

Ni₂CoS₄/还原氧化石墨烯/多孔还原氧化石墨烯的制备及其在超级电容器中的应用

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2019.05.001

刘纪雷 朱裔荣 易文洁
袁文芳 陈宪宏

湖南工业大学
冶金与材料工程学院
湖南 株洲 412007

摘要:采用水热法制备 Ni₂CoS₄ 活性材料,通过物理过程和水热反应将其与氧化石墨烯(GO)、水热多孔氧化石墨烯(HHGO)复合得到 Ni₂CoS₄/还原氧化石墨烯/多孔还原氧化石墨烯(Ni₂CoS₄/RGO/HRGO)复合电极材料。采用X射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、循环伏安测试、恒流充放电测试和交流阻抗测试等,对复合材料的形貌结构、电化学性能进行了表征。研究表明:在1 A/g的电流密度下,其比电容为1 684 F/g,在5 A/g的电流密度下循环2 000次后,其比电容保持率为91.8%。Ni₂CoS₄/RGO/HRGO优良的电化学行为归因于这种复合结构使电解液对电极材料的润湿程度提高,进而提高了离子和电荷的传输速率,同时也缓解石墨烯、Ni₂CoS₄的团聚和循环过程中的体积变化。因此,Ni₂CoS₄/RGO/HRGO是一种有良好应用前景的高性能超级电容器电极材料。

关键词: Ni₂CoS₄; 氧化石墨烯; 多孔还原氧化石墨烯; 超级电容器

中图分类号: TB383

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2019)05-0001-08

引文格式: 刘纪雷,朱裔荣,易文洁,等. Ni₂CoS₄/还原氧化石墨烯/多孔还原氧化石墨烯的制备及其在超级电容器中的应用[J]. 包装学报,2019,11(5): 1-8.

1 研究背景

随着传统化石能源的逐渐枯竭和环境污染问题的日趋加剧,探究先进绿色的新型储能器件成为当前研究的焦点^[1]。电容器、锂离子电池、超级电容器作为目前主要的储能器件,展示了广泛的应用前景,其中超级电容器具有高功率密度、充放电时间短、循

环寿命长、绿色环保等优点受到研究者的青睐^[2-3]。

目前超级电容器较低的能量密度依然无法满足现实需求,阻碍了其广泛应用。电极材料作为超级电容器的重要组成部分,对其性能起着关键性作用,因此研究与开发具有高性能的电极材料对超级电容器的发展具有重要意义。

目前,超级电容器电极材料主要包括碳材料、导

收稿日期: 2019-08-18

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(21601057), 湖南省自然科学基金资助项目(2019JJ40069)

作者简介: 刘纪雷(1990-),男,河南驻马店人,湖南工业大学硕士生,主要研究方向为新型储能材料,

E-mail: jilei.liu@foxmail.com

通信作者: 陈宪宏(1966-),男,湖南汨罗人,湖南工业大学教授,博士生导师,主要从事能源材料和聚合物基复合材料方面的研究, E-mail: xianhongchen@hnu.edu.cn

电聚合物和金属氧化物^[4]三种。碳材料因其较高的比表面积、优良的导电性能,而呈现良好的应用前景;然而,其较低的比电容无法满足实际应用对高能量密度的要求。导电聚合物通常具有较高的比电容,然而较差的循环稳定性阻碍了它的发展。金属氧化物表现出较高的比电容,但较差的电子导电能力严重影响它的电化学性能^[5]。

近年来,双金属硫化物作为一种新型超级电容器电极材料,表现出其良好的电化学行为而被广泛研究^[6]。与单金属硫化物相比,双金属硫化物能够提供更加丰富的氧化还原反应、更高的电化学活性和比电容。除此之外,镍钴双金属硫化物($\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{S}_4$)与其相对应的氧化物(NiCo_2O_4)相比,展现了更高的电导率^[7]。然而 $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{S}_4$ 的倍率性能、循环稳定性、电荷导电性依然不令人满意。学者们研究发现,将高性能双金属硫化物材料与碳基材料复合,可以有效提供电子的快速传输通道,从而获得高性能的复合电极材料^[8-10]。例如 Du W. M. 等^[11]通过便捷的一步物理方法制备了 NiCo_2O_4 /石墨烯纳米复合物,该复合电极材料利用 NiCo_2O_4 与石墨烯之间的协同作用显著改善了 NiCo_2O_4 的电化学性能。在电流密度为 1 A/g 时, NiCo_2O_4 /石墨烯复合电极具有 $2\,009.1\text{ F/g}$ 的比电容。同时 NiCo_2O_4 /石墨烯复合电极展示出较好的倍率性能(电流密度从 1 A/g 增加到 20 A/g ,其比电容为 $1\,046.4\text{ F/g}$)和良好的循环稳定性(4 A/g 下循环 $2\,000$ 次其比电容保持率为 37.6%)。由此可见,合理地将 NiCo_2O_4 与石墨烯基材料复合,是获得高性能复合电极材料的有效途径。

