

NiCo₂S₄/CNTs 复合材料的制备及电化学性能

doi:10.3969/j.issn.1674-7100.2024.03.009

刘梓灏¹ 向楷雄^{1,2,3}

雷嘉豪¹ 殷振国³

1. 湖南工业大学

材料与先进制造学院

湖南 株洲 412007

2. 湖南工业大学

醴陵陶瓷学院

湖南 株洲 412007

3. 湖南格瑞普新能源有限公司

湖南 郴州 423000

摘要: 采用一步水热法合成 NiCo₂S₄ 和 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料, 通过进行 XPS、XRD 以及 SEM 对 NiCo₂S₄、NiCo₂S₄/CNTs 复合材料进行物理表征, 采用三电极测试体系在电化学工作站上进行电化学测试。测试结果表明: 通过掺杂 CNTs 改变了 NiCo₂S₄ 的形貌结构, NiCo₂S₄ 在 1 A/g 电流密度下, 比电容可以达到 830 F/g, 在 10 A/g 的大电流密度下, 比电容保持率仅为 78.3%; 而 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料在 10 A/g 下的比电容保持率可达 78.6%, 并且在 3 A/g 电流密度下循环 1000 次, 比电容保持率高达 98.2%。

关键词: NiCo₂S₄; 碳纳米管; 一步水热法; 超级电容器; 倍率性能; 循环性能

中图分类号: G264; TQ427.2⁺6

文献标志码: A

文章编号: 1674-7100(2024)03-0070-07

引文格式: 刘梓灏, 向楷雄, 雷嘉豪, 等. NiCo₂S₄/CNTs 复合材料的制备及电化学性能 [J]. 包装学报, 2024, 16(3): 70-76.

传统化石燃料的快速消耗与人们日益增长的能源需求之间的矛盾引起了全世界的极大关注^[1-2]。与此同时, 碳达峰碳中和目标也对能源使用和存储的全过程提出了更高的环保要求^[3]。为了应对这些问题, 人们致力于寻求高性能的储能设备。新型环保电化学储能器件 (electrochemical energy storage devices, EESDs) 以能量和功率密度高、运行寿命长、充放电速度快、环境友好等优势, 得到广泛应用, 较大改善了能源短缺等问题^[4-7]。目前, 超级电容器和电池被认为是理想的 EESDs。超级电容器中的赝电容器是利用氧化还原反应实现储能。在物理吸附和化学吸附的共同作用下, 超级电容器能储存更多的电荷^[8]。近年来, 广大的研究者们主要集中在赝电容材料的研究。碳纳米管 (carbon nanotubes, CNTs) 的发现加快了超级电容器的发展^[9-10]。CNTs 具有独特

的 1 维与 2 维结构, 可组装成具有不同尺寸与尺度的各种基于碳纳米结构的基础构件, 也可与其他具有高比容量的活性物质在纳米尺寸下进行复合, 形成赝电容电极, 即利用协同效应来增强其能量密度^[11-12]。NiCo₂S₄ 作为金属化合物, 用作电极材料具有很好的应用前景^[13-14]。但 NiCo₂S₄ 作为赝电容电极材料的导电性较差, 致使其倍率性能和循环稳定性不佳, 因而过渡金属硫化物在超级电容器中大规模应用受限^[15]。由于 NiCo₂S₄ 在水中的溶解度低, 所以要避免使用金属离子和硫离子通过直接化合反应来制备实验样品。NiCo₂S₄ 的制备方法包括中间化合物转化法^[16-17]、低温生长法^[18]、水热法^[19] 及随后硫化反应法^[20] 等一系列方法。Qin T. F. 等^[21] 采用水热法制备出一种超薄的类花瓣型 NiCo₂S₄ 纳米片层。该纳米片层的能量密度达到 35.6 Wh·kg⁻¹, 功率密度为 819.5 W·kg⁻¹。

收稿日期: 2024-02-28

基金项目: 湖南省重点研发计划基金资助项目 (2022GK2049); 湖南省教育厅科学研究优秀青年基金资助项目 (22B0588)

作者简介: 刘梓灏 (2000-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学硕士生, 主要研究方向为新能源材料与器件,

