

Preparation of Co_xS_y Active Materials and Their Electrochemical Performance

Liang Li, Yu Zhang*, Mengqi Zhang, Jun Zhang, Xingyuan Yu, Zifan Song, Xiaolong Xie

School of Materials Science and Engineering, Hubei University of Automotive Technology, Shiyan Hubei
Email: *zhybluesky@163.com

Received: Oct. 7th, 2019; accepted: Oct. 21st, 2019; published: Oct. 28th, 2019

Abstract

Supercapacitor is a new type of energy storage device that can be quickly charged and discharged, which has a long life and less polluting to the environment. Active materials are the key to determining its performance. We prepared the Co_xS_y electrode material for supercapacitor by hydrothermal method. The structure and composition were characterized by scanning electron microscopy and X-ray diffraction spectroscopy. The results show that the specific capacitance is 53.667 F/g with current density 0.02 A/cm², which shows excellent capacitance performance.

Keywords

Supercapacitor, Co_xS_y , Hydrothermal Method, Electrochemical Performance

Co_xS_y 活性材料的制备及其电化学性能

李亮, 张喻*, 张梦琦, 张军, 余星园, 宋子凡, 谢小龙

湖北汽车工业学院, 材料科学与工程学院, 湖北 十堰
Email: *zhybluesky@163.com

收稿日期: 2019年10月7日; 录用日期: 2019年10月21日; 发布日期: 2019年10月28日

摘要

超级电容器是一种可快速充放电, 并且充放电寿命长, 对环境污染小的新型能源储存器件, 其中活性材料是决定其性能好坏的关键。我们采用水热法制备了用于超级电容器的 Co_xS_y 电极材料, 采用扫描电镜、X射线衍射光谱对制备的材料进行结构与成分表征。分析结果表明: 电流密度为0.02 A/cm²时, 放电比电容值为53.667 F/g, 表现出优良的电容性能。

*通讯作者。

文章引用: 李亮, 张喻, 张梦琦, 张军, 余星园, 宋子凡, 谢小龙. Co_xS_y 活性材料的制备及其电化学性能[J]. 材料科学, 2019, 9(10): 934-940. DOI: 10.12677/ms.2019.910115

关键词

超级电容器, Co_xS_y , 水热法, 电化学性能

Copyright © 2019 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

超级电容器可能将向我们展示一个重要的电池储能系统的未来[1]-[10]。过渡金属硫化物作为电化学电容器的电极材料, 具有高比电容, 低阻抗和高比功率等优势, 在商用领域有着较为吸引人的前途, 是氧化还原赝电容器电容电极的最佳材料[11]-[16]。硫化钴具有良好的电化学性能的研究, 其比容量大、可逆循环性能好, 且价格便宜, 是目前电池负极材料的较好的选择之一[17]-[24]。因此, 本课题通过水热法制备不同比例的硫化钴产物, 并对其产物进行电化学性能分析, 选择出最适合的作为超级电容器的材料。

2. 实验部分

采用简易的水热法合成硫化钴材料, 将 75.0 mg F127 (分析纯, 阿拉丁)加入到 30℃的 50 ml 去离子水中, 并稳定搅拌 10 min, 然后加入乙酸钴(分析纯, 阿拉丁), 继续稳定搅拌 1 h, 最后加入硫脲(分析纯, 阿拉丁), 搅拌 24 h。将上述混合液均匀倒入两个 50 ml 反应釜内胆内, 将反应釜放入 160℃保温 12 h。待冷却后, 对溶液进行离心处理分离出样品, 并分别用去离子水、无水乙醇清洗数次, 60℃下真空干燥 5 h。按照 CoS:PVPDF:乙炔黑质量比 10:15:75 混合(用无水乙醇作为溶剂), 涂敷在 1 cm × 2 cm 的泡沫镍片上(涂敷约 1 cm × 1 cm), 50℃下真空干燥。

