, 其中 Ni 和 Co 的摩尔比为 1 : 2.004, 接近理论比例 1 : 2; (2) 温度为 25℃ 时, 硫代乙酰胺在水中的溶解度约为 16.3 g/100 mL, 即 0.163 g/mL。此浓度下, 硫代乙酰胺不能完全水解。为了促进金属离子沉淀, 本实验中加大了硫代乙酰胺的量。以 Ni 为基准, Ni 和 S 的摩尔比约为 1 : 8。硫代乙酰胺初始浓度增大后, 水解程度将有所降低, 但水解后活性物种的量将明显增大, 促进金属离子沉淀, 获得足量的 NiCo₂S₄。根据实验结果,

NiCo_2S_4 的实际质量为 0.958 g (理论质量为 0.998 g), 产率约为 96%。

1.3 NiCo_2S_4 的表征

采用北京普析 XD-6 型 X-射线衍射仪对 NiCo_2S_4 的物相进行检测, 测试角度为 $10^\circ \sim 80^\circ$ 。对于面心立方结构的材料, 晶面指数均为奇数或偶数时, 可根据公式 (1) 中晶面指数和晶格常数计算电极材料的晶面间距。公式 (1) 中: d_{hkl} 是晶面间距, a 是晶格常数, h 、 k 、 l 为晶面指数。采用 Thermo Scientific K-Alpha 型 X-射线光电子能谱仪 (XPS) 对 NiCo_2S_4 的结构进行表征, 采用德国 ZEISS Sigma 300 型扫描电子显微镜 (SEM) 和美国 FEI Tecnai F20 型透射电子显微镜 (TEM) 对 NiCo_2S_4 的形貌和精细结构进行探究, 结合 XPS 和 FEI Tecnai F20 型透射电子显微镜自带的能谱面扫 (Mapping) 测试结果对 NiCo_2S_4 的元素组成进行分析, 通过美国 Micromeritics ASAP 2460 型全自动比表面及孔隙率分析仪对 NiCo_2S_4 的孔结构进行分析。

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (1)$$

1.4 两电极组装及电化学性能测试

将聚偏二氟乙烯分散于 1 g N-甲基吡咯烷酮之中, 加入导电炭黑和 NiCo_2S_4 , 搅拌 4 h, 获得黑色浆料 (NiCo_2S_4 、聚偏二氟乙烯和导电炭黑的质量比为 8 : 1 : 1)。将浆料涂覆于直径 16 mm 的泡沫镍圆片上, 并于 80°C 干燥 6 h, 得到 NiCo_2S_4 极片, NiCo_2S_4 厚度约为 5 μm , NiCo_2S_4 的面密度约为 0.025 mg/mm^2 。选取两片质量一致的极片作为正负极, 6 mol/L KOH 溶液为电解液组装扣式电池, 探究 NiCo_2S_4 的电化学行为。

利用恒流充放电 (GCD) 曲线和公式 (2)~(4) 计算 NiCo_2S_4 扣式电池的放电比容量、能量密度和功率密度^[1]。其中: C_g 为 NiCo_2S_4 的恒流放电比容量 (F/g); E_g 为恒流放电过程的能量密度 ($\text{W}\cdot\text{h}/\text{kg}$); P_g 为功率密度 (W/kg); I 为充放电电流 (A); U 为电压窗口 (V); m 为正负极极片上 NiCo_2S_4 的总质量 (g); t 为放电时间 (s); $\int Udt$ 为放电曲线包围的面积 ($\text{V}\cdot\text{s}$)。为了进一步验证 NiCo_2S_4 在 KOH 溶液中的电化学行为, 可以利用公式 (5) 对 NiCo_2S_4 的放电比容量进行分析^[20-21], 其中, v 为放电时间的倒数 ($1/t$, $1/\text{s}$)。

$$C_g = \frac{2I \int Udt}{mU^2} \quad (2)$$

$$E_g = \frac{I \int Udt}{3.6m} \quad (3)$$

$$P_g = \frac{3600E_g}{t} \quad (4)$$

$$C_g = k_1 + \frac{k_2}{\sqrt{v}} \quad (5)$$

式中: k_1 为表面控制步骤电容的贡献率; k_2 为扩散控制步骤对应电容的贡献率。

2 结果与讨论

2.1 材料表征

2.1.1 NiCo_2S_4 的物相

图 1 是样品的 XRD 图谱。可知, 样品的 XRD 曲线与 NiCo_2S_4 的 PDF#20-0782 的信息相吻合, 说明 NiCo_2S_4 晶体制备成功。根据 PDF#20-0782 信息可知, 所制备的 NiCo_2S_4 是立方相材料, 晶格常数为 0.9387 nm。 $2\theta=26.741^\circ$ 、 31.643° 、 38.267° 、 50.622° 、 55.323° 分别出现 (220)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面的衍射峰, 并且峰强度较强。若 NiCo_2S_4 是面心立方结构, 并且晶面指数均为奇数或偶数时, 可以结合公式 (1) 中晶面指数和晶格常数计算出所制备的 NiCo_2S_4 的晶面间距。根据计算结果可知, (220)、(311)、(400)、(511)、(440) 的晶面间距分别为 0.3319 nm、0.2830 nm、0.2347 nm、0.1807 nm、0.1659 nm, 计算结果与 PDF#20-0782 的信息一致, 因此 NiCo_2S_4 为面心立方晶体。

2.1.2 NiCo_2S_4 中 Ni 和 Co 的价态

图 2 为 NiCo_2S_4 的 XPS 图谱。由全谱图 (图 2(a))

