

多孔纳米 Ni_3S_2 的制备及其电化学性能研究

李顺英,陈新

(华东理工大学 材料科学与工程学院;

超细材料制备与应用教育部重点实验室;上海市先进聚合物材料重点实验室,上海,200237)

摘要:通过两步液相法合成了生长在泡沫镍上的具有多孔结构的纳米 Ni_3S_2 ,分别用 XRD,SEM 对材料进行了物相和微观形貌表征,并利用电化学工作站测试了其电化学性能.实验结果表明,利用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化泡沫镍时反应温度应在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 以上,反应时间在 3 h 以上,合成的电极材料表面呈多孔薄层的三维结构,孔径大小分布广,并且薄层之间没有互相重叠的现象.循环伏安曲线及恒流充放电曲线显示, Ni_3S_2 电极材料具有良好的可逆性,明显的电池电容特点.当电流密度增大 10 倍时,比电容只下降了 35.5%,具有良好的倍率性能.由交流阻抗谱图可知,高频区电阻率为 $0.91\ \Omega$,低频区直线斜率大,表明材料具有良好的导电性.当电极材料充放电次数从 0 增加到 1 000 次时,比电容由 $1\ 015.4\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $1\ 222.7\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$,增加了 20.4%,表明制备的 Ni_3S_2 具有良好的循环稳定性.

关键词:泡沫镍;多孔纳米 Ni_3S_2 ;电化学性能;电池电容

中图分类号:O646

文献标志码:A

随着国家对环境保护要求的提高及科学技术的发展,传统化石能源逐渐被可再生能源取代,众多学者对太阳能、风能、潮汐能等可再生清洁能源进行了广泛的研究,探索与此相关的能源转换和存储技术^[1-3].在能源转换和存储技术中,超级电容器由于其高的功率密度、充放电速度快、循环寿命长、工作温度范围广、安全环保及价格低廉等优势越来越受到中外学者的关注及研究^[4-5].目前,活性炭、石墨烯、导电聚合物和石墨等材料被广泛应用于超级电容器中,其中部分碳基材料(活性炭,石墨烯)已经实现商用化使用,但是大部分的活性炭材料具有孔径分布较宽($0.4\sim 4\ \text{nm}$),能量密度低于二次电池,内阻大等缺点^[6-8].

超级电容器电极材料中,过渡金属的硫化物,通常表现出比碳基材料、金属氧化物好的比电容性能,但是循环稳定性差,因此对于一些比电容性能高的过渡金属硫化物,探究其循环稳定性的影响因素并提高其循环稳定性,具有重要的科学意义^[9-11].Nam 等^[12]制备的 NiO 金属电极材料比电容可以达到 $278\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$,Zhao 等^[13]通过改进 NiO 制备方法,利用模板电沉积法可以提高比电容至 $590\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$.Hu 等^[14]通过共沉淀法制备的超电容材料 NiCo_2O_4 比电容可以达到 $730\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$.Zheng 等^[15]在泡沫镍上通过复合电沉积法制备的 NiCo_2O_4 ,虽然比电容可以达到 $2\ 517\ \text{F}\cdot\text{g}^{-1}$,但是充放电循环 800 次以后,电容损失率高达 36%.这些方法在金属电极材料的比电容性能、循环稳定性及经济性上不能很好地统一.由于镍的硫化物导电性能优于镍的氧化物,具有更好的电化学性能,所以在研究超级电容器循环稳定性时,大多采用镍的硫化物作为电极材料.本文利用泡沫镍作为镍源,经两步液相水热法得到生长在泡沫镍基底上的无规则多孔结构 Ni_3S_2 材料,利用 SEM 和 XRD 对材料进行微观形貌和物相表征,以 $3\ \text{mol/L KOH}$ 作为电解质在三电极体系中对材料电化学性能进行了分析.

收稿日期:2018-12-10;**修回日期:**2019-01-20.

基金项目:上海市重点学科和重点实验室项目(B502;08DZ2230500)

作者简介:李顺英(1992-),男,湖北荆州人,华东理工大学硕士研究生,主要从事纳米材料的合成制备及超级电容器性能研究,E-mail:lishunying520@126.com.

