



Tổng hợp nickel iron sulfide ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện Synthesis of nickel iron sulfides used as electrode materials for supercapacitors

Nguyễn Thị Mơ*, Hoàng Phương Mai, Nguyễn Minh Châu, Lê Minh Cầm

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

*Email: ntmo@hnue.edu.vn

ARTICLE INFO

Received: 10/3/2022

Accepted: 30/3/2022

Published: 01/4/2022

Keywords:

Nickel iron sulfide, layered double hydroxide; electrode materials; supercapacitors.

ABSTRACT

Herein, hydroxides of nickel and iron as well as sulfide of nickel and iron were synthesized by hydrothermal method. Structure, elemental composition and morphology of the samples were characterized by XRD, EDX and SEM. Electrochemical properties of the electrodes were studied by cyclic voltammetry (CV). The results indicate that, Ni/NF, Fe/NF and NiFe/NF show pseudocapacitor behavior while NiS/NF, FeS/NF and NiFeS/NF are likely to be hybrid asymmetric supercapacitors. The synergistic effect of bimetallic nickel and iron ions of the hydroxides and sulfides provides better electrochemical performance of the electrode materials. NiFeS/NF exhibits the highest specific capacitance, 2079 F g⁻¹.

Giới thiệu chung

Trước nhu cầu tiêu thụ năng lượng ngày càng tăng, việc phát triển vật liệu lưu trữ năng lượng có mật độ công suất lớn luôn thu hút được sự quan tâm của các nhà nghiên cứu. Trong đó, vật liệu siêu tụ điện được đặc biệt chú ý do khả năng phóng nạp nhanh, mật độ năng lượng cao, chu kỳ hoạt động dài và tính thân thiện với môi trường. Trong thập niên vừa qua, oxide kim loại và hỗn hợp oxide kim loại như Fe₂O₃, Fe₃O₄, Co₃O₄, MoO₃, MnO₂, RuO₂, Ni(OH)₂,... được nghiên cứu nhiều với vai trò siêu tụ điện do chúng có mật độ năng lượng cao và điện dung riêng lớn [1, 2]. Tuy nhiên, oxide kim loại có độ dẫn điện tương đối thấp làm ảnh hưởng đến tốc độ phóng nạp và độ bền của vật liệu. Trong khi đó, các sulfide kim loại có khoảng cách vùng cấm hẹp hơn và độ dẫn điện cao hơn so với các oxide và hydroxide tương ứng; vì vậy, sulfide hóa bề mặt điện cực được coi là giải pháp hiệu quả để cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu. Nhiều sulfide kim loại đã được nghiên cứu với vai trò là vật liệu tích trữ

năng lượng điện hóa đầy tiềm năng như NiS, CoS, CuS, MoS₂,... do chúng có giá trị điện dung riêng lớn và có hoạt tính oxi hóa khử thuận nghịch [3-7]. So sánh với các sulfide đơn kim loại, các sulfide của hỗn hợp kim loại thể hiện hoạt tính điện hóa tốt hơn và có điện dung riêng lớn hơn do tồn tại nhiều trạng thái oxi hóa của kim loại [8]. Hiệu ứng hiệp đồng của các ion kim loại có thể tạo ra nhiều khả năng biến đổi oxi hóa khử khác nhau, dẫn đến độ dẫn điện cao hơn cũng như khả năng tích trữ năng lượng điện hóa tốt hơn [8]. Hong và cộng sự đã tổng hợp tấm nano cobalt nickel sulfide có độ dẫn điện cao và giá trị điện dung riêng lớn, 1687 F g⁻¹ [9]. Xin và cộng sự cũng đã tổng hợp nickel cobalt sulfide nano ống bằng phương pháp thủy nhiệt hai giai đoạn kết hợp phủ lớp nickel cobalt hydroxide để tạo vật liệu siêu tụ điện có cấu trúc lõi vỏ và có tính chất điện hóa vượt trội với giá trị điện dung riêng 2105 F g⁻¹ [10]. Hu và cộng sự tổng hợp vật liệu hỗn hợp iron cobalt sulfide trên bột nickel làm cathode cho siêu tụ điện với giá trị điện dung riêng đặc biệt nổi bật, 3741 F g⁻¹ [8]. Li và cộng sự đã công bố vật liệu đa