本文采用一步水热法制备 NiCo_2O_4 ,并通过物理过程和水热反应将其与氧化石墨烯(graphene oxide, GO)、水热多孔氧化石墨烯(hydrothermal holey graphene oxide, HHGO)复合制得 NiCo_2O_4 /还原氧化石墨烯/多孔还原氧化石墨烯(NiCo_2O_4 /RGO/HRGO)复合电极材料。制备的电极材料具有三维复合结构使电解液对电极材料的润湿程度提高,进而提高了离子和电荷的传输速率,同时也缓解了石墨烯、 NiCo_2O_4 的团聚和循环过程中的体积变化。

2 实验

2.1 实验试剂与仪器设备

1) 试剂

四水乙酸钴、四水乙酸镍、硫脲、抗坏血酸钠、

乙二醇、乙醇,均为分析纯,国药化学试剂有限公司;双氧水(质量分数为 30%),分析纯,长沙湘科精细化工厂;聚偏氟乙烯(polyvinylidene difluoride, PVDF)、N-甲基吡咯烷酮(N-methyl pyrrolidone, NMP)、乙炔黑,均为分析纯,深圳科晶智达科技有限公司;去离子水,实验室自制。

2) 仪器设备

多头加热磁力搅拌器, HJ-4A型,常州国华电器有限公司生产; 100 mL 高压反应釜, 上海鹰迪仪器设备有限公司生产; 电热鼓风干燥箱, 101型, 北京市永光明医疗仪器有限公司生产; 真空干燥箱, DZF型, 北京市永光明医疗仪器有限公司生产; 小型管式炉, GSL-1500X型, 合肥科晶材料技术有限公司生产; 电化学工作站, CHI760E型, 上海辰华仪器有限公司生产; 电子天平, FA/JA型, 上海精密仪器有限公司生产; X射线衍射仪(X-ray diffraction, XRD), D/MAX-Ultima型, 日本 Rigaku Corporation 生产; 扫描电子显微镜(scanning electron microscopy, SEM), S4800型, 日本 Hitachi 公司生产。

2.2 实验方法

2.2.1 水热多孔石墨烯氧化物的制备

采用改进的 Hummers 法^[12]制备氧化石墨烯(GO), 冷冻干燥备用。称取 100 mg GO, 超声分散于 50 mL 的水溶液中, 再加入质量分数为 30% 的双氧水 5 mL , 搅拌 10 min 后将混合液转入 100 mL 高压釜中, 在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下水热反应 2 h ; 将产物离心分离后水洗数次, 冷冻干燥得到水热多孔氧化石墨烯粉末(HHGO)备用。

2.2.2 Ni_2CoS_4 的制备

称取四水乙酸镍 298.6 mg 、四水乙酸钴 149.5 mg 、硫脲 274.0 mg , 并将其分散于 60 mL 水/乙二醇(体积比为 $1:1$)的混合溶液中搅拌 30 min ; 溶液搅拌均匀后, 转入 100 mL 水热反应釜中在 $180\text{ }^\circ\text{C}$ 下反应 24 h , 离心收集并冷冻干燥得到粗产物 Ni_2CoS_4 。氩气氛围下将粗产物在 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 煅烧 3 h 获得 Ni_2CoS_4 。

2.2.3 Ni_2CoS_4 /RGO/HRGO 的制备

将 120 mg Ni_2CoS_4 、 12 mg GO 搅拌分散于 40 mL 水/乙二醇(体积比为 $1:1$)混合溶液中超声 1 h , 再室温下搅拌 24 h , 离心收集固体产物, 用去离子水、乙醇交替洗涤数次, 并冷冻干燥得到中间产物 Ni_2CoS_4 /GO。将得到的 Ni_2CoS_4 /GO 搅拌分散于 50

mL HHGO (质量浓度为 0.5 g/L) 溶液中, 分散均匀后将其转入 100 mL 反应釜中, 添加 72 mg 抗坏血酸钠, 100 °C 下反应 2 h。采用离心分离收集固体产物, 并用去离子水洗涤数次, 冷冻干燥得到粗产物 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO。氩气氛围下将其在 350 °C 煅烧 3 h, 获得结晶度高的 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 终产物, 用作电极材料。

