

Al 掺杂 NiCo₂S₄ 电极材料的制备及其电化学性能

周佳¹, 刘杰¹, 程思远¹, 刘璐¹, 陈星^{1,2}, 邓正华³, 谢昆^{1*}

(1. 重庆三峡学院 三峡库区水环境演变与污染防治重庆高校市级重点实验室, 重庆 404100; 2. 东南大学 化学化工学院, 江苏 南京 211189; 3. 重庆市轻合金材料与加工工程技术研究中心, 重庆 404100)

摘要: 以导电碳布 (CC) 为基底, 以 NiCl₂·6H₂O、CoCl₂·6H₂O 为原料, 以 Al(NO₃)₃·9H₂O 为 Al 源, 通过两步水热法成功在 CC 上生长 Al 掺杂的 NiCo₂S₄ 复合材料 (CC@Al-NiCo₂S₄)。采用 SEM、XRD、TEM 和 XPS 对其进行了表征, 并对 CC@NiCo₂S₄ 电极和 CC@Al-NiCo₂S₄ 电极的电化学性能进行了测试。结果表明, CC@Al-NiCo₂S₄ 具有中空纳米管结构, 该结构可以提供大量反应活性位点; Al 主要以 Al³⁺ 的形式存在于 CC@NiCo₂S₄ 中, 可以提高 CC@NiCo₂S₄ 的导电性。当电流密度为 1 A/g 时, CC@NiCo₂S₄ 电极和 CC@Al-NiCo₂S₄ 电极的比电容分别为 844.5 和 1515.8 F/g; 在电流密度为 6 A/g 下经过 10000 次循环后, CC@Al-NiCo₂S₄ 电极的电容保持率高达 87.8%, 表明 Al 掺杂能够显著提高 CC@NiCo₂S₄ 的比电容和循环稳定性。

关键词: NiCo₂S₄; Al 掺杂; 中空纳米管; 水热法; 超级电容器; 有机电化学

中图分类号: TB33; TM53 **文献标识码:** A **文章编号:** 1003-5214 (2022) 05-0972-07

Preparation of Al-doped NiCo₂S₄ electrode material and its electrochemical properties

ZHOU Jia¹, LIU Jie¹, CHENG Siyuan¹, LIU Lu¹, CHEN Xing^{1,2}, DENG Zhenghua³, XIE Kun^{1*}

(1. Key Laboratory of Water Environment Evolution and Pollution Control in Three Gorges Reservoir, Chongqing Three Gorges University, Chongqing 404100, China; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southeast University, Nanjing 211189, Jiangsu, China; 3. Chongqing Engineering Technology Research Center for Light Alloy and Processing, Chongqing 404100, China)

Abstract: Al-doped NiCo₂S₄ composite material (CC@Al-NiCo₂S₄) was successfully grown on carbon cloth (CC) via two-step hydrothermal method using CC as substrate, NiCl₂·6H₂O, CoCl₂·6H₂O as raw materials, and Al(NO₃)₃·9H₂O as aluminum source. The sample was characterized by SEM, XRD, TEM and XPS. The electrochemical properties of CC@NiCo₂S₄ and CC@Al-NiCo₂S₄ electrodes were tested. The results showed that CC@Al-NiCo₂S₄ had hollow nanotube structure, which could provide a large number of reaction sites. Al mainly in the form of Al³⁺ existed in CC@NiCo₂S₄ and improved the conductivity of CC@NiCo₂S₄. The specific capacitance of CC@NiCo₂S₄ and CC@Al-NiCo₂S₄ electrodes was 844.5 and 1515.8 F/g at a current density of 1 A/g. After 10000 cycles at a current density of 6 A/g, the capacitance retention rate of CC@Al-NiCo₂S₄ was as high as 87.8%, indicating that Al doping could significantly improve the specific capacitance and cycle stability of CC@NiCo₂S₄.

Key words: NiCo₂S₄; Al doping; hollow nanotube; hydrothermal method; supercapacitor; electro-organic chemistry

超级电容器作为一种新型的能源存储器件, 具有充放电速率快、功率密度高和使用寿命长等特性, 在便携式电子设备、混合动力汽车、国防和通信等领域被广泛应用^[1-4]。但超级电容器的能量密度比电

收稿日期: 2021-10-20; 定用日期: 2021-12-29; DOI: 10.13550/j.jxhg.20211079

基金项目: 重庆市自然科学基金面上项目 (cstc2021jcyj-msxmX1016, cstc2021jcyj-msxmX0899); 重庆市教委科学技术研究项目 (KJQN202101238); 三峡库区水环境演变与污染防治重点实验室 (WEPKL2019ZD-03)

作者简介: 周佳 (1997—), 女, 硕士生, E-mail: 3177572293@qq.com. 联系人: 谢昆 (1979—), 女, 教授, E-mail: xiekun_79@163.com.