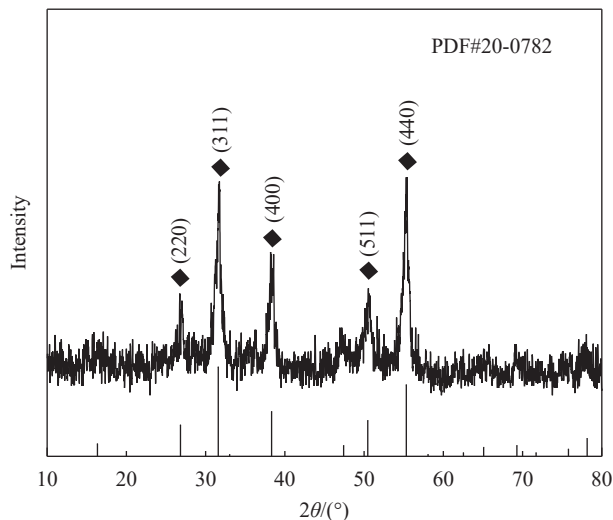


图 1 NiCo_2S_4 的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of NiCo_2S_4

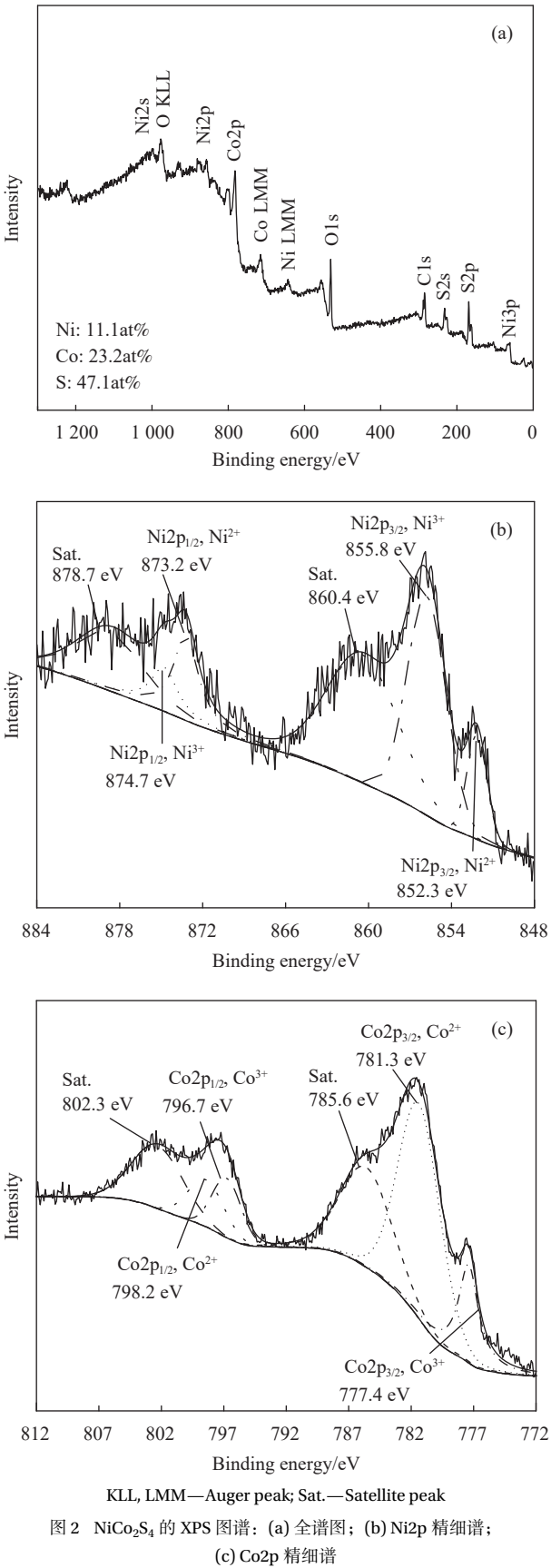


图2 NiCo₂S₄ 的XPS图谱: (a) 全谱图; (b) Ni2p 精细谱; (c) Co2p 精细谱

Fig. 2 XPS spectra of NiCo₂S₄: (a) Full spectrum; (b) The fine spectrum of Ni2p; (c) The fine spectrum of Co2p

可知, NiCo₂S₄ 样品表面检测到 Ni、Co 和 S 3 种元素, 并且含量分别为 11.1at%、23.2at%、47.1at%。以 Ni 为基准, Ni、Co 和 S 摩尔比为 1 : 2.1 : 4.2, 与理论值 (1 : 2 : 4) 相近。由 Ni 的 XPS 精细图谱 (图 2(b)) 可知, 结合能为 873.2 eV、852.3 eV 处分别检测到 Ni²⁺ 的 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 自旋-轨道分裂峰, 874.7 eV 和 855.8 eV 处分别检测到 Ni³⁺ 的 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 自旋-轨道分裂峰^[22]。因此, Ni 在 NiCo₂S₄ 中同时以 Ni²⁺、Ni³⁺ 形式存在。与此相似, Co 在 NiCo₂S₄ 中也产生能级分裂, 并且在 798.2 eV、781.3 eV 处出现 Co²⁺ 的 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 自旋-轨道分裂峰, 在 796.7 eV 和 777.4 eV 处产生 Co³⁺ 的 2p_{1/2} 和 2p_{3/2} 自旋-轨道分裂峰^[23] (图 2(c))。因此, Ni 和 Co 在 NiCo₂S₄ 中以 Ni²⁺、Ni³⁺、Co²⁺ 和 Co³⁺ 形式存在。

