

水热电沉积法生长 Co_9S_8 薄膜电极

陈 婕, 黎晓华, 熊信柏, 马 俊, 曾燮榕, 李均钦, 汤皎宁, 钱海霞

(深圳大学 深圳市特种功能材料重点实验室, 广东 深圳 518060)

摘 要: 采用水热电沉积法在泡沫镍基体上原位沉积 Co_9S_8 薄膜, 并对其形貌、组成、结构和电化学性能进行表征和测试。结果表明, 镍基 Co_9S_8 薄膜呈花瓣片状, 并具有优异的电化学性能, 其在电流密度为 10 mA/cm^2 时, 比电容可高达 2538.7 F/g 。即使电流密度扩大至 50 mA/cm^2 时, 比电容依然可达 1930.7 F/g 。经过 1000 次循环 (电流密度为 20 mA/cm^2), 比电容仍可达 1825.2 F/g , 电容保有率 72.8%, 经过 1500 次循环后, 电容保有率 61.4%。

关键词: 水热电沉积法; 超级电容器; Co_9S_8 薄膜

中图分类号: TB43

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2019)03-0967-06

近年来, 过渡金属硫化物由于其氧化还原反应丰富、比电容高、能量密度高、导电性好、价格低廉、环境友好等优点^[1-3], 成为储能领域的研究热点。其中, Co_9S_8 由于具有比电容高、倍率性能好、循环寿命长等特性, 被认为是在碱性电解质中最有应用前景的电极材料。尤其是, Co_9S_8 具有金属特性, 例如, 300 K 的体积电阻仅为 $3.5 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^{[4]}$, 使得其相比金属氧化物、氢氧化物具有更好的导电性。因此, 近来引起了学者关注。

为了获得优异的电容性能, 研究者们尝试合成不同微观形貌的 Co_9S_8 。例如, $\text{Pu}^{[5]}$ 等运用水热法制备出的 Co_9S_8 纳米管, 表现出优异的电化学性能。在电流密度为 4 A/g 时, 比电容高达 1775 F/g , 在 24 A/g 时, 比电容为 1483 F/g , 循环 2000 次后 (16 A/g), 电容保有率高达 91.4%。 $\text{Yin}^{[6]}$ 等通过微波水热法合成三维花瓣状结构的 Co_9S_8 拥有非常好的循环稳定性, 在 1.0 A/g 下循环 1000 次, 电容效率高达 97.7%。另外, $\text{Rakhi}^{[7]}$ 等利用水热法在碳布沉积出的片状 Co_9S_8 在扫描速度为 $5 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 时, 比电容为 1056 F/g 。以活性炭为负极, 片状 Co_9S_8 为正极组装成的超级电容器的质量比电容为 82.9 F/g , 能量密度为 $31.4 \text{ (W}\cdot\text{h)}\cdot\text{kg}^{-1}$ (功率密度为 $200 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$)。循环 5000 次后, 容量保有率 90%。

为了进一步提高 Co_9S_8 的电化学性能, 研究者们还将 Co_9S_8 与 Ni_3S_2 、 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Co}_3\text{O}_4@\text{RuO}_2$ 等复合或负载到石墨烯上。例如, $\text{Zhang}^{[8]}$ 等通过水热法将 Co_9S_8 、 Ni_3S_2 与还原石墨烯复合, 显现出优秀的电化学性能。在电流密度为 3.9 A/g 时, 质量比电容高达 2611.9 F/g , 在 80 mA/cm^2 的电流密度下循环 1000 次后, 电容保有率依然有 91.7%。 $\text{Wen}^{[9]}$ 等利用低温水热

法制备出核壳结构的 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的比电容可达 1620 F/g , 在功率密度为 $305.7 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$ 时, 能量密度为 $70.0 \text{ (W}\cdot\text{h)}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。而且, 这种核壳结构的 $\text{Co}_9\text{S}_8@\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的比电容是纯 $\text{Ni}(\text{OH})_2$ 的 1.7 倍, 纯 Co_9S_8 的 2.5 倍, 循环 2000 次后, 比电容为初值的 104%, 表现出非常优异的电化学性能。但这些复合电极基本上都采用水热法制备, 因为到目前为止, 水热法是应用最为广泛的一种调节微观形貌的方法。但是, 为了充分挖掘 Co_9S_8 的电容性能, 其他的合成方法也值得探索。