池低,限制了其实际应用。而超级电容器的能量密度与电极材料的本征特性密切相关^[5]。因此,开发高性能的电极材料成为研究的热点。

近年来,碳材料、金属化合物和导电聚合物等被广泛用作超级电容器的电极材料^[6-7]。过渡金属硫化物 NiCo₂S₄ 因具有导电性好、理论比电容高和 S 原子的低电负性所带来的丰富的氧化还原反应^[8-10]等优势被认为是理想的超级电容器电极材料。例如: LI 等^[11]在石墨烯气凝胶上制备的 NiCo₂S₄ 纳米粒子具有 704.34 F/g 的比电容,电化学性能优异。然而活性材料/电极的接触差及离子/电子传输距离过长导致了 NiCo₂S₄ 活性材料利用率低,实际比电容远低于理论值,倍率性能较差,这限制了 NiCo₂S₄ 电极材料的广泛应用^[12-13]。目前,可以通过设计特殊结构以及元素掺杂策略来提高电极材料的电化学性能。中空纳米管具有高比表面积和轮廓清晰的内部空间,可以提供更短的离子传输路径及丰富的可接触活性位点^[14]。常见的掺杂剂主要有金属元素(Fe、Cr、Mn等)和非金属元素(N、P、S等),将其引入到 NiCo₂S₄ 晶格中可以改变 NiCo₂S₄ 的电荷状态、改变带隙和提供更多的活性位点,从而提高材料的导电性^[15-16]。Al 是地壳中含量最多的金属元素,与其他过渡金属掺杂剂相比,其最大的优势在于没有析氢反应(HER)和析氧反应(OER)活性,其引入不会混淆实际活性位点的识别^[17]。且 Al³⁺是一种具有高离子电位(高正电荷和小离子半径)的阳离子,可以调节过渡金属化合物的氧化值、法拉第活性和比表面积,提高电化学活性^[18-19]。例如:TIAN 等^[20]在碳纤维纸上合成了具有超亲水和憎气表面的 Al 掺杂 NiP₂ 纳米片,通过实验和理论计算证实 Al 掺杂可以调整 NiP₂ 的电子结构、改变带隙并产生电子缺陷,进而提高 NiP₂ 的催化活性。碳布(CC)是优异的导电基底,具有良好的机械性能、耐腐蚀性以及导电性,常被用作超级电容器的集流体基底材料。CAKICI 等^[21]将活性物质直接生长在 CC 上,不需添加任何黏合剂,即可有效降低电极电阻,从而获得更好的性能。

本文拟以中空结构的 NiCo₂S₄ 为研究对象,通过 Al 掺杂的方式来制备高性能的 NiCo₂S₄ 电极材料,并对其结构和性能进行表征和测试。中空结构可以为电化学反应提供大面积可接触活性位点,Al 掺杂可以提高材料的导电性,将二者有机结合,以期制备出高电化学活性、高稳定性的超级电容器电极材料。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

CoCl₂·6H₂O、Al(NO₃)₃·9H₂O, AR, 成都市科

隆化学品有限公司; NiCl₂·6H₂O, AR, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 尿素、乙醇(体积分数 95%)、Na₂S₂·9H₂O、KOH, AR, 西陇科学股份有限公司; 聚四氟乙烯乳液, 质量分数 60%, 大金氟化工(中国)有限公司; 聚乙烯醇(PVA), 国药集团化学试剂有限公司; 活性炭(AC), 粒径 6 μm, 天津艾维信化工科技有限公司; 350 型泡沫镍(1.5 mm×200 mm×250 mm)、wos1011 型碳布(40 cm×40 cm)、乙炔黑, 纯度 99.9%, 粒径 40 nm, 赛博电化学材料网; 实验所用去离子水为自制。

KH-100 水热合成反应釜(100 mL), 巩义市予华仪器有限责任公司; HY-12 型红外压片机, 天津天光光学仪器有限公司; CHI660E 电化学工作站, 上海辰华仪器有限公司; LANHE CT3001A 型蓝电电池测试系统, 武汉市蓝电电子股份有限公司; JSM-6700F 型扫描电子显微镜(SEM), 日本电子株式会社; Tecnai G2 F30 型透射电子显微镜(TEM), 美国 FEI 公司; D8 Advance 型 X 射线衍射仪(XRD), 布鲁克(北京)科技有限公司; K-Alpha+型 X 射线光电子能谱仪(XPS), 美国 Thermo Scientific 公司。

1.2 材料制备

1.2.1 CC@NiCo₂S₄ 的制备

采用两步水热法制备 NiCo₂S₄^[22]。将 CoCl₂·6H₂O(0.9517 g, 4 mmol)、NiCl₂·6H₂O(0.4754 g, 2 mmol)、尿素(0.7205 g, 12 mmol)溶于 60 mL 去离子水中,混合均匀后转移到 100 mL 水热合成反应釜中,放入 2 cm×4 cm 的 CC,在 120 °C 下反应 6 h;待水热合成反应釜冷却至室温后,取出负载有 Ni-Co 前驱体的 CC,用去离子水和乙醇分别冲洗 3 次,60 °C 下干燥 12 h;随后,称取 Na₂S₂·9H₂O(2.4018 g, 0.01 mol)溶于 50 mL 去离子水中,超声处理 10 min 后倒入 100 mL 水热合成反应釜中,放入之前干燥好的负载有 Ni-Co 前驱体的 CC,在 120 °C 反应 14 h;待反应结束,水热合成反应釜冷却至室温后,取出负载有 NiCo₂S₄ 的 CC,用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次,在 60 °C 下干燥 12 h,得到最终产物,记为 CC@NiCo₂S₄。活性物质负载量约为 0.9304 mg/cm²。

1.2.2 CC@Al-NiCo₂S₄ 的制备

将 CoCl₂·6H₂O(0.9517 g, 4 mmol)、NiCl₂·6H₂O(0.4754 g, 2 mmol)、尿素(0.7205 g, 12 mmol)和 Al(NO₃)₃·9H₂O(0.0075 g, 0.02 mmol)溶于 60 mL 去离子水中,混匀后转移到 100 mL 水热合成反应釜中,放入 CC(2 cm×4 cm),在 120 °C 下反应 6 h;水热合成反应釜冷却至室温后,取出负载有 Al 掺杂 Ni-Co 前驱体的 CC 用去离子水和乙醇分别冲洗 3 次,60 °C 干燥 12 h,得到负载有 Al 掺杂 Ni-Co 前驱体的 CC。随后,称取 Na₂S₂·9H₂O(2.4018 g,

0.01 mol)溶于 50 mL 去离子水中,超声处理 10 min 后倒入 100 mL 水热合成反应釜中,放入之前干燥好的负载有 Al 掺杂 Ni-Co 前驱体的 CC,在 120 °C 反应 14 h;反应结束后,取出负载有 Al-NiCo₂S₄ 的 CC,用去离子水和乙醇分别洗涤 3 次,60 °C 干燥 12 h,得到最终产物 CC@Al-NiCo₂S₄。活性物质负载量约为 1.1583 mg/cm²。

