

BƯỚC ĐẦU NGHIÊN CỨU TỔNG HỢP NICKEL SULFIDE DÙNG LÀM VẬT LIỆU ĐIỆN CỰC CHO TỤ ĐIỆN HÓA

Nguyễn Đình Hùng, Lương Thị Thu Thủy và Lê Văn Khu

Khoa Hóa học, Trường Đại học Sư phạm Hà Nội

Tóm tắt. NiS theo định hướng làm vật liệu điện cực cho tụ điện hóa đã được tổng hợp bằng phương pháp hóa học và phương pháp thủy nhiệt. Kết quả cho thấy NiS tổng hợp được ở dạng vô định hình, tăng nhiệt độ phản ứng hoặc tăng thời gian thủy nhiệt có xu hướng làm giảm độ xốp của vật liệu. Vật liệu NiS tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt thể hiện tính chất điện hóa tốt hơn vật liệu tổng hợp bằng phương pháp hóa học. NiS thu được bằng cách thủy nhiệt ở 140 °C trong 5 giờ có điện dung riêng tại tốc độ quét thế 5 mV/s và tại mật độ dòng 5A/g lần lượt là 1592 F/g (265 mAh/g) và 1567 F/g (261 mAh/g). Giá trị này bằng khoảng 88% giá trị lí thuyết của NiS và được duy trì sau các chế độ nạp-phóng liên tục mỗi 25 chu kì liên tiếp ở các mật độ dòng khác nhau nằm trong khoảng 5 ÷ 40A/g.

Từ khóa: nickel sulfide, phương pháp thủy nhiệt, tụ điện hóa.

1. Mở đầu

Trong những năm gần đây, với sự phát triển vượt bậc của các nguồn năng lượng bền vững, nhu cầu phát triển thiết bị lưu trữ năng lượng điện ngày càng gia tăng [1]. Tụ điện hóa có tiềm năng đáp ứng các thách thức về lưu trữ và chuyển hóa năng lượng nhờ khả năng nạp xả nhanh, mật độ năng lượng cao, khoảng quét thế lớn, tuổi thọ cao [2]. Tùy thuộc vào cơ chế tích điện mà người ta phân thành tụ điện lớp kép (electric double-layer capacitors, EDLCs) và giả tụ điện (Pseudocapacitors, PCs), trong đó điện dung và mật độ năng lượng của PCs thường cao hơn EDLCs. Điện dung của tụ điện hóa phụ thuộc vào nhiều yếu tố nhưng quan trọng nhất là vật liệu điện cực. Sulfide kim loại chuyển tiếp với ưu điểm là có điện dung riêng lý thuyết cao, phản ứng oxi hóa khử nhanh và thuận nghịch, dễ dàng tổng hợp, tồn tại ở nhiều trạng thái oxi hóa và có giá thành tương đối thấp [3] nên thu hút được sự quan tâm của nhiều nhà khoa học trong và ngoài nước. Tính chất của vật liệu sulfide kim loại phụ thuộc nhiều vào cấu trúc và hình thái vật liệu, do đó phụ thuộc khá nhiều vào phương pháp tổng hợp. Van Chinh Tran và cộng sự [4] tổng hợp NiS dạng quả cầu rỗng trên bột nickel bằng phương pháp điện hóa thu được vật liệu có điện dung riêng 1553 F/g ở mật độ dòng 2,35 A/g trong dung dịch KOH 6M. Xin-Yao Yu và cộng sự [5] tổng hợp NiS nanoframes trên khung MOFs đạt được điện dung cao tới 2384 F/g ở mật độ

Ngày nhận bài: 5/3/2023. Ngày sửa bài: 20/3/2022. Ngày nhận đăng: 27/3/2023.

Tác giả liên hệ: Lê Văn Khu. Địa chỉ e-mail: khulv@hnue.edu.com

dòng 1 A/g trong dung dịch KOH 6M. Jiwei Zhang và cộng sự [6] tổng hợp nano NiS bằng phương pháp tổng hợp pha rắn và nung ở nhiệt độ 440 °C trong 30 phút có dung lượng đạt 875,5 F/g ở mật độ dòng 2 A/g trong dung dịch KOH 6M. Các kết quả tương đối khả quan tuy nhiên phương pháp tổng hợp khá phức tạp hoặc tốn thời gian, tốn năng lượng.

Bài báo này giới thiệu các kết quả nghiên cứu bước đầu về tổng hợp NiS bằng hai phương pháp đơn giản, dễ thực hiện, với nguyên liệu ban đầu là các hóa chất có giá thành thấp, là phương pháp hóa học và phương pháp thủy nhiệt. Ảnh hưởng của nhiệt độ phản ứng và thời gian thủy nhiệt đến hình thái cấu trúc và tính chất điện hóa của vật liệu thu được đã được khảo sát.

