

# 层级 NiS@CoS 复合微米花超级电容器 电极材料的研究

温雅琼<sup>1\*</sup>, 李步高<sup>1</sup>, 王玉珍<sup>1</sup>, 张海荣<sup>1</sup>, 郭永<sup>2</sup>

(1.山西大同大学化学与化工学院, 山西 大同 037009;  
2.山西大同大学应用化学研究所, 山西 大同 037009)

**摘要:**在 CoS 纳米花基底上生长 NiS 合成层级 NiS@CoS 复合微米花材料,微米花由许多不规则纳米片交错组装而成。该微观形貌可缩短电子传输途径,使材料不易团聚,提高循环稳定性。结果表明,层级 NiS@CoS 复合微米花具有优良的超级电容器电极性能,在 6 mol/L KOH 溶液中,电流密度为 2 A/g 时比电容量最高达到 1 205 F/g;复合材料电极在功率密度为 400 W/kg 时,能量密度可达 26.8 Wh/kg;1 000 圈恒电流充放电循环后,比电容仍可保持其初始电容的 91.27%。表明制备的层级 NiS@CoS 复合微米花可用作超级电容器电极材料。

**关键词:**层级 NiS@CoS; 超级电容器; 复合微米花; 微波辅助合成

**中图分类号:** TQ150; O646

**文献标志码:** A

**文章编号:** 0253-4320(2022)08-0183-05

**DOI:** 10.16606/j.cnki.issn0253-4320.2022.08.036

## Synthesis of hierarchical NiS@CoS composite micron flowers for supercapacitor electrode materials

WEN Ya-qiong<sup>1\*</sup>, LI Bu-gao<sup>1</sup>, WANG Yu-zhen<sup>1</sup>, ZHANG Hai-rong<sup>1</sup>, GUO Yong<sup>2</sup>

(1.School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Datong University, Datong 037009, China;  
2.Institute of Applied Chemistry, Shanxi Datong University, Datong 037009, China)

**Abstract:** A novel hierarchical NiS@CoS composite micron flowers material is developed through growing NiS on nano flower-like CoS substrate, which involves in hydrothermal and microwave-assisted two-step strategy. The as-prepared NiS@CoS micron flowers are constructed by irregular nanosheets intertwined with each other, such a micro morphology can shorten the electron transmission path, make the material difficult to agglomerate and improve the cycle stability. Correspondingly, the hierarchical NiS@CoS micron flowers have excellent electrode performance for supercapacitors. At a current density of 2 A·g<sup>-1</sup>, the specific capacitance of NiS@CoS micron flowers can be up to 1,205 F·g<sup>-1</sup> in a 6 mol·L<sup>-1</sup> KOH solution. The energy density of NiS@CoS composite-based electrode can reach 26.8 Wh·kg<sup>-1</sup> at a power density of 400 W·kg<sup>-1</sup>. Its specific capacitance can still maintain 91.27% of its initial capacitance after 1 000 cycles of constant current charge and discharge at 30 A·g<sup>-1</sup>. It is verified that the prepared hierarchical NiS@CoS composite micron flowers can be used as electrode material for supercapacitor.

**Key words:** hierarchical NiS@CoS; supercapacitor; composite micron flowers; microwave-assisted synthesis

超级电容器由于具有安全性高、高能量密度、长服务周期及绿色环保等优势,成为极具发展前景的储能方式。其中电极材料是影响超级电容器性能的关键。由于硫的电负性较氧更低,硫化物具有更灵活的结构以及电子传输更容易<sup>[1]</sup>,因而过渡金属硫化物电极材料的设计合成成为当前研究热点。目前,已经获得了多种纳米结构的 CoS 材料,如纳米片<sup>[2]</sup>、纳米线<sup>[3]</sup>、纳米管<sup>[4-5]</sup>、空心棱柱<sup>[6]</sup>、纳米簇<sup>[7]</sup>、微米花<sup>[8-9]</sup>及空心纳米盒<sup>[10]</sup>等。但 CoS 材料在超级电容器电极材料方面的应用受限于循环稳定性差<sup>[1]</sup>。因此,将另一种活性材料直接在三维基底材料上生长获得层级结构的复合材料是解决该问题