其中,活性物质的负载量按式(1)进行计算:

$$L = \frac{m_1 - m_0}{S} \times 1000 \quad (1)$$

式中: L 为活性物质负载量,mg/cm²; m_1 和 m_0 分别为最终产物和 CC 的质量,g; S 为 CC 的面积,cm²。

1.3 电极制备及器件组装

1.3.1 工作电极的制备

将 CC@Al-NiCo₂S₄ 裁剪成 1 cm×1 cm 的样品,再裁取 2 片 1.0 cm×1.5 cm 的泡沫镍,将 CC@Al-NiCo₂S₄ 置于两片泡沫镍之中,在 10 MPa 下压制 1 min,制成工作电极。

1.3.2 非对称超级电容器(ASC)的组装

称取 0.5 mg 乙炔黑,并将 AC、聚四氟乙烯乳液、乙炔黑按质量比 8:1:1 分散于 2 mL 乙醇中,在玛瑙研钵中研磨至黏稠状,涂覆于泡沫镍表面(约为 1 cm×1 cm),经 60 °C 干燥 12 h 后,在 10 MPa 下压制 1 min,得到 AC 电极。PVA/KOH 凝胶电解质制备过程如下:将 6 g PVA 分散于 40 mL 去离子水中,在 80 °C 下磁力搅拌至完全溶解后,将温度降至 50 °C,逐滴滴入 20 mL 5.347 mol/L KOH 溶液,继续搅拌直至透明,制得 PVA/KOH 凝胶电解质。将 CC@Al-NiCo₂S₄ 电极(正极)、AC 电极(负极)浸入 PVA/KOH 凝胶电解质中,5 min 后取出,以纤维素纸为隔膜,组装成夹层结构,最后用 Al 塑膜封装,即得 ASC。

1.4 表征与性能测试

在 20 kV 加速电压下用 SEM 观察材料的形貌。材料的 XRD 物相分析使用铜靶作为目标,管电压为 40 kV,管电流为 40 mA,连续扫描范围为 $2\theta=10^\circ\sim 70^\circ$,扫描步长为 0.02° ,步进时间为 0.12 s。利用 XPS 分析材料的元素组成和价态,以 Al K_α 射线($h\nu=1486.6$ eV)作为放射源,工作电压 15 kV,电流 15 mA,以 C 1s 在 284.8 eV 处结合能为能量标准进行荷电校正。

在 6 mol/L KOH 电解质中,将 CC@Al-NiCo₂S₄ 作为工作电极、铂片为对电极、Hg/HgO 为参比电极,利用电化学工作站测试循环伏安(CV)、恒电流充放电(GCD)和交流阻抗(EIS)。其中,CV 测试电压窗口为 -0.2~0.5 V,GCD 测试电压窗口为 0~0.38 V,EIS 测试频率范围为 $1.0\times 10^{-2}\sim 1.0\times 10^5$ Hz,

振幅为 5 mV。利用蓝电电池测试系统测试循环稳定性。按式(2)计算比电容:

$$C = \frac{I\Delta t}{m\Delta V} \quad (2)$$

式中: C 为比电容,F/g; I 为放电电流,A; Δt 为放电时间,s; m 为电极质量,g; ΔV 为放电电位窗口,V。

为使非对称超级电容器的性能达到最佳,根据电荷平衡方程,即式(3),计算正负极的质量比。能量密度(E ,W·h/kg)和功率密度(P ,W/kg)分别由式(4)和(5)计算:

$$\frac{m_+}{m_-} = \frac{C_- \Delta V_-}{C_+ \Delta V_+} \quad (3)$$

$$E = \frac{C(\Delta V)^2}{7.2} \quad (4)$$

$$P = \frac{3600E}{\Delta t} \quad (5)$$

式中: m_+ 、 m_- 分别为正、负电极的质量,g; C_+ 、 C_- 分别为正、负电极的比电容,F/g; V_+ 、 V_- 分别为正、负电极的电压窗口,V。

2 结果与讨论

2.1 材料的形貌与结构分析

图 1 为 CC@NiCo₂S₄ 掺杂 Al 前后的 SEM 图。由图 1a、b 可以看出,CC@NiCo₂S₄ 呈现表面光滑的纳米棒结构,均匀有序地生长在 CC 表面。而 CC@Al-NiCo₂S₄ 的表面变得粗糙不平滑,整体形貌表现为锥形纳米管状(图 1c、d)。

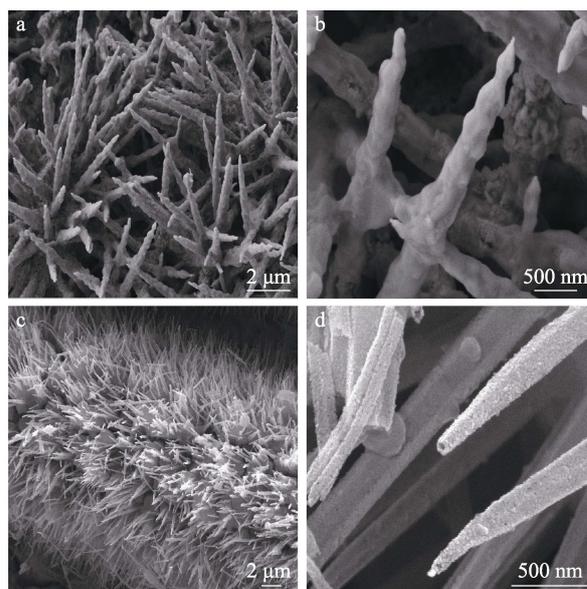


图 1 CC@NiCo₂S₄ (a、b) 和 CC@Al-NiCo₂S₄ (c、d) 的 SEM 图

Fig. 1 SEM images of CC@NiCo₂S₄ (a, b) and CC@Al-NiCo₂S₄ (c, d)

CC@Al-NiCo₂S₄ 的 XRD 测试结果如图 2 所示。由图 2 可见, CC@Al-NiCo₂S₄ 在 $2\theta=26.83^\circ$ 、 31.59° 、 33.02° 、 38.32° 、 50.46° 、 55.33° 处具有较强的衍射峰, 分别对应于 NiCo₂S₄ (JCPDS No. 20-0782) 的 (220)、(311)、(222)、(400)、(511)、(440) 晶面, 表明 CC@Al-NiCo₂S₄ 的结晶度良好, 且在掺杂少量 Al 后没有出现额外的衍射峰, 表明掺入 Al 元素不会改变 NiCo₂S₄ 的晶相^[23]。