thành phần NiFeS_x@CNTs@MnS@Diatomite có giá trị điện dung riêng tương đối lớn 552 F g⁻¹ [2]. Sự kết hợp các sulfide của các kim loại chuyển tiếp nhóm iron, nickel và cobalt hứa hẹn sẽ mang lại hiệu quả cao trong việc tăng hoạt tính điện hóa của vật liệu điện cực siêu tụ điện. Trong nghiên cứu này, vật liệu hỗn hợp nickel iron có cấu trúc lớp kép (NiFe-layered double hydroxide; NiFe-LDH) được tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, sau đó quá trình sulfide hóa được thực hiện hóa với mục đích tạo ra vật liệu siêu tụ điện có hoạt tính điện hóa cao.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất được sử dụng trong nghiên cứu này gồm Ni(NO₃)₂·6H₂O, Fe(NO₃)₃·6H₂O, NH₄F, urea (NH₂)₂CO, Na₂S·9H₂O, KOH, NaOH, HCl và ethanol. Các hóa chất đều đạt tiêu chuẩn phân tích, có xuất xứ từ Trung Quốc. Bột nickel (NF) dày 1,0 mm được cắt thành các miếng với kích thước 1,0 cm x 3,0 cm. NF được làm sạch bằng cách siêu âm trong dung dịch HCl 3 M trong 30 phút để loại bỏ oxit và các tạp chất vô cơ, sau đó siêu âm trong acetone trong 30 phút để loại bỏ các tạp chất hữu cơ trên bề mặt, cuối cùng rửa bằng nước và ethanol, sấy ở 60°C trong 2h. Vật liệu điện cực được chế tạo bằng phương pháp thủy nhiệt. Đầu tiên, 4 mmol Fe(NO₃)₃·9H₂O; 2 mmol Ni(NO₃)₂·6H₂O; 8 mmol NH₄F và 0,02 mol urea được hòa tan vào 60mL nước cất. Sau khi khuấy đều, dung dịch được chuyển vào autoclave có chứa NF và gia nhiệt ở 120°C trong 6h. Vật liệu thu được sau phản ứng được rửa nhiều lần với ethanol và nước cất. Cuối cùng, sản phẩm được sấy ở 40°C trong 4h và được kí hiệu là NiFe/NF. Để so sánh, các vật liệu đơn kim loại được tổng hợp tương tự với việc thay dung dịch chứa hỗn hợp Ni(NO₃)₂ và Fe(NO₃)₃ bằng các dung dịch chỉ chứa Ni(NO₃)₂ hoặc Fe(NO₃)₃ và sản phẩm thu được lần lượt được kí hiệu là Ni/NF và Fe/NF. Để sulfide hóa Ni/NF, Fe/NF và NiFe/NF, cho 60mL dung dịch Na₂S 0,2M vào autoclave và thêm các điện cực tương ứng Ni/NF, Fe/NF hoặc NiFe/NF vào dung dịch. Sau đó, đặt autoclave vào tủ sấy, gia nhiệt ở 100°C trong 8h. Vật liệu thu được được rửa với nước và sấy ở 40°C trong 4h. Sản phẩm thu được lần lượt được kí hiệu là NiS/NF, FeS/NF và NiFeS/NF.

Cấu trúc tinh thể của vật liệu được xác định bằng phương pháp XRD trên máy D8 Advance-Brucker với ống phát tia CuKα (λ=1,54Å), cường độ dòng 40mA, góc quét 2θ từ 10-80°, tốc độ quét 0,02 °/s. Hình thái học của vật liệu được đánh giá qua phương pháp hiển vi điện tử quét SEM sử dụng máy SEM-JEOL JSM.5410LV với điện thế 5 kV. Thành phần nguyên tố của vật liệu được xác định bằng phương pháp EDX trên máy JEOL SEM-6510LV

5410LV sử dụng đầu dò phân tích X-act Oxford. Các phép đo điện hóa được thực hiện trên hệ điện hóa ba điện cực sử dụng máy đo điện hóa đa năng Autolab với dung dịch chất điện ly là KOH 1M ở nhiệt độ phòng. Các điện cực Pt và điện cực Ag/AgCl tương ứng là điện cực đối và điện cực so sánh. Điện cực làm việc là các điện cực đã được tổng hợp NF, Ni/NF, Fe/NF, NiFe/NF, NiS/NF, FeS/NF và NiFeS/NF.