2.1.3 NiCo₂S₄ 的形貌、精细结构和元素组成

图 3 为 NiCo₂S₄ 的 SEM、TEM 和 Mapping 测试结果。结合 SEM (图 3(a)) 和 TEM (图 3(b)) 测试结果可知, NiCo₂S₄ 微粒呈球状, 有较多的孔, 并且分散良好, 无明显团聚。NiCo₂S₄ 这一特点有助于电解液离子在材料内部传输, 获得较好的电化学性能。NiCo₂S₄ 的衍射花样中出现多个斑点, 并且呈现不同半径的同心圆, 说明所制备的 NiCo₂S₄ 为多晶体 (图 3(c))。由图 3(d) 可知, NiCo₂S₄ 中存在明显的晶格条纹, 分别归属于 (311) 和 (400) 晶面, 进一步说明 NiCo₂S₄ 为晶态材料, Ni、Co 和 S 原子排列呈现长程有序的特点。由 Mapping 结果 (图 3(e)~(h)) 可知, NiCo₂S₄ 中存在 Ni、Co 和 S 元素, 并且元素含量分别为 11.7at%、24.8at%、50.9at%。以 Ni 含量为基准, Ni : Co : S 摩尔比为 1 : 2.1 : 4.3。Mapping 结果与 XPS 结果一致。根据 XPS 和 Mapping 测试结果, NiCo₂S₄ 中还含有少量 C 和 O 元素, 两者含量分别为 7.5at%、5.1at% (Mapping 结果)。少量 C 元素出现在 NiCo₂S₄ 之中, 可能是由于: ① 蔗糖中少量 C 元素在焙烧过程中进入 NiCo₂S₄ 体相之中; ② 少量 CO₂ 吸附于多孔 NiCo₂S₄ 电极材料之中。少量 O 元素出现在 NiCo₂S₄ 之中, 可能是由于少量 CO₂ 和 H₂O 吸附于多孔 NiCo₂S₄ 电极材料之中。

2.1.4 NiCo₂S₄ 的比表面积和孔结构

图 4 是 NiCo₂S₄ 的 N₂ 吸附-脱附曲线。图 4(a) 中, NiCo₂S₄ 的 N₂ 吸附曲线为第 IV 型等温线, 并且起点脱附曲线终点重合。相对压强 p/p_0 处于 0.45~1 时, 吸附曲线与脱附曲线不重合, 形成滞

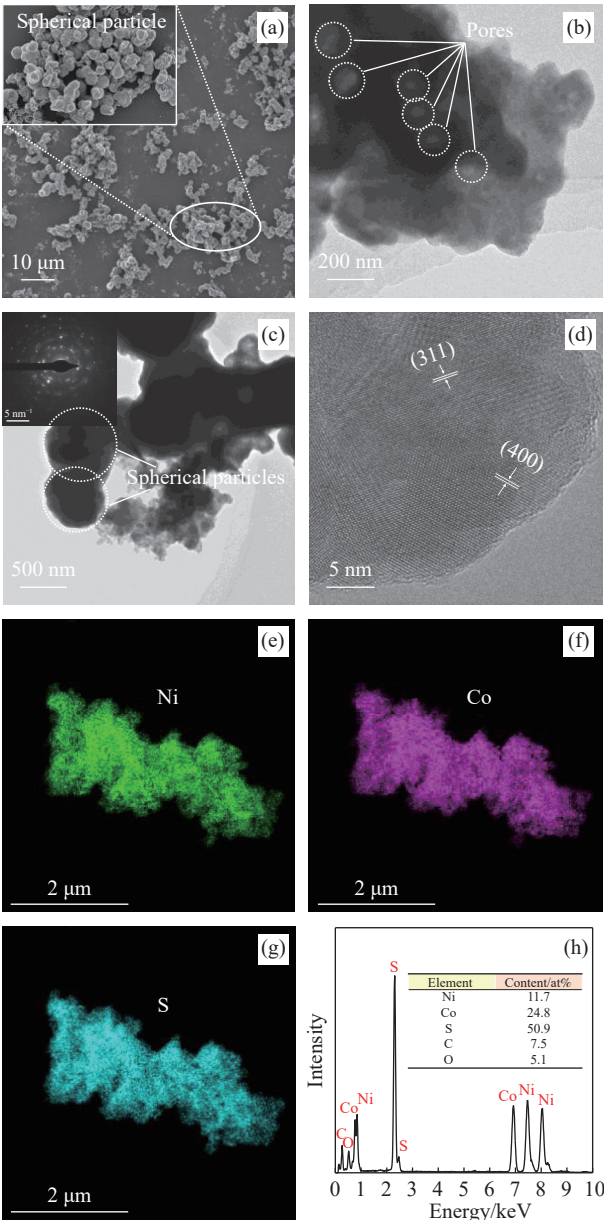


图3 NiCo₂S₄的SEM(a)、TEM((b)-(d))和Mapping((e)-(h))图谱
Fig. 3 SEM (a), TEM ((b)-(d)) and mapping ((e)-(h)) spectra of NiCo₂S₄