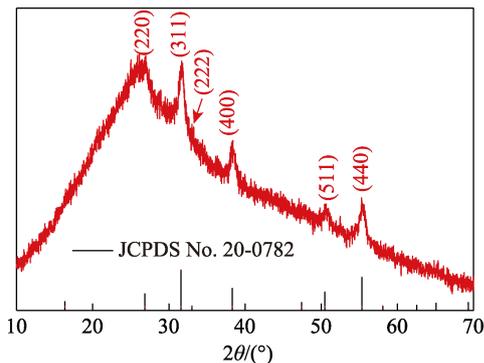


图 2 CC@Al-NiCo₂S₄ 的 XRD 谱图
Fig. 2 XRD pattern of CC@Al-NiCo₂S₄

CC@Al-NiCo₂S₄ 的 TEM 测试结果见图 3。

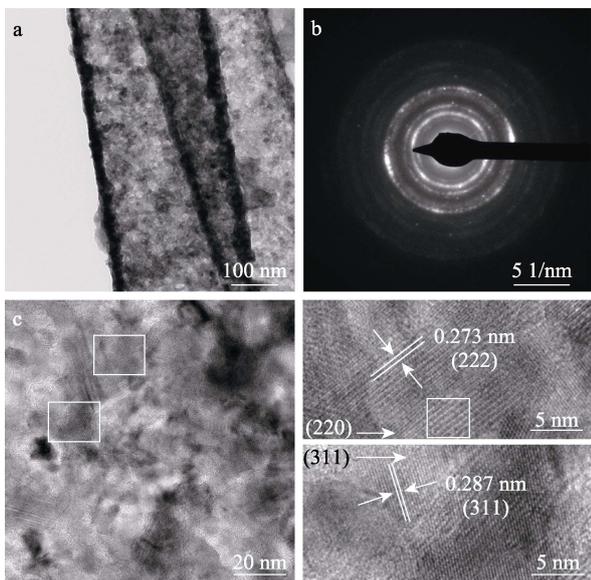
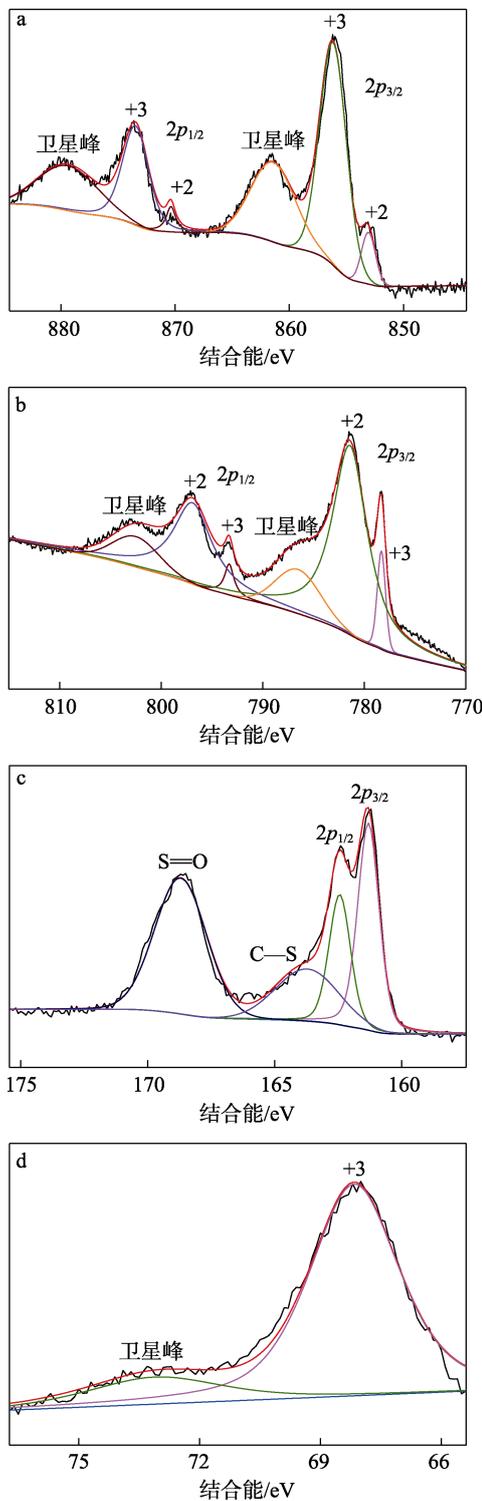


图 3 CC@Al-NiCo₂S₄ 的 TEM 图 (a)、SAED 图 (b)、HRTEM 图 (c)
Fig. 3 TEM image (a), SAED image (b) and HRTEM (c) image of CC@Al-NiCo₂S₄

由图 3a 可知, CC@Al-NiCo₂S₄ 具有中空的纳米管结构, 与 YAN 等^[22]通过两步水热法制备而成的 NiCo₂S₄ 纳米管阵列的形貌一致。其可以为电化学反应提供更多的活性位点, 提高材料的比电容。选区电子衍射图 (图 3b) 显示出明显的衍射环, 与 XRD 分析中的 (220)、(311) 晶面一致, 表明 CC@Al-

NiCo₂S₄ 具有多晶的基本特征。此外, 从图 3c 的 HRTEM 图像中测量到 CC@Al-NiCo₂S₄ 的晶格条纹间距为 0.273 和 0.287 nm, 分别与 NiCo₂S₄ 的 (222) 和 (311) 晶面相匹配。

利用 XPS 进一步分析 CC@Al-NiCo₂S₄ 的元素组成及化学价态, 结果见图 4。



a—Ni 2p; b—Co 2p; c—S 2p; d—Al 2p
图 4 CC@Al-NiCo₂S₄ 的 XPS 谱图
Fig. 4 XPS spectra of CC@Al-NiCo₂S₄