的有效途径。可增强机械稳定性、增加氧化还原的活性位点、获得高的理论电容。且三维微观结构可提高比表面积和活性位点的利用率,缩短离子扩散路径。Subramanian 等<sup>[11]</sup>在泡沫镍基底上通过化学沉积法制备了 NiS/CoS/PEDOT, 电流密度为 15 mA/cm<sup>2</sup> 时,比电容为 353 F/g。Kumbhar 等<sup>[12]</sup>在 CoS 纳米片上成功覆盖超薄 NiO 纳米片制得壳核异质结构,在 1 A/g 时电容为 1 527 F/g。Arsalani 等<sup>[13]</sup>通过绿色合成途径制备了 CQDs/CoS<sub>2</sub> 纳米复合材料,该材料的比电容为 808 F/g (1 A/g)。Hu 等<sup>[14]</sup>基于 NiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@CoS 壳核纳米微球制备了高性能不对称超级电容器,在 1 A/g 电流密度下比电容

收稿日期:2022-02-14;修回日期:2022-06-06

基金项目:山西省高等学校科技创新计划(2020L0474);大同市科技攻关项目(2018015)

作者简介:温雅琼(1983-),女,博士,副教授,主要从事超级电容器电极材料的研究,通讯联系人,0352-7624721, B070587@126.com。

可达到 1 751 F/g。Gao 等<sup>[15]</sup>以壳核  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}@\text{CoS}$  纳米线阵列作为电极材料,该材料具有优良的循环稳定性,5 000 圈循环后比电容仍可保持 113.6%。

笔者选择在 CoS 纳米花基底上以水热法生长 NiS 材料获得层级 NiS@CoS 复合微米花,利用 XRD、EDS、SEM 等对其进行表征,并对层级 NiS@CoS 复合微米花工作电极的电化学性能进行了分析。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

硝酸钴、柠檬酸、硫代乙酰胺、硫酸镍、硫化钠、氨水、乙醇、乙二醇,均为分析纯;乙炔黑、聚四氟乙烯乳液、泡沫镍(1.7 mm, A4),均为电池级;溶液均采用二次水配置。

XH-MC-1 微波炉;CHI 660E 电化学工作站;MAIA3 TESCAN 高分辨率扫描电镜;Oxford X-act 能谱仪;Bruker D8 Focus X 射线粉末衍射仪。

### 1.2 材料制备

通过微波辅助加热合成法与水热法复合制备层级 NiS@CoS 复合纳米花,具体操作过程如下:首先,将 5 mmol  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、5 mmol 柠檬酸、15 mmol 硫代乙酰胺( $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$ )和 50 mL 乙二醇充分混合溶解。将该溶液置于微波炉内控制功率 700 W、反应温度 150℃ 下反应 5 min。冷却至室温后将黑色 CoS 沉淀通过离心(4 000 r/min, 15 min)分离,并用蒸馏水和无水乙醇各洗涤 3 次。将分离产物于烘箱中 60℃ 干燥 24 h。然后,取 8 mmol 的  $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、100 mL 去离子水、3 mL 乙醇和 16 mmol 的 CoS 依次倒到 250 mL 的三口圆底烧瓶中,不断搅拌下保持加热温度为 80℃ 反应 2 h。在反应过程中将总体积为 40 mL 1.5 mol/L 氨水以恒定的速率(1 mL/min)缓慢逐滴加入。反应结束后离心(4 000 r/min, 15 min)分离,并用去离子水洗涤 3 次。最后,将上述材料加入 200 mL 1 mol/L 的  $\text{Na}_2\text{S}$  溶液,搅拌使其充分反应 3 h 后,离心(4 000 r/min, 15 min)分离并用去离子水洗涤 3 次。于 60℃ 的烘箱中干燥 24 h,得到黑色固体粉末即为层级 NiS@CoS 复合纳米花材料。

### 1.3 电化学测试

利用 CHI 660E 电化学工作站测试复合纳米材料的电化学性能。在三电极体系中,以活性材料修饰电极为工作电极,铂片电极( $1 \times 1 \text{ cm}^2$ )为对电极, Hg/HgO 电极为参比电极。工作电极与对电极控制

