

doi: 10.3969/j.issn.1001-3849.2023.03.013

镍钴硫化物、石墨烯与聚苯胺复合材料在超级电容器中的应用研究进展

巩鹏妮^{1,2}, 弓巧娟^{1,2*}, 梁云霞^{1,2}, 孙晓玲^{2,3}, 范嘉敏^{2,3}, 赵晓燕^{1,2}

(1. 运城学院 应用化学系, 山西 运城 044000; 2. 山西大学 化学化工学院, 山西 太原 030006; 3. 山西师范大学 化学与材料科学院, 山西 临汾 041000)

摘要: 超级电容器作为典型的电化学电容器, 具有功率密度高、寿命长、生产成本低等优点, 被认为是最有前途的储能系统之一。电极材料对超级电容器的性能起着至关重要的作用。因此, 研究开发新型高性能超级电容器电极材料已成为当前研究的热点。本文介绍了镍钴硫化物、石墨烯、聚苯胺组成的复合材料的研究现状, 比较了几种二元复合材料各自的优势、存在的问题, 并对未来发展进行了展望。

关键词: 超级电容器; 镍钴硫化物; 石墨烯; 聚苯胺

中图分类号: TM53

文献标识码: A

Research progress of Ni-Co sulfide, graphene and polyaniline composites applied in supercapacitors

Gong Pengni^{1,2}, Gong Qiaojuan^{1,2*}, Liang Yunxia^{1,2}, Sun Xiaoling^{2,3}, Fan Jiamin^{2,3}, Zhao Xiaoyan^{1,2}

(1. Department of Applied Chemistry, Yuncheng University, Yuncheng 044000, China; 2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China; 3. School of Chemistry and Materials Science, Shanxi Normal University, Linfen 041000, China)

Abstract: As a typical electrochemical capacitor, supercapacitor has the advantages of high power density, long life and low production cost, which is considered as one of the most promising energy storage systems. Electrode materials play an important role in the performance of supercapacitors. Therefore, the research and development of new high-performance electrode materials for supercapacitors has become a hot spot. In this paper, the research status of the composite composed of nickel cobalt sulfide, graphene and polyaniline is introduced. The advantages and problems of several binary composite materials are compared, and the future development is prospected.

Keywords: supercapacitor; nickel cobalt sulfide; graphene; polyaniline

超级电容器, 又被称作电化学电容器, 是介于电池与传统电容器之间的一种新型储能装置。按照不

同的储能机理可分为双电层电容器和法拉第赝电容器^[1]。双电层电容器主要依靠电极/电解液中的离

收稿日期: 2020-06-19

修回日期: 2022-09-03

作者简介: 巩鹏妮(1995—), 女, 硕士研究生, email: 15735929105@163.com

通信作者: 弓巧娟, e-mail: gqjuan@163.com

基金项目: 山西省重点研发项目(201803D121030)

子吸附实现能量的储存^[2];法拉第赝电容器除了离子吸附,还通过电极/电解液中的氧化还原反应来储存能量^[3]。此外,根据电容器结构的不同,又可分为对称型超级电容器和非对称型超级电容器。对称型超级电容器两电极的储能机理、材料、形状等都相同,方向相反;非对称型超级电容器则反之^[4]。电极材料作为超级电容器的关键组成之一,受到了广泛关注与研究,一般应具有以下几个特点:

- (1) 比表面积大;
- (2) 导电性强;
- (3) 优异的循环稳定性;
- (4) 材料表面的氧化还原电阻、电极材料与电解液和集流体的接触电阻小。

氧化钌(RuO_2)是最早应用于超级电容器的电极材料,具有极高的比电容与循环稳定性能,在保证功率密度的同时使超级电容器的能量密度也达到很高水准^[5]。但是, RuO_2 成本高、有毒。因此,替代 RuO_2 的其他过渡金属材料逐渐引起了关注。

镍钴氧化物作为一种新型的超级电容器电极材料,具有高电导性、氧化还原态丰富等优点,结合了镍离子与钴离子在充放电过程中快速的氧化还原反应,能达到更高的比容量。被认为是替代 RuO_2 应用于超级电容器的具有巨大潜力的候选材料^[6]。但由于镍钴氧化物的半导体性质,导致其导电性较差。