图 4a 为 Ni 2p 的 Ni 2p_{3/2} 峰、Ni 2p_{1/2} 峰及其相应的卫星峰, 其中 853.06、870.36 eV 处为 Ni²⁺ 的特征峰, 856.16、873.46 eV 处为 Ni³⁺ 的特征峰。图 4b 为 Co 2p 的 Co 2p_{3/2} 峰、Co 2p_{1/2} 峰及其相应的卫星峰, 其中位于 778.3、793.2 eV 处的特征峰对应于 Co³⁺, 位于 781.4、796.9 eV 处的特征峰对应于 Co²⁺。图 4c 显示 S 元素在 161.30、162.43 eV 处存在 S 2p_{3/2} 峰、S 2p_{1/2} 峰, 分别归属于 S²⁻ (金属—S)。另外, 163.71 eV 处的宽峰归属于 C—S 键, 168.70 eV 处的特征峰归属于 S=O 键^[24]。图 4d 中 Al 2p 在 68.16 eV 处的强峰归属于 Al³⁺^[17]。

上述结果表明, Al 元素已被成功引入到 CC@NiCo₂S₄ 中, 且 CC@Al-NiCo₂S₄ 中含有 Ni²⁺、Ni³⁺、Co²⁺、Co³⁺、S²⁻、Al³⁺ 等多种价态的离子。虽然 Al 本身不具有电活性, 不参与法拉第氧化还原反应^[25], 但 Al³⁺ 可以提高 NiCo₂S₄ 的法拉第活性, 有利于法拉第电荷储存^[18]。

2.2 材料的电化学性能测试

图 5a 为 CC@NiCo₂S₄ 和 CC@Al-NiCo₂S₄ 两种电极在扫描速度为 5 mV/s 时的 CV 曲线。由图 5a 可知, 与 CC@NiCo₂S₄ 电极相比, CC@Al-NiCo₂S₄ 电极的 CV 曲线闭合区域面积更大。对比 CC@NiCo₂S₄ 电极和 CC@Al-NiCo₂S₄ 电极在 1 A/g 下的 GCD 曲线 (图 5b) 可以看出, CC@Al-NiCo₂S₄ 电极具有更长的放电时间, CC@NiCo₂S₄ 电极的比电容为 844.5 F/g, 而 CC@Al-NiCo₂S₄ 电极的比电容为 1515.8 F/g, 表明 Al 的掺杂可以显著提高 CC@NiCo₂S₄ 电极的比电容。图 5c 为 CC@Al-NiCo₂S₄ 电极在电压窗口 -0.2~0.5 V 不同扫描速度 (5、10、20、40、50 mV/s) 下的 CV 曲线。由图 5c 可知,

CC@Al-NiCo₂S₄ 电极的 CV 曲线显著区别于双电层电容特性, 显示出明显的氧化还原峰, 表明 CC@Al-NiCo₂S₄ 为典型的赝电容材料, 且在电极中发生了可逆的法拉第反应, 具体如式 (6) ~ (8) ^[26-28]:



图 5d 为 CC@Al-NiCo₂S₄ 电极在不同电流密度 (1、2、4、6、8、10、20 A/g) 下的 GCD 曲线。由图 5d 可知, 在不同的电流密度下, 曲线始终呈现对称的三角形, 证明 CC@Al-NiCo₂S₄ 电极具有良好的库仑效率。此外, 当电流密度增加到 10 A/g 时, CC@NiCo₂S₄ 电极的电容保持率下降为 70.4%, 而 CC@Al-NiCo₂S₄ 电极仍具有 1184.2 F/g 的高比电容, 约为初始比电容的 78.1%, 倍率性能优异, 这是因为 Al 元素可以提高 NiCo₂S₄ 的导电性, 有利于电子传输。将其与已经报道的文献进行对比, 如表 1 所示, CC@Al-NiCo₂S₄ 表现出较高的电化学性能。对 CC@NiCo₂S₄、CC@Al-NiCo₂S₄ 进行 EIS 测试, 相应的奈奎斯特图见图 5e。在高频区, 曲线与实轴的交点表示电解质电阻 (R_s), 包括材料内阻、电解质离子电阻和活性材料与集流体之间的界面电阻。半圆的直径表示电荷转移电阻 (R_{ct})。低频区域中的直线斜率表示 Warburg 电阻 (W), 主要是由氧化还原产物在电解液中扩散引起的, 与电解液中的 OH⁻ 有关。由图 5e 可知, 与 CC@NiCo₂S₄ 相比, CC@Al-NiCo₂S₄ 具有更小的半圆直径和直线斜率, 表明 CC@Al-NiCo₂S₄ 的电子传输动力学和离子扩散速率更快, 电化学性能更为优异。