通信作者:陈新(1967-),男,华东理工大学教授,博士生导师,主要从事先进显微镜技术、新能源材料及新型纳米材料与器件研究,E-mail:xincheneust@163.com.

1 实验部分

1.1 实验步骤

使用 3 mol/L 的 HCl 溶液清洗泡沫镍 20 min, 去除泡沫镍表面的氧化层, 制备 1 cm×1 cm 的样品备用, 并记录样品质量 m_1 . 量取 13 mL 去离子水, 加入 0.8 g NaOH, 彻底分散后再加入 0.228 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 和质量分数为 25% 的氨水 1.0 mL, 搅拌分散, 分别加入备用样品, 并分别置于不同温度 (20 °C、45 °C、70 °C 和 95 °C) 和不同时间 (1 h、3 h、5 h) 下反应, 制备中间产物 NiO. 待反应结束后, 使用无水乙醇洗涤 3 次, 置于干燥箱中干燥至样品质量不再变化, 记录样品质量. 将经过处理并且干燥后的样品置于 40 mL 的 PTEE (聚四氟乙烯) 反应釜中, 加入 38 mL 去离子水和 0.133 g Na_2S 混合均匀, 于 160 °C 干燥箱中反应 12 h, 然后用去离子水和无水乙醇分别洗涤 3 次, 在 60 °C 下干燥至样品质量不再变化, 记录样品质量 m_2 , 所得产物即为泡沫镍负载的 Ni_3S_2 电极材料. 将所得样品在 10 MPa 下压制 30 s, 制备成 3 cm×1 cm 的电极片. 图 1 为纳米 Ni_3S_2 电极的制备示意图.

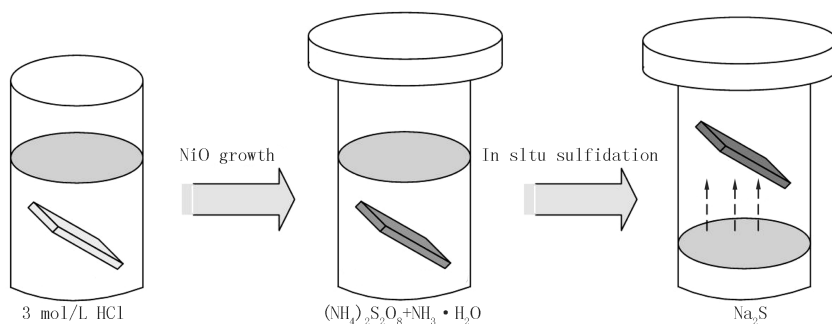


图 1 纳米 Ni_3S_2 电极的制备示意图

Fig. 1 Schematic diagram of preparation of Nano- Ni_3S_2 electrode

1.2 样品表征

使用 X 射线衍射 (XRD; D/Max2550, 日本 Rigaku 公司) 对单质 Ni、中间产物 NiO 及制备的电极片进行表征, 确定 XRD 的晶体结构及成分. 对样品进行扫描电镜 (SEM: S-4800, 日本岛津公司) 分析, 确定样品微观形貌及结构. 使用电化学工作站 (SP-50; 法国 Bio-Logic 公司) 对样品进行循环伏安测试、恒流充放电测试、阻抗谱测试及循环性能测试.

2 实验结果与讨论

2.1 反应条件对泡沫镍负载量影响

表 1 为不同温度和不同时间下泡沫镍表面负载 Ni_3S_2 的质量 (mg). 通过将目标产物的质量 m_2 (mg) 减去去除氧化层后的泡沫镍的质量 m_1 (mg), 可以得到负载在泡沫镍表面硫元素的质量, 通过硫元素质量可以计算得到负载在泡沫镍表面 Ni_3S_2 负载量 $m_{\text{Ni}_3\text{S}_2}$ (mg), 计算方法为: $m_{\text{Ni}_3\text{S}_2} = 2.766(m_2 - m_1)$.