2. Nội dung nghiên cứu

2.1. Thực nghiệm

2.2.1. Tổng hợp vật liệu

Các vật liệu và hóa chất sử dụng trong nghiên cứu này đều có xuất xứ từ Trung Quốc. Bột Nickel (NF) với độ dày 0,5 mm được cắt thành các miếng hình chữ nhật với kích thước 10 mm × 50 mm được ngâm trong dung dịch HCl ~ 1,0 M trong 30 phút sau đó được rửa nhiều lần bằng nước cất (kết hợp với siêu âm) và bằng acetone. NF sau đó được sấy khô trong không khí ở 80 °C và được giới hạn diện tích làm việc ~ 1 cm² bằng màng Teflon. Dung dịch S 1,6 g/L được pha từ bột S, dung dịch hydrazine 80% và nước cất hai lần. Các dung dịch Ni(NO₃)₂ 0,1 M, (NH₂)₂CS 0,3 M và KOH 6,0 M được pha từ các chất rắn tương ứng là Ni(NO₃)₂.6H₂O, (NH₂)₂CS, KOH và nước cất hai lần.

Vật liệu NiS được tổng hợp trên NF bằng phương pháp hóa học và phương pháp thủy nhiệt:

(i) Trong phương pháp hóa học, NF được ngâm trực tiếp vào dung dịch S 1,6 g/L ở 40 °C hoặc 50 °C trong 60 phút. Vật liệu thu được sau đó được rửa nhiều lần bằng nước cất, tráng bằng acetone và được sấy khô trong không khí ở 80 °C trong 15 giờ.

(ii) Trong phương pháp thủy nhiệt, NF được ngâm trong 50 mL dung dịch hỗn hợp Ni(NO₃)₂ 0,02 M và (NH₂)₂CS 0,06 M (pha từ các dung dịch Ni(NO₃)₂ 0,1 M và (NH₂)₂CS 0,3 M ở trên). Hệ sau đó được đặt trong bình bằng Teflon để trong Autoclave ở 140 °C và duy trì trong 4, 5 hoặc 6 giờ. Sau khi để nguội tự nhiên về nhiệt độ phòng, các mẫu vật liệu được lấy ra khỏi bình phản ứng, rửa nhiều lần bằng nước cất, tráng bằng acetone và sấy khô trong không khí ở 80 °C trong 15 giờ.

2.2.2. Đặc trưng vật liệu

Ảnh SEM của các mẫu được chụp trên máy S4800 tại Viện vệ sinh dịch tễ Trung Ương. Giảm đồ XRD được ghi trên máy D8 Advance, Bruker tại Trường Đại học KHTN, ĐHQG Hà Nội.

Các đặc trưng điện hóa của các mẫu vật liệu được xác định trên máy VMP3-Biologic với bình điện hóa ba điện cực. Trong đó điện cực so sánh, điện cực đối và điện cực làm việc lần lượt là điện cực calomen bão hòa, lá Pt (~1 cm²) và mẫu vật liệu tổng hợp được. Các phép đo được thực hiện trong dung dịch KOH 6,0 M ở nhiệt độ phòng (~ 27°C).