间距为 1 cm。将电极材料(层级 NiS@CoS 复合纳米花)、乙炔黑和聚偏氟乙烯按质量比 8:1:1 用 *N*-甲基吡咯烷酮于玛瑙研钵中充分研磨,混合均匀。将制得的糊状混合物均匀覆盖在泡沫镍表面,涂覆面积为  $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 。将电极置于 60℃ 真空烘箱中干燥 24 h 后,在 10 MPa 压力下恒压 30 s 制得电极片。

## 2 结果与讨论

### 2.1 材料物性表征

#### 2.1.1 EDS 分析

利用 X 射线色散能谱仪(EDS)测定层级 NiS@CoS 复合微米花材料的化学成分和元素分布,结果如图 1 所示。由图 1 中可以看出,所制复合材料中含有 O、Ni、S、Co 元素,不含其他元素。说明复合物是主要由 S、Ni 和 Co 组成。其中, S、Co、Ni 元素的质量分数分别为 43.2%、26.2%、30.6%,原子分数分别为 58.3%、19.2%、22.5%。Ni:Co:S  $\approx$  1:1:3 (原子数比),与 NiS@CoS 理论元素计算比接近,由此可知制备获得的材料为 NiS 和 CoS 的复合物。

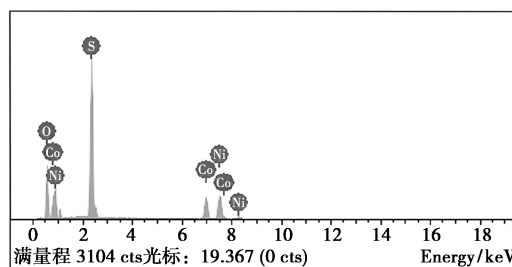


图 1 层级 NiS@CoS 复合微米花材料的 EDS 谱图

#### 2.1.2 XRD 分析

通过 XRD 对合成样品进行 XRD 分析,并与对应的 JCPDS 标准卡片进行对比,结果如图 2 所示。由图 2 可知,样品在  $2\theta$  为 30.6、35.2、46.8、54.2、62.0、74.2° 处出现明显的衍射峰,与六方晶型的 NiS (JCPDS no. 65-0830) 的 (100)、(101)、(103) 和六

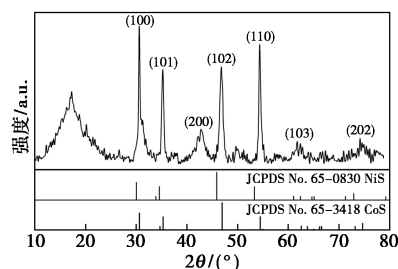


图 2 层级 NiS@CoS 复合微米花材料的 XRD 谱图

方晶型的 CoS (JCPDS no. 65-3418) 的 (101)、(102)、(110)、(202) 晶面的标准图谱出峰位置保持一致。表明成功制备出层级 NiS@ CoS 复合微米花材料。在 XRD 图谱中,  $2\theta = 42.8^\circ$  处出现的衍射峰对应于 NiO (JCPDS no. 75-0197) 的 (200) 晶面, 说明 NiS@ CoS 复合材料中还含有未反应的前体 NiO。除此之外, 没有检测到其他衍射峰。

### 2.1.3 SEM 分析

层级 NiS@ CoS 复合微米花材料的 SEM 图如图 3 所示。由图 3 中可以看出, NiS@ CoS 复合材料呈三维花状, 颗粒直径约为  $2.05 \mu\text{m}$ 。微米花由许多纳米片相互交错组装而成。纳米片为不规则状, 直径约  $0.68 \mu\text{m}$ , 厚度非常薄, 约  $30 \sim 50 \text{ nm}$ 。由于微观形貌对电化学性能影响很大, 该复合材料的三维多孔结构可在充放电过程中缩短电子传输途径, 加速活性物质与电解液之间的电子扩散, 使其具有更优的性能。