水热电沉积法是一种新型、经济且高效的活性材料制备方法。它不仅可以控制温度、pH 值、溶液组成和压力, 而且还可以直接控制电压、电流等参数。因此, 它能够获得丰富的纳米或晶体结构、高的结合强度、大的沉积质量等。然而, 这一方法仅在氧化锰电极材料中报道过^[10]。因此, 本研究提出采用水热电沉积法制备 Co_9S_8 镍基电极材料。

1 实 验

裁取 $20 \text{ mm}\times 30 \text{ mm}$ 大小的泡沫镍和镍片, 依次用丙酮、乙醇、去离子水超声洗涤, 时间分别为 10、10、15 min。将清洗后的泡沫镍和镍片置于鼓风干燥箱干燥 24 h, 待用。

分别称取 $10.186 \text{ g Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $5.088 \text{ g Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 、 $5.328 \text{ g CS}(\text{NH}_2)_2$, 依次加入至 700 mL 去离子水中, 磁力搅拌 30 min; 用聚四氟乙烯带包裹非工作面, 保留 $20 \text{ mm}\times 20 \text{ mm}$ 大小的镍片和泡沫镍作为工作端, 分别接到水热釜的正负接线柱上; 将上述溶液转移到水热反应釜中, 加热至 $90 \text{ }^\circ\text{C}$, 然后通

收稿日期: 2018-03-15

基金项目: 广东省自然科学基金 (2015A030313559); 广东省高等教育教学改革项目 (GDJG20142288)

作者简介: 陈 婕, 女, 1993 年生, 硕士, 深圳大学材料学院, 广东 深圳 518060, 电话: 0755-26535133, E-mail: 2150120429@email.szu.edu.cn

过可编程电源向水热反应釜通入恒定的电流，电流密度 $i=2 \text{ mA/cm}^2$ ，沉积时间 1 h。

待其冷却至室温，取出电极，经去离子水多次洗涤，置于鼓风干燥箱干燥 24 h，样品制作完成。

X 射线衍射仪 (XRD, D8 Advance, Bruker AXS) 用以研究样品的晶体结构和物相组成。测试条件为：铜靶 $K\alpha$ 辐射源 ($\lambda=0.154 \text{ 06 nm}$)，管压 40 kV，管流 200 mA，扫描角度范围 $20^\circ\sim 80^\circ$ ，扫描速度 0.2 s/step 。用场发射扫描电镜 (FESEM, SU-70, Hitachi)、透射电镜 (TEM) 分别观察镍基薄膜的表面形貌和晶体结构。运用傅里叶变换红外光谱 (FTIR, Nicolet 6700, America) 和 X 射线光电子能谱仪 (XPS, ULVAC-PHI 1800, Japan) 对样品的结构以及表面电子化学价态进行表征。XPS 以 C 1s 校正，校正值为 284.6 eV 。

通过精密电子天平 (精度 0.01 mg) 称量试样前后质量，其值为 7.5 mg ，取质量平均值，计算得到三电极测试所用电极 ($10 \text{ mm}\times 10 \text{ mm}$) 的活性质量为 1.875 mg 。采用辰华 CHI 660E (中国上海) 和蓝电 CT2001A 电池测试系统 (中国武汉) 对电极材料进行循环伏安 (CV)、恒流充放电 (GCD)、电化学阻抗 (EIS) 以及循环寿命测试，用以评估电极材料的电化学性能。所有电化学测试均在三电极体系中进行，其中以水热电沉积法制备的镍基 Co_9S_8 薄膜电极为工作电极，铂电极为对电极，饱和甘汞电极为参比电极，电解质溶液为 1 mol/L KOH 溶液。电化学阻抗的测试电压为开路电压，频率范围为 $0.01 \text{ Hz}\sim 10^5 \text{ Hz}$ 。