2.2. Kết quả và thảo luận

2.2.1. Một số đặc trưng vật lí của vật liệu

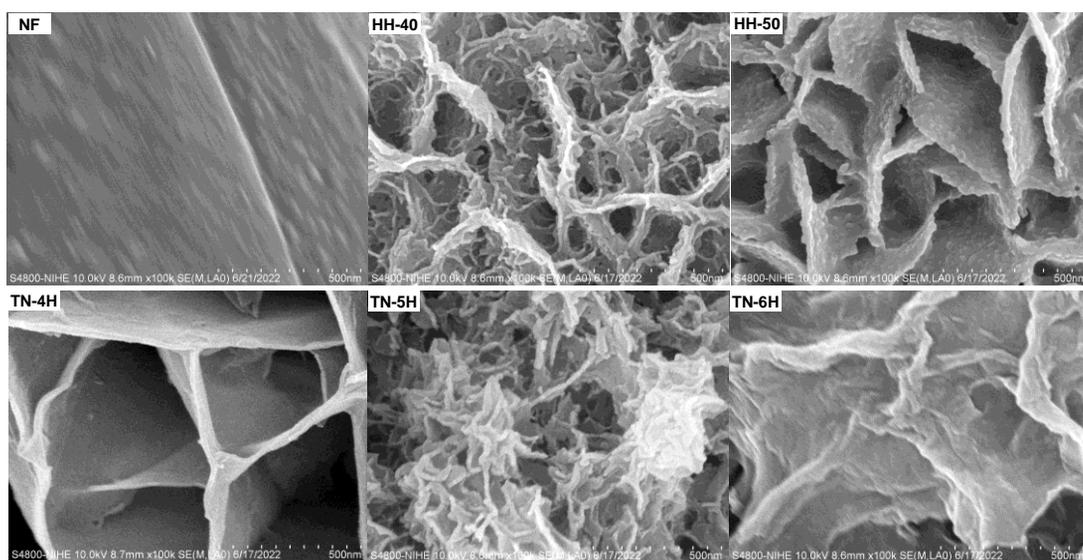
Trong nghiên cứu này 5 mẫu vật liệu NiS đã tổng hợp. Điều kiện tổng hợp, kí hiệu mẫu và khối lượng mẫu vật liệu được tóm tắt trong Bảng 1. Có thể nhận thấy khối lượng mẫu vật liệu thu được tăng khi tăng nhiệt độ phản ứng và khi tăng thời gian phản ứng. Khi tổng hợp bằng phương pháp hóa học, khối lượng mẫu đã tăng từ 1,4 lên 1,7 mg khi nhiệt độ phản ứng tăng từ 40 (HH-40) lên 50 °C (HH-50). Trong trường hợp tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở 140 °C, khối lượng mẫu đã tăng dần từ 1,0 lên 1,4 và 1,8 mg khi thời gian thủy nhiệt tăng từ 4 (TN-4H) lên 5 (TN-5H) và 6 giờ (TN-6H). Sự thay đổi khối lượng theo nhiệt độ và thời gian thủy nhiệt được giải thích như sau: Khi tổng hợp bằng phương pháp hóa học, NiS được tạo thành theo phản ứng (1) [7] còn khi tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, NiS được tạo thành theo phản ứng (2) [8]



Khi tăng nhiệt độ, tốc độ phản ứng (1) tăng lên dẫn đến tạo ra nhiều NiS hơn. Khi kéo dài thời gian thủy nhiệt, lượng NiS tạo ra theo phản ứng (2) tăng lên.

Bảng 1. Điều kiện tổng hợp, kí hiệu mẫu và khối lượng mẫu

Stt	Điều kiện tổng hợp	Kí hiệu mẫu	Khối lượng mẫu (mg)
1	Phương pháp hóa học, ở 40 °C	HH-40	1,4
2	Phương pháp hóa học, ở 50 °C	HH-50	1,7
3	Phương pháp thủy nhiệt, 4 giờ	TN-4H	1,0
4	Phương pháp thủy nhiệt, 5 giờ	TN-5H	1,4
5	Phương pháp thủy nhiệt, 6 giờ	TN-6H	1,8



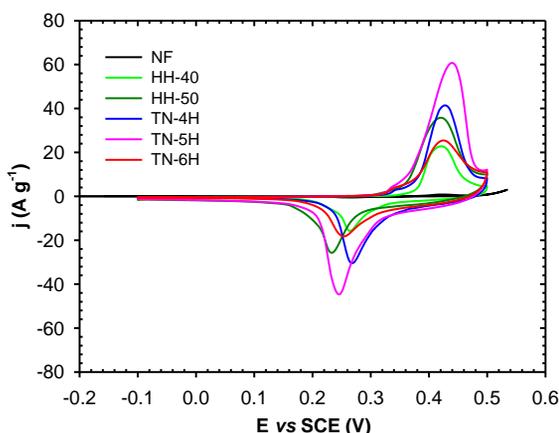
Hình 1. Ảnh SEM của các mẫu vật liệu

Hình 1 giới thiệu ảnh SEM của các mẫu vật liệu tổng hợp được. Để tiện so sánh trên Hình 1 cũng giới thiệu ảnh SEM của NF. Có thể nhận thấy bề mặt của NF khá bằng phẳng và đồng đều. Bề mặt của các mẫu vật liệu tổng hợp trên NF gồm các mảnh nhỏ sắp xếp không đặc khít tạo độ xốp cho vật liệu. Tăng nhiệt độ hoặc tăng thời gian thủy nhiệt đều có xu hướng làm giảm độ xốp của vật liệu thu được. Kết quả này cũng phù hợp với sự tăng khối lượng vật liệu đã nói ở trên và có thể được giải thích là do vật liệu được tạo ra có xu hướng kết dính với nhau tạo thành các mảnh lớn dần và do đó độ đặc khít của vật liệu cũng tăng dần.

Kết quả thu được khi nghiên cứu bằng phương pháp nhiễu xạ tia X cho thấy trên giản đồ XRD của các mẫu tổng hợp được (không đưa ra ở đây) chỉ có sự xuất hiện 2 pic nhiễu xạ tại $2\theta = 44,5^\circ$ đặc trưng cho mặt (111) và $50,8^\circ$ đặc trưng cho mặt (200) của nickel [9]. Điều này cho thấy vật liệu NiS tổng hợp được trên nền NF ở dạng vô định hình.