E-mail: 1908609041@qq.com

通信作者: 向楷雄 (1983-), 男, 湖南株洲人, 湖南工业大学副教授, 博士, 主要从事微纳结构储能、新能源材料与器件研究,

E-mail: xiangkaixiong@sohu.com

为了进一步改善 NiCo₂S₄ 的电化学性能, 本文拟采用一步水热法合成 NiCo₂S₄ 和 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料, 并通过 X 射线光电子能谱 (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS)、X 射线衍射仪 (X-ray diffraction, XRD) 以及扫描电子显微镜 (scanning electron microscope, SEM) 对所制备的材料进行物理表征, 采用三电极测试体系在电化学工作站上进行电化学测试, 探究 CNTs 的掺杂对 NiCo₂S₄ 性能的影响。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

六水合硝酸镍 (Ni(NO₃)₂·6H₂O, AR)、六水合硝酸钴 (CoCl₂·6H₂O, AR)、氢氧化钾 (KOH, AR)、硫脲 (CH₄N₂S, AR)、1-甲基-2-吡咯烷酮 (NMP, AR), 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; CNTs 浆料, AR, 深圳纳米港有限公司; 乙炔黑 (电池级), 山西力源电池材料有限公司; 聚偏氟乙烯 (poly(vinylidene fluoride), PVDF), AR, 西格玛奥德里奇 (上海) 贸易有限公司; 泡沫镍 (Ni), 昆山广嘉源新材料有限公司; 蒸馏水, 实验室自制。

X 射线光电子能谱, K-Alpha 1063 型, 赛默飞世尔科技 (中国) 有限公司; X 射线衍射仪, Ultima IV 型, 日本理学株式会社; 扫描电子显微镜, JEM6700F 型, 日本电子株式会社; 电化学工作站, CHI660E 型, 上海辰华仪器有限公司; 电池测试系统, BTS-5V-10 mA 型, 深圳市新威电子有限公司。

1.2 材料制备

采用一步水热法合成 NiCo₂S₄ 和 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料, 并探究 CNTs 的掺杂对 NiCo₂S₄ 性能的影响。具体操作过程如下: 将 0.015 mol Ni(NO₃)₂·6H₂O、0.03 mmol Co(NO₃)₂·6H₂O、0.075 mol 硫脲溶解于 150 mL 蒸馏水中, 混合搅拌待用, 得到 NiCo₂S₄; 再将 CNTs 浆料超声分散 20 min, 与待用溶液进行混合搅拌 10 min, 在 180 °C 下反应 24 h, 冷却至室温后, 对样品进行抽滤、烘干, 得到固体粉末即 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料。

1.3 电化学测试

NiCo₂S₄/CNTs 复合电极的制备过程如下: 首先, 对泡沫镍进行剪切、预处理、烘干以及称重; 然后, 对正极材料、乙炔黑和 PVDF 以 8:1:1 的质量比进行定量称重, 将乙炔黑与正极材料进行混合研磨, 再将 PVDF 溶入到 1-甲基-2-吡咯烷酮溶剂中, 充分研磨

并调制成糊状; 最后, 将该浆料均匀地涂覆在泡沫镍上, 并放入 60 °C 烘箱中烘 12 h, 将泡沫镍的极片 (长条和圆片) 放在粉末压片机上压紧, 即得正极片。

NiCo₂S₄ 与 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料的电化学性能采用三电极测试体系进行测试。分别以 NiCo₂S₄ 与 NiCo₂S₄/CNTs 正极材料作为工作电极, 饱和甘汞电极作为参比电极, 箔片作为对电极, 2 mol/L 的 KOH 溶液为电解液。

2 结果与讨论

2.1 结构与物相分析

为了进一步确认材料的化学成分, 对 NiCo₂S₄ 和 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料进行 XRD 表征, 结果如图 1 所示。从图 1 可看出, 在 2θ 大约为 16.3°, 26.8°, 31.6°, 38.3°, 50.7° 和 55.3° 时所出现的衍射峰与 NiCo₂S₄ 的标准 PDF#73-1704 卡片上的 (111)、(220)、(311)、(400)、(511)、(440) 晶面峰位置保持一致, 可判断这两种物质都是 NiCo₂S₄ 晶体。