2 结果与讨论

2.1 物相分析

图 1 为水热电沉积法制备的镍基薄膜的 XRD 图谱。从图中可见，在 44.5° 、 51.8° 、 76.3° 附近出现了明显的衍射峰，对比标准卡片 (JCPDS 65-2865)，分别对应 Ni 的 (111)、(200)、(220) 晶面。而位于 29.7° 、 31.1° 、 36.2° 、 39.5° 、 47.5° 、 73.3° 的特征峰，均与 Co_9S_8 (JCPDS 65-6801) 一致，说明有 Co_9S_8 沉积在泡沫镍基体上。

2.2 形貌和结构分析

图 2 为镍基薄膜在不同倍率下的 SEM 和 TEM 照片。由图 2a~2c 可见， Co_9S_8 呈三维花瓣片状，均匀分布在泡沫镍基体上，这些片相互交错，片与片之间存在大量的空隙，形成三维的网络结构，因而有利于

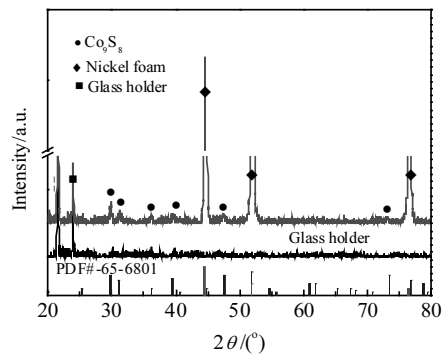


图 1 镍基薄膜的 XRD 图谱

Fig.1 XRD pattern of nickel-substrate film

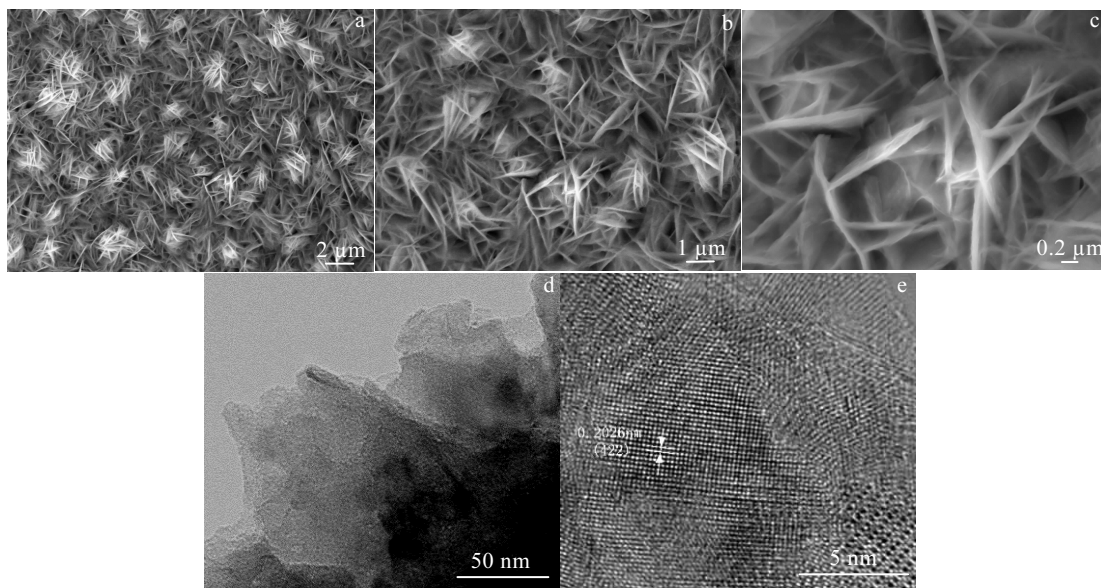


图 2 镍基薄膜在不同倍率下的 SEM 和 TEM 照片

Fig.2 SEM images (a~c), TEM image (d), and HRTEM image (e) of the nickel-substrate film at different magnifications

电解液的渗透和扩散, 有利于电解液与电极表面之间充分发生氧化还原反应进程。由图 2d 可以看出, Co_9S_8 呈典型的片状结构, 与 SEM 表征结果一致。图 2e 所示的晶格间距为 0.2026 nm, 对应于 Co_9S_8 (422) 晶面, 与 Co_9S_8 (JCPDS 65-6801) 的 XRD 结果一致。