镍钴硫化物作为超级电容器的电极材料同样也可以发生氧化还原反应。硫的电负性低于氧,因此具有更优秀的导电性和结构上的稳定性,构成的通道使得离子传输变得更容易;此外,它还具有比 RuO_2 更低的成本与丰富的原料资源^[7]。但在连续充放电过程中其结构容易坍塌,导致容量衰减快,影响倍率性能和循环稳定性。

石墨烯具有比表面积大、导电性好、易功能化、机械强度高、结构变化灵活、热化学稳定性高等优点,是各种含碳材料中较理想的支撑材料^[8]。然而石墨烯本身具有很强的堆叠趋势,在充放电过程中易团聚,影响能量存储和循环稳定性。

聚苯胺具有较高的导电性和较好的环境稳定性,原材料易得、容易合成等优点,广泛应用于各个领域^[9]。但在连续充放电过程中会出现体积膨胀和收缩,导致循环稳定性较差,此外,实际测得的比电容值与理论比电容值相比偏低,这些都会影响聚苯胺作为电极材料在超级电容器中的使用。

如上所述,单一材料都有自己的优点,同时也存在一些不足。因此,将两种或两种以上的电极材料进行复合,设计多尺度结构,增加材料的孔隙率和表面积,提高材料导电性,增强电荷传输效率,以此来优化材料的电化学性能。

1 镍钴硫化物/石墨烯复合材料

镍钴硫化物由于镍、钴的共同作用,具有丰富的氧化还原性质^[10],以及优越的电容性。石墨烯具有大的比表面积、良好的导电性及稳定的电化学性能,是增强复合材料活性和导电性的完美基质^[11]。因此,通过将石墨烯与过渡金属硫化物进行复合的方式来增强电化学性能已经成为超级电容器电极材料的一个重要研究领域^[12]。在镍钴硫化物/石墨烯复合材料中,石墨烯的高比表面积,可以提供优异的电子传输通道,从而提升材料的比电容、循环稳定性和倍率性能。

Fan 等人^[13]采用水热合成法,将氧化石墨烯原位组装成三维氧化石墨烯,构建了一种新型的镍钴硫化物/还原氧化石墨烯($\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$)复合材料。所建立的多层、多孔结构的复合材料在电子输运方面有了实质性的提高,从而为氧化还原反应提供了足够的活性位点。以 $\text{NiCo}_2\text{S}_4\text{-rGO}$ 为正极材料制备了不对称超级电容器,在电流密度为 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的电容量为 $1107\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,循环充放电 5000 次后,电容保持率达 90%。Peng 等人^[14]采用一步水热法在还原氧化石墨烯(rGO)表面制备了 NiCo_2S_4 纳米球,研究了 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 初始加入量对 rGO 的微观结构和电化学性能的影响。结果表明,由于 NiCo_2S_4 纳米球的聚集,当硝酸镍的量从 0.5 mmol 增加至 1.25 mmol 时,复合材料的比电容先增加后减少,1 mmol 时达最大值 $1406\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。电流密度为 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时, $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{rGO}$ 复合材料具有 $1406\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容,循环充放电 2000 次后,电容保持率达 82.36%。Hou 等人^[15]采用简单的水热反应,合成了还原石墨烯和 NiCo_2S_4 纳米粒子复合材料。还原石墨烯可以改善材料的比表面积、反应活性中心和导电性,从而获得良好的电化学性能。

NiCo_2S_4 纳米粒子也能提供良好的导电性和更多的活性位点。在电流密度为 $0.5\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的电容量为 $1059\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,循环充放电 3000 次后,电容保持率达 87.6%。Wang 等人^[16]采用简单的一步水热法以硫

代乙酰胺为硫源,制备了三明治型的 $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{RGO}$ 复合材料。将 $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{RGO}$ 直接用作超级电容器电极,具有高比电容(电流密度为 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时为 $2003\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$)、优良的速率性能(从 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 到 $20\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 的电容保持率为 86.0%)以及 1000 次循环后 99.8% 的循环性能。Wu等人^[17]采用简单的真空过滤方法,成功制备了 NiCo_2S_4 空心球/还原氧化石墨烯(RGO)杂化层状薄膜。制备的 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{RGO}$ 杂化层状薄膜具有良好的导电性,在 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时可获得 $1000.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 的比电容。以活性炭(AC)和 $\text{NiCo}_2\text{S}_4/\text{RGO}$ 杂化层状薄膜为负极和正极,成功地制备了不对称超级电容器,其表现为高能量密度($15.4\text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$),具有显著的循环稳定性(在 5000 次循环中 80.5% 的保持率)。