2.2.4 电极制备

将制备的 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 与乙炔黑和 PVDF 按照质量比为 70:20:10 的比例混合, 并加入适量的 NMP 混合搅拌均匀后, 涂布到泡沫镍上, 再在鼓风干燥箱中 50 °C 下干燥 12 h, 然后转入真空干燥箱中 70 °C 干燥 12 h; 将干燥后的电极片在 10 MPa 下压制 30 s 得到待测电极片。

2.3 测试与表征

1) 结构表征

在 Cu K_α, λ=1.5406 Å 的条件下, 采用 XRD 分析样品的结构和物相组成。在 20 kV 的工作电压下, 采用 SEM 以及能量色散谱仪 (energy dispersive spectroscopy, EDS) 对样品的形貌和结构进行表征。

2) 电化学测试

采用三电极测试系统测试本研究所制备的电极材料的电化学性能。三电极测试系统以 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 活性材料制得的电极片为工作电极, 铂电极为对电极, Hg/HgO 电极为参比电极, 浓度为 2 mol/L KOH 水溶液作为电解液。选择 0~0.6 V 的测试电压范围, 分别在 5, 10, 20, 50, 100 mV/s 的扫描速率下, 进行循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 测试。选择 0~0.5 V 的测试电压范围, 分别在 1, 2, 3, 5, 10, 20 A/g 的电流密度下, 进行了恒流充放电 (galvanostatic current charge-discharge, GCD) 测试。在 0.01 Hz~10 kHz 频率下, 对制备的电极材料进行了电化学交流阻抗 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 测试。在 5 A/g 的电流密度下, 进行了 2 000 次恒流充放电测试。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

图 1 是制备的 Ni₂CoS₄ 和 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 的 XRD 图谱。由图可知, Ni₂CoS₄ 在 26.68°, 31.53°, 38.18°, 50.12°, 55.04° 的 5 个特征衍射峰分别对

应 (220), (311), (400), (511), (533) 晶面^[13], 与标准卡片 (PDF#24-0334) 吻合, 这表明水热法成功制备出 Ni₂CoS₄。在 Ni₂CoS₄ 的 XRD 图谱中出现了新的衍射峰 (用菱形标识), 这是由于水热反应中产生了少量的 NiS^[14] 所致。与 Ni₂CoS₄ 相比, Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 的 XRD 图谱没有明显的变化, 说明 Ni₂CoS₄ 与石墨烯基材料复合后没有新相生成。此外, RGO 在 25° 附近的特征衍射峰^[15] 没有被观察到, 这可能是由于其本身的衍射峰较弱 (与 Ni₂CoS₄ 衍射峰相比), 与 Ni₂CoS₄ 复合后, 其衍射峰被 Ni₂CoS₄ 在该位置附近的衍射峰覆盖所致。但 RGO 的存在可以由后续 SEM 图片得到证实。

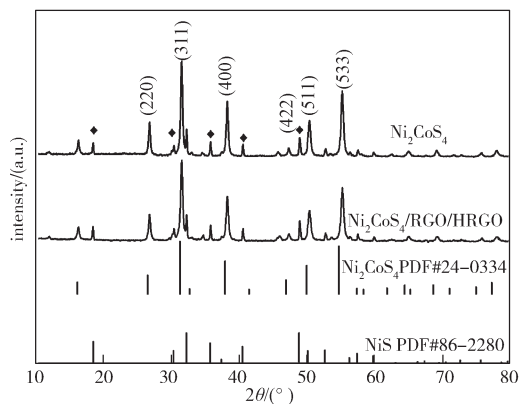
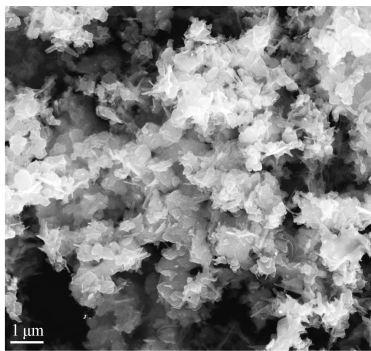
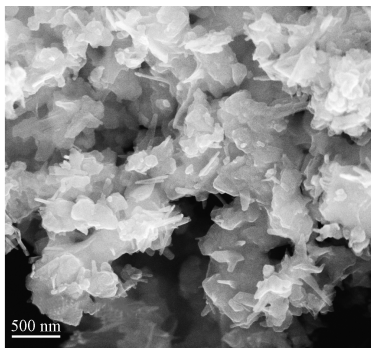
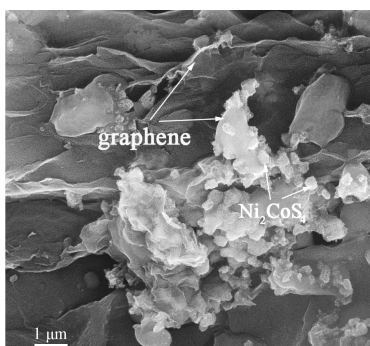
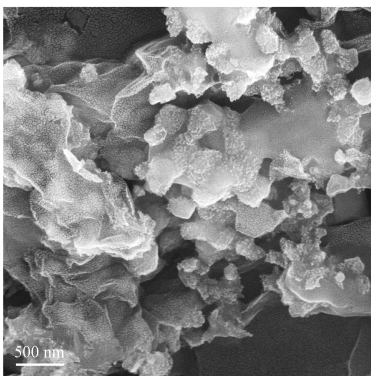
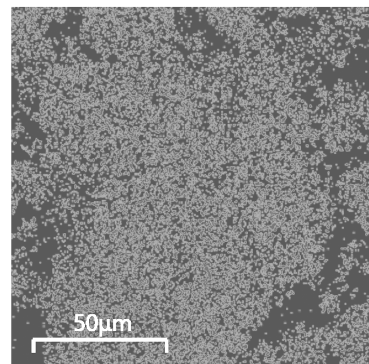