为了获得镍基薄膜的结构信息, 对样品进行了傅里叶变换红外光谱分析 (FTIR), 图 3a 为样品的红外光谱图。从图中可以看到位于 3417、2923、1638 cm^{-1} 的吸收峰归属于 OH 的振动峰, 位于 1105、657、530 cm^{-1} 则分别为 Co_9S_8 中 Co-S 的变形振动吸收峰和伸缩振动吸收峰^[11-13]。位于 2511、2140、1800、1473 和 877 cm^{-1} 的特征吸收峰则归属于硫脲的热分解所产生的 CO_3^{2-} ^[14, 15], 而位于 1385 cm^{-1} 的特征吸收峰则归属于插层的 NO_3^- 离子^[13], 说明样品表面吸附了大量的 OH 和 CO_3^{2-} 官能团, 并且少量 NO_3^- 官能团插入 Co_9S_8 的晶格中。官能团的吸附和插入使得样品的层间距增大, 有利于离子的扩散和运输。从全谱图 3b 中可知, 样品主要含镍、钴、氧 3 种元素, 镍主要来自基体泡沫镍, 结合 FTIR 分析, 氧元素则主要来源于样品表面吸附的 OH 和硫脲热分解所形成的 CO_3^{2-} 。图 3c 为

Co 2p 的窄谱图。通过高斯拟合, Co 2p 可以拟合为 Co^{2+} 特有的 2 个自旋-轨道对 ($2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$) 和 2 个卫星峰 (标记为 Sat.), 其 $2p_{1/2}$ 和 $2p_{3/2}$ 的拟合峰分别位于 793.3 和 778.1 eV, 能级差为 15.2 eV, 与文献报道一致^[16, 17]。从 S 2p 窄谱 (图 3d) 中可见, 拟合峰位于 163.7 和 161.8 eV, 分别归属于金属硫键和 Co_9S_8 中的 S^{2-} ^[19, 18]。但由于 S 的含量比较小, 所以卫星峰的信号非常弱, 难以分辨。

2.3 电化学分析

图 4 为镍基薄膜在不同扫描速度下的循环伏安曲线, 电势窗口从 -0.3~0.6 V。从 CV 曲线可以看到一对明显的氧化还原峰, 说明镍基薄膜存在典型的法拉第氧化还原过程。根据相关文献推测, 可能的电化学方程式如下^[19]: $\text{Co}_9\text{S}_8 + 9\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Co}_9\text{S}_8(\text{OH})_9 + 9\text{e}^-$ 。

另外, 随着扫描速度的增大, 氧化还原峰的位置分向高电位低电位方向移动, 说明氧化还原反应逐渐滞后。这是因为在低扫速下活性物质的利用效率高, 能够充分发生法拉第电化学反应; 而在高扫速下, 电解液离子的扩散和迁移跟不上电化学反应, 活性物质利用率低。因此, 此时的电极材料可逆性差。