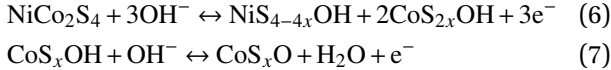
后环，这是由于 N₂ 在 NiCo₂S₄ 的孔道内产生毛细管凝聚效应所致。NiCo₂S₄ 的比表面积为 175 m²/g，孔体积可达 0.402 cm³/g。由图 4(b) 可知，NiCo₂S₄ 的孔径分布曲线从微孔延伸到大孔，但介孔所占比例最大(90.6%)，并且孔径主要集中于 2.1~21.3 nm 之间。由以上信息可知，NiCo₂S₄ 是由介孔主导的多孔材料。

2.2 材料的电化学性能

2.2.1 循环伏安 (CV) 测试

图 5 是球状 NiCo₂S₄ 颗粒在 6 mol/L KOH 溶液中的 CV 实验结果。扫描速率为 5 mV/s 时，NiCo₂S₄

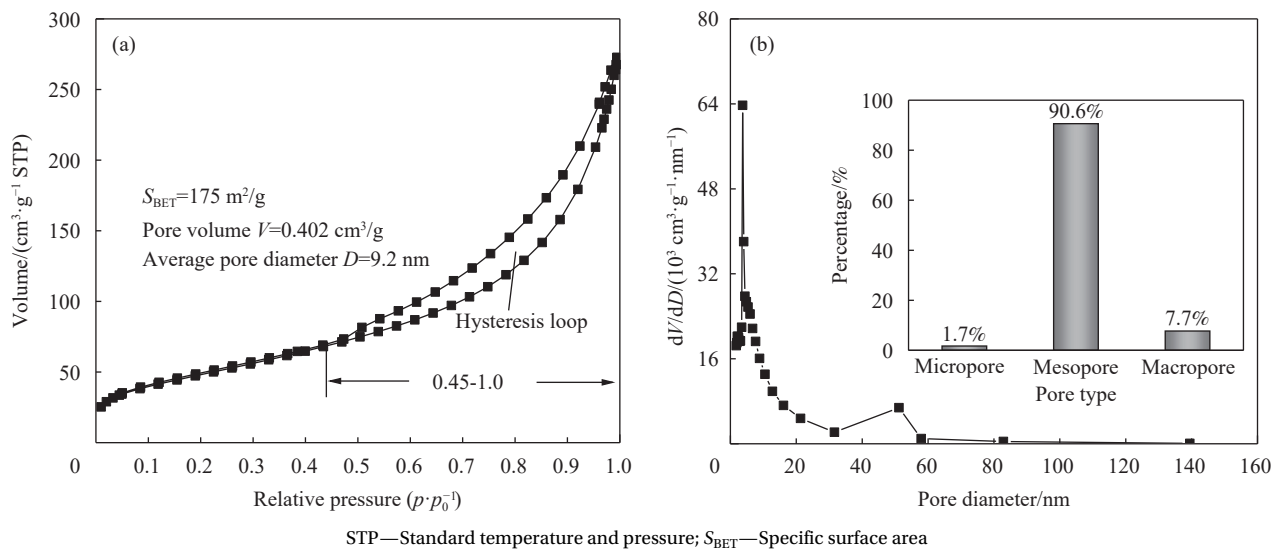
的 CV 曲线偏离矩形，并且出现氧化还原峰，说明 NiCo₂S₄ 与 KOH 电解液反应，产生赝电容。根据 XPS 结果可知，NiCo₂S₄ 中同时存在 Ni²⁺、Ni³⁺、Co²⁺和 Co³⁺。结合文献报道^[12]，Ni²⁺可与 OH⁻结合，实现 Ni²⁺/Ni³⁺的可逆转换。与此相似，Co²⁺也可与 OH⁻结合，实现 Co²⁺/Co³⁺/Co⁴⁺的可逆转换。根据方程式 (6) 和 (7)，NiCo₂S₄ 在 KOH 溶液中可以同时实现 Ni²⁺/Ni³⁺和 Co²⁺/Co³⁺/Co⁴⁺的可逆转换，从而完成充放电并进行储能^[24]。此外，NiCo₂S₄ 是多孔材料，比表面积和孔体积分别为 175 m²/g、0.402 cm³/g。较大的比表面积可以为 K⁺、OH⁻提供吸附位点，使较多的电解液离子发生分离并吸附于 NiCo₂S₄ 表面，产生双电层电容。因此，NiCo₂S₄ 在 KOH 溶液中可能同时产生双电容和赝电容。随着扫描速度增大：① 氧化电位逐渐增大，还原电位逐渐减小，氧化还原电位差值 (ΔE) 逐渐增大 (图 5(b))，大倍率条件下充放电可逆性降低；② 电流逐渐增大，极化增强，充放电性能逐渐降低。



2.2.2 充放电性能 (GCD) 测试

图 6 是 NiCo₂S₄ 在 KOH 电解液中的充放电性能结果。与 CV 曲线一致，充放电曲线为非线性曲线，并且产生充电平台和放电平台，说明 NiCo₂S₄ 在 KOH 溶液中产生赝电容 (图 6(a))。随着扫描速度增大，用 NiCo₂S₄ 组装的扣式电池放电效率、放电比容量和能量密度逐渐降低 (图 6(b)、图 6(c))。电流密度为 0.2 A/g 时，放电效率为 96.6%，放电比容量为 409.7 F/g，能量密度为 14.2 W·h/kg。电流密度提高至 10 A/g 时，放电效率、放电比容量和能量密度分别为 90.1%、84.8 F/g 和 3.0。与 0.2 A/g 相比较，充放电性能降低。由 CV 曲线可知，扫描速率增大时，氧化还原电流增大，极化随之增大。因此，NiCo₂S₄ 的放电效率、放电比容量和能量密度逐渐减少^[1, 25]。