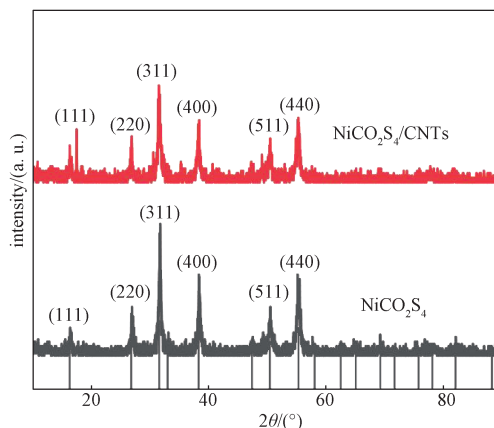
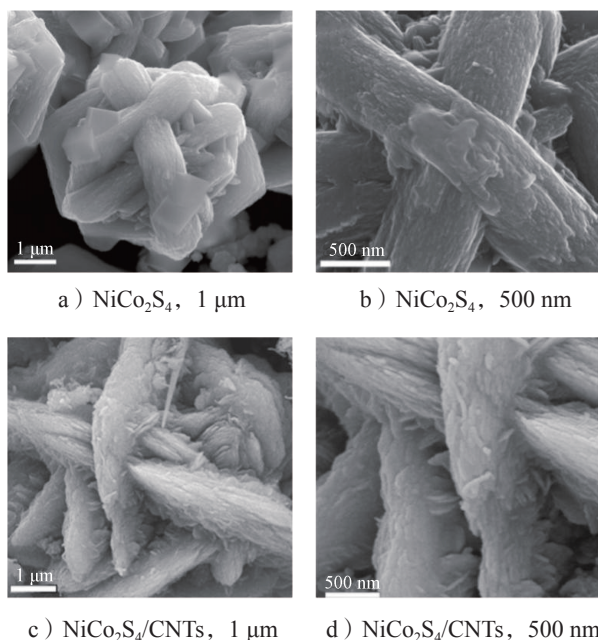


图 1 NiCo₂S₄ 和 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of NiCo₂S₄ and NiCo₂S₄/CNTs composites

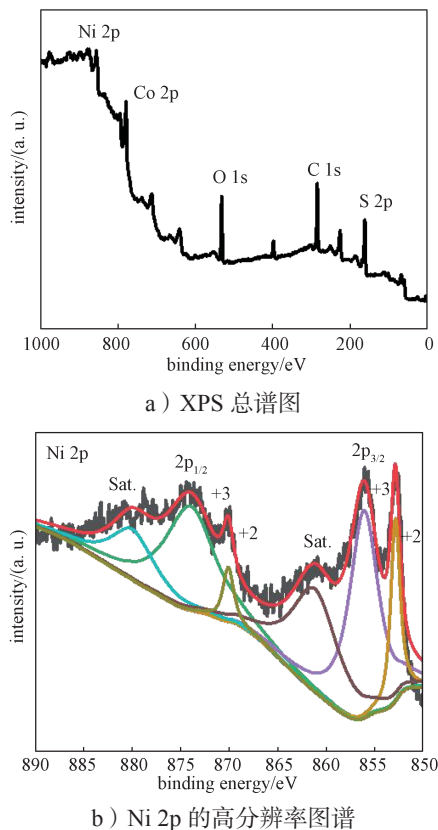
用 SEM 研究 NiCo₂S₄、NiCo₂S₄/CNTs 复合材料的微观结构及形貌, 结果如图 2 所示。从 NiCo₂S₄ 在不同放大倍数下的 SEM 图可以看出, 该材料为表面较均匀、厚度约 1 μm 的花瓣相互缠绕形成直径约 4 μm 的花状结构。从 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料的 SEM 图可以看出, NiCo₂S₄/CNTs 复合材料也是花状结构, 不同的是在花瓣的表面, CNTs 与 NiCo₂S₄ 交织使花瓣表面形成了一丝丝致密的小管, 这些小管为电子的传递提供了更多的通道, 同时也增大了材料的比表面积, 提供了更多的活性位点, 更有利于电极反应的进行。

a) NiCo_2S_4 , 1 μm b) NiCo_2S_4 , 500 nmc) $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$, 1 μm d) $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$, 500 nm图2 NiCo_2S_4 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ 复合材料的 SEM 图Fig. 2 SEM images of NiCo_2S_4 , $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ composites