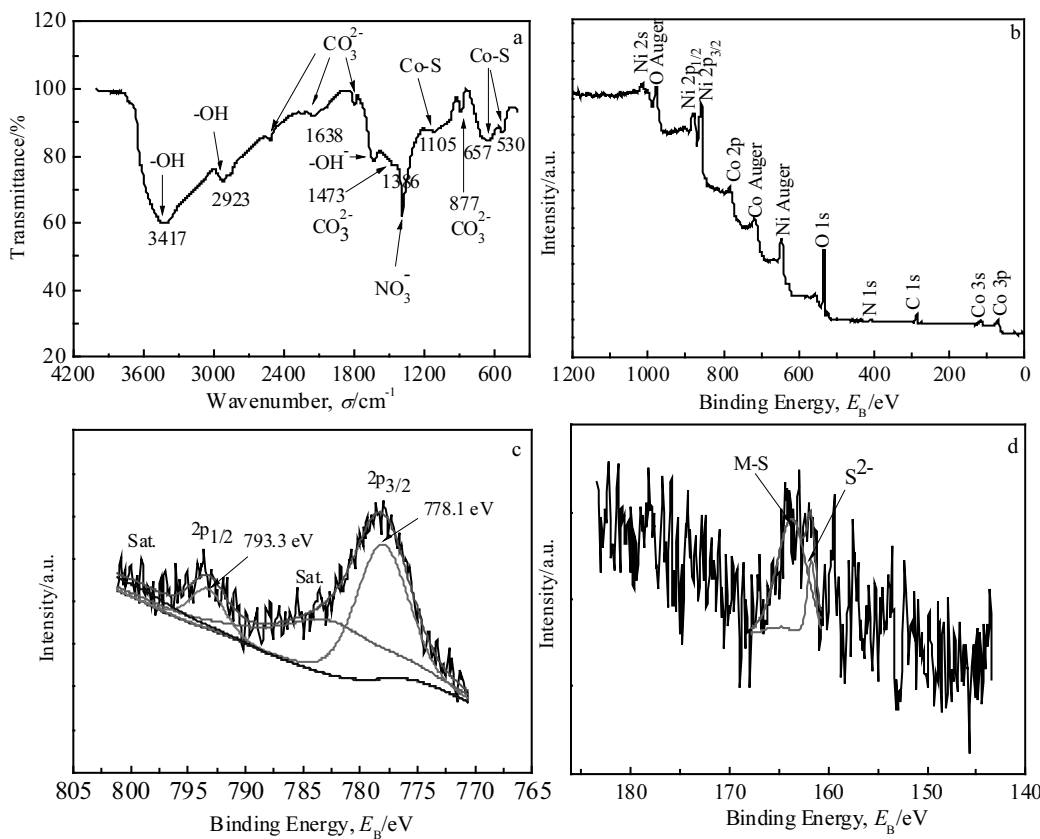


图 3 镍基薄膜的 FTIR 和 XPS 谱图

Fig.3 FTIR spectrum (a) and XPS spectra of nickel-substrate film: (b) wide spectrum, (c) Co 2p, and (d) S 2p

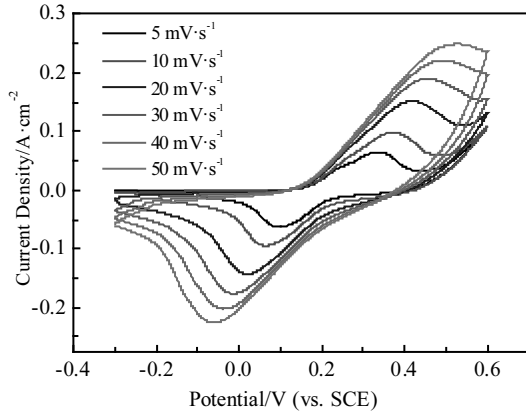


图 4 镍基薄膜电极在不同扫速下的 CV 曲线

Fig.4 CV curves of nickel-substrate film electrode at different scanning rates

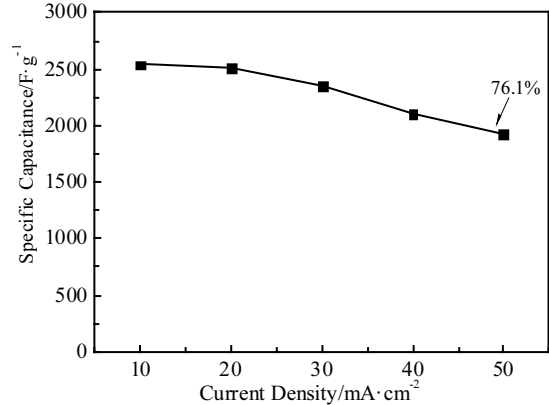


图 6 镍基薄膜电极不同电流密度下的比电容

Fig.6 Specific capacitances of nickel-substrate film electrode at different current densities

图 5 为镍基薄膜在不同电流密度下的恒流充放电曲线 (GCD), 电势窗口 0~0.45 V。根据比电容计算公式:

$$C=(I\Delta t)/(m\Delta V) \tag{1}$$

可以计算出镍基薄膜的比电容, 其中 C 为质量比电容 (F/g), I 为电流密度 (mA/cm^2), Δt 为放电时间 (s), ΔV 为电势窗口 (V)。计算结果表明, 镍基薄膜电极在 10、20、30、40、50 mA/cm^2 下的质量比电容分别 2538.7、2506.7、2352.9、2106.7、1930.7 F/g, 面积比电容分别为 4.76、4.7、4.2、3.95、3.62 F/cm^2 , 结果如图 6 所示。随着电流密度的增加, 比电容逐渐降低, 这是因为随着电流的增大, 电解液离子的扩散逐渐滞后于电化学反应。另外, 从图 6 还可以看到, 当电流密度增大 5 倍, 镍基薄膜的电容保有率为 76.1%, 说明该样品有很好的倍率性能, 这与样品的三维网络