图 1 Ni₂CoS₄ 和 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 样品的 XRD 图谱
Fig. 1 The XRD patterns of Ni₂CoS₄ and Ni₂CoS₄/RGO/HRGO samples

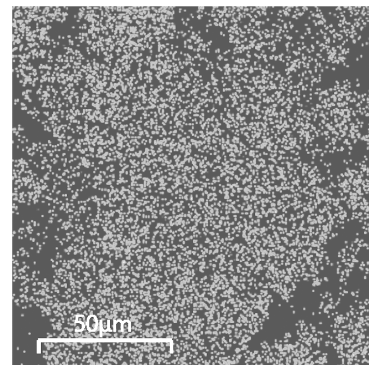
图 2 是所制备的 Ni₂CoS₄ 和 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 的 SEM 图片。从图 2a、2b 中可以看出, Ni₂CoS₄ 呈颗粒状和碎片状杂乱的堆叠在一起, 其粒子尺寸超过 100 nm。这种较大的片状结构不利于其表面的活性位点与电解液的充分接触, 影响材料电化学性能的发挥。与 Ni₂CoS₄ 相比, 从 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 的扫描电镜图 (图 2c、2d) 可以清楚地看到, 底层呈皱褶形状的片层石墨烯的存在, 在其表面可以观察到负载有颗粒与碎片状的 Ni₂CoS₄ 粒子 (尺寸小于 100 nm), 表明 Ni₂CoS₄ 与石墨烯基材料成功复合。实际上, 这种石墨烯片-负载物-石墨烯片的复合结构, 能有效缓解石墨烯片和负载物的团聚行为, 提高材料的比表面积; 同时更小的 Ni₂CoS₄ 粒子负载于石墨烯片层上有利于活性位点的暴露, 使其能更有利于与电解液接触, 提高离子的传输速率, 进而提供更加丰富的氧化还原反应, 最终达到显著改善体系电化学性能的目的^[14]。

a) Ni_2CoS_4 粒子局部放大 50 000 倍b) Ni_2CoS_4 粒子局部放大 100 000 倍c) $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 复合材料局部放大 50 000 倍d) $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 复合材料局部放大 100 000 倍图 2 Ni_2CoS_4 和 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 样品的扫描电镜图Fig. 2 The SEM images of Ni_2CoS_4 and $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ samples

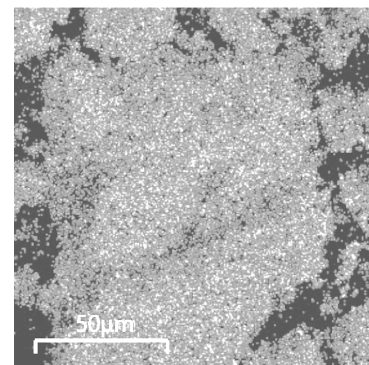
采用 EDS 对 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 的表面元素组成进行表征, 结果如图 3 所示, 其中图 3a~f 分别为 Ni、Co、S、C、N、O 元素的表面映射图。