2.2.2. Tính chất điện hóa của vật liệu

Hình 2 giới thiệu các đường quét thế chu kỳ tuần hoàn (CV) của các mẫu vật liệu tổng hợp được ở tốc độ quét thế 5 mV/s. Để so sánh, trên hình này cũng giới thiệu đường CV của NF. Có thể nhận thấy trong khoảng thế nghiên cứu từ -0,1 V đến 0,5 V so với điện cực calomen bão hòa (vs SCE):



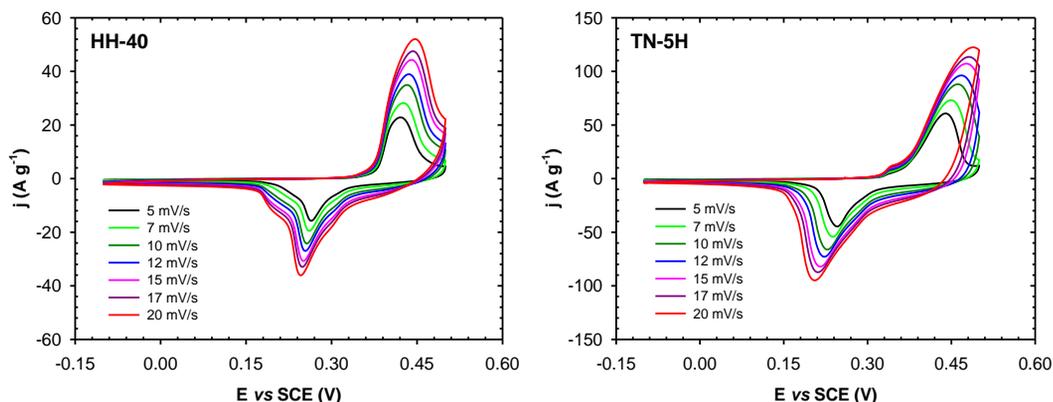
Hình 2. Các đường CV ở tốc độ quét thế 5 mV/s của NF và của các mẫu tổng hợp được

(i) Đường CV của NF không xuất hiện các pic đặc trưng cho quá trình oxy hóa - khử. Điều này chứng tỏ NF bền trong khoảng thế nghiên cứu.

(ii) Các đường CV của các mẫu vật liệu tổng hợp được có hình dạng tương tự nhau với sự xuất hiện pic oxy hóa ở $\sim 0,42$ V vs SCE và các pic khử nằm trong khoảng 0,2 - 0,3 V vs SCE. Các pic này lần lượt được gán cho quá trình oxy hóa Ni(II) thành Ni(III) và quá trình khử ngược lại Ni(III) thành Ni(II) theo phương trình (3) [1]:

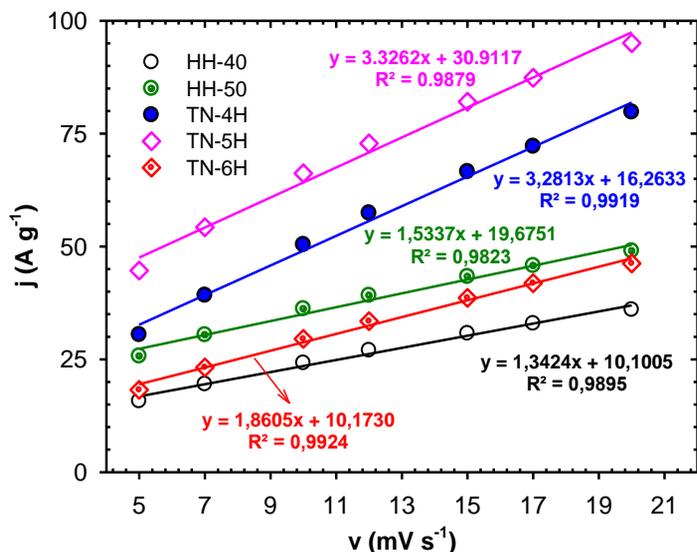


Từ Hình 2 ta cũng nhận thấy các pic khử có xu hướng dịch chuyển về vùng thế catot khi nhiệt độ phản ứng hoặc thời gian thủy nhiệt tăng lên. Điều này có thể do khi tăng nhiệt độ hoặc thời gian thủy nhiệt đã làm tăng lượng NiS trên các mẫu như đã chỉ ra ở trên, dẫn đến tương giữa các NiSOH tăng lên và do đó làm tăng độ bền của dạng này.