Phép đo quét thế vòng tuần hoàn CV được thực hiện để nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu với giá trị cửa sổ thế trong khoảng từ -1,2V – 0,8V so với điện cực Ag/AgCl bão hòa và tốc độ quét thế 5mV s⁻¹. Bằng việc xác định diện tích miền giới hạn bởi đường CV, có thể xác định được điện dung riêng của vật liệu theo công thức:

$$C_s = \frac{\int idV}{m \times v \times \Delta V} \quad (1)$$

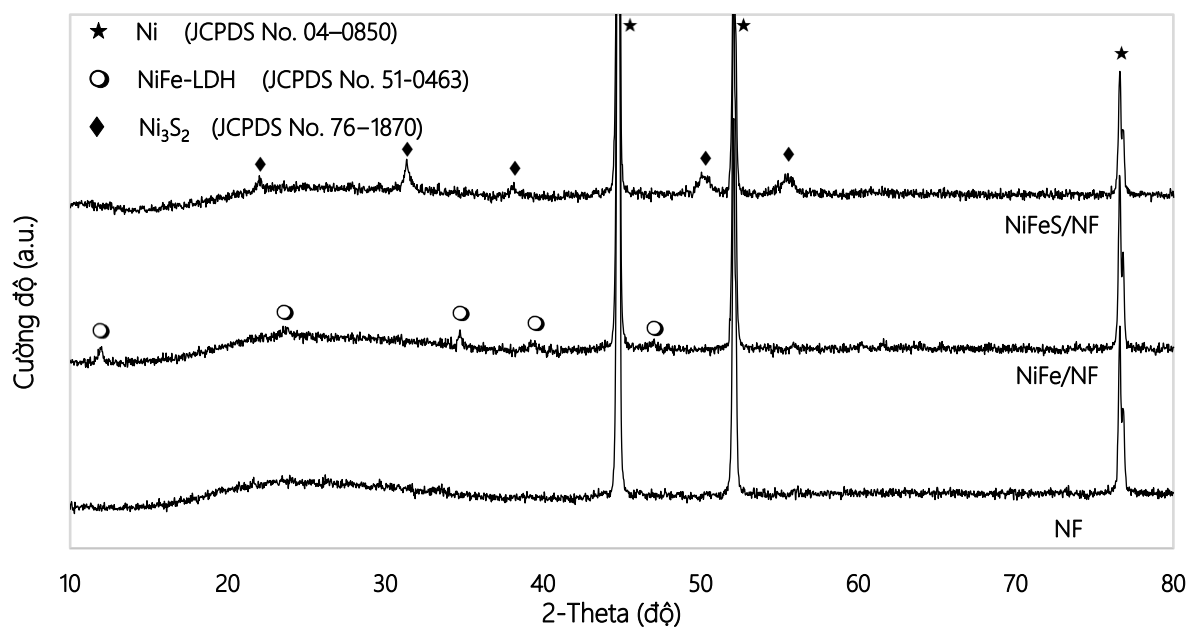
Trong đó C_s là điện dung riêng (F g⁻¹); m là khối lượng của chất hoạt động điện cực (g), được xác định bằng lượng chất đưa lên NF khi tổng hợp, sử dụng cân phân tích có độ chính xác ±10⁻⁵ g; v là tốc độ quét thế (V s⁻¹); i là cường độ dòng (A); ΔV là cửa sổ thế (V).

Kết quả và thảo luận

Kết quả XRD

Kết quả xác định cấu trúc vật liệu bằng phương pháp XRD được chỉ ra trên hình 1. Dễ dàng quan sát thấy, trên giản đồ XRD của tất cả các mẫu đều xuất hiện ba pic nhiễu xạ tại 2θ = 45°, 52° và 77° tương ứng với các mặt (111); (200) và (220) trong cấu trúc Ni₃S₂ (JCPDS No. 04-0850). Trên giản đồ XRD của mẫu NiFe/NF xuất hiện các pic nhiễu xạ tại 2θ = 12°, 24°, 35°, 40° và 47° tương ứng với các mặt (003), (006), (012), (015), và (018) của hydroxide của nickel-iron có cấu trúc lớp kép, NiFe-LDH, (JCPDS:51-0463). Cường độ của các pic này thấp, cho thấy các tinh thể NiFe-LDH có kích thước nhỏ và độ tinh thể không cao.