在已有的镍钴硫化物/石墨烯复合材料的报道中,制备多为水热法,此法操作简便、反应条件温和、样品纯度高,但反应时间较长、产量小、样品结晶性较差。

2 镍钴硫化物/聚苯胺复合材料

镍钴硫化物化学式通常为 $\text{Ni}_x\text{Co}_{3-x}\text{S}_4$ ($0 < x < 3$),属于立方晶系,为尖晶石结构。在连续充放电过程中材料结构容易坍塌,导致容量衰减快,倍率性能差,循环稳定性差。因此,有必要通过新的策略来提高镍钴硫化物的比电容。聚苯胺作为超级电容器电极材料具有较高的导电性,它通过可逆氧化还原反应来储存能量^[18]。与其他材料的复合通常可以提供丰富的活性中心,增加电子传输路径^[19]。此外,通过调节聚苯胺的用量,可以使电子的输运效率达到适宜的值,从而提高化学反应效率^[20]。

Li等人^[21]采用电化学沉积法,在泡沫镍表面沉积适量的聚苯胺,制备了 $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{聚苯胺}$ 层状结构。复合的聚苯胺壳提供了额外的反应位点,增强了电子传输。因此, $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{聚苯胺}$ 的比电容明显高于单一 NiCo_2S_4 。在 $5\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时具有 $9.28\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的优异电容值,并且在高电流密度下具有良好的循环稳定性(在电流密度为 $20\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时具有 61.64% 的电容保持率)。He等人^[22]采用了一种在碳布上制备花瓣状 NiCo_2S_4 导电聚合物杂化纳米片阵列的简便方法。通过两步水热反应合成了 NiCo_2S_4 纳米片,然后将导电聚苯胺聚合物沉积在纳米片表面,通过氧化阳离子聚合形成纳米薄膜。PANI层可以有效提高 NiCo_2S_4 纳米片的导电性。在电流密度为 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$

时的电容量为 $1879\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。循环充放电 2000 次后,电容保持率达 72% 。Liu等人^[23]采用水热法和恒电位沉积法在碳纤维上制备了多层聚苯胺包覆的 NiCo_2S_4 纳米线。核/壳异质结构使得 $\text{NiCo}_2\text{S}_4@\text{PANI}/\text{CF}$ 复合材料具有较高的电子扩散效率和丰富的活性位点。聚苯胺壳提高了核心 NiCo_2S_4 纳米线的结构稳定性。在 $2\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ 时具有 $4.74\text{ F}\cdot\text{cm}^{-2}$ 的高比表面积电容和良好的循环稳定性, 5000 次循环后电容保持率为 86.2% 。

镍钴硫化物/聚苯胺复合材料的制备方法中电化学沉积法较多,此法操作简便,使用过程中避免了粘合剂的使用,但其循环稳定性较差。

3 聚苯胺/石墨烯复合材料

聚苯胺和石墨烯都具有较高的导电性,在实际应用中得到普遍的关注。聚苯胺/石墨烯复合材料实际上主要由导电聚合物构成的,通过掺杂实现导电,具有共轭体系的特点,其主要优势在于储存容量大、电化学活性高、应用成本低、资源利用率高、环境保护效益好等^[24]。

Mou等人^[25]报道了一种简便的制备矩形形貌聚苯胺纳米管的方法。采用电化学还原法合成了聚苯胺/还原氧化石墨烯纳米复合材料。在电流密度为 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的电容量为 $1967\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$,循环充放电 5000 次后,电容保持率达 89.7% 。Yang等人^[26]提出了一种简单的方法来调节石墨烯-聚苯胺纳米管膜的结构,以 MnO_2 为模板进行聚合,制备超级电容器电极材料。在电流密度为 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的电容量为 $363\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$ 。Feng等人^[27]采用一步水热法制备了不同形貌的石墨烯-聚苯胺纳米复合材料。通过超声波辅助调节苯胺的用量,可以控制聚苯胺从纳米线到纳米锥的形貌。利用石墨烯的高导电性和聚苯胺的赝电容特性,以聚苯胺-石墨烯复合材料为例,研究了其在超级电容器电极材料中的应用。在电流密度为 $1\text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$ 时的电容量为 $602.5\text{ F}\cdot\text{g}^{-1}$, 1000 次循环后电容保持率为 90% 。