本文所用电化学测试及电沉积的三电极体系均在室温环境下, 以泡沫镍作为工作电极、饱和 Hg/Hg₂Cl₂ 电极作为参比电极、石墨棒作为对电极, 通过电化学工作站(上海华辰仪器)进行实验。电镜扫描通过 JSM-6360LV (日本电子株式会社)对材料的形貌与结构进行表征、X 射线衍射仪(XRD)通过 DX-2700X (上海精密仪器仪表有限公司)对样品的物相进行分析。

3. 结果与讨论

3.1. X 射线衍射(XRD)分析

由图 1 可以看出: CoS_2 的衍射峰对应的 2θ 值为 32.451°、36.471°、39.917°、46.391°、55.105°。这几个衍射峰与标准 PDF 卡片(41-1471)相对应, 存在少量 Co_9S_8 的衍射峰对应的 2θ 值为 29.988°、47.956°、52.428°与标准 PDF 卡片(65-1765)相对应。当 F127 浓度为 0.5 mg/ml 时 CoS_2 的衍射峰尖锐且强度较强, 随着 F127 浓度的增大, 衍射峰逐渐宽化且衍射强度降低; 当 F127 浓度为 2.0 mg/ml 时, CoS_2 的衍射峰宽化程度明显并且衍射峰的强度也比较弱; F127 浓度的增加, 出现 Co_9S_8 的存在。衍射峰宽化的原因可能是由于 CoS_2 颗粒减小导致的。

3.2. 扫描电镜(SEM)分析

图 2(a)~(e)为 160℃下添加不同 F127 浓度下制得的硫化钴材料在 3000 倍率下的扫描电镜图, 图 2(f)~(g)为 F127 浓度为 0.5 mg/ml、2.0 mg/ml 硫化钴在 5000 倍率下的扫描电镜图。图 2(a)所示, F127 浓度为 0.5 mg/ml 的硫化钴的形貌呈球形颗粒状, 颗粒有团聚的现象, 图 2(f)可以更清楚地看出硫化钴的球形颗粒是由无数

小的颗粒团聚而成。由图 2(b)~(e)所示, 随着 F127 浓度增大(1.0 mg/ml、1.5 mg/ml、2.0 mg/ml、2.5 mg/ml), 硫化钴的颗粒粒径逐渐减小, 团聚现象逐渐得以缓解。图 2(d)和图 2(g)所示, 可以明显看出团聚现象得以缓解, 硫化钴纳米材料形貌呈现出非常细小的颗粒状。这是由于 F127 中的丙氧基对颗粒有阻隔作用[25], 随 F127 浓度的增大, 对硫化钴的阻隔作用就越明显, 使硫化钴的粒径尺寸减小, 同时也抑制了颗粒间的团聚。此结果与图 1 XRD 的测试结果保持一致, 随 F127 浓度的增大, 硫化钴的粒径尺寸减小, 从而导致其衍射峰逐渐宽化。从以上几组图可以看出, 在 F127 浓度为 2.0 mg/ml 时, 样品的形貌最接近理想形貌。