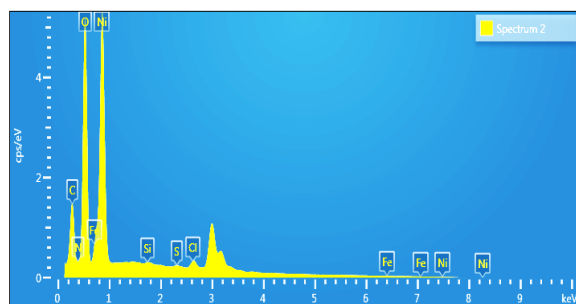
Trên mẫu NiFeS/NF không quan sát được các pic nhiễu xạ đặc trưng của NiFe-LDH, thay vào đó xuất hiện các pic nhiễu xạ tại 2θ = 22,0°; 31,3°; 38,1°; 50,0° và 55,5° tương ứng với các mặt (101), (110), (003), (113), và (122) của Ni₃S₂ (JCPDS No. 76-1870). Ngoài ra, trên giản đồ XRD của NiFeS/NF không quan sát thấy các pic nhiễu xạ đặc trưng cho cấu trúc của FeS. Điều này có thể do FeS tồn tại trên bề mặt NF dưới dạng vô định hình hoặc dưới dạng thành phần pha tạp trong tinh thể Ni₃S₂.



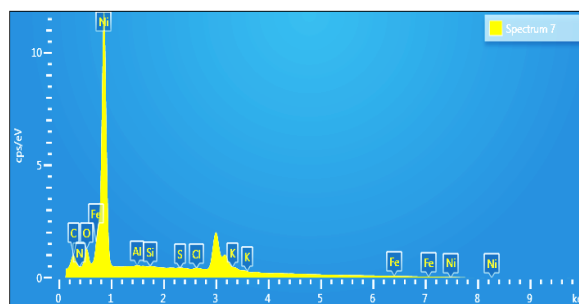
Hình 1: Giải đồ XRD của NF, NiFe/NF và NiFeS/NF

Bảng 1: Thành phần nguyên tố của các mẫu NF, NiFe/NF và NiFeS/NF

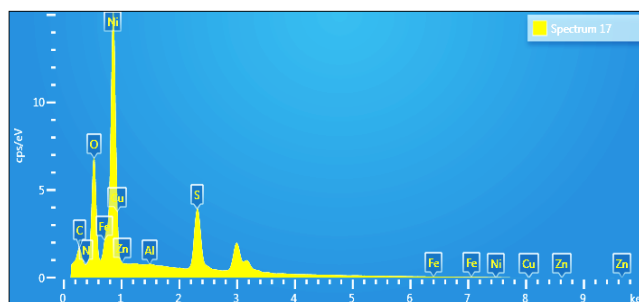
Mẫu	Phần trăm nguyên tử (%)						
	Ni	Fe	O	S	N	C	Nguyên tố khác
NF	24,51	0,60	46,42	0,14	5,36	21,99	0,98
NiFe/NF	17,20	11,19	60,12	0,16	5,11	5,93	0,37
NiFeS/NF	39,17	2,20	26,90	16,16	2,20	13,18	0,19



(a)



(b)



(c)

Hình 2: Giải đồ EDX của NF (a), NiFe/NF (b) và NiFeS/NF (c)