根据公式 (5) 对 NiCo₂S₄ 的放电比容量进行分析。v 趋近于 ∞ 时，放电时间 t 趋近于 0，此时 NiCo₂S₄ 表面形成双电层电容 (EDLC)。v 趋近于 0 时，放电时间 t 趋近于 ∞，NiCo₂S₄ 与 KOH 溶液反应完全，此时赝电容占比最大。如图 7 所示，y 轴上的扩展截距表示 t 趋近于 0 时的放电比容量。由图 7 可知，截距为 248 F/g，即双电层电容为



STP—Standard temperature and pressure; S_{BET} —Specific surface area

图4 NiCo₂S₄ 的 N₂ 吸附-脱附测试结果: (a) N₂ 吸附等温线; (b) 孔径分布

Fig. 4 N₂ adsorption-desorption tested results of NiCo₂S₄: (a) N₂ adsorption isotherm; (b) Pore diameter distribution

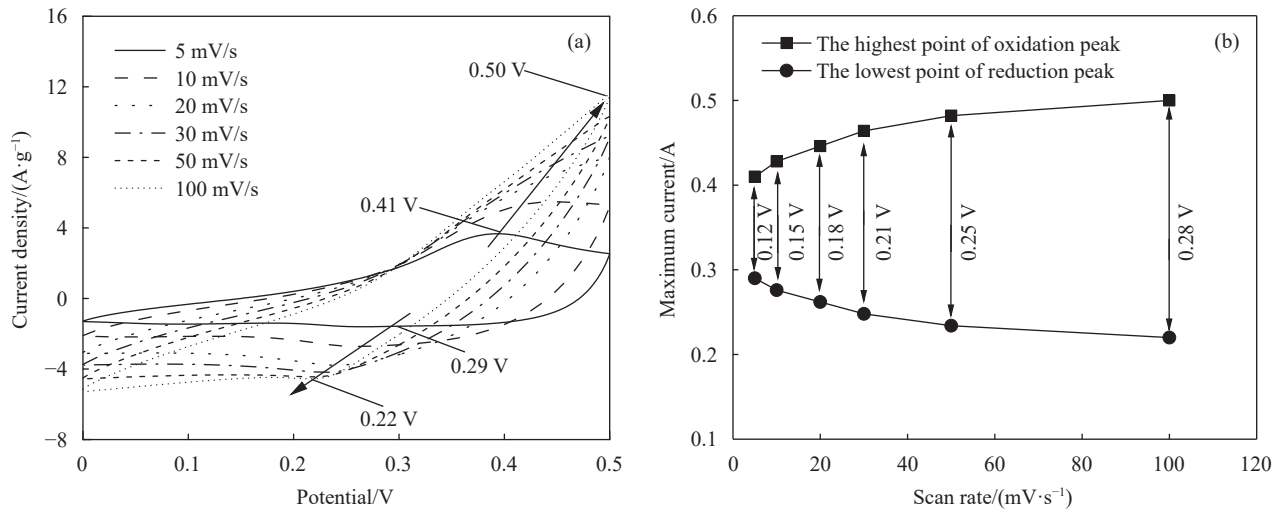


图5 NiCo₂S₄ 的 CV 测试结果: (a) CV 曲线; (b) 峰电流

Fig. 5 CV tested results of NiCo₂S₄: (a) CV curves; (b) Peak current

248 F/g, 赝电容为 161.7 F/g。因此, 电池的双电层电容占比为 60.6%, 赝电容占比为 39.4%。图 7 进一步证明了 NiCo₂S₄ 在 KOH 电解液中可同时产生双电层电容和赝电容。由赝电容贡献率可知, NiCo₂S₄ 的赝电容可以进一步提高。为了进一步提高 NiCo₂S₄ 的充放电性能, 可以考虑从以下几个方面改善 NiCo₂S₄ 的结构: (1) 调节水热处理温度, 增大 OH⁻ 进入 NiCo₂S₄ 体相的晶面间距, 使 OH⁻ 更容易与 Ni²⁺/Ni³⁺ 和 Co²⁺/Co³⁺ 接触, 增大放电比容量, 同时提高循环充放电性能; (2) 制备纳米级别的 NiCo₂S₄ 材料, 缩短 Ni²⁺/Ni³⁺ 和 Co²⁺/Co³⁺ 在 NiCo₂S₄ 体相中的迁移距离, 提高 NiCo₂S₄ 可逆性, 进一步提高 NiCo₂S₄ 的充放电性能。

2.2.3 电化学阻抗谱 (EIS)

图 8 为 NiCo₂S₄ 在 KOH 电解液中的 EIS 和 Bode 曲线图。由图 8(a) 可知, NiCo₂S₄ 的 EIS 曲线由中频区半圆和低频区直线组成。半圆起点为 0.79 Ω, 说明 NiCo₂S₄ 电池中存在欧姆阻抗, 即球状 NiCo₂S₄ 颗粒之间及其与 KOH、泡沫镍之间存在接触阻抗。中频区半圆表示电化学转移阻抗, 阻抗值为 0.43 Ω, 由 NiCo₂S₄ 与 KOH 发生的法拉第反应引起。低频区直线表示电解液中 K⁺ 和 OH⁻ 往正负极 NiCo₂S₄ 表面扩散时所产生的离子迁移阻抗。根据图 8(a) 中插图可知, Warburg 因子为 14.6。根据文献报道^[26], 可以根据 Warburg 因子计算出离子扩散系数为 1.1×10⁻¹⁰, 即离子在 NiCo₂S₄