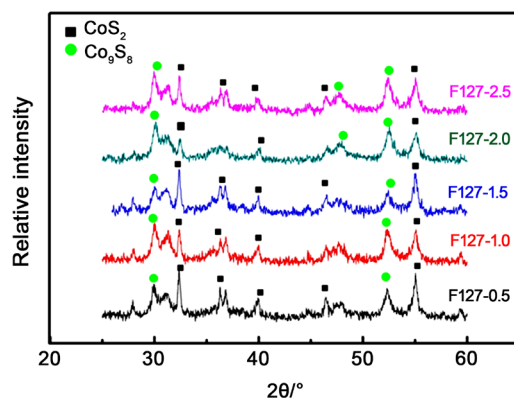


Figure 1. XRD spectra of CoS with different F127 concentrations

图 1. 不同 F127 浓度的硫化钴的 XRD 谱图

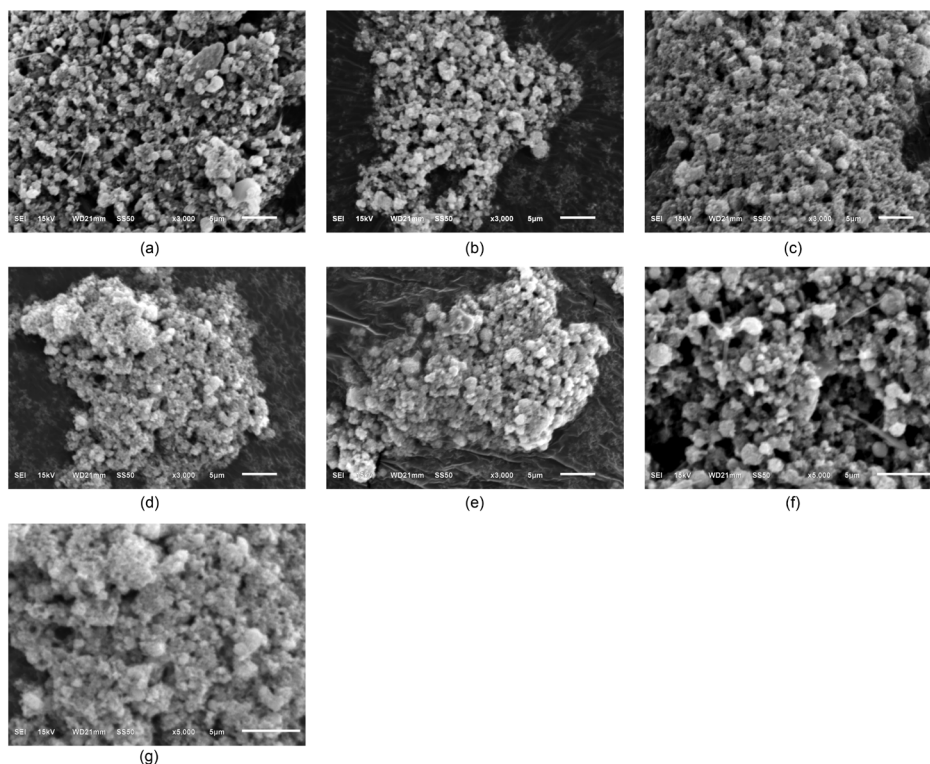


Figure 2. (a), (b), (c), (d), (e) Scanning electron microscopy (SEM) at 3000-fold for CoS with different concentration of F127 (0.5 mg/ml, 1.0 mg/ml, 1.5 mg/ml, 2.0 mg/ml and 2.5 mg/ml respectively); (f) (g) Scanning electron microscopy (SEM) at 5000-fold for CoS with different concentration of F127 (0.5 mg/ml, 2.0 mg/ml respectively)

图 2. (a)、(b)、(c)、(d)、(e)分别为 F127 浓度为 0.5 mg/ml、1.0 mg/ml、1.5 mg/ml、2.0 mg/ml、2.5 mg/ml 的硫化钴的在 3000 倍率下的 SEM 图; (f)、(g)为 F127 浓度为(0.5 mg/ml、2.0 mg/ml)硫化钴在 5000 倍率下的 SEM 图

3.3. 电化学性能分析

3.3.1. 恒流充放电测试(DC)分析

通过公式 $C_m = I\Delta t/m\Delta V$ 计算出不同 F127 浓度下合成的硫化钴电极材料在不同电流密度下的比电容值, 如表 1 所示。从表 1 中可知, 当 F127 浓度为 2.0 mg/ml 时, 在电流密度为 0.02 A/cm² 时的比电容值最大, 为 53.667 F/g。PENG 等[26]通过调控硫源 CS₂ 的剂量, 空心球结构电化学性能最优, 在 1 A/g 和 20 A/g 电流密度下, 比电容值分别达到 1301 F/g 和 450 F/g。高电容值与其结构特性密切相关, 测试表明空心球 CoS₂ 直径 800 nm, 壳厚, 比表面积达到 127.6 m²/g。由于本文中所制备的 CoS₂ 直径较大导致比电容较小。