Hình 3. Các đường CV ở các tốc độ quét thế khác nhau của các mẫu HH-40 và TN-5H

Hình 3 giới thiệu các đường CV ở các tốc độ quét thế khác nhau của mẫu HH-40 và TN-5H. Trong khoảng tốc độ quét thế 5÷20 mV/s cường độ của pic khử và pic oxi hóa tương ứng đều tăng dần với sự tăng của tốc độ quét thế. Đối với các mẫu vật liệu khác, kết quả thu được cũng tương tự. Mối quan hệ giữa cường độ pic với tốc độ quét thế được giới thiệu trên Hình 4. Dễ dàng nhận thấy trong khoảng tốc độ quét thế nghiên cứu, cường độ pic của tất cả các mẫu đều biến thiên tuyến tính theo tốc độ quét thế. Dựa vào mối quan hệ tuyến tính này có thể xác định được mật độ các tâm Ni(III)/Ni(II) trên bề mặt các mẫu vật liệu theo phương pháp được đề xuất bởi José Ramon Galán-Mascarós và các cộng sự [10]. Kết quả tính toán cho các mẫu vật liệu nghiên cứu được tóm tắt trong Bảng 2.



Hình 4. Sự biến thiên mật độ dòng điện tại đỉnh pic khử theo tốc độ quét thế của các mẫu vật liệu tổng hợp được

Bảng 2. Mật độ tâm Ni(III)/Ni(II) và điện dung riêng tính từ các đường CV của các mẫu vật liệu

Stt	Mẫu	Mật độ tâm Ni(III)/Ni(II) ($\mu\text{mol g}^{-1}$)	Điện dung riêng (F/g) tại các tốc độ quét thế (mV/s)						
			5	7	10	12	15	17	20
1	HH-40	1,44	529	505	475	458	436	423	404
2	HH-50	1,64	995	914	834	789	737	708	669
3	TN-4H	3,52	985	960	926	908	880	863	838
4	TN-5H	3,57	1592	1503	1403	1340	1265	1217	1157
5	TN-6H	1,99	814	774	726	702	669	650	622

Bảng 2 cho thấy khi tổng hợp bằng phương pháp hóa học, mật độ tâm Ni(III)/Ni(II) của mẫu tăng nhẹ từ 1,44 $\mu\text{mol g}^{-1}$ lên 1,64 $\mu\text{mol g}^{-1}$ khi nhiệt độ phản ứng tăng từ 40 °C lên 50 °C. Khi tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt, mật độ tâm Ni(III)/Ni(II) thay đổi không đáng kể khi thời gian thủy nhiệt tăng từ 4 giờ lên 5 giờ (~ 3,5 $\mu\text{mol g}^{-1}$). Tuy nhiên khi tăng thời gian thủy nhiệt lên 6 giờ, mật độ tâm Ni(III)/Ni(II) đã giảm đáng kể xuống còn 1,99 $\mu\text{mol g}^{-1}$. Sự giảm này có thể được giải thích là do tăng thời gian thủy nhiệt đã làm giảm độ xốp của NiS trên bề mặt NF như đã chỉ ra ở trên. Điều này dẫn đến làm giảm lượng tâm hoạt động trên bề mặt điện cực.

Từ các đường CV cũng tính được điện dung riêng của các mẫu theo công thức (4):

$$C_{cv} = \frac{\sum |I| \Delta t}{2m\Delta V} \quad (4)$$

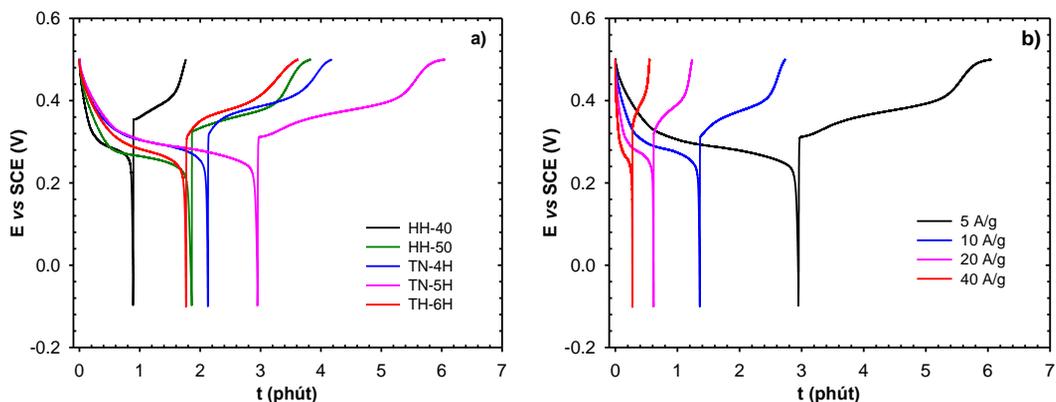
trong đó $\sum |I| \Delta t$ là diện tích của hình giới hạn bên trong của đường CV, m là khối lượng mẫu và ΔV là khoảng quét thế.