表 1 不同反应条件下泡沫镍负载的 Ni_3S_2 质量

Tab.1 Ni_3S_2 quality on nickel foam under different reaction conditions

mg

反应时间/h	反应温度/°C			
	20	45	70	95
1	0.038	1.188	2.275	2.271
3	0.096	1.401	2.602	2.601
5	0.102	1.536	2.603	2.608

由表 1 可以看出, 当反应温度为 70 °C, 反应时间为 3 h 时, 可以得到负载量较大的 Ni_3S_2 目标产物 2.602 mg. 当反应温度在 20 °C 时, 产物质量增加不明显, 说明在 20 °C 条件下, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 无法氧化单质镍, 没有生成中间产物 NiO, 导致 Na_2S 无法与单质镍发生硫化反应而生长在泡沫镍表面, 后文中的循环伏

安曲线也可以验证该实验结果.当反应温度超过 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间超过 3 h 后,负载量不再明显增加,说明泡沫镍表面已经生成饱和的 NiO ,并且发生硫化反应,所以最佳反应温度和反应时间应分别为 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 3 h .

2.2 XRD 分析

图 2 是单质 Ni 、中间产物 NiO 和制备的纳米 Ni_3S_2 电极的 XRD 图谱.经过与标准 PDF 卡片对比分析可知,单质镍的峰为圆形图标所对应的峰(PDF # 70-0989),菱形标志对应的峰是中间产物 NiO 的峰(PDF # 14-0117),倒三角标志所对应的峰是 Ni_3S_2 的峰(PDF # 44-1418),由图 2 可以看出,在 2θ 为 44.3° 和 52.6° 处,出现的两个极强衍射峰为单质 Ni [16],在 2θ 为 19.3° 、 33.1° 及 38.6° 出现的衍射峰为中间产物 NiO [17].在 2θ 为 21.7° 、 31.1° 、 50.1° 、 54.6° 处出现的衍射峰为目标产物 Ni_3S_2 [18].由 XRD 图分析可知, Ni_3S_2 已经成功负载在泡沫镍表面,并且泡沫镍表面还负载有中间产物 NiO .

2.3 SEM 分析

图 3 为制备的样品经去离子水分散后在扫描电镜不同放大倍率下的微观形貌图.由图 3(a, b)可以看出,样品表面结构呈多孔薄层的 3D 结构,孔径大小分布广,薄层之间没有互相重叠的现象,这种结构可以缩短离子扩散距离,扩大比表面积,有利于提高电催化剂的导电性以及暴露更多的催化活性位点,使得材料具有更加优异的导电性能,极大提高材料电化学性能.

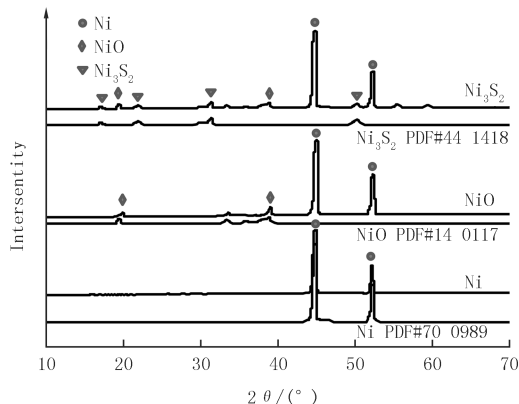
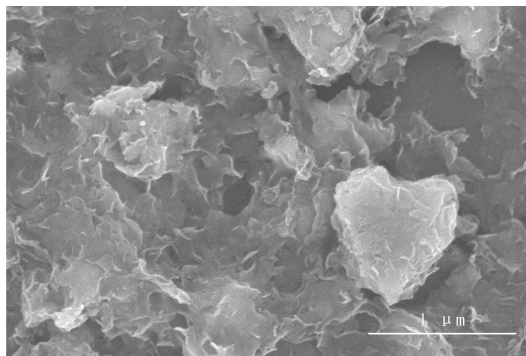
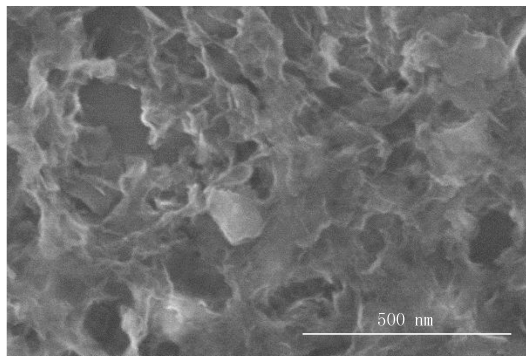