Table 1. Specific capacitance of cobalt sulfide electrode materials synthesized with different concentrations of F127 at different current densities

表 1. 不同浓度 F127 合成的硫化钴电极材料在不同电流密度下充放电的比电容值

	0.5 (mg/ml)	1.0 (mg/ml)	1.5 (mg/ml)	2.0 (mg/ml)	2.5 (mg/ml)
0.02 (A/cm ²)	26.606 F/g	49.805 F/g	41.887 F/g	53.667 F/g	49.454 F/g
0.04 (A/cm ²)	21.160 F/g	34.250 F/g	30.525 F/g	33.095 F/g	30.670 F/g
0.06 (A/cm ²)	17.270 F/g	24.981 F/g	23.911 F/g	23.703 F/g	21.712 F/g
0.08 (A/cm ²)	13.691 F/g	18.225 F/g	18.993 F/g	17.889 F/g	15.853 F/g
0.10 (A/cm ²)	9.335 F/g	12.569 F/g	12.263 F/g	12.671 F/g	11.201 F/g

图 3(a)为电流密度为 0.02 A/cm² 时 F127 浓度为 0.5 mg/ml、1.0 mg/ml、1.5 mg/ml、2.0 mg/ml、2.5 mg/ml 时硫化钴电极的恒流充放电曲线。由图可以看出, 在电压窗口为 -0.65~-0.05 V, 在相同电流密度下, F127 浓度为 2.0 mg/ml 时硫化钴电极的充放电时间比其他浓度的硫化钴电极的充放电时间要长, 当 F127 浓度为 2.5 mg/ml 时超过了 F127 阻隔作用浓度的临界值, 使其不能对颗粒起到抑制颗粒团聚, 故 F127 浓度为 2.5 mg/ml 时没有 2.0 mg/ml 性能好, 也再次体现了 F127 浓度为 2.0 mg/ml 的硫化钴电极的电容性能更好。图 3(b)为 F127 浓度为 2.0 mg/ml 的硫化钴电极在 0.02~0.10 A/cm² 不同电流密度下的恒流充放电曲线, 可以看出充放电曲线近似于对称线性的曲线, 由此可说明合成的硫化钴电极材料有良好的充放电特性。

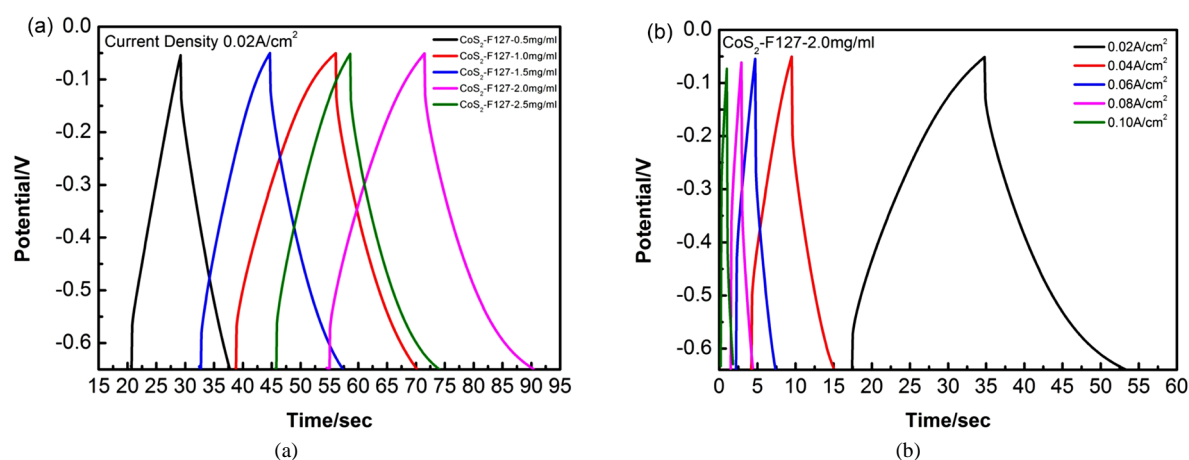


Figure 3. (a) Constant current charge-discharge curve of CoS electrode synthesized with different F127 concentration at current density of 0.02 A/cm²; (b) Constant current charge-discharge curve of CoS electrode with F127 concentration of 2.0 mg/ml at different current densities