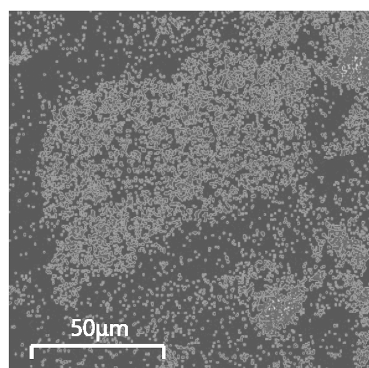
a) Ni 元素



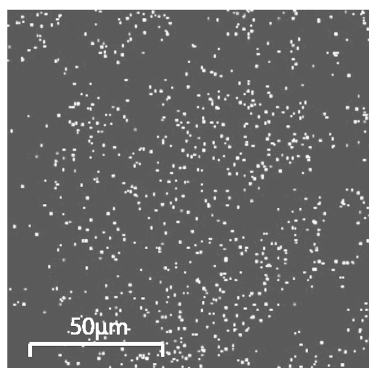
b) Co 元素



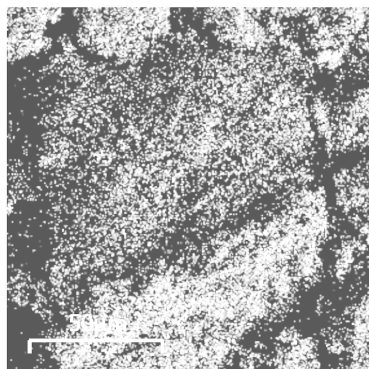
c) S 元素



d) C 元素



e) N 元素



f) O 元素

图3 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 样品的元素映射图Fig. 3 The EDS elemental mapping images of Ni₂CoS₄/RGO/HRGO

彩图

由图3可知, 本研究所制备的 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 复合材料由 Ni、Co、S、C、N、O 元素组成, 其中 C 和 O 元素来自石墨烯, N 元素可能来自于合成 Ni₂CoS₄ 时硫脲的分解^[16]。

Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 的元素能量色谱曲线如图4所示。

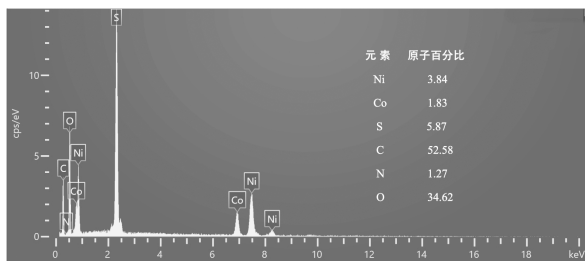
图4 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 样品的元素能量色谱曲线Fig. 4 The EDS spectrum of Ni₂CoS₄/RGO/HRGO sample

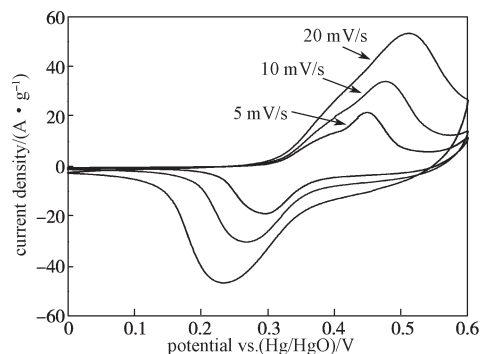
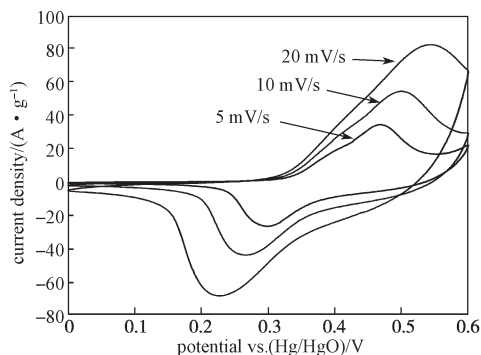
图4中的测试结果再一次证实了合成的 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 复合材料, 由 Ni、Co、S、C、N、O 元素组成, 对应各元素原子含量分别是 3.84%, 1.83%,

5.87%, 52.58%, 1.27%, 34.62%。其中, Ni、Co、S 元素原子含量比值为 2.1:1.3:2, 与 Ni₂CoS₄ 的理论值 2:1:4 略有差异, 这可能与水热反应中生成了杂质 NiS 有关^[17]。

3.2 电化学性能测试

Ni₂CoS₄ 和 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 电极材料的电化学性能分别由循环伏安测试、恒流充放电测试、电化学阻抗测试和恒流充放电循环测试来表征。

图5是在不同扫描速率下 Ni₂CoS₄ 和 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 电极的循环伏安曲线。

a) Ni₂CoS₄b) Ni₂CoS₄/RGO/HRGO图5 不同扫描速率下 Ni₂CoS₄ 和 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 电极的循环伏安曲线Fig. 5 The CV curves of Ni₂CoS₄ and Ni₂CoS₄/RGO/HRGO electrodes at different scan rates