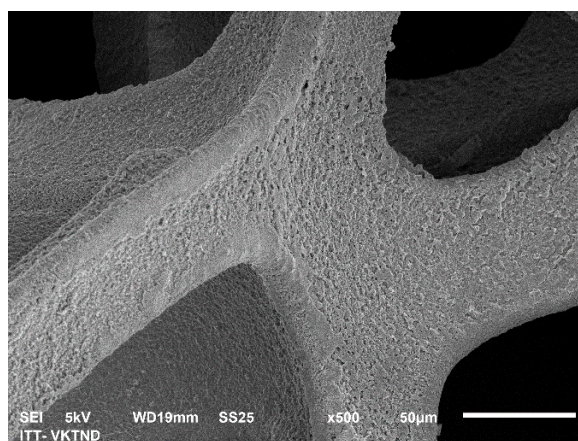
Kết quả EDX và SEM

Thành phần nguyên tố trong các vật liệu được xác định bằng phương pháp EDX. Kết quả thu được được trình bày trên hình 2 và bảng 1. Có thể nhận thấy, trong bột nickel NF, hàm lượng Fe rất thấp, chỉ chiếm 0,6%. Khi đưa NiFe và NiFeS lên bề mặt NF, hàm lượng Fe trong vật liệu tăng lên đáng kể, lên tới 11%, chứng tỏ NiFe được đưa thành công lên bề mặt NF. Đặc biệt, hàm lượng O trên bề mặt vật liệu tăng lên nhiều, từ 46% đến 60%. Điều này có thể giải thích do sự hình thành của các hydroxide có cấu trúc lớp kép như đã được chỉ ra trong kết quả XRD. Ngoài ra, hàm lượng S trong các mẫu NF và NiFe/NF đều không đáng kể, <0,2%. Sau khi sulfide hóa vật liệu, hàm lượng Fe giảm nhẹ; trong khi đó, tỉ lệ phần trăm của O trên bề mặt giảm mạnh xuống còn ~27%. Mặt khác, hàm lượng S trong mẫu NiFeS/NF tăng lên rất nhiều, chiếm tới 16,16%. Với tỉ lệ S : O là 1: 1,66; có thể nhận xét rằng, S tồn tại trong vật liệu dưới dạng sulfide S^{2-} chứ không

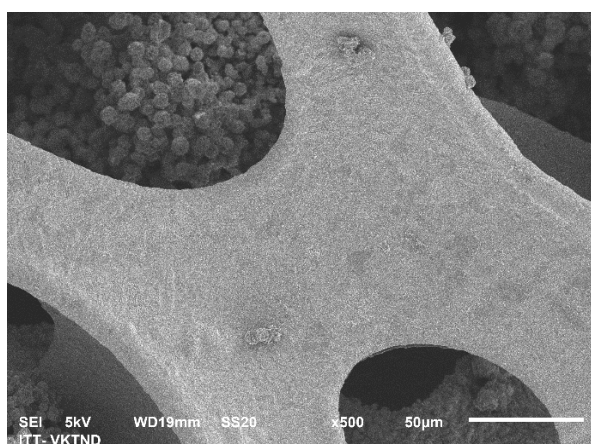
phải là SO_4^{2-} . Kết quả này chứng tỏ rằng vật liệu đã được sulfide hóa thành công.

Ảnh SEM của các mẫu điện cực NF, NiFe/NF và NiFeS/NF được chỉ ra trên hình 3. Có thể quan sát thấy, NF sau khi được làm sạch, bề mặt NF khá thô, nhiều khuyết tật, tạo thuận lợi cho các thành phần pha khác bám dính lên bề mặt của NF. Khi đưa NiFe lên bề mặt NF và sulfide hóa, đều có thể quan sát được sự xuất hiện một lớp màng bám có cấu trúc và hình thái học khác nhau. NiFe/NF có bề mặt được phủ bởi lớp NiFe-LDH tương đối đồng đều và mịn với kích thước của các hạt hình thành nhỏ.

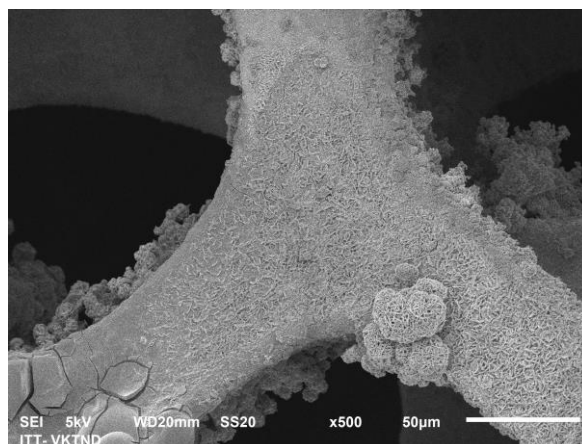
Khi sulfide hóa bề mặt tạo NiFeS/NF, sản phẩm thu được có dạng các tinh thể rất nhỏ, tạo thành các tấm đan xen vào nhau, bám trên bề mặt NF. Sự hình thành các tấm NiFeS dựng trên bề mặt NF có khả năng làm tăng diện tích bề mặt của vật liệu; điều này có ý nghĩa rất lớn trong việc cải thiện tính chất điện hóa của vật liệu.