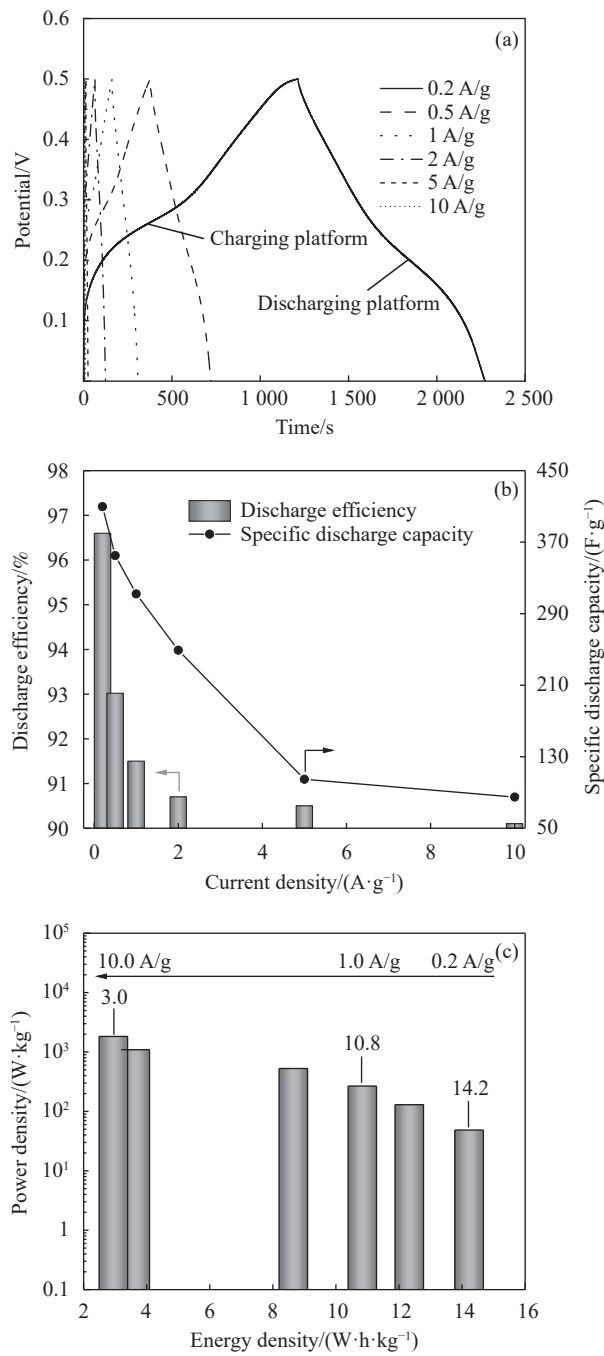


图6 NiCo₂S₄的GCD结果: (a) GCD曲线; (b) 放电效率和比容量; (c) 能量密度

Fig. 6 GCD results of NiCo₂S₄: (a) GCD curves; (b) Discharge efficiency and specific capacity; (c) Energy density

中具有较快的扩散速率。由Bode图可知, 低频区相位角与-90°相差12.5°。这一结果与Nyquist曲线一致, 即存在离子迁移阻抗。相位角为-45°时, 阻抗与容抗一致。根据此时的频率可以计算出弛豫时间常数 π_0 ($\pi_0=1/f_0$, f_0 为频率)。 π_0 值越小, 可逆性越好。由图8(b)可知, π_0 值为0.21 s, 即 π_0 值较小, 充放电可逆性较好。