图 2 单质 Ni 、 NiO 、 Ni_3S_2 的 XRD 图谱
Fig. 2 XRD pattern of Ni 、 NiO 、 Ni_3S_2



(a) 低倍率下



(b) 高倍率下

图 3 样品 Ni_3S_2 的 SEM 图谱
Fig. 3 SEM images of sample Ni_3S_2

2.4 循环伏安测试

分别选取单质 Ni 、 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 3 h 及 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下反应 3 h 的产物 S1、S2 和 S3 进行循环伏安(CV)测试分析.由图 4 可以看出,S1 和 S2 的 CV 曲线几乎重叠在一起,并且近似一条直线,而在 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下反应得到的样品 S3 显现出明显的氧化还原峰,并且氧化还原曲线上、下对称,氧化峰峰值 3.81 mA ,还原峰峰值 2.98 mA ,说明产物电化学反应具有良好的可逆性.实验表明 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下,S1 和 S2 没有差别,泡沫镍并没有发生化学反应,这是因为 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下,泡沫镍表面没有生成 NiO ,水热反应中无法发生离子交换而生成 Ni_3S_2 .经过 $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件反应,样品 S3 氧化还原峰变化较大,这是因为样品表层在 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 强氧化性下被氧化成了 NiO [12],随后才与 Na_2S 发生离子交换反应,生成 Ni_3S_2 .

图 5 是样品 S3 循环伏安曲线及恒流充放电曲线.图 5a 是在扫描电压为 $0\sim 0.5\text{ V}$,扫描速率为 $5\sim 50\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 条件下测得.由图 5a 可以明显看出样品 S3 的氧化还原峰,具有明显电池电容特点.在相同扫描速率下,循环伏安曲线横坐标上下面积相差不大,说明制备的材料具有良好的可逆性.随着扫描速率逐渐增

大,OH⁻在材料电极中的迁移无法及时完成,产生极化效应,导致比电容下降,响应电压与响应电流绝对值不断增大.根据法拉第电容器储能原理分析这是依靠电极材料和电解液之间发生氧化还原反应来储存能量,根据循环伏安曲线可知 Ni₃S₂ 电极具有可逆性,说明 Ni₃S₂ 电极储能机理为法拉第电容机制.图 5b 是在电流密度为 1~10 A·g⁻¹ 条件下电极表面电流随时间变化曲线.由图 5b 可以明显看出电极在充放电过程中,由于氧化还原等原因导致出现充放电肩台效应,与图 5a 一样证明制备的样品具有明显电池电容特点.

根据 CV 曲线对样品的质量比电容进行计算,计算公式为 $C = S / (\mu m U)$, 其中 C 为质量比电容,单位为 F·g⁻¹, S 为 CV 曲线的积分值(mA·V⁻¹), μ 为 CV 测试中的扫描速度(mV/s), U 为电压(V)窗口, m 为电极质量(g).

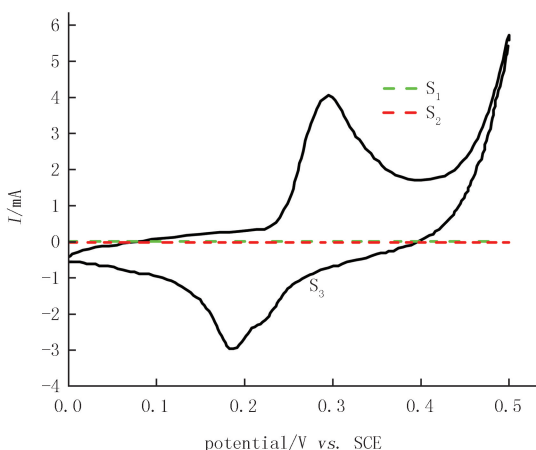
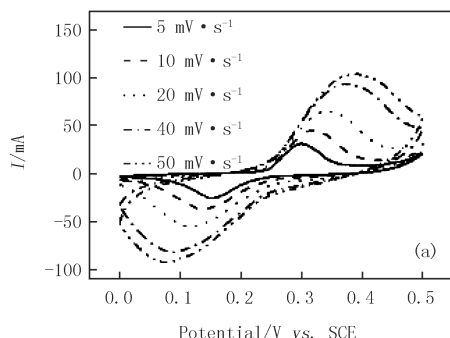