图 3. (a) 电流密度为 0.02 A/cm² 时不同 F127 浓度合成的硫化钴电极的恒流充放电曲线; (b) F127 浓度为 2.0 mg/ml 的硫化钴电极在不同电流密度下的恒流充放电曲线

3.3.2. 循环伏安测试(CV)分析

图 4(a)显示的是 F127 浓度为 0.5 mg/ml、1.0 mg/ml、1.5 mg/ml、2.0 mg/ml、2.5 mg/ml 的硫化钴电极在电压窗口为 $-0.65\sim-0.05\text{V}$ 之间扫描速率为 0.2 V/S 时的循环伏安曲线。随着 F127 浓度的增加,循环伏安曲线的形状和面积都发生了变化,在 F127 浓度为 2.0 mg/ml 时,循环伏安曲线包围的面积最大,初步说明了 F127 浓度为 2.0 mg/ml 的硫化钴电极的电容性能比其他浓度的硫化钴电极有优势。图 4(b)是 F127 浓度为 2.0 mg/ml 的硫化钴电极在 0.02~0.10 V/S 时的循环伏安曲线,随着扫描速率的增大,图像曲线包围的面积也逐渐增大,体现了样品良好的电容性能。

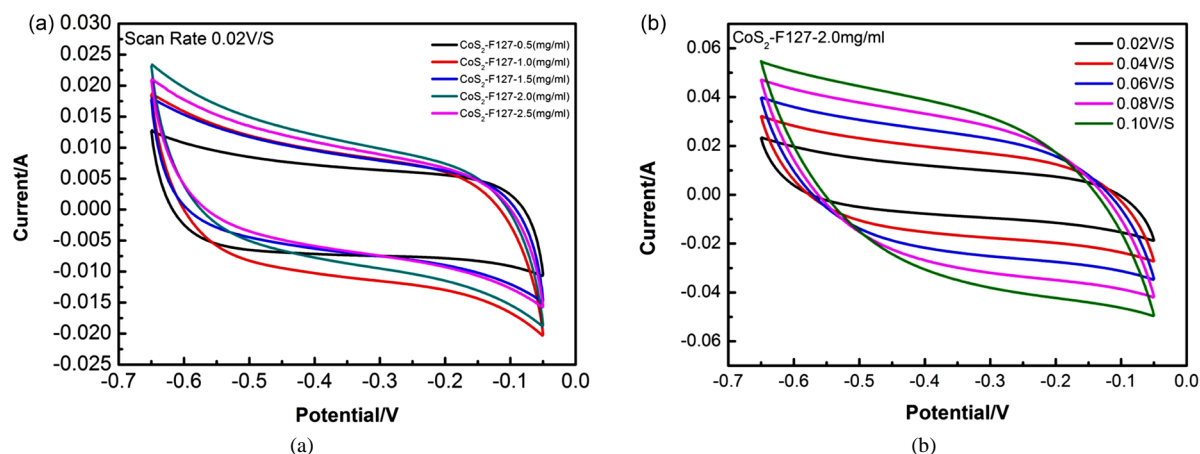


Figure 4. (a) The CV curve of the CoS electrode synthesized at different F127 concentrations at a scanning rate of 0.02 V/S; (b) The CV curve of the CoS electrode with a F127 concentration of 2.0 mg/ml at different scanning rates

图 4. (a) 扫描速率为 0.02 V/S 时不同 F127 浓度合成的硫化钴电极的 CV 曲线; (b) F127 浓度为 2.0 mg/ml 的硫化钴电极在不同扫描速率下的 CV 曲线