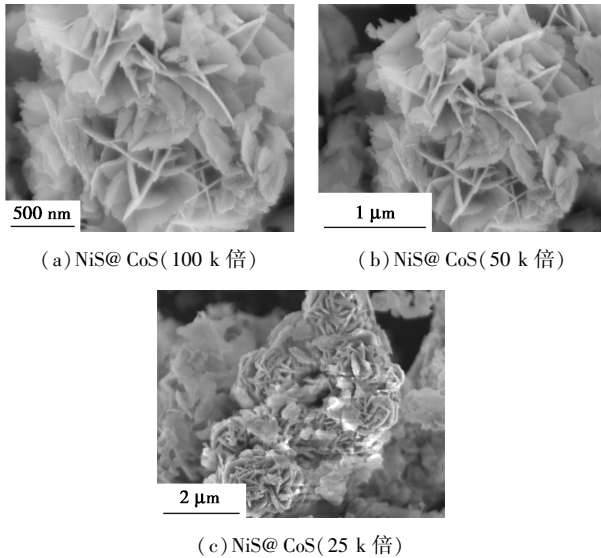


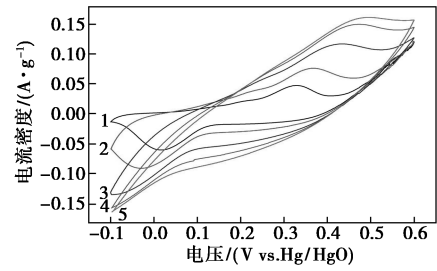
图 3 层级 NiS@ CoS 复合微米花材料的 SEM 图

## 2.2 电化学分析

在  $6 \text{ mol/L KOH}$  电解液中, 进一步研究了层级 NiS@ CoS 复合微米花工作电极的电化学性能。

### 2.2.1 循环伏安(CV)曲线

层级 NiS@ CoS 复合微米花工作电极在不同扫描速度下的循环伏安(CV)曲线如图 4 所示。由图 4 中可以看出, 在  $0.33$ 、 $0.017 \text{ V}$  左右出现明显的一对氧化和还原峰, 表明该复合材料的能量储存来源于氧化还原反应。氧化还原反应机理以  $\text{M}-\text{S}/\text{M}-\text{S}-\text{OH}$  ( $\text{M}=\text{Ni}$  或  $\text{Co}$ ) 形式进行<sup>[16]</sup>。随着扫描速度增加, 其循环伏安曲线图形不变, 但氧化峰和还原峰分别向更高和更低电位移动。

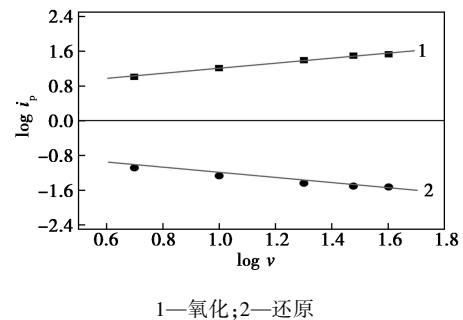


1—5 mV/s; 2—10 mV/s; 3—20 mV/s; 4—30 mV/s; 5—40 mV/s

图 4 层级 NiS@ CoS 复合微米花材料电极在不同扫描速度下的循环伏安对比图

### 2.2.2 电化学反应动力学

根据公式  $i_p = av^b$  ( $i_p$  为峰电流;  $v$  为扫描速度) 进一步研究复合材料的电化学反应动力学, 结果如图 5 所示。由图 5 中可以看出, 参数  $b$  为所拟合直线的斜率。  $b_{\text{氧化}} = 0.5904$  及  $b_{\text{还原}} = 0.5037$ , 其值与  $0.5$  非常接近, 表明此氧化还原反应是由扩散控制<sup>[17]</sup>。