(a)

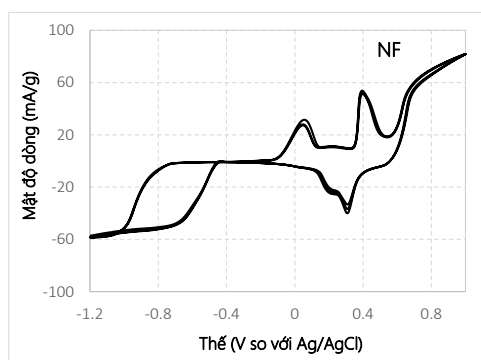


(b)

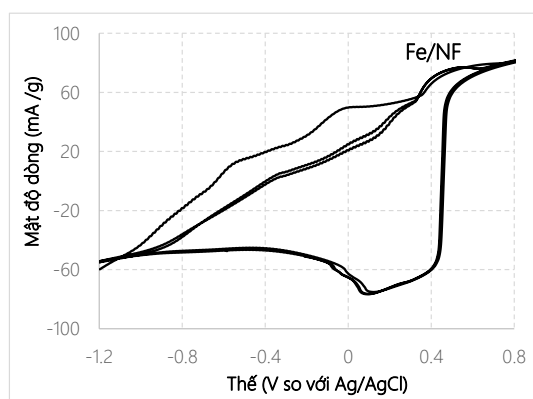


(c)

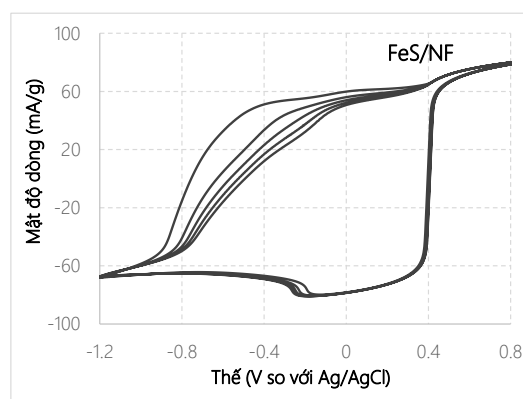
Hình3: Ảnh SEM của NF (a), NiFe/NF (b) và NiFeS/NF (c)



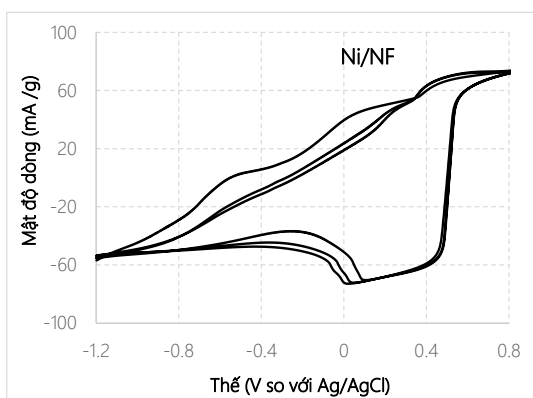
(a)



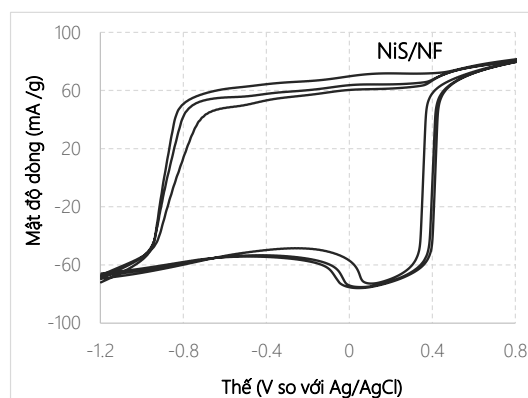
(b)



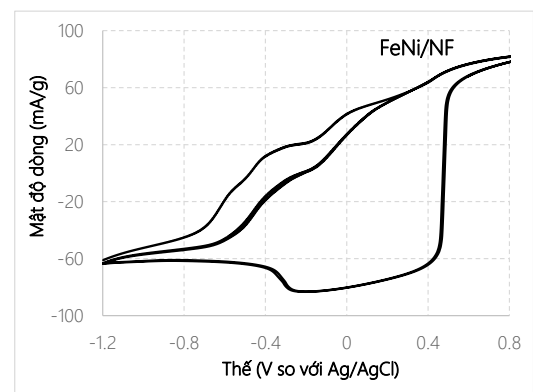
(c)