3.3.3. 交流阻抗测试(EIS)分析

由循环伏安和恒流充放电分析可知, F127 浓度为 2.0 mg/ml 时, 硫化钴电极表现出良好的电容特性。

图 5 为 F127 浓度为 2.0 mg/ml 时的硫化钴电极材料的交流阻抗图。由阻抗谱图可看出, 每条图谱是由一个高频区的半圆弧和低频区的直线组成, 从谱图可知, 硫化钴电极材料的电阻约为 $1.71\ \Omega$, 较小的电阻表现出良好的导电性。

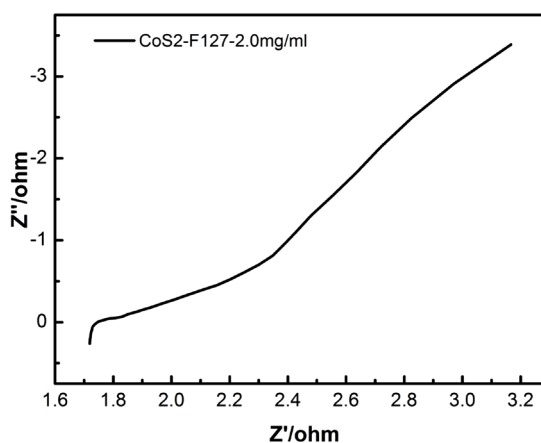


Figure 5. AC impedance diagram of CoS electrode material at 2.0 mg/ml F127 concentration

图 5. F127 浓度为 2.0 mg/ml 时的硫化钴电极材料的交流阻抗图

4. 结论

采用水热法制备 Co_xS_y 电极材料, 得到以下结论: 1) 当 F127 的浓度为 2 mg/ml 时, 衍射峰宽化程度明显, 并且衍射峰强度也比较弱。2) 循环伏安曲线(CV)中, 在扫描速率为 0.02 V/S, 硫化钴材料表现出较好的电容特性; 充放电伏安曲线中, 电流密度为 0.02 A/cm² 时, 充放电时间最长且比电容值为 53.667 F/g; 阻抗图中可知, 硫化钴电极材料的电阻约为 1.71 Ω , 表现出良好的导电性能。3) 通过 X 射线衍射(XRD) 和电镜扫描(SEM)可知, 随着 F127 浓度的增加, 硫化钴电极材料粒径尺寸减小。通过电化学测试可知, F127 浓度为 2.0 mg/ml 的导电性最好。粒径尺寸的减小, 电极材料与电解液的接触比表面积增大, 从而提高导电性。综合实验结果表明, 当 F127 浓度为 2.0 mg/ml 时, 导电性最好。

基金项目

感谢湖北汽车工业学院大学生创新创业训练计划项目(项目编号: DC2018058, DC2019051), 湖北汽车工业学院博士科研启动基金项目(项目编号: BK201503)对本文的资助。