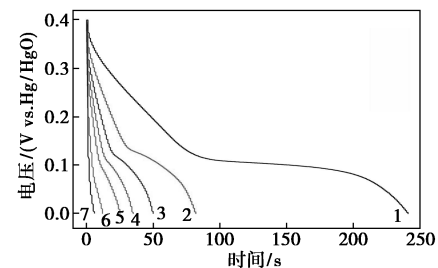


1—氧化; 2—还原

图 5 层级 NiS@ CoS 复合微米花材料电极的阳极和阴极峰电流密度与扫速的函数关系

### 2.2.3 恒电流充放电(GCD)曲线

不同电流密度下测得的恒电流充放电(GCD)曲线如图 6 所示。由图 6 中可以看出, 对应于 CV 曲线的氧化还原峰, GCD 曲线出现平台电压区, 进



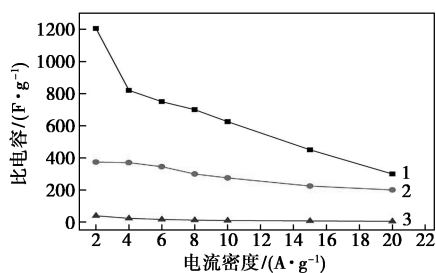
1—2 A/g; 2—4 A/g; 3—6 A/g; 4—8 A/g; 5—10 A/g; 6—15 A/g; 7—20 A/g

图 6 层级 NiS@ CoS 复合微米花材料电极在不同电流密度下的恒电流充放电曲线

一步验证该复合材料具备赝电容特性。该复合材料电极在 2、4、6、8、10、15、20 A/g 的电流密度下,比电容分别为 1 205、820、750、700、625、450、300 F/g,展示了该复合材料作为超级电容器电极材料的优良性能。电流密度为 10 A/g 时的电容保持率是原电容的 51.9%,具备优良的倍率性能。

### 2.2.4 比电容对比分析

通过 GCD 曲线计算的层级 NiS@ CoS 复合微米花电极、同法制得的 CoS 电极以及空白泡沫镍电极的比电容对比如图 7 所示。由图 7 中可以看出,空白泡沫镍电极的比电容很小,可认为复合电极的储能能力主要来自层级 NiS@ CoS 复合微米花。同法制得的 CoS 电极在同样的电流密度下的比电容分别为 374、370、345、300、275、225、200 F/g。与复合电极的比电容相比明显低得多。2 A/g 时,比电容仅为复合材料电极的 31%。证明将 NiS 直接在三维 CoS 基底上生长获得层级结构复合材料是提高储能性能的有效途径。可有效增加氧化还原的活性位点,获得更高的比电容。



1—NiS@ CoS; 2—CoS; 3—空白泡沫镍

图 7 不同电极材料的相应比电容图

### 2.2.5 Ragone 图

NiS@ CoS 复合微米花电极相应的 Ragone 图如图 8 所示。由图 8 中可以看出,该复合材料电极在功率密度为 400 W/kg 时,能量密度为 26.8 Wh/kg;而高功率密度为 4 000 W/kg 时,仍可保持能量密度 6.7 Wh/kg。因此,制备的层级 NiS@ CoS 复合微米花材料具有做为超级电容器电极材料的应用前景。

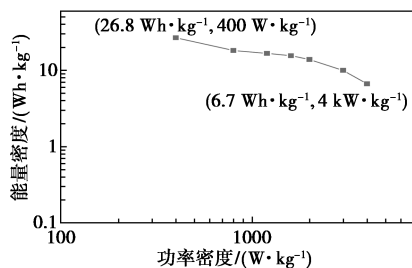
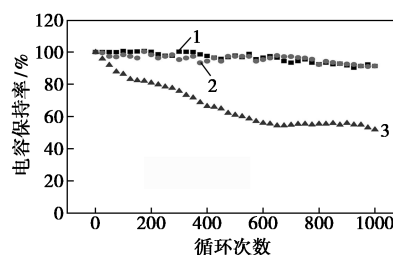


图 8 层级 NiS@ CoS 复合微米花材料电极的相应 Ragone 图

### 2.2.6 循环稳定性

在 30 A/g、0~0.4 V 的条件下进行连续 1 000 圈恒电流充放电测试,结果如图 9 所示。由图 9 可知,前 350 圈,比电容值波动非常小,可保持初始比电容的 100%。之后的 650 圈,比电容值波动相对较大。但 1 000 圈循环充放电后,比电容仍然可保持在初始电容值的 91.27%。400℃ 热处理后的复合材料电极的循环稳定性变化也不大,连续 1 000 圈检测后,可保持初始比电容值的 91.31%。与同法制得的 CoS 电极对比,循环稳定性提高明显,同样证实了最初预期。在 CoS 纳米花基底上以水热法生长 NiS 材料获得层级 NiS@ CoS 复合微米花可解决 CoS 材料循环稳定性差的问题。