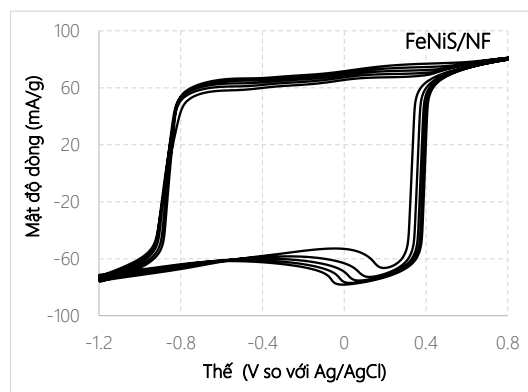
(d)



(e)



(f)



(g)

Hình 4: Đường cong quét thế vòng tuần hoàn (CV) của NF (a), Fe/NF (b), FeS/NF (c), Ni/NF (d), NiS/NF (e), FeNi/NF (f) và FeNiS/NF (g)

Kết quả nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu

Kết quả quét thế vòng tuần hoàn (CV) của vật liệu được trình bày trên hình 4. Trên đường CV của NF, các pic oxi hóa xuất hiện rất rõ ràng chứng tỏ quá trình điện cực xảy ra trên NF bao là các quá trình Faradaic, tương tự như các phản ứng điện cực xảy ra ở trong pin điện. Các pic oxi hóa xuất hiện ở các giá trị thế bằng 0,04V và 0,4V tương ứng với các quá trình oxi hóa Ni thành Ni(OH)₂ và quá trình oxi hóa Ni(OH)₂ thành NiOOH. Các pic khử xuất hiện ở các giá trị thế 0,2V và 0,3V ứng với quá trình khử NiOOH thành Ni(OH)₂. Khi đưa Ni, Fe và NiFe lên bề mặt NF, đường CV của các vật liệu có dạng hình chữ nhật của vật liệu siêu tụ điện. Tuy nhiên, các pic của quá trình oxi hóa vẫn quan sát được trên giản đồ CV của các mẫu Ni/NF, Fe/NF và NiFe/NF với cường độ thấp; chứng tỏ có sự thay đổi trạng thái oxi hóa của các nguyên tố trong vật liệu. Điều này cho thấy Ni và Fe tồn tại trong vật liệu dưới nhiều trạng thái oxi hóa khác nhau. Ngoài ra, cũng dễ dàng quan sát thấy, ở các vòng CV tiếp theo, cường độ của các pic oxi hóa này giảm, có thể do hàm lượng các trạng thái oxi hóa thấp trong vật liệu giảm sau mỗi lần quét thế. Vật liệu trong trường hợp này mang tính chất của vật liệu giả siêu tụ. Khi sulfide hóa bề mặt vật liệu, đối với FeS/NF đường CV vẫn mang một phần tính chất của vật liệu giả siêu tụ nhưng đối với NiS/NF và NiFeS/NF không còn quan sát được rõ ràng các pic oxi hóa tương ứng với quá trình xảy ra trong pin điện, đường CV của các mẫu này đều có dạng của siêu tụ lai hóa bất đối. Có thể quan sát được, mật độ dòng của các mẫu vật liệu sulfide lớn hơn so với mật độ dòng của các mẫu hydroxide tương ứng, chứng tỏ khả năng tích trữ năng lượng của sulfide tốt hơn so với các hydroxide. Bên cạnh đó, còn có thể nhận thấy có hiệu ứng hiệp đồng giữa các ion Ni²⁺ và Fe³⁺ trong các mẫu vật liệu. Mật độ dòng của mẫu NiFe/NF lớn hơn mật độ dòng của Fe/NF và Ni/NF; mật độ dòng của NiFeS/NF cũng lớn hơn mật độ dòng của NiS/NF và FeS/NF. Dễ dàng quan sát được trên các đường CV, khả năng tích trữ năng lượng của NiFeS/NF là tốt nhất. Các giá trị điện dung riêng được xác định theo công thức (1). Điện dung riêng của các mẫu NF, Fe/NF, Ni/NF, NiFe/NF, FeS/NF, NiS/NF, và NiFeS/NF lần lượt có giá trị là: 108 F g⁻¹, 1552 F g⁻¹, 1360 F g⁻¹, 1658 F g⁻¹, 1975 F g⁻¹, 2050 F g⁻¹ và 2079 F g⁻¹. Như vậy, có thể nhận xét rằng, NF hầu như không có khả năng tích trữ điện tích. Tuy nhiên khi đưa Ni và Fe lên bề mặt NF dưới các dạng hydroxide hoặc sulfide thì vật liệu đã thể hiện khả năng tích điện cao với giá trị điện dung riêng tương đối lớn, > 1300 F g⁻¹. Sự kết hợp giữa của Ni với Fe trong NiFe/NF cũng như trong NiFeS/NF đã