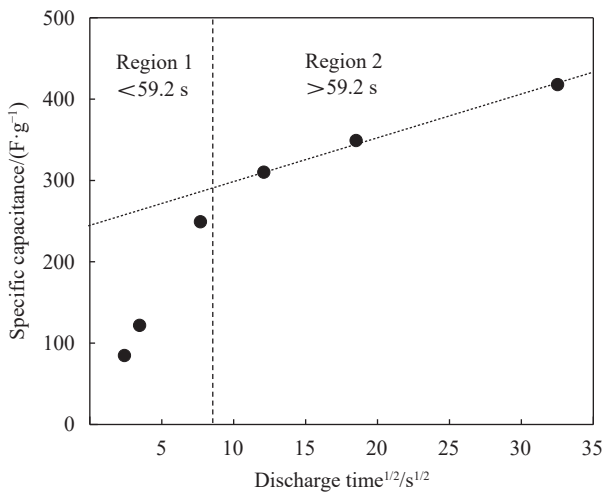


图7 NiCo₂S₄的放电比容量与放电时间的关系

Fig. 7 Relationship between specific capacitance and discharge time of NiCo₂S₄

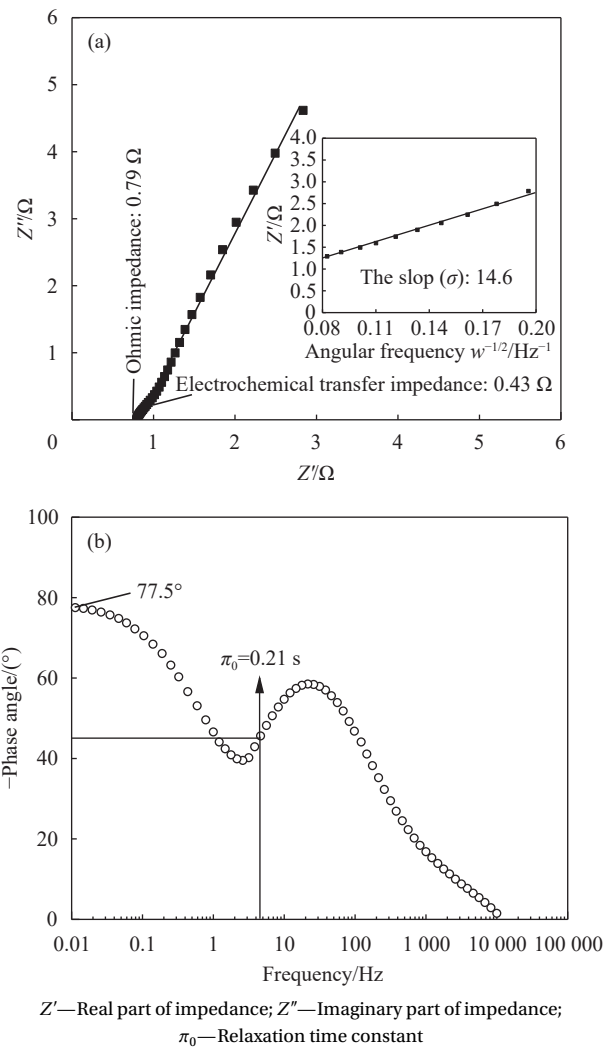


图8 NiCo₂S₄的EIS结果: (a) Nyquist曲线; (b) Bode图

Fig. 8 EIS results of NiCo₂S₄: (a) Nyquist curves; (b) Bode diagram

2.2.4 循环性能

图 9 是 NiCo₂S₄ 的循环性能测试结果。电流密度为 0.2 A/g 时, 循环 10 000 次, NiCo₂S₄ 的放电效率均大于 91%, 并且放电比容量保持率为 90.3%。由 CV、GCD 和 EIS 结果可知, NiCo₂S₄ 在 KOH 电解液中充放电时的扩散系数较大, 离子迁移阻抗较小。电流密度较低时, NiCo₂S₄ 充放电过程极化较小, 并且放电效率较高, 可逆充放电容量较大。因此, 循环 10 000 次后, 比容量保持率可达 90.3%。初始库伦效率为 96.6%, 库伦效率较高。由 CV 曲线可知, 扫描速率较低时, 极化较小, 因此库伦效率较高。尽管如此, 库伦效率并未达到 100%。根据 EIS 结果可知, 两电极体系中存在内阻, 导致实际输出电压低于理论电压, 放出的容量稍有降低。因此, 库伦效率并未达到 100%。首次放电效率低于 100%, 导致部分活性物种无法回到立方相 NiCo₂S₄ 晶格中正常位置, NiCo₂S₄ 产生晶格畸变。因此, NiCo₂S₄ 的可逆性降低, 库伦效率也逐渐降低。随着库伦效率降低, 放电容量保持率逐渐降低。

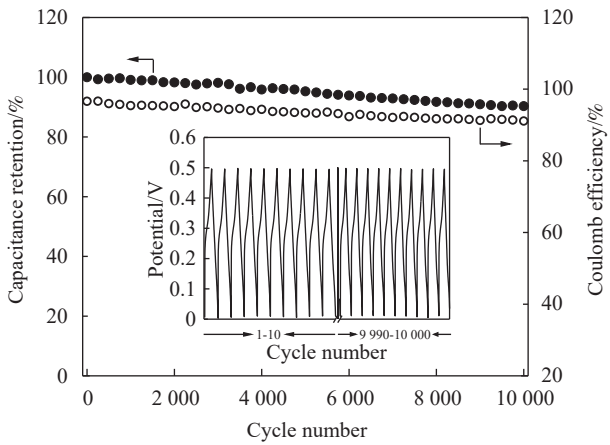


图 9 NiCo₂S₄ 的循环充放电结果

Fig. 9 Cyclic charging-discharging results of NiCo₂S₄

3 结论

- (1) 通过水热合成法制备了一种 NiCo₂S₄ 电极材料。NiCo₂S₄ 为球状多晶材料, 晶格常数为 0.9387 nm。
- (2) Ni²⁺、Ni³⁺、Co²⁺和 Co³⁺同时存在于 NiCo₂S₄ 晶格之中, 并且可以通过 Ni²⁺/Ni³⁺、Co²⁺/Co³⁺的可逆转换产生赝电容。
- (3) 在 6 mol/L KOH 电解液中, NiCo₂S₄ 可以同时产生双电层电容和赝电容, 并且赝电容占比

39.4%。电流密度为 0.2 A/g 时, NiCo₂S₄ 扣式电池能量密度为 14.2 W·h/kg。

参考文献:

[1] YANG F M, ZHOU X Y, LI X D, et al. Hollow urchin-shaped NCM811 ternary-structure for high rate charge/discharge capability and efficient CO₂ adsorption[J]. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2023, 11: 109445.

[2] YANG F M, LI X D. The preparation of rod-like porous α -Fe₂O₃ with large interplanar spacing for symmetric supercapacitors[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2024, 76(11): 774-783.

[3] CHENG F, YANG X P, ZHANG S P, et al. Boosting the supercapacitor performances of activated carbon with carbon nanomaterials[J]. *Journal of Power Sources*, 2020, 450: 227678.

[4] HSU C C, TU Y H, YANG Y H, et al. Improved performance and long-term stability of activated carbon doped with nitrogen for capacitive deionization[J]. *Desalination*, 2020, 481: 114362.