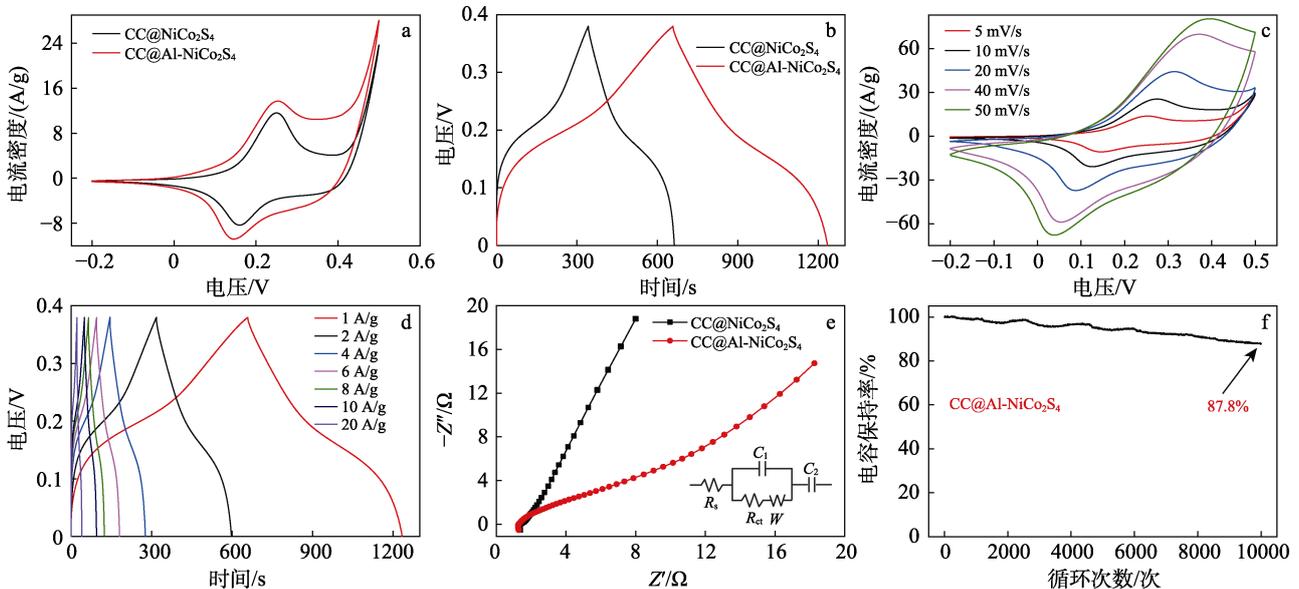


图 5 CC@NiCo₂S₄ 和 CC@Al-NiCo₂S₄ 的电化学性能
Fig. 5 Electrochemical properties CC@NiCo₂S₄ and CC@ Al-NiCo₂S₄

表 1 不同 NiCo₂S₄ 基材料的电化学性能

Table 1 Electrochemical properties of different NiCo₂S₄-based materials

| 电极材料 | 比电容/ (F/g) | 循环次数/次 | 电容保 持率/% | 参考 文献 |
|--|---------------|----------------|-------------|----------|
| NiCo ₂ S ₄ 空心笼 | 1382.0 | 10000 (12 A/g) | 70.0 | [29] |
| NiCo ₂ S ₄ @GA | 704.3 | 1500 (2 A/g) | 80.3 | [11] |
| 洋葱状 NiCo ₂ S ₄ | 1016.0 | 10000 (10 A/g) | 87.0 | [30] |
| NiCo ₂ S ₄ 中空球 | 1036.0 | 2000 (5 A/g) | 87.0 | [31] |
| CC@Al-NiCo ₂ S ₄ | 1515.8 | 10000 (6 A/g) | 87.8 | 本文 |

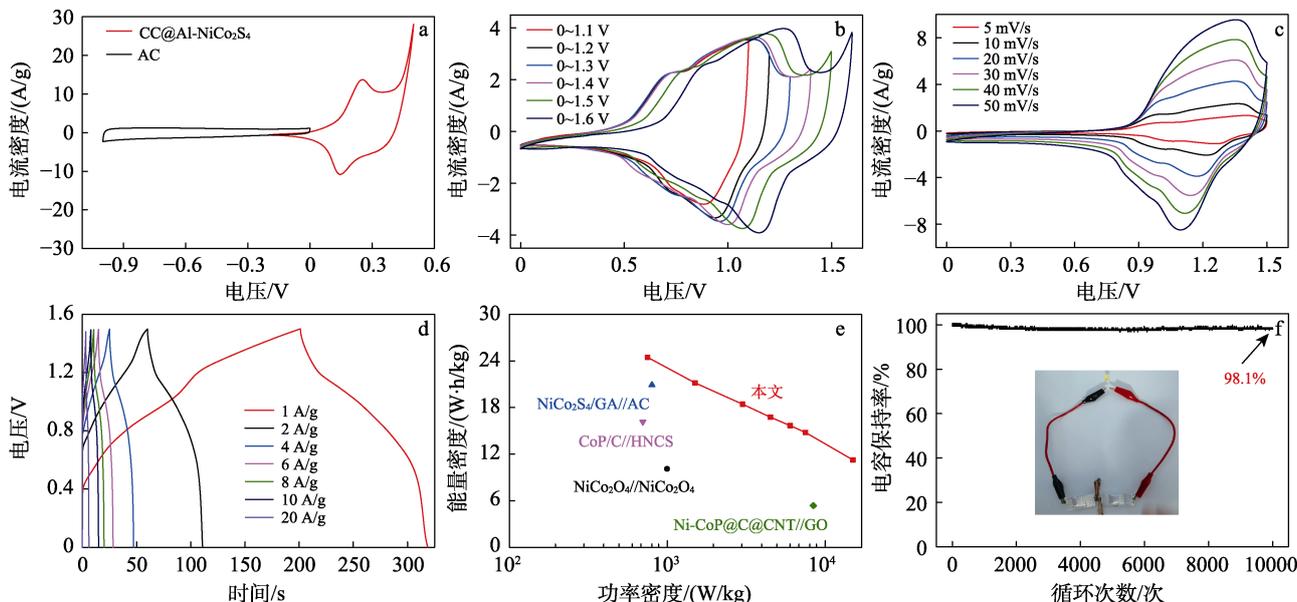
注: GA 为石墨烯气凝胶。

图 5f 为 CC@Al-NiCo₂S₄ 电极在 6 A/g 的电流密度下经过 10000 次充放电测试后的电容保持率。由 5f 可知, 10000 次充放电后电容保持率高达 87.8%, 充分证明 CC@Al-NiCo₂S₄ 特定的中空纳米管结构可以为电化学反应提供丰富的孔道和氧化还原活性位点, 缓解电极材料在充放电过程中出现的体积膨胀和收缩, 具有优异的循环稳定性。