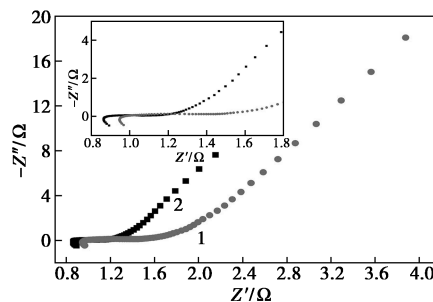


1—NiS@ CoS; 2—NiS@ CoS( 高温 ); 3—CoS

图 9 层级 NiS@ CoS 复合微米花材料电极的循环稳定性

### 2.2.7 电化学阻抗(EIS)分析

层级 NiS@ CoS 复合微米花材料电极活化前后的 Nyquist 图及其与 CoS 微米花电极的 EIS 对比图如图 10 所示。测试电压为开路电势,频率范围为 0.01 Hz~100 kHz,扰动电压振幅为 5 mV。高频区,等效串联电阻( $R_s$ )为与实轴的交点,电荷传递电阻( $R_{ct}$ )为半圆直径。低频线性区,斜率代表扩散电阻( $R_w$ )<sup>[18]</sup>。由图 10(a)可知,活化后的  $R_s$  及  $R_{ct}$  都较活化前有所减小,直线的斜率增加,但变化量都不大。说明活化能加快电荷转移和减小电阻,但电极稳定性相对较好。由图 10(b)中可以看出,相较于



1—活化前; 2—活化后

(a) Nyquist 图

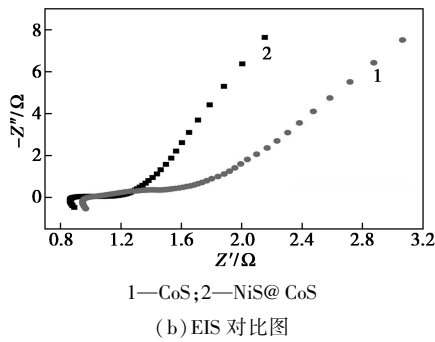


图 10 层级 NiS@ CoS 复合微米花电极活化前后的 Nyquist 图及其与 CoS 的 EIS 对比图

CoS 微米花电极 ( $R_s = 0.97 \Omega$ ,  $R_{ct} = 1.28 \Omega$ ), 层级 NiS@ CoS 复合微米花电极的  $R_s$  和  $R_{ct}$  分别为  $0.89 \Omega$  和  $0.46 \Omega$ , 明显减少。低频区斜率也明显增加。说明在氧化还原反应中, 层级 NiS@ CoS 复合微米花的电子转移动力学较 CoS 微米花得到提高, KOH 电解质可更迅速有效地扩散至层级 NiS@ CoS 复合微米花材料中。

### 3 结论

通过在 CoS 纳米花基底上以水热法生长 NiS 材料制备得到层级 NiS@ CoS 复合微米花。当电流密度为  $2 \text{ A/g}$  时, 该复合材料电极比电容值可达  $1205 \text{ F/g}$ , 能量密度为  $26.8 \text{ Wh/kg}$ 。电流密度  $10 \text{ A/g}$  时的电容保持率是原电容的  $51.9\%$ , 具备优良的倍率性能。1000 圈循环充放电后, 比电容仍然可保持在初始电容值的  $91.27\%$ 。相较于同法制得的 CoS 纳米花材料, 其电化学性能得到了明显改进。将 CoS 与 NiS 制备复合材料, 可增加氧化还原的活性位点和缩短离子扩散路径, 增强机械稳定性, 提高比电容和循环稳定性。因此, 层级 NiS@ CoS 复合微米花材料可用作超级电容器电极材料。