làm tăng khả năng tích điện của vật liệu. Kết quả cho thấy, hợp chất sulfide của Ni và Fe có giá trị điện dung riêng lớn hơn điện dung riêng của hydroxide tương ứng, chứng tỏ hoạt tính cao hơn của nickel iron sulfide trong ứng dụng làm vật liệu điện cực cho siêu tụ điện.

Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu hydroxide và sulfide đơn kim loại và lưỡng kim loại (Ni và Fe) được phủ lên NF bằng phương pháp thủy nhiệt. Các hydroxide và sulfide của Ni và Fe đều bám tốt trên bề mặt NF. Kết quả nghiên cứu tính chất điện hóa của vật liệu chỉ ra rằng, vật liệu hydroxide của Ni và Fe trên NF có dạng vật liệu giả siêu tụ, trong khi đó tính chất siêu tụ điện của các hợp chất sulfide là siêu tụ lai hóa bất đối. Các vật liệu tổng hợp đều có khả năng tích điện tốt với giá trị điện dung riêng lớn hơn 1300 F g⁻¹. Hiệu ứng hiệp đồng giữa các ion của iron và nickel cũng làm tăng khả năng tích điện của vật liệu điện cực. Mẫu NiFeS/NF có khả năng tích điện tốt nhất với điện dung riêng bằng 2079 F g⁻¹. Như vậy, vật liệu nickel iron sulfide là vật liệu có nhiều tiềm năng trong ứng dụng làm điện cực cho siêu tụ điện.

Tài liệu tham khảo

1. S. Liu, G. Xu, J. Li, B. Wang, Z. Huang, Q. Chen, X. Qi, ChemElectroChem 5 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1002/celec.201800486>
2. K. Li, Z. Hu, R. Zhao, J. Zhou, C. Jing, Q. Sun, J. Rao, K. Yao, B. Dong, X. Liu, H. Li, Y. Zhang, J. Ji, Journal of Colloid and Interface Science 603 (2021) 799–809. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.131>
3. P. Gaikar, S. P. Pawar, R. S. Mane, M. Nuashadd, D. V. Shinde, RSC Advances 016. <https://doi.org/10.1039/C6RA22606J>
4. Patil, V. C. Lokhande, A. Lokhande, N. R. Chodankar, T. Ji, J. H. Kim and C. D. Lokhande, RSC Adv. (2016). <https://doi.org/10.1039/C6RA12018K>
5. S. Rahimi, S. Shahrokhian, H. Hosseini, Journal of Electroanalytical Chemistry 810 (2018) 78–85. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.004>
6. S. Xie, J. Gou, B. Liu and C. Liu, Inorg. Chem. Front. (2018). <https://doi.org/10.1039/C8QI00172C>
7. N. M. Santhosh, K. K. Upadhyay, P. Stražar, G. Filipič, J. Zavašnik, A. Mão de Ferro, R. P. Silva, E. Tatarova, M. F. Montemor, U. Cvelbar, ACS Appl.

- Mater. Interfaces, 13 (17) (2021) 20559–20572.
<https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.01.004>
8. X. Hu, S. Liu, Y. Chen, J. Jiang, Y. Sun, L. Wang, S. Han, H. Lin, Ionics 26 (2020) 2095–2106.
<https://doi.org/10.1007/s11581-020-03508-6>
9. X. Hong, J. Li, G. Zhu, H. Xu, X. Zhang, Y. Zhao, J. Zhang, D. Yan, A. Yu, Electrochimica Acta 362 (2020) 137156.
<https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.137156>
10. C. Xin, L. Ang, F. Musharavati, F. Jaber, L. Hui, E. Zalnezhad, S. Bae, K. S. Hui, K. N. Hui, Nanomaterials 10 (2020) 584.
<https://doi.org/10.3390/nano10030584>