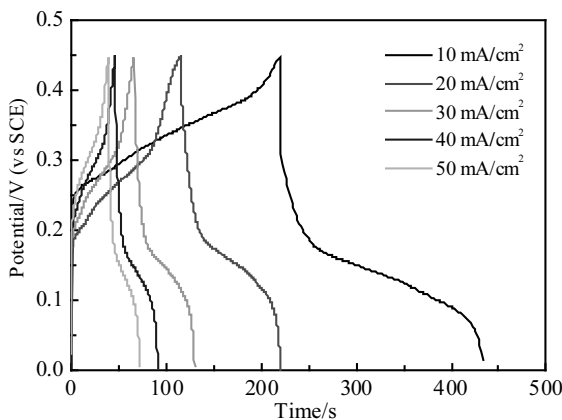


图 5 镍基薄膜电极在不同电流密度下的 GCD 曲线

Fig.5 GCD curves of nickel-substrate film electrode at different current densities

状形貌、表面吸附的官能团以及 NO_3^- 离子的插层密不可分。

为了进一步评估 Co_9S_8 薄膜电极的电化学性能, 通过 GCD 曲线计算出了其在不同电流密度下的能量密度和功率密度。计算公式如下:

$$E=0.5C\Delta V^2/3.6 \quad P=3.6E/\Delta t \tag{2}$$

式中, E 为能量密度 ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$), P 为功率密度 ($\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$), C 为质量比电容 (F/g), ΔV 为电势窗口 (V), Δt 为放电时间 (s)。计算结果如图 7。由图可知, 该 Co_9S_8 薄膜电极在电流密度为 10 mA/cm^2 时, 有最大能量密度, 其值为 71.4 ($\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$), 相应的功率密度为 1.19 $\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$, 在 50 mA/cm^2 下的能量密度为 54.3 $\text{W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$, 功率密度 6.01 $\text{kW}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。这一结果比文献报道的高出许多^[5, 20-22], 说明三维的网络状结构、表面官能团的吸附以及 NO_3^- 离子的插层有利于提高 Co_9S_8 薄膜电极的电化学性能。

循环寿命是评价超级电容器电极材料性能的重要参数。图 8 是镍基薄膜在 20 mA/cm^2 (10.69 A/g) 下的循环寿命图。从图中可以看到随着循环次数的增加, 比电容缓慢下降, 循环 1000 次后, 样品的比电容依然高达 1825.2 F/g, 电容保有率 72.8%, 循环 1500 次, 容量保有率 61.4%, 说明样品有着较好的循环寿命。

为了进一步解释镍基薄膜优异电化学性能的原因, 对样品进行了电化学阻抗谱分析, 如图 9a 所示。从图 9a 中可以看出交流阻抗曲线由低频区的一条直线和 高频区的一段圆弧组成, 说明该电极材料不仅存在双电层效应, 还有赝电容效应。图 9b 为等效电路图^[23]。通过 EC-lab 拟合得到, 体系的本征电阻 R_1 为 0.720 Ω , 溶液中的电荷传输电阻 R_2 仅为 0.094 Ω , 说