从图中5可以明显地看到, 两种电极材料均显示了一对氧化还原峰, 属于典型的赝电容特征^[18]。随着扫描速率的增加, 氧化还原峰的位置发生偏移, 这可以归结为电极的极化现象; 随着扫描速率增大, 峰面积也随着扩大, 说明体系的阻抗较小以及电极表面氧化还原反应快速。此外, 通过比较在相同的扫描速率下的结果可以发现, Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 电极材料的 CV 曲线显示出更大的面积, 表明其具有更大的比电容量。

图6是在不同电流密度下 Ni_2CoS_4 和 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 电极的恒流充放电曲线。

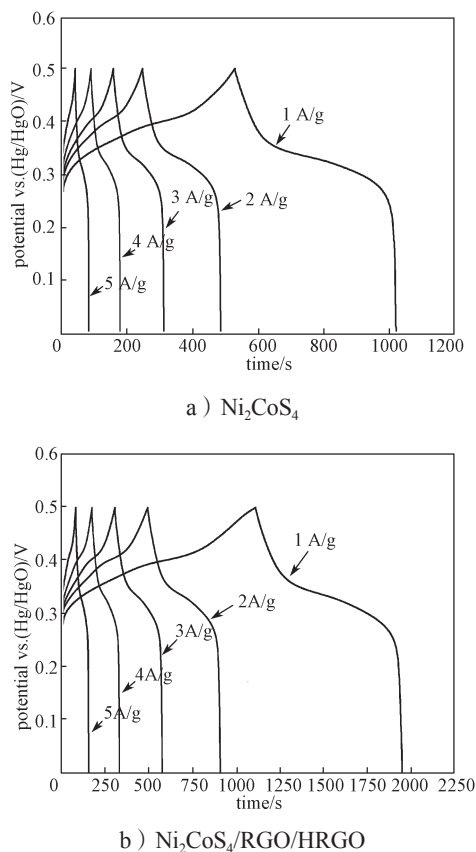


图6 不同电流密度下 Ni_2CoS_4 和 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 电极的恒流充放电曲线

Fig. 6 The GCD curves of the prepared electrodes at different current density

由图6可知,两种电极材料均呈现出不规则的类似于三角形充放电,以及一定电压范围内电压平台特征,属于典型赝电容所表现的特性^[19],这与前述CV结果一致。

电极材料的比电容可以由下述的公式计算^[20]:

$$C = It / (mV)$$

式中: C 为电极材料的质量比电容, F/g ; I 为电流密度, A/g ; t 为放电时间, s ; m 为活性物质的质量, g ; V 为电压窗口, V 。

根据该公式可算出: 电流密度分别为 1, 2, 3, 5, 10 A/g 时, $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 电极的比电容分别为 1 684, 1 668, 1 626, 1 610, 1 486 F/g 。在同样的电流密度下 Ni_2CoS_4 电极的比电容分别为 980, 952, 936, 890, 810 F/g 。与电流密度为 1 A/g 时相比, 电流密度为 10 A/g 的情况下, Ni_2CoS_4 和 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 电极的比电容保持率分别为 82.6%, 88.2%, 即 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/$

RGO/HRGO 所制备成的电极材料具有更高的容量保持率。这是由于 Ni_2CoS_4 与高导电性、三维多孔的石墨烯基材料复合, 使电解液对电极材料的润湿程度提高, 进而提高了离子和电子的传输速率^[21]。

图7是 Ni_2CoS_4 和 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 电极的电化学交流阻抗曲线。由图可知, 在高频区 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 电极表现出较小的横坐标交点和较小的半圆, 这表明 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 电极材料具有较小的电荷转移阻抗和较小的离子扩散阻抗; 在低频区 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 电极材料呈现出较大斜率, 表明其具有较好的电容性能。

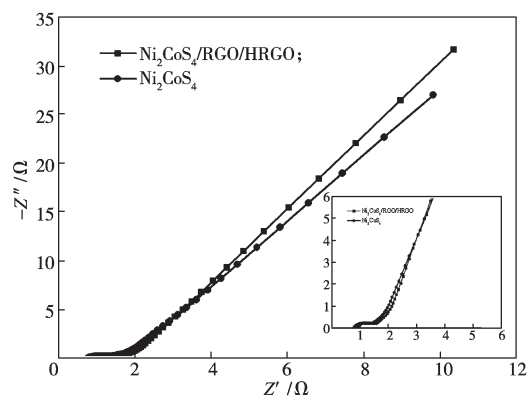


图7 Ni_2CoS_4 和 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 电极的电化学交流阻抗曲线

Fig. 7 The EIS plots of the Ni_2CoS_4 and $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ electrodes