2.2 电化学分析

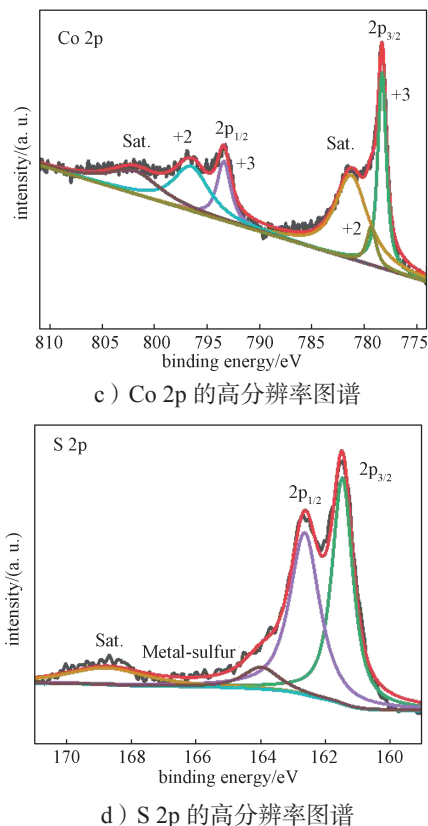
2.2.1 NiCo_2S_4 样品的 XPS 分析

采用 XPS 对 NiCo_2S_4 中原子的组成和化学状态进行分析, 结果如图 3 所示。



a) XPS 总谱图

b) Ni 2p 的高分辨率图谱



c) Co 2p 的高分辨率图谱

d) S 2p 的高分辨率图谱

图3 NiCo_2S_4 样品的 XPS 分析结果Fig. 3 XPS analysis results of NiCo_2S_4 samples

NiCo_2S_4 全谱图证实了 C、O、Ni、Co、S 元素的存在。图 3b 显示了两个自旋轨道, 表明该样品中 Ni 存在二价镍和三价镍两种状态, Ni 在 $2p_{3/2}$ 轨道的峰值分别为 855.8, 852.9 eV, 其中 855.8 eV 对应于 Ni^{3+} , 而 852.9 eV 对应于 Ni^{2+} 。在 $2p_{1/2}$ 轨道的峰值分别为 874.2, 870.3 eV, 其中 874.2 eV 对应于 Ni^{3+} , 而 870.3 eV 对应于 Ni^{2+} 。同理, 图 3c 显示 Co 元素也存在两种价态, Co 在 $2p_{3/2}$ 轨道中有两对峰值, 分别为 779.4, 778.2 eV, 前者对应于 Co^{2+} , 后者对应于 Co^{3+} , 在 $2p_{1/2}$ 轨道中有两对峰值, 分别为 797.03, 793.4 eV, 分别对应于 Co^{2+} 、 Co^{3+} 。图 3d 显示的是 S 的 2p 谱, S 的 $2p_{1/2}$ 对应峰值为 162.7 eV, 而 $2p_{3/2}$ 对应峰值为 161.5 eV。 $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, 同种元素的两种价态同时存在可以改善电化学性能。

2.2.2 NiCo_2S_4 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ 复合材料的循环伏安测试

NiCo_2S_4 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ 复合材料在不同扫描速率下 (5, 10, 20, 30, 40, 50 $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$) 的循环伏安 (cyclic voltammetry, CV) 曲线如图 4 所示。从图 4 可以看出, 两个样品都是在 0.24 V 左右出现还原峰, 在 0.35

V 左右出现氧化峰, 可见两种材料都是属于典型的赝电容材料。随着扫描速率的增大, 由于电极极化作用, 还原峰会向着电位更低的地方移动, 而氧化峰会向着电位更高的地方移动。随着扫描速率的增大, 两个样品的 CV 曲线形状没有发生特别明显的改变, 只是在原有形状的基础上发生了些许的偏离移动, 且 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料的偏离幅度明显比 NiCo₂S₄ 的小, 说明 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料具有更好的可逆性。