参考文献

- [1] 袁斌, 周蕾, 管道安. 超级电容器用碳基电极材料研究进展[J]. 船电技术, 2016, 36(1): 33-36.
- [2] 张丹丹, 姚宗干. 大容量高储能密度电化学电容器的研究进展[J]. 电子元件与材料, 2000, 19(1): 34-37.
- [3] 李媛. 超级电容器电极材料的制备及其电化学性能的研究[D]: [硕士学位论文]. 沈阳: 沈阳理工大学, 2010.
- [4] 肖国庆, 勾黎敏, 丁冬海. 超级电容器用 PVDC 基碳电极的研究现状[J]. 材料导报, 2018, 32(19): 32-40.
- [5] 熊志宏, 胡泊, 张月, 等. 基于 Co_3O_4 纳米花/rGO 复合材料的全固态柔性超级电容器研究[J]. 湖北大学学报(自然科学版), 2018, 40(6): 82-85+91.
- [6] 张俊超, 孟雨因, 孙福明, 等. 基于超级电容器和蓄电池的复合电源研究[J]. 电源技术, 2018, 42(11): 140-142.
- [7] 许碧燕. 基于金属有机框架及其衍生物的电容性能研究[D]: [硕士学位论文]. 漳州: 闽南师范大学, 2016.
- [8] 王凌韵. 基于新型金属掺杂多孔碳材料超级电容性能的研究[D]. 厦门: 华侨大学, 2017.
- [9] 何铁石, 赵龙, 刘志成, 等. 石墨烯基超级电容器电极材料研究进展[J]. 电子元件与材料, 2011, 30(12): 71-73.
- [10] 吴荣, 陈超, 杨修春. 新型超级电容器电极材料[J]. 陶瓷学报, 2018, 39(6): 9-20.
- [11] 杨梦欢. Co_xS_y 及其纳米复合物的制备及在能源储存与转换中的应用[D]: [硕士学位论文]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- [12] 刘立乐, Annamalai, K.P., 陶有胜. 多孔 CuCo_2S_4 /石墨烯复合材料的合成及其在超级电容器上的应用(英文) [J]. 新型炭材料, 2016, 31(3): 336-342.
- [13] 施刚伟. 水热反应法合成金属硫化物纳米片及其在超级电容器中的应用[D]: [硕士学位论文]. 信阳: 信阳师范学院, 2014.
- [14] 陈顺姬. 过渡金属硫化物可控合成及电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 秦皇岛: 燕山大学, 2017.
- [15] 王秀丽. 过渡金属氧化物/硫化物及其复合物的制备与电化学性能研究[D]: [硕士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工程大学, 2016.
- [16] 郭守敬. 一步电化学法制备过渡金属硫化物及其超级电容器性能[D]: [硕士学位论文]. 太原: 太原理工大学, 2018.
- [17] 周倩. 硫化钴复合负极材料的制备及储钠性能研究[D]: [硕士学位论文]. 湘潭: 湘潭大学, 2016.
- [18] 李碧. 硫化钴纳米晶的制备及其性能研究[D]: [硕士学位论文]. 西安: 陕西科技大学, 2012.
- [19] 施建杭, 李祥村, 贺高红, 等. 硫化钴/石墨烯超级电容器复合电极的制备及其性能[C]//2015 年中国化工学会年会. 北京: 中国化工学会, 2015: 985-990.
- [20] 孙朋, 梁继才, 陈广义, 等. 硫化钴多孔疏松纳米针束阵列超级电容器电极材料在泡沫镍基底上的原位合成及电化学性能研究(英文) [J]. 稀有金属材料与工程, 2018, 47(5): 39-44.
- [21] 刘桂静. 三维结构钴基纳米材料的制备及电容特性研究[D]: [博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2018.

- [22] 纪莹, 王晓峰, 刘晓昉. 温和固相法合成二硫化钴纳米粒子及其电化学应用[C]//中国化学会第 29 届学术年会摘要集——第 05 分会: 无机化学. 北京: 中国化学会, 2014: 125.
- [23] Wang, J., Ng, S.H., Wang, G.X., *et al.* (2006) Synthesis and Characterization of Nanosize Cobalt Sulfide for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of Power Sources*, **159**, 287-290. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.04.092>
- [24] Wang, Z., Pan, L., Hu, H., *et al.* (2010) Co₉S₈ Nanotubes Synthesized on the Basis of Nanoscale Kirkendall Effect and Magnetic and Electrochemical Properties. *CrystEngComm*, **12**, 1899-1904. <https://doi.org/10.1039/b923206k>
- [25] 胡宝云, 黄剑锋, 曹丽云, 吴建鹏, 张钦峰. 微波水热法制备 CdS 微晶球[J]. 硅酸盐学报, 2010, 38(5): 850-853.
- [26] 李浩楠. 纳米结构硫化钴作为超级电容器电极材料的研究进展[J]. 化工进展, 2016, 35(11): 3549-3557.