关于聚苯胺/石墨烯复合材料的报道,大多集中在结构设计合成上,目的是为了提高材料的导电性和循环稳定性。表1列出了由镍钴硫化物、石墨烯、聚苯胺组成的各种复合材料,包括它们的合成方法、结构特征、所用原料及其它它们作为超级电容器材料的电化学性能。

表1 镍钴硫化物、石墨烯、聚苯胺复合材料作为超级电容器电极材料的电化学性能

Tab.1 Electrochemical properties of nickel-cobalt sulfide, graphene, and polyaniline composites as electrode materials for supercapacitors

复合材料	原料	合成方法	结构特征	电容量/ (F·g ⁻¹)	循环效率/%	文献
NiCo ₂ S ₄ /rGO	硝酸钴、硝酸镍、氧化石墨烯、六亚甲基四胺、硫化钠	水热法	层状多孔结构	1107	90.1	[13]
NiCo ₂ S ₄ /rGO	硝酸钴、硝酸镍、氧化石墨烯、硫脲	水热法	纳米球	1406	82.4	[14]
rGO/NiCo ₂ S ₄	硝酸钴、硝酸镍、氧化石墨烯、尿素、CTAB、硫脲	水热法	纳米颗粒	1059	87.6	[15]
NiCo ₂ S ₄ @RGO	硝酸钴、硝酸镍、氧化石墨烯、硫代乙酰胺	水热法	蜂窝结构	2003	86.2	[16]
NiCo ₂ S ₄ /RGO	硝酸钴、硝酸镍、氧化石墨烯、丙三醇、异丙醇、硫代乙酰胺	水热法	夹心状	1000	80.5	[17]
NiCo ₂ S ₄ /PANI	硝酸钴、硝酸镍、六亚甲基四胺、CTAB、吡咯、过硫酸铵、对甲苯磺酸、硫化钠	水热法	纳米棒	1879	72.3	[22]
PANI/RGO	苯胺、盐酸、十二烷基硫酸钠、过硫酸铵、氧化石墨烯	电化学沉	矩形	1967	89.7	[25]
PANI/RGO	二氧化锰、硫酸钾、过硫酸钾、硫酸锰、氧化石墨烯、水合肼	水热法	层状	363	/	[26]
RGO/PANI	氧化石墨烯、苯胺、过硫酸铵、硫酸、乙醇	水热法	纳米线	602	90.0	[27]

4 结语

超级电容器在能量存储设备中是一个强有力的竞争者。制备具有可逆电化学性能的电极材料仍然是超级电容器发展面临的挑战。镍钴硫化物具有较高的理论电容、良好的热稳定性、较低的电负性、成本低等优点,是一种很有前景的电极材料;石墨烯具有大的比表面积、较高的导电性、较高的热化学稳定性等优点,是各种含碳材料中较为理想的支撑材料;聚苯胺具有相对较高的导电性、良好的环境稳定性、原材料易得、易合成等优点,广泛应用于各个领域。因此,复合材料的设计与制备应在优势互补、强强结合的前提下,着重于结构优化、组分间的重构协同、循环稳定性提高和性能改进。使廉价易得、性能稳定的超级电容器电极材料的广泛应用成为现实。

参考文献

- [1] Yu G H, Xie X, Pan L J, et al. Hybrid nanostructured materials for high-performance electrochemical capacitors [J]. *Nano Energy*, 2013, 2: 213-234.
- [2] Kate R S, Khalate S A, Deokate R J. Overview of nanostructured metal oxides and pure nickel oxide (NiO) electrodes for supercapacitors: A review [J]. *Alloys Compound*, 2018, 734: 89-111.
- [3] Kotz R, Carlen M. Principles and applications of electrochemical capacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2000, 45:

2483-2498.

- [4] 席云龙. 超级电容器用新型聚苯胺/二氧化锰/多孔碳电极材料的制备与研究[D]. 长春: 吉林大学, 2017.
- [5] Karnan M, Subramani K, Srividhya P, et al. Electrochemical studies on corncob derived activated porous carbon for supercapacitors application in aqueous and non-aqueous electrolytes [J]. *Electrochim Acta*, 2017, 228: 586-596.
- [6] Zeng Z F, Wang D Z, Zhu J. NiCo₂S₄ nanoparticles activated balsam pear pulp for asymmetric hybrid capacitors [J]. *Crystal Engineering Communication*, 2016, 18(13): 2363-2734.
- [7] Chen Z, Wan Z, Yang T. Preparation of nickel cobalt sulfide hollow nanocolloids with enhanced electrochemical property for supercapacitors application [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 25151.
- [8] Zhang H L, Deng X L, Huang H F, et al. Hetero-structure arrays of NiCoO₂ nanoflakes@nanowires on 3D graphene/nickel foam for high-performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2018, 289: 193-203.
- [9] Sen T, Mishra A S, Shimpi N G, et al. Synthesis and sensing applications of polyaniline nanocomposites: a review [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(48): 42196-42222.
- [10] Wu D, Xiao T, Tan X. High-performance asymmetric supercapacitors based on cobalt chloride carbonate hydroxide nanowire arrays and activated carbon [J]. *Electrochimica Acta*, 2016, 198: 1-9.
- [11] Edwards R S, Coleman K S. Graphene synthesis: Rela-