### 参考文献

[1] Lv J L, Liang T X, Yang M, *et al.* Comparing different microstructures of CoS formed on bare Ni foam and Ni foam coated graphene and their supercapacitors performance [J]. *Colloids and Surfaces A*, 2017, 529: 57–63.  
 [2] Xin B, Zhao Y, Xu C. A high mass loading electrode based on ultrathin  $\text{Co}_3\text{S}_4$  nanosheets for high performance supercapacitor [J]. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 2016, 20(8): 2197–2205.  
 [3] Xiong C, Li B, Dang W, *et al.* Co/CoS nanofibers with flower-like structure immobilized in carbonated porous wood as bifunctional material for high-performance supercapacitors and catalysts [J]. *Materials & Design*, 2020, 195: 108942.  
 [4] Yu J J, Wan H Z, Jiang J J, *et al.* Activation mechanism study of

dandelion-like  $\text{Co}_9\text{S}_8$  nanotubes in supercapacitors [J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2014, 161(6): A996–A1000.  
 [5] Liu S G, Mao C P, Niu Y B, *et al.* Facile synthesis of novel networked ultralong cobalt sulfide nanotubes and its application in supercapacitors [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2015, 7(46): 25568–25573.  
 [6] Yang Y T, Yang P. Controllable synthesis of hollow prism CoS for supercapacitors application [J]. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2019, 19(8): 4758–4764.  
 [7] Zhu J, Xiang L, Zhou Y Z, *et al.* Diethylenetriamine-assisted one-step hydrothermal synthesis of cotton-like CoS cluster for high-performance supercapacitor [J]. *Materials Science-Poland*, 2018, 36(2): 297–303.  
 [8] Zhang S, Li C, Xiao H, *et al.* Synthesis of 3D flower-like cobalt sulfide hierachitecture for high-performance electrochemical energy storage [J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2017, 19(6): 202.  
 [9] Zhu J, Xiang L, Xi D, *et al.* One-step hydrothermal synthesis of flower-like CoS hierarchitectures for application in supercapacitors [J]. *Bulletin of Materials Science*, 2018, 41: 54.  
 [10] Wei X J, Li Y H, Peng H R, *et al.* Metal-organic framework-derived hollow CoS nanobox for high performance electrochemical energy storage [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2018, 341: 618–627.  
 [11] Subramanian A, Punnoose D, Raman V, *et al.* Layer by layer approach to enhance capacitance using metal sulfides for supercapacitor applications [J]. *Materials Letters*, 2018, 231: 64–67.  
 [12] Kumbhar V S, Lee H, Lee J, *et al.* Mesoporous design of ultrathin NiO nanosheet-coated vertically aligned hexagonal CoS nanoplate core-shell array for flexible all-solid-state supercapacitors [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2021, 863: 158064.  
 [13] Arsalani N, Ghadimi L S, Ahadzadeh I, *et al.* Green synthesized carbon quantum dots/cobalt sulfide nanocomposite as efficient electrode material for supercapacitors [J]. *Energy Fuels*, 2021, 35(11): 9635–9645.  
 [14] Hu N, Huang L, Gong W, *et al.* High-performance asymmetric supercapacitor based on hierarchical  $\text{NiMn}_2\text{O}_4$ @ CoS core-shell microspheres and stereotaxically constricted graphene [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2018, 6: 16933–16940.  
 [15] Gao M, Le K, Wang G, *et al.* Core-shell  $\text{Cu}_{2-x}\text{S}$ @  $\text{CoS}_2$  heterogeneous nanowire array with superior electrochemical performance for supercapacitor application [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 323: 134839.  
 [16] Miao Y, Zhang X, Zhan J, *et al.* Hierarchical NiS@ CoS with controllable core-shell structure by two-step strategy for supercapacitor electrodes [J]. *Advanced Materials Interfaces*, 2019, 7(3): 1901618.  
 [17] Yan L, Shen H, Yan F, *et al.* One-step synthesis of  $\text{Co}_9\text{S}_8$ /NiS composite with enhanced charge storage performance for supercapacitors application [J]. *Ionics*, 2021, 27(7): 3143–3152.  
 [18] Li R, Wang S, Wang J, *et al.*  $\text{Ni}_3\text{S}_2$ @ CoS core-shell nano-triangular pyramid arrays on Ni foam for high-performance supercapacitors [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2015, 17(25): 16434–16442. ■