Kết quả tính điện dung riêng của các mẫu vật liệu tổng hợp được tại các tốc độ quét thế khác nhau được tóm tắt trong Bảng 2. Từ đây nhận thấy điện dung riêng của tất cả các mẫu đều giảm dần khi tốc độ quét thế tăng dần. Tuy nhiên tốc độ giảm điện dung riêng của các mẫu tổng hợp bằng phương pháp hóa học nhanh hơn mẫu tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt. Bảng 2 cũng cho thấy:

(i) Mẫu thu được khi thực hiện phản ứng ở 50 °C trong phương pháp hóa học có điện dung riêng lớn hơn mẫu tổng hợp ở 40 °C. Điện dung riêng của mẫu HH-50 này tại tốc độ quét thế 5 mV/s là 995 F/g (165,8 mAh/g). Tuy nhiên khi tốc độ quét thế tăng lên 20 mV/s, điện dung riêng đã giảm xuống còn 669 F/g (111,5 mAh/g).

(ii) Điện dung riêng của các mẫu tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt giảm dần theo thứ tự TN-5H > TN-4H > TN-6H. Điện dung riêng của mẫu TN-4H, TN-5H và TN-6H tại tốc độ quét thế 5mV/s lần lượt là 985 F/g (164 mAh/g); 1592 F/g (265 mAh/g) và 814 F/g (136 mAh/g); tại tốc độ quét thế 20mV/s lần lượt là 838 F/g (140 mAh/g); 1157 F/g (193 mAh/g) và 622 F/g (104 mAh/g).

Bước đầu nghiên cứu tổng hợp nickel sulfide dùng làm vật liệu điện cực cho tụ điện hóa



Hình 5. Các đường nạp - phóng tại: (a) mật độ dòng 5 A/g của các mẫu vật liệu tổng hợp được; (b) các mật độ dòng khác nhau của mẫu vật liệu TN-5H

Hình 5a giới thiệu các đường nạp - phóng tại mật độ dòng 5 A/g của 5 mẫu vật liệu tổng hợp được. Có thể thấy trên các đường này đều xuất hiện các đoạn gần như nằm ngang ở khoảng 0,2 - 0,35 V vs SCE khi nạp và ở khoảng 0,35 - 0,44 V vs SCE khi phóng. Các đoạn nằm ngang này lần lượt tương ứng với quá trình khử Ni(III) về Ni(II) và oxy hóa Ni(II) thành Ni(III) theo phương trình (3) ở trên. Từ Hình 5a ta cũng nhận thấy với cùng mật độ dòng nạp - phóng 5 A/g, thời gian nạp và phóng của các mẫu tăng theo thứ tự: HH-40 < TN-6h < HH-50 < TN-4H < TN-5H. Điều này có nghĩa là điện dung riêng của các mẫu cũng biến đổi theo thứ tự trên.

Hình 5b giới thiệu các đường nạp - phóng của mẫu TN-5H ở các mật độ dòng nạp - phóng khác nhau nằm trong khoảng 5 - 40 A/g. Từ đây nhận thấy, trong khoảng mật độ dòng nghiên cứu, thời gian nạp - phóng giảm dần theo sự tăng mật độ dòng nạp - phóng. Đối với các mẫu khác, xu hướng biến thiên cũng hoàn toàn tương tự.

Từ các đường nạp - phóng cũng tính được điện dung riêng của vật liệu theo công thức (5):

$$C_{CP} = \frac{I_c \Delta t_c}{m \Delta V} \quad (5)$$

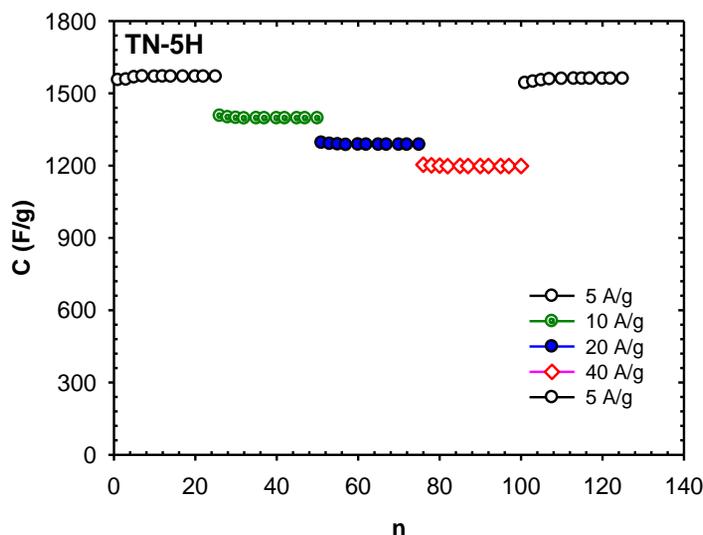
Trong đó I_c là cường độ dòng điện nạp, Δt_c là thời gian nạp, m là khối lượng mẫu và ΔV là khoảng quét thế.