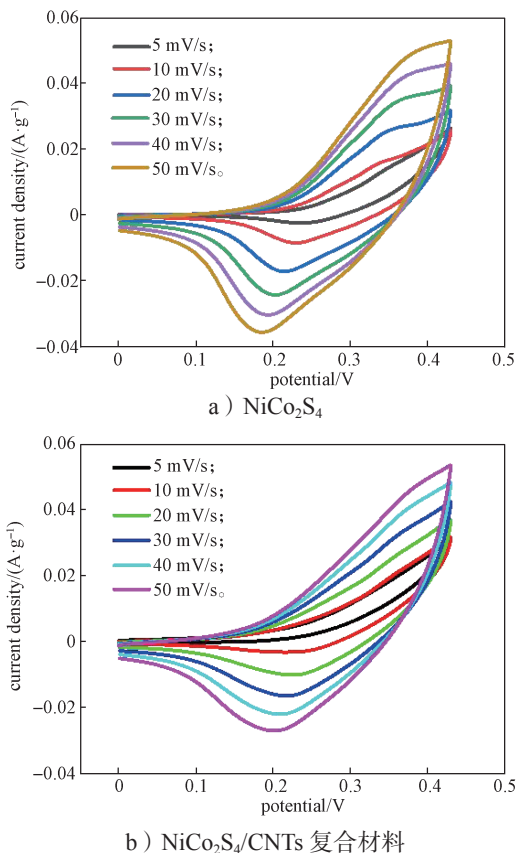


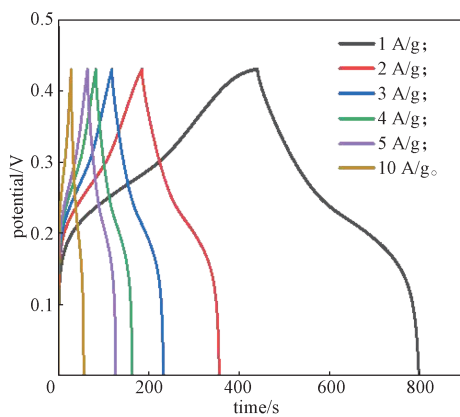
图 4 NiCo₂S₄、NiCo₂S₄/CNTs 复合材料在不同扫描速率下的 CV 曲线

Fig. 4 CV curves of NiCo₂S₄, NiCo₂S₄/CNTs composites at different scanning rates

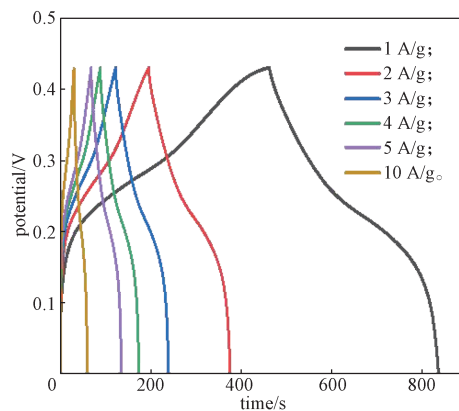
2.2.3 NiCo₂S₄、NiCo₂S₄/CNTs 复合材料的循环性能和倍率性能测试

不同电流密度下 (1, 2, 3, 4, 5, 10 A/g) NiCo₂S₄ 和 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料的恒流充放电曲线 (galvanostatic charge-discharge, GCD)、倍率性能图以及 3 A/g 电流密度下进行 1000 次循环的循环寿命图如图 5 所示。由图 5 可知: 1) NiCo₂S₄ 和 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料充电、放电曲线基本对称, 表明该电极材料具有良好的可逆充放电行为。随着电流密度的提升, 两种材料仍然具有良好的充放电性

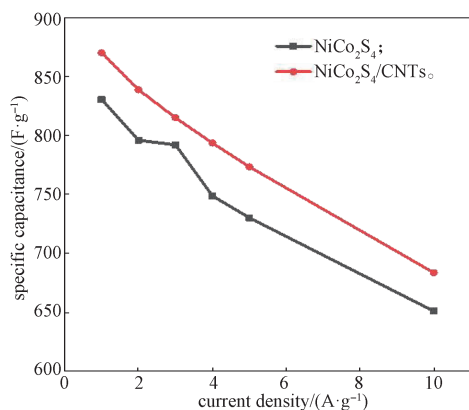
能, 放电曲线中存在 1 个与 CV 曲线中的氧化还原峰相匹配的平坦区, 进一步证明了电极材料的赝电容特性。2) 在不同电流密度下两种样品的比电容都呈现下降趋势, 且 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料的比电容都比 NiCo₂S₄ 高。NiCo₂S₄ 在 1 A/g 电流密度下, 比电容可以达到 830 F/g, 在 10 A/g 的大电流密度下, 比电容保持率仅为 78.3%; 而 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料在 1 A/g 电流密度下的比电容达到最高, 869.8 F/g, 在 10 A/g 电流密度下, 比电容为 683.7 F/g, 比电容保持率可达 78.6%。这说明 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料具有优异的倍率性能。CNTs 的存在使材料的比表面积增大、导电性增强, 进而使比电容变大, 改善了电极的倍率性能。3) 两种样品在 3 A/g 电流密度下的 100~200 次循环中, 均处于激活状态, 其比电容处于上升的状态, 而在 200~400 次循环中, 两种样品处于稳定状态, 基本可保持最高容量的 100%, 在 1000 次循环之后, NiCo₂S₄ 材料的容量保持率为 96.1%, 而 NiCo₂S₄/CNTs 复合材料的容量保持率保持在 98.2%, 容量损失很小。可见, CNTs 的加入使得 NiCo₂S₄ 具备更加优异的循环性能和充放电的稳定性。