- tionship to applications [J]. *Nanoscale*, 2013, 5(1): 38-51.
- [12] Peng S, Li L, Li C. In situ growth of NiCo₂S₄ nanosheets on graphene for high-performance supercapacitors [J]. *Chemical Communications*, 2013, 49(86):10178-10180.
- [13] Fan Y M, Liu Y C, Liu X B, et al. Hierarchical porous NiCo₂S₄-rGO composites for high-performance supercapacitors [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 249: 1-8.
- [14] Peng W J, Chen H L, Wang W, et al. Synthesis of NiCo₂S₄ nanospheres/reduced graphene oxide composite as electrode material for supercapacitor [J]. *Current Applied Physics*, 2020, 20: 304-309.
- [15] Hou H Q, Yue H P, Qi Y C, et al. NiCo₂S₄ nanoparticles grown on reduced graphene oxides for high-performance asymmetric supercapacitors [J]. *Advanced Powder Technology*, 2020, 31: 1603-1611.
- [16] Liu Y, Su D, Sang Z Y, et al. High-performance layered NiCo₂S₄@rGO/rGO film electrode for flexible electrochemical energy storage [J]. *Electrochimica Acta*, 2019, 328: 135088.
- [17] Dong M X, Wang Z X, Yan G C, et al. Confine growth of NiCo₂S₄ nanoneedles in graphene framework toward high-performance asymmetric capacitor [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2020, 822: 153645.
- [18] Huang F, Chen D. *In situ* polymerization and characterizations of polyaniline on MWCNT powders and aligned MWCNT films [J]. *Catalysis Today*, 2010, 150(1): 71-76.
- [19] Tran V C, Nguyen V H, Nguyen T T, et al. Polyaniline and multi-walled carbon nanotube-intercalated graphene aerogel and its electrochemical properties [J]. *Synthetic Metals*, 2016, 215: 150-157.
- [20] Wang F F, Lv X B, Zhang L L, et al. Construction of vertically aligned PPy nanosheets networks anchored on MnCo₂O₄ nanobelts for high-performance asymmetric supercapacitor [J]. *Journal of Power Sources*, 2018, 393(31): 169-176.
- [21] Huang X L, Gou L. High performance asymmetric supercapacitor based on hierarchical flower-like NiCo₂S₄@polyaniline [J]. *Applied Surface Science*, 2019, 487: 68-76.
- [22] He X Y, Liu Q, Liu J Y, et al. High-performance all-solid-state asymmetrical supercapacitors based on petal-like NiCo₂S₄/Polyaniline nanosheets [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 325: 134-143.
- [23] Liu X B, Wu Z P, Yin H. Hierarchical NiCo₂S₄@PANI core/shell nanowires grown on carbon fiber with enhanced electrochemical performance for hybrid supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 323: 330-339.
- [24] 韩海霞, 弓巧娟, 秦建芳, 等. 聚L-半胱氨酸/还原氧化石墨烯/Nafion修饰玻碳电极对芦丁的电化学传感行为研究 [J]. *分析科学学报*, 2018, 34(2): 106-109.
- [25] Mousavi F, Hashemi M, Mohammad S, et al. Synergistic effect between redox additive electrolyte and PANI-rGO nanocomposite electrode for high energy and high power supercapacitor [J]. *Electrochimica Acta*, 2017, 228: 290-298.
- [26] Yang C, Zhang L L, Hu N T, et al. Rational design of sandwiched polyaniline nanotube/layered graphene/polyaniline nanotube papers for high-volumetric supercapacitors [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2017, 309: 89-97.
- [27] Feng X, Chen N, Zhou J, et al. Facile synthesis of shape-controlled graphene-polyaniline composites for high performance supercapacitor electrode materials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39: 2261-2266.