[5] SAHIN O, YARDIM Y, BAYTAR O, et al. Enhanced electrochemical double-layer capacitive performance with CO₂ plasma treatment on activated carbon prepared from pyrolysis of pistachio shells[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2020, 45(15): 8843-8852.

[6] LI P H, YU J D, WANG M K, et al. Preparation of symmetrical capacitors from lignin-derived phenol and PANI composites with good electrical conductivity[J]. *International Journal of Molecular Sieves*, 2023, 24: 8661.

[7] SAHARAN P, SINGH M, GUPTA A, et al. Conducting copolymer derived N, S co-doped metal-free hierarchical nanoporous carbon for robust electrochemical capacitor[J]. *Journal of Energy Storage*, 2023, 73: 108928.

[8] ZHAO J, JI G C, LI Y, et al. Preparation of a self-healing polyaniline-based gel and its application as a healable all-in-one capacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 420: 129790.

[9] CHENG W X, FU J M, HU H B, et al. Interlayer structure engineering of MXene-based capacitor-type electrode for hybrid micro-supercapacitor toward battery-level energy density[J]. *Advanced Sciences*, 2021, 8(16): 2100775.

[10] ANDO Y, OKUBO M, YAMADA A, et al. Capacitive versus pseudocapacitive storage in MXene[J]. *Advanced Functional Materials*, 2020, 30(47): 2000820.

[11] BRADY A, LIANG K, VUONG V Q, et al. Pre-sodiated Ti₃C₂T_x MXene structure and behavior as electrode for sodium-ion capacitors[J]. *ACS Nano*, 2021, 15: 2994-3003.

[12] 杨泛明, 贺国文. 颗粒状 NiO 的制备及其电化学性能和 CO₂ 吸附性能 [J]. *化工进展*, 2023, 42(2): 907-916.

- YANG Fanming, HE Guowen. Preparation of granular NiO for the electrochemical performance and CO₂ adsorption performance[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress*, 2023, 42(2): 907-916(in Chinese).
- [13] SETHI M, SHENOY U S, BHAT D K. Hassle-free solvothermal synthesis of NiO nanoflakes for supercapacitor application[J]. *Physica B: Physics of Condensed Matter*, 2021, 611: 412959.
- [14] ZHAO J S, TIAN Y, LIU A, et al. The NiO electrode materials in electrochemical capacitor: A review[J]. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2019, 96: 78-90.
- [15] TAO Y J, WU Y T, CHEN H, et al. Synthesis of amorphous hydroxyl-rich Co₃O₄ for flexible high-rate supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125364.
- [16] ADHIKARI S, SELVARAJ S, JI S H, et al. Encapsulation of Co₃O₄ nanocone arrays via ultrathin NiO for superior performance asymmetric supercapacitors[J]. *Small*, 2020, 16(48): 2005414.
- [17] ARUN T, KUMAR T K, UAYABHASKAR R, et al. Nano hexagonal Co₃O₄ platelets for supercapacitor applications-Synthesis and characterization[J]. *Materials Research Express*, 2019, 6(8): 0850b1.
- [18] 邢正伟, 沈鸿烈, 唐群涛, 等. 自支撑多孔硅/ZnO 复合材料的制备及其超级电容特性 [J]. *复合材料学报*, 2016, 33(9): 2082-2087.
- XING Zhengwei, SHEN Honglie, TANG Quntao, et al. Preparation of freestanding porous silicon/ZnO composites and its supercapacitor property[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2016, 33(9): 2082-2087(in Chinese).
- [19] 胡彬, 张红平, 姜丽丽. 碳化氧化石墨烯/壳聚糖超级电容器电极复合材料的制备及表征 [J]. *复合材料学报*, 2018, 35(3): 661-667.
- HU Bin, ZHANG Hongping, JIANG Lili. Preparation of carbonized graphene oxide/chitosan composites and their application as electrode composites for supercapacitors[J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2018, 35(3): 661-667(in Chinese).
- [20] LI S L, ZHANG J Q, CHAO H X, et al. High energy density lithium-ion capacitor enabled by nitrogen-doped amorphous carbon linked hierarchically porous Co₃O₄ nanofibers anode and porous carbon polyhedron cathode[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022, 918: 165726.
- [21] WANG Q, QIN B, ZHANG A, et al. Synthesis of N-doped carbon nanosheets with controllable porosity derived from bio-oil for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 19653-19663.
- [22] BAGUS P S, NELIN C J, RICHARD C, et al. Main and satellite features in the Ni2p XPS of NiO[J]. *Inorganic Chemistry*, 2022, 61: 18077-18094.
- [23] ZENG H, OUBLA M, ZHONG X, et al. Rational defect and anion chemistries in Co₃O₄ for enhanced oxygen evolution reaction[J]. *Applied Catalysis B: Environmental*, 2021, 281: 119535.
- [24] WANG F P, LI G F, ZHOU Q Q, et al. One-step hydrothermal synthesis of sandwich-type NiCo₂S₄@reduced graphene oxide composite as active electrode material for supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 425: 180-187.
- [25] KALPANA S, BHAT V S, HEGDE G, et al. Exploring the influence of KOH electrolyte concentration on the electrochemical properties of Co₃O₄-GO nanocomposite[J]. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 2024, 190: 112019.
- [26] FU Y Q, WEI Q L, ZHANG G X, et al. High-performance reversible aqueous Zn-ion battery based on porous MnO_x nanorods coated by MOF-derived N-doped carbon[J]. *Advanced Energy Materials*, 2018, 8(26): 1801445.