综上所述, 在 CC@NiCo₂S₄ 中引入 Al 元素极大地改善了 CC@NiCo₂S₄ 的电化学性能。这主要归因于以下几点: (1) 在 NiCo₂S₄ 的生成过程中, Al³⁺ 取代部分 Ni²⁺, 显著提高了 Ni²⁺ 和 Co²⁺ 的电化学动力学和反应可逆性^[25]; (2) Al 的成功引入可以增大 CC@NiCo₂S₄ 的电化学活性表面积, 优化 CC@NiCo₂S₄ 的氢吸附自由能^[17]; (3) Al 掺杂可以调节 CC@NiCo₂S₄ 的电子结构, 以调整 CC@NiCo₂S₄ 的能带结构, 提

高电子电导率^[19]。

为进一步探究 CC@Al-NiCo₂S₄ 电极的电化学性能, 将其组装成 CC@Al-NiCo₂S₄//AC ASC 并考察性能。图 6a 为 CC@Al-NiCo₂S₄ 电极 (-0.2~0.5 V) 和 AC 电极 (-1.0~0 V) 在 5 mV/s 扫描速度下的 CV 曲线, 由此将 CC@Al-NiCo₂S₄//AC ASC 的测试电压窗口设定为 0~1.5 V (图 6b)。图 6c 为 CC@Al-NiCo₂S₄//AC ASC 在一系列扫描速率下的 CV 曲线图。随着扫描速度从 5 mV/s 增加到 50 mV/s, CV 曲线的形状基本保持一致, 表明 CC@Al-NiCo₂S₄//AC ASC 具有高电子传输速率和稳定的电流响应性。通过恒电流充放电测试进一步评估器件的电化学性能, 经式 (2) 计算可知, 在电流密度为 1、2、4、6、8、10、20 A/g 时, CC@Al-NiCo₂S₄//AC ASC 的比电容分别为 78.3、67.7、58.9、53.6、50.1、47.3、36.0 F/g, GCD 曲线呈现出对称三角形形状, 表明 ASC 器件具有优异的电容特性(图 6d)。CC@Al-NiCo₂S₄//AC ASC 的 Ragone 图如图 6e 所示。随着电流密度的逐渐增大, ASC 的功率密度也在不断提高, 在 750 W/kg 的功率密度下具备 24.46 W·h/kg 的能量密度。与其他材料相比^[11,19,32-33], CC@Al-NiCo₂S₄//AC ASC 具有较高的功率密度和能量密度, 电化学性能优异。如图 6f 所示, 在经过 10000 次 GCD 循环测试后, CC@Al-NiCo₂S₄//AC ASC 的电容保持率高达 98.1%, 表明超级电容器器件具有良好的循环稳定性。



注: HNCS 为空心掺氮碳壳。

图 6 AC 和 CC@Al-NiCo₂S₄ 在 5 mV/s 时的 CV 曲线 (a); CC@Al-NiCo₂S₄//AC ASC 在 30 mV/s 的扫描速度时在不同电压窗口下的 CV 曲线 (b), 在不同扫描速度下的 CV 曲线 (c), 不同电流密度下的 GCD 曲线 (d), Ragone 图 (e) 及 6 A/g 电流密度下的循环稳定性 (f)

Fig. 6 CV curves of CC@Al-NiCo₂S₄ and AC electrodes at a scan rate of 5 mV/s (a); CV curves measured at 30 mV/s in different potential windows (b), CV curves at different scan rates (c), GCD curves at different current densities (d), Ragone plots (e) and cycling stability at 6 A/g (f) of CC@Al-NiCo₂S₄//AC ASC

3 结论

以 CC 为基底,在不添加黏合剂的条件下,成功在 CC 的表面自生长出中空纳米管状 Al-NiCo₂S₄ 复合材料。研究表明,CC@Al-NiCo₂S₄ 具有高比电容(在 1 A/g 的电流密度下为 1515.8 F/g)、高倍率性能(当电流密度增加至 10 A/g 时保持有 1184.2 F/g)和优异的循环稳定性(在 6 A/g 的电流密度下充放电测试 10000 次,电容保持率高达 87.8%)。另外,以 CC@Al-NiCo₂S₄ 作为正极、AC 作为负极的 CC@Al-NiCo₂S₄//AC ASC 在 1 A/g 下具有 78.3 F/g 的比电容,当功率密度为 750 W/kg 时,能量密度为 24.46 W·h/kg,在经过 10000 次循环测试后,电容保持率高达 98.1%,证实 CC@Al-NiCo₂S₄ 的电化学性能优异,有望被应用于超级电容器中。

参考文献:

- [1] LI Y M, HAN X, YI T F, *et al.* Review and prospect of NiCo₂O₄-based composite materials for supercapacitor electrodes[J]. *Journal of Energy Chemistry*, 2019, 31: 54-78.
- [2] MA J (马婧), WANG F P (王芳平), ZHOU K L (周凯玲), *et al.* Preparation of sandwich-type biochar electrode materials and performance of supercapacitor[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(2): 374-379.
- [3] ZHAO N, FAN H Q, MA J W, *et al.* Entire synergistic contribution of electrodeposited battery-type NiCo₂O₄@Ni_{1.5}Co_{4.5}S₈ composite for high-performance supercapacitors[J]. *Journal of Power Sources*, 2019, 439: 227097.
- [4] ZHENG X H (郑贤宏), HU Q L (胡侨乐), NIE W Q (聂文琪), *et al.* Advances in flexible fiber-shaped supercapacitors[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2021, 38(12): 2393-2403.
- [5] LI X L, HUANG J J, WANG L, *et al.* Hierarchical honeycomb-like networks of CuCo-P@Ni(OH)₂ nanosheet arrays enabling high-performance hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 838: 155626.
- [6] HAO Z B, HE X C, LI H D, *et al.* Vertically aligned and ordered arrays of 2D NiCo₂S₄@metal with ultrafast ion/electron transport for thickness-independent pseudocapacitive energy storage[J]. *ACS Nano*, 2020, 14(10): 12719-12731.
- [7] LI Y K, ZHANG Z C, CHEN Y, *et al.* Facile synthesis of a Ni-based NiCo₂O₄-PANI composite for ultrahigh specific capacitance[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 506: 144646.
- [8] YANG A L (杨安乐), QIN T T (覃甜甜), FENG X L (冯学磊), *et al.* Preparation of rGO/NiCo₂S₄ and high-performance asymmetric supercapacitors using GO/ZIF-67 template[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry (无机化学学报)*, 2020, 36(10): 1822-1830.
- [9] YI T F, PAN J J, WEI T T, *et al.* NiCo₂S₄-based nanocomposites for energy storage in supercapacitors and batteries[J]. *Nano Today*, 2020, 33: 100894.
- [10] WEN Y Q (温雅琼), HUANG Y J (黄钰洁), XING B Y (邢宝岩), *et al.* Preparation of flower-like NiCo₂S₄ nanomaterial for supercapacitors and study on its electrochemical performance[J]. *Modern Chemical Industry (现代化工)*, 2020, 40(6): 103-106, 113.
- [11] LI B X, TIAN Z, LI H J, *et al.* Self-supporting graphene aerogel electrode intensified by NiCo₂S₄ nanoparticles for asymmetric supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 314: 32-39.
- [12] YAN Y, LI A R, LU C X, *et al.* Double-layered yolk-shell microspheres with NiCo₂S₄-Ni₉S₈-C hetero-interfaces as advanced battery-type electrode for hybrid supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 396: 125316.
- [13] WAN L, HE C Y, CHEN D Q, *et al.* *In situ* grown NiFeP@NiCo₂S₄ nanosheet arrays on carbon cloth for asymmetric supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 399: 125778.
- [14] MA F, DAI X Q, JIN J, *et al.* Hierarchical core-shell hollow CoMoS₄@Ni-Co-S nanotubes hybrid arrays as advanced electrode material for supercapacitors[J]. *Electrochimica Acta*, 2020, 331: 135459.
- [15] MENG T, KOU Z K, AMINU I S, *et al.* Electronic structure control of tungsten oxide activated by Ni for ultrahigh-performance supercapacitors[J]. *Small*, 2018, 14(20): e1800381.
- [16] JIANG J, LI Z P, HE X R, *et al.* Novel skutterudite CoP₃-based asymmetric supercapacitor with super high energy density[J]. *Small*, 2020, 16(31): e2000180.
- [17] HE W J, WANG F Q, JIA D B, *et al.* Al-doped nickel sulfide nanosheet arrays as highly efficient bifunctional electrocatalysts for overall water splitting[J]. *Nanoscale*, 2020, 12(47): 24244-24250.
- [18] WANG Z, CHANG J L, CHEN L M, *et al.* Al doped Co hydroxyl fluoride nanosheets arrays as efficient faradaic electrode for hybrid supercapacitor[J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 323: 134815.
- [19] WANG M, ZHANG W J, ZHANG F F, *et al.* Theoretical expectation and experimental implementation of *in situ* Al-doped CoS₂ nanowires on dealloying-derived nanoporous intermetallic substrate as an efficient electrocatalyst for boosting hydrogen production[J]. *ACS Catalysis*, 2019, 9(2): 1489-1502.
- [20] TIAN H, WANG X D, LI H Y, *et al.* Superhydrophilic Al-doped NiP₂ nanosheets as efficient electrocatalysts for hydrogen evolution reaction[J]. *Energy Technology*, 2019, 8(1): 1900936.
- [21] CAKICI M, REGHAVA R K, ALONSO-MARROQUIN F. Advanced electrochemical energy storage supercapacitors based on the flexible carbon fiber fabric-coated with uniform coral-like MnO₂ structured electrodes[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 151-158.
- [22] YAN M L, YAO Y D, WEN J Q, *et al.* Construction of a hierarchical NiCo₂S₄@PPy core-shell heterostructure nanotube array on Ni foam for a high-performance asymmetric supercapacitor[J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2016, 8(37): 24525-24535.
- [23] LI G F, CUI X, SONG B, *et al.* One-pot synthesis of Cu-doped Ni₃S₂ nano-sheet/rod nanoarray for high performance supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 388: 124319.
- [24] LI Q H, LU W, LI Z P, *et al.* Hierarchical MoS₂/NiCo₂S₄@C urchin-like hollow microspheres for asymmetric supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 380: 122544.
- [25] GAO X R, LIU X M, WU D J, *et al.* Significant role of Al in ternary layered double hydroxides for enhancing electrochemical performance of flexible asymmetric supercapacitor[J]. *Advanced Functional Materials*, 2019, 29(36): 1903879.
- [26] SHEN L F, WANG J, XU G Y, *et al.* NiCo₂S₄ nanosheets grown on nitrogen-doped carbon foams as an advanced electrode for supercapacitors[J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(3): 1400977.
- [27] FU J J, LI L, YUN J M, *et al.* Two-dimensional titanium carbide (MXene)-wrapped sisal-like NiCo₂S₄ as positive electrode for high-performance hybrid pouch-type asymmetric supercapacitor[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 375: 121939.
- [28] YU F, CHANG Z, YUAN X H, *et al.* Ultrathin NiCo₂S₄@graphene with a core-shell structure as a high performance positive electrode for hybrid supercapacitors[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(14): 5856-5861.
- [29] CAI P F, LIU T, ZHANG L Y, *et al.* ZIF-67 derived nickel cobalt sulfide hollow cages for high-performance supercapacitors[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 504: 144501.
- [30] GUAN B Y, YU L, WANG X, *et al.* Formation of onion-like NiCo₂S₄ particles *via* sequential ion-exchange for hybrid supercapacitors[J]. *Advanced Materials*, 2017, 29: 1605051.
- [31] SHEN L F, YU L, WU H B, *et al.* Formation of nickel cobalt sulfide ball-in-ball hollow spheres with enhanced electrochemical pseudocapacitive properties[J]. *Nature Communications*, 2015, 6: 6694.
- [32] ZHANG X J, HOU S J, DING Z B, *et al.* Carbon wrapped CoP hollow spheres for high performance hybrid supercapacitor[J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 822: 153578.
- [33] GU J L, SUN L, ZHANG Y X, *et al.* MOF-derived Ni-doped CoP@C grown on CNTs for high-performance supercapacitors[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 385: 123454.