图 4 扫描速率为 20 mV·s⁻¹ 时, 纯泡沫镍 (S₁), 20 °C 反应 3 h 的泡沫镍 (S₂) 和 70 °C 反应 3 h 的泡沫镍 (S₃) 的循环伏安曲线
Fig.4 CV curves of pure nickel foam (S₁) and nickel foam reacted at 20 °C (S₂), 70 °C (S₃) in the reaction system of experiment 1 at a scan rate of 20 mV·s⁻¹

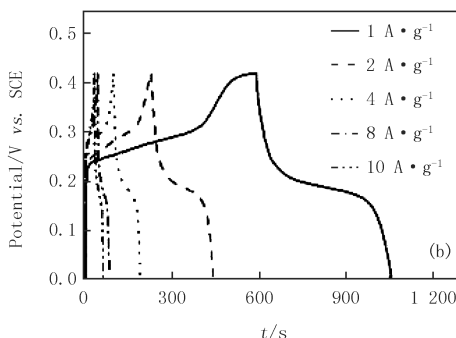


图 5 样品 Ni₃S₂ 以扫描速率 5~50 mV·s⁻¹ 电压范围 0~0.5 V 的循环伏安曲线 (a) 和样品 Ni₃S₂ 从 1~10 A·g⁻¹ 的电流密度下的充放电曲线 (b)

Fig.5 Cyclic Voltammograms (CV) curves of Ni₃S₂ from 0-0.5 V at the scan rate between 5-50 mV·s⁻¹(a) and galvanostatic charge/discharge curves at different current densities ranged from 1-10 A·g⁻¹(b)

由表 2 可以看出,随着测试电流密度由 1 A·g⁻¹ 增大到 10 A·g⁻¹ 的过程中,比电容数值从 1 116.7 F·g⁻¹ 下降到 720.7 F·g⁻¹.因为电极材料在储存和释放电能过程中,氧化还原反应始终在进行,在大电流密度下,电极材料的氧化还原反应进行的不够充分,材料利用率不高,导致电极电容值下降.同时,电流密度增大 10 倍而比电容只下降了 35.5%,表明电极材料其具有良好的倍率性能.

表 2 不同电流密度下比电容变化情况

Tab.2 Specific capacitance change under different current densities

电流密度/(A·g ⁻¹)	1	2	4	8	10
比电容/(F·g ⁻¹)	1 116.7	1 015.4	881.4	759.8	720.7

2.5 交流阻抗分析

图 6 是 Ni₃S₂ 在 3 mol/L KOH 中,三电极体系下得到的交流阻抗谱,频率范围为 0.01~100 kHz,其中插图为高频区放大图.阻抗谱图曲线一般分为高频区和低频区两个区间,通常高频区为半圆,低频区为直线,通过阻抗谱图可以看出电极材料的内阻和电化学过程.由图 6 可以看出样品电极高频区直径小,电阻为 0.91 Ω,低频区直线斜率大,说明电极电荷转移电阻小,具有良好的导电性,拥有良好的电化学性能.

2.6 循环充放电测试

图7是 Ni_3S_2 在电流密度为 $2\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$,充放电电压范围为 $0\sim 0.42\text{ V}$ 时进行的1000次充放电实验.由图7可以看出,随着循环次数的增加,比电容也逐渐增加,达到一定程度后逐渐变得平稳.当充放电次数从0增加到1000次时,比电容由 $1015.4\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $1222.7\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,增加了20.4%,表明制备的 Ni_3S_2 具有良好的循环稳定性.这是因为在充放电过程中,电极材料逐渐活化,使得电解质中离子的迁移更加迅速和完全,电极材料更加充分地用于储能^[13].