Bảng 3. Điện dung riêng tại các mật độ dòng nạp - phóng khác nhau của các mẫu vật liệu tổng hợp được

Stt	Mẫu	Điện dung riêng (F/g) tại mật độ dòng nạp - phóng (A/g)			
		5	10	20	40
1	HH-40	450	424	369	306
2	HH-50	950	862	759	652
3	TN-4H	1069	1007	937	864
4	TN-5H	1567	1396	1287	1198
5	TN-6H	877	791	717	639

Các giá trị điện dung riêng tính từ các đường nạp - phóng của các mẫu tại các mật độ dòng áp đặt khác nhau được tóm tắt trong Bảng 3. Từ đây nhận thấy, trong khoảng

mật độ dòng khảo sát từ 5 - 40 A/g. Điện dung riêng của các mẫu tăng dần theo thứ tự: HH-40 < TN-6H < HH-50 < TN-5H. Như vậy trong các mẫu tổng hợp được, mẫu tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có điện dung riêng lớn nhất. Điện dung riêng của mẫu này ở mật độ dòng 5 A/g là 1567 F/g (261 mAh/g). Giá trị này \approx 88,8% giá trị lí thuyết của vật liệu NiS (294 mAh/g) [1, 11] và lớn hơn giá trị 927 F/g (180 mAh/g) tại mật độ dòng 4,2 A/g được công bố bởi Jun Song Chen và các cộng sự [12]; 1122,7 F/g (187 mAh/g) tại mật độ dòng 1 A/g được công bố bởi H. Zhang và các cộng sự [13], 875,5 F/g (146 mAh/g) tại mật độ dòng 2 A/g được công bố bởi Jiwei Zhang và các cộng sự [6]. Ở mật độ dòng 40 A/g, điện dung riêng của mẫu TN-5H là 1198 F/g (200 mAh/g). Kết quả nghiên cứu bằng phương pháp nạp - phóng dòng tĩnh hoàn toàn phù hợp và bổ sung cho kết quả nghiên cứu bằng phương pháp CV trình bày ở trên.



Hình 6. Biến thiên điện dung riêng của mẫu TN-5H theo số chu kỳ phóng - nạp tại các mật độ dòng khác nhau

Hình 6 giới thiệu sự biến thiên điện dung riêng của mẫu TN-5H theo số chu kỳ nạp - phóng tại các mật độ dòng khác nhau nằm trong khoảng 5 - 40 A/g. Từ đây nhận thấy sau khi nạp - phóng liên tục với 25 chu kỳ ở các mật độ dòng tăng dần từ 5, 10, 20, rồi 40 A/g điện dung riêng của vật liệu vẫn được duy trì và gần như ổn định ngay chu kỳ đầu tiên khi được nạp - phóng lại với mật độ dòng 5 A/g. Kết quả bước đầu này cho thấy mẫu vật liệu TN-5H có tính thuận nghịch rất tốt.

3. Kết luận

Trong nghiên cứu này, vật liệu NiS bước đầu được tổng hợp trên nền bột nickel bằng phương pháp hóa học dựa trên phản ứng giữa nickel và lưu huỳnh và bằng phương pháp thủy nhiệt dựa trên phản ứng giữa $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ và thioure. Kết quả thu được cho thấy mẫu tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt ở 140 °C trong 5 giờ thể hiện tính chất điện hóa tốt nhất khi được dùng làm vật liệu điện cực cho tụ điện hóa. Điện dung riêng của mẫu này ở mật độ dòng 5 A/g và 40 A/g lần lượt là 1567 F/g và 1198 F/g. Các kết quả