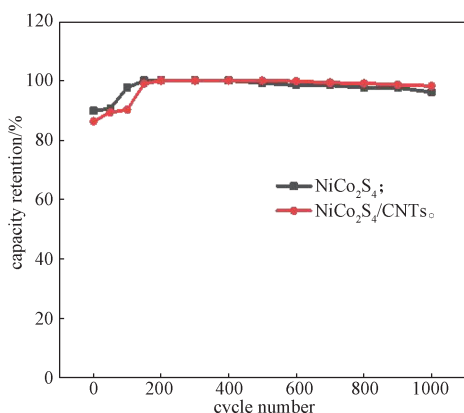
a) NiCo₂S₄ 的 GCD 图



b) NiCo₂S₄/CNTs 复合材料的 GCD 图



c) 倍率性能图



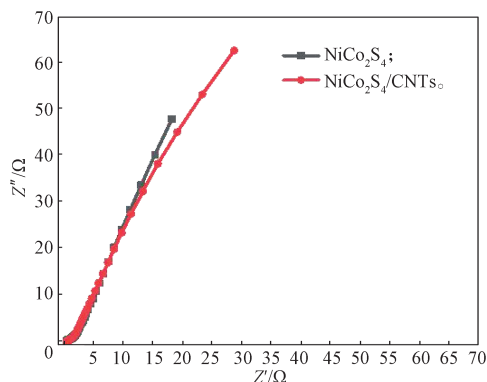
d) 3 A/g 电流密度下的循环寿命图

图5 不同电流密度下 NiCo_2S_4 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ 复合材料的 GCD 图、倍率性能图以及 3 A/g 电流密度下的循环寿命图

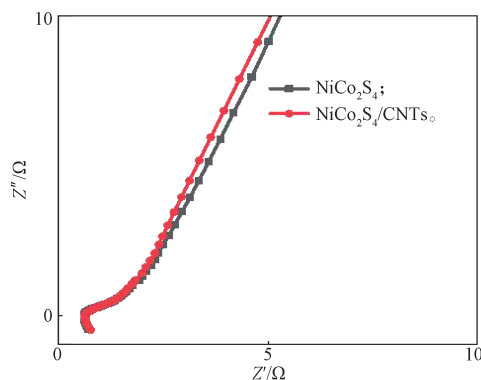
Fig. 5 GCD plots, multiplicity performance plots of NiCo_2S_4 , $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ composites at different current densities and cycle life plots at 3 A/g current density

2.2.4 NiCo_2S_4 、 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ 复合材料的交流阻抗测试

对 NiCo_2S_4 和 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ 复合材料进行交流阻抗测试 (electrochemical impedance spectroscopy, EIS), 结果如图 6 所示。



a) EIS 图谱



b) 局部图谱

图6 两种电极的 EIS 图谱

Fig. 6 EIS spectras of two electrodes

由图 6 可知, NiCo_2S_4 和 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ 两种电极的交流阻抗曲线的横轴截距几乎相近, 说明两者与电解液接触的电阻近似; 而在低频区, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ 复合材料的交流阻抗曲线斜率要大于 NiCo_2S_4 , 说明 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ 电极的电容性能要更好, 这也与充放电测试所显示的结果一致。在相同的电流密度下, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ 电极要具备更大的比电容以及更好的循环寿命, 同时也具备更加优良的倍率性能。

3 结论

本文提出采用一步水热法合成 NiCo_2S_4 及 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ 复合材料的方法, 并通过 XPS、XRD 以及 SEM 对所制备的材料进行物理表征, 采用三电极测试体系在电化学工作站上进行电化学测试。测试结果表明: 通过掺杂 CNTs 改变了 NiCo_2S_4 的形貌结构, NiCo_2S_4 表面上缠绕的小管为离子的移动提供了更多的通道和活性位点, 从而减小了材料的阻抗, 使电化学反应更易于进行。 NiCo_2S_4 在 1 A/g 电流密度下, 比电容为 830 F/g, 随着电流密度的增大, NiCo_2S_4 结构逐渐退化, 导致倍率性能下降, 在 10 A/g 的大电流密度下, 比电容保持率仅为 78.3%。 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ 复合材料在 10 A/g 的比电容保持率可达到 78.6%, 并且在 3 A/g 电流密度下循环 1000 次, 比电容保持率还高达 98.2%。这些都说明 CNTs 的加入改善了 NiCo_2S_4 的倍率性能和循环性能, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ 复合材料具有良好的应用前景。