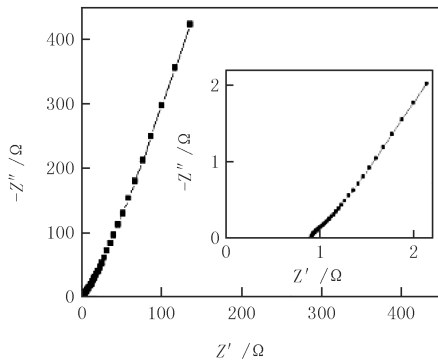


图6 Ni_3S_2 交流阻抗谱图

Fig.6 Electrochemical impedance spectra of the Ni_3S_2

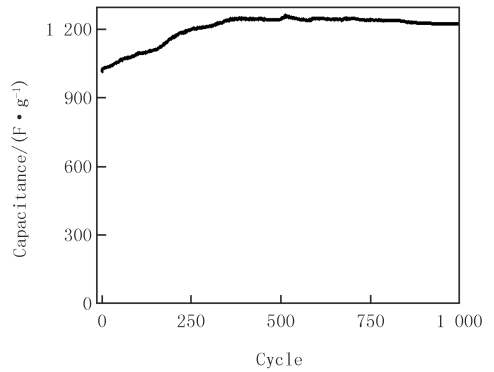


图7 电极的比电容随充放电次数变化的曲线

Fig.7 Corresponding capacitance of electrode with the cycle number

3 结论

本文通过两步液相法合成得到生长在泡沫镍上的多孔结构纳米 Ni_3S_2 电极材料.利用 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化泡沫镍时反应温度应在 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 、反应时间在3h,合成的电极材料表面结构呈多孔薄层的3D结构,孔径大小分布广,薄层之间没有互相重叠的现象.对电极材料进行循环伏安测试及扩散电阻放电测试,循环伏安曲线及恒流充放电曲线显示, Ni_3S_2 电极材料具有良好的可逆性,明显的电池电容特点.当电流密度增大10倍时,比电容只下降了35.5%,具有良好的倍率性能.同时由交流阻抗谱图可知,高频区电阻率为 $0.91\text{ }\Omega$,低频区直线斜率大,材料具有良好的导电性.循环充放电测试显示,当充放电次数从0增加到1000次时,比电容由 $1015.4\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 增加到 $1222.7\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,增加了20.4%,表明制备的 Ni_3S_2 具有良好的循环稳定性.综合来看 Ni_3S_2 良好的导电性和其晶体结构使其拥有较好的电化学性能,另一方面,电极材料的良好结构设计更是提高了电极的比电容.这种在泡沫镍上直接生长多孔结构 Ni_3S_2 的设计,不仅避免了高分子粘黏剂的使用减小电极内阻,同时缩短了离子和电子扩散的距离,提供了更多的反应活性位点,使得电极表现出良好的电化学性能.

参 考 文 献

- [1] 钟文斌,高月.功能化多孔碳纳米球的制备及电化学性能[J].湖南大学学报(自然科学版),2018(6):56-61.
- [2] 周琦,李志洋,郑斌.纳米多孔双金属氧化物 NiCo_2O_4 的制备及其电化学性能[J].无机化学学报,2018(6):1103-1109.
- [3] Chuang C M, Huang C W, Teng H, et al. Effects of carbon nanotube grafting on the performance of electric double layer capacitors[J]. Energy Fuels. 2010, 24(12): 6476-6482.
- [4] Gao M R, Xu Y F, Jiang J, et al. Nanostructured metal chalcogenides: synthesis, modification, and applications in energy conversion and storage devices[J]. Chemical Society Reviews. 2013, 42(7): 2986-3017.
- [5] Uriel V, George C L, Enrico T, et al. Harmonic modeling and simulation of a stand-alone photovoltaic-battery-supercapacitor hybrid system[J]. International Journal of Electrical Power and Energy Systems. 2019, 105: 70-78.
- [6] Ogoshi T, Yoshikoshi K, Sueto R, et al. Porous carbon fibers containing pores with sizes controlled at the Ångstrom level by the cavity size of Pillararene [6] arene[J]. Angewandte Chemie. 2015, 54(22): 6466-6469.
- [7] Yan J, Wang Q, Wei T, et al. Recent advances in design and fabrication of electrochemical supercapacitors with high energy densities[J].