电极材料的循环寿命是影响超级电容器应用的重要因素。在电流密度为 5 A/g 的条件下, 对 Ni_2CoS_4 和 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 电极进行 2 000 次循环恒流充放电测试, 结果如图8所示。

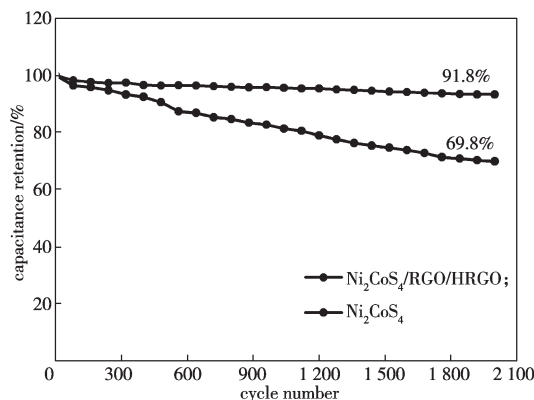


图8 Ni_2CoS_4 和 $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ 电极的循环性能图

Fig. 8 The cycle performance of Ni_2CoS_4 and $\text{Ni}_2\text{CoS}_4/\text{RGO}/\text{HRGO}$ electrodes

由图 8 可知, Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 和 Ni₂CoS₄ 电极的比电容保持率分别为 91.8% 和 69.8%, 前者比后者高 22%。这是由于 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 电极材料中 Ni₂CoS₄ 与石墨烯复合后, 有效缓解了循环过程中 Ni₂CoS₄ 结构的破坏, 保持了较高的活性位点和良好的电化学行为^[22]。

4 结论

本研究以 Ni₂CoS₄ 与石墨烯为主要材料, 通过简便的物理过程及进一步的水热还原反应将 Ni₂CoS₄ 纳米粒子与还原氧化石墨烯、多孔还原氧化石墨烯复合, 得到性能改善的复合电极材料。电化学测试结果表明: Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 电极, 在 1 A/g 电流密度下比电容高达 1 684 F/g, 与 Ni₂CoS₄ (980 F/g) 相比提高了 71.8%; 此外, 与电流密度为 1 A/g 时相比, 在 10 A/g 下 Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 电极的比电容保持率为 88.2%。在电流密度为 5 A/g 的条件下, Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 电极 2 000 次循环恒流充放电后比电容保持率为 91.8%, 表现出良好的倍率性能和循环稳定性。因此, Ni₂CoS₄/RGO/HRGO 复合电极材料是一种具有良好应用前景的超级电容器电极材料。

参考文献:

- [1] YANG Z G, ZHANG J L, KINTNER-MEYER M C W, et al. Electrochemical Energy Storage for Green Grid[J]. Chemical Reviews, 2011, 111(5): 3577–3613.
- [2] WANG F X, WU X W, YUAN X H, et al. Latest Advances in Supercapacitors: From New Electrode Materials to Novel Device Designs[J]. Chemical Society Reviews, 2017, 46(22): 6816–6854.
- [3] ZHU Y R, HUANG Z D, HU Z L, et al. 3D Interconnected Ultrathin Cobalt Selenide Nanosheets as Cathode Materials for Hybrid Supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2018, 269: 30–37.
- [4] WANG G P, ZHANG L, ZHANG J J. A Review of Electrode Materials for Electrochemical Supercapacitors[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(2): 797–828.
- [5] JIANG J, LI Y Y, LIU J P, et al. Recent Advances in Metal Oxide-Based Electrode Architecture Design for Electrochemical Energy Storage[J]. Advanced Materials, 2012, 24(38): 5166–5180.
- [6] YU X Y, LOU X W. Mixed Metal Sulfides for Electrochemical Energy Storage and Conversion[J]. Advanced Energy Materials, 2018, 8(3): 1701592.
- [7] ZHAO S H, YANG Z B, XU W W, et al. ACF/NiCo₂S₄ Honeycomb-Like Heterostructure Material: Room-Temperature Sulfurization and Its Performance in Asymmetric Supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2019, 297: 334–343.
- [8] YANG J, YU C, FAN X M, et al. Electroactive Edge Site-Enriched Nickel-Cobalt Sulfide into Graphene Frameworks for High-Performance Asymmetric Supercapacitors[J]. Energy & Environmental Science, 2016, 9(4): 1299–1307.
- [9] JIA Z Q, CUI Z H, TAN Y B, et al. Bimetal-Organic Frameworks Derived Ternary Metal Sulphide Nanoparticles Embedded in Porous Carbon Spheres/Carbon Nanotubes as High-Performance Lithium Storage Materials[J]. Chemical Engineering Journal, 2019, 370: 89–97.
- [10] QU R J, TANG S H, LI Y, et al. Outstanding Performances of Ni₂CoS₄/Expanded Graphite with Ultrafine Ni₂CoS₄ Particles for Supercapacitor Applications[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2019, 30(5): 5052–5064.
- [11] DU W M, WANG Z Y, ZHU Z Q, et al. Facile Synthesis and Superior Electrochemical Performances of CoNi₂S₄/Graphene Nanocomposite Suitable for Supercapacitor Electrodes[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2014, 2(25): 9613–9619.
- [12] MARCANO D C, KOSYNKIN D V, BERLIN J M, et al. Improved Synthesis of Graphene Oxide[J]. ACS Nano, 2010, 4(8): 4806–4814.
- [13] SUN S N, NIE Y, SUN M C, et al. Facile Synthesis of CoNi₂S₄ One-Dimensional Nanorods as Anode for High Performance Lithium Ion Batteries[J]. Materials Letters, 2016, 176: 87–90.
- [14] AKBARZADEH R, DEGHANI H, BEHNOUDNIA F. Sodium Thiosulfate-Assisted Synthesis of NiS₂ Nanostructure by Using Nickel(ii)-Salen Precursor: Optical and Magnetic Properties[J]. Dalton Transactions, 2014, 43(44): 16745–16753.
- [15] SARKAR A, CHAKRABORTY A K, BERA S. NiS/rGO Nanohybrid: An Excellent Counter Electrode for Dye Sensitized Solar Cell[J]. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2018, 182: 314–320.
- [16] ZHU Y R, JI X B, WU Z P, et al. Spinel NiCo₂O₄ for Use as a High-Performance Supercapacitor Electrode Material: Understanding of Its Electrochemical Properties[J]. Journal of Power Sources, 2014, 267:

888–900.

- [17] LI Q, WANG D W, HAN C, et al. Construction of Amorphous Interface in an Interwoven NiS/NiS₂ Structure for Enhanced Overall Water Splitting[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(18): 8233–8237.
- [18] LIU Q, JIN J T, ZHANG J Y. NiCo₂S₄@Graphene as a Bifunctional Electrocatalyst for Oxygen Reduction and Evolution Reactions[J]. ACS Applied Materials & Interfaces, 2013, 5(11): 5002–5008.
- [19] 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.
- [20] ZHU Y R, JI X B, PAN C C, et al. A Carbon Quantum Dot Decorated RuO₂ Network: Outstanding Supercapacitances Under Ultrafast Charge and Discharge[J]. Energy & Environmental Science, 2013, 6(12): 3665–3675.
- [21] SUN H T, MEI L, LIANG J F, et al. Three-Dimensional Holey-Graphene/Niobia Composite Architectures for Ultrahigh-Rate Energy Storage[J]. Science, 2017, 356(6338): 599–604.
- [22] WANG X, ZHAO S X, DONG L B, et al. One-Step Synthesis of Surface-Enriched Nickel Cobalt Sulfide Nanoparticles on Graphene for High-Performance Supercapacitors[J]. Energy Storage Materials, 2017, 6: 180–187.

(责任编辑: 邓光辉)

Preparation of Ni₂CoS₄/Reduced Graphene Oxide/Holey Reduced Graphene Oxide and Its Application in Supercapacitors

LIU Jilei, ZHU Yirong, YI Wenjie, YUAN Wenfang, CHEN Xianhong

(College of Metallurgy and Material Engineering, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China)

Abstract: The Ni₂CoS₄ was prepared by hydrothermal method and further integrated with reduced graphene oxide (GO) and hydrothermal holey graphene oxide (HHGO) by a facile physical approach and hydrothermal reaction to obtain Ni₂CoS₄/RGO/HRGO composite electrode material. The morphology and structure as well as electrochemical properties of the prepared samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM), cyclic voltammetry, galvanostatic charge-discharge and electrochemical impedance spectroscopy tests. The results showed that the specific capacitance of supercapacitor cathode material was 1 684 F/g at 1 A/g, and remained 91.8% after 2 000 cycles at 5 A/g. The superior electrochemical behavior of Ni₂CoS₄/RGO/HRGO could be attributed to the improved wettability of the electrolyte to the electrode material and the increased ion and charge transport rate. At the same time, the agglomeration of graphene and Ni₂CoS₄ and the volume change in the cycling process were alleviated as well. Therefore, Ni₂CoS₄/RGO/HRGO is a promising electrode material with application prospect for high performance supercapacitors.

Keywords: Ni₂CoS₄; graphene oxide; holey reduced graphene oxide; supercapacitor