参考文献:

[1] 叶星柯, 周乾隆, 万中全, 等. 柔性超级电容器电极

- 材料与器件研究进展[J]. 化学通报, 2017, 80(1): 10-33, 76.
- YE Xingke, ZHOU Qianlong, WAN Zhongquan, et al. Research Progress in Electrode Materials and Devices of Flexible Supercapacitors[J]. Chemistry, 2017, 80(1): 10-33, 76.
- [2] 周阅微, 季昀辉, 谭倘彬, 等. NiCo₂S₄@ 碳纳米管构筑柔性薄膜电极的制备及其电化学性能[J]. 无机化学学报, 2019, 35(8): 1419-1426.
- ZHOU Yuewei, JI Yunhui, TAN Changbin, et al. Preparation and Electrochemical Properties of NiCo₂S₄@ Carbon Nanotube Constructed Flexible Film Electrode for Supercapacitors[J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2019, 35(8): 1419-1426.
- [3] 王跃迪, 仇中柱, 吴 渺, 等. 多孔 NiMoO₄/NiCo₂S₄ 复合材料的制备及其电化学性能[J]. 储能科学与技术, 2023, 12(4): 1034-1044.
- WANG Yuedi, QIU Zhongzhu, WU Miao, et al. Preparation and Electrochemical Properties of Porous NiMoO₄/NiCo₂S₄ Composites[J]. Energy Storage Science and Technology, 2023, 12(4): 1034-1044.
- [4] 刘 畅. 基于 NiCo₂S₄ 纳米电极材料的超级电容器组装及性能研究[D]. 沈阳: 沈阳工业大学, 2020.
- LIU Chang. Supercapacitor Assembly and Performance Study Based on NiCo₂S₄ Nano Electrode Materials[D]. Shenyang: Shenyang University of Technology, 2020.
- [5] GAO Y F, WU B L, HEI J P, et al. Self-Assembled Synthesis of Waxberry-Like Open Hollow NiCo₂S₄ with Enhanced Capacitance for High-Performance Hybrid Asymmetric Supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2020, 347: 136314.
- [6] 郑佳红, 申嘉钧. 谷胱甘肽辅助水热合成 NiCo₂S₄ 电极材料及其电化学性能[J]. 硅酸盐学报, 2023, 51(1): 133-144.
- ZHENG Jiahong, SHEN Jiajun. Glutathione-Assisted Hydrothermal Synthesis and Electrochemical Performance of NiCo₂S₄ Electrode Material[J]. Journal of the Chinese Ceramic Society, 2023, 51(1): 133-144.
- [7] GUAN B, LI Y, YIN B Y, et al. Synthesis of Hierarchical Nis Microflowers for High Performance Asymmetric Supercapacitor[J]. Chemical Engineering Journal, 2017, 308: 1165-1173.
- [8] Qin C L, Zheng D H, Hu Q F, et al. Flexible Integrated Metallic Glass-Based Sandwich Electrodes for High-Performance Wearable All-Solid-State Supercapacitors[J]. Applied Materials Today, 2020, 19: 100539.
- [9] HUANG M H, WANG Y, CHEN J C, et al. Biomimetic Design of Ni Co LDH Composites Linked by Carbon Nanotubes with Plant Conduction Tissues Characteristic for Hybrid Supercapacitors[J]. Electrochimica Acta, 2021, 381: 138289.
- [10] TIAN J Y, CUI N J, CHEN P N, et al. High-Performance Wearable Supercapacitors Based on PANI/N-CNT@CNT Fiber with a Designed Hierarchical Core-Sheath Structure[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2021, 9(36): 20635-20644.
- [11] BHATTACHARJYA D, SINHAMAHAPATRA A, KO J J, et al. High Capacity and Exceptional Cycling Stability of Ternary Metal Sulfide Nanorods as Li Ion Battery Anodes[J]. Chemical Communications, 2015, 51(69): 13350-13353.
- [12] JIN R C, LIU D M, LIU C P, et al. Hierarchical NiCo₂S₄ Hollow Spheres as a High Performance Anode for Lithium Ion Batteries[J]. RSC Advances, 2015, 5(103): 84711-84717.
- [13] 温雅琼, 黄钰洁, 邢宝岩, 等. 超级电容器用花状 NiCo₂S₄ 纳米材料制备及其电化学性能研究[J]. 现代化工, 2020, 40(6): 103-106, 113.
- WEN Yaqiong, HUANG Yujie, XING Baoyan, et al. Preparation of Flower-Like NiCo₂S₄ Nanomaterial for Supercapacitors and Study on Its Electrochemical Performance[J]. Modern Chemical Industry, 2020, 40(6): 103-106, 113.
- [14] LI D L, GONG Y N, PAN C X. Facile Synthesis of Hybrid CNTS/NiCo₂S₄ Composite for High Performance Supercapacitors[J]. Scientific Reports, 2016, 6: 29788.
- [15] 宋 丹. 碳纳米管基超级电容器电极材料的制备与性能研究[D]. 天津: 天津大学, 2018.
- SONG Dan. Preparation and Properties of Carbon Nanotube Based Supercapacitor Electrode Materials[D]. Tianjin: Tianjin University, 2018.
- [16] YU D N, YUAN Y F, ZHANG D, et al. Nickel Cobalt Sulfide Nanotube Array on Nickel Foam as Anode Material for Advanced Lithium-Ion Batteries[J]. Electrochimica Acta, 2016, 198: 280-286.
- [17] ZHANG Y M, SUI Y W, QI J Q, et al. Facile Synthesis of NiCo₂S₄ Spheres with Granular Core Used as Supercapacitor Electrode Materials[J]. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, 2017, 28(7): 5686-5695.
- [18] 冯雪廷, 矫庆泽, 李 群, 等. NiCo₂S₄/N, S-rGO 纳米复合材料的制备和电化学储钠性能[J]. 化工学报, 2020, 71(9): 4314-4324.
- FENG Xueting, JIAO Qingze, LI Qun, et al. Preparation and Sodium Storage Performance of NiCo₂S₄/N, S-rGO Nanocomposites[J]. CIESC Journal, 2020,