- Advanced Energy Materials, 2014, 4(4): 1300816.
- [8] 左宋林,王永芳,张秋红.活性炭作为电能储存与能源转化材料的研究进展[J].林业工程学报, 2018, 3(4): 1-11.
- [9] Li H B, Yu M H, Wang F X, et al. Amorphous nickel hydroxide nanospheres with ultrahigh capacitance and energy density as electrochemical pseudocapacitor materials[J]. Nature Communications, 2013, 4: 1894.
- [10] 孙朋. 硫属化合物纳米阵列电极制备及超电性能研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2018.
- [11] Dai Z, Zang X, Yang J, et al. Template synthesis of shape-tailorable NiS_2 hollow prisms as high-performance supercapacitor materials[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2015, 7(45): 25396-25401.
- [12] Nam K W, Kim K B. A Study of the Preparation of NiO_x Electrode via Electrochemical Route for Supercapacitor Applications and Their Charge Storage Mechanism[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2002, 149(3): A346-A354.
- [13] Zhao Y, Hao M, Wang W, et al. Effect of electrolyte concentration on the capacitive properties of NiO electrode for supercapacitors[J]. Journal of Solid State Electrochemistry, 2016, 20(1): 81-85.
- [14] Hu C C, Cheng C Y. Electrochem. Mesoporous three dimension NiCo_2O_4 /graphene composites fabricated by self-generated sacrificial template method for a greatly enhanced specific capacity[J]. Solid-State Lett, 2002, 5(3): A43-A46.
- [15] Zheng Y, Ding H, Zhang M. Preparation and electrochemical properties of nickel oxide as a supercapacitor electrode material[J]. Materials Research Bulletin, 2009, 44(2): 403-407.
- [16] Yang W, Zan G, Jing M A, et al. Controlled synthesis of Co_3O_4 and Co_3O_4 @ MnO_2 nanoarchitectures and their electrochemical capacitor application[J]. Journal of Alloys & Compounds, 2014, 611: 171-178.
- [17] Wang Y, Shang B, Lin F, et al. Controllable Synthesis of Hierarchical Nickel Hydroxide Nanotubes for High Performance Supercapacitors [J]. Chemical Communications, 2018, 54(5): 559-562.
- [18] Chen P, Zhou T, Zhang M, et al. 3D Nitrogen-Anion-Decorated Nickel Sulfides for Highly Efficient Overall Water Splitting[J]. Advanced Materials, 2017, 29(30): 1701584.

Preparation and electrochemical properties of porous nano- Ni_3S_2

Li Shunying, Chen Xin

(Key Laboratory for Ultrafine Materials of Ministry of Education; Shanghai Key Laboratory of advanced Polymeric Materials; School of Materials Science and Technology, Shanghai 200237, China)

Abstract: The nano- Ni_3S_2 with porous structure grown on nickel foam was synthesized by two-step liquid phase method. The phase and microstructure of the material were characterized by XRD and SEM, and the electrochemical properties were tested by electrochemical workstation. When the reaction temperature and reaction time of nickel foams oxidized by $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ was more than $70\text{ }^\circ\text{C}$ and 3 h, respectively. The surface of the synthesized electrode material was a porous thin layer 3D structure with wide pore size distribution. There was no overlap between them. The cyclic voltammetry curve and the constant current charge-discharge curve showed that the Ni_3S_2 electrode material has good reversibility and obvious battery capacitance characteristics. When the current density increased by ten times, the specific capacitance decreased by only 35.5%, indicating that the synthesized electrode material has good multiplier performance. It can be seen from the AC impedance spectrum that the high-frequency region resistivity was $0.91\ \Omega$, and the linear slope of the low-frequency region was large, indicating that the material had good conductivity. When the number of charge and discharge times of the electrode material increased from 0 to 1 000 times, the specific capacitance increased from $1\ 015.4\ \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$ to $1\ 222.7\ \text{F} \cdot \text{g}^{-1}$, which was increased by 20.4%, indicating that the prepared Ni_3S_2 had good cycle stability.

Keywords: nickel foam; porous nano Ni_3S_2 ; electrochemical performance; battery capacitance

[责任编辑 赵晓华 陈留院]