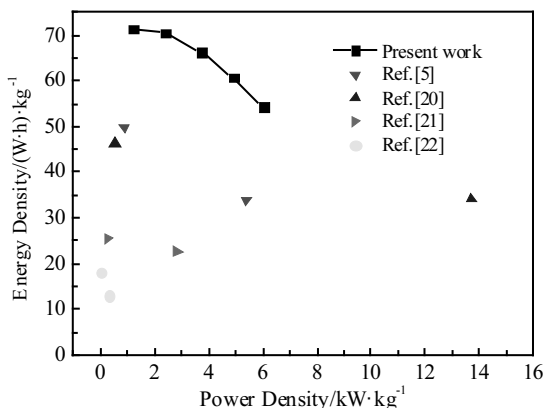


图 7 镍基薄膜电极的比能量与比功率密度的关系及与其它数据对比

Fig.7 Ragone plot of our work compared with other data

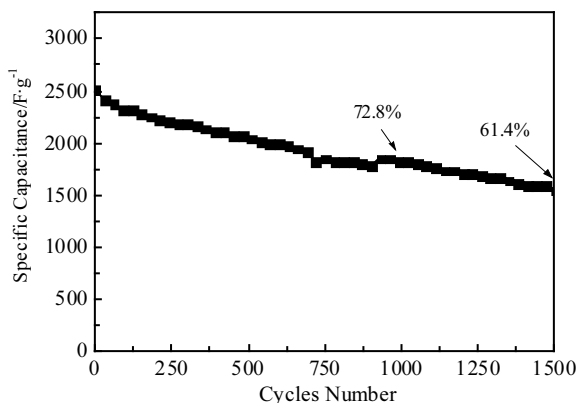


图 8 镍基薄膜电极的循环寿命图

Fig.8 Cycle life of nickel-substrate film electrode

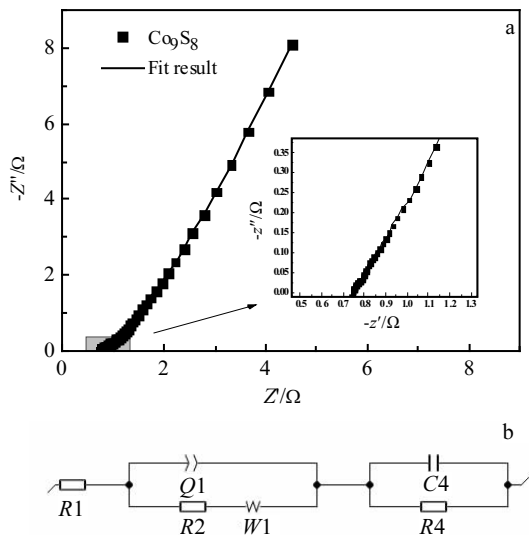


图 9 镍基薄膜电极的电化学阻抗谱 (EIS) 和等效电路

Fig.9 EIS patterns and equivalent circuit of the nickel-substrate film electrode

明镍基 Co_9S_8 薄膜的导电性能优异, 且电解液离子在镍基薄膜内的扩散阻力非常小。这一结果相比文献报道的小很多^[18, 24, 25]。由于具有较低的本征电阻和非常小的电荷传递电阻。因此, 镍基薄膜表现出良好的电容性能, 也进一步证实了三维的网络状结构、表面官能团的吸附和 NO_3^- 离子的插层都有利于提高电极材料的电化学性能。

3 结论

1) 采用水热电沉积法成功地在泡沫镍基体上沉积出三维花瓣网络状 Co_9S_8 薄膜。

2) 该薄膜具有优异的电化学性能, 其在电流密度为 $10 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 比电容高达 $2538.7 \text{ F}/\text{g}$, 功率密度为 $1.19 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$, 比能量为 $71.4 \text{ (Wh}\cdot\text{kg}^{-1})$; 当电流密度扩大至 $50 \text{ mA}/\text{cm}^2$ 时, 比电容依然可达 $1930.7 \text{ F}/\text{g}$ 。此时, 功率密度高达 $6.01 \text{ kW}\cdot\text{kg}^{-1}$, 比能量可达 $54.30 \text{ (Wh}\cdot\text{kg}^{-1})$ 。经过 1000 次循环, 比电容仍可达 $1825.2 \text{ F}/\text{g}$, 电容保有率 72.8%, 循环 1500 次, 容量保有率 61.4%。