- 71(9): 4314–4324.
- [19] HUANG Y X, CHENG M, XIANG Z C, et al. Facile Synthesis of $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ Nanocomposites for High-Performance Supercapacitors[J]. Royal Society Open Science, 2018, 5(9): 180953.
- [20] ZOU R J, ZHANG Z Y, YUEN M F, et al. Three-Dimensional-Networked NiCo_2S_4 Nanosheet Array/Carbon Cloth Anodes for High-Performance Lithium-Ion Batteries[J]. NPG Asia Materials, 2015, 7(6): 195–202.
- [21] QIN T F, PENG S L, Hao J X, et al. Flexible and Wearable All-Solid-State Supercapacitors with Ultrahigh Energy Density Based on a Carbon Fiber Fabric Electrode [J]. Advanced Energy Materials, 2017, 7(20): 1700409–1700418.
- (责任编辑: 邓 彬)

Preparation and Electrochemical Properties of $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ Composites

LIU Zihao¹, XIANG Kaixiong^{1,2,3}, LEI Jiahao¹, YIN Zhenguo³

- (1. College of Materials and Advanced Manufacturing, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
2. Liling Ceramic College, Hunan University of Technology, Zhuzhou Hunan 412007, China;
3. Hunan Grep New Energy Co., Ltd., Chenzhou Hunan 423000, China)

Abstract: The NiCo_2S_4 and $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ composites were synthesized by a one-step hydrothermal method, NiCo_2S_4 , $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ composites were physically characterized by performing XPS, XRD, and SEM, while electrochemical tests were carried out using a three-electrode test system on an electrochemical workstation. The test results showed that the morphology of NiCo_2S_4 was changed by doping CNTs, the specific capacitance of NiCo_2S_4 could reach 830 F/g at 1 A/g current density, and the retention of specific capacitance was only 78.3% at 10 A/g current density, while the retention of specific capacitance of $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{CNTs}$ composite material reached 78.6% at 10 A/g, and 98.2% at 3 A/g current density for 1000 cycles.

Keywords: NiCo_2S_4 ; carbon nanotubes; one-step hydrothermal method; supercapacitor; multiplicity performance; cycling performance