thu được bước đầu cho thấy vật liệu NiS tổng hợp bằng phương pháp thủy nhiệt có nhiều triển vọng ứng dụng làm vật liệu điện cực anot cho tụ điện hóa. Tuy nhiên các nghiên cứu cần tiếp tục được thực hiện để tối ưu hóa điều kiện tổng hợp cho loại vật liệu này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] Ramyakrishna Pothu, Ravi Bolagam, Qing-Hong Wang, Wei Ni, Jin-Feng Cai, Xiao-Xin Peng, Yue-Zhan Feng, Jian-Min Ma, 2021. Nickel sulfide-based energy storage materials for high-performance electrochemical capacitors. *Rare Metals*. Vol. 40, pp. 353-373.
- [2] Luong Thi Thu Thuy, Le Van Khu, Nguyen Thi Thuy Mui, 2013. Synthesis and Characterization of MnO₂ for Electrochemical Supercapacitor Application. *Journal of Science of HNUE*. Vol. 58, pp. 69-76.
- [3] Liuyang Zhang, Diwen Shi, Tao Liu, Mietek Jaroniec, Jiaguo Yu, 2019. Nickel-based materials for supercapacitors. *Materials Today*, Vol. 25, pp. 35-65.
- [4] Van Chinh Tran, Sumanta Sahoo, Jae-Jin Shim, 2018. Room-temperature synthesis of NiS hollow spheres on nickel foam for high-performance supercapacitor electrodes. *Materials Letters*, Vol. 210, pp. 105-108.
- [5] Xin-Yao Yu, Le Yu, Hao Bin Wu, Xiong Wen (David) Lou, 2015. Formation of Nickel Sulfide nanoframes from metal-organic frameworks with enhanced pseudocapacitive and electrocatalytic properties. *Angewandte Chemie International Edition*, Vol. 54, pp. 1-6.
- [6] Jiwei Zhang, Deyi Zhang, Binbin Yang, Hao Shi, Kunjie Wang, Lele Han, Shujuan Wang, Yi Wang, 2020. Targeted synthesis of NiS and NiS₂ nanoparticles for high-performance hybrid supercapacitor via a facile green solid-phase synthesis route. *Journal of Energy Storage*, Vol. 32, Article 101852.
- [7] Sajeeda Shaikh, M.K. Rabinal, 2022. Facile one-step growth of nickel sulfide nano-architecture as binder less electrodes for efficient supercapacitor applications. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Vol. 142, Article 106524.
- [8] Peng-fei Yin, Xiang-yu Han, Chao Zhou, Chuan-hui Xia, Chun-lian Hu, and Li-li Sun, 2015. Large-scale synthesis of nickel sulfide micro/nanorods via a hydrothermal process. *International Journal of Minerals. Metallurgy and Materials*, Vol. 22, Iss. 7, pp. 762-769.
- [9] Guanhua Cheng, Qingguo Bai, Conghui Si, Wanfeng Yang, Chaoqun Dong, Hao Wang, Yulai Gao, Zhonghua Zhang, 2015. Nickel oxide nanopetal-decorated 3D nickel network with enhanced pseudocapacitive properties. *RSC Advances*, Vol. 5, Iss. 20, pp. 15042-15051.
- [10] Sara Pintado, Sara Goberna-Ferrón, Eduardo C. Escudero-Adán, and José Ramon Galán-Mascarós, 2013. Fast and Persistent Electrocatalytic Water Oxidation by Co-Fe Prussian Blue Coordination Polymers. *Journal of the American Society*, Vol. 135, pp. 13270-13273.

- [11] Chencheng Sun, Mingze Ma, Jun Yang, Yufei Zhang, Peng Chen, Wei Huang and Xiaochen Dong, 2014. Phase-controlled synthesis of a-NiS nanoparticles confined in carbon nanorods for High Performance Supercapacitors. *Scientific Reports*, Vol. 4, Article number 7054.
- [12] T. Zhu, Z. Wang, S. Ding, J.S. Chen, X.W. Lou, 2011. Hierarchical nickel sulfide hollow spheres for high performance supercapacitors. *RSC Advances*. Vol. 1, pp. 397-400.
- [13] B. Guan, Y. Li, B. Yin, K. Liu, D. Wang, H. Zhang, C. Cheng, 2017. Synthesis of hierarchical NiS microflowers for high performance asymmetric supercapacitor, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 308, pp. 1165-1173.

ABSTRACT

Study on the preparation and electrochemical performance of nickel sulfide for the application in an electrochemical capacitor

Nguyen Dinh Hung, Luong Thi Thu Thuy and Le Van Khu

Faculty of Chemistry, Hanoi National University of Education

NiS as an electrode material for electrochemical capacitors has been synthesized by chemical and hydrothermal methods. The results show that the synthesized NiS is in amorphous form, increasing the reaction temperature or hydrothermal time tends to reduce the porosity of the materials. NiS synthesized by hydrothermal method exhibits better electrochemical properties than those synthesized by chemical method. NiS synthesized at the optimal condition of a hydrothermal temperature of 140 °C in 5h has a specific capacitance of 1592 F/g (265 mAh/g) and 1567 F/g (261 mAh/g) at a scan rate of 5 mV/s and a current density of 5 A/g, respectively. This value is about 88% of the theoretical value of NiS and is maintained after 25 continuous charge-discharge cycles at different current densities ranging from 5 to 40 A/g.

Keywords: nickel sulfide, hydrothermal method, electrochemical capacitor.