参考文献 References

[1] Lin J Y, Chou S W. *RSC Advances*[J], 2013, 3(6): 2043
 [2] Wang T, Zhao B, Jiang H et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2015, 3(45): 23 035
 [3] Zhu T, Wang Z Y, Ding S J et al. *RSC Advances*[J], 2011, 1(3): 397
 [4] Nitesh K, Natarajan R, Athinarayanan S. *Zeitschrift Fur Anorganische and Allgemeine Chemie*[J], 2014, 640(6): 1069
 [5] Pu J, Wang Z H, Wu K L et al. *Physical Chemistry Chemical Physics*[J], 2014, 16(2): 785
 [6] Yin L, Wang L Q, Liu X H et al. *European Journal of Inorganic Chemistry*[J], 2015, 2015(14): 2457
 [7] Rakhi R B, Alhebshi N A, Anjum D H et al. *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2014, 2(38): 16 190
 [8] Zhang Z M, Wang Q, Zhao C J et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*[J], 2015, 7(8): 4861
 [9] Wen J, Li S Z, Li B R et al. *Journal of Power Sources*[J], 2015, 284: 279
 [10] Liang Chih-Hsiang, Hwang Chii-Shyang. *Japanese Journal of Applied Physics*[J], 2008, 47(3): 1662
 [11] Yu J W, Wan H Z, Jiang J J et al. *Journal of the Electrochemical Society*[J], 2014, 161(6): A996
 [12] Yin P F, Sun L L, Han X Y et al. *Rare Metal Materials and Engineering*[J], 2016, 45(7): 1700
 [13] Tang Y F, Chen T, Yu S X et al. *Journal of Power Sources*[J],

- 2015, 295: 314
- [14] Li C C, Yin X M, Wang T H *et al.* *Chemistry of Materials*[J], 2009, 21(20): 4984
- [15] Yu R T, Liao R H, Cheng L B *et al.* *Fresenius Environmental Bulletin*[J], 2016, 25(8): 3142
- [16] Li Y, Liu S T, Chen W *et al.* *Journal of Alloys and Compounds*[J], 2017, 712: 139
- [17] Li H, Gao Y H, Shao Y D *et al.* *Nano Letters*[J], 2015, 15(10): 6689
- [18] Gong X F, Cheng J P, Ma K Y *et al.* *Materials Chemistry and Physics*[J], 2016, 173: 317
- [19] Wang X H, Gao J, Wu X X *et al.* *RSC Advances*[J], 2016, 6(59): 54 142
- [20] Wang Y P, Zhu T, Zhang Y F *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(35): 18448
- [21] Zhang S, Li D H, Chen S *et al.* *Journal of Materials Chemistry A*[J], 2017, 5(24): 12453
- [22] Zhang L P, Wang Y R, Zhou W *et al.* *International Journal of Electrochemical Science*[J], 2016, 11: 1541
- [23] Masikhwa T M, Madito M J, Bello A *et al.* *RSC Advances*[J], 2017, 7(33): 20 231
- [24] Ramachandran R, Saranya M, Santhosh C *et al.* *RSC Advances*[J], 2014, 4(40): 21151
- [25] Lin T W, Dai C S, Tasi T T *et al.* *Chemical Engineering Journal*[J], 2015, 279: 241

Hydrothermal Electrochemical Deposition Synthesis of Co_9S_8 Film Electrode

Chen Jie, Li Xiaohua, Xiong Xinbo, Ma Jun, Zeng Xierong, Li Junqin, Tang Jiaoning, Qian Haixia
(Shenzhen Key Laboratory of Special Functional Materials, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: A Co_9S_8 film was in-situ deposited onto nickel foam substrate by a hydrothermal electrochemical deposition method. The morphology, composition and structure of the as-prepared film were characterized and the electrochemical performances were tested. The result show that the as-synthesized Co_9S_8 film displays a petal-like morphology and possesses excellent capacitive behavior with a specific capacitance of 2538.7 F/g at a discharge current density of 10 mA/cm², which remains to be 1930.7 F/g even at a higher density of 50 mA/cm². After 1000 cycles at 20 mA/cm², a specific capacitance of 1825.2 F/g still remains, and the capacitance retention is calculated to be 72.8%. Even after 1500 cycles, a specific capacitance retention of 61.4% can be retained.

Key words: hydrothermal electrochemical deposition method; supercapacitor; Co_9S_8

Corresponding author: Li Xiaohua, Associate Professor, Senior Engineer, Department of Materials Science and Engineering, Shenzhen University, Shenzhen 518060, P. R. China, Tel: 0086-755-86713942, E-mail: lxh@szu.edu.cn